



Tesis Doctoral

**VALORIZACIÓN DE α -OLEFINAS
MEDIANTE CATÁLISIS
HETEROGÉNEA PARA LA MEJORA DE
GASOLINAS**

**VALORATION OF α -OLEFINS BY
HETEROGENEOUS CATALYSIS FOR
THE IMPROVEMENT OF GASOLINE**

Inés Coletto de la Fuente

Directores:
Prof. Dr. Francisco José Romero Salguero
Prof. Dr. César Jiménez Sanchidrián

*Universidad de Córdoba
Facultad de Ciencias
Departamento de Química Orgánica*

Córdoba, 2016

TITULO: VALORIZACIÓN DE α -OLEFINAS MEDIANTE CATÁLISIS
HETEROGÉNEA PARA LA MEJORA DE GASOLINAS

AUTOR: *Inés Coletto de la Fuente*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es



TÍTULO DE LA TESIS: Valorización de α -olefinas mediante catálisis heterogénea para la mejora de gasolinas

DOCTORANDA: Inés Coletto de la Fuente

INFORME RAZONADO DE LOS DIRECTORES DE LA TESIS

(se hará mención a la evolución y desarrollo de la tesis, así como a trabajos y publicaciones derivados de la misma)

Dña. Inés Coletto de la Fuente realizó un excelente trabajo durante los años en que llevó a cabo la parte experimental de su Tesis, habiendo culminado esta labor con la redacción de esta Memoria de Tesis Doctoral en los últimos meses. Durante todo ese período adquirió una gran experiencia en la síntesis, caracterización y aplicación de varios tipos de catalizadores muy comunes en varios procesos industriales. Ha aprendido el manejo e interpretación de los datos obtenidos de técnicas tales como la difracción de rayos X, porosimetría, desorción a temperatura programada, reducción térmica programada y cromatografía de gases, entre otras. Además, ha utilizado frecuentemente reactores de lecho fijo y flujo continuo. Los diferentes tipos de catalizadores fueron aplicados en la conversión de olefinas, principalmente 1-penteno y 1-hexeno. Estos compuestos presentan numerosos inconvenientes que los hacen indeseables en las gasolinas, por lo que su transformación en olefinas internas y ramificadas es de gran interés, pues estos compuestos se emplean como intermedios de síntesis y para la obtención de gasolinas reformuladas. Como resultado de sus investigaciones, se han publicado tres artículos que conforman la base de esta Tesis Doctoral y que se detallan a continuación:

- I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero, *Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina*, Fuel 86 (2007) 1000. En este artículo se utilizaron catalizadores bimetálicos de Pt y un segundo metal soportados en alúmina clorada, típicos de reformado, para la transformación de 1-penteno y 1-hexeno.
- I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero, *Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts*, Catalysis Today 149 (2010) 275. En este trabajo se utilizaron como catalizadores óxidos de circonio con Pt soportado, que habían sido modificados con sulfato o con óxidos de wolframio. La conversión de 1-penteno y 1-hexeno se estudió en diferentes condiciones experimentales.
- I. Coletto, M.I. López, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero, *Transformation of 1-hexene on Pt supported ZSM-5 zeolite modified with Tin, Copper or Chromium*, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 116 (2015) 285. En este trabajo se prepararon varias zeolitas de tipo ZSM-5 soportadas con Pt y modificadas con varios metales. Estos catalizadores se emplearon en la transformación de 1-hexeno.

Dña. Inés Coletto de la Fuente ha presentado 6 comunicaciones en congresos, lo que le ha permitido desarrollar su capacidad para comunicar los resultados de investigación. Además, ha realizado numerosas presentaciones de sus resultados de investigación en reuniones con personal de Repsol, empresa que también financió la investigación realizada en este campo.

Su dedicación y su entrega, su formación y evolución en su carrera científica han dado como resultado un trabajo de Tesis Doctoral que valoramos de forma muy positiva.

Por todo ello, se autoriza la presentación de la Tesis Doctoral.

Córdoba, 18 de Noviembre de 2015

Firma de los directores

Fdo.: Francisco José Romero Salguero

Fdo.: César Jiménez Sanchidrián

D. Antonio Ángel Romero Reyes, Director del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba,

CERTIFICA:

Que el presente Trabajo de Investigación, titulado **“VALORIZACIÓN DE α -OLEFINAS MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA LA MEJORA DE GASOLINAS”**, que constituye la Memoria presentada por **Inés Coleto de la Fuente** para optar al título de Doctora en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Córdoba, bajo la dirección de los profesores **D. Francisco José Romero Salguero** y **D. César Jiménez Sanchidrián**.

Y para que conste, firmo el presente certificado en Córdoba, a 18 de noviembre de 2015.

Fdo. D. Antonio Ángel Romero Reyes

Las investigaciones realizadas en la presente Memoria de Tesis Doctoral forman parte de un Plan de Investigación desarrollado por el grupo de investigación FQM-346: "Catálisis Orgánica y Materiales Nanoestructurados". Este Plan de Investigación ha sido subvencionado por dos contratos de investigación con la empresa Repsol, titulados "Estudio de catalizadores para la conversión de parafinas y olefinas ligeras en naftenos", con cargo a los Proyectos MAT2006-04847, MAT2010-18778 y MAT2013-44463-R, del Ministerio de Ciencia e Innovación en los dos primeros, y del Ministerio de Economía y Competitividad en el tercero. Asimismo, estas investigaciones han recibido subvenciones de los Fondos Feder y de los Proyectos de Investigación de Excelencia P06-FQM-01741 y P10-FQM-6181, de la Junta de Andalucía.

*No existen más que dos reglas para escribir:
tener algo que decir y decirlo*

Oscar Wilde (1854-1900)

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de Tesis realizado en la Universidad de Córdoba es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron distintas personas opinando, corrigiendo, teniéndome paciencia, dando ánimo, acompañando en los momentos de crisis y en los de felicidad. Este trabajo me ha permitido aprovechar la competencia y la experiencia de muchas personas. A todas ellas mi más sincero agradecimiento.

Un trabajo de investigación es siempre fruto de ideas, proyectos y esfuerzos previos que corresponden a otras personas. En este caso mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis César Jiménez Sanchidrián y Francisco José Romero Salguero. A César le agradezco todos los conocimientos que me inculcó en los primeros años de carrera sobre la Química Orgánica, y que me hicieron aflorar el interés por ella. A Paco le agradezco el trabajo de elaboración de los artículos y el tesón que ha tenido en este proyecto, porque había veces que quise dar por terminada esta labor, y él siempre me ha animado a seguir por este camino. Gracias por depositar a ambos en mí tanta confianza.

Se dice que en esta vida hay que hacer tres cosas antes de dejar de existir: escribir un libro, plantar un árbol y tener un hijo. Creo que la parte más complicada de hacer en esta frase ya la tengo, porque no se especifica la temática de la que tiene que versar el libro, qué es el punto que podría traer más controversia. El árbol es el que me faltaría, pero espero hacerlo alguna vez, sea del tipo que sea, junto a la parte hoy por hoy y siempre, más importante de la frase en cuestión, mi hija.

Quisiera agradecer a mi familia, en especial a mis padres, a mi hermano y a mi esposo Gerardo, todo el apoyo y ayuda que me prestan en todo lo que hago. Aunque no lo crean, el estar presentes, el cambiar de temas que no tengan nada que ver con el trabajo, el reír y el llorar, todo eso que hago junto a ellos, me transmiten fuerzas para llegar hasta donde hoy me encuentro.

MUCHAS GRACIAS

ÍNDICE GENERAL

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....3

RESUMEN/SUMMARY.....9

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....29

1.1. Composición y mejora de las gasolinas.....29

1.2. Naftas de FCC y la transformación de olefinas.....48

1.3. Reacciones de isomerización de posición y cis-trans en olefinas.....51

1.4. Reacciones de aromatización y transferencia de hidrógeno con la participación de olefinas.....63

1.5. Reacciones de isomerización de esqueleto de olefinas.....72

CHAPTER 2. RESULTS AND DISCUSSION. TRANSFORMATION OF α -OLEFINS OVER Pt-M (Re, Sn, Ge) SUPPORTED CHLORINATED ALUMINA.....87

2.1. Introduction.....89

2.2. Experimental.....92

2.3. Results and Discussion.....94

2.4. Conclusions.....112

CHAPTER 3. RESULTS AND DISCUSSION. VALORIZATION OF α -OLEFINS: DOUBLE BOND SHIFT AND SKELETAL ISOMERIZATION OF 1-PENTENE AND 1-HEXENE ON ZIRCONIA-BASED CATALYSTS.....121

3.1. Introduction.....	123
3.2. Experimental.....	125
3.3. Results and Discussion.....	126
3.4. Conclusions.....	141

CHAPTER 4. RESULTS AND DISCUSSION. TRANSFORMATION OF 1-HEXENE ON Pt SUPPORTED ZSM-5 ZEOLITE MODIFIED WITH TIN, COOPER AND CHROMIUM.....151

4.1. Introduction.....	153
4.2. Materials and Methods.....	155
4.3. Results and Discussion.....	157
4.4. Conclusions.....	174

CONCLUSIONES/CONCLUSIONS.....179

INDICIOS DE CALIDAD.....191

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Las hipótesis y objetivos de esta Tesis Doctoral pueden resumirse de acuerdo a los siguientes puntos:

Hipótesis 1

Uno de los principales componentes para la reformulación de gasolinas es la nafta procedente del craqueo catalítico en lecho fluidizado. Estas naftas son ricas en olefinas, que constituyen más del 40% de su volumen, particularmente olefinas lineales, que suponen más del 30% en esta fracción. Sin embargo, el contenido de olefinas en las gasolinas está limitado al 18% en volumen y posiblemente esta cifra se reduzca en el futuro. Ello es debido a razones medioambientales, puesto que las olefinas presentes en la gasolina conducen a la formación de depósitos y gomas, a un incremento de la presión de vapor de la gasolina y una mayor emisión de hidrocarburos formadores de ozono. Por ello, existe un gran interés por incrementar el valor de las olefinas C₅ y C₆ por medio de su transformación en procesos catalíticos.

Las olefinas pueden sufrir diferentes transformaciones dependiendo del catalizador.

Objetivo 1

Como primer objetivo se procedió a seleccionar diferentes catalizadores para la transformación de olefinas C₅ y C₆, en particular 1-penteno y 1-hexeno. Ello constituye la base de dos artículos publicados. En el artículo **“Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina”** se utilizaron catalizadores bimetálicos de Pt

Hipótesis y Objetivos

y un segundo metal (Re, Sn o Ge) soportados en alúminas cloradas, bien conocidos por su uso como catalizadores en procesos de reformado de naftas.

En el artículo **“Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts”** se emplearon catalizadores de Pt soportado en óxidos de circonio y óxidos de circonio impregnados con óxidos de wolframio. En el artículo **“Transformation of 1-hexene on Pt supported modified with Tin, Copper and Chromium”** se usaron catalizadores zeolíticos, en concreto Pt y un segundo metal (Sn, Cu o Cr) soportados en la zeolita ZSM-5 con una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 80.

Hipótesis 2

Las olefinas pueden sufrir varias reacciones cuando entran en contacto con un catalizador con las características adecuadas. Entre ellas, las principales reacciones son la hidrogenación, el craqueo, la oligomerización, la ciclación, la isomerización de posición del doble enlace y la isomerización de esqueleto.

La selectividad en la transformación de olefinas va a depender del catalizador y de las condiciones de reacción. Desde un punto de vista práctico sería de gran interés isomerizar las olefinas terminales y lineales, como 1-penteno y 1-hexeno, en olefinas internas y ramificadas, que son mucho más adecuadas para su uso en gasolinas reformuladas, pues poseen un mayor índice de octano, y además pueden emplearse como intermedios en reacciones posteriores que conducen a productos de mayor valor como componentes de combustibles o como productos de Química Fina.

Objetivo 2

Este objetivo consistió en determinar la distribución de productos en la transformación de 1-penteno y/o 1-hexeno sobre las tres familias de catalizadores estudiados en diferentes condiciones de reacción. En los artículos **“Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina”** y **“Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts”** se utilizaron 1-penteno y 1-hexeno, mientras que en el artículo **“Transformation of 1-hexene on Pt supported modified with Tin, Copper and Chromium”** sólo se evaluó la transformación de 1-hexeno.

Hipótesis 3

Las características del catalizador empleado y las condiciones de reacción determinan la selectividad en el proceso global, pues los mecanismos implicados en las diferentes reacciones compiten entre sí. La reacción más demandante en temperatura y acidez es el craqueo, seguida de la isomerización de esqueleto, la isomerización del doble enlace y finalmente la hidrogenación, esta última por la presencia de platino e hidrógeno.

Objetivo 3

Otro de los objetivos de la presente Tesis Doctoral fue extraer conclusiones sobre aspectos mecanísticos y deducir relaciones estructura-actividad, para lo que junto a la actividad catalítica se han aplicado diversas técnicas de caracterización de los catalizadores, relacionadas tanto con sus

Hipótesis y Objetivos

propiedades texturales como químicas, tales como la acidez superficial y propiedades metálicas.

**RESUMEN/
SUMMARY**

RESUMEN DE LA TESIS DOCTORAL “VALORIZACIÓN DE α -OLEFINAS MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA PARA LA MEJORA DE GASOLINAS“

1. Introducción o motivación

Los requerimientos para obtener gasolinas limpias, al tiempo que mantener su octanaje, han conducido a las empresas de refinación a producir gasolinas reformuladas con los componentes adecuados. Sin embargo, la mayoría de ellos causan importantes problemas ambientales [1]. Así, el contenido de compuestos aromáticos se limita al 25 % en volumen de los compuestos oxigenados al 2,7% en peso de oxígeno y el de las olefinas al 18 % en volumen [2].

La presencia de olefinas en la mezcla de gasolina puede conducir a la formación de depósitos y gomas, así como a un aumento en la presión de vapor de la gasolina y de las emisiones de hidrocarburos formadores de ozono. Sin embargo, el contenido de olefinas (en particular, pentenos y hexenos) en naftas de FCC está por encima del 40% en volumen, siendo el de las olefinas lineales más del 30% en esta fracción. En consecuencia, la búsqueda de procesos industriales para aumentar el valor de estas olefinas ha atraído recientemente un gran interés. Específicamente, la transformación de olefinas terminales y lineales en olefinas internas y ramificadas es, sin duda, ventajosa para su uso en gasolinas reformuladas y como productos químicos intermedios. Estas últimas olefinas muestran mayor octanaje y menor presión de vapor Reid.

Las olefinas pueden sufrir varias reacciones en un catalizador, tales como hidrogenación, craqueo, oligomerización, ciclación, isomerización de

Resumen

doble enlace e isomerización de esqueleto. La selectividad depende del catalizador y de las condiciones de reacción.

2. Contenido de la investigación

Esta Tesis Doctoral trata de la transformación de dos α -olefinas (1-penteno y 1-hexeno) con diferentes catalizadores. La selectividad del proceso ha sido estudiada en función de las condiciones de reacción y del catalizador. Algunas relaciones estructura-actividad y consideraciones mecanicistas han sido deducidas a partir de los resultados obtenidos.

En el trabajo “**Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina**”, tres catalizadores bimetalicos, que constan de platino y un segundo metal soportado sobre alúmina clorada, es decir, Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Ge/Al₂O₃, se han utilizado en la transformación de dos α -olefinas, 1-penteno y 1-hexeno. La caracterización de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante la aplicación de diferentes técnicas, tales como análisis elemental y XRD, adsorción de N₂, TPD de amoníaco y quimisorción de H₂.

El trabajo “**Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts**” se ha centrado en la preparación de varios catalizadores que consisten en Pt soportado sobre zirconia sulfatada o tungstatada (uno de ellos soportado sobre alúmina) y su caracterización por diferentes técnicas, tales como análisis elemental y XRD, adsorción de N₂, TPD de amoníaco, TPR y quimisorción de H₂. Todos estos

catalizadores se ensayaron en la transformación de dos α -olefinas, 1-penteno y 1-hexeno.

En el trabajo **“Transformation of 1-hexene on Pt supported modified with Tin, Copper and Chromium”** se prepararon diferentes catalizadores basados en zeolita ZSM-5 que contienen Pt y un segundo metal (Sn, Cu o Cr), mediante diferentes procedimientos de impregnación. Todos estos catalizadores se utilizaron en la transformación de 1-hexeno, en diferentes condiciones de reacción.

3. Conclusiones

Como conclusión general se puede decir que las olefinas presentes mayoritariamente en las naftas de FCC pueden transformarse en diversos hidrocarburos, que son mucho más interesantes para las gasolinas reformuladas, pues poseen propiedades más ventajosas.

A continuación se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas en cada uno de los artículos publicados que han dado como resultado la presente Memoria de Tesis Doctoral.

- En el trabajo **“Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina”**, las olefinas procedentes de la nafta FCC, en particular las α -olefinas, pueden ser transformadas por catalizadores bimetalicos formados por Pt y un segundo metal (Re, Sn o Ge) soportado sobre γ -alúmina en diferentes compuestos como parafinas, isoparafinas internas y olefinas ramificadas, siendo la selectividad significativamente dependiente del catalizador y de las condiciones de reacción.

Resumen

– La actividad de los tres catalizadores para la hidrogenación de ambas olefinas decrece en el siguiente orden: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃, lo que está relacionado con sus áreas superficiales activas de metal.

– A baja temperatura (< 350°C), el 1-penteno es casi completamente hidrogenado sobre catalizadores Pt-Re/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃, mientras que sobre el catalizador Pt-Ge/Al₂O₃ la composición en 2-pentenos (productos de isomerización) puede ser aún significativa. A las temperaturas de reacción más altas (> 450°C) todos los catalizadores dan predominantemente olefinas ramificadas y 2-pentenos. En suma, a alta temperatura, los catalizadores promueven en mayor medida tanto la isomerización de esqueleto como la de posición del doble enlace.

– El rendimiento en olefinas internas en la isomerización de 1-penteno fue alrededor de un 40% a temperaturas entre 450 °C y 500 °C. El rendimiento en olefinas ramificadas (hasta aproximadamente un 55%) siguió el orden: 2-metil-2-buteno > 2-metil-1-buteno > 3-metil-1-buteno, de acuerdo a la estabilidad de cada alqueno. Todas estas olefinas parecen estar producidas a través de un mismo mecanismo de isomerización unimolecular clásico.

– La comparación de estos catalizadores con el soporte de alúmina clorada, tomada como referencia, demostró que la isomerización de doble enlace y la isomerización de esqueleto de la olefina son ambas reacciones promovidas por un centro ácido superficial del catalizador.

– Los resultados obtenidos con Pt/Al₂O₃ mostraron que su actividad en la hidrogenación fue menor que la de los catalizadores bimetálicos de Pt-Re/Al₂O₃ y Pt-Sn/Al₂O₃. Ambos catalizadores bimetálicos produjeron una considerable cantidad de 2-pentenos, bastante mayor que la producida por el catalizador de Pt/Al₂O₃.

– Por otra parte, cuando la velocidad espacial se redujo, la selectividad a los productos de craqueo y parafinas aumentó considerablemente.

– En la transformación de 1-hexeno, la hidrogenación disminuyó bruscamente al aumentar la temperatura. A las temperaturas más altas (500-550 °C), las isomerizaciones del doble enlace y de esqueleto predominaron (hasta aproximadamente un 66% bajo las condiciones de reacción estudiadas). Entre las olefinas ramificadas, los isómeros metil-2-pentenos fueron los más abundantes.

• En el trabajo **“Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts”**, tanto el 1-penteno como el 1-hexeno se pueden transformar sobre catalizadores que consisten en Pt soportado en ZrO₂ modificado en diferentes productos, tales como parafinas, isoparafinas, olefinas internas y ramificadas dependiendo del catalizador particular y de las condiciones de reacción.

Resumen

– En general, a temperaturas de reacción bajas (<350 °C), la hidrogenación y la isomerización del doble enlace son las principales reacciones, mientras que a temperaturas más altas (>350 °C), las reacciones de isomerización de posición y de esqueleto prevalecen.

– Los catalizadores más ácidos, particularmente la zirconia sulfatada, son los más activos en la isomerización aunque en algunos casos esto es sólo observable a alta temperatura cuando la hidrogenación casi no compite con la isomerización, como ocurre para los sólidos Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) y Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2).

– A la temperatura más alta (500 °C), los productos de craqueo han sido insignificantes (<3%).

– Es posible obtener rendimientos cercanos al 50% en 2-hexenos y al 71% en 2-pentenos mediante el uso de algunos catalizadores estudiados. Incluso las olefinas ramificadas C₅ representan el 66% en el catalizador Pt/ZrO₂-SO₄ a 500 °C.

– En todos los casos, las cantidades de olefinas ramificadas siguen el mismo orden que sus estabilidades relativas.

– Por otro lado, se ha observado que las reacciones en atmósfera de N_2 , a diferencia de la de H_2 , dan como resultado una disminución de la actividad para la isomerización.

• En el trabajo “**Transformation of 1-hexene on Pt supported ZSM-5 Zeolite modified with Tin, Copper and Chromium**”, el 1-hexeno se puede transformar en diferentes hidrocarburos a través de una gran variedad de reacciones que incluyen craqueo, hidrogenación, isomerización de esqueleto, isomerización de cadena, ciclación, aromatización y oligomerización.

– Estas reacciones fueron estudiadas sobre catalizadores consistentes en ZSM-5 soportada con Pt y un segundo metal, esto es, Sn, Cu o Cr, que fueron sintetizados por tres procedimientos diferentes de impregnación.

– La temperatura de reacción fue decisiva y condicionó los resultados de todo el proceso.

– Así, la isomerización del doble enlace predominó a 250 °C, mientras que muchas más reacciones ocurrieron a 350 °C, sobre todo craqueo e isomerización de esqueleto. A diferencia del catalizador Pt/ZrO₂-WO_x, con estos catalizadores la reacción mayoritaria por encima de 450 °C fue el craqueo.

Resumen

– En términos generales, los catalizadores con Pt y Sn condujeron a una mayor cantidad de isómeros de esqueleto que los catalizadores constituidos por

Pt y Cu, así como aquellos con Pt y Cr. Los últimos materiales generalmente dieron lugar a mayor craqueo.

– Además, la selectividad a olefinas internas (isomerización de posición) y ramificadas (isomerización de esqueleto), se puede aumentar usando nitrógeno en lugar de hidrógeno como gas portador.

4. Bibliografía

[1] Jiménez C, Romero FJ, Gómez JP. *Recent Res Devel Pure Appl Chem* 2001; 5:1–21.

[2] Weyda H, Köhler E, *Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture, Catal Today* 2003;81:51-55.

SUMMARY OF THE DOCTORAL THESIS

1. Introduction or motivation of the Doctoral Thesis

The requirements to meet clean gasolines while maintaining their octane have led refining companies to produce reformulated gasolines with suitable components. Nevertheless, most of them cause important environmental problems [1]. Thus, the content of aromatic compounds is limited to 25 vol%, that of oxygen-containing compounds to 2.7% oxygen by weight and that of olefins to 18 vol% [2].

The presence of olefins in gasoline blending may lead to deposit and gum formation as well as an increase in the gasoline vapour pressure and the emissions of ozone forming hydrocarbons. However, the olefin content (particularly, pentenes and hexanes) in FCC naphthas is above 40 vol%, with linear olefins being more than 30% in this fraction. Accordingly, the search of industrial processes for raising the value of these olefins has recently attracted a great interest. Specifically, the transformation of terminal and linear olefins into internal and branched olefins is undoubtedly advantageous for their use in reformulated gasolines and as intermediate chemicals. The latter olefins show higher octane number and lower Reid vapour pressure.

Olefins can undergo several reactions on a catalyst, i.e., hydrogenation, cracking, oligomerization, cyclization, double bond shift and skeletal isomerisation. The selectivity depends on the catalyst and the reaction conditions.

2. Content of the research

This Doctoral Thesis deals with the transformation of two α -olefins (1-pentene and 1-hexene) on different catalysts. The selectivity of the process to different products has been studied as a function of the catalyst and reaction conditions. Some structure-activity relationships and mechanistic considerations have been deduced from the results obtained.

In the paper “**Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina**”, three bimetallic catalysts, consisting of platinum and a second metal supported on chlorinated alumina, i.e. Pt-Re/ Al_2O_3 , Pt-Sn/ Al_2O_3 , and Pt-Ge/ Al_2O_3 , have been used in the transformation of two α -olefins, 1-pentene and 1-hexene. The catalysts characterization has been accomplished by different techniques, such as elemental and XRD analysis, N_2 adsorption, TPD of ammonia and hydrogen chemisorption.

The paper “**Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts**” has focused on the preparation of several catalysts consisting of Pt supported on sulfated or tungstated zirconia (one of them supported on alumina) and their characterization by different techniques, such as elemental and XRD analyses, N_2 adsorption, TPD of ammonia, TPR and H_2 chemisorption. All these catalysts were essayed in the transformation of two α -olefins, 1-pentene and 1-hexene.

In the paper “**Transformation of 1-hexene on Pt supported modified with Tin, Copper and Chromium**” ZSM-5 zeolite samples containing Pt and a second metal (Sn, Cu or Cr) were prepared by different impregnation

procedures. All these catalysts were used in the transformation of 1-hexene under different reaction conditions.

3. Conclusions

As a general conclusion, it can be said that the olefins present mostly in FCC naphtha can be transformed into various hydrocarbons, which are much more interesting for reformulated gasolines, due to their enhanced properties as fuels.

The conclusions most relevant obtained in each of the papers published that have resulted in this Doctoral Thesis are detailed below.

- In the paper “**Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina**”, olefins from FCC naphtha, particularly α -olefins, can be transformed by bimetallic catalysts consisting of Pt and a second metal (Re, Sn or Ge) supported on γ -Al₂O₃ into different compounds such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins, the selectivity being significantly dependent on the catalyst and reaction conditions.

- The hydrogenation activity of the three catalysts decreases in the following order in the following order: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃, in agreement with metal active surface areas.

- At low temperature (< 350 °C), 1-pentene is almost completely hydrogenated over catalysts Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃, whereas in catalyst

Summary

Pt-Ge/Al₂O₃ the composition in 2-pentenenes (isomerization products) can be still significant. At the highest reaction temperatures (> 450 °C), all the catalysts predominantly give branched olefins and 2-pentenenes. Thus, at high temperature, the catalysts promote both double bond shift and skeletal isomerization.

– Thus, the yield to internal olefins in the isomerization of 1-pentene was about 40% at temperatures ranging from 450 to 500 °C. The yield to branched olefins (up to ca. 55%) followed the order: 2-methyl-2-butene > 2-methyl-1-butene > 3-methyl-1-butene, as the stability of each alkene. All these olefins they seem to be produced through a classical unimolecular isomerization mechanism.

– The comparison of these catalysts with the chlorinated alumina support evidenced that the double bond shift and the skeletal isomerization of the olefin are both reactions catalyzed by surface acid sites.

– The results obtained with Pt/Al₂O₃ showed that its hydrogenation activity was lower than that for the bimetallic catalysts Pt-Re/Al₂O₃. Both bimetallic catalysts produced a considerable amount of 2-pentenenes, much higher than that produced by catalyst Pt/Al₂O₃.

– On the other hand, as the space velocity decreased, the selectivity to cracked products and paraffins markedly increased.

– In the transformation of 1-hexene, the hydrogenation sharply decreased when temperature increased. At higher temperatures (500-550 °C), double bond and skeletal isomerizations predominated (up to ca. 66% under the reaction conditions studied). Among the branched olefins, the methyl-2-pentenenes isomers were the most abundant.

• In the paper “**Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts**”, both 1-pentene and 1-hexene can be transformed over catalysts consisting of Pt on modified ZrO_2 into different products such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins depending on the particular catalyst and reaction conditions.

– In general, at low reaction temperatures (<350 °C), hydrogenation and double bond shift are the main reactions, whereas at higher temperatures (>350 °C) both position and skeletal isomerization reactions prevail.

– The most acidic catalysts, particularly sulfated zirconia, are the most active in isomerization although in some cases this is only observable at high temperature when hydrogenation hardly competes with isomerization, as occurs for the solids $Pt/ZrO_2(t)-WO_x(1)$ and $Pt/ZrO_2(t)-WO_x(2)$.

– At the highest temperature (500 °C), products from cracking have been negligible (<3%).

Summary

– It is possible to obtain yields close to 50 % in 2-hexenes and 71 % in 2-pentenes by using some of the catalysts studied. Even branched C₅ olefins account for 66% on the catalyst Pt/ZrO₂-SO₄ at 500 °C.

– In all cases, the amounts of branched olefins follow the same order as their relative stabilities.

– On the other hand, it has been observed that the reactions under N₂, unlike H₂, result in a decreased activity for isomerization.

• In the paper “**Transformation of 1-Hexene on Pt Supported ZSM-5 Zeolite Modified with Tin, Copper or Chromium**”, 1-hexene can be converted into different hydrocarbons through a great variety of reactions including cracking, hydrogenation, double bond shift, skeletal isomerization, cyclization, aromatization and oligomerization.

– These reactions were studied on catalysts consisting in ZSM-5 supported with Pt and a second metal, i.e., Sn, Cu, or Cr, which were synthesized by three different impregnation procedures.

– The reaction temperature was decisive and determined the outcome of the whole process.

– Thus, double bond shift predominated at 250 °C, whereas much more reactions occurred at 350 °C, above all cracking and skeletal isomerization. The major reaction above 450 °C was cracking.

– Broadly, catalysts with Pt and Sn led to a higher amount of skeletal isomers than those catalysts composed of Pt and Cu, as well as Pt and Cr. The latter materials usually resulted in an enhanced cracking.

– In addition, the selectivity to internal and branched olefins can be increased by using nitrogen rather than hydrogen as carrier gas.

4. Bibliography

[1] Jiménez C, Romero FJ, Gómez JP, Isomerization of paraffins, *Recent Res Devel Pure Appl Chem* 2001; 5:1–21.

[2] Weyda H, Köhler E, Modern refining concepts—an update on naphtha-isomerization to modern gasoline manufacture, *Catal Today* 2003;81:51-55.

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. COMPOSICIÓN Y MEJORA DE LAS GASOLINAS..... 29

1.1.1. Constituyentes puros..... 31

1.1.1.1. Hidrocarburos 31

1.1.1.2. Compuestos distintos de los hidrocarburos 33

A) Compuestos de azufre..... 34

B) Compuestos oxigenados 35

C) Compuestos nitrogenados..... 35

1.1.2. Compuestos indefinidos químicamente..... 36

1.1.2.1. Asfaltenos 36

1.1.2.2. Resinas 39

1.1.3. Mejora del octanaje de las gasolinas 39

1.2. NAFTAS DE FCC Y LA TRANSFORMACIÓN DE OLEFINAS..... 48

1.2.1. Distribución de equilibrio..... 50

1.3. REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE POSICIÓN Y cis-trans EN OLEFINAS..... 51

1.3.1. Isomerización de dobles enlaces de olefinas en ácidos sólidos..... 51

1.3.2. Etapa determinante de la velocidad 57

1.3.3. Formación preferencial de isómeros cis 58

1.3.4. Mecanismo de isomerización del doble enlace 59

1.4. REACCIONES DE AROMATIZACIÓN Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO CON LA PARTICIPACIÓN DE OLEFINAS..... 63

1.4.1. Aromatización de olefinas 63

1.4.2. Catálisis de transferencia de hidrógeno en platino soportado en zeolitas 66

1.5. REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE ESQUELETO DE OLEFINAS..... 72

1.1. COMPOSICIÓN Y MEJORA DE LAS GASOLINAS

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento.

La clasificación más general, pero no menos importante en cuanto a los resultados económicos, es la clasificación en crudos “pesados y ligeros”. Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo será tanto menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C. La densidad de los crudos puede oscilar entre 0.7 y 1, expresándose con mucha frecuencia en grados API (American Petroleum Institute) cuyo valor varía entre 70 y 5. Esta variabilidad de la densidad es consecuencia de composiciones en familias químicas muy diferentes¹.

La Figura 1 ilustra la diversidad de productos extraídos del petróleo clasificados en función de su intervalo de destilación y del número medio de átomos de carbono que los componen. De un crudo a otro, las proporciones de las diferentes fracciones obtenidas son muy variables. Si se examina la fracción nafta (una de las más valoradas económicamente) un crudo Qatar producirá alrededor de un 37% en volumen mientras que un crudo Boscan no producirá más que un 4,5%.

¹ J.-P. Wauquier. El refinado del petróleo. Capítulo 1. Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos.

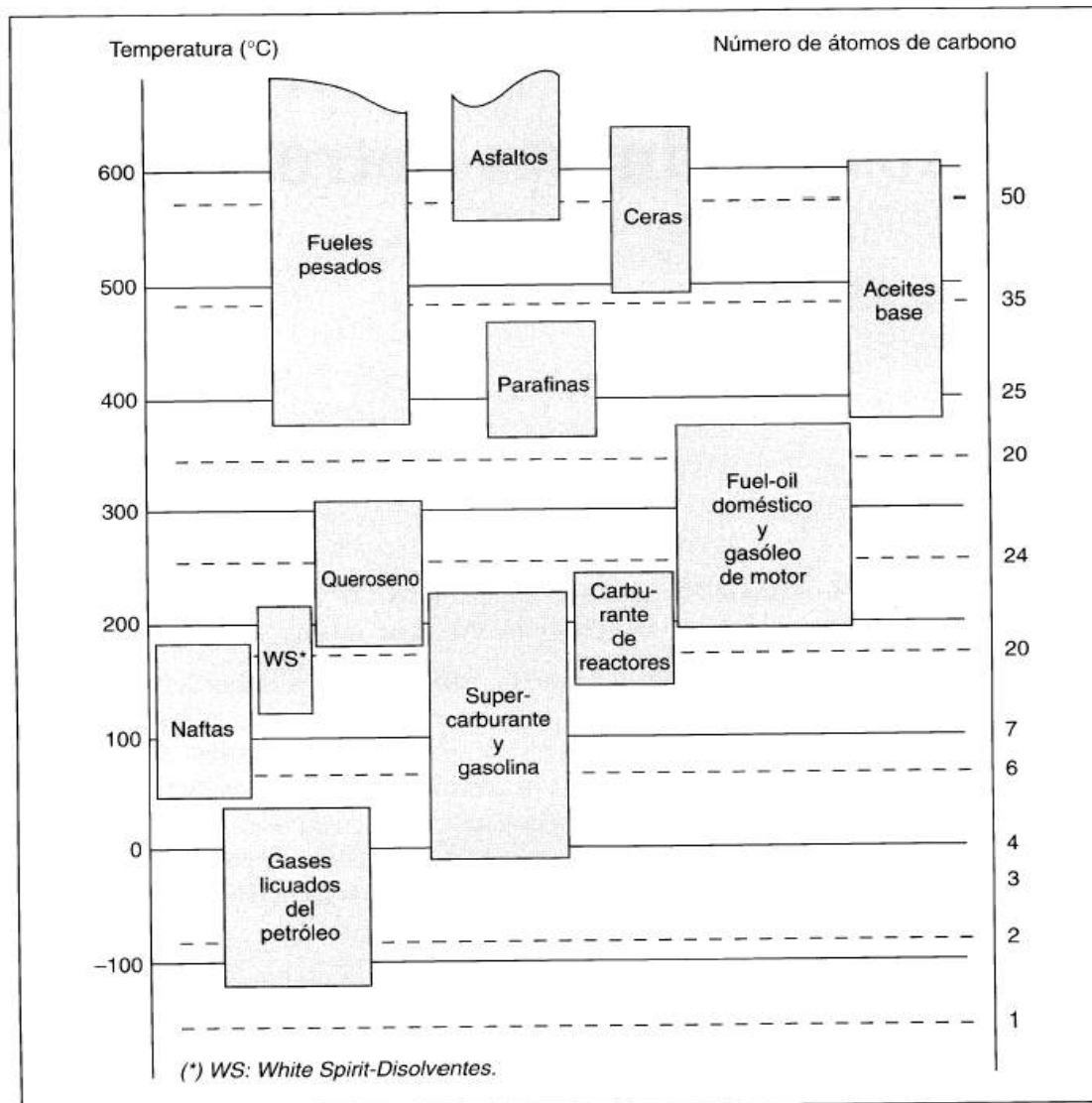


Figura 1. Principales productos petrolíferos, intervalos de temperatura de ebullición y de número de átomos de carbono¹. (Fuente: ENSPM-FI).

Todas estas diferencias afectan a las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refino que se han de adaptar a los destilados producidos, de ahí la necesidad de un conocimiento más exacto de la composición de los crudos y los productos.

1.1.1. Constituyentes puros

Los crudos están constituidos por mezclas de un número muy elevado de componentes puros, aumentando la dificultad de la descripción de las distintas fracciones al hacerlo el número de átomos de carbono.

Se hará un repaso breve de las distintas familias de hidrocarburos, en lo relativo a la nomenclatura y propiedades de estos productos.

1.1.1.1. Hidrocarburos

Constituyen los elementos esenciales del petróleo; sus moléculas no contienen más que carbono e hidrógeno y se dividen en varias familias químicas según su estructura. Todas estas estructuras están basadas en la tetravalencia del carbono.

A) Hidrocarburos alifáticos saturados, alcanos o parafinas

Tabla 1. Constantes físicas de algunos alcanos¹.

	Fórmula empírica	Peso molecular	Temperatura ebullición (1 atm)	d_4^{15} (líquido)
Metano	CH ₄	16.0	-161.5	0.260
Etano	C ₂ H ₆	30.1	-88.6	0.377
Propano	C ₃ H ₈	44.1	-42.1	0.508
n-Butano	C ₄ H ₁₀	58.1	-0.5	0.585
iso-Butano	C ₄ H ₁₀	58.1	-11.7	0.563
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	72.1	+36.1	0.631
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	100.2	+98.4	0.688

B) Hidrocarburos cíclicos saturados, cicloalcanos o naftenos

Tabla 2. Constantes físicas de algunos cicloalcanos¹.

	Fórmula empírica	Peso molecular	Temperatura ebullición (1 atm)	d_{4}^{15} (líquido)
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	70.1	49.3	0.750
Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	84.2	80.7	0.753
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84.2	80.7	0.783
Metilciclohexano	C ₇ H ₁₂	98.2	100.9	0.774

C) Hidrocarburos aromáticos

Tabla 3. Constantes físicas de algunos cicloalcanos¹.

	Fórmula empírica	Peso molecular	Temperatura ebullición (1 atm)	d_{4}^{15} (líquido)
Benceno	C ₆ H ₆	78.1	80.1	0.884
Tolueno	C ₇ H ₈	92.1	110.6	0.871
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀	106.2	136.2	0.871
o-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.2	144.4	0.884
m-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.2	139.1	0.868
p-Xileno	C ₈ H ₁₀	106.2	138.4	0.865

D) Hidrocarburos alifáticos insaturados, alquenos u olefinas

E) Otros hidrocarburos

Tabla 4. Constantes físicas de algunos hidrocarburos insaturados¹.

	Fórmula empírica	Peso molecular	Temperatura ebullición (1 atm)	d_{4}^{15} (líquido)
Etileno	C ₂ H ₄	28.0	-103.7	
Propileno	C ₃ H ₆	42.1	-47.7	0.523
Buteno	C ₄ H ₈	56.1	-6.3	0.601
cis-2-Buteno	C ₄ H ₈	56.1	+3.7	0.627
trans-2-Buteno	C ₄ H ₈	56.1	0.8	0.610
iso-Buteno	C ₄ H ₈	56.1	-6.9	0.601
1-Penteno	C ₅ H ₁₀	70.1	+30.0	0.646
1,3-Butadieno	C ₄ H ₆	54.1	-4.4	0.627
Isopreno	C ₅ H ₈	68.1	34.1	0.686
Ciclopentadieno	C ₅ H ₆	66.0	40.0	

1.1.1.2. Compuestos distintos de los hidrocarburos

En esta categoría se encuentran las moléculas que contienen átomos distintos al carbono e hidrógeno. Entre ellas se distinguen los compuestos orgánicos con heteroátomos y los organometálicos.

1.1.1.2.1. Compuestos orgánicos heteroatómicos

A) Compuestos de azufre

El azufre es el heteroátomo más abundante en los petróleos crudos (ver Tabla 5). Su concentración puede variar entre 0.1 y más del 8 % en peso; este contenido está relacionado con la densidad del crudo y, por lo tanto, con su calidad (ligero o pesado).

Tabla 5. Algunas características de las fracciones a temperaturas superiores a 250°C¹.

Crudo	Origen	Viscosidad (mm²/s)	Asfaltenos (% p.)	O (% p.)	N (% p.)	S (% p.)	Ni (ppm)	V (ppm)
Batiraman	Turquía	1.180	22,1	0,53	0,49	7,04	99	153
Boscan	Venezuela	595	14,1	0,79	0,74	5,46	125	1.220
Lacq superior	Francia	81,7	13,2	0,57	0,42	4,94	19	29
Chauvin Source	Canadá	28	6,0	0,48	0,66	2,80	35	67
Bellshill Lake	Canadá	7,9	2,2	0,34	<0,3	1,97	11	18
Esmeralda	Congo	113	1,7	1,10	0,65	0,57	64	9
Anguila	Gabón	14,1	1,2	0,92	0,26	0,82	115	14
Duri	Sumatra	51	0,7	0,65	0,47	<0,10	39	1,5
Pematang	Sumatra	10,2	0,1	0,51	0,26	<0,10	15	0,6
Edjeleh	Argelia	5,3	0,1	0,73	0,34	<0,10	1,5	2,3
Hassi Messaoud	Argelia	2,32	0,1	1,93	0,38	<0,10	<0,2	<0,2

El azufre puede estar presente en forma inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H₂S, sulfuro de carbonilo (oxisulfuro de carbono) COS, o formando parte de moléculas orgánicas tales como sulfuros, disulfuros, tioles o mercaptanos o tiofenos y sus derivados.

El conocimiento de estos productos es importante ya que son nocivos por varios motivos: olor desagradable, producción de SO₂ en la combustión, envenenamiento de catalizadores. Muchos de los procesos de refino tienen como finalidad la eliminación de las moléculas sulfuradas.

B) Compuestos oxigenados

Generalmente los crudos contienen menos oxígeno que azufre (Tabla 5), pese a lo cual puede tener un papel nada desdeñable; en particular, es el responsable de la acidez de los crudos. El oxígeno se encuentra en fenoles, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres.

C) Compuestos nitrogenados

En los crudos de petróleo, el nitrógeno se encuentra principalmente en las fracciones de punto de ebullición superior a 250 °C, estando especialmente concentrado en las resinas y asfaltenos. El nitrógeno se encuentra en amidas (tanto saturadas como aromáticas), aminas, carbazoles y piridinas.

Después de ciertos procesos de refino como el craqueo catalítico, se puede encontrar una cierta concentración de nitrógeno en los cortes ligeros deteriorando su calidad, provocando inestabilidad en el almacenamiento, coloración parda, formación de gomas, etc.

Capítulo 1. Introducción

1.1.1.2.2. Compuestos organometálicos

En las fracciones más pesadas, tales como resinas asfaltenos (véase apartado 1.1.2) se encuentran átomos metálicos como el níquel y vanadio (Tabla 5). Forman parte de moléculas de la familia de las porfirinas.

1.1.2. Compuestos indefinidos químicamente

El análisis no es capaz de aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes en las fracciones más pesadas de los petróleos crudos. A la vista de esta imposibilidad, se separan estas fracciones pesadas en diferentes clases, dando lugar a definiciones puramente operativas y no en términos de estructuras bien determinadas.

1.1.2.1. Asfaltenos

Se obtienen en el laboratorio por precipitación, por ejemplo, con n-heptano (esquema de separación en Figura 2). Están constituidos por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas. Una representación de su estructura consiste en láminas aromáticas apiladas, enlazadas entre sí por los electrones π de los dobles enlaces del anillo bencénico. Son sólidos negros, brillantes, cuyo peso molecular puede variar de 1.000 a 100.000.

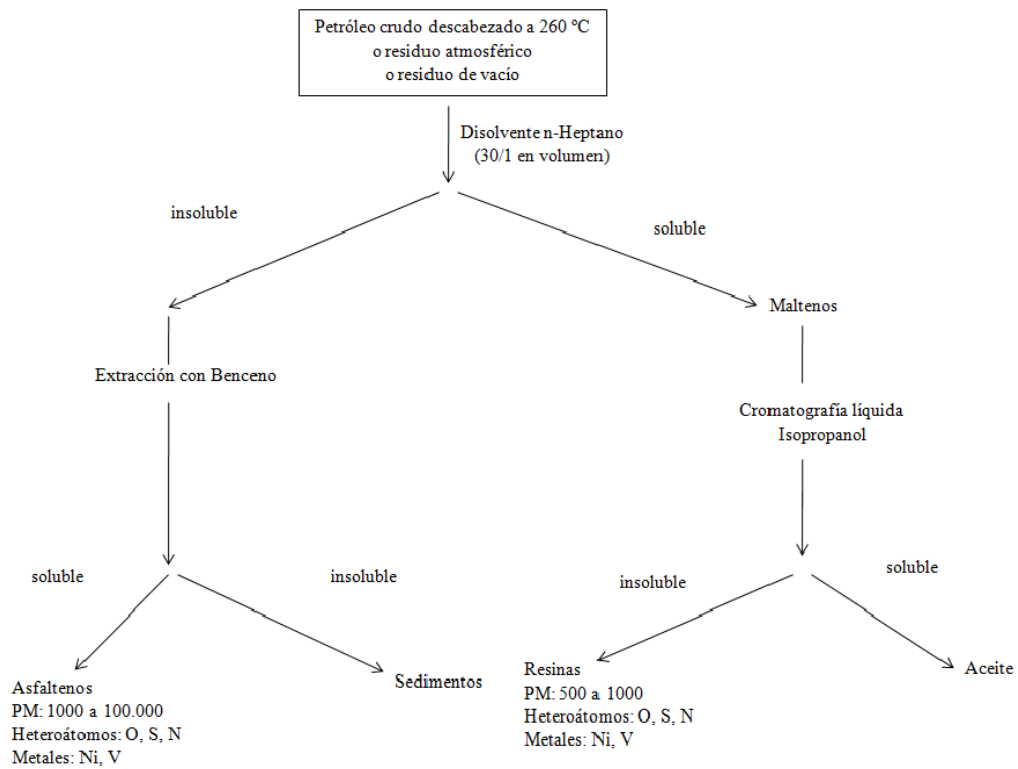


Figura 2. Procedimiento de separación de fracciones pesadas¹.

El rendimiento en asfaltenos y su constitución varían con la naturaleza del disolvente utilizado.

La operación industrial de eliminación de asfaltenos de un aceite se realiza con propano o butano. La utilización de una parafina más ligera hace que las parafinas más pesadas precipiten también, disminuyendo de esta forma el carácter aromático de dichos asfaltenos. El aceite, separado de su fracción asfáltica, se llama aceite desasfaltado (en inglés DAO: *DeAsphalted Oil*), y la parte precipitada se llama, por lo tanto, asfalto.

Capítulo 1. Introducción

Los heteroátomos se concentran en el asfalto (azufre, nitrógeno, níquel y vanadio), siendo su contenido muy variable según la procedencia del crudo (Tabla 5). Estos heteroátomos son la causa de numerosos problemas en la industria del petróleo.

En el seno de los yacimientos de crudo, la característica polar de los asfaltenos facilita el mojado de la roca por los hidrocarburos, limitando, por lo tanto, la extracción. Igualmente en el curso de la extracción los asfaltenos pueden precipitar, obturando tuberías. Los asfaltenos son responsables, en parte, de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos pesados, dando lugar a difíciles problemas de transporte.

La industria del refino generalmente encuentra que la presencia de heteroátomos, ya sea al eliminarlos o al convertir los productos pesados en productos ligeros, provocan problemas de contaminación (azufre y nitrógeno), de envenenamiento de catalizadores y de corrosión (formación de vanadatos metálicos en la combustión).

Este conjunto de problemas justifica realizar un esfuerzo importante en la caracterización de los asfaltenos mediante técnicas poco corrientes en la industria del petróleo. Así, se pueden analizar los asfaltenos por cromatografía de exclusión por tamaños, técnica corriente en el estudio de polímeros.

Al contener un gran número de “islotos” de anillos aromáticos condensados, los asfaltenos, muy ricos en carbono, pueden adquirir un principio de estructura espacial aproximándose a láminas de estructura gráfica. Hoy se admite que generalmente los asfaltenos tienen espesor del orden del nanómetro y con un diámetro del orden de algunas decenas de nanómetro.

1.1.2.2. Resinas

Al someter los maltenos a una cromatografía líquida (Figura 2), los productos separados con los disolventes más polares se llaman resinas. Por lo tanto, su composición depende del método utilizado.

En general, son moléculas con un fuerte carácter aromático, conteniendo heteroátomos (N, O, S y a veces Ni y V) y de masa molecular entre 500 y 1.000.

1.1.3. Mejora del octanaje de las gasolinas

Los requisitos medio ambientales actuales y los nuevos desarrollos de motores están dando lugar a unas normas cada vez más estrictas para el contenido de olefinas en la gasolina. En el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC) del petróleo, con un contenido de olefinas de 45 a 55% en vol., se consigue reducir estas olefinas y satisfacer el requisito del 20% en vol., que se recoge en la Carta Mundial de combustible en Categoría II combustible limpio, y hasta 10% en vol. de Categoría III^{2,3}. La aromatización e hidroisomerización son dos rutas importantes para las olefinas; sin embargo, ninguno de estos procesos por sí solo puede resolver el problema satisfactoriamente. La aromatización, que por lo general necesita una temperatura por encima de 400°C, puede aumentar el número de octano RON

² Y. Fan, X.J. Bao, D. Lei, G. Shi, W.S. Wei, J. Xu, A novel catalyst system based on quadruple silicoaluminophosphate and aluminosilicate zeolites for FCC gasoline upgrading, *Fuel* 84 (2005) 435–442.

³ D.D. Li, M.F. Li, Y. Chu, H. Nie, Y.H. Shi, Skeletal isomerization of light FCC naphtha, *Catalysis Today* 81 (2003) 65–73.

Capítulo 1. Introducción

del producto líquido notablemente, pero está acompañada de cierta pérdida de rendimiento de gasolina debido a las grandes cantidades de gases C₁-C₃ producidos^{4,5}. En el proceso de hidroisomerización, que se lleva a cabo usualmente a una temperatura por debajo de 300°C, puede obtenerse un rendimiento alto en gasolina, pero el RON de los productos líquidos disminuye^{1,2}. Así, para lograr al mismo tiempo un mayor incremento en el RON y menos pérdida en el rendimiento de gasolina, una alternativa atractiva es llevar a cabo las reacciones de aromatización y de hidroisomerización de olefinas a una temperatura moderada, entre 300-400 °C. Por otra parte, se considera que los compuestos aromáticos se forman sobre catalizadores ácidos, principalmente por la reacción de transferencia de hidrógeno de las olefinas⁶; por lo tanto, los compuestos aromáticos y las isoparafinas pueden ser co-productos en un sistema sin hidrógeno adicional.

Los datos experimentales muestran que la reducción de sulfuros y del contenido de olefinas en gasolina puede ser uno de los mejores caminos para mejorar las emisiones de los automóviles. El contenido de azufre y olefinas en gasolina se limita a menos de 150 ppm y 18 % volumen, respectivamente, en España desde el 15 de Diciembre de 2003⁷. El 17 de Febrero de 2006 se aplicaron normas más restrictivas con el 10 ppm de azufre y 18% en volumen de olefinas para las gasolinas⁸.

⁴ G.V. Isaguliants, K.M. Gitis, D.A. Kondratjev, K.M. Minachev. On the formation of hydrocarbon chains in the aromatization of aliphatic olefins and dienes over highsilica zeolites, *Studies in Surface Science and Catalysis* 18 (1984) 225–232.

⁵ M. Guisnet, N.S. Gnep, F. Alario, Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General* 89 (1992) 1–30.

⁶ Y. Ono, H. Kitagawa, Y. Sendoda, Transformation of 1-butene into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 83 (1987) 2913–2923.

⁷ Real Decreto 1700/2003, de 15 de Diciembre, por el que se fijan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo, y el uso de biocarburantes.

⁸ Real Decreto 61/2006, de 31 de Enero, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes.

Los componentes de la gasolina en una refinería varían de un caso a otro. Por otra parte, aproximadamente el 90-80% del azufre y casi todo el contenido en olefinas de la gasolina proviene de la nafta FCC. El contenido en olefinas de la mayoría de las naftas FCC es mayor del 40% en volumen.

Teniendo en cuenta la inversión de capital y otros factores, los procesos post-tratamiento son muy atractivos para lograr la reducción de azufre y olefinas en las gasolinas. Sin embargo, la saturación de olefinas dará lugar a la pérdida de octanaje. Por ello, es necesario encontrar formas efectivas para compensar la pérdida de octanaje por la reducción en olefinas. Procesos como la isomerización de olefinas lineales a ramificadas, especialmente olefinas multisustituidas, seguidos de su hidrogenación a isoparafinas reducirían al mínimo la pérdida de octanaje.

Existen las siguientes particularidades para las gasolinas destinadas a ser utilizadas en vehículos equipados con un motor de encendido:

- a) Las gasolinas a las que se adicione bioetanol podrán tener en el periodo estival (del 1 de mayo hasta el 30 de septiembre), la presión de vapor máxima establecida en la Tabla 6, y además, el rebasamiento de la presión de vapor autorizado en la Tabla 6. Esta excepción deberá ser autorizada por la Comisión Europea según lo establecido en la Directiva 2009/30/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009.
- b) Se prohíbe la comercialización de gasolina con plomo salvo la de gasolinas con contenido de plomo inferior a 0,15 gramos por litro para uso en vehículos antiguos de tipo especial, hasta un máximo de 0,03 por ciento de las ventas totales de gasolinas en el mercado nacional, y cuya distribución deberá llevarse a cabo a través de grupos de interés

Capítulo 1. Introducción

especial, debiendo cumplir estas gasolinas con plomo, en todo caso, las especificaciones vigentes.

- c) La presencia de aditivos metálicos queda limitada a 6 mg de manganeso por litro a partir del 1 de enero de 2011 y a 2 mg de manganeso por litro a partir del 1 de enero de 2014. En caso de que las gasolinas incorporen estos aditivos deberán estar etiquetadas indicando "Contiene aditivos metálicos".

Tabla 6. Rebasamiento autorizado de la presión de vapor de la gasolina que contenga bioetanol⁸.

Contenido de bioetanol (%v/v)	Rebasamiento autorizado de la presión de vapor (kPa)
0	0
1	3.7
2	6.0
3	7.2
4	7.8
5	8.0
6	8.0
7	7.9
8	7.9
9	7.8
10	7.8

La operación de una refinería moderna hoy en día es cada vez más compleja. Las preocupaciones públicas mundiales sobre consideraciones ambientales de la tierra y de la salud han sido plasmadas en diversos actos legislativos de todo el mundo. Debido a la necesidad de obtener combustibles cada vez más limpios, los tratamientos aplicados han tenido que ser adaptados. Desde la introducción de la gasolina sin plomo en los EE.UU. a principios de 1970, las cuestiones ambientales han dominado las decisiones de planificación de la refinación. Centrándose en la gasolina, varias tendencias han podido identificarse. Se están imponiendo novedades normativas en todo el mundo, incluso exigiendo niveles ultra bajos de azúfre. La eliminación de MTBE (Metil Tert-Butil Éter) se está tomando en serio en los EE.UU., ya que las fugas de los tanques de almacenamiento subterráneo están causando contaminación de las fuentes de agua subterránea. Por lo tanto, las refinerías de petróleo tienen que encontrar formas de manejar la consiguiente reducción teórica de octanaje en la gasolina.

Por otra parte, la gestión del contenido de benceno tóxico en la gasolina también se ha convertido en una cuestión importante, además del problema de MTBE. En todas las regulaciones ha cambiado dramáticamente la forma en que las refinerías tienen que producir sus combustibles para el transporte. En este sentido, la isomerización de nafta ligera de destilación directa encaja perfectamente en estas nuevas tendencias en el procesamiento de los llamados combustible reformulados. En este contexto, la isomerización de nafta es de un interés particular, ya que se puede establecer en una refinería a baja inversión, utilizando reactores inactivos procedentes del reformado catalítico o hidrotratamientos. Aparte de esto, la tecnología de isomerización moderna basada en soluciones catalíticas proporciona un número de otras ventajas sustanciales en el refinado.

Capítulo 1. Introducción

Tradicionalmente, los usuarios de la tecnología de isomerización de parafinas tienen que decidir entre catalizadores robustos a base de zeolitas y sistemas basados en alúminas cloradas. Mientras que los catalizadores zeolíticos se caracterizan por su excelente tolerancia a los venenos en las materias primas tales como el azufre y el agua, los catalizadores clorados sufren de sensibilidad extrema a todo tipo de contaminantes en la alimentación. Esta propiedad intrínseca a menudo pesa más que la actividad superior del sistema de Pt/Al₂O₃ clorada, que se basa en un equilibrio más favorable a temperaturas de funcionamiento más bajas.

De este escenario surge la necesidad de encontrar un catalizador que combine una alta actividad con una resistencia a venenos aceptable. Hace unos años se introdujeron en el mercado catalizadores de isomerización basados en óxidos metálicos que podrían, sin embargo, no estar a la altura de las expectativas en términos de tolerancia a la materia prima y a su robustez, de modo que estos catalizadores están más cerca de catalizadores clorados.

En la Figura 3 se muestran varios procesos de refinería importantes para mejorar el RON. Estos incluyen la isomerización de nafta, el reformado, la adición de nafta FCC, la alquilación, además de la adición de compuestos oxigenados o poli-gas o butanos. Las implicaciones en relación con las nuevas especificaciones son diferentes para cada proceso. Teniendo en cuenta la prohibición de MTBE y también el hecho de que el contenido en compuestos oxigenados tiene que ser reducido a un nivel muy bajo, las opciones más favorables son alquilación e isomerización, esta última en particular debido a la naturaleza sencilla de este proceso y a la baja inversión de capital.

Specification	Isomerate	Reformate	FCCNaphtha	Alkylate	Oxygenates	Polygas	Butanes
RVP	negative	neutral	negative	neutral	neutral	negative	negative
Benzene	neutral	negative	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral
Aromatics	neutral	negative	neutral	neutral	neutral	neutral	neutral
Olefins	neutral	neutral	negative	neutral	neutral	neutral	neutral
Sulfur	neutral	neutral	negative	neutral	neutral	neutral	neutral

negative
 neutral
 positive

Figura 3. Diferentes procesos para cumplir las especificaciones de las nuevas gasolinas⁹.

La isomerización de la nafta es una tecnología efectiva simple y muy costosa para el reemplazo de octano. La isomerización de corrientes de nafta ligera ricas en C₅ y C₆ típicamente resulta en un incremento del índice de octano en 10-20 unidades. El aumento de octano depende de la composición de la alimentación y de la necesidad de octano del refinador. La selección adecuada de la tecnología de isomerización es una garantía contra la falta de octanaje y el superávit de benceno en la gasolina (Figura 4).

⁹ H. Weyda, E. Köhler. Modern refining concepts an update on naphtha isomerization to modern gasolina manufacture. Catalysis Today 81 (2003) 51-55.

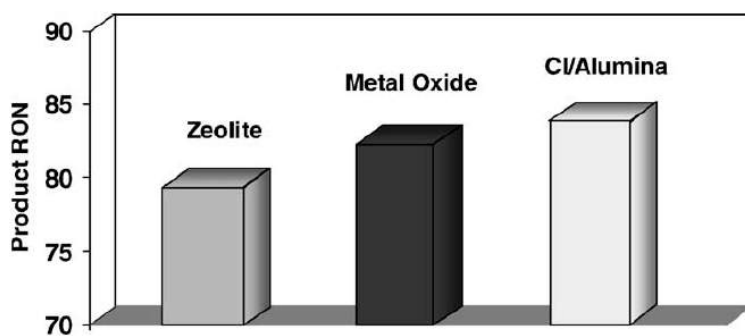


Figura 4. RON obtenido con diferentes catalizadores de isomerización con una alimentación típica⁹.

Para satisfacer estas necesidades de octanaje, la refinería de petróleo lógicamente busca flujos de bajo octanaje, que contribuyen negativamente a la mezcla de gasolina. Como puede verse en la Tabla 7, las corrientes adecuadas para el procesamiento por isomerización son ricas en pentano y/o hexano normal. Comercialmente, la conversión de parafinas de cadena recta en isómeros ramificados produce un incremento de hasta 20 unidades en el índice de octano.

Tabla 7. Características del proceso de soluciones de isomerización⁹.

Catalyst-Process	Chlorinated alumina	Metal oxide (zirconia)	Common zeolite	Modern zeolite
Feedstock conditions				
Feedstock type	C ₅ /C ₆	C ₅ /C ₆	C ₅ /C ₆	C ₅ /C ₆
Sulphur (ppm)	None	<20	<20	<200
Water (ppm)	None	<20	<20	<200
Aromatics/bencene (%)	<2	<2	<2	<10
C ₇ ⁺ (%)	<2	<2	<2	<5
Feed-product treatment				
HDS	Yes	Yes	Yes	Optional
Sulphur guard	Yes	Optional	Optional	No
Feed dryer	Yes	Optional	Optional	No
Hydrogen dryer	Yes	Optional	Optional	No
Effluent guard system	Yes	No	No	No
Typical process conditions				
Temperature (°C)	130-150	180-210	260-280	250-280
Pressure (barg)	15-35	15-35	15-35	15-35
LHSV (h ⁻¹)	1-3	1-3	1-3	1-3
H ₂ /HC-molar ratio	1-2	1-2	1-2	1-1.5
Typical isomerate properties				
i-C ₅ /C ₅ ratio ^a	68-72	65-71	60-65	63-67
2,2-DMB/C ₆ -ratio ^a	21	20.5	16	19
Isomerate yield (%) ^b	96+	96+	95+	96+
Isomerate octane ^b	Up to 94	Up to 94	Up to 94	Up to 94

A Reactor outlet

b Unit outlet

Los compuestos C₅ y C₆ suelen ser abundantes en corrientes de las unidades de condensación de gas, en los residuos de refinado ligeros de las unidades de extracción de aromáticos y en la nafta ligera directamente obtenida de la destilación atmosférica. Incluso las materias primas que contienen benceno se han convertido en fuentes potenciales de isomerización, pues los

catalizadores modernos ayudan a gestionar el excedente de benceno a través de reacciones de saturación y apertura del anillo produciendo compuestos de alto octanaje. Esta transformación de benceno es un beneficio añadido a la economía de las refinerías, debido a la reducción de benceno en la gasolina. Las reacciones de isomerización se producen sobre un catalizador bajo condiciones relativamente suaves en presencia de hidrógeno. La atmósfera de hidrógeno se usa para minimizar los depósitos de carbón sobre el catalizador. Sin embargo, como las reacciones de hidrocraqueo son insignificantes, el consumo de hidrógeno es típicamente muy bajo.

Los catalizadores que se usan para la isomerización contienen Pt sobre varios materiales ácido-base. Esencialmente, hay dos tecnologías de procesos diferentes para la isomerización, basados en bien catalizadores con alúmina clorada o bien en zeolitas.

Los catalizadores basados en alúmina requieren la adición continua de cantidades pequeñas de compuestos clorados para mantener sus elevadas actividades. Consecuentemente la alimentación de estas unidades debe de estar libre de agua y de otras fuentes de oxígeno, a fin de evitar la desactivación del catalizador y potenciales problemas de corrosión. Los catalizadores que son no regenerables tienen una vida por lo general en el intervalo de 2-3 años.

1.2. NAFTAS DE FCC Y LA TRANSFORMACIÓN DE OLEFINAS

La distribución de olefinas en una nafta RFCC (“Residual Fluid Catalytic Cracking”) se muestra en la Tabla 8. Se observa que muchas de las olefinas son ligeras, que las olefinas con cinco átomos de carbono contribuyen

alrededor del 15% de la nafta FCC, y que las olefinas con 4, 5 y 6 átomos de carbono contribuyen con un 60% al total de olefinas.

Tabla 8. Distribución de olefinas en nafta FCC³.

	Olefin content in RFCC naphtha (wt.%)	Individual olefin distribution (wt.%)	Cumulative olefin distribution (wt.%)
C ₄	3.5	6.6	6.6
C ₅	15.0	27.9	34.5
C ₆	13.1	24.5	59.0
C ₇	8.9	16.5	75.5
C ₈	5.9	11.0	86.5
C ₉	4.3	8.1	94.6
C ₁₀	2.3	4.3	98.9
C ₁₁	0.6	1.1	100.0
Total	53.6	100.0	

En la nafta FCC predominan las olefinas lineales o monosustituidas. Si se saturaran por hidrogenación, los productos serían parafinas lineales o monosustituidas con muy bajo índice de octano. Por ello, es conveniente convertir olefinas lineales en ramificadas, pero no agotarlos para mantener así un elevado índice de octano.

La mayor parte de las olefinas se concentra en la destilación de la nafta de FCC, por lo que en ocasiones se ha estudiado su hidrogenación seguida de su posterior isomerización. Tras ello, el contenido de olefina decrece significativamente, siendo la parafina el producto principal, y dando una relación iso/n-parafina de 1.80. Por el contrario, la alimentación primero se

Capítulo 1. Introducción

isomeriza y luego se trata con hidrógeno, la relación iso/n-parafina llega hasta 3.27.

Analizando la relación iso/n-parafina de parafinas con diferente número de átomos de carbono, se encuentra que después de la isomerización y la hidrogenación, la relación iso/n-parafina en los productos es muy cercana al equilibrio, y mucho más alta que la obtenida mediante el tratamiento de hidrogenación directo. La selectividad C₆ en iso-hidrotratamiento de nafta FCC está también cerca del equilibrio.

1.2.1. Distribución de equilibrio

Sin tener en cuenta los enantiómeros, los isómeros de hexeno son de 17 compuestos. Su distribución en el equilibrio a 600 K se muestra en la Tabla 9¹⁰. Los productos hidrogenados están constituidos sólo por cinco componentes: 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano y hexano. La concentración de cada uno de ellos se muestra también en la Tabla 9.

¹⁰ A. Farkas (Ed.), *Physical Chemistry of the Hydrocarbons*, Academic Press, New York, Chapter 9, 1950.

Tabla 9. Distribución de isómeros de hexeno en el equilibrio (% mol) a 600 K³.

Isómeros	Distribución	Isómeros Hidrogenados	Distribución
1-hexeno	1.3		
cis-2-hexeno	2.9		
trans-2-hexeno	5.3		
cis-3-hexeno	1.4		
trans-3-hexeno	2.8	Hexano	13.7
2-metilpenteno	11.6		
4-metilpenteno	1.2		
2-metil-2-penteno	13.3		
cis-4-metil-2-penteno	3.2		
trans-4-metil-2-penteno	4.2	2-metilpentano	33.5
3-metilpenteno	1.2		
cis-3-metil-2-penteno	19.4		
trans-3-metil-2-penteno	16.4		
2-etil-buteno	3.7	3-metilpentano	40.7
2,3-dimetil-1-buteno	5.3		
2,3-dimetil-2-buteno	6.7		
3,3-dimetil-1-buteno	0.3	Dimetilbutano	12.3

1.3. REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE POSICIÓN Y cis-trans EN OLEFINAS

1.3.1. Isomerización de dobles enlaces de olefinas en ácidos sólidos

Las reacciones más simples de hidrocarburos alifáticos catalizadas por ácidos son las isomerizaciones de olefinas de posición y cis-trans, durante las cuales el esqueleto del hidrocarburo permanece sin cambios¹¹. En cuanto al mecanismo detallado de esta reacción, se presentan varias sugerencias:

¹¹ D. M. Brouwer, The mechanism of double bond isomerization of olefins on solid acids. Journal of Catalysis 1, 22-31 (1962).

Capítulo 1. Introducción

- a) La adición de un protón a un átomo de carbono adyacente al doble enlace, seguido por el desplazamiento de un ion hidruro o un protón en el ion carbonio y la devolución de un protón al catalizador^{12,13}.
- b) Adición de un protón a un átomo de carbono adyacente al doble enlace y posterior liberación de un protón de un átomo de carbono en β ^{14,15}.
- c) Un “mecanismo de intercambio” en el que los dos procesos mencionados en (b) se producen simultáneamente¹⁶.

Como es probable que el producto de isomerización cis-trans proceda a través de un ion carbonio, los dos primeros mecanismos implicarían que el mismo ion carbonio es un intermedio tanto en isomerización cis-trans como de posición del doble enlace. En el caso de los n-butenos, el segundo mecanismo se puede representar como se muestra en el Esquema 2. Este fue elaborado por Haag y Pines¹⁵, que propusieron que las interconversiones entre el ion carbonio y las olefinas proceden a través de complejos- π intermedios.

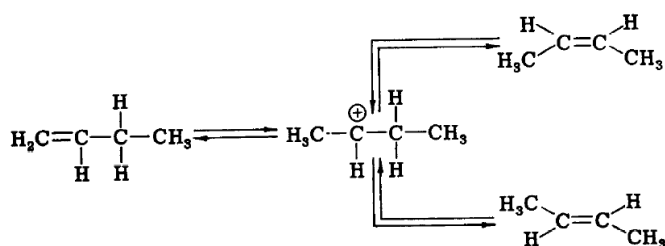
¹² C. L. Thomas, Chemistry of cracking catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 2564 (1949).

¹³ A. G. Oblad, J. U. Messenger, and J. N. Brown, Isomerization on 1- and 2-Pentenes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 1462 (1947).

¹⁴ F. C. Whitmore, Alkylation and Related Processes of Modern Petroleum Practice. *Chemical & Engineering News* 26, 668 (1948).

¹⁵ W. O. Haag, and H. Pines, Alumina: Catalyst and Support. III. The Kinetics and Mechanism of Olefin Isomerization. *Journal of the American Chemical Society* 82, 2488 (1960).

¹⁶ J. Turkevich, and R. K. Smith, Catalytic Isomerization of 1-Butene to 2-Butene. *The Journal of Chemical Physics* 16, 466 (1948).



Esquema 2. Adición de un protón a un átomo de carbono adyacente al doble enlace y posterior liberación de un protón de un átomo de carbono en β¹¹.

Sobre el catalizador ácido, en la isomerización de 1-buteno, se forma predominantemente el isómero cis-2-buteno. Este fenómeno ya fue mencionado por Voge y May¹⁷ en 1946 y también ha sido objeto de investigaciones de Haag y Pines¹⁵, por Lucchesi et al.¹⁸, y por Foster y Cvetanovic¹⁹. Según Haag y Pines, los isómeros cis y trans del 2-buteno se forman simultáneamente del 1-buteno; la formación preferente del isómero cis se explica a continuación, sobre la base de una estabilidad supuestamente superior del complejo con el isómero cis. Lucchesi et al., sin embargo, concluyeron que una reacción directa a partir de 1-buteno a trans-2-buteno no tiene lugar, pero que se forma trans-2-buteno de acuerdo con la secuencia de reacción:



Además de las interconversiones entre 1-hexeno y cis/trans-2-hexeno, que mostraron patrones similares tal como se obtiene con los butenos y pentenos, se estudiaron dos aspectos con los hexenos:

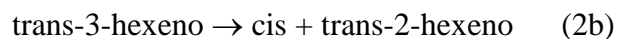
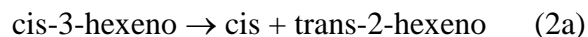
- a) La influencia de la configuración estérica del material de partida en la relación cis / trans de los productos formados en la reacción.

¹⁷ H. H. Voge, and S. C. May, Isomerization Equilibria among the n-Butenes. *Journal of the American Chemical Society* 68, 550 (1946).

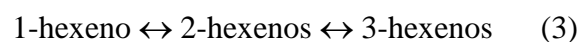
¹⁸ P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, and J. P. Longwell, Stereospecific Isomerization of 1-Butene to 2-Butene over SiO₂-Al₂O₃ Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* 81, 3235 (1959).

¹⁹ N. F. Foster, and R. J. Cvetanovic, Stereoselective Catalytic Isomerization of n-Butenes. *Journal of the American Chemical Society* 82, 4274 (1960).

Capítulo 1. Introducción



- b) El desplazamiento del doble enlace en una distancia mayor a lo largo de la cadena de carbono.



Parece que la relación cis/trans de los productos dependía en gran medida de la configuración del material de partida. La relación cis/trans de los 2-hexenos es 0,9 cuando se forman a partir de 1-hexeno o de trans-3-hexeno y aproximadamente 0,2 cuando se forman a partir de cis-3-hexeno; estos valores, obtenidos a 25-35% de conversión, se pueden comparar a la relación de equilibrio 0.4.

Tras la isomerización de 1-hexeno, los 2-hexenos se formaron inicialmente en un gran exceso sobre los 3-hexenos (Tabla 10). En consecuencia, los 3-hexenos se forman por una reacción consecutiva, tal como se ha indicado en la ecuación (3).

Tabla 10. Relación de 2-hexenos a 3 hexenos formados a partir de la isomerización de 1-hexeno¹¹.

Catalyst	1-Hexene converted, %	(c + t)-2-hexenes/ (c + t)-3-hexenes
Silica-alumina	95 ^a	3
Silica-alumina	88	3
Silica-alumina	79	4
Silica-alumina	78	4
Silica-alumina	75	3
Silica-alumina	59	5
γ -Alumina	47	8
Silicotungstic acid	39	7
Silicotungstic acid	5	11.5

(a) Casi equilibración completa.

En contraste con sílice-alúmina y sílice-magnesia, tanto la actividad como la selectividad de la alúmina con respecto a la isomerización de n-buteno dependían fuertemente del contenido de agua del catalizador. En alúmina rehumedecida, la isomerización de posición del doble enlace fue rápida en comparación con la isomerización cis-trans. Por ejemplo, la relación 1-buteno / trans-2-buteno a bajas conversiones en cis-2-buteno era cercana a la unidad. Cuando la alúmina se calienta previamente en hidrógeno seco a 450°C, las velocidades de ambas reacciones aumentaron. El aumento relativo de la actividad para la isomerización cis-trans, sin embargo, fue cerca de cincuenta veces mayor que para la isomerización de posición del doble enlace. Cuando, el catalizador se secó a 475°C, se favoreció la isomerización cis-trans de modo que la relación 1-buteno/trans-2-buteno fue tan baja como de 0,01 a 0,02. Tras la deshidratación más drástica (a 700°C) se produjo un aumento adicional en la actividad, esta vez especialmente para la isomerización posición del doble enlace. Como resultado, el catalizador muy seco favorece la isomerización de dobles enlaces.

Un cambio similar en la selectividad se produjo cuando se introdujo un flujo continuo de cis-2-buteno sobre la alúmina secada previamente a 475°C. La Figura 5 da la variación con el tiempo de las cantidades de 1-buteno y trans-2-buteno en el efluente. Mientras que la actividad para la isomerización de doble enlace en un primer momento se redujo drásticamente y, posteriormente, después de 20 a 30 minutos se hizo constante, para la isomerización cis-trans disminuyó gradualmente. En este experimento, la alimentación se trató previamente con anhídrido maleico y magnesia anhidra. Cuando se omitió el tratamiento con anhídrido maleico (para la eliminación de trazas de 1,3-butadieno), la disminución de la actividad fue más rápida y la cantidad de trans-2-buteno formado cayó por debajo de la de 1-buteno después de 60 min.

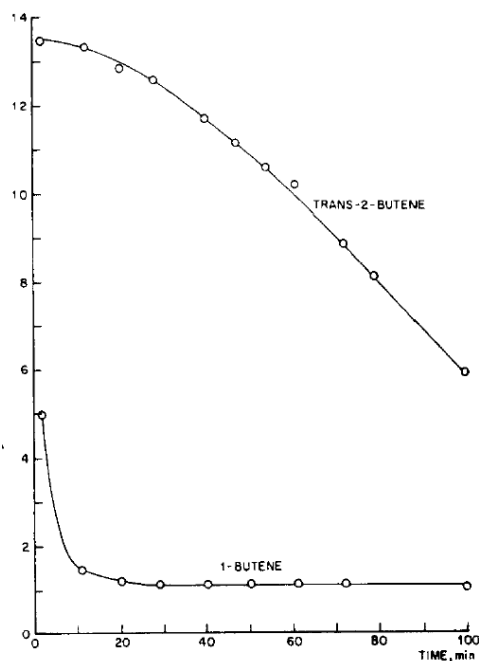


Figura 5. Isomerización de cis-2-buteno sobre alúmina a 150°C. (El eje de ordenadas muestra la concentración de los productos en el efluente, en moles por ciento)¹¹.

Es notable que en estas reacciones estrechamente relacionadas, la isomerización de posición del doble enlace e isomerización cis-trans, la selectividad depende apreciablemente del catalizador. No se esperarían tales diferencias de selectividad sobre la base de un mecanismo en el que ambas reacciones proceden a través del mismo intermedio. Si tomamos la conversión de cis-2-buteno como un ejemplo, no hay ninguna razón obvia por la que la relación de las velocidades a las que 1-buteno y trans-2-buteno se forman, a partir del ion carbonio común, deba variar de catalizador a catalizador. Especialmente el envenenamiento selectivo de alúmina, como se muestra en la Figura 5, indica que la superficie del catalizador debe cumplir con diferentes requisitos para las dos reacciones. Otra característica sobresaliente es que la relación cis/trans de las olefinas formadas en la isomerización del doble enlace parece depender de la configuración del material de partida.

1.3.2. Etapa determinante de la velocidad

La desorción de los productos no constituye el paso determinante de la velocidad en las reacciones de isomerización. Durante la isomerización de 1-hexeno a conversiones bajas, los 2-hexenos se forman en gran exceso en relación con los 3-hexenos (Tabla 10), por lo que la desorción de los 2-hexenos es obviamente más rápida que la isomerización de 2-hexenos adsorbidos a 3-hexenos adsorbidos. Este resultado está de acuerdo con la entropía de activación negativa para la isomerización de los butenos sobre alúmina. En vista de esto, la adsorción de la olefina debe ser la etapa determinante de la velocidad, que debe ser precedida por un equilibrio $\text{olefina}_{\text{gas}} \leftrightarrow \text{olefina}_{\text{ads}}$.

Capítulo 1. Introducción

Según Peri²⁰, en la isomerización del buteno sobre alúmina deuterada, se isomerizan alrededor de 250 moléculas por cada grupo deuteróxido intercambiado. El valor absoluto de la entropía de activación calculada en base a la suposición de que todos los grupos hidroxilo son sitios activos, da 40 eu (entropy units), que es mayor de lo que cabría esperar de valores conocidos de las entropías de condensación y congelación. Esto puede indicar que el número de sitios activos es realmente más bajo que el número de grupos hidroxilo superficiales. Es interesante apuntar que se encontró que el 1-buteno formado en la isomerización de cis-2-buteno sobre sílice deuterada contenía casi exclusivamente especies monodeuteradas.

1.3.3. Formación preferencial de isómeros cis

Este fenómeno se explicó por Hagg y Pines¹⁵ suponiendo que el complejo- π intermedio entre el protón del catalizador y la olefina es más estable para el isómero cis que para el isómero trans. Esta suposición se basa en el hecho de que las olefinas cis dan complejos- π más estables con Ag(I)²¹ y Pt (II)²² que con la olefina trans. Sin embargo, hasta ahora ninguna prueba experimental ha confirmado que los isómeros cis den los complejos π más estables con donadores de protones. De hecho, las medidas preliminares de las

²⁰ J. B. Peri, 2nd International Congress on Catalysis, Paris, July 1960, Paper No. 64.

²¹ F. R. Hepner, K. N. Trueblood, and H. J. Lucas, Coordination of Silver Ion with Unsaturated Compounds. IV. The Butenes. *Journal of the American Chemical Society*. 74, 1333 (1952).

²² J. R. Roy, and M. Orchin, The Relative Stabilities of Isomeric cis- and trans-Olefin Complexes with Platinum (II). *Journal of the American Chemical Society* 81, 310 (1959).

solubilidades de cloruro de hidrógeno en cis y trans-2-buteno a -78°C no revelaron diferencias. Por tanto, esta cuestión merece aún más la atención.

Otra cuestión relacionada es si el doble enlace cambia dando olefinas trans de forma exclusiva a través de sus correspondientes isómeros cis, como han indicado Lucchesi et al.¹⁸, o si también se forman como verdaderos productos primarios. Los isómeros trans, de hecho, pueden formarse como verdaderos productos primarios. Esto se desprende del hecho de que la relación cis / trans de los 2-hexenos formados a partir de cis-3-hexeno es inferior a la relación de equilibrio termodinámico. La formación directa de isómeros trans no es restrictiva para este caso particular. Igualmente la isomerización de trans-2-buteno sobre sílice-alúmina da una mezcla de olefinas con una relación de 1-buteno/cis-2-buteno que excede la relación de equilibrio considerablemente; el cis-2-buteno, por tanto, no puede ser un intermedio esencial en la interconversión de 1-buteno y trans-2-buteno.

1.3.4. Mecanismo de isomerización del doble enlace

El mecanismo de isomerización del doble enlace propuesto por Whitmore¹⁴ y ampliado por Haag y Pines¹⁵ consiste en un ion carbonio que es un intermedio común, tanto en la isomerización de posición del doble enlace como en la isomerización cis-trans (Esquema 2). Este mecanismo no explica ni la selectividad dependiente del catalizador, ni la influencia de la configuración del material de partida en la relación cis / trans de las olefinas formadas.

Hay que tener en cuenta que el ion carbonio intermedio puede tener diversas conformaciones y que la configuración (cis o trans) de la olefina formada estará determinada por la conformación del ion carbonio en el

Capítulo 1. Introducción

momento de la transferencia protónica hacia el catalizador. Además hay que considerar dos posibilidades, esto es, que todas las conformaciones del ion carbonio estén en un equilibrio rápido, como han supuesto Haag y Pines, o que la velocidad de cambio conformacional sea comparable a, o más lenta que, la liberación de protones.

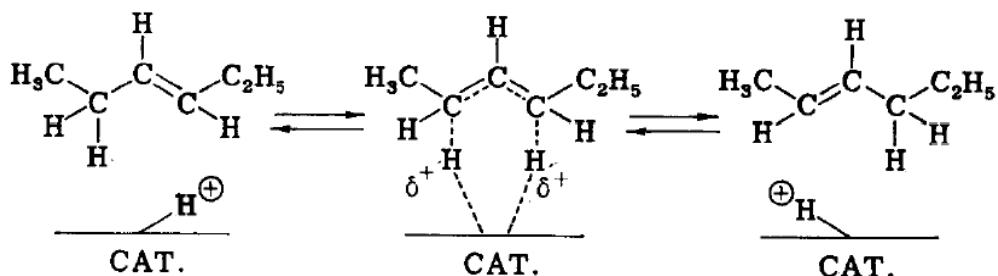
La primera posibilidad puede excluirse sobre la base de dos observaciones. En primer lugar, la relación cis/trans de los 2-hexenos formados a partir de los 3-hexenos depende de la configuración de este último. En segundo lugar, la velocidad relativa de isomerización cis-trans con respecto a las reacciones en las que se produce un cambio de posición del doble enlace es tres veces más alta para el ácido silicotúngstico que para la sílice-alúmina (Tabla 11). Se observan incluso mucho mayores diferencias cuando la γ -alúmina está seca y rehumedecida o tras la desactivación de la γ -alúmina durante los experimentos de flujo (mostrados en la Figura 5). Este cambio de la selectividad tendría que ser explicado por la suposición de que las velocidades relativas de las interconversiones de 1-buteno y el ion carbonio y de 2-butenos y el ion carbonio dependen del catalizador. Sin embargo, no hay razón plausible para tal suposición. La posibilidad de que factores geométricos estén involucrados (α -olefina frente β -olefina) puede ser excluida puesto que el mismo fenómeno se observa con las velocidades relativas de las reacciones de cis-2-penteno \leftrightarrow trans-2-penteno y 2-pentenos \leftrightarrow 3-pentenos.

Tabla 11. Velocidades relativas de las reacciones en las series de n-buteno¹¹.

Reaction	Catalyst	
	Silica-alumina	Silicotungstic acid on Aerosil
1-B → <i>c</i> -2-B	1.00	1.00
1-B → <i>t</i> -2-B	0.88	0.89
<i>c</i> -2-B → 1-B	0.29	0.35
<i>c</i> -2-B → <i>t</i> -2-B	0.29	0.93
<i>t</i> -2-B → 1-B	0.17	0.16
<i>t</i> -2-B → <i>c</i> -2-B	0.19	0.55

La segunda posibilidad, es decir, que el cambio conformacional sea relativamente lento, implicaría que la selectividad del catalizador se deriva de las velocidades relativas de cambio conformacional y de la liberación de protones al catalizador, respectivamente. Esta posibilidad sin embargo también debe desestimarse.

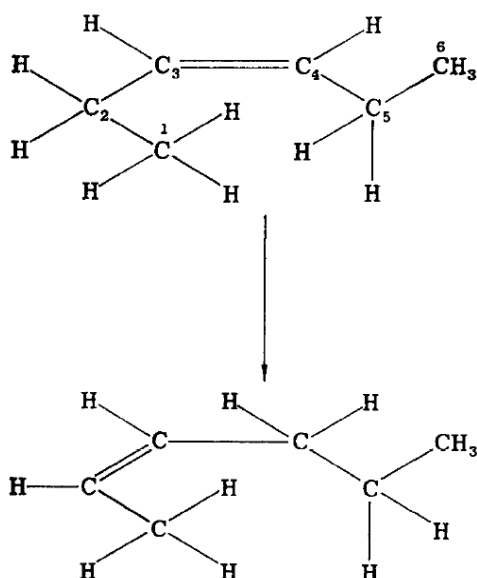
Un mecanismo concertado de isomerización del doble enlace como sugieren Turkevich y Smith¹⁶, que denominan mecanismo de intercambio (“Switch Mechanism”) no sólo puede explicar el fenómeno de la selectividad (cis-trans vs isomerización de dobles enlaces), sino que también da una explicación sencilla para las excepcionalmente bajas relaciones cis/trans de los 2-hexenos formados a partir de cis-3-hexeno. La reacción concertada puede ser representada como se muestra en el Esquema 3. La facilidad con la que se produce la reacción concertada vendrá dada por la capacidad que tiene el catalizador de donar y de aceptar un protón de forma simultánea.



Esquema 3. Mecanismo concertado de isomerización del doble enlace. El catalizador cat-H^+ se encuentra por debajo del plano de los tres átomos de carbono centrales¹¹.

La selectividad del catalizador se deriva de la competencia entre las dos reacciones: una es la transferencia de protones completa para formar un ion carbonio y la otra, la reacción concertada. La primera reacción conduce a isomerización *cis-trans* y, en menor medida, a isomerización de posición del doble enlace, mientras que la segunda da solo migración del doble enlace.

La relación anómala *cis/trans* para los 2-hexenos cuando se forman a partir de *cis*-3-hexeno es el resultado de factores estéricos. En la conversión de 3-hexenos a 2-hexenos, todos los átomos de carbono C_1 - C_5 tienen que estar en un plano durante la etapa crítica de la reacción cuando los enlaces entre C_3 y C_4 y entre C_2 y C_3 tienen un carácter de doble enlace parcial. En el caso de la reacción de *cis*-3-hexeno \rightarrow *cis*-2-hexeno, esto es energéticamente desfavorable debido al impedimento estérico entre los átomos de hidrógeno en C_1 y C_5 :



No se produce tal repulsión en las reacciones de cis-3-hexeno → trans-2-hexeno y trans-3-hexeno → cis o trans-2-hexeno. En este último caso se encuentra la preferencia normal para formación de isómeros cis.

1.4. REACCIONES DE AROMATIZACIÓN Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO CON LA PARTICIPACIÓN DE OLEFINAS

1.4.1. Aromatización de olefinas

La zeolita ZSM-5 es un catalizador ácido sólido bien conocido que ha sido ampliamente utilizado en la mejora de combustibles y la producción de muchos productos petroquímicos, debido a su estructura única, estabilidad

Capítulo 1. Introducción

térmica, acidez y selectividad de forma²³. Muestra una buena actividad en aromatización y en la isomerización de 1-hexeno, que es un componente típico de las olefinas en gasolina FCC²⁴.

Li y colaboradores³⁵ informaron que la presencia de centros ácidos fuertes es favorable para las reacciones de craqueo y de aromatización, y que la cantidad de sitios ácidos de la zeolita ZSM-5 no es el único factor que afecta la aromatización de 1-hexeno, sino que la estructura de poros de la zeolita también influye.

Wang y colaboradores²⁵ investigaron sobre el efecto del tamaño de los cristales de las zeolitas ZSM-5 en la aromatización de gas de petróleo licuado C₄ a baja temperatura. Sus resultados mostraron que el tamaño nanométrico de la zeolita ZSM-5 le confería una mayor resistencia a la desactivación por bloqueo de los poros zeolíticos. La razón de la ventaja del tamaño nanométrico de la zeolita ZSM-5 se atribuye a los canales más cortos, mayor número de bocas de poros y más abundancia de poros intersticiales.

Lukyanov estudió el modelo cinético para la aromatización del eteno y propeno sobre HZSM-5²⁶. Este modelo describía la oligomerización y el craqueo de las olefinas, la formación de dienos por transferencia de hidrógeno, la ciclación de dienos, y la formación de diolefinas cíclicas y compuestos

²³ L. Zhang, H. Liu, X. Li, S. Xie, Y. Wang, W. Xin, S. Liu, L. Xu, Differences between SZM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization. *Fuel processing Technology* 91 (2010) 449-455.

²⁴ Y.N. Li, S.L. Liu, Z.K. Zhang, S.J. Xie, X.X. Zhu, L.Y. Xu, Aromatization and isomerization of 1-hexene over alkali-treated HZSM-5 zeolites: improved reaction stability, *Applied Catalysis A* 338 (2008) 100–113.

²⁵ L. Sun, N. Ye, X.S. Wang, H.C. Guo, Effect of crystal size of ZSM-5 zeolites on the low temperature aromatization of C₄ liquefied petroleum gas, *Chinese Chemical Letters* 8 (2007) 336–341.

²⁶ D.B. Lukyanov, N.S. Gnep, M.R. Guisnet, Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 33 (1994) 223–234.

aromáticos por transferencia de hidrógeno, todos ellos en los centros catalíticos de la zeolita. En la aromatización de 1-hexeno sobre zeolitas ZSM-5 y ZSM-11²³, los compuestos C₇, C₈ y C₉ son los principales componentes en la fracción aromática, mientras que el benceno es menos de un tercio que cualquiera de los componentes anteriores. Esto indica que la deshidrogenación directa y la ciclación pueden no ser la ruta principal de la formación de compuestos aromáticos, aunque el número de carbonos del 1-hexeno es igual al del benceno. Las distribuciones de compuestos aromáticos, indicarían que durante la reacción de aromatización se producen reacciones de ruptura de anillo. El alqueno puede fracturarse primero en pequeñas moléculas de alquenos o dienos, que se pueden volver a juntar dando precursores aromáticos. Los resultados de Isagulians et al.²⁷ indicaron que la aromatización de olefinas o dienos procedía a través de una fragmentación preliminar, seguida por el ensamblaje de los fragmentos a moléculas aromáticas.

Por otra parte, la concentración de aromáticos C₆ (benceno) sobre el catalizador ZSM-5 fue la más baja entre todas las zeolitas, al igual que los compuestos aromáticos C₇ y C₈. Por el contrario, las concentraciones de i-parafinas C₆, C₇ y C₈ sobre el catalizador ZSM-5 fueron las más altas entre todos los catalizadores. Además, la concentración total de compuestos aromáticos cambió con el tamaño de partícula y la cantidad de centros ácidos de las zeolitas de tipo ZSM-11, pero las cantidades obtenidas de compuestos aromáticos del mismo número de átomos de carbono no mostraron diferencias obvias. Un principio similar ocurrió en el caso de i-parafinas.

²⁷ °G. V. Isagulians, K. M. Gitis, D. A. Kondratjev, K. M. Minachev, On the formation of hydrocarbon chain in the aromatization of aliphatic olefins and dienes over highsilica zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis* 18 (1984) 225-232.

1.4.2. Catálisis de transferencia de hidrógeno en platino soportado en zeolitas

Normativas desarrolladas recientemente han llevado a las refinerías a buscar métodos para la reformulación de los combustibles de motor y satisfacer así los requisitos cada vez más estrictos de calidad del aire. Esto incluye la reducción del contenido de olefinas en la gasolina (C_{5+}), manteniendo el índice de octano deseado. El índice de octano se puede mantener mediante la adición de isoparafinas de alto octanaje (alquilato) y otros aditivos mejoradores de octano tales como compuestos oxigenados. La producción de alquilato y compuestos oxigenados requiere la disponibilidad de olefinas más ligeras (C_5).

Se puede reducir el contenido de olefina en el intervalo de la gasolina por saturación con hidrógeno molecular, pero en este caso aumentarían las demandas sobre los suministros de hidrógeno en la refinería que típicamente son limitados. Las olefinas ligeras se pueden producir por craqueo catalítico en condiciones severas, pero este proceso también genera olefinas adicionales en el intervalo de la gasolina y los compuestos aromáticos pueden tener que ser eliminados. Las olefinas ligeras se pueden producir también por deshidrogenación de parafinas y el coproducto, hidrógeno, puede usarse para saturar las olefinas en el intervalo de la gasolina. Sin embargo, la deshidrogenación es altamente endotérmica, y por lo tanto, el equilibrio es limitado y costoso.

Así, en términos muy generales, las regulaciones recientes han colocado dos exigencias opuestas en el refinador. Una de ellas es la necesidad de eliminar el hidrógeno a partir de precursores de hidrocarburos con el fin de generar compuestos oxigenados y alquilatos; la otra es la necesidad de añadir hidrógeno

a los compuestos insaturados presentes en los combustibles. Las tecnologías convencionales tienen las limitaciones mencionadas anteriormente.

Conceptualmente un proceso de transferencia de hidrógeno, en el que el hidrógeno se retira simultáneamente de parafinas ligeras y se añade a olefinas en el intervalo de gasolina, tiene varias ventajas sobre la tecnología convencional. En primer lugar, la transferencia de hidrógeno permitiría llevar a cabo dos pasos, deshidrogenación de parafinas e hidrogenación de olefinas, en una sola operación. Además, la saturación de olefinas indeseadas en el intervalo de los combustibles podría llevarse a cabo sin la necesidad del limitado hidrógeno existente en la refinería. Por último, las olefinas ligeras deseables necesarias como precursores alquilato y oxigenados podrían ser generadas sin las limitaciones termodinámicas asociadas con la tecnología de deshidrogenación convencional. El proceso combinado es casi neutro térmicamente y podría llevarse a cabo a temperaturas significativamente más bajas que la deshidrogenación.

Varios trabajos han sido publicados sobre transferencia de hidrógeno con catálisis ácida en zeolitas y esta área se ha revisado recientemente²⁸. Los catalizadores ácidos pueden exhibir una actividad significativa para la transferencia de hidrógeno, pero la selectividad a productos específicos se reduce por diversos reordenamientos que compiten.

Se ha publicado una serie de trabajos en la literatura abierta y patentes que describen la transferencia de hidrógeno catalizada por metales^{29,30}. Sin

²⁸ N. Y. Chen, and W. O. Haag, *Hydrogen Effects in Catalysis* Dekker, New York. *Chemistry & Industry* 31, 695 (1988).

²⁹ G. Brieger, and T. Nestrück, *Catalytic transfer hydrogenation*. *Chemical Reviews* 74(5), 567 (1974).

Capítulo 1. Introducción

embargo, sólo unos pocos trabajos describen el uso de parafinas como fuente de hidrógeno en la saturación de olefinas^{31,32,33}. En estas referencias, las conversiones son típicamente bajas o están limitadas por las condiciones de temperatura o por las elevadísimas relaciones parafina/olefina. En un estudio se utilizó paladio para catalizar la transferencia de hidrógeno intermolecular en 1-hexeno para formar hexano y hexadieno³¹. Entre el 4 y el 7% de conversión se observó a 200°C en una reacción en un reactor tipo “batch” en 1h usando 100 ml de 1-hexeno y 12 g de catalizador. Curiosamente cuando se añadieron parafinas C₁₄ y C₁₇ a la alimentación de 1-hexeno, no se observó transferencia de hidrógeno desde la parafina añadida al hexeno, mientras que la transferencia inter-olefina continuó como si la parafina añadida estuviera ausente. El estudio concluyó que la fuerte adsorción de la olefina impidió la adsorción de la parafina y su participación en una transferencia de hidrógeno cruzada.

No se han realizado estudios detallados de la catálisis de la transferencia de hidrógeno entre olefinas y parafinas en metales soportados sobre zeolitas. Sin embargo, se han observado zeolitas en las que el platino es especialmente activo para la activación del enlace carbono-hidrógeno, en comparación con el platino soportado en soportes no ácidos. La influencia de la faujasita en el platino y las propiedades catalíticas del paladio han sido revisadas³⁴. Della Betta³⁵ ha observado una alta actividad del platino en zeolita CaY para la

³⁰ R. A. W. Johnstone, and A. H. Wilby, Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chemical Reviews* 85(2), 129 (1985).

³¹ M. M. Bhasinin “Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972” (H. Hightower, Ed.), p. 783. North Holland, Amsterdam (1973).

³² J. A. Rigney, and C. L. Aldridge, U.S. Patent 3,321,545 (1967).

³³ C. D. Chang, S. D. Hellring, and R. F. Striebel, U.S. Patent 5,227,552 (1993).

³⁴ P. Gallezot, The State of Catalytic Properties of Platinum or Palladium in Faujasite-type Zeolites. *Catalysis Reviews-Science Engineering* 20(1), 121 (1979).

³⁵ R. A. Della Betta, and M. Boudart, “Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972” (H. Hightower, Ed.), p. 1329. North Holland, Amsterdam, 1973.

hidrogenólisis y la isomerización de neopentano. Sachtler y col.³⁶ han propuesto un aducto platino-protón para explicar una mayor actividad del metal en reacciones de isomerización de metilciclopentano sobre platino zeolita Y.

Debido a que la activación de la parafina parece ser la etapa limitante de la velocidad en las reacciones de transferencia de parafinas y que los metales soportados sobre zeolitas parecen poseer una actividad excepcional para la activación de parafinas, un estudio más sistemático justificó la transferencia de hidrógeno catalizado por metales soportados en zeolitas. Este estudio examinó el efecto de las propiedades del catalizador y de la composición de la alimentación en la catálisis de transferencia de hidrógeno entre parafinas y olefinas para una serie de catalizadores de platino soportado en zeolitas.

Varios catalizadores de platino, preparados sobre una variedad de soportes zeolíticos, se evaluaron en su actividad y selectividad para la transferencia de hidrógeno en la saturación de propileno usando n-butano como fuente de hidrógeno según el Esquema 4. Es concebible que esta reacción pueda ser catalizada por metal o función ácida.



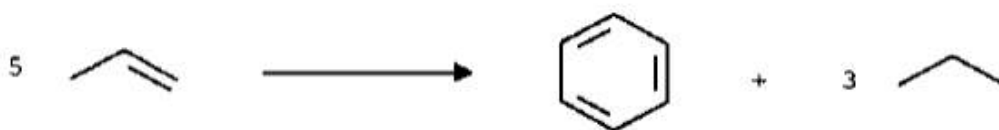
Esquema 4. Transferencia de hidrógeno³⁷.

La reacción deseada, la transferencia de hidrógeno entre una olefina y una parafina, se traducirá en una relación en el producto propano/buteno. Sin embargo, debido a que tanto centros ácidos como metales están presentes en

³⁶ W. M. H. Sachtler and X. Bai, Methylcyclopentane conversion catalysis by zeolite encaged palladium clusters and palladium proton adducts. *Journal of Catalysis*. 129, 121 (1991).

³⁷ R. J. Pellet, Hydrogen Transfer Catalysis by Platinum on Zeolites. *Journal of Catalysis* 177, 40-52 (1998).

todos los catalizadores de metales soportados en zeolita, también son posibles otros caminos de reacción. Estas reacciones incluyen la transferencia de hidrógeno entre olefinas para formar parafinas y aromáticos.



Esquema 5. Transferencia de hidrógeno para la obtención de aromáticos³⁷.



Esquema 6. Transferencia de hidrógeno para la obtención de olefinas³⁷.

Además los ácidos pueden promover el craqueo de las parafinas y las olefinas a productos más ligeros, mientras que el platino puede catalizar la deshidrogenación directa de parafinas. Todas estas reacciones competitivas producen una relación significativamente diferente de propano a buteno.

Una relación propano/buteno cerca de 1.0 sugiere que la poca conversión que ha ocurrido es a través de la transferencia de hidrógeno según la reacción del Esquema 4, con poca contribución de la vía catalizada por ácido, tal como los Esquemas 5 y 6. Además, en este caso, hay que señalar que la producción de compuestos de craqueo y oligómeros es cercana a cero, como se esperaría para un catalizador de platino de baja acidez.

Por comparación, el platino soportado en zeolita ZSM-5 con un alto contenido de aluminio muestra un comportamiento notablemente diferente. La

conversión de propileno es casi completa, 90%. La producción de compuestos de craqueo (etano y etileno) es alta y la relación de productos propano/buteno es 38.3. La fracción C₃ es rica en propano y se produce sólo una pequeña cantidad de butenos. Estos productos de distribución podrían ser compatibles con la transferencia de hidrógeno en catálisis ácida, como se ve en el Esquema 5, pero no se observan productos aromáticos. Alternativamente, el alto rendimiento de propano podría resultar del craqueo de butano sobre centros ácidos fuertes. De nuevo, la actividad de craqueo se indica por la presencia de C₂ y productos ligeros. La distribución de productos no es compatible con una simple transferencia de hidrógeno de parafina a olefina.

La reducción en el contenido de aluminio en la zeolita ZSM-5 o la sustitución parcial de boro por el aluminio en la estructura de la zeolita ZSM-5 da lugar a una reducción en la conversión de propileno (alrededor del 85%) y menos craqueo a productos más ligeros; no obstante, ambos catalizadores exhiben una relación propano/buteno significativamente mayor de 1.0, valor esperado para una transferencia de hidrógeno de parafina a olefina. Parecería que mientras la actividad debida a la acidez se reduce, las principales vías para la conversión de estos dos compuestos son similares a la de la zeolita ZSM-5 de alto contenido de aluminio catalizadas por ácido y la producción de propano es en gran parte debida a reacciones catalizadas por ácido no selectivas.

1.5. REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN DE ESQUELETO DE OLEFINAS

La reducción del contenido en azufre y olefinas en gasolinas puede ser una de las mejores maneras de mejorar las emisiones de los automóviles. Los componentes de la gasolina en una refinería varían de un caso a otro. Ciertos tratamientos posteriores son convenientes para lograr una reducción de azufre y olefina en la gasolina. Sin embargo, la reducción de la olefina dará lugar a una pérdida de octanaje. En este sentido, la isomerización de esqueleto puede ser una reacción alternativa para actualizar la refinería y las corrientes de alimentación en petroquímica. Especialmente, la isomerización de 1-buteno a isobuteno ha sido objeto de muchas investigaciones^{38,39,40,41,42}, porque el isobuteno es el alqueno utilizado para la síntesis de metil tertbutil éter (MTBE). Entre los alquenos superiores, los n-pentenos son una materia prima interesante. La isomerización de esqueleto de los n-pentenos a isopentenos es un tema de creciente interés, debido a la demanda de isoolefinas para la síntesis de teramil metil éter (TAME) y para las reacciones de alquilación^{43,44,45,46,47}.

³⁸ B. de Ménorval, P. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, n-Butene skeletal isomerization over HFER zeolites: Influence of Si/Al ratio and of carbonaceous deposits. *Applied Catalysis A: Gen.* 304 (2006) 1–13.

³⁹ S.-H. Lee, C.-H. Shin, S. B. Hong, Investigation into the origin of the remarkable catalytic performance of aged H-ferrierite for the skeletal isomerization of 1-butene to isobutene. *Journal of Catalysis.* 223 (2004) 200–211.

⁴⁰ Gy. Onyestya'k, J. Valyon, G. Pa'1-Borbe'ly, L.V.C. Rees, *Applied Surface Science* 196 (2002) 401–407.

⁴¹ V. Nieminen, N. Kumar, T. Heikkilä, E. Laine, J. Villegas, T. Salmi, D.Yu. Murzin, Isomerization of 1-butene over SAPO-11 catalysts synthesized by varying synthesis time and silica sources. *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 227–234

⁴² S.-M. Yang, J.-Y. Lin, D.-H. Guo, S.-G. Liaw, 1-Butene isomerization over aluminophosphate molecular sieves and zeolites. *Applied Catalysis A: General* 181 (1999) 113–122

⁴³ J. Walendziewski, B. Pniak, Skeletal isomerization of 1-pentene. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 58 (1996) 359–365.

Diversos estudios experimentales sobre la isomerización de esqueleto de olefinas indican que esta reacción se desarrolla a través de los mecanismos monomolecular o bimolecular (dimerización-craqueo). La isomerización de esqueleto monomolecular se encontró que era más frecuente^{48,49,50,51}. De hecho, n-penteno e hidrocarburos superiores pueden isomerizarse en zeolitas a través de una ruta monomolecular, que incluye un intermedio alcoxi y un anillo de ciclopropano^{52,53}. Pueden ocurrir otras reacciones secundarias como dimerización-oligomerización, craqueo, transferencia de hidrógeno, formación de coque, etc. Es generalmente aceptado que la fuerza ácida requerida para estas reacciones decrece en el siguiente orden: craqueo ~ oligomerización > isomerización de esqueleto >> isomerización posición del doble enlace⁵⁴. De acuerdo con esto, los centros ácidos de fortaleza moderada serán más selectivos hacia la isomerización de esqueleto.

⁴⁴ S.M. Yang, S.Y. Liu, in: Von Ballmoos, et al. (Eds.), Proceedings from the 9th International Zeolite Conference, vol.1, Butterworth-Heinemann, (1993), pp. 623–630.

⁴⁵ T. Maurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, Thermodynamic and kinetic Reaction Regimes in the Isomerization of 1-Pentene over ZSM-5 Catalysts. *Journal of Catalysis* 187 (1999) 202–208.

⁴⁶ M.R. Apelian, I. Rahmim, A.S. Fung, A. Huss, Jr., US Patent 5,321,194, 1994.

⁴⁷ J. Guo, X.-W. Cheng, W.-Z. Zhou, Y.-C. Long, Studies on crystallography, stability, acidity and skeletal isomerization of C₅ olefins of THF-FER zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 79 (2005) 319–328.

⁴⁸ J. Cejka, B. Wichterlova', P. Sarv, Extent of monomolecular and bimolecular mechanism in n-butene skeletal isomerization to isobutene over molecular sieves. *Applied Catalysis A: General* 179 (1999) 217–222.

⁴⁹ M. Kangas, J. Villegas, N. Kumar, T. Salmi, D.Yu. Murzin, F. Sandelin, E. Harlin, Mechanism of the skeletal isomerization of linear butenes over ferrierite: analysis of side reactions. *Catalysis Today* 100 (2005) 363–366.

⁵⁰ P. Ivanov, H. Papp, In situ FT-IR study on the reaction path of skeletal isomerization of n-butene over different zeolites. *Applied Surface Science* 179 (2001) 234–239.

⁵¹ B. de Ménorval, P. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal. *Journal of Catalysis* 230 (2005) 38–51.

⁵² V.B. Kazansky, Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons. *Catalysis Today* 51 (1999) 419–434.

⁵³ T. Demuth, X. Rozanska, L. Benco, J. Hafner, R.A. van Santen, H. Toulhoat, Catalytic isomerization of 2-pentene in H-ZSM-22-A DFT investigation. *Journal of Catalysis* 214 (2003) 68–77.

⁵⁴ M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, Isomerization of 1-pentene over SAPO, CoAPO (AEL, AFI) molecular sieves and HZSM-5. *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 397–405.

Entre los factores que pueden controlar la isomerización de esqueleto de alquenos se encuentran la topología de poro del catalizador, la fortaleza de los centros ácidos, su densidad y su localización. A menudo se considera que la estructura de poro juega un papel más importante que la acidez. Las zeolitas más adecuadas son las que poseen aberturas de poro con anillos de 10 miembros, esto es, con diámetro de poro entre 4 y 6 Å^{55,56,57}. Sin embargo, Seo y col.⁵⁸ han comprobado que hay una alta selectividad a isobuteno con materiales mesoporosos tipo MCM-41 que contienen protones y un metal. Por otra parte, Trombetta y col.⁵⁹ investigaron la actividad catalítica de sílice-alúmina amorfa, y las zeolitas HZSM-5 y H-ferrierita (FER) en la isomerización de esqueleto de 1-buteno. La acidez superficial de tipo Brønsted se correlacionó muy bien con la actividad catalítica en la isomerización de 1-buteno. La selectividad a isobuteno casi siguió una tendencia inversa, a excepción de la FER. En consecuencia, se puede considerar que la relación entre la acidez y la topología de los poros del catalizador con la actividad y la selectividad no es clara y es cuestión de debate.

En la isomerización de esqueleto del 1-penteno sobre un catalizador ácido normalmente ocurre craqueo directo de penteno, dimerización (y oligomerización) seguida de craqueo, transferencia de hidruro y deposición de

⁵⁵ K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek, 1-Pentene isomerization over FER and BEA. *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 205–212.

⁵⁶ K. Föttinger, G. Kinger, H. Vinek, 1-Pentene isomerization over Zeolites Studied by in situ IR Spectroscopy. *Catalysis Letters* 85 (2003) 117–122.

⁵⁷ J. Houzvicka, S. Hansildaar, V. Ponec, The Shape Selectivity in the Skeletal Isomerisation of n-Butene to Isobutene. *Journal of Catalysis* 167 (1997) 273–278.

⁵⁸ G. Seo, N.-H. Kim, Y.-H. Lee, J.-H. Kim, Skeletal isomerization of 1-butene over mesoporous materials. *Catalysis Letters* 57 (1999) 209–215.

⁵⁹ M. Trombetta, G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guerico, R. Catani, R.J. Willey, FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis : III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO₂-Al₂O₃ System. *Journal of Catalysis* 179 (1998) 581–596.

coque. Se establece generalmente que los pentenos lineales actúan como reactantes mientras que los isómeros de penteno ramificados aparecen como productos primarios^{54,60}. Los principales productos fueron isopentenos; sólo se obtuvieron pequeñas fracciones de pentano, isopentano y productos C₁-C₄.

En general, las reacciones de olefinas sobre catalizadores ácidos sólidos pueden dar lugar a la formación de polímeros y productos de craqueo con altas cantidades de hidrocarburos parafínicos^{61,62}. Los principales productos de las reacciones de las olefinas inferiores por encima de 100°C son isobutano y 2-metilbutano, cualquiera que sea la olefina de partida.

Las curvas de selectividad indican que a 200 y 280°C las parafinas formadas son productos secundarios estables, excepto el isobutano que es un producto primario a la temperatura más alta. Una diferencia importante entre las reacciones de 1-hexeno sobre ZSM-5 y HY es la cantidad de parafinas de bajo peso molecular formadas, siendo más abundantes en la zeolita HY. A 200°C la selectividad inicial de las reacciones de transferencia de hidrógeno sobre ZSM-5 es cero, e incluso a 280°C todavía es significativamente menor que en HY. Al 50% de conversión de 1-hexeno y 200°C, los productos de transferencia de hidrógeno con seis o menos átomos de carbono son aproximadamente 40 veces más abundantes en HY, en comparación con ZSM-5. Los compuestos de mayor peso molecular (C₇-C₁₂) producidos en ZSM-5 se componen casi en su totalidad

⁶⁰ F. Sandelin, T. Salmi, D.Yu. Murzin, An integrated dynamic model for reaction kinetics and catalyst deactivation in fixed bed reactors: skeletal isomerization of 1-pentene over ferrierite. *Chemical Engineers Science* 61 (2006) 1157– 1166.

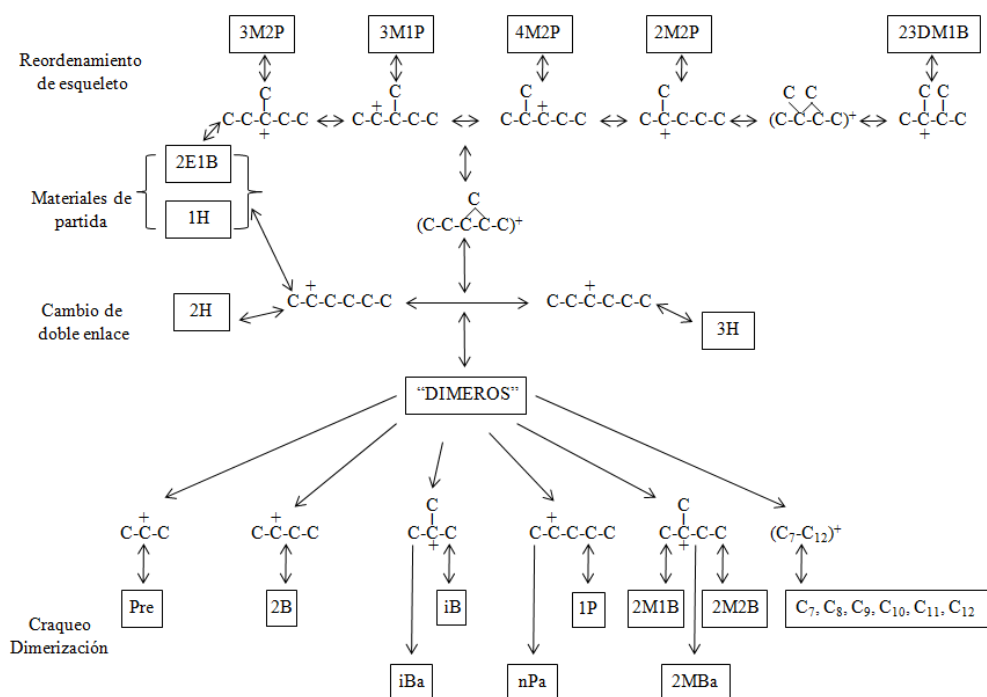
⁶¹ B. E. Langmer, Reactions of olefins on zeolites: The change of the product distribution with time on stream in the reaction of 1-butene on calcined Y-NaNH₄. *Journal of Catalysis* 65, 416 (1980).

⁶² A. P. Bolton, and T. J. Weeks, Dimerization and cracking of [4-¹³C]but-1-ene with deaminated ammonium exchanged type Y zeolite. *Transactions of the Faraday Society* 70, 1676 (1974).

de olefinas, mientras que las especies dominantes formadas en HY a 200°C en el intervalo de C₉-C₁₂ eran parafinas⁸.

El origen de hidrocarburos saturados es probablemente el craqueo de especies poliméricas sobre la superficie del catalizador. Iones carbenio formados de esta manera pueden o bien perder un protón para formar un alqueno, o producir una molécula de parafina saturada por transferencia de hidrógeno. De hecho, el coque residual sobre ZSM-5 parece proceder de olefinas adsorbidas. En contraste, los estudios de isomerización de 1-hexeno sobre zeolita HY han demostrado que la polimerización, ciclación y deshidrogenación ocurren para producir un coque con un sustancial carácter aromático. Como no se detecta como producto gas hidrógeno con zeolita ZSM-5, la fuente de hidrógeno requerida para formar parafinas recae en el coque o en sus precursores. Aunque la transferencia de hidrógeno a partir de especies de coque o pre-coque a los alquenos daría lugar a moléculas de mayor estabilidad (parafinas, y las estructuras aromáticas con su energía estabilización por resonancia asociada), la tasa de formación de parafina dependerá de la disponibilidad de donantes de hidrógeno adecuados en la superficie, que a su vez puede depender de la ciclación y aromatización de las especies poliméricas. Así, la ausencia de parafinas producidas en ZSM-5 es probablemente debida a la dificultad en la formación de estructuras cíclicas que conducen a los compuestos aromáticos, debido a las restricciones impuestas por las dimensiones de poro en esta zeolita.

Un análisis detallado de los productos en la isomerización de 1-hexeno sobre zeolita ZSM-5 ha permitido proponer el esquema de reacción mostrado en el Esquema 7. Existe una variación entre los productos observados en ZSM-5 y los de un estudio anterior sobre HY, y puede atribuirse en su totalidad a las diferencias en la estructura de poro de estas zeolitas.



Esquema 7. Esquema de reacción para la isomerización de 1-hexeno⁶³. 1H (1-hexeno), 2H (2-hexeno), 3H (3-hexeno), 3M1P (3-metil-1-penteno), 3M2P (3-metil-2-penteno), 2M2P (2-metil-2-penteno), 23DM1B (2,3-dimetil-1-buteno), 2E1B (2-etil-1-buteno), Pre (propileno), 2B (2-buteno), iB (isobuteno), iBa (isobutano), nPa (n-pentano), 1P (1-penteno), 2M1B (2-metil-1-buteno), 2MBa (2-metilbutano), 2M2B (2-metil-2-buteno).

Los principales productos, cis-2-hexeno, trans-2-hexeno, y (cis + trans)-3-hexeno se forman por isomerización de posición del doble enlace en ambos catalizadores. La relación de cis-2-hexeno a trans-2-hexeno está más cerca del valor de equilibrio en ZSM-5 a la observada en HY, en todos los niveles de conversión de 1-hexeno. Esto puede ser debido a las limitaciones espaciales impuestas a los centros activos en la estructura de ZSM-5 y las restricciones

⁶³ J. Abbot, A. Corma, B. W. Wojciechowski, The Catalytic Isomerization of 1-Hexene on H-ZSM-5 Zeolite: The Effects of a Shape Selective Catalyst. Journal of Catalysis 92, 398-408 (1985).

Capítulo 1. Introducción

más severas para la consecución del equilibrio y de las especies atrapadas en la estructura de los poros.

Se encontró que la relación de la velocidad inicial de la desprotonación con la de desplazamiento de hidrógeno en el ion carbonio hexilo disminuye con la temperatura y a 200°C es mayor que en HY.

Todos los productos de reorganización de la cadena del 1-hexeno se encontraron que eran secundarios. Al 50% de conversión de 1-hexeno, la velocidad relativa de isomerización de posición del doble enlace al reordenamiento del esqueleto en ZSM-5 a 200°C fue significativamente mayor que en HY. La disminución de la tendencia del reordenamiento del esqueleto y las bajas cantidades de 2,3-dimetil-1-buteno observadas, se atribuyeron a limitaciones estéricas en ZSM-5.

La contribución de los productos de craqueo y de polimerización a 200°C y 50% de conversión de 1-hexeno se compone principalmente de alquenos y es significativamente menor que la que se encuentra en HY. La polimerización se limita en ZSM-5 a la formación de dímeros y no se detectaron moléculas aromáticas en contraste con los productos en HY.

Se observó que el coque es un producto primario y su formación disminuyó con la temperatura a todos los niveles de conversión 1-hexeno. Diferentes análisis de la relación C/H indicaron que principalmente las olefinas están presentes en el coque en ZSM-5. El tamaño de los poros en ZSM-5 probablemente inhibe la ciclación y deshidrogenación para formar las estructuras aromáticas extendidas que se cree que se forman en zeolitas de poro grande tales como HY.

La falta de formación de parafinas sobre ZSM-5 puede estar relacionada con la deficiencia de especies cíclicas donantes de hidrógeno producidas en la estructura de la zeolita ZSM-5 debido a las limitaciones espaciales.

El doble enlace de las olefinas se puede isomerizar a través de un mecanismo iónico que pueden presentar tanto catalizadores ácidos como básicos^{64,65}, y como la selectividad del producto depende del catalizador, se pueden proponer varios esquemas de reacción. En el caso de catalizadores ácidos, las diferencias se pueden relacionar con la acidez del catalizador, o con las limitaciones geométricas durante la formación de complejos intermedios en la superficie⁶⁵. La zeolita ZSM-5 presenta características únicas en reacciones en las que intervienen iones carbenio^{66,67,68,69,70}. La propiedad conocida como selectividad de forma se ha observado en la catálisis sobre ZSM-5 para diversas reacciones, incluyendo la isomerización de xileno⁶⁶, la alquilación aromática⁶⁷, la síntesis de hidrocarburos a partir de alcoholes^{68,69}, y el craqueo de los hidrocarburos^{67,70}.

La selectividad a alquenos con menos de seis átomos de carbono a 200°C sobre ZSM-5 es muy pequeña. No se encontró metano, etano, o etileno en los productos, por lo que parece poco probable que alquenos C₄ o C₅ se

⁶⁴ H. Pines, "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions," Chaps. I and II. Academic Press, New York, 1981.

⁶⁵ J. E. Germain, "Catalytic Conversion of Hydrocarbons," Chapter IV, Academic Press, New York/London, 1969.

⁶⁶ D. H. Olson, and W. O. Haag, U.S. Patent 4,159,282, (1979).

⁶⁷ N. Y. Chen, and W. E. Garwood, Some catalytic properties of ZSM-5, a new shape selective zeolite. *Journal of Catalysis* 52, 453 (1978).

⁶⁸ C. D. Chang, and A. J. Silvestri, The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* 47, 249(1977).

⁶⁹ P. Dejaifve, A. Auroux, P. C. Gravelle, J. C. Vedrine, Z. Gabelica and E. G. Derouane, Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenita zeolites: A comparative study of the formation and stability of coke deposits. *Journal of Catalysis* 70, 123 (1981).

⁷⁰ W. W. Kaeding, C. Chu, L. B. Young, S. A. Butter, Shape selective reactions with zeolite catalysts: II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-Xylene. *Journal of Catalysis* 69, 392 (1981).

Capítulo 1. Introducción

puedan formar directamente de un ion carbenio C_6 , siendo en consecuencia probable un mecanismo de polimerización-craqueo⁷¹.

Casi todos los compuestos identificados con siete o más átomos de carbono eran olefinas, tanto de cadena lineal como ramificada. Parece probable que la mayor parte de las olefinas se hayan formado como resultado de la adición de una molécula de hexeno a un ion carbenio hexilo para formar un dímero, seguido por craqueo. Esto explicaría la presencia de especies olefínicas C_3 - C_9 y C_{12} . Las olefinas C_{10} y C_{11} se pueden formar mediante la adición de olefinas C_4 y C_5 a los iones carbenio hexilo.

Los productos de la reacción del 1-hexeno contienen compuestos C_3 , C_4 , C_5 , C_6 y C_{6+} , sin metano y etano³. La formación de C_4 , C_5 y C_{6+} indica que durante la reacción ocurren reacciones de dimerización y craqueo secuenciales. Hay dos factores necesarios para que ocurra la reacción de dimerización y craqueo. El primero es que el espacio en los poros de los tamices debe ser lo suficientemente grande como para llevarse a cabo la reacción. La segunda es que el catalizador debe tener una fuerza ácida suficiente.

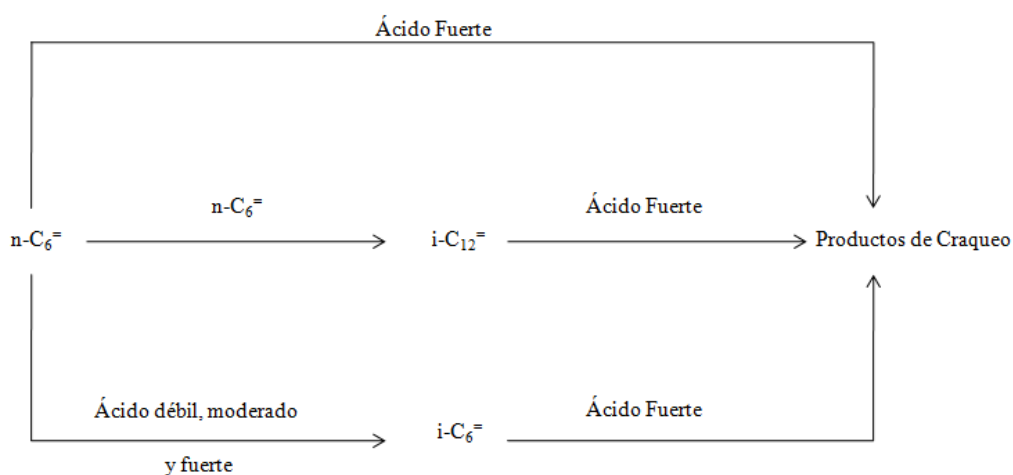
El rendimiento en los productos de craqueo y el rendimiento en los productos C_{6+} pueden ser controlados por la fortaleza de los centros ácidos y por la estructura del sistema poroso; Xu⁷² y col. han llegado a observaciones similares.

Es bien conocido que los centros ácidos fuertes son inestables debido a la deposición de coque. Se ha examinado la distribución de centros ácidos en zeolitas usadas (SAPO-11, Y, Beta, ZSM-5-x siendo x: relación atómica Si/Al,

⁷¹ A. N. Ko. and B. W. Wojciechowski, Catalytic isomerization of 1-hexene on hy zeolite. *International Journal of Chemical Kinetics* 15, 1249 (1983).

⁷² W.-Q. Xu, Y.-G. Yin, S.L. Suib, et al., Coke formation and its effects on shape selective adsorptive and catalytic properties of Ferrierite. *The Journal. Physical Chemistry* 99 (1995) 758.

Beta-EDTA-x siendo x: cantidad de EDTA añadida por gramo (g) de Beta) y se ha encontrado que sólo los centros ácidos débiles y moderados sobreviven. Así, se puede concluir que la isomerización de esqueleto de 1-hexeno solo necesita centros ácidos débiles o moderados. La relación entre la distribución de productos y la fuerza ácida se explica en el Esquema 8.



Esquema 8. Relación entre fortaleza ácida y distribución de productos³.

CAPÍTULO 2.
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN
(ARTÍCULO 1)

**CHAPTER 2. TRANSFORMATION OF α -OLEFINS OVER Pt-M (M =
Re, Sn, Ge) SUPPORTED CHLORINATED ALUMINA**

Abstract	88
Keywords	88
1. Introduction	89
2. Experimental.....	92
3. Results and discussion.....	94
3.1. Characterization of the catalysts	94
3.2. Transformation of 1-pentene	96
3.3. Transformation of 1-hexene	108
4. Conclusions	112
Acknowledgements.....	113
References	114

**Transformation of α -olefins over Pt-M (M= Re, Sn, Ge)
supported chlorinated alumina**

Inés Coletto,^a Rafael Roldán,^b César Jiménez-Sanchidrián,^a Juan P. Gómez,^b Francisco J. Romero-Salguero,^{a,*}

^a *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nnal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain*

^b *Centro de Tecnología Repsol-YPF, Ctra. Nnal. V, km 18, 28931 Móstoles (Madrid), Spain*

* Corresponding author. Tel.: +34 957212065; Fax: +34 957212066; E-mail: qo2rosaf@uco.es

Published in *Fuel* 86 (2007) 1000-1007.

Abstract

Three bimetallic catalysts, consisting of platinum and a second metal supported on chlorinated alumina, i.e. Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, and Pt-Ge/Al₂O₃, have been used in the transformation of two α -olefins, 1-pentene and 1-hexene. Their conversion to internal and branched olefins is highly interesting for their use in reformulated gasolines and as intermediate chemicals. The catalysts characterization has been accomplished by different techniques, such as elemental and XRD analysis, N₂ adsorption, TPD of ammonia and hydrogen chemisorption. Among the three catalysts, Pt-Sn/Al₂O₃ showed the highest hydrogenation activity, whereas Pt-Ge/Al₂O₃ was the less active towards the hydrogenation of the olefins, according to their H₂ adsorption abilities. The bimetallic catalysts were compared to the monometallic one (Pt/Al₂O₃), as well as to the support. The catalyst and reaction conditions significantly influenced the products distribution. Hydrogenation was dominant at low temperatures (up to 350-400 °C) while skeletal isomerization and double bond shift prevailed at higher temperatures.

Keywords: Bimetallic supported-metal catalysts; Isomerization of olefins; Hydrogenation of olefins

1. Introduction

The requirements to meet clean fuels while maintaining their octane in unleaded gasolines (introduced in USA in the early 1970s) has pushed refining companies to produce reformulated fuels with suitable components. However, most of them present important environmental concerns [1]. Thus, the allowed content of aromatic compounds in gasoline is 25% vol and that of benzene 1% vol. On the other hand, the level of oxygen-containing compounds has been restricted to 2.7% oxygen by weight. In fact, California has already banned MTBE from gasoline [2] One especially suitable component for gasoline is alkylate but, nevertheless, meeting the increasing demand for alkylate entails boosting its production with current technology, which uses strong mineral acids (HF and H₂SO₄). Isomerate is a good alternative since branched paraffins have higher octane than the corresponding linear ones and so these processes have been extensively studied [3-7].

In the last years, the more stringent environmental regulations have also limited the utilization of olefins in gasoline blending because they lead to deposit and gum formation and also increase the gasoline vapour pressure and emissions of ozone forming hydrocarbons. Currently, the olefin content in gasoline is limited to 18 vol% and it may be even more restricted in the future. However, the olefin content (particularly, C₅⁼ and C₆⁼) in most of FCC

naphthas is higher than 40 vol%, with *n*-olefins being more than 30% of them. As a consequence, different industrial processes have recently attracted a great interest for raising the value of C₅ and C₆ olefins. Thus, isomerized olefins may be hydroformylated to produce branched aliphatic alcohols [8]. Also, they may be used to alkylate aromatic hydrocarbons [9]. Particularly, isobutylene and isoamylene are useful for the synthesis of MTBE, ETBE and TAME, which are well known as gasoline octane boosters [10].

High octane low sulfur fuels can be obtained through skeletal isomerization of feed olefins and hydrotreating [11]. MTBE could be replaced by branched heavy olefins in high-octane unleaded gasolines, without impairing the quality of the exhaust gases [12]. Isoolefins produced by isomerization could also be dimerized to give environmentally preferred gasoline components [13].

On the other hand, several isomerized olefins are intermediate materials for the fine chemical industry. For example, 2-methyl-2-butene is useful for producing pinacolone, perfumes, flavors and fragrances (e.g., synthetic musks), antioxidants (e.g., 4-*tert*-amylphenol), etc. Also, it is used as a monomer for the preparation of resins [14].

The skeletal isomerizations of olefins are known to proceed by using a number of catalysts such as different zeolites [13, 15-20] and molybdenum oxides [21], among others.

The double bond isomerization of alkenes is typically catalyzed by a variety of homogeneous and heterogeneous catalysts [22]. Some practical examples are the Sumitomo process for the production of 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, which is catalyzed by a solid base [23], and the isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts [24].

According to the previous discussions and from a practical point of view, it would be clearly advantageous to isomerize terminal and linear olefins to internal and branched olefins, especially multisubstituted olefins, which are much more interesting for their direct use for blending in reformulated gasolines, due to their higher octane, and as reactants in subsequent reactions (hydrogenation, etherification, alkylation, hydroformylation, metathesis, polymerization, etc.) leading to products of increased value as components of fuels or fine and intermediate chemicals.

Olefins can undergo several transformations upon contacting a catalyst. Among them, hydrogenation, cracking, oligomerization, cyclization, double bond shift and skeletal isomerizations are the main reactions. The selectivity for these processes will depend on the catalysts and reaction conditions. In this work, the transformations of two α -olefins (1-pentene and 1-hexene) are studied on three Pt-M (M= Re, Sn, Ge) supported chlorinated aluminas, which are well-known stable catalysts typically employed for naphtha reforming, as well as on the monometallic catalyst and the support for comparison.

2. Experimental

The catalysts used in this work are typical bimetallic reforming catalysts, consisting of platinum and a second metal supported on chlorinated alumina, i.e., Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, and Pt-Ge/Al₂O₃. They were prepared by the incipient wetness method, according to well-established procedures [25-26]. Thus, the γ -Al₂O₃ support (provided by Repsol-YPF) was coimpregnated at room temperature with hydrochloric solutions of the corresponding salts, i.e. H₂PtCl₆·6H₂O, SnCl₄·5H₂O, GeCl₄ and NH₄ReO₄, at appropriate concentration and volume to give the desired metal and Cl loadings. The impregnated samples were dried at 120 °C and then usually calcined in the reactor at 500 °C for 1 h under constant oxygen flow (20 mL min⁻¹), subsequently flushed with nitrogen for 10 min and finally reduced under hydrogen (20 mL min⁻¹) at the same temperature for 1 h. The catalysts were characterized by different techniques. Chemical elemental analyses were measured by atomic absorption spectroscopy. X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens D 5000 diffractometer using CuK α radiation. Nitrogen adsorption isotherms were recorded on a Micromeritics ASAP 2000 analyzer. The specific surface area of each solid was determined using the BET method and the pore size distribution by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method. The acid properties of the catalysts were determined by temperature-programmed desorption of ammonia

from 100 to 800 °C (at a heating rate of 10 °C min⁻¹) in an AutoChem-2910 equipment with a thermal conductivity detector. Previously, all samples were degassed under flowing helium at 450 °C for 1 h. The amount of ammonia chemisorbed at acid sites of different strengths was determined by deconvolution of the corresponding desorption curves. The metallic properties were determined by H₂ chemisorption at 35 °C in an ASAP 2000 system. Once reduced, all samples were degassed at 400 °C and 10⁻⁶ mbar for 4 h. The metal active surfaces were determined from the adsorption isotherms in the range of 0-30 torr, considering a surface area of 8 Å² per Pt atom. Metal dispersions were calculated by assuming an H/Pt=1 stoichiometry.

The catalytic tests were performed in a fixed-bed continuous flow reactor (10 mm i.d.) connected by a thermostated pipe to a gas chromatograph (Fisons 8000; capillary column: methyl silicone 100 m × 0.25 mm i.d. fused silica; oven program: 60-115 °C at 2 °C min⁻¹). Unfortunately, *n*-hexane and *trans*-3-hexene could not be discriminated under these conditions. The reaction temperatures ranged from 200 to 550 °C. All reactions were conducted at atmospheric pressure.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

The XRD patterns (not shown) for the supported samples were identical, and coincident with that of a typical γ -Al₂O₃, revealing no modification of the support structure by the introduction of the metals. Physicochemical data for all catalysts are given in Table 1. As shown, the contents on platinum, the second metal and chlorine were quite similar for all catalysts. The specific surface area decreased in the order Pt-Re/Al₂O₃ ~ Pt/Al₂O₃ > Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃ > Pt-Sn/Al₂O₃, and the pore volume of the catalysts was between 0.4 and 0.6 ml g⁻¹. However, the platinum dispersion and metal active surface of the catalysts decreased in the following order: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃ > Pt/Al₂O₃. Therefore, the introduction of the second metal increased the dispersion of platinum on the catalyst surface.

Table 1. Composition and physicochemical properties of the catalysts.

Catalyst	Pt content (% wt.)	2 nd metal content (% wt.)	Cl content (% wt.)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (mL g ⁻¹)	Pore diameter (Å)	Metal dispersion (%)	Metal active surface (m ² g _{Pt} ⁻¹)
Pt-Re/Al ₂ O ₃	0.30	0.35	1.13	262	0.46	70	23	56
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	0.33	0.40	1.09	164	0.74	181	33	81
Pt-Ge/Al ₂ O ₃	0.32	0.37	1.25	183	0.53	116	17	41
Pt/Al ₂ O ₃	0.31	-	1.83	260	0.40	42	13	32
Al ₂ O ₃	-	-	0.84	215	0.60	86	-	-

As expected, the acidities of the catalysts were roughly similar (Table 2). The ammonia TPD curves exhibited three peaks centered at around 150, 280 and 620 °C, thus suggesting the presence of weak, medium and strong acid sites, respectively. Medium and strong acid sites are predominant in all cases, as expected by the incorporation of chloride which increases the acidity of the alumina due to its inductive effect.

Table 2. Ammonia chemisorbed at acid sites of different strengths.

Catalyst	Acidity (μmol _{NH3} g ⁻¹)			Medium to strong acid sites ratio
	Weak	Medium	Strong	
Pt-Re/Al ₂ O ₃	57	182	260	0.70
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	42	162	197	0.82
Pt-Ge/Al ₂ O ₃	68	202	193	1.05
Pt/Al ₂ O ₃	86	141	261	0.54
Al ₂ O ₃	71	212	298	0.71

3.2. Transformation of 1-pentene

As can be seen from Table 3, the three bimetallic catalysts were active for the transformation of 1-pentene at least from 200 °C. At low temperature, i. e. 200 °C, the main reaction was the hydrogenation of the alkene to *n*-pentane, particularly for the catalysts Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃. The catalyst Pt-Ge/Al₂O₃ was significantly less active toward the hydrogenation reaction and so its overall conversion was the lowest at 200 °C. However, the presence of 2-pentenes indicated that the double bond isomerization also occurred at 200 °C, although these compounds were hardly observed for Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ due to their higher hydrogenating activities. This fact could be explained by the lowest H₂ adsorption's ability of Pt-Ge/Al₂O₃ in relation to the other catalysts, whose metal active surfaces are higher. Almost no skeletal isomerization occurs at this temperature.

Table 3. Product distribution in the transformation of 1-pentene (H₂ flow, 60 mL min⁻¹; 1-pentene flow, 7.32 g h⁻¹; HSV, 36.6 h⁻¹).

Compound	Pt-Re/Al ₂ O ₃			Pt-Sn/Al ₂ O ₃			Pt-Ge/Al ₂ O ₃		
	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C
Cracking (C ₁ -C ₄)	-	-	2.0	-	0.1	1.3	0.4	0.5	1.2
Methyl-1-butene	-	-	2.3	-	-	1.4	-	-	2.6
Pentane	0.6	4.2	0.7	0.6	1.1	3.0	0.2	0.5	2.6
Pentene	0.1	0.6	7.3	-	0.1	7.2	46.0	31.1	6.4
Methyl-1-butene	-	0.5	13.5	-	-	8.2	-	-	15.4
Pentane	98.5	87.4	4.1	99.0	97.8	21.2	30.2	32.0	3.6
<i>cis</i> -2-pentene	0.7	3.6	24.5	0.4	0.6	24.4	15.7	24.1	21.5
2-pentene	0.2	1.5	12.5	0.1	0.2	12.4	7.5	11.8	11.0
Methyl-2-butene	-	2.1	32.2	-	0.1	19.8	-	-	35.5
1-pentene	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
1-pentene	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-
Others	-	-	0.6	-	-	0.9	-	-	0.2
Pentenes	0.0	2.6	48.0	0.0	0.1	29.4	0.0	0.0	53.5
Other skeletal isomers	0.6	6.8	48.7	0.6	1.2	32.4	0.2	0.5	56.1
Pentenes	0.9	5.1	37.0	0.5	0.8	36.8	23.2	35.9	32.5

At 350 °C, Pt-Sn/Al₂O₃ clearly manifested its higher selectivity towards hydrogenation, in agreement with its higher dispersion, and in consequence *n*-pentane was the major compound. At this temperature, the total conversion increased for the catalyst Pt-Ge/Al₂O₃, though the hydrogenated products were formed in similar amounts. Furthermore, double bond isomerization was favoured at the expense of hydrogenation. Pt-Re/Al₂O₃ produced small amounts of skeletal and double bond isomers. The catalyst Pt-Ge/Al₂O₃ showed a lower dispersion than the corresponding Pt-Sn and Pt-Re catalysts, and so at this temperature it mainly yielded products by acidity controlled processes.

At a higher temperature (500 °C), skeletal isomerization of pentenes became the main process for Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Ge/Al₂O₃, whose yields to branched olefins were around 50%. As expected, the catalyst Pt-Sn/Al₂O₃ still had an important hydrogenation activity at this temperature, which was very low with the other two bimetallic samples. The main products with all the catalysts were branched olefins and 2-pentenes (*cis* + *trans*), as well as *n*-pentane for Pt-Sn/Al₂O₃. The yield to branched olefins followed the order: 2-methyl-2-butene > 2-methyl-1-butene > 3-methyl-1-butene. The ratio among the three branched isomers was clearly governed by the stability of each alkene, which is related to the increased substitution on the double bond. According to the products distribution, where C₆ and C₇ olefins are absent, the formation of

all isoalkenes could be mainly explained according to a classical unimolecular isomerization mechanism (Figure 1) via protonated cyclopropane intermediates [27-29]. Ab initio quantum chemical calculations indicated that adsorbed carbenium ion active intermediates are not the really existing highly reactive species but the transition states of the corresponding elementary steps [30]. The real stable intermediates are covalently bonded alkoxides. As can be seen in Figure 1, 2-methyl-2-butene is directly formed from 1-pentene but also it could be produced via hydride shift from 3-methyl-1-butene and 2-methyl-1-butene. Concerning the double bond isomerization, it should be remarked that the *trans*- to *cis*-2-pentene ratio approached to 2. Obviously, the formation of the *trans* isomer was favoured because of its higher stability.

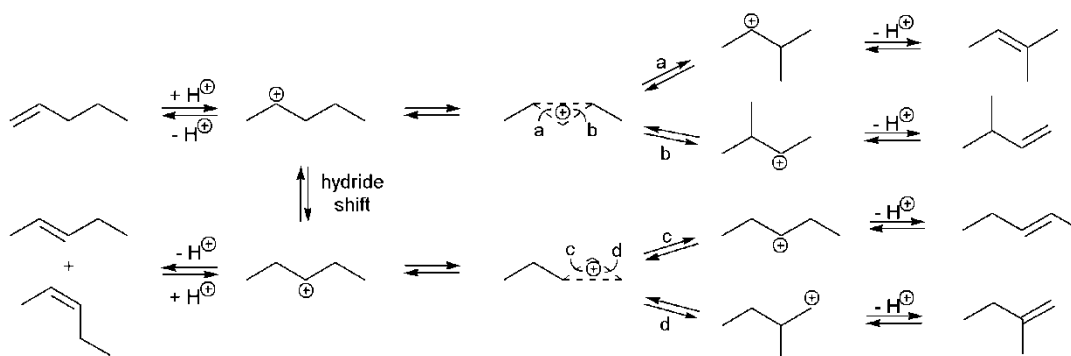


Figure. 1. Unimolecular isomerization mechanism for the transformation of 1-pentene.

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

Under the reaction conditions described above, it should be emphasized that all catalysts exhibited a very low cracking activity (less than 2%) even at the highest temperatures.

The bimetallic catalysts have been compared to the monometallic one as well as to the support (Table 4). The activity of the chlorinated alumina, Al_2O_3 , confirmed that the double bond shift occurs at low temperature (200 °C). At 350 °C, together with the 2-pentenes, some branched olefins were observed, which became the main products at 500 °C. Paraffins were not observed among the reaction products due to the absence of any hydrogenating (metal) site in the catalyst. This clearly evidences that the double bond shift and the skeletal isomerization of the olefin are both acid-catalyzed reactions. The monometallic catalyst $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ showed the same general trends as those for the bimetallic samples. However, its hydrogenation activity was lower than that for the catalysts $\text{Pt-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and as a consequence it yielded a considerable amount of 2-pentenes.

Table 4. Product distribution in the transformation of 1-pentene (H_2 flow, 60 mL min⁻¹; 1-pentene flow, 7.32 g h⁻¹; WHSV, 36.6 h⁻¹).

Compound	Al ₂ O ₃			Pt/Al ₂ O ₃		
	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C
cracking (C ₁ -C ₄)	-	-	1.0	-	-	1.5
3-methyl-1-butene	-	-	2.7	-	-	1.9
isopentane	-	-	-	1.4	4.5	2.9
1-pentene	88.2	17.5	9.2	1.9	8.2	10.1
2-methyl-1-butene	-	1.5	15.5	-	1.0	10.0
<i>n</i> -pentane	-	-	-	84.2	54.8	8.8
<i>trans</i> -2-pentene	6.4	50.8	25.9	8.7	18.8	28.0
<i>cis</i> -2-pentene	5.3	25.5	13.7	3.7	9.2	14.9
2-methyl-2-butene	-	4.7	32.0	-	3.3	20.7
others	-	-	-	-	-	1.4
Isopentenes	0.0	6.2	50.2	0.0	4.3	32.6
Total skeletal isomers	0.0	6.2	50.2	1.4	8.8	35.5
2-Pentenes	11.7	76.3	39.6	12.4	28.0	42.9

The competence among different reactions, i.e. hydrogenation, double bond shift, skeletal isomerization and cracking, makes difficult to relate the catalytic activity and selectivity for the different catalysts to their surface properties. However, some general conclusions can be withdrawn. As mentioned above, the hydrogenating ability is related to the metal active surface area, at least for the bimetallic samples. Nevertheless, this relationship fails when comparing Pt/Al₂O₃ to Pt-Ge/Al₂O₃ since the former showed a higher hydrogenation activity but smaller metal surface than the latter. This could indicate an important role of electronic and geometrical factors in the reaction due to the formation of different alloys between platinum and the second metal. On the other hand, the skeletal isomerization can be roughly related to the

medium to strong acid sites ratio of the catalysts (Table 2). Catalyst Pt-Sn/Al₂O₃ did not follow this trend due to its high hydrogenation activity even at 500 °C, yielding *n*-pentane which is much more difficult to isomerize than 1-pentene. The beneficial influence of the acid sites of medium strength in the hydroisomerization of *n*-paraffins has been previously recognised [6].

Rastogi et al. [31] observed that up to a 10% olefin content in naphtha the increase in potential gum content is slow. Among the various types of olefins present, cyclic olefins and diolefins are very active gum formers. As shown in Tables 3 and 4, the amounts of these compounds among the reaction products were negligible.

Internal and branched olefins are advantageous to 1-pentene for gasoline blends because they both have a higher octane and a lower vapor pressure (Table 5). Alternatively, they could be also hydrogenated to isopentane which possesses a higher octane than *n*-pentane. This could be accomplished with the catalysts studied at low temperature (e.g., 200 °C), particularly Pt-Sn/Al₂O₃. Moreover, as seen previously, the most abundant branched olefin in the product composition, 2-methyl-2-butene, is very interesting as an intermediate chemical.

Table 5. Some properties of selected C₅ and C₆ hydrocarbons

Hydrocarbon	RON	MON	Boiling point (°C)	RVP (psi)
<i>n</i> -pentane	62	61	36.1	15.6
Isopentane	93.5	89.5	27.8	20.4
1-pentene	90.9	77.1	30	19.11
2-pentene	98	80	36.4 (<i>trans</i>) 36.9 (<i>cis</i>)	15.48 15.14
2-methyl-1-butene	102.5	81.9	31.2	18.45
2-methyl-2-butene	97.3	84.7	38.6	14.23
<i>n</i> -hexane	27.9	30.0	68.7	4.96
2-methylpentane	73.9	74.9	60.3	6.77
3-methylpentane	75.0	76.0	63.3	6.10
1-hexene	76.4	63.4	63.5	6.29
2-hexenes	92.7	80.8	67.9-68.9	5.06-5.45
3-hexenes	94	80.1	66.8-67.2	5.78-5.67
methyl-1-pentenes	95-96	79-81	54.0-62.0	8.2-8.6
methyl-2-pentenes	96-98	80-83	56.0-70.0	4.4-4.8-6.2
dimethylbutenes	97-112	80-93.5	41.4-73.3	7.5-4.2-13.3

In all the catalysts, the stationary conversions were obtained after ca. 2 h, the yields to the different products being virtually constant with time on stream, as can be seen in Figure 2 at two reaction temperatures under different conditions. Although some hydrogenating sites and the strongest acid sites seemed to be slightly deactivated in virtue of the initial decrease in the yields to paraffins and cracking, respectively, with the consequent increase in the yields to 2-pentenes and branched olefins, afterwards the formation of all products remained unaltered during the course of the reaction. Precisely, the hydrogen flow was used to minimize carbon deposits on the catalyst. As hydrocracking reactions were negligible, hydrogen consumption would be typically very low [2].

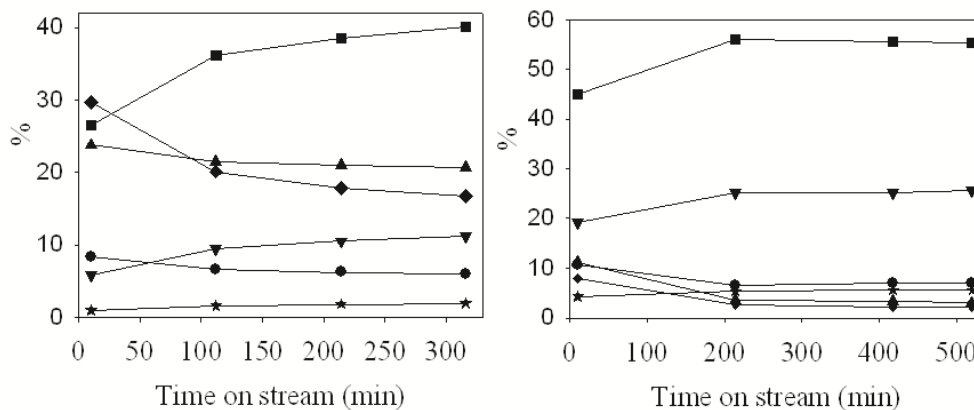


Figure. 2. Influence of time on stream on the product distribution in the transformation of 1-pentene on catalysts Pt-Re/Al₂O₃ under two different reaction conditions: 400 °C, WHSV= 36.6 h⁻¹, hydrogen flow-rate= 40 ml min⁻¹ (left); and 550 °C, WHSV= 10.0 h⁻¹, hydrogen flow-rate= 40 ml min⁻¹ (right). Symbols correspond to: 1-pentene (☆), n-pentane (▲), cis- and trans-2-pentene (▼), isopentane (◆), branched olefins (■) and cracking (●).

As the space velocity (WHSV) decreased, the selectivity to cracked products and paraffins markedly increased (Table 6). Especially noteworthy was the high hydrogenating activity at 450 °C over Pt-Re/Al₂O₃ at low WHSV. The significant amount of isopentane at this temperature (ca. 27%) might come from the hydrogenation of the monobranched olefins (see also Fig. 3). Under these conditions, all intermediate olefins were allowed to be hydrogenated over

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

the metallic sites. The decrease in the hydrogen to olefin ratio seems to have very slightly influenced the process, mainly decreasing the selectivity to paraffins. Otherwise, increasing the H₂/olefin ratio should have diminished cracking and favoured isomerization [1].

Table 6. Product distribution (%wt.) in the transformation of 1-pentene over catalyst Pt-Re/Al₂O₃ at different temperatures, WHSV and H₂/olefin ratio.

H ₂ /olefin mole ratio	5.6		1.5		3.7
	5.0		36.6		10.0
WHSV (h ⁻¹)	450	550	450	550	550
Temperature (°C)					
Compound					
cracking (C ₁ -C ₄)	8.5	11.7	1.3	1.7	6.9
3-methyl-1-butene	-	2.7	1.6	2.5	3.3
isopentane	27.1	4.7	0.4	0.3	2.1
1-pentene	0.1	4.5	7.3	6.1	5.6
2-methyl-1-butene	0.3	14.9	10.6	15.3	17.3
<i>n</i> -pentane	60.5	6.8	5.1	1.2	3.0
<i>trans</i> -2-pentene	0.5	13.2	27.7	21.0	17.0
<i>cis</i> -2-pentene	0.3	6.6	13.7	10.7	8.6
2-methyl-2-butene	0.7	29.9	27.2	36.2	34.7
cyclopentene	-	0.7	0.1	0.1	-
cyclopentane	1.7	0.5	0.1	0.2	-
2-methylpentane	-	-	0.2	0.2	-
1-hexene	-	-	0.5	0.5	-
<i>n</i> -hexane	-	-	0.8	0.5	-
<i>trans</i> -2-hexene	-	-	0.7	0.5	-
2-methyl-2-pentene	-	-	0.8	0.8	-
<i>cis</i> -3-methyl-2-pentene	-	-	0.4	0.4	-
<i>cis</i> -2-hexene	-	-	0.3	0.2	-
3-methyl-2-pentene	-	-	0.8	0.7	-
2,3-dimethyl-2-butene	-	-	0.1	0.2	-
benzene	0.2	0.7	-	-	-
toluene	-	1.5			
others	-	-	0.2	0.4	1.5
Isopentenes	1.0	47.5	39.4	54.0	55.3
Total skeletal isomers	28.1	52.2	39.8	54.3	57.4
2-Pentenes	0.8	19.8	41.4	31.7	25.6

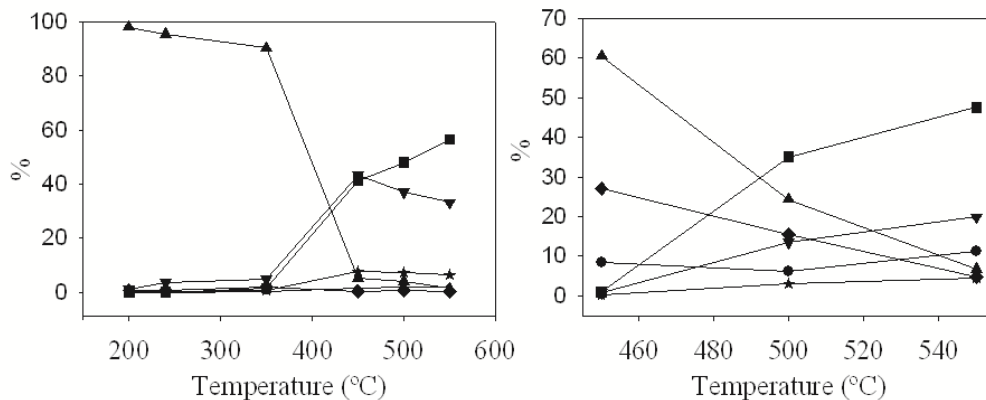


Figure 3. Influence of the temperature on the transformation of 1-pentene on catalysts Pt-Re/Al₂O₃ at a H₂ flow of 60 ml min⁻¹ under the following conditions: WHSV= 36.6 h⁻¹ and H₂/olefin ratio= 1.5 (left); WHSV= 5.0 h⁻¹ and H₂/olefin ratio= 5.6 (right). See Fig. 2 for symbols.

Temperature exerts a critical effect on the process, as seen previously in Tables 3 and 4. At low temperatures (below 350 °C), the hydrogenation of olefins was the main reaction (Figure 3 left). The influence of this parameter above 450 °C is depicted in Figure 3. Higher temperatures favoured skeletal isomerization of olefins at the expense of their hydrogenation (WHSV= 5.0 h⁻¹) or double bond shift isomerization (WHSV= 36.6 h⁻¹). However, cracking practically remained unaltered.

For comparison, Table 7 shows some results when using N₂ as carrier gas. At low reaction temperatures, the main reaction was the double bond isomerization of the olefin to 2-pentenes. These results confirmed those

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

obtained under H₂ and indicate that this isomerization occurs at low temperatures. Also, they confirm that double bond isomerization is an acid-catalyzed reaction and therefore the involvement of half-hydrogenated or hydrogenated states has not to be proposed [32]. Skeletal isomerization was only significant at higher temperatures. As expected, the yield to branched olefins was lower than that for the reaction carried out under H₂ [1], and correspondingly the cracking was also lower.

Table 7. Product composition (% wt.) in the transformation of 1-pentene on catalysts Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ under N₂ flow (60 ml min⁻¹) at different temperatures. Olefin feed, 7.32 g h⁻¹; WHSV, 36.6 h⁻¹.

Temperature (°C)	Pt-Re/Al ₂ O ₃		Pt-Sn/Al ₂ O ₃		
	200	350	200	350	500
Overall conversion	31.0	82.4	24.6	78.1	87.1
Compound					
cracking (C ₁ -C ₄)	-	-	-	-	0.3
3-methy-1-butene	-	0.2	-	0.1	1.1
isopentane	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1-pentene	68.9	17.6	75.4	21.9	12.9
2-methyl-1-butene	0.1	0.4	0.1	0.2	6.2
<i>n</i> -pentane	0.2	0.1	0.1	0.5	0.1
<i>trans</i> -2-pentene	16.7	49.2	14.8	42.3	40.9
<i>cis</i> -2-pentene	11.4	28.7	8.9	31.9	21.2
2-methyl-2-butene	0.4	1.2	0.3	0.7	14.6
others	2.2	2.3	0.1	2.2	2.4
Isopentenes	0.5	1.8	0.4	1.0	21.9
Total skeletal isomers	0.6	1.9	0.5	1.1	22.0
2-Pentenenes	28.1	77.9	23.7	74.2	62.1

3.3. Transformation of 1-hexene

Table 8 shows the catalytic activity over the three bimetallic catalysts in the transformation of 1-hexene. Under the conditions studied, catalysts Pt-Sn/Al₂O₃ and Pt-Ge/Al₂O₃ were particularly selective towards double bond isomerization. A comparison of the product distribution for both catalysts revealed that Pt-Sn/Al₂O₃ provided a higher yield to alkanes than Pt-Ge/Al₂O₃. On the other hand, Pt-Ge/Al₂O₃ was more active towards 2- and 3-hexenes. Both catalysts led to a low cracking (<1.2%). Catalyst Pt-Re/Al₂O₃ exhibited a special reactivity towards branched olefins (36.2%), whose yields followed the order: 2-methyl-2-pentene \approx *trans*-3-methyl-2-pentene > *cis*-3-methyl-2-pentene > 2,3-dimethyl-2-butene > 3-methyl-1-pentene. This sequence reflected not only the stability of each alkene but also the progress of the reaction. As a consequence the proportion of terminal olefins was very small but also that of the dibranched olefins. 2,3-Dimethyl-2-butene needs to be produced through two consecutive reactions and also its subsequent scission to cracked products is easier. In addition, several alkanes and cyclic compounds were present in the reaction mixture. This catalyst gave a slightly higher amount of cracked compounds but yielded a smaller amount of high molecular weight compounds. These compounds are supposed to be olefinic and aromatic compounds produced by oligomerization of smaller olefins. Under the same conditions, *n*-hexane was practically unconverted (even at 550 °C).

Table 8. Product distribution in the transformation of 1-hexene at 500 °C.

Catalyst	Pt-Re/Al ₂ O ₃		Pt-Sn/Al ₂ O ₃		Pt-Ge/Al ₂ O ₃
WHSV (h ⁻¹)	18.3	18.3	36.6	18.3	18.3
H ₂ /olefin ratio	2.4	1.2	1.2	3.7	3.7
Compound					
cracking (C ₁ -C ₄)	0.9	2.8	1.0	1.1	1.0
1-pentene	-	-	0.05	-	-
2-methyl-1-butene	-	0.1	-	-	-
<i>trans</i> -2-pentene	-	0.2	0.06	-	-
<i>cis</i> -2-pentene	0.1	0.2	0.04	-	-
2-methyl-2-butene	0.1	0.3	0.02	-	-
cyclopentene	0.7	1.2	0.1	0.2	0.2
3-methyl-1-pentene	1.1	1.6	0.3	0.3	0.4
cyclopentane	1.6	3.0	0.1	0.3	0.3
2-methylpentane	2.4	4.6	0.4	1.3	0.9
3-methylpentane	-	0.1	0.06	0.8	0.1
1-hexene	11.8	11.8	15.5	6.7	9.9
<i>n</i> -hexane/ <i>trans</i> -3-hexene	13.6	9.5	17.8	35.5	22.0
<i>trans</i> -2-hexene	31.3	17.9	36.8	23.1	35.4
2-methyl-2-pentene	5.7	12.9	0.6	2.1	2.2
<i>cis</i> -3-methyl-2-pentene	4.4	6.4	0.9	1.9	1.9
<i>cis</i> -2-hexene	15.1	8.2	18.4	10.9	16.4
3-methyl- <i>trans</i> -2-pentene	7.1	12.2	2.4	3.6	4.0
2,3-dimethyl-2-butene	1.7	3.1	0.2	0.8	0.5
1-methyl-1-cyclopentene	-	0.1	0.1	0.2	0.1
benzene	-	0.1	-	-	0.6
toluene	-	-	-	0.1	-
<i>m</i> -xylene	-	-	-	0.4	-
<i>o</i> -xylene	-	-	-	0.1	-
others	1.6	3.3	5.0	10.3	3.9
Isohexanes	2.4	4.7	0.5	2.1	1.0
Isohexenes	20	36.2	4.4	8.7	9.0
Total skeletal isomers	22.4	40.9	4.9	10.8	10.0
2-Hexenes	46.4	26.1	55.2	34	51.8

The reaction products possess a higher octane than the initial olefin (1-hexene), as deduced from Table 5. Especially interesting for blending are the different methyl-2-pentene isomers, which were the most abundant branched olefins after the reaction. The subsequent hydrogenation of the reaction mixture

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

would increase their octane number, giving rise predominantly to monobranched paraffins. The whole hydrogenation of the reaction mixture obtained with catalyst Pt-Re/Al₂O₃ (Table 8) would result in 17.5% and 20.3% of 2-methylpentane (2-MC5) and 3-methylpentane (3-MC5), respectively, where the 2-MC5/3-MC5 ratio would be 0.86.

The influence of the reaction temperature in the product composition is depicted in Fig 4. The yields to cracked compounds and branched alkanes were quite low between 450 and 550 °C, although they slightly increased with temperature. The hydrogenation abruptly decreased as the temperature increased. The skeletal isomerization of olefins increased with the reduction in the activity towards the hydrogenation (Fig. 4 right) or the double bond shift reactions (Fig. 4 left), depending on the reaction conditions. As observed, the composition of isohexenes for both curves approached to similar values. However, an increased H₂/olefin ratio gave rise to a slightly lower cracking. In the same way as it occurs in the 1-pentene reaction, these results manifest that, at higher temperatures, acidity demanding reactions become more important. According to the results obtained with the three catalysts, which possess similar acidities, the temperature required for each reaction followed the order: cracking > skeletal isomerization > double bond isomerization > hydrogenation. This order corresponds with the acidity level that would be required for

comparing reactions at the same temperature. At lower temperatures, hydrogenation, which does not require acidity, is a faster reaction and yields paraffins before they can react through the isomerization or cracking mechanisms. In fact, the hydrogenation was one of the main reactions at 450 °C, whereas at higher temperatures (550 °C) the largest selectivity was towards the skeletal isomerization and the double bond shift reaction.

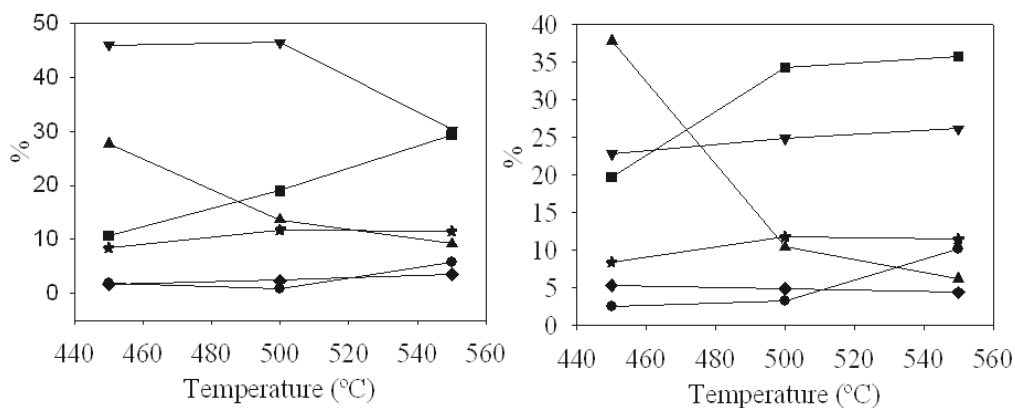


Figure 4. Influence of the temperature on the transformation of 1-hexene on catalysts Pt-Re/Al₂O₃ at H₂/olefin ratios of 2.4 (left) and 1.2 (right). Reaction conditions: H₂ flow, 40 ml min⁻¹; WHSV, 18.3 h⁻¹. Symbols corresponds to: 1-hexene (★), n-hexane and trans-3-hexene (▲), cis- and trans-2-hexene (▼), 2- and 3-methylpentane (◆), branched olefins (■) and cracking (●).

4. Conclusions

Olefins from FCC naphtha, particularly α -olefins, can be transformed by bimetallic catalysts consisting of Pt and a second metal (Re, Sn or Ge) supported on γ -Al₂O₃ into different compounds such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins, the selectivity being significantly dependent on the catalyst and reaction conditions. The hydrogenation activity of the three catalysts decreases in the following order: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃, in agreement with their metal active surface areas. At low temperature (< 350 °C), 1-pentene is almost completely hydrogenated over catalysts Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃, whereas in catalyst Pt-Ge/Al₂O₃ the composition in 2-pentenes can be still significant. At the highest reaction temperatures (> 450 °C), all the catalysts predominantly give branched olefins and 2-pentenes. Thus, the yield to internal olefins in the isomerization of 1-pentene was about 40% at temperatures ranging from 450 to 500 °C. The yield to branched olefins (up to ca. 55%) followed the order: 2-methyl-2-butene > 2-methyl-1-butene > 3-methyl-1-butene, as the stability of each alkene, and they seem to be produced through a classical unimolecular isomerization mechanism. The comparison of these catalysts with the chlorinated alumina support evidenced that the double bond shift and the skeletal isomerization of the olefin are both acid-catalyzed reactions. Also, the results obtained with

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

Pt/Al₂O₃ showed that its hydrogenation activity was lower than that for the catalysts Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ and as a consequence it yielded a considerable amount of 2-pentenes. On the other hand, as the space velocity decreased, the selectivity to cracked products and paraffins markedly increased. In the transformation of 1-hexene, the hydrogenation sharply decreases with temperature. At higher temperatures (500-550 °C), double bond and skeletal isomerizations predominated (up to ca. 66% under the reaction conditions studied). Among the branched olefins, the methyl-2-pentenes isomers were the most abundant.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge funding of this research by Ministerio de Educación y Ciencia (Project MAT2006-04847), Junta de Andalucía (research group FQM-346) and Repsol-YPF.

References

- [1] Jiménez C, Romero FJ, Gómez JP. *Recent Res Devel Pure Applied Chem* 2001;5:1-21.
- [2] Weyda H, Köhler E. *Catal Today* 2003;81:51-5.
- [3] Chica A, Corma A. *J Catal* 1999;187:167-76.
- [4] van Donk S, Broersma A, Gijzeman OLJ, van Bokhoven JA, Bitter JH, de Jong KP. *J Catal* 2001;294:272-80.
- [5] Aramendía MA, Borau V, Jiménez C, Marinas JM, Romero FJ, Urbano FJ, *J Catal* 2002;209:413-6.
- [6] Jiménez C, Romero FJ, Roldán R, Marinas JM, Gómez JP, *Appl Catal A: Gen* 2003;249:175-85.
- [7] Gopal S, Smirniotis PG. *J Catal* 2004;225:278-87.
- [8] Ayoub PM, Dirkzwager H, Murray BD, Sumrow SC. *PCT Int Appl WO2005037753*; 2005.
- [9] Ayoub PM, Dirkzwager H, Murray BD, Sumrow SC. *PCT Int Appl WO2004071642*; 2004.
- [10] Jarvelin H, Lindqvist P, Tamminen E. *USA patent 5852220*; 1998.
- [11] Welch RC, Stuntz GF, Shih SS. *USA patent 2005023190*; 2005.
- [12] Ignatius J, Jakkula J, Naesi R, Rautiola A. *PCT Int Appl WO2003016438*; 2003.

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

- [13] Sandelin F, Eilos I, Harlin E, Hiltunen J, Jakkula J, Makkonen J, Tiitta M. *Stud Surf Sci Catal* 2004;154C:2157-62.
- [14] Bullard HL, Osborn RA. USA patent 4230842; 1980.
- [15] Sawicki RA, Pellet RJ, Casey DG, Kessler RV, Huang H-M, O'Young C-L, Kuhlmann EJ. *Int J Hydrocarbon Eng* 1998;3:44-50.
- [16] Domokos L, Paganini MC, Meunier F, Seshan K, Lercher JA, *Stud Surf Sci Catal* 2000;130A:323-8.
- [17] Tiitta M, Harlin E, Makkonen J, Kumar N, Murzin DY, Salmi T. *PCT Int Appl WO2004080590*; 2004.
- [18] Roldán R, Romero FJ, Jiménez-Sanchidrián C, Marinas JM, Gómez JP. *Appl Catal A: Gen* 2005;288:104-15.
- [19] Yin C, Zhao R, Liu C. *Fuel* 2005;84:701-6.
- [20] Li D, Li M, Chu Y, Nie H, Shi Y. *Catal Today* 2003;81:65-73.
- [21] Wehrer P, Libs S, Hilaire L, *Appl Catal A: Gen* 2003;238:69-84.
- [22] Herrmann WA, Prinz M. *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 2002.
- [23] Hoelderich WF, *Catal Today* 2000;62:115-30.
- [24] Bernas A, Kumar N, Maki-Arvela P, Kul'kova NV, Holmbom B, Salmi T, Murzin DY. *Appl Catal A: Gen* 2003;245:257-75.
- [25] Kappenstein C, Guérin M, Lázár K, Matusek K, Paál Z. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1998;94:2463-73.

Capítulo 2. Resultados y Discusión (Artículo 1)

- [26] Borgna A, Garetto TF, Apesteguía CR, Moraweck B. *Appl Catal A: Gen* 1999;182:189-97.
- [27] Kissin YV. *Catal Rev* 2001;43:85-146.
- [28] Weitkamp J. *J Ind Eng Chem Prod Res Dev* 1982;21:550-8.
- [29] Liu H, Lei GD, Sachtler WMH. *Appl Catal* 1996;137:167-177.
- [30] Kazansky VB. *Catal Today* 1999;51:419-34.
- [31] Nagpal JM, Joshi GC, Rastogi S N. *Fuel* 1995;74:720-4.
- [32] Augustine RL, Yaghmaie F, Van Peppen JF. *J Org Chem* 1984;49:1865-70

CAPÍTULO 3.
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN
(ARTÍCULO 2)

**CHAPTER 3. VALORIZATION OF α -OLEFINS: DOUBLE BOND
SHIFT AND SKELETAL ISOMERIZATION OF 1-PENTENE AND 1-
HEXENE ON ZIRCONIA-BASED CATALYSTS**

Abstract	122
 Keywords.....	122
 1. Introduction	123
 2. Experimental.....	125
 3. Results and discussion.....	127
3.1. Characterization of the catalysts.....	127
3.2. Transformation of 1-hexene	133
3.3. Transformation of 1-pentene	141
 4. Conclusions	144
 Acknowledgements.....	145
 References	145

Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts

Inés Coletto,^a Rafael Roldán,^b César Jiménez-Sanchidrián,^a Juan P. Gómez,^b Francisco J. Romero-Salguero,^{a,*}

^a *Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra. Nnal. IV, km 396, 14014 Córdoba, Spain*

^b *Centro de Tecnología de Repsol, Ctra. Nnal. V, km 18, 28631 Móstoles (Madrid), Spain*

* Corresponding author. Tel.: +34 957212065; Fax: +34 957212066; E-mail: qo2rosaf@uco.es

Published in *Catalysis Today* 149 (2010) 275-280.

Abstract

Several catalysts consisting of Pt supported on sulfated or tungstated zirconia (one of them supported on alumina) have been characterized by different techniques, such as elemental and XRD analyses, N₂ adsorption, TPD of ammonia, TPR and H₂ chemisorption. All these catalysts were active in the transformation of two α -olefins, 1-pentene and 1-hexene, both present in most of FCC naphthas, whose conversion to internal and branched olefins is of a great interest for their use in reformulated gasolines and as intermediate chemicals. At low reaction temperatures (200-250 °C), both hydrogenation and double bond shift compete to give *n*-paraffins and internal olefins, respectively. As the temperature rises (>350 °C) the catalytic activity for the isomerization reactions increases, yielding a higher amount of internal and branched olefins. The product composition depends on the particular catalyst and reaction conditions used. It is remarkable the high activity of the sulfated zirconia, thus clearly showing the participation of acid sites in these reactions.

Keywords: Olefins valorization; Double bond shift; Skeletal isomerization; α -Olefins; 1-Pentene; 1-Hexene; Zirconia-based catalysts; ZrO₂-SO₄; ZrO₂-WO_x

1. Introduction

Currently, the olefin content in gasoline is limited to 18 vol% and it may be even more restricted in the future. However, the olefin content (particularly, C₅ and C₆) in most of FCC naphthas is higher than 40 vol%, with n-olefins being more than 30% of them (Fig. 1). As a consequence, different industrial processes have recently attracted a great interest for raising the value of C₅ and C₆ olefins.

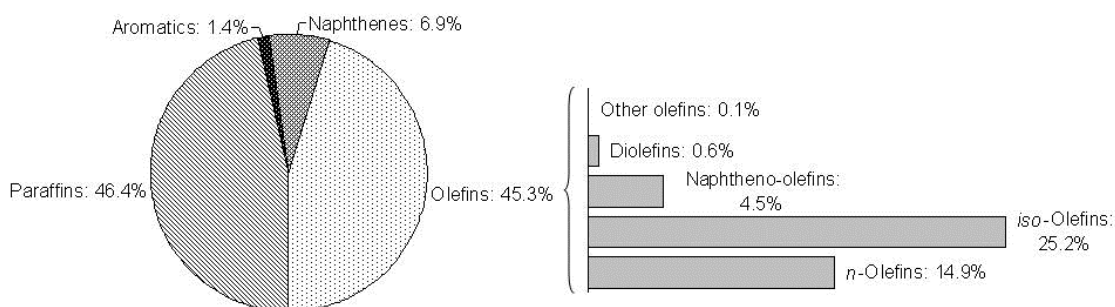
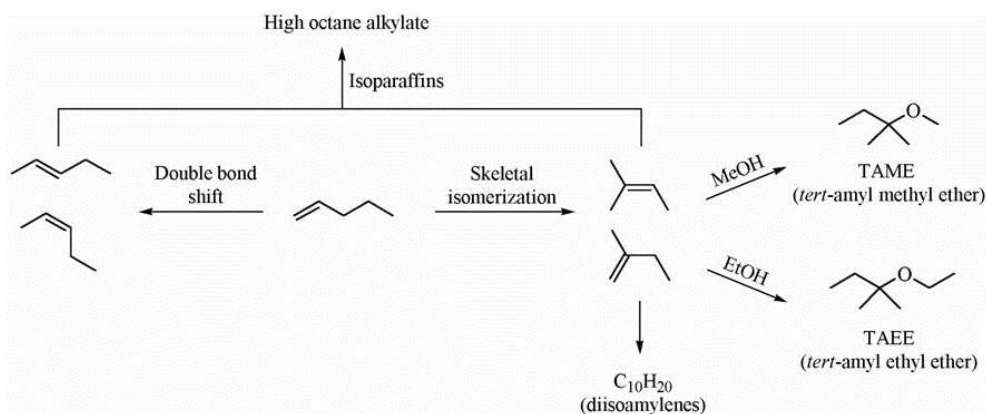


Figure 1. Typical composition of a light FCC naphtha (wt%) showing the content in different olefins. C₅ linear olefins account for ca. 10 wt%.

Those products obtained from the isomerization of terminal and linear olefins, i.e. internal and branched olefins, are undoubtedly advantageous for their use in reformulated gasolines and as intermediate chemicals. Thus, some possible synthetic routes starting from these olefins include alkylation, etherification and polymerization, among others (Scheme 1) [1-5]. As for their

use in fuels, branched isomers and internal olefins usually shows higher octane number and lower Reid vapour pressure (RVP). Thus, among C₅ olefins, 2-methyl-2-butene has a RON of 97.3 and RVP of 14.2 psi whereas 1-pentene presents values of 90.9 and 19.1 psi, respectively. Among hexenes, these values are 76.4 and 6.3 psi for 1-hexene and 92.7 and ca. 5.2 psi for 2-hexenes, respectively.



Scheme 1. Some possible processing routes starting from some C₅ olefins isomers.

The skeletal isomerizations of olefins are known to proceed by using a number of catalysts such as different zeolites [6-18], molybdenum oxides [19,20] and Pt supported chlorinated alumina [5], among others. The double bond isomerization of alkenes is typically catalyzed by a variety of homogeneous and heterogeneous catalysts [21]. Some practical examples are

the Sumitomo process for the production of 5-ethylidenebicyclo[2.2.1]hepta-2-ene, which is catalyzed by a solid base [22], and the isomerization of linoleic acid over supported metal catalysts [23].

Olefins can undergo several transformations upon contacting a catalyst. Among them, hydrogenation, cracking, oligomerization, cyclization, double bond shift and skeletal isomerizations are the main reactions. The selectivity for these processes will depend on the catalysts and reaction conditions. In this work, the transformations of two α -olefins (1-pentene and 1-hexene) are studied on five samples consisting of Pt supported on sulfated or tungstated zirconia (one of them supported on alumina), both considered as strongly acidic catalysts.

2. Experimental

The catalysts used in this work were provided by Repsol. They were synthesized by impregnation of several supports with hexachloroplatinic acid solutions (0.02-0.1 M). Sulfated zirconia, named Pt/ZrO₂-SO₄, was supplied by Sud-Chemie. Monoclinic zirconia from Saint-Gobain (ref. XZ-16052) was firstly impregnated with ammonium metatungstate (0.07 M), giving rise to the so-called catalyst Pt/ZrO₂(m)-WO_x. Samples Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂(t)-

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

WO_x(2) were obtained from WO₃ doped ZrO₂ (Mel Chemicals, ref. EC0110 E). Catalysts Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ was prepared by previous co-impregnation of a commercial alumina (Axens ref. SPH-538) with an ammonium metatungstate (0.01 M) / zirconium acetate (3.0 M) solution. All supports were calcined in air at 500 °C for 4 h, except for Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) at 800 °C. All impregnated samples were dried at 170 °C for 4 h and calcined in air at 500 °C for 4 h.

All catalysts were characterized by different techniques. Chemical elemental analyses were measured by X-ray fluorescence on a Phillips PW2400. X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens D 5000 diffractometer using CuK_α radiation. Nitrogen adsorption isotherms were recorded on a Micromeritics ASAP 2000 analyzer. The specific surface area of each solid was determined using the BET method and the pore size distribution by the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method. The acid properties of the catalysts were determined by temperature-programmed desorption of ammonia from 100 to 800 °C (at a heating rate of 10 °C min⁻¹) in an AutoChem-2910 equipment with a thermal conductivity detector. Previously, all samples were degassed under flowing helium at 450 °C for 1 h. TPR curves were also registered in an Autochem-2910

equipment. After being degassed at 110 °C for 1 h, the samples were analyzed from 35 to 800 °C under 50 ml min⁻¹ of 10% H₂ in Ar. The metallic properties

were determined by H₂ chemisorption at 35 °C in an ASAP 2000 system. Once reduced, all samples were degassed at 400 °C and 10⁻⁶ mbar for 4 h.

The catalytic tests were performed in a fixed-bed continuous flow reactor (10 mm i.d.) connected by a thermostated pipe to a gas chromatograph (Fisons 8000; capillary column: methyl silicone 100 m × 0.25 mm i.d. fused silica; oven program: 60-115 °C at 2 °C min⁻¹). The reactor, charged with 200 mg of catalyst, was fed at the top with the hydrocarbon mixture by means of a controlled evaporator mixer from Bronkhorst. The solids were calcined and reduced in the reactor. Calcination was done by using a N₂ stream at a flow-rate of 30 ml min⁻¹ at 400 °C for 30 min, and reduction with an H₂ stream at 20 ml min⁻¹ at the same temperature for 1 h. Under these analysis conditions, *n*-hexane and *trans*-3-hexene could not be discriminated. The reaction temperatures ranged from 200 to 500 °C. All reactions were conducted at atmospheric pressure.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

The elemental composition and XRD patterns for all catalysts are given in Table 1 and Figure 2, respectively. All catalysts presented platinum contents

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

between 0.46 and 0.88 wt%. The sulfated zirconia contained a 2.7 wt% of sulfur. Three of the samples have WO_x species in their structure with tungsten contents ranging from 10.4 to 16.6wt% and another one consisted of zirconia and WO_x supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. XRD analysis revealed that the so-called $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4$, $\text{Pt/ZrO}_2(\text{t})\text{-WO}_x(1)$ and $\text{Pt/ZrO}_2(\text{t})\text{-WO}_x(2)$ catalysts are composed of the tetragonal phase of zirconia. On the contrary, sample $\text{Pt/ZrO}_2(\text{m})\text{-WO}_x$, as indicated in its name, showed monoclinic zirconia. It is well established that pure zirconia is transformed from the tetragonal to the monoclinic phase at temperatures higher than 650 °C [24]. As a result of its higher calcination temperature (800 °C), solid $\text{Pt/ZrO}_2(\text{t})\text{-WO}_x(2)$ have both tetragonal and monoclinic zirconia although the former was the main one. The dispersion and subsequent formation of small ZrO_2 crystals on solid $\text{Pt/ZrO}_2\text{-WO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ made more difficult the assignment of a phase for such a compound. Nevertheless, its XRD pattern suggested the existence of tetragonal ZrO_2 supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sample $\text{Pt/ZrO}_2(\text{m})\text{-WO}_x$ exhibited several peaks at ca. 22-24° which can be attributed to a bulk tungsten oxide phase. These peaks were practically absence in the rest of the catalysts.

Table 1. Elemental composition of the catalysts.

Catalyst	Pt(%)	Cl(%)	W(%)	S(%)	Zr(%)	Al(%)
Pt/ZrO ₂ -SO ₄	0.59	-	-	2.71	-	-
Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (1)	0.88	0.40	12.00	-	59.01	-
Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (2)	0.58	-	10.40	-	61.91	-
Pt/ZrO ₂ (m)-WO _x	0.46	-	16.65	-	-	-
Pt/ZrO ₂ -WO _x -Al ₂ O ₃	0.84	0.47	0.99	-	5.90	47.04

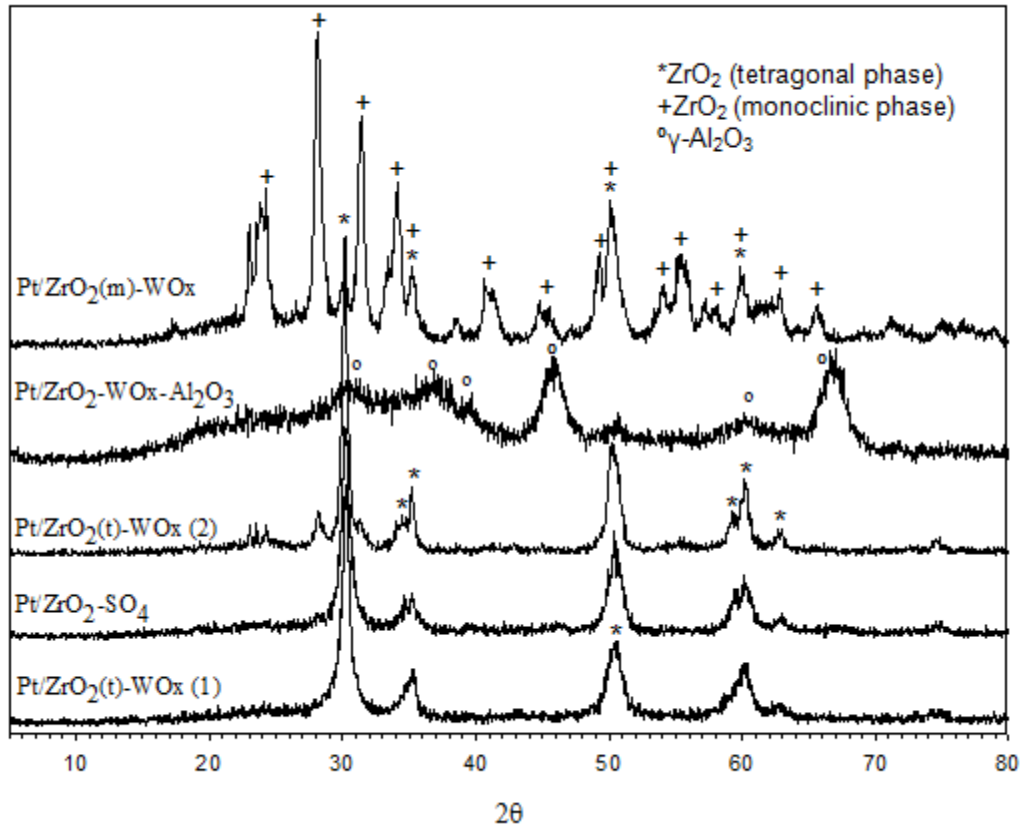


Figure 2. Powder XRD patterns of the zirconia-based catalysts studied

The specific surface area of zirconias is greatly influenced by the calcination temperature. Thus, Tanabe et al. [25] reported that the surface area ranged between 175.5 and 21.4 m² g⁻¹ as the calcination temperature varied from 300 to 700 °C. Consequently, the specific surface area for sample Pt/ZrO₂(m)-WO_x was the lowest among all the catalysts studied (Table 2). Moreover, samples Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) also showed

quite different surfaces areas. Sample Pt/ZrO₂-SO₄ exhibited a specific surface area consistent with previously reported values [26]. Sulfate groups do not only make the transformation of phases more difficult but also increases surface area. Taking into account that the surface area for Pt/ZrO₂-SO₄ is 128 m² g⁻¹ and assuming 0.25 nm² per sulfate group, a 2.7 wt% S would correspond to the monolayer coverage of zirconia [26]. The pore volumes for the different samples are shown in Table 2. Catalysts containing tetragonal zirconia exhibited smaller pore volumes than samples Pt/ZrO₂-SO₄ and Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃.

Table 2. Physicochemical properties of the catalysts.

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (ml g ⁻¹)	Pore diameter (Å)	H ₂ chemisorbed (ml g ⁻¹)
Pt/ZrO ₂ -SO ₄	128	0.27	85	0.002
Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (1)	113	0.07	26	0.338
Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (2)	43	0.08	71	0.075
Pt/ZrO ₂ (m)-WO _x	30	0.14	183	0.803
Pt/ZrO ₂ -WO _x -Al ₂ O ₃	182	0.56	122	0.105

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

The reduction of Pt species occurred below 200 °C for all the studied solids, excepting sample Pt/ZrO₂-SO₄, as shown in their TPR curves (Figure 3). This catalyst exhibited an intense peak above 400 °C, which can be ascribed to the sulfate reduction enhanced by the presence of Pt [27]. The absence of a low temperature reduction peak together with the small amount of H₂ chemisorbed (Table 2) would suggest that most of Pt atoms are in an oxidized state due to strong metal support interaction in Pt/ZrO₂-SO₄ [28]. To a lesser extension, this phenomenon may also occur on the tungstated samples. As a consequence, Pt would lose part of its metallic character, such as reducibility and H₂ adsorption capacity. Although it is suggested that these Pt atoms would be able to activate and dissociate hydrogen [29], some authors assume that Pt atoms/clusters would be embedded in or decorated by zirconia [30], thus resulting in a lack of accessible Pt. As expected, the absorption capability of the solid Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) was higher than that of the catalyst Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2), in virtue of the higher Pt content and dispersion in the former, even though they came from the same original sample but subjected to a different calcination temperature and impregnation conditions.

The ammonia TPD curves for the catalysts are depicted in Figure 4. Their acidities were quite different. In fact, these curves indicated that samples Pt/ZrO₂(m)-WO_x, Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) and Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) were less acidic than catalyst Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ and particularly Pt/ZrO₂-SO₄. The latter

showed two peaks centred at around 150 and 470 °C, thus suggesting the predominant presence of weak and strong acid sites, respectively. It is considered a superacid solid and therefore it shows an intense desorption peak at high temperature [24].

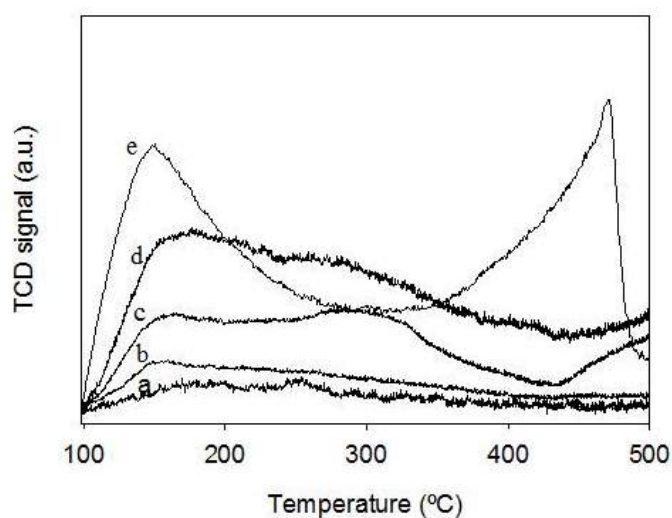


Figure 4. Ammonia TPD curves of the catalysts Pt/ZrO₂(m)-WO_x (a), Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) (b), Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) (c), Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ (d) and Pt/ZrO₂-SO₄ (e).

3.2. Transformation of 1-hexene

As can be seen from Table 3, all the catalysts were active for the transformation of 1-hexene even at 250 °C. In most cases, the main products

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

resulted from the double bond shift and the hydrogenation reactions, i.e. 2- and 3-hexenes and *n*-hexane, respectively. Also, small amounts of skeletal isomers, both alkanes and alkenes, were present. Even though all catalysts produced *n*-hexane in different yields, sample Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ stood out because it led to the complete hydrogenation of the feed, including a small amount of isoparaffins. At this moment, any attempt to correlate the hydrogenating activity of these catalysts with the measured properties of their metallic functions has failed. On the other hand, as expected from its higher acidity, sample Pt/ZrO₂-SO₄ gave a higher yield to double bond isomers, i.e. 48.6% of 2-hexenes, as well as a significant amount of *n*-hexane. The rest of the catalysts showed some features in between both Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ and Pt/ZrO₂-SO₄

Table 3. Product distribution (wt%) in the transformation of 1-hexene at 250 °C.

Compound	Pt/ZrO ₂ (m) -WO _x	Pt/ZrO ₂ (t) -WO _x (1)	Pt/ZrO ₂ (t) -WO _x (2)	Pt/ZrO ₂ - WO _x -Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂ - SO ₄
Cracking (C ₁ -C ₅)	-	-	0.3	-	-
Methylpentanes	0.1	0.9	3.4	1.2	-
1-Hexene	62.4	43.8	50.3	-	9.0
<i>n</i> -Hexane/ <i>trans</i> -3-hexene	14.3	39.4	35.2	98.8	42.4
<i>trans</i> -2-Hexene	14.2	10.1	6.1	-	34.2
2-Methyl-2-pentene	-	-	0.2	-	-
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	0.3	0.2	0.3	-	-
<i>cis</i> -2-Hexene	8.0	5.3	3.1	-	14.4
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	0.5	0.3	0.4	-	-
Others	-	-	0.4	-	-

Reaction conditions: H₂ flow, 60 ml min⁻¹; W/F, 0.03 h; olefin flow, 7.32 g h⁻¹; H₂/olefin molar ratio, 1.7; reaction time, 60 min.

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

The yield to internal olefins increased at 350 °C on samples Pt/ZrO₂(m)-WO_x, Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) (Table 4). Moreover, catalyst Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ still had a high hydrogenating activity, whereas solid Pt/ZrO₂-SO₄ decreased its production of *n*-hexane and position isomers and increased that of total skeletal isomers, being the overall yield to the latter of 18.0 wt%. Thus, the yield to branched olefins followed the order: 2-methyl-2-pentene > *trans*-3-methyl-2-pentene > *cis*-3-methyl-2-pentene > 3-methyl-1-pentene > 2,3-dimethyl-2-butene. An increase in the reaction temperature up to 450 °C gave rise to a lower hydrogenation and a higher isomerization (both double bond shift and skeletal isomerization) activities, as shown in Table 5 for catalysts Pt/ZrO₂(m)-WO_x y Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2), which exhibited quite similar results at this temperature. In all cases, cracking was hardly observed, even at 450 °C.

Table 4. Product distribution (wt%) in the transformation of 1-hexene at 350 °C.

Compound	Pt/ZrO ₂ (m) -WO _x	Pt/ZrO ₂ (t) -WO _x (1)	Pt/ZrO ₂ (t) -WO _x (2)	Pt/ZrO ₂ - WO _x -Al ₂ O ₃	Pt/ZrO ₂ - SO ₄
Cracking (C ₁ -C ₅)	0.6	0.4	0.3	0.2	2.1
3-Methyl-1-pentene	0.1	0.1	0.1	-	0.5
Methylpentanes	0.6	5.1	2.6	2.1	2.7
1-Hexene	38.1	26.6	40.8	-	7.6
<i>n</i> -Hexane/ <i>trans</i> -3-hexene	18.6	42.8	33.2	97.4	27.9
<i>trans</i> -2-Hexene	25.5	15.6	14.4	-	30.9
2-Methyl-2-pentene	0.8	0.7	0.8	-	6.1
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	0.7	0.5	0.4	-	2.9
<i>cis</i> -2-Hexene	13.4	7.1	6.2	-	13.3
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	1.3	1.0	1.0	-	5.4
2,3-Dimethyl-2-butene				0.2	0.4
Others	-	0.1	0.1	-	-

Reaction conditions: see Table 3.

Table 5. Product distribution (wt%) in the transformation of 1- hexene at 450 °C.

Compound	Pt/ZrO ₂ (m)-WO _x	Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (2)
Cracking (C ₁ -C ₅)	1.6	1.6
3-Methyl-1-pentene	0.8	0.6
Methylpentanes	3.5	2.1
1-Hexene	12.6	14.7
<i>n</i> -Hexane/ <i>trans</i> -3-hexene	16.3	17.8
<i>trans</i> -2-Hexene	33.7	33.9
2-Methyl-2-pentene	7.1	6.3
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	2.4	1.9
<i>cis</i> -2-Hexene	15.3	15.0
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	6.1	5.5
2,3-Dimethyl-2-butene	0.3	0.3
Others	0.1	0.1

Reaction conditions: see Table 3.

The *trans*-2-hexene to *cis*-2-hexene ratio in these reactions ranged from 1.8 to 2.4, whereas the thermodynamic ratios have values in between 1.1 and 1.4, depending in both cases of the temperature [31]. This fact would indicate the easier formation of the *trans* isomer in relation to the *cis* one, as well as the lack of chemical equilibrium conditions.

For comparison, the transformation of 1-hexene on several catalysts was also carried out by using N₂ as carrier gas (Table 6). These results at a reaction temperature of 350 °C revealed that both double bond shift and skeletal isomerization were less favorable under N₂ than under H₂, similarly to those obtained with supported bimetallic catalysts [5]. For instance, the yields to 2-hexenes and branched isomers for the catalyst Pt/ZrO₂-SO₄ decreased from 44.2% and 17.6% in H₂ to 33.0% and 2.2% in N₂, respectively. Also, the amounts of 2- and 3-hexenes were 9.9, 14.7 and 39.9 wt% on catalysts Pt/ZrO₂(m)-WO_x, Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂-SO₄, respectively, which clearly evidence that the double bond shift is an acid-catalyzed reaction (see Figure 4). On the other hand, the *trans*-2-hexene to *trans*-3-hexene ratios were much higher (2.9-4.1) than the thermodynamic value (ca. 1.1) [31]. Since this ratio increases as the temperature decreases, it was obvious that under H₂ all solids, even Pt/ZrO₂-SO₄, exhibited hydrogenating activity at the lower temperatures (Table 3).

Table 6. Product distribution (wt%) in the transformation of 1-hexene at 350 °C.

Compound	Pt/ZrO ₂ (m)-WO _x	Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (1)	Pt/ZrO ₂ -SO ₄
Cracking (C ₁ -C ₅)	0.1	-	0.2
3-Methyl-1-pentene	-	-	0.1
2-Methylpentane	-	-	0.2
1-Hexene	88.7	84.0	57.7
2-Ethyl-1-butene	0.5	0.6	-
<i>trans</i> -3-Hexene	1.2	2.5	6.9
<i>trans</i> -2-Hexene	4.9	8.1	20.3
2-Methyl-2-pentene	-	0.1	0.4
<i>cis</i> -3-Methyl-2-pentene	0.2	0.1	0.5
<i>cis</i> -2-Hexene	3.8	4.1	12.7
<i>trans</i> -3-Methyl-2-pentene	0.3	0.3	1.0
Others	0.6	-	-

Reaction conditions: N₂ flow, 60 ml min⁻¹; W/F, 0.03 h; olefin flow, 7.32 g h⁻¹; reaction time, 60 min.

3.3. Transformation of 1-pentene

Table 7 shows the catalytic activity of several solids in the transformation of 1-pentene. In the same way as it occurred for 1-hexene, at low temperature, hydrogenation and double bond shift were the main reactions. Higher temperatures favoured the isomerization of olefins at the expense of their hydrogenation. Especially noteworthy was the high hydrogenating activity over catalysts Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃, particularly at the lowest temperatures, i.e. 200 and 350 °C, as in the case of the 1-hexene transformation. All the catalysts gave rise to 2-pentenes, but the yields were highly influenced by the temperature and, as a consequence, by the competition among all the processes. Again, the *trans*-2-pentene to *cis*-2-pentene ratio (1.8-2.5) exceeded the thermodynamic ratio (1.0-1.2) [31].

Table 7. Product distribution (wt%) in the transformation of 1-pentene.

Compound	Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (1)			Pt/ZrO ₂ (t)-WO _x (2)			Pt/ZrO ₂ -WO _x -Al ₂ O ₃			Pt/ZrO ₂ -SO ₄		
	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C	200 °C	350 °C	500 °C
Cracking (C ₁ -C ₄)	-	-	-	-	-	0.3	-	-	0.4	-	2.4	-
3-Methyl-1-butene	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.9	2.2
Isopentane	0.4	2.1	-	-	-	-	0.5	1.5	1.3	-	1.8	-
1-Pentene	9.2	14.2	59.2	75.4	69.6	72.3	0.1	0.3	13.0	16.6	6.2	4.4
2-Methyl-1-butene	-	0.1	0.4	-	0.2	0.4	-	-	2.8	0.4	7.7	17.9
<i>n</i> -Pentane	77.6	60.4	2.6	5.1	2.8	0.5	98.3	96.0	22.2	10.2	14.0	-
<i>trans</i> -2-Pentene	9.0	15.0	22.8	11.8	16.6	15.5	0.6	1.4	33.0	50.8	28.6	18.7
<i>cis</i> -2-Pentene	3.8	7.7	12.8	6.9	9.8	9.3	0.2	0.7	17.8	19.9	13.4	8.7
2-Methyl-2-butene	-	0.4	0.7	0.4	0.6	0.8	-	-	6.0	1.9	23.3	47.7
Others	-	-	1.3	-	-	0.6	-	0.2	2.8	-	1.0	-

Reaction conditions: H₂ flow, 60 ml min⁻¹; W/F, 0.03 h; olefin flow, 7.32 g h⁻¹; H₂/olefin molar ratio, 1.4; reaction time, 60 min

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

Samples Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2) exhibited a very low activity toward skeletal isomerization, and led to branched isomers (both alkanes and alkenes) with yields below 3%. In general, the most acidic catalysts, Pt/ZrO₂-SO₄ and Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃, were the most active toward the transformation of the olefin. At 500 °C, catalyst Pt/ZrO₂-WO_x-Al₂O₃ provided a 10.6% branched isomers. Solid Pt/ZrO₂-SO₄, which possessed the strongest acid sites (Figure 4), was the most active toward total skeletal isomers accounting for 67.8% at 500 °C. The yields to branched olefins on this solid followed the order: 2-methyl-2-butene > 2-methyl-1-butene > 3-methyl-1-butene. This sequence reflects the stability of each alkene, which at the same time is related to the double bond substitution. According to the products distribution in the transformation of both 1-pentene and 1-hexene, the formation of all isoalkenes could be mainly explained by a classical unimolecular isomerization mechanism via protonated cyclopropane intermediates [10, 32]. Among the six isomers of pentene, only 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene selectively react with methanol to give TAME (*t*-amyl methyl ether), which is used to boost the octane of gasoline and has a better biodegradability than MTBE (methyl *t*-butyl ether) [8]. Therefore, sample Pt/ZrO₂-SO₄, which gave a 65.6% of both isomers with a negligible cracking activity, is an excellent catalyst for this process, improving the results obtained with bimetallic supported chlorinated aluminas [5].

4. Conclusions

Both 1-pentene and 1-hexene can be transformed over catalysts consisting of Pt on modified ZrO₂ into different products such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins depending on the particular catalyst and reaction conditions. In general, at low reaction temperatures (<350 °C), hydrogenation and double bond shift are the main reactions, whereas at higher temperatures (>350 °C) both position and skeletal isomerization reactions prevail. The most acidic catalysts, particularly sulfated zirconia, are the most active in isomerization although in some cases this is only observable at high temperature when hydrogenation hardly competes with isomerization, as occurs for the solids Pt/ZrO₂(t)-WO_x(1) and Pt/ZrO₂(t)-WO_x(2). At the highest temperature (500 °C), products from cracking have been negligible (<3%). It is possible to obtain yields close to 50% in 2-hexenes and 71% in 2-pentenes by using some of the catalysts studied. Even branched C₅ olefins account for 66% on the catalyst Pt/ZrO₂-SO₄ at 500 °C. In all cases, the amounts of branched olefins follow the same order as their stabilities. On the other hand, it has been observed that the reactions under N₂, unlike H₂, result in a decreased activity for isomerization.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge funding of this research by Ministerio de Ciencia e Innovación (Project MAT2006-04847), Junta de Andalucía (Project P06-FQM-01741) and Repsol.

References

- [1] V. R. Sampath, U.S. Patent 5,649,281 (1997).
- [2] F. Ancillotti, V. Fattore, *Fuel Proc. Tech.* 57 (1998) 163.
- [3] M. Marchionna, M. Di Girolamo, R. Patrini, *Catal. Today* 65 (2001) 397.
- [4] V. J. Cruz, J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, *React. Funct. Polym.* 65 (2005) 149.
- [5] I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J. P. Gómez, F. J. Romero-Salguero, *Fuel* 86 (2007) 1000.
- [6] J. Abbot, A. Corma, B. W. Wojciechowski, *J. Catal.* 92 (1985) 398.
- [7] R. A. Sawicki, R. J. Pellet, D. G. Casey, R. V. Kessler, H.-M. Huang, C.-L. O'Young, E. J. Kuhlmann, *Int. J. Hydrocarbon Eng.* 3 (1998) 44.
- [8] T. Mäurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, *J. Catal.* 187 (1999) 202.

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

- [9] L. Domokos, M. C. Paganini, F. Meunier, K. Seshan, J. A. Lercher, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130A (2000) 323.
- [10] M. Höchtl, A. Jentys, H. Vinek, *Appl. Catal. A: General* 207 (2001) 397.
- [11] D. Li, M. Li, Y. Chu, H. Nie, Y. Shi, *Catal. Today* 81 (2003) 65.
- [12] K. Föttinger, G. Kingler, H. Vinek, *Appl. Catal. A: General* 249 (2003) 205.
- [13] F. Sandelin, I. Eilos, E. Harlin, J. Hiltunen, J. Jakkula, J. Makkonen, M. Tiitta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 154C (2004) 2157.
- [14] M. Tiitta, E. Harlin, J. Makkonen, N. Kumar, D. Y. Murzin, T. Salmi, *PCT Int. Appl.* WO2004080590 (2004).
- [15] R. Roldán, F. J. Romero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Marinas, J. P. Gómez, *Appl. Catal. A: General* 288 (2005) 104.
- [16] C. Yin, R. Zhao, C. Liu, *Fuel* 84 (2005) 701.
- [17] H. Long, X. Wang, W. Sun, X. Guo, *Catal. Lett.* 126 (2008) 378.
- [18] C. M. López, L. Ramírez, V. Sazo, V. Escobar, *Appl. Catal. A: General* 340 (2008) 1.
- [19] P. Wehrer, S. Libs, L. Hilaire, *Appl. Catal. A: General* 238 (2003) 69.

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

- [20] S. Al-Kandari, H. Al-Kandari, F. Al-Kharafi, A. Katrib, *Appl. Catal. A: General* 341 (2008) 160.
- [21] W. A. Herrmann, M. Prinz, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [22] W. F. Hoelderich, *Catal. Today* 62 (2000) 115.
- [23] A. Bernas, N. Kumar, P. Maki-Arvela, N. V. Kul'kova, B. Holmbom, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Appl. Catal. A: General* 245 (2003) 257.
- [24] G. D. Yadav, J. J. Nair, *Microporous Mesoporous Mater.* 33 (1999) 1.
- [25] Y. Hakano, T. Eizuka, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 57 (1979) 1.
- [26] F. R. Chen, G. Coudurier, J.-F. Joly, J. C. Viedrine, *J. Catal.* 143 (1993) 616.
- [27] B.-Q. Xu, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 167 (1997) 224.
- [28] J. M. Grau, J. C. Yori, J. M. Parera, *Appl. Catal. A: General* 213 (2001) 247.
- [29] K. Zorn, K. Föttinger, E. Halwax, H. Vinek, *Top. Catal.* 46 (2007) 93.
- [30] P. Lukinskas, S. Kuba, B. Spliethoff, R. K. Grasselli, B. Tesche, H. Knözinger, *Top. Catal.* 23 (2003) 163.

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

[31] S. Tsuchiya, H. Imamura, *Technology Reports of the Yamaguchi University* 3 (1986) 399.

[32] V. B. Kazansky, *Catal. Today* 51 (1999) 419.

Capítulo 3. Resultados y Discusión (Artículo 2)

CAPÍTULO 4.
RESULTADOS Y
DICUSIÓN
(ARTÍCULO 3)

**CHAPTER 4. TRANSFORMATION OF 1-HEXENE ON Pt SUPPORTED
ZSM-5 ZEOLITE MODIFIED WITH TIN, COPPER OR CHROMIUM**

Abstract	154
 Keywords	154
 1. Introduction	155
 2. Materials and Methods	157
 2.1. Catalysts.....	157
2.2. Characterization.....	158
2.3. Catalytic activity.....	158
 3. Results and discussion.....	159
 3.1. Characterization of the catalysts.....	159
3.2. Transformation of 1-hexene	163
 4. Conclusions	176
Acknowledgments.....	176
References	177

Transformation of 1-Hexene on Pt Supported ZSM-5 Zeolite Modified with Tin, Copper or Chromium

Inés Coleto,¹ María I. López,¹ Rafael Roldán,² Juan P. Gómez,² César Jiménez-Sanchidrián¹ and Francisco J. Romero-Salguero^{1,*}

¹ *Department of Organic Chemistry, Nanochemistry and Fine Chemistry Research Institute (IUIQFN), Faculty of Sciences, University of Córdoba, Campus de Rabanales, Marie Curie Building, Ctra. Nnal. IV, km 396, 14071 Córdoba, Spain.*

² *Centro de Tecnología de Repsol, Ctra. Nnal. V, km 18, 28935 Móstoles (Madrid), Spain*

* Corresponding author:

E-mail: qo2rosaf@uco.es; Tel: +34 957212065; Fax: +34 957212066

Short title: 1-Hexene Transformation on Modified ZSM-5 Zeolite

Published in *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* (2015) 116:285–297.

Abstract

ZSM-5 zeolite containing Pt and a second metal (Sn, Cu or Cr) were prepared by different impregnation procedures. All these catalysts were highly active in the transformation of 1-hexene. A great variety of hydrocarbons were obtained, whose proportion depended on the particular catalyst and the reaction conditions. In general, low temperatures (250 °C) favored the double bond shift reaction, whereas medium temperatures (350 °C) predominantly led to cracking and skeletal isomerization. However, cracking was the major reaction at temperatures above 450 °C. The addition of the second metal decreased the hydrogenating activity of Pt and so olefins constituted a considerable fraction in the product. The use of nitrogen as carrier gas instead of hydrogen favored the formation of both internal and branched olefins while reducing cracking. The reaction products are interesting for their use in gasoline blending.

Keywords: Olefins; 1-Hexene; ZSM-5 Zeolite; Isomerization; Cracking; Fuel Upgrading

1. Introduction

Olefins are produced in a variety of important industrial processes. Thus, they account for a 40-60 vol% of FCC naphthas. Among them, around 70% contain from 5 to 7 carbon atoms and above 30% are *n*-olefins [1]. In addition, linear α -olefins are major components of Fischer-Tropsch synthesis [2]. Also, several processes have been described on the trimerization of ethylene, in some cases with a high selectivity to 1-hexene [3]. Even though 1-hexene is used as co-monomer for the synthesis of linear low density polyethylenes (LLDPE), which find important applications in packing [4] and as intermediate for the synthesis of detergents and lubricants, among other useful compounds, its content should be reduced in gasoline to improve emissions and increase the octane number. In general, internal and branched olefins are much more interesting for their use as components in fuels because they have higher RON than the corresponding terminal and linear isomers. Although the olefin content in gasoline is limited to 18%, they can also be hydrogenated to the corresponding isoparaffins.

1-Hexene can undergo different transformations over a catalyst such as cracking, hydrogenation, double bond shift and skeletal isomerization. Other reactions such as oligomerization, hydrogen transfer, cyclization and aromatization are also feasible. These processes have been carried out in a great variety of heterogeneous catalysts.

Sulfonated ion-exchange resins have been typically used as catalysts, particularly Amberlyst 15, for the double bond shift of α -olefins [5]. In addition, sulfated mixed oxides consisting of NiO, ZrO₂ and Al₂O₃ have been evaluated for the double bond shift of 1-hexene to 2-hexenes at temperatures

ranging from 100 to 200 °C [6]. Furthermore, sulfated mesoporous Ti, Nb, and Ta oxides were compared to Amberlyst 15, Y and ZSM5 zeolites in 1-hexene isomerization [7,8]. A mesoporous Ta oxide gave a 95.89% conversion of 1-hexene to *trans/cis* 2-isomers with a ratio of *trans/cis* isomers of 3.7, close to the theoretical thermodynamic equilibrium (3.37). Furthermore, the selectivity in the isomerization of 1-hexene to 2-hexene has been related to confinement and curvature effects on MCM-41 catalysts with different pore sizes [9].

Even though extensively studied for butenes, the investigations on the skeletal isomerization of C_5^+ olefins are relatively scarce. Catalysts such as molecular sieves [10], particularly zeolites [1,11,12], Pt-M (M= Re, Sn, Ge) supported chlorinated aluminas [13], and zirconia-based catalysts [14] have been used. The upgrading of 1-hexene has also been carried out by its simultaneous isomerization and aromatization on different zeolites [15]. The selectivity toward aromatics was higher in zeolite ZSM-11 than in zeolite ZSM-5, whereas it was opposite toward isoparaffins [16]. The addition of Zn and Mg species to zeolite ZSM-5 was found to promote the aromatization reaction [17]. Moreover, a Ni/HZSM-5 bifunctional catalyst converted 1-hexene into aromatics and isoparaffins [18]. A combination of cobalt-modified MCM-41 with Co-Mo/ γ -Al₂O₃ converted a significant amount of 1-hexene into branched hexanes during the hydrodesulfurization (HDS) of thiophene [19].

Herein, we report the transformation of 1-hexene on different catalysts consisting of ZSM-5 zeolite supported with Pt and a second metal (Sn, Cu and Cr) synthesized by different impregnation procedures. The influence of various experimental conditions has been discussed.

2. Materials and Methods

2.1. Catalysts

HZSM-5 zeolite with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 80 was purchased from Zeolyst Int. (reference CBV8014). Different metals were incorporated into the zeolite by an incipient wetness method using $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$, SnCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and/or $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. All these metallic salts were purchased from Aldrich. In general, the platinum content of the catalysts was 0.5 wt%, whereas those of tin, copper and chromium were 2.0 wt%.

Bimetallic catalysts were prepared following three different procedures, i.e., one co-impregnation and two consecutive impregnations, thus resulting in three catalysts with the same composition. The syntheses of catalysts consisting of platinum and chromium are given as examples.

Catalyst Pt-Cr/ZSM-5 was synthesized according to the following procedure. 25 mL of an aqueous $2.6 \cdot 10^{-3}$ M Pt^{2+} solution and 25 mL of an aqueous $1 \cdot 10^{-2}$ M Cr^{3+} solution were mixed and added to 5 g of ZSM-5 zeolite in a round-bottomed flask. The suspension was stirred for 2 h at room temperature. Subsequently, the flask was immersed in a water bath at 50 °C for 2 h and later the solvent was removed under reduced pressure. The resulting solid was dried in an oven at 120 °C.

Catalyst Pt/Cr/ZSM-5 was prepared by adding 5 g of ZSM-5 zeolite into 25 mL of an aqueous $1 \cdot 10^{-2}$ M Cr^{3+} solution. After stirring the suspension for 2 h at room temperature and 2 h at 50 °C, the solvent was removed to dryness in vacuo. The solid was calcined at 580 °C for 3 h. The resulting material was

added to 25 mL of an aqueous $2.6 \cdot 10^{-3}$ M Pt^{2+} solution. After stirring at room temperature and 50 °C for 2 h each, water was removed in a rotavapor.

Catalyst Cr/Pt/ZSM-5 was prepared in a similar way to Pt/Cr/ZSM-5 but impregnating first Pt^{2+} and later Cr^{3+} .

2.2. Characterization

All catalysts were characterized by different techniques. X-ray diffraction patterns were recorded on a Siemens D5000 diffractometer using Cu $K\alpha$ radiation. Nitrogen adsorption isotherms were recorded on a Micromeritics ASAP 2000 analyzer. The specific surface area of each solid was determined using the BET method and the pore size distribution by the Barret–Joyner–Halenda (BJH) method. The acid properties of the catalysts were determined by temperature programmed desorption of ammonia from 100 to 500 °C (at a heating rate of 10 °C min^{-1}) in an AutoChem-2910 equipment with a thermal conductivity detector. Previously, all samples were degassed under flowing helium at 450 °C for 1 h.

2.3. Catalytic activity

The catalytic tests were performed in a fixed-bed continuous flow reactor (10 mm i.d.) connected by a thermostated pipe to a gas chromatograph (Fisons 8000; capillary column: methyl silicone 100 m x 0.25 mm i.d. fused

silica; oven program: 60-115 °C at 2 °C min⁻¹). Under the analysis conditions used, *n*-hexane and *trans*-3-hexene could not be discriminated. The reactor, charged with 200 mg of catalyst, was fed at the top with 1-hexene by means of a controlled evaporator mixer from Bronkhorst. The solids were calcined and reduced in the reactor. Calcination was done by using an oxygen stream at a flow-rate of 30 mL min⁻¹ at 500 °C for 1 h, and reduction with a hydrogen stream at 20 mL min⁻¹ at the same temperature for 1 h. The reaction temperatures ranged from 200 to 500 °C. All reactions were conducted at atmospheric pressure.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

Figure 1 depicts the diffractograms of some ZSM-5 zeolites containing Pt and Cr. XRD patterns, which were similar for the rest of catalysts, revealed that all catalysts preserved the structure of the ZSM-5 zeolite. No additional peaks were observed, thus suggesting that the supported metals were present as crystallites of very small size.

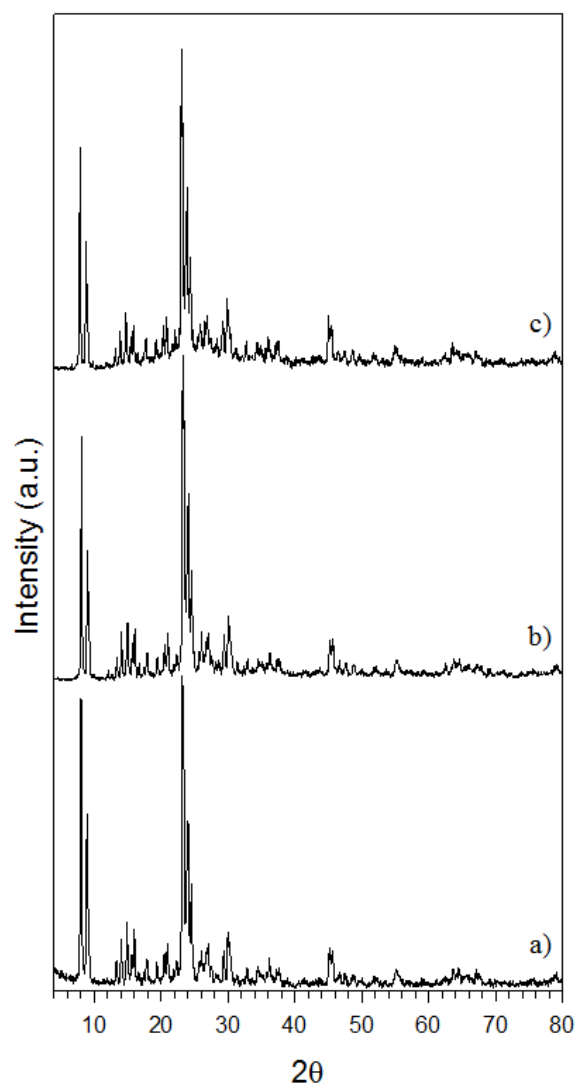


Fig. 1 XRD patterns of HZSM-5 (a), Pt-Cr/ZSM-5 (b) and Pt/Cr/ZSM-5 (c)

The textural properties of the catalysts (Table 1) remained very similar to those of the parent ZSM-5 zeolite. A slight decrease in surface area was only observed for catalysts containing Pt and Cu. Thus, the possible blockage of pores by the deposition of metals could be considered to be negligible.

Table 1 Textural properties of catalysts

Catalyst	Surface area (m ² g ⁻¹)	Pore volume (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (Å)
ZSM-5	384	0.24	25
Pt/ZSM-5	407	0.25	25
Pt-Sn/ZSM-5	382	0.24	25
Pt/Sn/ZSM-5	389	0.24	25
Sn/Pt/ZSM-5	388	0.24	25
Pt-Cu/ZSM-5	320	0.21	27
Pt/Cu/ZSM-5	344	0.23	27
Cu/Pt/ZSM-5	350	0.23	26
Pt-Cr/ZSM-5	378	0.23	24
Pt/Cr/ZSM-5	376	0.22	24
Cr/Pt/ZSM-5	380	0.23	25

The deposition of metals on the surface of zeolites usually modifies their acid properties. These metals can neutralize some Brønsted acid sites by ion-exchange while generating new Lewis acid sites. Figure 2 shows the ammonia TPD curve of HZSM-5 zeolite. Basically, it exhibited two peaks centered at around 130 and 355 °C that can be ascribed to desorption of ammonia from weak and strong acid sites, respectively. Upon deposition of Pt and Sn or Cu, the distribution of acid sites drastically changed. In such cases, the number of both weak and strong acid sites decreased while new medium-strength acid sites arose. These changes were more severe for Cu than for Sn. The role of exchanged metal cations as Lewis acid sites is well known [20]. These new sites desorbed ammonia at ca. 200 °C and close to 300 °C for the samples with Cu and Sn, respectively.

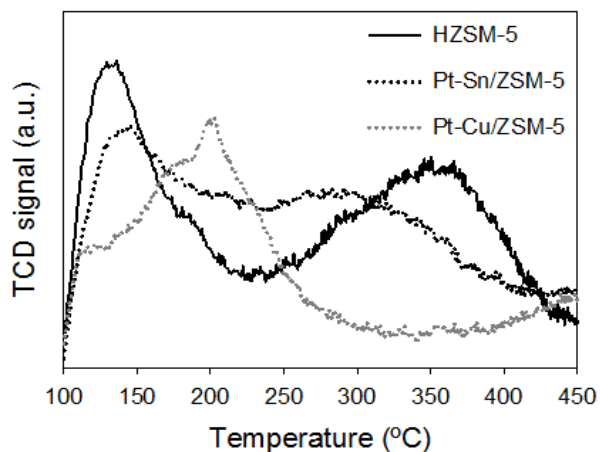


Fig. 2 NH₃ TPD curves for various catalysts

Those catalysts consisting of Pt and Cr displayed more similar profiles to that of the parent zeolite (Fig. 3). Nevertheless, the peak corresponding to weak acid sites was slightly shifted to higher temperatures. Also, the population of acid sites seemed to decrease in catalysts Pt/Cr/ZSM-5 and Cr/Pt/ZSM-5 in comparison with the sample prepared by co-impregnation, i.e., Pt-Cr/ZSM-5.

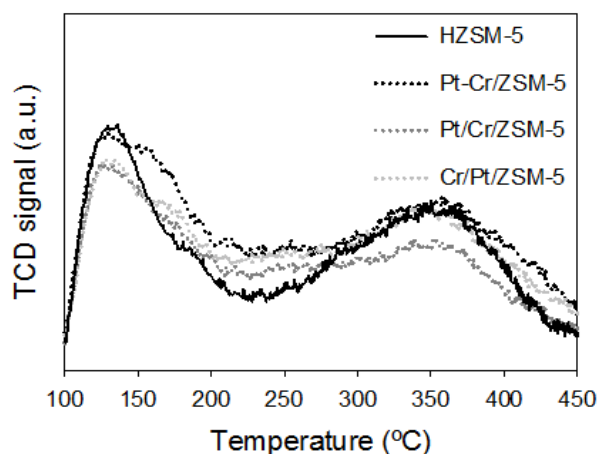


Fig. 3 NH₃ TPD curves for various catalysts ZSM-5 zeolites containing Pt and Cr

3.2. Transformation of 1-hexene

Pt-supported ZSM-5 zeolite is a highly active catalyst for the transformation of 1-hexene [12]. The conversion was quantitative at 350 °C and, as shown in Figure 4, cracking (ca. 56%) predominated. Also, this catalyst

exhibited a high hydrogenating activity since all the products were saturated hydrocarbons. Unbranched paraffins contributed with ca. 31%. Furthermore, it gave around 11% isoparaffins ($C_5 + C_6$).

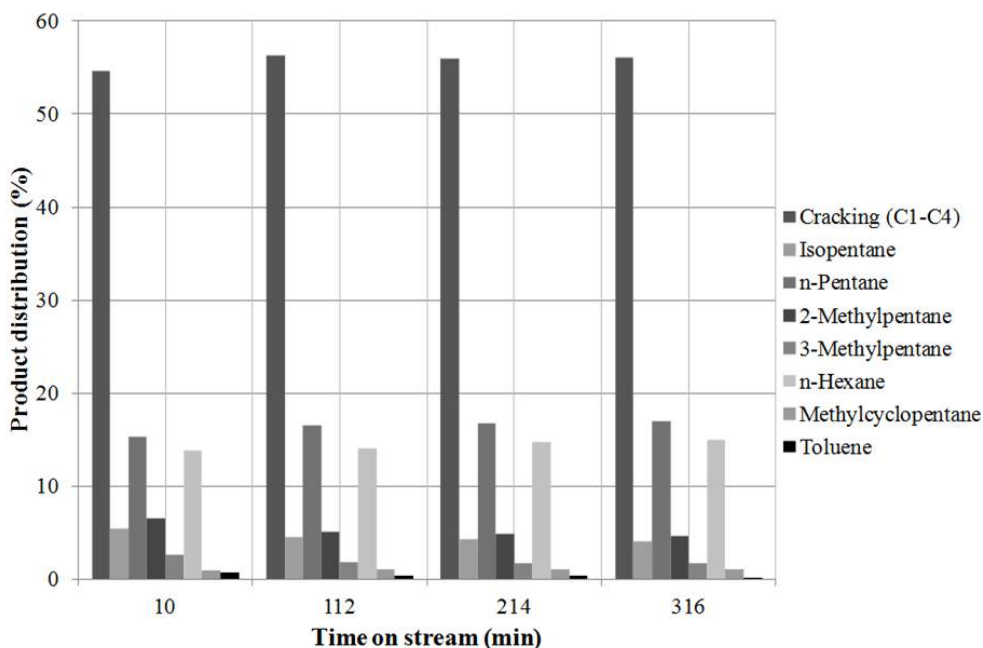


Fig. 4 Catalytic results in the transformation of 1-hexene on Pt(0.3wt%)/ZSM-5. Reaction conditions: temperature, 350 °C; 1-hexene mass flow, 2.0 g h⁻¹; W/F, 0.1 h; H₂ flow, 60 mL min⁻¹; H₂/1-hexene ratio, 6.2

Figure 5 depicts the catalytic activity in the transformation of 1-hexene of different ZSM-5 catalysts supported with platinum and tin. At 350 °C, the conversion was almost quantitative and the product distribution was very broad. Clearly, several reactions occurred, such as cracking, double bond shift, skeletal isomerization, hydrogenation, cyclization and aromatization. The three different impregnation procedures led to similar catalytic results. Cracking was

significant with ca. 32-35% of C₁ to C₄ compounds. The fraction of C₅ (25-30%) and C₇⁺ (ca. 10%) compounds suggested an important contribution of a dimerization-cracking mechanism [12]. Especially noteworthy was the conversion to skeletal isomers, which amounted to 34-37%. Isopentenes predominated among the branched hydrocarbons, followed by isohexenes and, in a lower amount, by isopentanes and isohexanes. In this sense, the catalyst of this group with the highest isomerization activity was Pt-Sn/ZSM-5. The yield to C₆ branched olefins followed the order: 2-methyl-2-pentene ≈ 3-methyl-*trans*-2-pentene > 3-methyl-*cis*-2-pentene > 3-methyl-1-pentene, whereas that of C₅ branched olefins was: 2-methyl-2-butene > 2-methyl-1-butene > 3-methyl-1-butene. The formation of 2,3-dimethyl-1-butene was not observed since its formation is restricted on ZSM-5 due to its size [11].

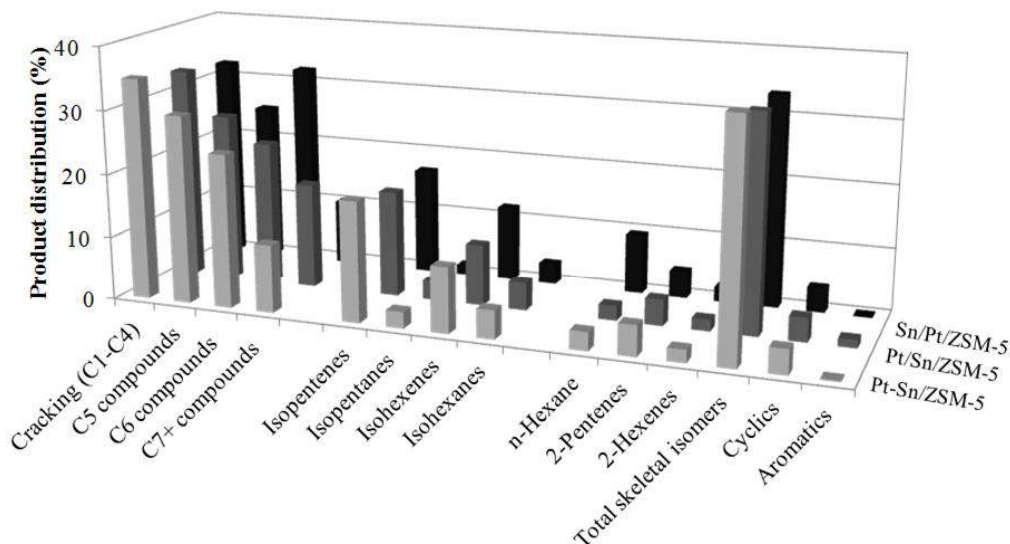


Fig. 5 Catalytic results in the transformation of 1-hexene on ZSM-5 catalysts supported with platinum and tin. Reaction conditions: temperature, 350 °C; 1-hexene mass flow, 7.32 g h⁻¹; W/F, 0.03 h; H₂ flow, 60 mL min⁻¹; H₂/1-hexene ratio, 1.7; reaction time, 1 h

The amounts of hexene isomers and aromatics were low. However, the former were the main reaction products at lower reaction temperatures (Table 2). Thus, at 250 °C, catalyst Pt-Sn/ZSM-5 provided 64.2% of 2-hexenes and 17.8% of n-hexane/3-hexenes, while cracking was only 2.2%. The *cis*-2-hexene to *trans*-2-hexene ratio was 0.42, close to the thermodynamic value, i.e., 0.39, in agreement with the results previously found by other authors [11]. This has been explained by the equilibration that is favoured by diffusional limitations in the pores of ZSM-5 (5-6 Å). The double bond shift was lower in Pt/Sn/ZSM-5 with a 51.6% yield and a *cis* to *trans* ratio of 0.44. Also, the hydrogenating activity of this catalyst seemed to be higher.

Table 2 Catalytic results in the transformation of 1-hexene over Pt/M/ZSM-5 zeolites (M = Sn, Cu, Cr) under hydrogen at 250 °C. Reaction conditions: H₂ flow, 60 mL min⁻¹; W/F = 0.03 h; H₂/1-hexene ratio = 1.7. Data are given after 1 h reaction.

	Pt/Sn/ZSM-5	Pt/Cu/ZSM-5	Pt/Cr/ZSM-5
<i>Overall conversion</i>	93.5	94.3	98.5
<i>Product distribution</i>			
Cracking (1 to 4 C atoms)	-	0.5	20.4
<i>n</i> -pentane	-	-	2.5
1-pentene	-	0.1	0.1
2-pentenenes	-	0.3	0.6
<i>i</i> C5	-	-	2.8
<i>i</i> C5 ⁼	-	0.1	3.1
3-hexenes+ <i>n</i> -hexane	28.2	28.5	39.4
<i>trans</i> -2-hexene	35.8	40.2	2.1
<i>cis</i> -2-hexene	15.8	16.6	0.9
<i>i</i> C6	1.1	0.9	13.8
<i>i</i> C6 ⁼	4.5	6.9	7.9
Cyclics (5 to 6 C atoms)	1.2	0.3	5.7
Aromatics (6 to 9 C atoms)	0.9	-	1.5
Other C7+ compounds	5.7	-	10.0

When increasing the temperature above 450 °C (Fig. 6), cracking was the major pathway at the expenses of all other reactions.

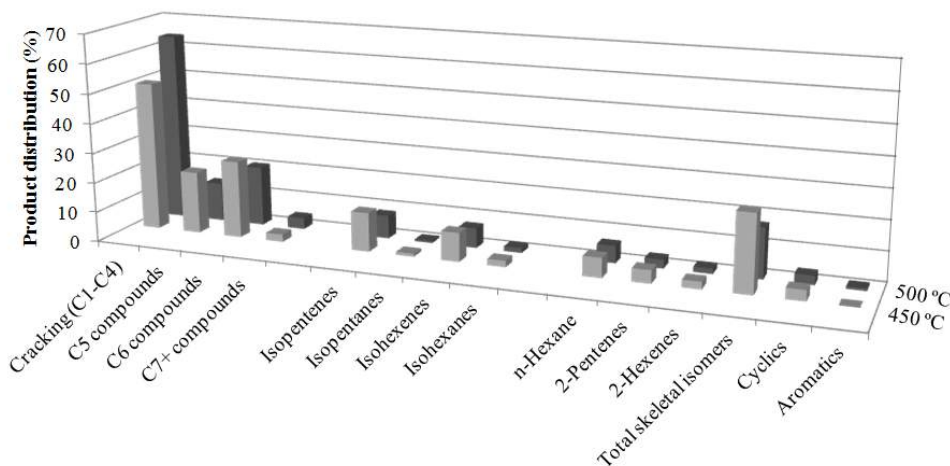


Fig. 6 Catalytic results at 450 and 500 °C in the transformation of 1-hexene on catalyst Sn/Pt/ZSM-5. Reaction conditions: 1-hexene mass flow, 7.32 g h⁻¹; W/F, 0.03 h; H₂ flow, 60 mL min⁻¹; H₂/1-hexene ratio, 1.7; reaction time, 1 h

All catalysts consisting of platinum and copper were also active toward the conversion of 1-hexene at 350 °C (Fig. 7). Sample Pt/Cu/ZSM-5 gave a product distribution that was similar to that of catalysts containing Pt and Sn. Nevertheless, the other two catalysts of this group, Pt-Cu/ZSM-5 and Cu/Pt/ZSM-5 gave C₁ to C₄ compounds in a higher extension (ca. 60%). Minor amounts of isomerization and hydrogenation products were also detected. Thus, *n*-pentane was present at ca. 8% yield on catalysts Pt-Cu/ZSM-5 and Cu/Pt/ZSM-5. Unlike the zeolites containing Pt and Sn, the impregnation procedure had a great influence on the performance of these catalysts with Pt and Cu.

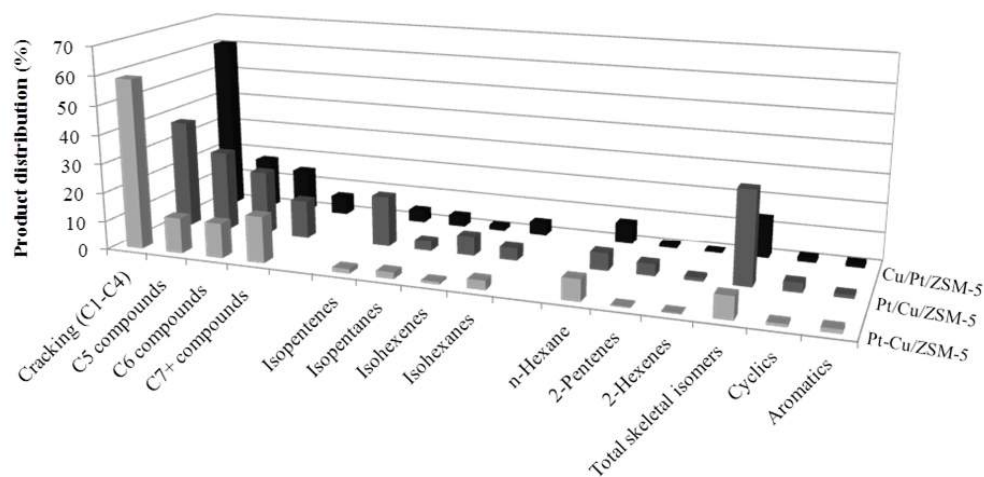


Fig. 7 Catalytic results in the transformation of 1-hexene on ZSM-5 catalysts supported with platinum and copper. Reaction conditions: temperature, 350 °C; 1-hexene mass flow, 7.32 g h⁻¹; W/F, 0.03 h; H₂ flow, 60 mL min⁻¹; H₂/1-hexene ratio, 1.7; reaction time, 1 h

Cracking greatly increased at reaction temperatures above 450 °C. For instance, it accounted for ca. 80% in catalyst Cu/Pt/ZSM-5 at 500 °C. At this temperature, 6.5% of aromatics were formed, particularly toluene and xylenes. At 250 °C, catalyst Pt/Cu/ZSM-5 gave a similar product distribution (Table 2) to that of catalysts containing Pt and Sn. Indeed, the yield to 2-hexenes was 56.8% and the *cis* to *trans* ratio of 0.41. However, it resulted in a slightly higher fraction of isohexenes, which accounted for 6.9%.

Catalysts Pt-Cr/ZSM-5 and Pt/Cr/ZSM-5 also yielded a significant fraction of cracking (ca. 60%). In these catalysts, the fraction of skeletal isomers was moderate with ca. 18%. Sample Cr/Pt/ZSM-5 led to a lower amount of cracking products and a higher proportion of skeletal isomers (ca. 25%). The presence of Cr in these catalysts favoured the formation of paraffins, which were more abundant than olefins among the skeletal isomers.

As shown in Fig.8, catalysts Pt-Cr/ZSM-5 and Pt/Cr/ZSM-5 also yielded a significant fraction of cracking (ca.60%).In these catalysts, the fraction of skeletal isomers was moderate with ca.18%. Sample Cr/Pt/ZSM-5 led to a lower amount of cracking products and a higher proportion of skeletal isomers (ca.25 %). The presence of Cr in these catalysts favoured the formation of paraffins, which were more abundant than olefins among the skeletal isomers.

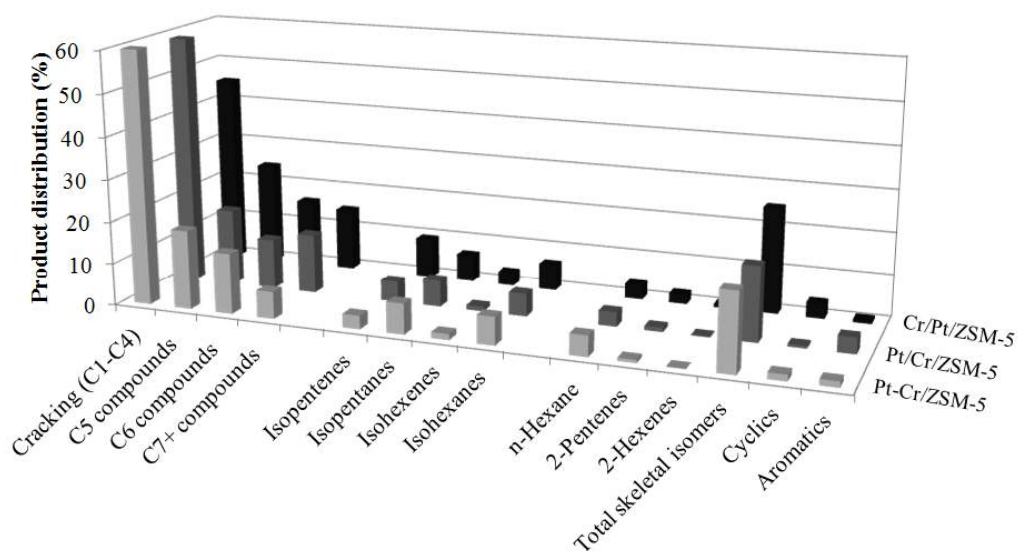


Fig. 8 Catalytic results in the transformation of 1-hexene on ZSM-5 catalysts supported with platinum and chromium. Reaction conditions: temperature, 350 °C; 1-hexene mass flow, 7.32 g h⁻¹; W/F, 0.03 h; H₂ flow, 60 mL min⁻¹; H₂/1-hexene ratio, 1.7; reaction time, 1 h

A comparison of the results obtained in the Pt/ZSM-5 catalyst with those obtained in the catalysts containing Sn, Cu or Cr revealed a higher selectivity to olefins in the latter materials. In fact, no olefins were observed as products over Pt/ZSM-5 zeolite. Therefore, the addition of these metals decreased the hydrogenating activity of Pt. Consequently, intermediates can undergo isomerization reactions in the pore channels, thus yielding a considerable amount of skeletal isomers at medium temperatures.

Apparently, it is not possible to establish a clear relationship between acidity and catalytic performance. Even the catalysts containing copper, which exhibited the lowest concentration of strong acid sites, gave rise to a significant amount of cracking products. Probably, very strong acid sites are not needed to

catalyze the variety of reactions involved in the transformation of 1-hexene. In fact, the participation of medium-strength acid sites in the hydroisomerization of *n*-paraffins has previously been recognized [21].

Due to the high activity to cracking of the catalysts containing Cr, two materials consisting of Cr/ZSM-5 with different Cr content were tested under different reaction conditions (Table 3). The catalytic activity at low temperature (250 °C) was dominated by the double bond shift reaction, thus giving 2-hexenes (64.4%) as major products with a *cis* to *trans* ratio of 0.42. These results were similar to those obtained by some of the Pt supported catalysts previously discussed. Cr species have been shown to play an active role in the oligomerization of olefins [22] and the transformation of methanol to hydrocarbons [20]. In this case, Cr caused an increase in the cracking activity of ZSM-5 zeolite at the expenses of isohexenes.

Table 3 Catalytic results in the transformation of 1-hexene over Cr/ZSM-5 zeolites under hydrogen (flow, 60 mL min⁻¹). Data are given after 2 h reaction.

	Cr(1wt%)/ZSM-5		Cr(2wt%)/ZSM-5	ZSM-5
<i>Reaction conditions</i>	W/F = 0.1 h H ₂ /1-hexene ratio = 6.2		W/F = 0.03 h H ₂ /1-hexene ratio = 1.7	W/F = 0.1 h H ₂ /1-hexene ratio = 6.2
	T = 250 °C	T = 350 °C	T = 350 °C	T = 350 °C
<i>Overall conversion</i>	87.8	99.1	99.0	97.2
<i>Product distribution</i>				
Cracking (1 to 4 C atoms)	-	49.0	35.2	38.5
<i>n</i> -pentane	-	1.0	1.6	0.7
1-pentene	0.9	0.5	0.4	0.5
2-pentenes	3.0	3.8	3.4	3.8
<i>i</i> C5	-	3.9	3.9	2.3
<i>i</i> C5 [≠]	-	16.2	15.1	15.3
<i>n</i> -hexane+3-hexenes	16.1	1.1	8.5	1.9
<i>trans</i> -2-hexene	45.3	0.5	0.7	1.9
<i>cis</i> -2-hexene	19.1	0.4	0.3	0.8
<i>i</i> C6	0.3	3.4	4.4	4.0
<i>i</i> C6 [≠]	2.9	4.2	5.5	15.3
Cyclics (5 to 6 C atoms)	0.2	3.0	3.0	5.6
Aromatics (6 to 9 C atoms)	-	1.1	1.5	0.2
Other C7+ compounds	-	10.6	13.9	5.9

The catalytic performance in the isomerization of 1-hexene over beta zeolite has been reported using different carrier gases [23]. In this case, the catalyst worked better in nitrogen than in hydrogen, even though the deactivation was faster in the former gas. Accordingly, the catalytic activity of the Pt-M/ZSM-5 catalysts, with M = Sn, Cu and Cr, was also tested under nitrogen as carrier. When the reaction was carried out at 250 °C, conversions were much lower than those carried out under hydrogen. For example, Pt-Cu/ZSM-5 gave 17.6% total conversion, whereas Pt-Cr/ZSM-5 led to 37.4%, under identical conditions. In both cases, the major products were 2-hexenes. The conversion drastically increased at 350 °C (Table 4). Cracking did not exceed 25% and the content of aromatics was low. Remarkably, catalyst Pt-Sn/ZSM-5 produced ca. 36% skeletal isomers and ca. 16% 2-hexenes. In comparison with the reaction under hydrogen, the yield to cracking compounds was lower and that to 2-hexenes was higher under nitrogen. Indeed, C₆ compounds predominated under nitrogen.

Table 4 Catalytic results in the transformation of 1-hexene over Pt-M/ZSM-5 zeolites (M = Sn, Cu, Cr) under nitrogen at 350 °C. Reaction conditions: N₂ flow, 60 mL min⁻¹; W/F = 0.03 h; N₂/1-hexene ratio = 1.7. Data are given after 2 h reaction.

	Pt-Sn/ZSM-5	Pt-Cu/ZSM-5	Pt-Cr/ZSM-5
<i>Overall conversion</i>	94.0	74.3	95.1
<i>Product distribution</i>			
Cracking (1 to 4 C atoms)	17.8	18.5	24.5
<i>n</i> -pentane	0.4	0.2	0.7
1-pentene	0.4	0.4	0.5
2-pentenes	2.8	2.5	3.3
<i>i</i> C ₅	1.3	0.9	2.0
<i>i</i> C ₅ ⁼	8.4	7.1	12.2
<i>n</i> -hexane+3-hexenes	4.7	2.6	3.7
<i>trans</i> -2-hexene	10.8	10.6	7.2
<i>cis</i> -2-hexene	4.8	4.6	3.1
<i>i</i> C ₆	4.1	2.4	4.0
<i>i</i> C ₆ ⁼	22.3	15.5	16.4
Cyclics (5 to 6 C atoms)	4.4	2.9	4.1
Aromatics (6 to 9 C atoms)	1.1	-	1.0
Other C ₇ + compounds	10.5	1.6	10.5

4. Conclusions

1-Hexene can be converted into different hydrocarbons through a great variety of reactions including cracking, hydrogenation, double bond shift, skeletal isomerization, cyclization, aromatization and oligomerization. These reactions were studied on catalysts consisting in ZSM-5 supported with Pt and a second metal, i.e., Sn, Cu or Cr, which were synthesized by three different impregnation procedures. The reaction temperature was decisive and determined the outcome of the whole process. Thus, double bond shift predominated at 250 °C, whereas much more reactions occurred at 350 °C, above all cracking and skeletal isomerization. The major reaction above 450 °C was cracking. Broadly, catalysts with Pt and Sn led to a higher amount of skeletal isomers than those catalysts composed of Pt and Cu, as well as Pt and Cr. The latter materials usually resulted in an enhanced cracking. In addition, the selectivity to internal and branched olefins can be increased by using nitrogen rather than hydrogen as carrier gas.

Acknowledgments

The authors would like to thank funding by Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (Projects MAT2013-44463-R), Junta de Andalucía (Project P10-FQM-6181 and Research Group FQM-346), FEDER funds and Repsol. M. I. L. acknowledges Spanish Ministry of Education, Culture and Sport for their FPU research and teaching fellowship.

References

1. Li D, Li M, Chu Y, Nie H, Shi Y (2003) *Catal Today* 81:65-73.
2. Dry ME (1996) *Appl Catal A: Gen* 138:319-344.
3. Dixon JT, Green MJ, Hess FM, Morgan DH (2004) *J Organometallic Chem.* 689:3641-3668.
4. Van Grieken R, Carrero A, Suarez I, Paredes B (2007) *Macromol Symp* 259:243-252.
5. Słomkiewicz PM (2006) *Appl Catal A: Gen* 301:232-240.
6. Pérez-Luna M, Cosultchi A, Toledo-Antonio JA, Díaz-García L (2009) *Catal Lett* 128:290-296.
7. Rao Y, Kang J, Antonelli D (2008) *J Am Chem Soc.* 130:394-395.
8. Rao Y, Kang J, Trudeau M, Antonelli DM (2009) *J Catal* 266:1-8.
9. Tanchoux N, Pariente S, Trems P, Fajula F (2009) *J Mol Catal A: Chem* 305:8-15.
10. Li M, Chu Y, Nie H, Shi Y, Li D (2002) *Stud Surf Sci Catal* 145:403-406.
11. Abbot J, Corma A, Wojciechowski BW (1985) *J Catal* 92:398-408.
12. Roldán R, Romero FJ, Jiménez-Sanchidrián C, Marinas JM, Gómez JP (2005) *Appl Catal A: Gen* 288:104-115.

Capítulo 4. Resultados y Discusión (Artículo 3)

13. Coletto I, Roldán R, Jiménez-Sanchidrián C, Gómez JP, Romero-Salguero FJ (2007) *Fuel* 86:1000-1007.
14. Coletto I, Roldán R, Jiménez-Sanchidrián C, Gómez JP, Romero-Salguero FJ (2010) *Catal Today* 149:275-280.
15. Li YN, Liu SL, Zhang ZK, Xie SJ, Zhu XX, Xu LY (2008) *Appl Catal A: Gen.* 338:100-113.
16. Zhang L, Liu H, Li X, Xie S, Wang Y, Xin W, Li S, Xu L (2010) *Fuel Process Technol* 91:449-455.
17. Li X, Liu S, Zhu X, Wang Y, Xie S, Xin W, Zhang L, Xu L (2011) *Catal Lett* 141:1498-1505.
18. Yin C, Zhao R, Liu C (2005) *Fuel* 84:701-706.
19. Shi G, Shen J (2009) *Energy Fuels* 23:320-326.
20. Esquivel D, Cruz-Cabeza AJ, Jiménez-Sanchidrián C, Romero-Salguero FJ (2013) *Micropor Mesopor Mat* 179:30-39.
21. Jiménez C, Romero FJ, Roldán R, Marinas JM, Gómez JP (2003) *Appl Catal A: Gen* 249:175-185.
22. Van Grieken R, Escola JM, Moreno J, Rodríguez R (2009) *Chem Eng J* 155:442-450.
23. Modhera B, Chakraborty M, Parikh PA, Bajaj HC (2009) *Catal Lett* 132:168-173.

CONCLUSIONES/

CONCLUSIONS

CONCLUSIONES

Las olefinas presentes mayoritariamente en las naftas de FCC pueden transformarse en diversos hidrocarburos, que son mucho más interesantes para las gasolinas reformuladas. Así, de un lado, se reduce su composición y, de otro, se eleva la cantidad de productos deseables con alto índice de octano.

A continuación se detallan las conclusiones más relevantes obtenidas en cada uno de los artículos publicados que han dado como resultado la presente Memoria de Tesis Doctoral, que tiene como nexo de unión el tratamiento de olefinas ligeras C₅ y C₆ para mejorar la composición de las gasolinas.

Artículo 1: “Transformation of α -olefins over Pt-M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina”

- 1) Las olefinas procedentes de la nafta FCC, en particular las α -olefinas, pueden ser transformadas por catalizadores bimetalicos formados por Pt y un segundo metal (Re, Sn o Ge) soportado sobre γ -alúmina en diferentes compuestos tales como parafinas, isoparafinas, olefinas internas y ramificadas, siendo la selectividad significativamente dependiente del catalizador y de las condiciones de reacción.
- 2) La actividad de los tres catalizadores para la hidrogenación de ambas olefinas decrece en el siguiente orden: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃, lo que está relacionado con sus áreas superficiales activas de metal.

Conclusiones

- 3) A baja temperatura ($< 350^{\circ}\text{C}$), el 1-penteno es casi completamente hidrogenado sobre catalizadores Pt-Re/ Al_2O_3 y Pt-Sn/ Al_2O_3 , mientras que sobre el catalizador Pt-Ge/ Al_2O_3 la composición en 2-pentenos (productos de isomerización) puede ser aún significativa. A las temperaturas de reacción más altas ($> 450^{\circ}\text{C}$) todos los catalizadores generan, predominantemente, olefinas ramificadas y 2-pentenos. En suma, a alta temperatura, los catalizadores promueven en mayor medida tanto la isomerización de esqueleto como la de posición de doble enlace.
- 4) El rendimiento en olefinas internas en la isomerización de 1-penteno fue alrededor de un 40% a temperaturas entre 450°C y 500°C . El rendimiento en olefinas ramificadas (hasta aproximadamente un 55%) siguió el orden: 2-metil-2-buteno $>$ 2-metil-1-buteno $>$ 3-metil-1-buteno, de acuerdo a la estabilidad de cada alqueno. Todas estas olefinas parecen estar producidas a través de un mismo mecanismo de isomerización unimolecular clásico.
- 5) La comparación de estos catalizadores con el soporte de alúmina clorada, tomada como referencia, demostró que la isomerización de doble enlace y la isomerización de esqueleto de la olefina son ambas reacciones promovidas por un centro ácido superficial del catalizador.
- 6) Los resultados obtenidos con Pt/ Al_2O_3 mostraron que su actividad en la hidrogenación fue menor que la de los catalizadores bimetálicos de Pt-Re/ Al_2O_3 y Pt-Sn/ Al_2O_3 . Ambos catalizadores bimetálicos produjeron una considerable cantidad de 2-pentenos, bastante mayor que la producida por el catalizador de Pt/ Al_2O_2 .
- 7) Por otra parte, cuando la velocidad espacial se redujo, la selectividad a los productos de craqueo y parafinas aumentó considerablemente.

- 8) En la transformación de 1-hexeno, la hidrogenación disminuyó bruscamente al aumentar la temperatura. A las temperaturas más altas (500-550 °C), las isomerizaciones del doble enlace y de esqueleto predominaron (hasta aproximadamente un 66% bajo las condiciones de reacción estudiadas). Entre las olefinas ramificadas, los isómeros metil-2-pentenos fueron los más abundantes.

Artículo 2: “Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts”

- 1) Tanto el 1-penteno como el 1-hexeno se pueden transformar sobre catalizadores que consisten en Pt soportado en ZrO_2 modificado en diferentes productos, tales como parafinas, isoparafinas, olefinas internas y ramificadas dependiendo del catalizador particular y de las condiciones de reacción.
- 2) En general, a temperaturas de reacción bajas (<350 °C), la hidrogenación y la isomerización del doble enlace son las principales reacciones, mientras que a temperaturas más altas (>350 °C), las reacciones de isomerización de posición y de esqueleto prevalecen.
- 3) Los catalizadores más ácidos, particularmente la zirconia sulfatada, son los más activos en la isomerización aunque en algunos casos esto es sólo observable a alta temperatura cuando la hidrogenación casi no compete con la isomerización, como ocurre para los sólidos $Pt/ZrO_2(t)-WO_x(1)$ y $Pt/ZrO_2(t)-WO_x(2)$.

Conclusiones

- 4) A la temperatura más alta (500 °C), los productos de craqueo han sido insignificantes (<3%).
- 5) Es posible obtener rendimientos cercanos al 50% en 2-hexenos y al 71% en 2-pentenos mediante el uso de algunos de los catalizadores estudiados. Incluso las olefinas ramificadas C₅ representan el 66% en el catalizador Pt/ZrO₂-SO₄ a 500 °C.
- 6) En todos los casos, las cantidades de olefinas ramificadas siguen el mismo orden que sus estabildades relativas.
- 7) Por otro lado, se ha observado que las reacciones en atmósfera de N₂, a diferencia de la de H₂, dan como resultado una disminución de la actividad para la isomerización.

Artículo 3: “Transformation of 1-hexene on Pt supported ZSM-5 Zeolite modified with Tin, Copper and Chromium”

- 1) El 1-hexeno se puede transformar en diferentes hidrocarburos a través de una gran variedad de reacciones que incluyen craqueo, hidrogenación, isomerización de esqueleto, isomerización de cadena, ciclación, aromatización y oligomerización.
- 2) Estas reacciones fueron estudiadas sobre catalizadores consistentes en ZSM-5 soportada con Pt y un segundo metal, esto es, Sn, Cu o Cr, que fueron sintetizados por tres procedimientos diferentes de impregnación.

- 3) La temperatura de reacción fue decisiva y condicionó los resultados de todo el proceso.
- 4) Así, la isomerización del doble enlace predominó a 250 °C, mientras que muchas más reacciones ocurrieron a 350 °C, sobre todo craqueo e isomerización de esqueleto. A diferencia del catalizador Pt/ZrO₂-WO_x, con estos catalizadores la reacción mayoritaria por encima de 450 °C fue el craqueo.
- 5) En términos generales, los catalizadores con Pt y Sn condujeron a una mayor cantidad de isómeros de esqueleto que los catalizadores constituidos por Pt y Cu, así como aquellos con Pt y Cr. Los últimos materiales generalmente dieron lugar a mayor craqueo.
- 6) Además, la selectividad a olefinas internas y ramificadas se puede aumentar mediante el uso de nitrógeno en lugar de hidrógeno como gas portador.

CONCLUSIONS

The olefins present mostly in FCC naphtha can be transformed into various hydrocarbons, which are much more interesting for reformulated gasolines. Thus, on one hand, its composition is reduced, and another, rises the number of desirable products with high octane rating.

The conclusions most relevant obtained in each of the papers published that have resulted in this Doctoral Thesis are detailed below, It has as link treatment of light olefins C₅ and C₆ to improve the composition of gasoline.

Paper 1: “Transformation of α -olefins over Pt-M (M= Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina”

1. Olefins from FCC naphtha, particularly α -olefins, can be transformed by bimetallic catalysts consisting of Pt and a second metal (Re, Sn or Ge) supported on γ -Al₂O₃ into different compounds such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins, the selectivity being significantly dependent on the catalyst and reaction conditions.

2. The hydrogenation activity of the three catalysts decreases in the following order: Pt-Sn/Al₂O₃ > Pt-Re/Al₂O₃ > Pt-Ge/Al₂O₃, in agreement with their metal active surface areas.

Conclusions

3. At low temperature ($< 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1-pentene is almost completely hydrogenated over catalysts Pt-Re/ Al_2O_3 and Pt-Sn/ Al_2O_3 , whereas in catalyst Pt-Ge/ Al_2O_3 the composition in 2-pentenes can be still significant. At the highest reaction temperatures ($> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), all the catalysts predominantly generate branched olefins and 2-pentenes.

4. Thus, the yield to internal olefins in the isomerization of 1-pentene was about 40% at temperatures ranging from 450 to 500 $^{\circ}\text{C}$. The yield to branched olefins (up to ca. 55%) followed the order: 2-methyl-2-butene $>$ 2-methyl-1-butene $>$ 3-methyl-1-butene, as the stability of each alkene, and they seem to be produced through a classical unimolecular isomerization mechanism.

5. The comparison of these catalysts with the chlorinated alumina support, taken as reference, evidenced that the double bond shift and the skeletal isomerization of the olefin are both acid-catalyzed reactions that they have in common a same carbocation of departure.

6. Also, the results obtained with Pt/ Al_2O_3 showed that its hydrogenation activity was lower than that for the catalysts Pt-Re/ Al_2O_3 and Pt-Sn/ Al_2O_3 and as a consequence it yielded a considerable amount of 2-pentenes.

7. The reactions were carried out in a flow reactor. To decrease the space velocity, the selectivity to cracked products and paraffins markedly increased.

8. In the transformation of 1-hexene, the hydrogenation sharply decreased with increasing temperature. At higher temperatures (500-550 $^{\circ}\text{C}$), double bond and skeletal isomerizations predominated (up to ca. 66% under the reaction conditions studied). Among the branched olefins, the methyl-2-pentenes isomers were the most abundant.

Conclusions

Paper 2: “Valorization of α -olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts”

1. Both 1-pentene and 1-hexene can be transformed over catalysts consisting of Pt on modified ZrO_2 into different products such as paraffins, isoparaffins, internal and branched olefins depending on the particular catalyst and reaction conditions.

2. In general, at low reaction temperatures ($<350\text{ }^\circ\text{C}$), hydrogenation and double bond shift are the main reactions, whereas at higher temperatures ($>350\text{ }^\circ\text{C}$) both position and skeletal isomerization reactions prevail.

3. The most acidic catalysts, particularly sulfated zirconia, are the most active in isomerization, because they improve the stage slow process which is the protonation of the olefin, although in some cases this is only observable at high temperature when hydrogenation hardly competes with isomerization, as occurs for the solids $\text{Pt/ZrO}_2(\text{t})\text{-WO}_x(1)$ and $\text{Pt/ZrO}_2(\text{t})\text{-WO}_x(2)$. To increase the reaction temperature up to $500\text{ }^\circ\text{C}$, cracking hardly reached 3% conversion with these catalysts.

4. It is possible to obtain yields close to 50% in 2-hexenes and 71% in 2-pentenes by using some of the catalysts studied. Even branched C_5 olefins account for 66% on the catalyst $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4$ at $500\text{ }^\circ\text{C}$. The amount of obtained branched olefin is related to its thermodynamic stability (more the more substituted is).

5. On the other hand, it has been observed that the reactions under N_2 , unlike H_2 , result in a decreased activity for isomerization.

Paper 3: “Transformation of 1-Hexene on Pt Supported ZSM-5 Zeolite Modified with Tin, Copper or Chromium”

1. 1-Hexene can be converted into different hydrocarbons through a great variety of reactions including cracking, hydrogenation, double bond shift, skeletal isomerization, cyclization, aromatization and oligomerization.

2. These reactions were studied on catalysts consisting in ZSM-5 supported with Pt and a second metal, i.e., Sn, Cu or Cr, which were synthesized by three different impregnation procedures.

3. The reaction temperature was decisive and conditioned results of the whole process.

4. Thus, double bond shift predominated at 250 °C, whereas much more reactions occurred at 350 °C, above all cracking and skeletal isomerization. Unlike the Pt/ZrO₂-WO_x catalyst, with these catalysts the major reaction above 450 °C was cracking.

5. Broadly, catalysts with Pt and Sn led to a higher amount of skeletal isomers than those catalysts composed of Pt and Cu, as well as Pt and Cr. The latter materials usually resulted in an enhanced cracking.

6. In addition, the selectivity to internal and branched olefins can be increased by using nitrogen rather than hydrogen as carrier gas.

INDICIOS DE CALIDAD

Clave	Artículo
Título	Transformation of α-olefins over Pt–M (M = Re, Sn, Ge) supported chlorinated alumina
Autores	I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero
Nombre de la revista	Fuel
Año, volumen, página	2007, 86, 1000
Editorial	Elsevier Science
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2007)	1.829
Categoría	Engineering, Chemical
Lugar que ocupa la revista en la categoría	16 de 114
Cuartil	Primero (Q1)

Clave	Artículo
Título	Valorization of α-olefins: Double bond shift and skeletal isomerization of 1-pentene and 1-hexene on zirconia-based catalysts
Autores	I. Coletto, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero
Nombre de la revista	Catalysis Today
Año, volumen, página	2010, 149, 275
Editorial	Elsevier Science
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2010)	2.993
Categoría	Engineering, Chemical
Lugar que ocupa la revista en la categoría	11 de 135
Cuartil	Primero (Q1)

Clave	Artículo
Título	Transformation of 1-hexene on Pt supported ZSM-5 zeolite modified with Tin, Copper or Chromium
Autores	I. Coletto, M.I. López, R. Roldán, C. Jiménez-Sanchidrián, J.P. Gómez, F.J. Romero
Nombre de la revista	Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis
Año, volumen, página	2015, 116, 285
Editorial	Springer
Revista incluida en Journal Citation Reports (JCR)	Si
Índice de impacto (2014)	1.170
Categoría	Chemistry, Physical
Lugar que ocupa la revista en la categoría	109 de 139
Cuartil	Cuarto (Q4)

