

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE 1-PENTENO SOBRE ÓXIDOS DE GALIO Y ÓXIDOS DE ALUMINIO IMPREGNADOS EN EL SOPORTE MESOPOROSO CON ESTRUCTURA TIPO MM-1

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar por el título de
Ingeniero Químico por:
Br. Adrián Ernesto Otero Peña

Caracas, Noviembre de 2005

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE 1-PENTENO SOBRE ÓXIDOS DE GALIO Y ÓXIDOS DE ALUMINIO IMPREGNADOS EN EL SOPORTE MESOPOROSO CON ESTRUCTURA TIPO MM-1

TUTOR ACADEMICO:

Prof. Luís García.

ASESOR DE TESIS

Tsu. Juan Lujano.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
para optar por el título de
Ingeniero Químico por:
Br. Adrián Ernesto Otero Peña

Caracas, Noviembre de 2005

Caracas, 23 de Noviembre de 2005.

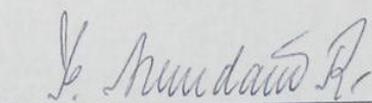
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Otero Adrián, titulado:

“Estudio de la oligomerización de 1-penteno sobre óxidos de galio y óxidos de aluminio impregnados en el soporte mesoporoso con estructura tipo MM-1”

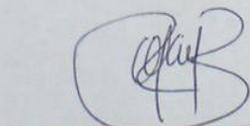
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.


Prof. Milena López

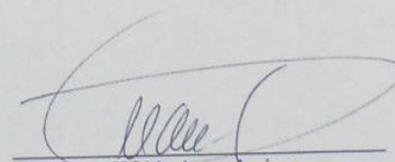
Jurado


Prof. Felix Avendaño

Jurado


Prof. Luis García

Tutor


TSU. Juan Lujano

Tutor

Caracas, 23 de Noviembre de 2005.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Otero Adrián, titulado:

“Estudio de la oligomerización de 1-penteno sobre óxidos de galio y óxidos de aluminio impregnados en el soporte mesoporoso con estructura tipo MM-1”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

DEDICATORIA:

A mi papá y a mi mamá por confiar en mi, a Fabiola por tener mi corazón, a mis hermanos Billi, Zully, Roberto y Adriana por estar siempre ahí, y a mis abuelos, tíos y primos.

Este logro es de nosotros.

A. Otero

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen.

A toda mi familia por poder contar con ellos siempre.

A la Universidad Central de Venezuela.

A mis tutores Luis García y Juan Lujano, por la confianza y ayuda prestada para la elaboración de este proyecto.

A Fabiola, que con su apoyo y ayuda hizo posible que finalizara este trabajo y esta etapa de mi vida, un millón de gracias.

A la señora Aurora y al señor Ulneiver, por todo su apoyo y colaboración en la elaboración de este trabajo, y por haberme permitido entrar a su casa, muchas gracias.

A Marco Colmenares, a Eimer, a la Prof. Carmen Milena López, a Kena, a Olga, por haber colaborado con el desarrollo de mis pruebas experimentales.

A los panas: Huse, Rafa, Yuyo, Junior, Kena, Orfao, Carlos, Felix, Gilberto, Maricely, Rafito, Estrella, Cappa, Silvia, Maru, Angel, Luis, Jose Augusto, Benjamín, Geicy, Johann, Charles, Cristian, Corina, Sabrina, David, Yesenia y Victor..... Por ser los panas!!!

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera han ayudado en mi vida, en mi carrera y en mi tesis y lamentablemente no me llegan sus nombres a la mente en este momento.

Otero P., Adrián E.

ESTUDIO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE 1-PENTENO SOBRE ÓXIDOS DE GALIO Y ÓXIDOS DE ALUMINIO IMPREGNADOS EN EL SOPORTE MESOPOROSO CON ESTRUCTURA TIPO MM-1

Tutores Académicos: Luís García, Juan Lujano. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2005. 110 p.

Palabras Claves: Oligomerización, soportes mesoporosos, aluminosilicatos, MM-1, SBA-15.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la reacción del 1-penteno sobre aluminosilicatos, galosilicatos y aluminio-galosilicatos mesoporosos MM-1 desarrollados en PDVSA-Intevep, con la finalidad de evaluar la potencialidad de estos materiales hacia la oligomerización de olefinas C_5^- .

Se impregnó el soporte MM-1 con diferentes cantidades de sal de aluminio y sal galio para obtener catalizadores con relaciones molares Si/Al, Si/Ga y Si/(Al+Ga) de 10, 15 y 20. Los catalizadores obtenidos se caracterizaron por las técnicas de análisis químico, adsorción de nitrógeno, difracción de rayos X.

Se estudio la actividad catalítica (conversión, selectividad y rendimiento) de estos catalizadores en las reacciones de isomerización y oligomerización del 1-penteno. Las pruebas se realizaron en un reactor de vidrio de 10 mL, 1 atm, temperaturas entre 210 °C y 250 °C y velocidad espacial (VEHP) de 16 h⁻¹ a 32 h⁻¹, con la finalidad de evaluar el efecto de estos parámetros en la actividad catalítica de los catalizadores en estudio.

Los productos obtenidos para los catalizadores estudiados en todas las reacciones fueron similares, formándose principalmente isómeros del C₅ (esqueletales y de doble enlace), seguido por la formación de dímeros y en menor cantidad C₄ y C₆, productos del craqueo de los C₁₀. En todas las

reacciones se obtuvieron valores de conversión cercanos al 50% y rendimientos a isómeros $C_5^=$ en el orden del 40 %, por lo que se pudo concluir que se formaron principalmente sitios ácidos Brönsted débiles en los poros del catalizador.

La reacción del 1-penteno sobre el catalizador Al-MM-1(15) se realizó con previa activación del soporte a temperaturas de 300 °C, 400 °C y 500 °C; obteniendo similares valores de conversión, rendimiento y selectividad, hecho que indica que la variación de temperatura de activación en este intervalo de temperatura no influye en la superficie del catalizador, y por ende en la reacción del 1-penteno catalizada por el Al-MM-1(15).

Por último se comparó la actividad catalítica del Al-MM-1(15) con la actividad del Al/SBA-15(19) en la reacción del 1-penteno. Con esta prueba se determinó que los soportes mesoporosos con orden de poro definido, son más favorables que los aluminosilicatos mesoporosos amorfos para la formación de sitios ácidos Brönsted, necesarios para la isomerización y oligomerización del 1-penteno, esto por el hecho de obtenerse una conversión aproximada del 80 % para los primeros 10 minutos de la reacción sobre el SBA-15 (19).

Se recomienda realizar pruebas a tiempos de reacción mayores de 2 horas, impregnar el catalizador mediante otro método, de forma de aumentar la formación de sitios Brönsted fuertes, y evaluar la actividad catalítica de los soportes a temperaturas de reacción comprendidas entre 260°C y 350°C.

Índice general

Índice general	ix
Índice de figuras	xii
Índice de tablas	xv
Nomenclatura	xvi
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo general	2
2.2 Objetivos específicos	2
CAPÍTULO II	3
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
3. PRESIÓN DE VAPOR REID (PVR).	3
4. 1-PENTENO	4
4.1 Información General del Penteno (Sax, 1975)	4
4.2 Composición de penteno en las gasolinas venezolanas.	5
5. CATALISIS	5
5.1 Catálisis homogénea	5
5.2 Catálisis heterogénea	6
5.2.1 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea	6
5.2.2 Componentes elementales de los catalizadores	7
6. OLIGOMERIZACIÓN	8
6.1 Oligomerización de 1-penteno	9
7. TAMICES MOLECULARES	14
7.1 Clasificación	15
7.2 Aplicaciones	15
7.3 Evolución de los tamices	16
7.4 Descripción de los materiales mesoporoso MM-1 y SBA-15	18
7.4.1 Material mesoporoso MM-1	18
7.4.2 Material Mesoporoso SBA-15	18
8. METODO DE FUNCIONALIZACION SUPERFICIAL DE SOPORTES INERTES	20
8.1 Impregnación.	20
9. CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES	21
9.1 Difracción de Rayos X (XRD).	24
9.2 Análisis químico.	25
9.3 Adsorción física de nitrógeno.	26
9.4 Adsorción de piridina seguida por espectroscopia Infrarroja.	26
10. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO	29
10.1 Técnica de cromatografía	29
10.1.1 Cromatografía de gases	30
11. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.	31
11.1 Conversión	31
11.2 Selectividad	31

11.3	Rendimiento-----	32
CAPÍTULO III-----		33
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL-----		33
12	MATERIALES Y EQUIPOS-----	33
12.1	Reactivos-----	33
12.1.1	Reactivos utilizados en la fase de impregnación-----	33
12.1.2	Reactivos utilizados en las pruebas catalíticas-----	34
12.2	Soportes-----	34
12.2.1	MM-1-----	34
12.2.2	Al-SBA-15(19)-----	35
12.3	Materiales-----	35
12.4	Equipos-----	36
12.4.1	Equipos utilizados en las pruebas catalíticas-----	36
13	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL-----	40
13.1	Primera etapa: tratamiento del soporte.-----	40
13.1.1	Lavado del soporte catalítico-----	41
13.1.2	Secado del soporte catalítico-----	41
13.1.3	Calcinación del soporte catalítico-----	41
13.2	Segunda etapa: impregnación y caracterización de los catalizadores.-----	42
13.2.1	Impregnación de sales de aluminio y sales de galio sobre los soportes-----	42
13.2.2	Calcinación del sólido obtenido-----	43
13.2.3	Caracterización físico-química-----	44
13.2.3.1	Difracción de Rayos X-----	44
13.2.3.2	Determinación del área superficial específica (ASE).-----	44
13.2.3.3	Análisis Químico.-----	44
13.2.3.4	Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por Infrarrojo.-----	45
13.3	Tercera Etapa: Prueba Catalítica: Oligomerización de 1-penteno y caracterización del producto.-----	45
13.3.1	Procedimiento experimental para cada corrida.-----	45
13.3.1.1	Activación del catalizador-----	45
13.3.1.2	Reacción de oligomerización-----	46
13.3.1.3	Desmontaje del equipo-----	47
13.3.2	Pruebas catalíticas y tratamiento de datos-----	47
13.3.2.1	Tratamiento de los datos.-----	48
13.3.2.2	Análisis de los resultados-----	49
CAPÍTULO IV-----		51
DISCUSIÓN DE RESULTADOS-----		51
14	Caracterización de los soportes-----	51
14.1	Análisis químico-----	51
14.2	Difracción de Rayos X-----	53
14.3	Adsorción de nitrógeno-----	55
15.	Pruebas catalíticas-----	56
	Pruebas sin catalizador-----	56
	Pruebas sobre el MM-1 sin impregnar-----	57

Reacción de 1-penteno sobre silicatos del tipo MM-1 impregnado a distintas relaciones de aluminio y/o galio.-----	58
Efecto de la conversión, rendimiento y selectividad en la transformación del 1- penteno sobre el aluminosilicato Al-MM-1=18, a diferentes temperaturas de reacción y diferentes velocidades espaciales. -----	66
Efecto de la variación de la temperatura de activación en la transformación del 1-penteno sobre el aluminosilicato Al-MM-1=18. -----	71
Comparación de los resultados obtenidos en este estudio respecto a los obtenidos por Gandica (2003) en relación a la reacción de 1-penteno sobre aluminosilicatos del tipo Al-MM-1. -----	72
Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos en la transformación del 1-penteno sobre el Al-MM-1(15) y el Al/SBA-15(19), a 250°C, pretratados a 300 °C.-----	74
CAPITULO V -----	79
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES -----	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	81
APÉNDICES -----	83
APÉNDICE A -----	84
CÁLCULOS PREVIOS-----	84
APÉNDICE B -----	86
CÁLCULOS TIPO -----	86
APÉNDICE C -----	89
Cálculo de la curva de equilibrio. -----	89
APÉNDICE D-----	90
Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales-----	90

Índice de figuras

Figura 1. Estructura del 1-penteno-----	4
Figura 2: Pasos elementales en la reacción catalítica-----	7
Figura 3: Etapas de oligomerización de 1-penteno -----	9
Figura 4. Rendimiento a los 20 minutos en la reacción del 3-metil-1- butanol sobre-----	12
Al-MM-1. 12	
Figura 5. Rendimiento del Al-MM-1(20) utilizando 1-Penteno. -----	12
Figura 6. Taponamiento de poros. Debido al pequeño tamaño de los poros de las zeolitas, la entrada de los poros se taponan por la formación de productos no deseados. -----	16
Figura 7. Mecanismo de formación del soporte mesoestructurado SBA- 15-----	17
Figura 8. Estructura porosa hipotética del material mesoporoso MM-1.-----	18
Figura 9. Ordenamiento hexagonal del SBA-15 -----	19
Figura 10. Ordenamiento hexagonal uniforme de canales lineales de SBA-15 semejante a un panal de abejas-----	20
Figura11. Metodología de caracterización de los catalizadores -----	22
Figura 12. Posibles maneras que se encuentra incorporado el aluminio al soporte.-----	25
Figura 13. Esquema de un enlace Bronsted -----	28
Figura 14. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases -----	30
Figura 15 Saturador-----	36
Figura 16. Reactor de vidrio -----	37
Figura 17. Horno eléctrico de 2 kW, FUNDATEC -----	37
Figura 18. Cromatógrafo de gases modelo HP 5890 -----	38
Figura 19. Integrador del cromatógrafo-----	39
Figura 20. Equipo disponible en el laboratorio de Refinación y Petroquímica. -----	39
Figura 21. Diagrama del equipo. -----	40
Figura 22. Rampa de calcinación del soporte.-----	41
Figura 23. Rampa de calcinación de los sólidos obtenidos. -----	43
Figura 24. Rampa para la activación del catalizador -----	46
Figura 25. Cromatograma modelo -----	48
Figura 26. Patrón de difracción de Rayos X para el Si/Al =18 -----	53
Figura 27. Patrón de difracción de rayos X para el Si/Ga=42 -----	53
Figura 28. Patrón de difracción de Rayos X para el Si/(Al+Ga)=36 -----	54
Figura 29. Conversión del 1-penteno a distintas temperaturas sin presencia de catalizador -----	56
Figura 30. Conversión del 1-penteno a distintas temperaturas en presencia del soporte siliceo MM-1 sin impregnar a temperatura de reacción de 250 °C y VEHP 16 h ⁻¹ .-----	57
Figura 31. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM- 1(12), Ga-MM-1(26), (Al+Ga)-MM-1(15) a 250°C, VEHP 16h ⁻¹ y 32 h ⁻¹ .-----	58

Figura 32. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(12) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	59
Figura 33. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	59
Figura 34. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(19) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	60
Figura 35. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(10) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	61
Figura 36. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(15) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	61
Figura 37. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(20) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	61
Figura 38. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(15) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	63
Figura 39. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(36) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	63
Figura 40. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(22) a 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	63
Figura 41. Rendimiento hacia C ₅ ⁼ y C ₁₀ ⁺ en la reacción de 1-penteno a una temperatura de 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ y a una conversión del 46%.	64
Figura 42. Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ a isoconversión de 46% en la reacción de 1-penteno a una temperatura de 250°C, VEHP 16 h ⁻¹ .	65
Figura 43. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a diferentes temperaturas de reacción y a dos velocidades espaciales (VEHP).	66
Figura 44. Selectividad y rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a una conversión del 45%, a distintas temperaturas y VEHP 16 h ⁻¹ .	68
Figura 45. Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(15), a lo largo del tiempo, a distintas temperaturas y VEHP 16 h ⁻¹ .	69
Figura 46. Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a lo largo del tiempo, a distintas temperaturas y VEHP 16 h ⁻¹ .	70
Figura 47. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a diferentes temperaturas de activación del catalizador, a temperatura de reacción de 250 °C y a VEHP 16 h ⁻¹ .	71
Figura 48: Evolución de la conversión de una isoolefina y una olefina sobre el Al-MM-1(19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹ (Gandica,2003)	72
Figura 49: Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹	72
Figura 50: Rendimiento a isoconversión (15%) sobre el Al-MM-1(20), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹	73

Figura 51: Rendimiento a los 40 min de reacción sobre el Al-MM-1(15), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹ -----	73
Figura 52: Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18) y el Al SBA-15 (19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹ -----	75
Figura 53: Selectividad y rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ a isoconversión (40%) sobre el Al-MM-1(18) y el Al-SBA-15(19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹ -----	76
Figura 54: Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) a isoconversión (40%) sobre el Al-MM-1(18) y el Al-SBA-15(18), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h ⁻¹ -----	77
Figura C.1. Curvas de equilibrio para la reacción de oligomerización e isomerización del 1-penteno -----	89

Índice de tablas

Tabla 1. PVR de principales componentes de la gasolina.-----	3
Tabla 2. Clasificación de los sólidos según el diámetro de poros -----	15
Tabla 3. Abreviaturas de métodos analíticos empleados en la caracterización de catalizadores.-----	23
Tabla 4: Identificación de los productos de reacción -----	49
Tabla 5: Composición química de los catalizadores -----	52
Tabla 6. Distancia característica de los catalizadores-----	54
Tabla 7. Áreas superficiales de silicato mesoporoso MM-1 a distintas relaciones de Al y Ga. -----	55
TablaB.1. Modelo de hoja de cálculo -----	88
Tabla D.1: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(10), a 250°C-----	90
Tabla D.2: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 250°C-----	90
Tabla D.3: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(20), a 250°C-----	91
Tabla D.4: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(10), a 250°C-----	91
Tabla D.5: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(15), a 250°C-----	91
Tabla D.6: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(20), a 250°C-----	92
Tabla D.7: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(10), a 250°C-----	92
Tabla D.8: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(15), a 250°C-----	92
Tabla D.9: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(20), a 250°C-----	93
Tabla D.10: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 210°C-----	93
Tabla D.11: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 220°C-----	93
Tabla D.12: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 230°C-----	94
Tabla D.12: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 240°C-----	94
Tabla D.13: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-SBA--15(19), a 250°C-----	94

Nomenclatura

- A : área de la sección transversal del rayo incidente (Å).
 $Area_{C-10}$: área cromatográfica del 1-penteno.
 $Area_{TOTAL}$: área cromatográfica total.
 $Area_{otros\ productos}$: área cromatográfica total - área cromatográfica del 1-penteno.
 Θ : ángulo de Bragg.
 σ : área cubierta por una molécula de adsorbato N_2 ($m^2/molécula$).
 σ_o : Longitud de onda (cm^{-1}).
 A_s : área superficial específica.
 C_0 : concentración (mol/dm^3).
 d : distancia interplanar (Å).
 ε : coeficiente de extinción molar ($dm^3/(mol*cm)$).
 F_m : flujo molar (mol/s).
 h : hora.
 L : longitud de la celda (nm).
 λ : longitud de onda de la radiación incidente (nm).
 min : minutos.
 η : flujo molar (mol/h)
 n_a : moles de a producidos (mol).
 n_{final} : moles finales del 1-penteno (mol).
 n_i : moles del 1-penteno (mol iniciales o finales) .
 $n_{inicial}$: moles iniciales del 1-penteno (mol).
 n_{N_2} : moles de nitrógeno (mol).
 n_{1-p} : moles de 1-penteno (mol).
 $P_v^{N_2}$: presión de vapor de nitrógeno (mmHg).
 P_v^{1-p} : presión de vapor de 1-penteno (mmHg).
 P : presión del laboratorio (mmHg).
 Q : caudal volumétrico (ml/min).
 R_i : constante universal de los gases ($atm*L/mol*K$).
 R : rendimiento (adimensional)
 S : selectividad (Adimensional).
 T : temperatura (K).
 V : volumen adsorbido (ml).
 V_R : volumen del reactor (ml).
 ν_0 : caudal volumétrico de la alimentación (ml/s).
 W_{cat} : masa del catalizador (g).
 X : porcentaje de conversión del 1-penteno (Adimensional).

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento industrial de las últimas décadas no solo ha traído consigo beneficios para el ser humano, también ha sido la causa del deterioro del medio ambiente. Con la intención de disminuir este impacto sobre la naturaleza, la mayoría de los países han tenido que establecer una serie de regulaciones ambientales.

Para comienzos del año 2008, se pondrá en vigencia una medida con la finalidad de contrarrestar las emisiones contaminantes a la atmósfera, que consiste en la disminución de la presión de vapor Reid de las gasolinas [www.epa.gov]. Este hecho afecta directamente a la industria petrolera nacional, ya que provocará un descenso del contenido de C₅ (olefinas y parafinas) de la gasolina que se exporta hacia los Estados Unidos, ocasionando un aumento en el inventario de C₅ de nuestras refinerías. Por esta razón diferentes grupos de investigadores se encuentran tratando de desarrollar procesos que permitan valorizar las corrientes de C₅ excedentes en las refinerías.

Entre las alternativas planteadas para valorizar las corrientes de C₅ se encuentra la oligomeración de olefinas, para la producción de la gasolina de alto octanaje y combustible Diesel (C₁₀ - C₁₅), la cual se viene implementando comercialmente desde 1930. (De Klerk,2005).

Por otro lado, recientemente, los materiales mesoporosos estructurados han atraído, en gran magnitud, la atención para el desarrollo de sistemas catalíticos. (Joo, 2001;Kaliaguine,2001).

Cabe destacar que esta investigación tiene un carácter exploratorio y se seleccionó el soporte mesoporoso del tipo MM-1 desarrollado en PDVSA

Intevep, ya que el mismo mostró una potencialidad para la oligomerización de olefinas C₅. (Gandica,2003)

2. OBJETIVOS

Seguidamente se enumeran los objetivos que se intentan alcanzar con este estudio.

2.1 Objetivo general

Estudiar la oligomerización de 1-penteno utilizando como catalizadores estructuras mesoporosas tipo MM-1, impregnados con óxidos de aluminio, galio y aluminio-galio.

2.2 Objetivos específicos

- 2.2.1 Evaluar la influencia de la temperatura de reacción y la velocidad espacial en la selectividad, la conversión y el rendimiento de los tamices mesoporosos MM-1 impregnados con óxido de aluminio y/o óxido de galio, en la reacción de oligomerización de 1-penteno.
- 2.2.2 Determinar el efecto de temperatura de activación del catalizador MM-1 impregnado con óxido de aluminio en la reacción de oligomerización de 1-penteno.
- 2.2.3 Relacionar las características físico-químicas de los catalizadores con sus respectivos comportamientos catalíticos en la reacción de oligomerización de 1-penteno.
- 2.2.4 Comparar la actividad catalítica del soporte MM-1 con la actividad catalítica del soporte SBA-15 a condiciones iguales para la reacción de oligomerización de 1-penteno.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Seguidamente se presentan los basamentos teóricos en los que se sustenta el proyecto realizado.

3. PRESIÓN DE VAPOR REID (PVR).

La Presión de Vapor de Reid es una importante prueba para las gasolinas, y es una medida relacionada con los componentes más volátiles, en otras palabras, es la presión de vapor de una muestra a 100°F. El valor máximo permisible es de 80 KPa para evitar la formación de bolsas de vapor en el sistema que transporta el combustible impidiendo su flujo normal. (Gary,2001)

Según las nuevas normativas ambientales (www.epa.gov.ve), se determinó que la PVR de la gasolina debe disminuir, de forma de aminorar su efecto contaminante. Para cumplir con esto se debe eliminar el contenido de C₅ (olefinico y parafinico), por ser los componentes más volátiles, ver tabla 1.

Tabla 1. PVR de principales componentes de la gasolina.

Compuesto	PVR	
	PSI	kPa
n-butano	60	414
i-pentano	21	145
n-pentano	16	110
1-penteno	16	110
i-hexano	7	48
n-hexano	5	34

Tabla 1. PVR de principales componentes de la gasolina (continuación)

Compuesto	PVR	
	PSI	kPa
Benceno	3	21
Tolueno	0.5	3
m-Xileno	0.3	2

FUENTE: Gary, 2001

4. 1-PENTENO

El 1-penteno es una molécula que contiene un doble enlace carbono – carbono (C=C) en el primer carbono, Figura 1. Las moléculas con este enlace son moléculas insaturadas, y corresponden al grupo de los alquenos, según la nomenclatura IUPAC.

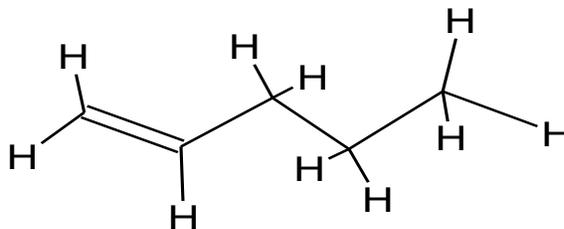


Figura 1. Estructura del 1-penteno

Los alquenos son llamados insaturados porque una de sus principales reacciones es la de adición de reactivos al doble enlace, la naturaleza del doble enlace conduce a la posibilidad de los isómeros geométricos.

4.1 Información General del Penteno (Sax, 1975)

A condiciones naturales: estado líquido, olor altamente desagradable.

Formula: $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

Peso Molecular: 70,13 g/mol

Punto de fusión: -124°C

Punto de ebullición: $30,1^\circ\text{C}$

Densidad: 0,643 g/mL.

Temperatura de autoignición: 523 ° F

Ingestión: moderada, puede causar daños reversibles o irreversibles no severos o suficiente para causar la muerte.

Inhalación: moderada, puede causar daños reversibles o irreversibles no severos.

Toxicología: narcótico en altas concentraciones por simple inhalación.

Peligro al fuego: peligroso, cuando es expuesto a calor o fuego, cuando se calienta o descompone emite gases tóxicos, puede reaccionar con materiales oxidativos.

4.2 Composición de penteno en las gasolinas venezolanas.

La nafta liviana producida por PDVSA, tiene diferentes composiciones, las cuales dependen principalmente de la planta donde se producen, por ejemplo, para una planta FCC, (Craqueo Catalítico Fluidizado) la nafta liviana producida tiene una composición que oscila entre 20% y 25 % en volumen de C₅(alcanos y alquenos), mientras que para la planta de reformación catalítica el C₅ conforma entre el 32% y 35 %. El porcentaje que forma el C₅ en las gasolinas va a tener que ser reducido para lograr ubicar la nafta en especificaciones, debido a la nueva regulación de la PVR de la gasolina. Esto trae como consecuencia un excedente al año 2008 de C₅, al cual se le debe buscar una forma de valorizarlo y comercializarlo.

5. CATALISIS

Un catalizador es una sustancia que afecta la velocidad de una reacción (Fogler, 2001). Este por lo regular altera la velocidad de una reacción promoviendo un camino o mecanismo molecular diferente para la reacción. La catálisis es la ocurrencia, estudio y uso de catalizadores y procesos catalíticos. El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la constante búsqueda de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas. (Fogler, 2001)

5.1 Catálisis homogénea

La catálisis homogénea se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución con por lo menos uno de los reactivos. La principal desventaja de este tipo de catálisis es la complejidad que se presenta al separar el producto de reacción del catalizador, lo cual hace que actualmente sea una técnica muy poco usada industrialmente.

5.2 Catálisis heterogénea

En este tipo de catálisis, la reacción ocurre en la superficie del catalizador por contacto de los reactivos, usualmente el catalizador se encuentra en fase sólida, y los reactivos se encuentran en fase líquida o gas.

Actualmente, casi el 80% de las reacciones catalíticas industriales utilizan catalizadores heterogéneos frente al 20% que utilizan sistemas homogéneos. La principal ventaja de la catálisis heterogénea frente a la homogénea es la fácil separación del catalizador de los productos de reacción.

En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que sirve como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

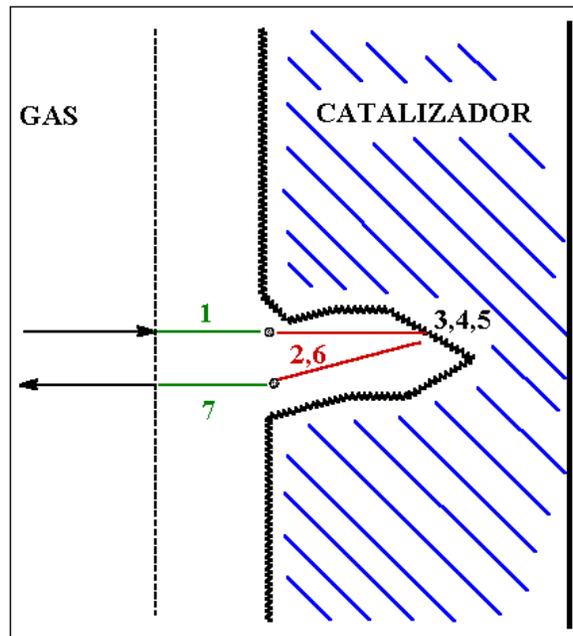
Para que la reacción química ocurra es preciso que los reactivos sean transportados hasta el sitio catalítico, y que los productos abandonen dicho sitio, es por ello, que los fenómenos de difusión, adsorción y desorción presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción catalítica.

5.2.1 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea

Toda reacción catalítica cumple siete pasos consecutivos, estos son (Figura 2):

1. Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
2. Difusión de los reactivos dentro del poro.
3. Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
4. Reacción química en el sitio activo.

5. Desorción del producto del sitio activo.
6. Difusión de los productos fuera del poro.
7. Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.



FUENTE: Gandica, 2003

Figura 2: Pasos elementales en la reacción catalítica

5.2.2 Componentes elementales de los catalizadores

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos pueden ser descritos en forma de dos componentes elementales:

- ✓ La fase activa.
- ✓ El soporte.

La fase activa

- ✓ Es directamente responsable de la actividad catalítica.
- ✓ Puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.
- ✓ Requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa (en la mayoría de los casos) de manera de aumentar su actividad catalítica. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, anillos, mallas, hojuelas o monolitos en forma de panel.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

6. OLIGOMERIZACIÓN

La oligomerización es una reacción catalizada por sitios ácidos, donde se unen dos o más moléculas pequeñas (monómeros) para generar otras de mayor tamaño. Se habla de homo-oligomerización, si las moléculas son idénticas entre sí y de hetero-oligomerización, si las moléculas son distintas.

La oligomerización se lleva a cabo bajo la presencia de catalizadores, por lo general son sólidos ácidos heterogéneos, conformados al menos por dos fases, la primera llamada “el soporte” y la otra fase llamada “fase activa”. Esta segunda fase, en la mayoría de los casos, es la responsable de la actividad del catalizador, no obstante en algunos catalizadores puede existir una relación entre el soporte y la fase activa.

En líneas generales, la reacción de oligomerización puede ser descrita de la siguiente forma:



Donde m define el número de átomos de carbono en la mono-olefina y donde n define el número de monómeros que reaccionan para formar dímeros, trímeros u oligómeros superiores.

6.1 Oligomerización de 1-penteno

Dado que la reacción de oligomerización de 1-penteno es vía catálisis ácida, en ella se definen tres etapas:

- ✓ La adición de un protón a la olefina. El doble enlace es una fuente excelente de electrones, por lo que el protón que se encuentra en el poro del catalizador puede ir hacia él en busca de electrones, eliminando el doble enlace y formando un carbocatión.
- ✓ La adición del catión de la olefina con otra olefina. Con este paso se logra la unión de dos unidades de la olefina. Luego esta molécula puede adicionarse a otra molécula de la olefina, generando una unidad más grande, y así sucesivamente.
- ✓ Por último, el carbocatión sufre la pérdida de un ión hidrógeno, donde el protón puede perderse de uno de los dos lados de la carga positiva.

En la figura 3 se puede observar el proceso de oligomerización de 1-penteno.

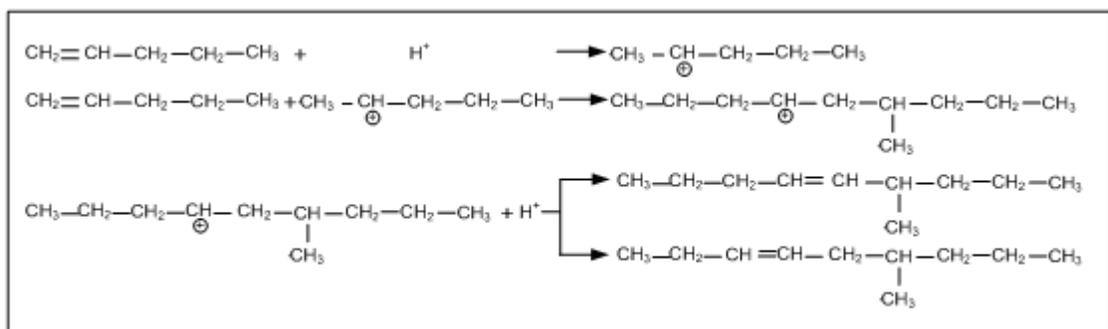
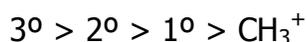


Figura 3: Etapas de oligomerización de 1-penteno

La formación de un ión carbonio depende de la regla de Markovnikov que dice: “La adición electrofílica a un doble enlace implica la formación intermedia del ión más estable”. El orden de estabilidad de los carbocationes es: (Wade, 1993)



Al realizar una revisión bibliográfica se pudo observar que la información concerniente a la oligomerización de 1-penteno es limitada, debido que hasta el momento los C₅ tenían un gran valor agregado al formar parte de la gasolina. Sin embargo hay un gran número de estudios de la oligomerización de C₂=-C₄= los cuales son de gran importancia para el desarrollo de este trabajo.

La oligomerización de olefinas se ha intentado con toda gama de materiales que van desde soportes amorfos convencionales a tamices moleculares cristalinos microporosos.

En 1996, Walendziewski y Pniak realizaron un estudio acerca de la isomerización esquelatal del 1-penteno, en un intervalo de temperatura de 175°C-325°C, empleando zeolitas de la serie Y y ZSM-5, llegando a las siguientes conclusiones:

- La cristalinidad y la estructura del poro del catalizador son los factores más importantes para la reacción de isomerización esquelatal del 1-penteno.
- Los isómeros esquelatales del 1-penteno (2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno) son químicamente activos con metanol para formar TAME (t-amil metil eter)
- En la reacción del 1-penteno se obtiene una mayor cantidad de 2-penteno cis y trans a temperaturas comprendidas entre 250°C-275°C; mientras que a temperaturas mayores de 275°C aumenta la dimerización y el craqueo.
- Los catalizadores con sitios ácidos fuertes no favorecen la reacción de isomerización del 1-penteno.

Bellusi, y colaboradores (1999) estudiaron la cinética de la oligomerización del propileno sobre una sílice-alumina mesoporosa, variando las condiciones de operación entre 100 ° C – 200 ° C y 20 atm – 40 atm, obteniendo como resultado que el sólido presenta excelente actividad catalítica en dicha reacción

y un aumento de la conversión del propileno al aumentar la temperatura y la presión total.

Klepel y colaboradores (2003) estudiaron la isomerización de butenos lineales sobre H-ZSM-5 con alta relación Si/Al, las pruebas se realizaron en un reactor por carga de 236 mL a presión atmosférica, y se usó una mezcla de 5 % de buteno en nitrógeno a una velocidad de 60 L/h, se varió la temperatura entre 548 K – 643 K. Para estas pruebas catalíticas se obtuvo una conversión del n-buteno de entre 60 y 70% a los 7 min, independiente de la temperatura, obteniéndose siempre como producto principal el penteno, seguido de hexeno a la temperatura de reacción de 548 K, de hexeno, isobuteno y propeno a la temperatura de reacción de 598 K y de isobuteno a la temperatura mas alta de reacción de 673 K.

De estos resultados concluyeron:

- ✓ La oligomerización de butenos es suprimida a altas temperaturas.
- ✓ El incremento de la temperatura de reacción cambia el mecanismo de reacción de oligomerización a isomerización.
- ✓ La reacción del n-buteno en H-ZSM-5 es dominada por oligomerización y craqueo.
- ✓ La tendencia a oligomerizar disminuye con el aumento de la temperatura.

En el año 2003 se presentó ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela el Trabajo Especial de Grado titulado: “Deshidratación de alcoholes pentílicos sobre alumino-silicatos mesoporosos” (Gandica, 2003). En este trabajo se estudió la deshidratación de alcoholes pentílicos y la transformación de 1-penteno sobre tamices mesoestructurados (INT-MM1), impregnados con diferentes cantidades de aluminio, Si/Al= 70, 40, 20, 10, 5. Para la reacción de 3-metil-1-butanol, a los 20 minutos se obtuvo un rendimiento que se puede observar en la figura 4, en la que se puede observar que el mayor rendimiento para C₁₀= se obtiene a relaciones Si/Al=10 y Si/Al=20,

razón por la cual el presente trabajo se fundamenta en el estudio de relaciones Si/Al comprendidas entre 10 y 20

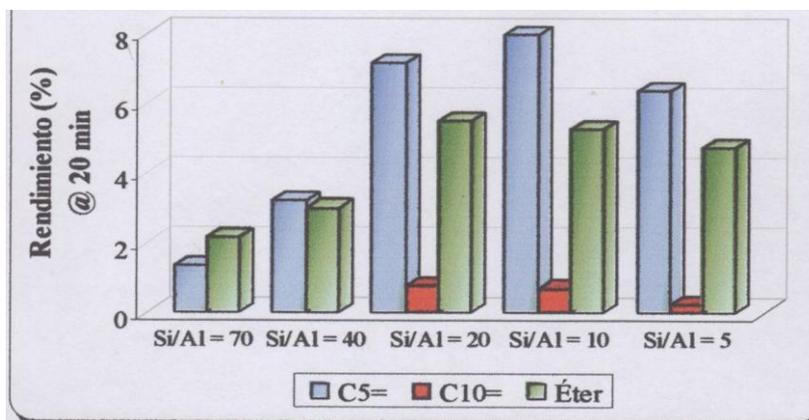


Figura 4. Rendimiento a los 20 minutos en la reacción del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1.

Adicionalmente, evaluó los parámetros catalíticos del Al-MM-1(20) utilizando una olefina lineal (1-penteno) a una $T = 250^\circ \text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ y 16 h^{-1} , los resultados obtenidos se reflejan en la figura 5.

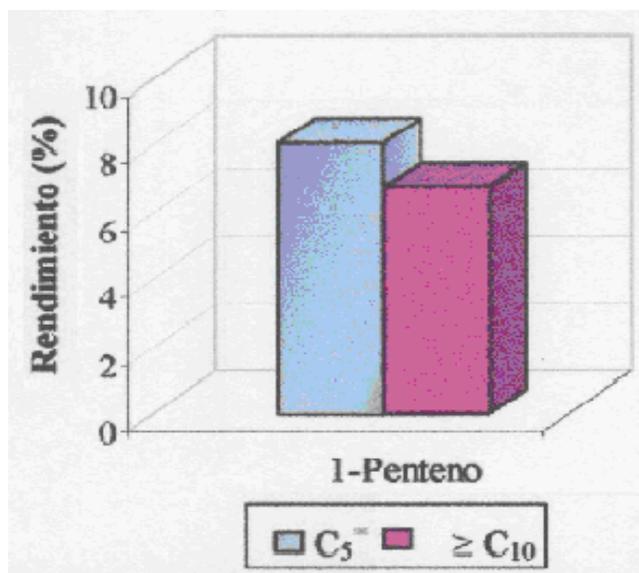


Figura 5. Rendimiento del Al-MM-1(20) utilizando 1-Penteno.

Las principales conclusiones de este trabajo fueron:

- ✓ Los aluminosilicatos, basados en el material mesoporoso silicio MM-1 presentan una potencialidad catalítica para la reacción de oligomerización de olefinas $C_5^=$.
- ✓ La conversión aumenta en la medida que se incrementa la cantidad de aluminio en la superficie del sustrato silicio MM-1.
- ✓ La formación de dímeros se ve favorecida a altas temperaturas 300 °C y baja velocidad espacial ($8 h^{-1}$).
- ✓ La tendencia señala que el rendimiento hacia dímeros es mayor cuando la olefina $C_5^=$ es lineal.

Así mismo las recomendaciones más resaltantes son las siguientes:

- ✓ Examinar la reactividad con la olefina $C_5^=$ disminuyendo la temperatura de activación de 500°C, para las relaciones sílice-alúmina recomendadas en este trabajo (Si/Al entre 20 y 10).
- ✓ Analizar los productos de la reacción a intervalos de tiempo inferiores a 20 minutos.

En Mayo de 2004 los investigadores Vasile Hulea y Francois Fajula, presentaron un artículo titulado “Niquel Intercambiado con Al-MCM-41. Un eficiente catalizador bifuncional para la oligomerización de etileno” (Hulea; Fajula,2004), en el cual obtuvieron los siguientes resultados:

- ✓ Los catalizadores Ni-Al-MCM-41 son completamente inhibidos por la presencia de oxígeno en la reacción de oligomerización de etileno.
- ✓ La densidad de los sitios ácidos tienen una gran importancia en el control de la actividad en la reacción de oligomerización del etileno.
- ✓ Los poros de gran tamaño favorecen el proceso de oligomerización y disminuyen el proceso de desactivación.

Las principales conclusiones que obtuvieron, se muestran a continuación;

- ✓ El catalizador Ni-Al-MCM-41 revela propiedades muy interesantes para la oligomerización de etileno.

- ✓ Los catalizadores mesoporosos son muy favorables para las reacciones de oligomerización.

En 2005, De Klerk desarrollo un trabajo sobre la oligomerización del 1-hexeno y el 1-octeno sobre catalizadores sólidos ácidos, empleando como catalizadores el MCM-41, ZSM-5 y las zeolita Y y omega. En este se evaluó la influencia de agregar cromo y níquel sobre los soportes en parámetros como la selectividad, actividad y estabilidad. Las reacciones se llevaron a cabo en fase líquida en un intervalo de temperaturas entre 180°C-380°C y presiones comprendidas entre 5,5 a 6,8 MPa. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- ✓ A bajas temperaturas el MCM-41 no se activa para la oligomerización.
- ✓ La isomerización del doble enlace es significativa para olefinas mayores de C_4^- .
- ✓ La isomerización esqueletal es difícil que ocurra para butenos, y requiere temperaturas mayores de 300°C para que se lleve a cabo.
- ✓ La oligomerización y el craqueo requieren sitios ácidos fuertes y se ven favorecidos con la isomerización de la olefina.
- ✓ La oligomerización de olefinas ramificadas ocurre más rápido que la de olefinas lineales.
- ✓ La isomerización esqueletal de olefinas C_5^+ se llevan a cabo en sitios ácidos débiles.
- ✓ A temperaturas bajas la desactivación del catalizador ocurre porque los oligomeros pesados quedan atrapados en los poros del catalizador. A temperaturas mayores de 230°C los oligomeros formados pueden craquearse, reduciendo la desactivación del catalizador.

De los trabajos anteriores, sus resultados y conclusiones más importantes son los que constituyen la motivación y punto de inicio para la realización de este proyecto.

7. TAMICES MOLECULARES

El término tamices moleculares fue introducido en 1932 por Mc Bain, explicado de la siguiente manera: si se tiene un compuesto con dos tipos de moléculas, unas más grandes que las otras, y se dispone de un tamiz cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y las grandes, sólo las primeras pasarán por el tamiz, mientras que las segundas seguirán su camino. Así se habrá separado un componente de otro.

7.1 Clasificación

Los tamices moleculares se clasifican de acuerdo a las dimensiones de su diámetro de poros. Según la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), los diámetro de poro se clasifican como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los sólidos según el diámetro de poros

TAMIZ MOLECULAR	DIÁMETRO DE PORO (Å)
Microporoso	≤ 20
Mesoporoso	20 – 500
Macroporoso	> 500

FUENTE: Gregg, 1982

7.2 Aplicaciones

Los tamices moleculares tienen una gran diversidad de aplicaciones industriales posibles (Giannetto, 1999), y su uso se basa en sus propiedades físicas y químicas (adsorción, intercambio iónico, reactividad entre otros)

Entre los usos más destacados se tienen:

- ✓ Control ambiental: potabilización de agua para consumo humano, eliminación de metales pesados, remoción de amonio, tratamiento de desechos nucleares, regulación de emisión de gases a la atmósfera.

- ✓ Industrial: industria de papel, azucarera, farmacéutica, detergentes, química, petroquímica, refinación de petróleo (craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización, oligomerización, entre otros).

7.3 Evolución de los tamices

Los primeros tamices moleculares usados industrialmente fueron las zeolitas. Estos en la actualidad constituyen los tamices empleados con mayor frecuencia en procesos tecnológicos. El principal problema que tienen las zeolitas es la desactivación por taponamiento en boca de poro, acortando de esta manera la vida del catalizador, lo cual no lo hace muy eficiente. Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 6.



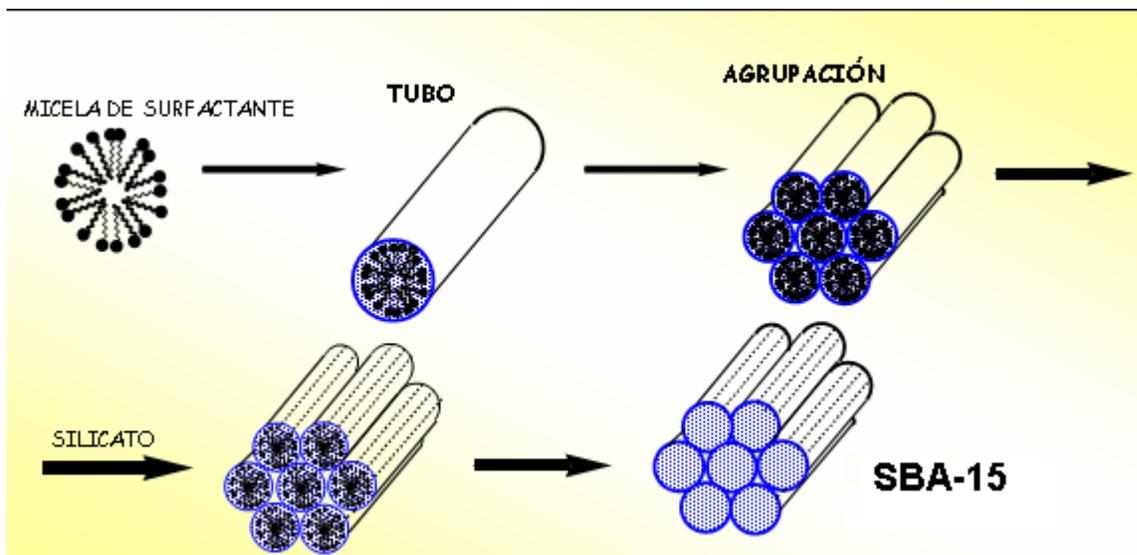
FUENTE: Giannetto,1999

Figura 6. Taponamiento de poros. Debido al pequeño tamaño de los poros de las zeolitas, la entrada de los poros se taponan por la formación de productos no deseados.

Al principio de la década de los 90 hubo un gran avance en el desarrollo de los tamices moleculares. En el año de 1992 un grupo de científicos de MOBIL OIL desarrollaron la primera familia de tamices molecular mesoporosos cristalinos, la cual llamaron M41S (Beck, 1991). Este avance fue fundamentado en un cambio en la estrategia de síntesis. Antes de esto la síntesis de los tamices moleculares estaba basada en el uso de especies moleculares sencillas, las cuales presentan una carga neta sobre ellas, generalmente aminas cuaternarias, sobre las que se estructura un conjunto de especies inorgánicas fácilmente condensables entre ellas, para generar una estructura periódica abierta (Morris,1997). La variación en la síntesis, fue el uso de un templado supramolecular para moldear el canal del tamiz, en el cual se aprovechó la propiedad que tienen algunas moléculas, con características tensoactivas, de autoensamblarse en un medio acuoso, para dar origen a agregados

moleculares, cuya organización espacial depende de la concentración y de la temperatura.

En estas estructuras se filtra agua por lo canales, donde es posible hacer difundir especies inorgánicas hidrolizables y condensables entre ellas, mediante un proceso conocido como sol-gel, la cual conduce a solidificar la parte inorgánica de tal modo que el componente supramolecular orgánico queda atrapado por esta pared inorgánica (Gandica,2003). Luego la parte orgánica puede ser eliminada por algún procedimiento de calcinación o extracción con solvente, quedando así una estructura inorgánica con unos canales en el dominio de los mesoporosos (figura 7).



FUENTE: Gandica, 2003

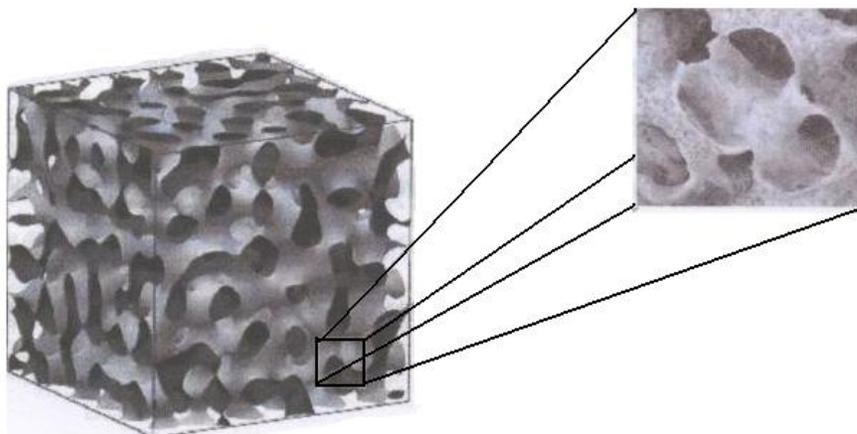
Figura 7. Mecanismo de formación del soporte mesoestructurado SBA-15

7.4 Descripción de los materiales mesoporoso MM-1 y SBA-15

7.4.1 Material mesoporoso MM-1

A continuación se presentan las características fundamentales de este material:

- ✓ Es un material de sílice mesoestructurado propiedad de PDVSA-INTEVEP. (Carraza,1998)
- ✓ Posee canales mesoporosos desordenados o con arreglo periódico de corto alcance, análogo a la fase esponja tipo L3, como se muestra en la figura 8.
- ✓ Es una sílice de elevada área superficial específica ($>600 \text{ m}^2/\text{g}$), con una alta estabilidad térmica. (Gandica,2003)
- ✓ No es estrictamente mesoporoso, posee una distribución bimodal de tamaño de poro, que contiene microporos y mesoporos. (Gandica, 2003)
- ✓ Su estructura porosa puede ser modificada cambiando ciertas variables de síntesis.



FUENTE: Gandica, 2003

Figura 8. Estructura porosa hipotética del material mesoporoso MM-1.

7.4.2 Material Mesoporoso SBA-15

El SBA-15 fue sintetizado por primera vez en 1998 en medio ácido, después del descubrimiento de los sólidos mesoporosos MCM-41 (Molina, 2005). El SBA-15 es un material mesoporoso hexagonalmente ordenado, semejante a un panel

de abejas (figuras 9 y 10), sintetizado por auto-ensamble entre una fuente de sílice inorgánica, como tetraetil-ortosilicato u otra fuente de silicio.

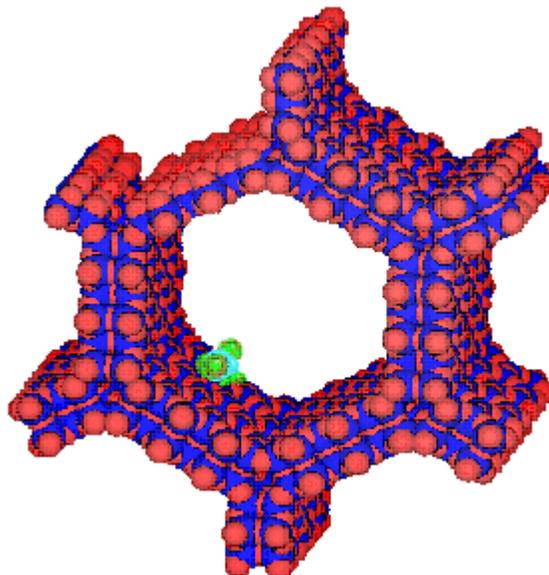
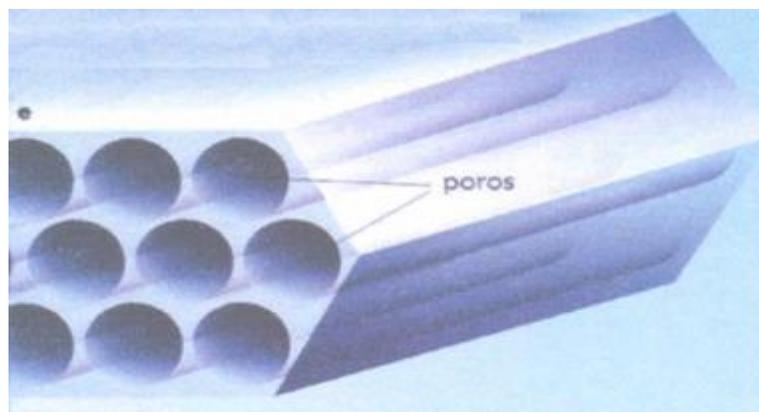


Figura 9. Ordenamiento hexagonal del SBA-15

El material mesoporoso SBA-15, presenta las siguientes características (Stucky,1995):

- ✓ Tamaño y forma de poros bien definidos, comparados con otros materiales mesoporosos.
- ✓ Buen ajuste del tamaño de los poros dentro de los límites establecidos.
- ✓ Alta estabilidad térmica e hidrotérmica, si son preparados apropiadamente.
- ✓ Un muy alto grado de ordenamiento de poros.
- ✓ Arreglo espacial periódico.

Cabe destacar que el SBA-15 presenta un espesor de pared y una estabilidad hidrotérmica mayor que los sólidos tipo MCM-41 (Molina,2005)



FUENTE: Gandica, 2003

Figura 10. Ordenamiento hexagonal uniforme de canales lineales de SBA-15 semejante a un panal de abejas

El soporte SBA-15 tiene usualmente las siguientes características:

- ✓ Área superficial que oscila entre 700 y 1000 m² /g.
- ✓ Volumen de poro cercano a 0,7 mL/g.
- ✓ Diámetro de poro que varía entre 20 Å a 100 Å.

8. METODO DE FUNCIONALIZACION SUPERFICIAL DE SOPORTES INERTES

La mayoría de los materiales catalíticos no presentan una superficie adecuada para la reacción, por ello es necesario recurrir a métodos de modificación superficial, con los cuales se agregan especies generalmente activas a la superficie del catalizador, es en estos sitios donde se lleva a cabo la reacción. El método que se empleó en este proyecto fue el de impregnación a partir de sales precursoras hidrosolubles.

8.1 Impregnación.

En este método se incorpora la fase activa al soporte mediante una humectación del mismo con una solución de sales de metales que deberían conformar la fase activa, generalmente acuosa. Se agita y se evapora lentamente, hasta lograr la deposición de los solutos en el soporte;

seguidamente el sólido se seca y finalmente se calcina con el propósito de anclar la fase activa a la superficie del soporte mediante la formación de puentes de oxígeno entre el metal y el soporte. Si el volumen de la solución acuosa es igual o menor que el volumen de poro del soporte, la técnica se denomina humedad incipiente.

En este trabajo, con la finalidad de preparar los soportes a diferentes concentraciones de Si/Al, Si/Ga Y Si/(Al+Ga) se usó este método, ya que por esta vía el material es mucho más activo. (Tuel, 1999)

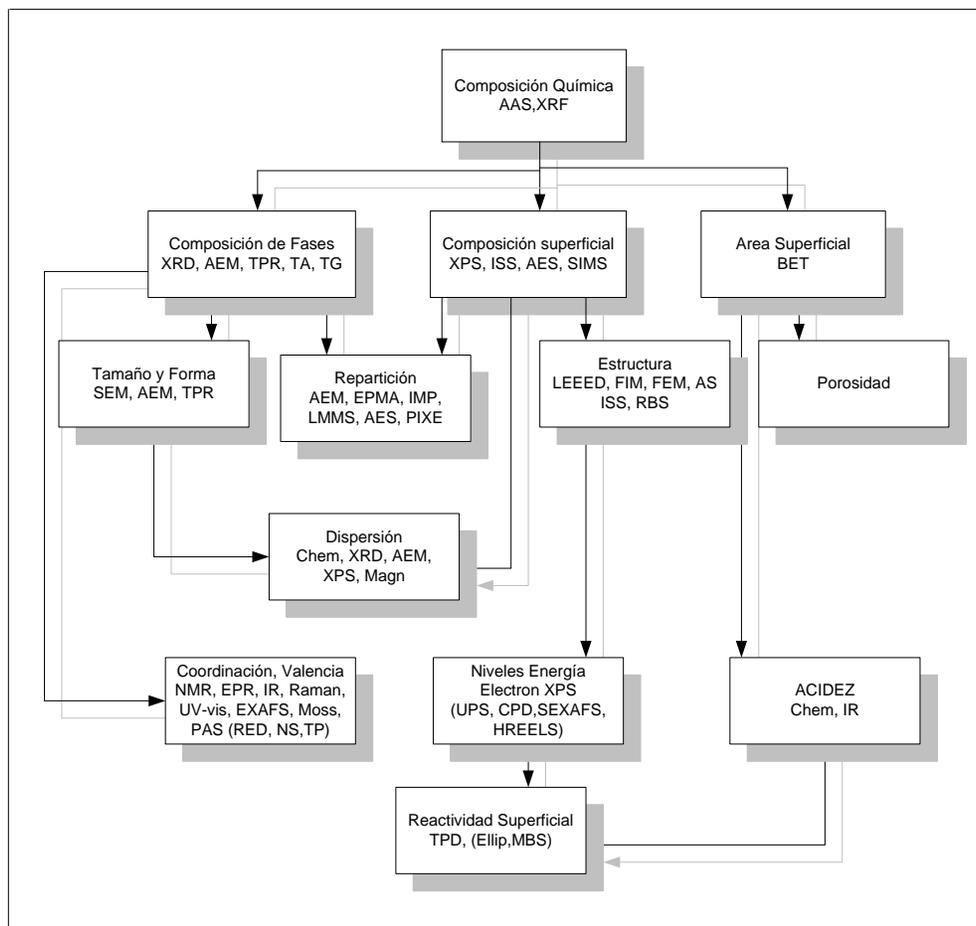
9. CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES

La caracterización de los tamices se divide fundamentalmente en dos, la caracterización física y la caracterización química.

Las técnicas de análisis convencionales más utilizadas en la caracterización de tamices son: (Giannetto, 2000) espectroscopia infrarroja, difracción de Rayos X, el análisis químico y adsorción física de gases. Debido a las limitaciones de cada método se hace necesario el uso de varios métodos, de esta manera se puede tener una buena caracterización cuantitativa y cualitativa de la muestra. La utilización de un solo método puede llevar a unos resultados errados. (Flanigen, 1976)

Con el uso de estas técnicas se obtiene información de grado de cristanilidad, parámetros cristalinos de las celdas unitarias, tipo de arreglo, composición, determinación de textura de poros, propiedades ácidas, etc.

Una buena manera de caracterizar los catalizadores fue propuesta por la escuela francesa (Delannay, 1984), y se presenta en la figura 11, mientras que en la tabla 2 se resumen las abreviaturas.



FUENTE: Delannay,1984

Figura11. Metodología de caracterización de los catalizadores

Tabla 3. Abreviaturas de métodos analíticos empleados en la caracterización de catalizadores.

ABREV.	NOMBRE	ABREV.	NOMBRE
AAS	Atomic absorption spectroscopy	Micr.	Optical microscopy
AEM	Analitical electrón microscopy	Moss.	Mossbauer spectroscopy
AES	Auger electrón spectroscopy	NMR	Nuclear magnetic resonance
AS	Atom scattering	NS	Neutron scattering
BET	BET method	PAS	Photoacoustic spectroscopy
Chem.	Chemisorption	Physisorp	Physisorption
CPD	Contact potencial difference Measurement	PIXE	Proton-induced X ray emission
CTEM	Conventional transmisión electrón Microscopy	Raman	Raman spectroscopy
EELS	Electrón energy loss spectroscopy	RBS	Rutherford backscattering
Ellip.	Ellipsometry	RED	Radial electron distribution
EPMA	Electrón probe microanálisis	SEM	Scanning electron microscopy
EPR	Electrón paramagnetic resonante	SEXAFS	Surface-sensitive X-ray absorption fine estructura
EXAFS	Extended X-ray absorption fine Structure	SIMS	Secondary ion mass spectroscopy
FEM	Field emisión microscopy	STEM	Scanning transmisión electron microscopy
FIM	Field ion microscopy	TA	Thermal análisis methods
HREELS	High-resolution electron energy Loss spectroscopy	TEM	Transmisión electron microscopy
IMP	Ion microprobe	TG	Thermogravimetric methods
IR	Infrared spectroscopy	TP	Transport properties
ISS	Ion scattering spectrometry	TPR	Temperatura programmed desorption
LEED	Low-energy electron difraction	UPS	UV photoelectron spectroscopy
LMMS	Laser microprobe mass Spectrometry	UV-vis	UV-visible spectroscopy
Magn.	Magnetic susceptibility Measurement	XRF	X ray fluouescence spectroscopy
MBS	Molecular beam scattering	XPS	X ray photoelectron spectroscopy
Merc.	Mercury porosimetry	XRD	X ray diffracton

FUENTE: Delannay, 1984

Las técnicas de caracterización que se emplearon en este trabajo son:

- ✓ Difracción de Rayos X (XRD).
- ✓ Análisis químico.
- ✓ Adsorción física de nitrógeno.
- ✓ Adsorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja.

9.1 Difracción de Rayos X (XRD).

La difracción de Rayos X es un método analítico no destructivo para la caracterización química y estructural de materiales cristalinos. Actualmente es un método muy usado y es indispensable para el estudio de cualquier material.

Esta técnica fue iniciada en 1912 por Von Laue en la determinación de la estructura cristalina y actualmente es usada en diversos estudios de química analítica, en especial para la identificación de sustancias. (Giannetto,2000)

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un patrón característico de Rayos X de una sustancia, el cual es único, esto permitirá identificarla en su forma pura o como parte de una mezcla. (Cullity,1967)

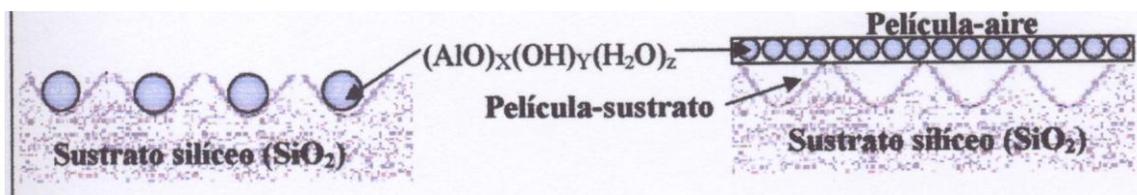
La interpretación de un patrón de difracción de Rayos X permite al experimentalista obtener una amplia información de la muestra (Giannetto,2000), entre la cual se encuentra la distancia entre los distintos planos atómicos. Esta se calcula gracias al uso de la Ley de Bragg.

- ✓ **Ley de Bragg:** Si se conoce la longitud de onda λ con que se ilumina la muestra, se establece una forma experimental de determinar la distancia interplanar al fijar el ángulo de incidencia y colocar un detector (contador de fotones) a dos veces el ángulo, luego haciendo un barrido de ángulos de incidencia, se tiene un conjunto de distancias interplanares d para distintas orientaciones de planos por lo que se establece un diagrama o patrón de difracción.

$$\lambda = 2 * d * \text{sen}\Theta \quad (2.2)$$

En el presente trabajo se utilizó la técnica de difracción de Rayos X (DRX) para determinar la distancia característica del arreglo de los canales mesoporosos. Esto se logra ubicando en el difractograma obtenido, el pico a la más baja

posición angular, y aplicando la ecuación de Bragg (2.2). También es posible determinar si el material (óxidos o metales) incorporado al soporte se encuentra en la rugosidad del sustrato o se superpone a la misma formando una película sobre el sustrato, figura 12 (Gandica,2003), debido a este hecho el espesor de la capa es distinto para diferentes relaciones Si/Al, y es posible determinar su longitud por este análisis, mediante la diferencia existente del diámetro de poro del soporte impregnado con el diámetro de poro del soporte sin impregnar.



FUENTE: Gandica,2003

Figura 12. Posibles maneras que se encuentra incorporado el aluminio al soporte.

Algunos o todos los picos de difracción de los materiales mesoporosos no provienen del arreglo atómico periódico, sino del arreglo periódico de los canales, tal es el caso del arreglo periódico hexagonal en el MCM-41 o del arreglo cúbico en el MCM-48. En general, estos picos característicos del arreglo periódico de canal, se ubican en posiciones angulares bajas, menores a 15° 2θ .

9.2 Análisis químico.

Una de las técnicas empleadas en la determinación del porcentaje en peso de los elementos en el catalizador es la espectroscopía de absorción atómica. Como cualquier otro método espectral, esta técnica utiliza dos variables analíticas inherentes, una cuantitativa y una cualitativa.

La variable cualitativa está representada por la longitud de onda a la cual se manifiesta la absorción para cada elemento analizado, ya que dicha absorción ocurre a la misma longitud de onda a la que el elemento produce sus emisiones cuando este es excitado. Se puede notar entonces, que aunque las emisiones

puedan aparecer a todas las longitudes de onda donde ocurre la absorción, esta no ocurre a todas las longitudes de onda donde hay emisión. La preferencia viene dada a la longitud de onda correspondiente a la línea de resonancia de cada elemento. La variable cuantitativa, como todas las variables que puedan ser medidas instrumentalmente, esta condicionada por varios factores experimentales que pueden influir en la respuesta al fenómeno de absorción, el cual depende de la concentración absoluta o relativa de la muestra analizada.

La absorción es cuantitativamente una función de la concentración de átomos en el camino del rayo de luz de la fuente. Esta concentración es una función de la velocidad instantánea a la cual la muestra es consumida produciendo el vapor atómico absorbido, también relacionado a la concentración del elemento a ser determinado en la muestra o en la solución, según lo demuestra la ley de Beer.

9.3 Adsorción física de nitrógeno.

La técnica se basa en la adsorción de nitrógeno (N_2) a la temperatura de nitrógeno líquido, dando información acerca de la presencia de fases extrañas, bloqueo del volumen vacío del sólido, tamaño de poro, y selectividad de la superficie. El área superficial (ASE) de materiales porosos, se mide mediante la determinación de la cantidad de gas que se adsorbe sobre la muestra, formando una monocapa de moléculas (fisisorción). La capacidad de adsorción esta asociada tanto a la cristalinidad como a la presencia o no de material extraño que pudiera impedir el acceso al adsorbato (Hernández, 2002). El adsorbato utilizado es nitrógeno seco a la temperatura de nitrógeno líquido.

9.4 Adsorción de piridina seguida por espectroscopia Infrarroja.

Antes de describir esta técnica es necesario explicar que las propiedades ácidas de un sólido están determinadas principalmente por dos parámetros:

- ✓ **Acidez de sólidos**

Un ácido Bronsted es toda sustancia que, especialmente en solución acuosa, sea capaz de ceder un protón. Una base Bronsted es cualquier sustancia que pueda aceptar un protón. La teoría de Bronsted llama base conjugada del ácido a la producida cuando éste pierde un protón.

Un ácido de Lewis es toda aquella sustancia deficiente de electrones, por lo que es capaz de aceptar un par de electrones.

✓ **Densidad de sitios ácidos**

Es la cantidad de sitios ácidos que se encuentran presentes en la estructura de un sólido. El número de estos sitios determina la acidez total de la superficie, es expresada como el número de moles de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido.

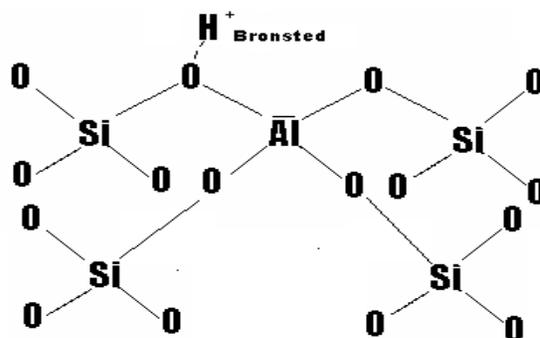
✓ **Fuerza ácida**

La fuerza ácida de un sólido viene dada por la facilidad que tiene el protón de interactuar con otra molécula, mientras más lábil o débil es el enlace que une el protón a la molécula, mayor es la fuerza ácida.

Para los soportes a utilizar en este trabajo es necesaria la incorporación de la fase activa en la superficie (aluminio y galio), ya que por lo general los soportes a base de silicio, como los utilizados en este trabajo, carecen de suficientes zonas ácidas. La fuerza ácida varía con la incorporación de la fase activa, en la medida que se agrega la fase activa se incrementa la fuerza hasta alcanzar un máximo, a partir de este punto cualquier otro átomo del metal incorporado genera una disminución en este parámetro. Este es un parámetro importante para caracterizar la actividad catalítica del sólido.

El aluminio se deposita en el soporte, principalmente de dos maneras, una en la que comparte sus cuatro enlaces con tetraedros de sílice, formando un tetraedro de aluminio, el cual corresponde a un ácido tipo Bronsted (figura 13);

también puede tener dos o tres enlaces a tetraedros de sílice y formar un aluminio octaédrico, correspondiente a un ácido Lewis.



FUENTE: Gandica, 2003

Figura 13. Esquema de un enlace Brønsted

Para el año de 1971 la técnica de adsorción de piridina se generalizó, y hoy en día es una de las más usadas (Flanigen, 1976) para determinar la distribución de fuerza ácida de los catalizadores.

Esta técnica permite obtener información sobre las vibraciones moleculares de cualquier especie que interactúe con la radiación, de esta forma su uso sirve en la identificación de los grupos funcionales, los cuales presentan señales bien diferenciadas en esta región. También es posible diferenciar un sitio ácido Brønsted de un sitio Lewis.

En este estudio se utilizó la piridina como molécula sonda, la interacción de la piridina con cada tipo de sitio ácido forma una banda que aparece a una longitud de onda determinada en la zona correspondiente al IR, la cual a su vez corresponde a un modo vibracional determinado. Las bandas importantes son: a 1545 cm^{-1} la cual corresponde al ión piridinium, formado por la interacción de la piridina con un sitio ácido Brønsted, la otra banda a 1455 cm^{-1} , equivale a la piridina coordinada con un sitio Lewis. (Ahn, 1983)

Las bandas formadas permiten determinar la cantidad de moléculas de piridina adsorbidas en los sitios ácidos Brönsted y ácidos Lewis, ya que teóricamente, una molécula de piridina se adsorbe en un sitio ácido, por lo cual la cantidad de moléculas adsorbidas de piridina por gramo de sólido, es equivalente a la concentración de sitios ácidos presentes en la superficie del sólido, la cual se determina a partir de la ley de Beer-Lambert. (Emeis, 1993)

Ley de Beer-Lambert:

$$A_b : L * C_0 * \int \epsilon * d\sigma_o \quad (2.3)$$

10. CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO

Para caracterizar el producto obtenido en la reacción de oligomerización se empleó el método de cromatografía de gases por ser uno de los más rápidos, precisos y de mayor uso para este tipo de muestras.

10.1 Técnica de cromatografía

La cromatografía en columna fue inventada y nombrada así, a principios de siglo por el botánico ruso Mikhail Tswett, el cual empleó la técnica para separar varios pigmentos vegetales, haciendo pasar disoluciones de los compuestos a través de una columna de vidrio rellena de carbonato de calcio finamente dividido. (Skogg, 1999)

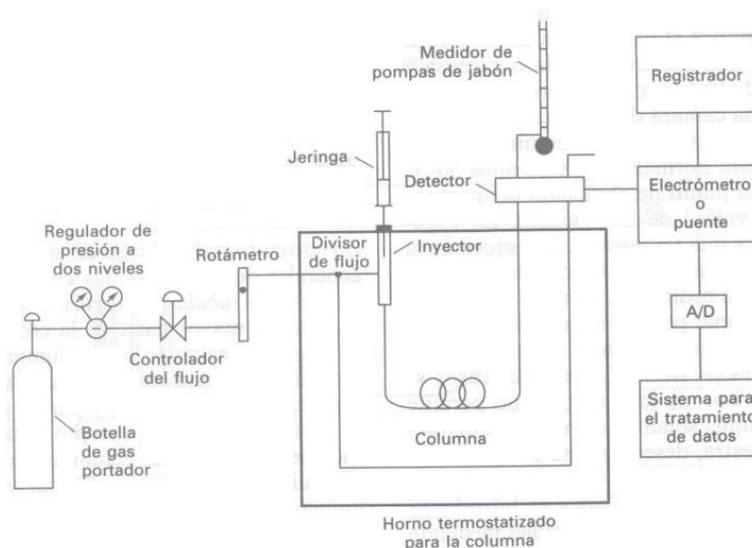
La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos. Para cualquier método la muestra se disuelve en una fase móvil (gas, líquido o fluido supercrítico). Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible, la cual se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida. Las dos fases se eligen de manera tal, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Los componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, mientras que los que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez.

Los métodos cromatográficos pueden clasificarse de dos modos, uno se basa en la forma como las fases estacionaria y móvil se ponen en contacto: cromatografía en columna y cromatografía plana. El otro modo se basa en el tipo de fase móvil y estacionaria y en la clase de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos. Se explica solo el tipo de cromatografía de gases, por ser el que se uso en este trabajo para la caracterización de los productos.

10.1.1 Cromatografía de gases

En la cromatografía de gases (GC) la muestra se volatiliza y es arrastrada a la columna cromatográfica. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte, y a diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Los componentes básicos de un instrumento para la cromatografía de gases se muestran en la figura 14.



FUENTE: Skogg,1999

Figura 14. Representación esquemática de un cromatógrafo de gases

11. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La actividad catalítica se estudió en base a los siguientes parámetros:

- ✓ Conversión.
- ✓ Selectividad.
- ✓ Rendimiento.

11.1 Conversión

Se define como la fracción del reactivo convertido en producto y se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$X = \frac{Area_{TOTAL} - Area_{1-PENTENO}}{Area_{TOTAL}} \times 100 \quad (2.4)$$

Para poder realizar este cálculo, el cromatograma reporta los tiempos de retención correspondiente a cada producto de reacción. A cada tiempo le corresponde un área que es el valor utilizado para la realización de dichos cálculos. Como se trabaja con hidrocarburos, el factor de respuesta es uno, y por lo tanto los porcentajes de las áreas son iguales a los porcentajes en peso de cada componente. Pero como los cálculos se quieren en porcentajes molares, se divide el porcentaje en peso de cada producto o componente entre el número de carbono que el mismo posee.

11.2 Selectividad

La selectividad de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad es debida a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos.

Un catalizador es más selectivo mientras se obtiene mayor cantidad de producto deseado. La selectividad del producto será:

Para C₁₀⁺:

$$S_{10} = \frac{Area_{C-10}}{\sum Area_{otros.productos}} \times 100 \quad (2.5)$$

Para C₅-isómeros:

$$S_{C_5} = \frac{Area_{C-5}}{\sum Area_{otros.productos}} \times 100 \quad (2.6)$$

11.3 Rendimiento

El rendimiento se define como el cociente de los moles de producto formados al final de la reacción entre el número de moles de reactivo. El mismo se calcula a partir de la siguiente ecuación:

Para C₁₀⁺:

$$R = \frac{Area_{C-10}}{Area_{TOTAL}} \times 100 \quad (2.7)$$

Para C₅-isómeros:

$$R = \frac{Area_{C-5}}{Area_{TOTAL}} \times 100 \quad (2.8)$$

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

12 MATERIALES Y EQUIPOS

En esta sección se presenta una breve descripción de los materiales, reactivos y equipos necesarios para llevar a cabo el presente trabajo.

12.1 Reactivos

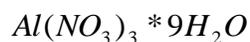
A continuación se presentan los reactivos utilizados en la fase de impregnación del soporte y en las pruebas catalíticas.

12.1.1 Reactivos utilizados en la fase de impregnación

- ✓ Nitrato de aluminio hidratado elaborado por MERCK

ESPECIFICACIONES

- Pureza: 98,5 %
- Peso molecular 375,13 g/mol
- Formula química:

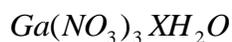


- Masa: 500 g.
- Lote: 911 A382263

- ✓ Nitrato de galio elaborado por ALDRICH

ESPECIFICACIONES

- Pureza: 99,9 %
- Peso Molecular 255,74 g/mol
- Formula química:



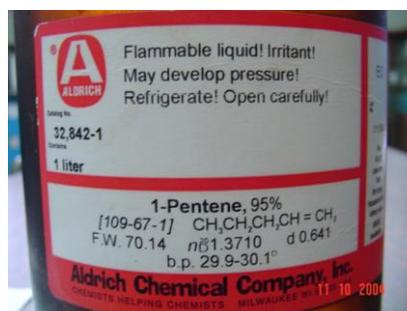
- Masa: 100 g.
- N. Lote: MN-10405EN

12.1.2 Reactivos utilizados en las pruebas catalíticas

- ✓ 1-penteno elaborado por ALDRICH

ESPECIFICACIONES

- Pureza: 95 %
- Peso Molecular 70,14 g/mol
- Densidad 0,641 g/mL
- P. ebullición (1 atm): 29.9-30.1 ° C
- Formula química:
$$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$$
- Volumen: 1 L.
- N. Lote: 01105AO



12.2 Soportes

Los soportes utilizados en este trabajo, son los soportes mesoestructurados MM-1 y SBA-15.

12.2.1 MM-1

El soporte MM-1 que se usó en la reacción de oligomerización de 1-penteno lo suministró PDVSA-Intevep. El material se entregó con surfactante y con un lavado incompleto de las aguas madres. La adecuación de este material para la impregnación se detalla en la sección 13.1.

12.2.2 Al-SBA-15(19)

El catalizador Al-SBA-15(19) que se empleó en la reacción de oligomerización de 1-penteno lo suministró el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. El catalizador se preparó a partir de un soporte mesoporoso siliceo SBA-15, cuyas características se describen en el apartado 2.2.4. El material se recibió impregnado con aluminio junto con los resultados de las pruebas físico químicas: relación real Si/Al=19, obtenida por el método de energía dispersiva de Rayos x. El catalizador se encontraba listo para realizar las pruebas experimentales.

12.3 Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo, son los gases necesarios para el funcionamiento del cromatógrafo. Y todos fueron provistos por PRAXAIR.

- ✓ Cilindro de Nitrógeno

ESPECIFICACIONES

- Capacidad: 6 m³
- Pureza: 5,0
- Formula química:



- ✓ Cilindro de Hidrógeno

ESPECIFICACIONES

- Capacidad: 6 m³
- Pureza: 5,0
- Formula química:



- ✓ Cilindro de Aire

ESPECIFICACIONES

- Capacidad: 6 m³

- Pureza: 5,0

12.4 Equipos

Los equipos usados para este trabajo se dividen en equipos usados para pruebas catalíticas y los equipos para análisis físico químico.

12.4.1 Equipos utilizados en las pruebas catalíticas

Para llevar a cabo las pruebas catalíticas se usó un equipo que se divide en tres unidades:

✓ Unidad de alimentación

La unidad de alimentación consta de un saturador (figura 15) donde se encuentra el reactivo (1-penteno) a 2 ° C, sobre este se hace pasar el gas de arrastre (nitrógeno), contenido en una bombona de 6 m³ y regulado por un manómetro y por una válvula.



✓ Unidad de reacción

Esta unidad consta de un reactor de vidrio (figura 16) con una placa porosa, empleada para soportar el catalizador. El reactor se introduce en un horno eléctrico de 2 kW de potencia hecho por FUNDATEC (figura 17), el cual puede soportar una temperatura de 500 ° C aproximadamente. La temperatura del reactor es controlada por un controlador PID conectado a un termopar ubicado dentro del horno.



Figura 16. Reactor de vidrio



**Figura 17. Horno eléctrico de 2 kW,
FUNDATEC**

✓ Unidad de análisis de producto

Después de la reacción, los productos obtenidos son introducidos al cromatógrafo de gases mediante la apertura de una válvula que conecta la salida del reactor con el inyector del cromatógrafo. Dicha salida se encuentra recubierta por una manta térmica, para evitar la condensación de los productos pesados. El cromatógrafo utilizado para tal fin es un cromatógrafo de gases modelo HP 5890, que emplea un detector de llama (FID), ver figura 18.



Figura 18. Cromatógrafo de gases modelo HP 5890

Condiciones utilizadas en el cromatógrafo de gases:

Temperatura inicial de la columna 35 ° C

Temperatura final de la columna 190 ° C

Temperatura del inyector 250 ° C

Temperatura del detector 250 ° C

Tipo de columna: OV-101, modelo: 19091-60025, compuesta 100% dimetil-polisiloxano, no polar.

Detector: FID

Gas de arrastre: Nitrógeno.

La muestra analizada en el cromatógrafo genera una señal, la cual es recibida por un integrador (ver figura 19) capaz de generar la gráfica y determinar las áreas.



Figura 19. Integrador del cromatógrafo

El equipo completo para la reacción catalítica se encuentra en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, se presenta en la figura 20.



Figura 20. Equipo disponible en el laboratorio de Refinación y Petroquímica.

El diagrama de este equipo se muestra en la figura 21.

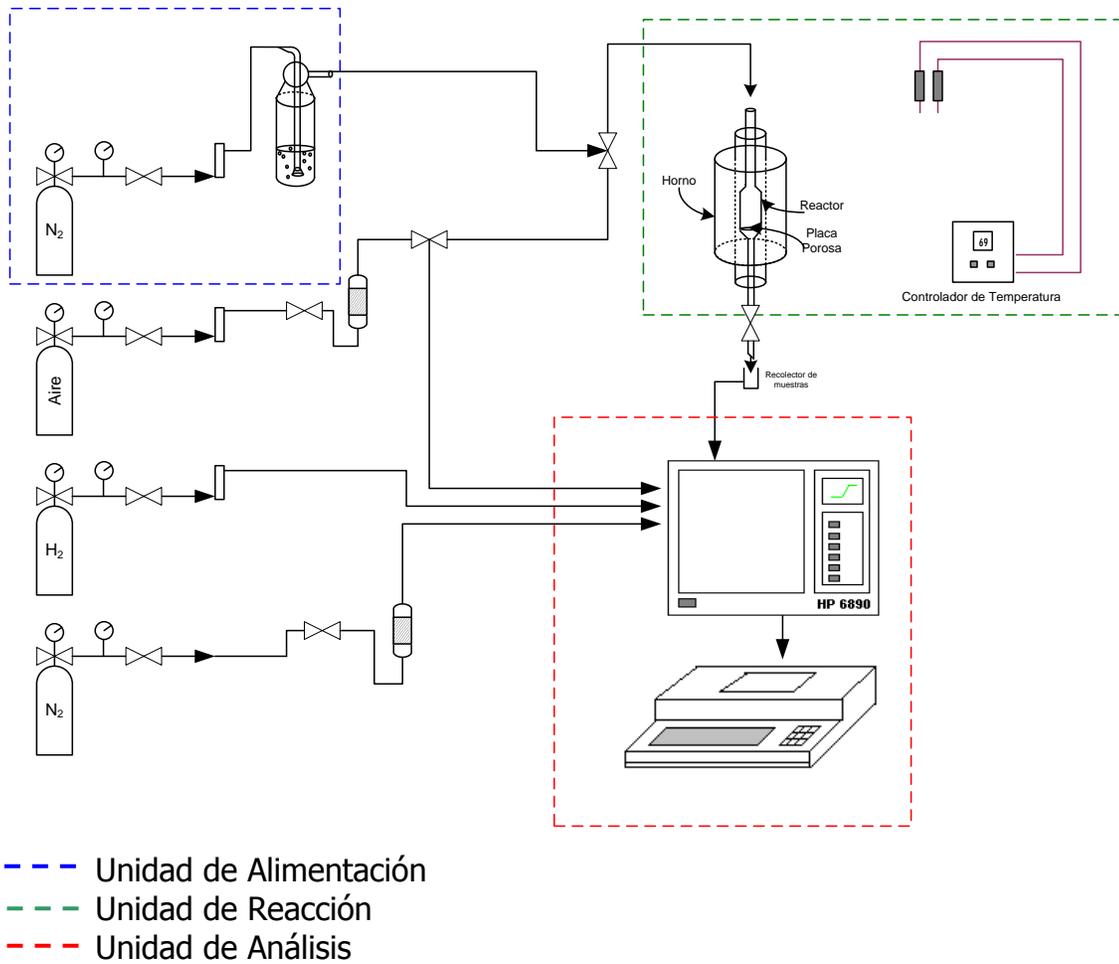


Figura 21. Diagrama del equipo.

13 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental para cumplir con los objetivos propuestos se muestra a continuación, y se divide básicamente en tres etapas:

13.1 Primera etapa: tratamiento del soporte.

En esta etapa se adecua el soporte para ser impregnado con el componente activo.

13.1.1 Lavado del soporte catalítico

El primer paso que tiene que realizarse para tratar el soporte MM-1 es el lavado con agua des-ionizada. Este procedimiento se lleva a cabo colocando el soporte en un papel de filtro y se hace pasar agua desionizada a través de el varias veces, hasta lograr un pH aproximado de 7, con la finalidad de eliminar las aguas madres de síntesis.

13.1.2 Secado del soporte catalítico

Después de lavar el soporte se procederá a secarlo en una estufa durante 16 horas aproximadamente a una temperatura de 120 ° C, para eliminar el agua de lavado.

13.1.3 Calcinación del soporte catalítico

El sólido luego de pasar por la etapa de secado, se debe llevar a una fase de calcinación con la finalidad de eliminar el surfactante que se encuentra en los poros del soporte. En esta etapa se hace pasar un flujo de aire a razón de 1 mL/s por gramo de catalizador. El proceso de calcinación transcurre a las condiciones que se muestran en la figura 22.

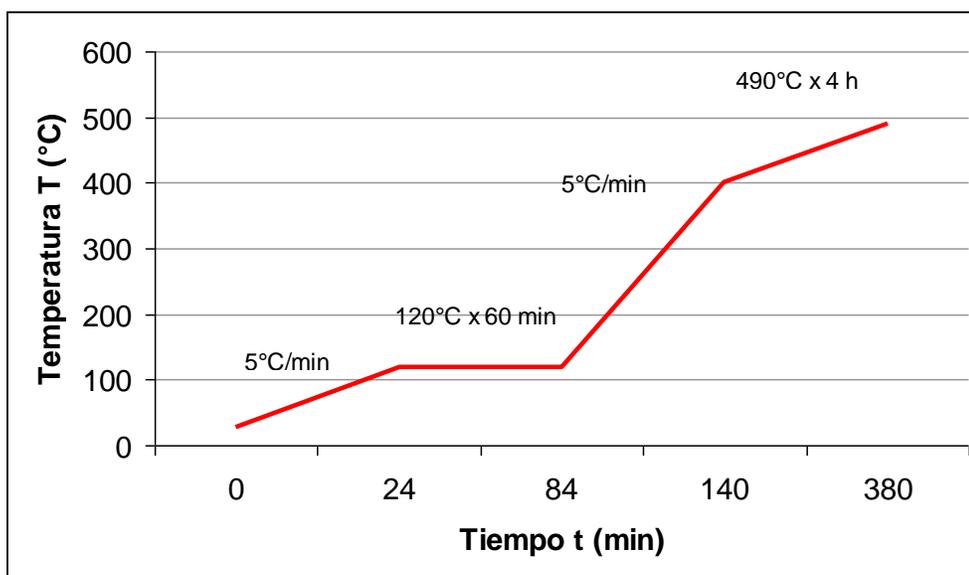


Figura 22. Rampa de calcinación del soporte.

13.2 Segunda etapa: impregnación y caracterización de los catalizadores.

Esta etapa consiste en la impregnación de las sales de aluminio y/o sales de galio del soporte MM-1, y posteriormente la caracterización físico- química de estos catalizadores.

13.2.1 Impregnación de sales de aluminio y sales de galio sobre los soportes

Para lograr anclar la fase activa (galio y/o aluminio) sobre el soporte se empleó el método de impregnación por humedad incipiente. Para alcanzar este objetivo se utilizó de nitrato de aluminio nonahidratado $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como fuente precursora del aluminio y como fuente precursora del galio se usó el nitrato de galio $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$. Estas sales tienen la ventaja de permitir mojar bien la superficie, debido a la baja tensión superficial de sus soluciones acuosas, dejando muy pocos residuos al descomponerse. El procedimiento que se empleó es el siguiente:

- ✓ La masa de soporte MM-1 a impregnar se fijó en 1 g, por ser esta cantidad suficiente para llevar a cabo todas las reacciones previstas.
- ✓ Para determinar la masa de sal de galio o sal de aluminio necesaria, se fijó primero la relación Si/Al, Si/Ga o Si/(Ga+Al) requerida, y con esto se calculó la masa de sal necesaria (*ver cálculos previos en el Apéndice A*).
- ✓ Posteriormente se calculó la masa de agua necesaria para disolver la sal. Para ello se pesó la muestra de soporte en base seca, es decir, inmediatamente después de retirarla de la estufa donde permaneció aproximadamente 2 horas a 120 ° C. Luego a la muestra se le agregó agua con un gotero hasta formar una película de líquido sobre el soporte (hasta que quedó completamente humedecido) y se pesó. Se restó la masa en base seca de la base húmeda del soporte y así se obtuvo la cantidad de agua necesaria para disolver la sal.

- ✓ Se humedeció el soporte con la solución acuosa formada por sal de nitrato de aluminio o galio y agua. La forma de realizar esto es colocar la solución impregnante en un vidrio de reloj y agregar el soporte a la misma, dejar que estén en contacto 24 horas aproximadamente. Se escogió agregar el sólido a la solución porque se ha demostrado empíricamente que de esta manera es más fácil lograr que el sólido se moje de manera uniforme, de la otra manera se corre el riesgo de que queden regiones del sólido con poca o ninguna cantidad de líquido y por ende una mala distribución del agente activo en el soporte.
- ✓ Luego, se secó el catalizador en el horno durante 16 horas aproximadamente a una temperatura entre 80 y 90 ° C.

13.2.2 Calcinación del sólido obtenido

El sólido obtenido durante la fase de impregnación se llevó a una fase de calcinación con la finalidad de anclar o estabilizar el agente activo. En esta fase se descompone el nitrato y se logra el anclaje del galio o aluminio sobre el soporte, se usa como gas de arrastre el aire a razón de 1 mL/s por gramo de catalizador.

En el proceso de calcinación el sólido es sometido a una serie de etapas de calentamiento, las cuales se muestran en la figura 23.

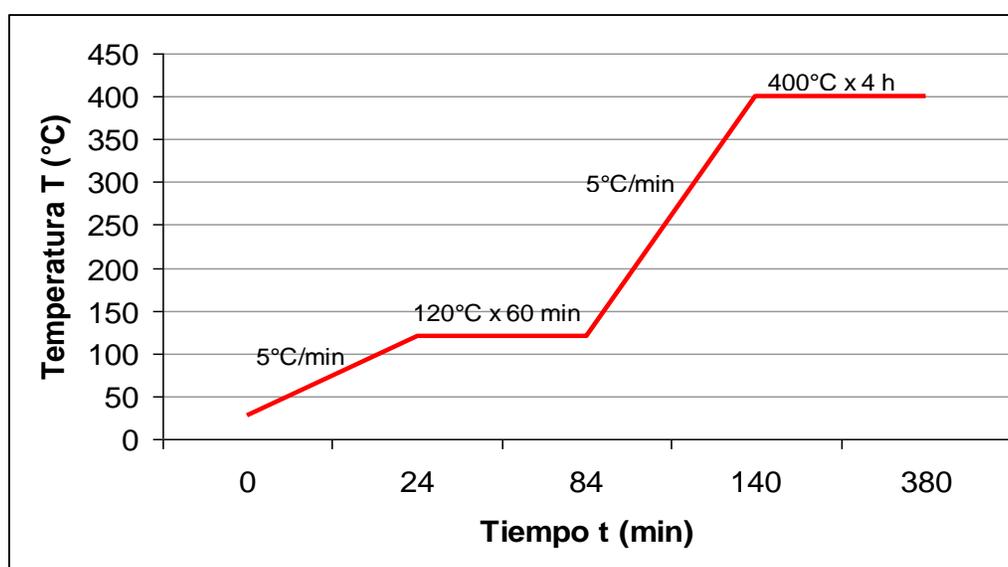


Figura 23. Rampa de calcinación de los sólidos obtenidos.

13.2.3 Caracterización físico-química

Para la caracterización se emplearon un conjunto de técnicas, estas son:

13.2.3.1 Difracción de Rayos X.

Esta técnica se usa para conocer características estructurales, como organización de los canales, estructura de la pared del soporte e identificar los compuestos de óxidos metálicos soportados. El equipo empleado es de marca “Broker Analytical X-Ray System” (AXS), modelo D8 Advance, con fuente de radiación de $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,540600 \text{ \AA}$), paso angular de $0,1^\circ$ y tiempo de paso angular 2,5 seg. El equipo está ubicado en el segundo piso del Instituto de Zoología Tropical y Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.

13.2.3.2 Determinación del área superficial específica (ASE).

Está directamente relacionada con la superficie accesible para la adsorción de moléculas. Este análisis se efectuó en un analizador de área superficial, marca Micromeritics, modelo “FlowSorb II 2300” con un detector de Conductividad Térmica (TCD), utiliza una mezcla de gas de 30 % de N_2 y 70 % de He. El análisis se llevó a cabo en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Para el análisis se tomó una cantidad de muestra de aproximadamente 100 mg, la cual fue sometida a un pre-tratamiento calentando desde temperatura ambiente hasta 300°C , una vez alcanzada esta temperatura se mantiene por 3 horas. Luego se adsorbe nitrógeno, a la temperatura del nitrógeno líquido y se deja enfriar hasta la temperatura ambiente para la desorción del N_2 . El equipo muestra en pantalla un valor en m^2 que al dividirlo entre la masa final en g de la muestra permite obtener el área superficial (m^2/g) de cada muestra.

13.2.3.3 Análisis Químico.

Se realizó para conocer el porcentaje global de cada elemento en la muestra. La técnica aplicada es la denominada espectroscopía de absorción atómica.

El análisis se llevó a cabo en el Centro de Química Analítica (CQA), Escuela de Química de la Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, utilizando un espectrómetro de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), marca “Jovin Yvon 24” con monocromador secuencial. Los porcentajes en peso obtenidos fueron usados para calcular la relación molar Si/Al, Al/Ga y Si/(Al +Ga).

13.2.3.4 Determinación de Acidez por Adsorción de Piridina seguida por Infrarrojo.

Este análisis hace posible la determinación no sólo del número de sitios Brönsted y Lewis, sino también de sus respectivas fuerzas.

13.3 Tercera Etapa: Prueba Catalítica: Oligomerización de 1-penteno y caracterización del producto.

Esta fase consistió en el estudio catalítico de los sólidos, en la reacción de oligomerización de 1 penteno. Para esta reacción se tomaron condiciones de operación de: Presión atmosférica, temperaturas comprendidas entre 200 °C y 250 °C y velocidad espacial horaria en peso (VEHP) de 16, 32 y 64 h⁻¹. Esta reacción se efectuó con 100 mg de catalizador en un reactor de vidrio.

13.3.1 Procedimiento experimental para cada corrida.

13.3.1.1 Activación del catalizador

Antes de llevar a cabo la reacción, es necesario de activar el catalizador, para tal fin se sometió el catalizador a un tratamiento térmico, el cual se logra de la siguiente manera:

- ✓ Se pesaron 100 mg de catalizador y se colocaron dentro del reactor de vidrio, el cual se introdujo en el horno y se aisló con lana de vidrio, para evitar la pérdida de calor y poder lograr mantener la temperatura constante.

- ✓ Para verificar la ausencia de fugas se hace pasar nitrógeno a razón de 1 mL/s, asegurando igual flujo de gas a la entrada y salida del reactor.
- ✓ Se programó el controlador para que el horno tardara 6 horas en llegar a 300 °C, temperatura de activación recomendada (Gandica, 2003) y luego se mantuvo durante 6 horas a esta temperatura, tal como se muestra en la figura 24.

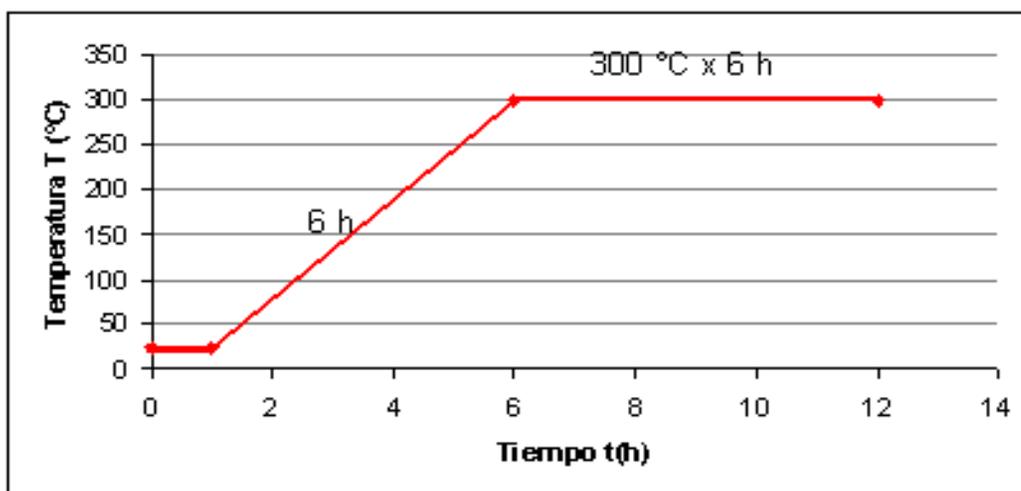


Figura 24. Rampa para la activación del catalizador

13.3.1.2 Reacción de oligomerización

- ✓ Se encendió el cromatógrafo y se esperó hasta que se estabilizaron todas las temperaturas.
- ✓ Después de activar al catalizador, se programó el controlador a la temperatura de reacción, y se esperó a que la temperatura del horno llegara a la temperatura de reacción.
- ✓ Se fijó el flujo del gas de arrastre (N_2) (ver cálculos previos en el Apéndice A) y se hizo pasar por el burbujeador, donde se saturó de 1-penteno (reactivo), y se hace pasar este gas hacia el reactor.
- ✓ Se esperó que transcurrieran 5 minutos de reacción y se inyectó el producto al cromatógrafo, el análisis en el cromatógrafo tiene una duración de aproximadamente 25 minutos, durante este tiempo no se suministró al reactor 1-penteno.

- ✓ Luego de finalizado el análisis de la muestra en el cromatógrafo, se hizo pasar otra vez el reactivo por el reactor y se repitió el procedimiento. Para cada corrida del catalizador se analizaron 6 puntos, que equivalen a 30 minutos de reacción.

13.3.1.3 Desmontaje del equipo

Después de analizar la última muestra para un catalizador se apagó el controlador y el cromatógrafo, se desmontó el equipo, se guardó la muestra del catalizador para análisis y se limpió el reactor con ácido fluorhídrico diluido, con ayuda de un cepillo.

13.3.2 Pruebas catalíticas y tratamiento de datos

Primero se realizaron pruebas en blanco, es decir, sin catalizador, a diferentes temperaturas entre el intervalo de 210°C – 350 °C. Esto se hizo con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura en la conversión del reactivo.

Las reacciones se llevaron a cabo para el soporte MM-1 impregnado a diferentes relaciones molares de Si/Al, Si/Ga y Si/(Al+Ga) de 10, 15 y 20, respectivamente, a una velocidad espacial (VEHP) de 16 h⁻¹ para los primeros 30 minutos y otra velocidad espacial (VEHP) menor de 32 h⁻¹ para los 10 últimos minutos.

Los pasos para el cálculo del flujo de nitrógeno que debe ser inyectado al burbujeador a 2 °C para obtener la velocidad espacial (VEHP) requerida se muestran en el apéndice A.

Para cada tipo de catalizador se realizaron pruebas, variando la temperatura (210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C y 250 °C). Se realizó la experiencia para el soporte SBA-15 impregnado con aluminio con una relación molar Si/Al= 19 a las condiciones en que se obtuvo el mejor resultado para soporte MM-1.

13.3.2.1 Tratamiento de los datos.

Los datos reportados por el integrador son denominados cromatogramas, como el que se muestra en la Figura 25. De cada prueba catalítica se obtuvo un cromatograma, en él, en primer lugar se identificaron los productos de reacción, mediante el uso de un espectrómetro de masa (Tabla 4), además dichos productos fueron agrupados de la siguiente manera:

- ✓ Grupo 1. Los productos de reacción menores a C_5 , (C_4), lo conforman los butenos.
- ✓ Grupo 2. Los isómeros de C_5 , (C_5) estos son el 1-buteno-2-metil y el 2-penteno.
- ✓ Grupo 3. El 1-penteno, (C_5)
- ✓ Grupo 4: Los productos de reacción que contienen 6 carbonos (C_6), estos son: 2-penteno-4-metil, 1-buteno-2,3-dimetil, 2-penteno-3-metil .
- ✓ Grupo 5. Los productos mayores o iguales al C_{10} , ($>C_{10}$).

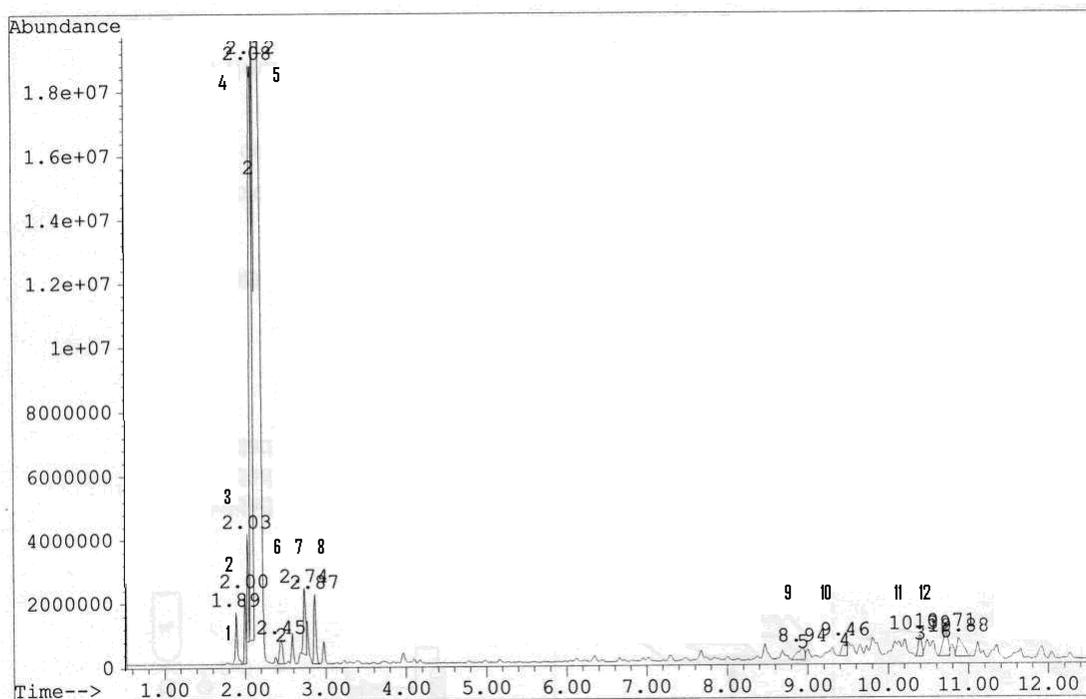


Figura 25. Cromatograma modelo

Tabla 4: Identificación de los productos de reacción

Identificación	Compuesto	Identificación	Compuesto
1	2-metil-1-propeno	7	2,3 dimetil-1-buteno
2	2 metil 1-buteno	8	1,3 dimetil-1-buteno
3	3 metil 1-buteno	9	4-propil-3-hepteno
4	1-penteno	10	2,6-dimetil 4-octeno
5	2-penteno	11	5-metil-4-noneno
6	4-metil-2-penteno	12	1-deceno

Seguidamente, se realizaron los cálculos de la conversión de 1-penteno, la selectividad y rendimiento de los productos de reacción (*ver cálculos tipo en el Apéndice B*).

13.3.2.2 Análisis de los resultados

A continuación se presentan los pasos que se llevaron a cabo para el análisis de los resultados.

- ✓ Se analizaron las técnicas de caracterización físico-químicas realizadas a los soportes mesoporosos del tipo MM-1, impregnados a distintas relaciones molares de aluminio y/o galio.
- ✓ Se realizó el estudio de las pruebas sin catalizador para el 1-penteno.
- ✓ Se estudiaron los resultados obtenidos al realizar las pruebas catalíticas del 1-penteno con el MM-1 sin impregnar.
- ✓ Se compararon los catalizadores con diferentes relaciones molares Si/Al, Si/Ga, y Si/Al +Ga en términos de la conversión, el rendimiento y la selectividad, de forma de seleccionar el catalizador con mejor desempeño para la reacción del 1-penteno.
- ✓ Se realizó el análisis de las pruebas catalíticas utilizando el catalizador seleccionado y variando las condiciones de operación

como la temperatura de reacción, la velocidad espacial y la temperatura de activación del catalizador, para la reacción del 1-penteno, de forma de obtener la mejor condición.

- ✓ Se realizó una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo frente a los obtenidos en otro trabajo [Gandica,2003], en cuanto a la reacción del 1-penteno sobre soporte Al-MM-1.
- ✓ Se realiza la comparación y el análisis del catalizador MM-1 con mejor desempeño obtenido para la reacción de oligomerización de 1-penteno, con otro del tipo SBA-15, impregnado con aluminio a una relación molar Al-SBA-15=19, bajo la mejor condición de reacción obtenida.

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección de la investigación se presentan y discuten los resultados obtenidos para el cumplimiento de los objetivos planteados. Como primer punto, se presentan los resultados correspondientes a las pruebas de caracterización de los soportes utilizados, específicamente, tipo de estructura (DRX), superficie (ASE), análisis químico y estudio de acidez. Luego se presentan las pruebas catalíticas para la reacción de oligomerización de 1-penteno a diferentes temperaturas de reacción, velocidades espaciales y temperaturas de activación del catalizador.

14 Caracterización de los soportes

La caracterización de los soportes se realizó con el conjunto de técnicas a las que se hacen referencia en la sección 13.2.3 de este trabajo de investigación.

14.1 Análisis químico

En la tabla N° 5, se presentan los resultados cuantitativos de composición elemental y por compuesto de los catalizadores estudiados.

Como se puede apreciar en la tabla N° 5, los soportes silíceos impregnados con Al y con (Al+Ga) tomados del análisis químico reflejan una buena correspondencia respecto a los valores nominales, excepto para el caso de $Si/(Al+Ga)=15$. De cualquier forma, para estos casos, la relación molar obtenida por análisis químico se corresponde con la relación nominal.

Tabla 5: Composición química de los catalizadores

Muestra (*)	%Si (p/p)	%Ga (p/p)	%Al (p/p)	Relación másica (%peso)	Relación molar (% molar)
Si/(Al+Ga) (10)	34	1,8	1,31	11	15
Si/(Al+Ga) (15)	30,7	0,6	0,58	26	36
Si/(Al+Ga) (20)	31,7	1,1	0,99	15	22
Si/Al (10)	29		2,42	12	12
Si/Al (15)	31,1		1,69	18	18
Si/Al (20)	29,7		1,56	19	19
Si/Ga (10)	31,4	2,99		11	26
Si/Ga (15)	32,3	1,92		17	42
Si/Ga (20)	31,6	1,55		20	51

(*) Entre paréntesis se indica la relación molar nominal

Para el caso de los soportes silíceos impregnados con galio las relaciones molares no fueron las esperadas. Esta discrepancia puede tener origen en que el nitrato de galio (fuente de galio) es higroscópico, es decir, tiene la capacidad de absorber humedad del medio ambiente. En este sentido, al momento de tomar la muestra de nitrato de galio para realizar el proceso de impregnación, al estar en contacto con el ambiente pudo absorber una cantidad de agua, de forma que finalmente la masa medida no correspondía totalmente a la masa de nitrato de galio deseada, sino a una mezcla del mismo con agua, razón por la cual la masa de galio depositada en los soportes fue menor a la nominal y como consecuencia las relaciones molares Si/Ga obtenidas fueron mayores a las deseadas.

No obstante puede decirse, según los resultados obtenidos que por el método de impregnación por humedad incipiente se pueden obtener relaciones molares aproximadas a las nominales o esperadas.

De aquí en adelante se hablará de los catalizadores refiriéndose a la relación molar Si/Al, Si/Ga o Si/(Al+Ga) real.

14.2 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de Rayos X del soporte siliceo MM-1 impregnado a diferentes relaciones de aluminio y/o galio se muestran en las figuras 26, 27 y 28.

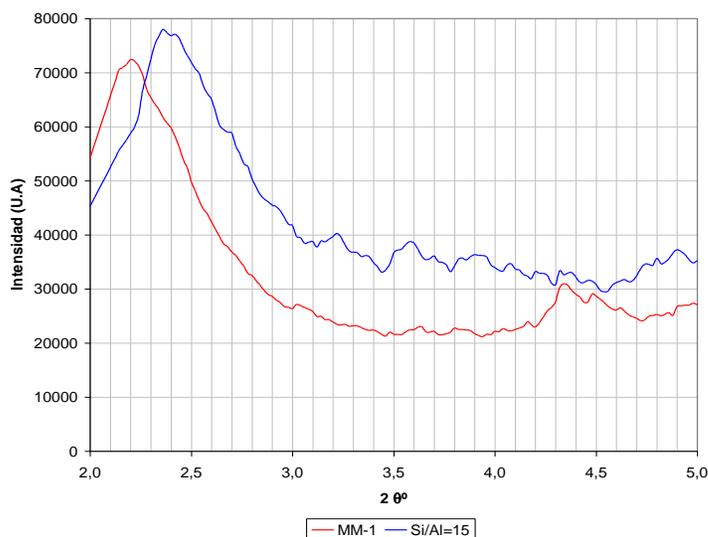


Figura 26. Patrón de difracción de Rayos X para el Si/Al =18

En las muestras sometidas a este estudio y en el intervalo angular evaluado, se observa un pico situado entre $2,22^\circ 2\theta$ y $2,44^\circ 2\theta$. Este pico representa la distancia característica del arreglo de corto alcance de los canales mesoporosos. (Gandica,2003)

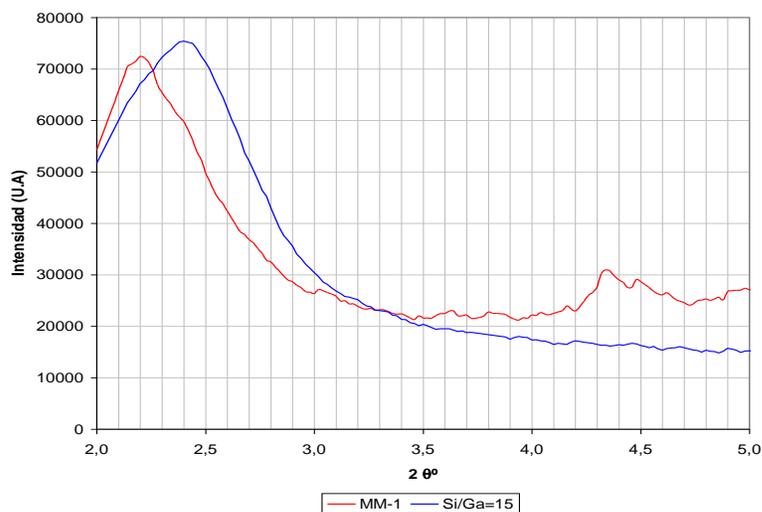


Figura 27. Patrón de difracción de rayos X para el Si/Ga=42

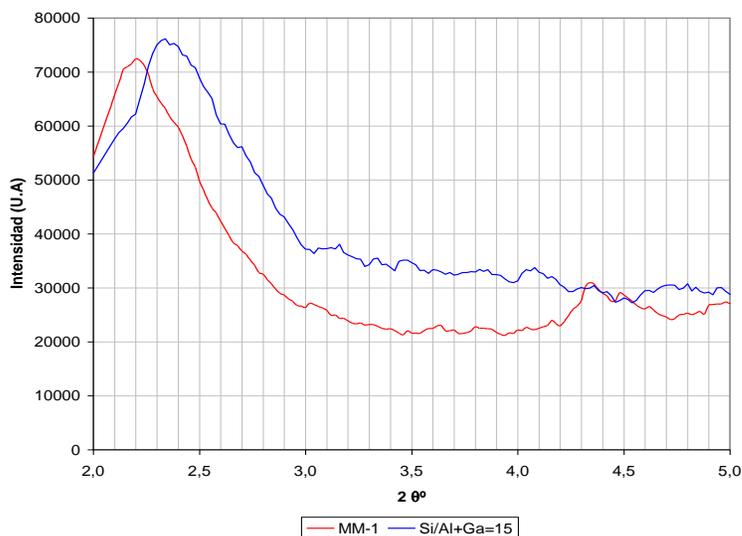


Figura 28. Patrón de difracción de Rayos X para el Si/(Al+Ga)=36

En las figuras 26, 27 y 28 puede observarse que el máximo de los picos de los soportes impregnados se desplazan hacia la derecha. Esto indica que los óxidos de los metales depositados recubren las paredes de los canales, disminuyendo el diámetro de poro de los canales mesoporosos.

En la tabla 6 se presentan las distancias características del soporte siliceo y el espesor de la capa para el aluminosilicato (t), (*ver cálculos previos en el Apéndice B*), el galosilicato y el aluminio-galosilicato a los cuales se les efectuó el estudio de difracción de Rayos X.

Tabla 6. Distancia característica de los catalizadores

Catalizador	d (Å)	t (Å)
MM-1	39,761	0,000
Al-MM-1 (18)	37,088	2,673
Ga-MM-1 (42)	36,779	2,982
(Al+Ga)-MM-1 (36)	37,722	2,039

El hecho de que haya poca variación entre la distancia característica y el espesor de la capa con relación al soporte siliceo, parece indicar que el o los óxidos de metal se acoplan en los intersticios del soporte siliceo, y que la población de arreglos bidimensionales de octaedros del metal (Al o Ga) sobre el

sustrato siliceo es muy baja como para afectar la distancia característica de manera importante, trayendo como consecuencia que el espesor de la capa no sea apreciable.

14.3 Adsorción de nitrógeno

Las áreas superficiales del silicato mesoporoso MM-1 impregnado a distintas relaciones de aluminio y/o galio se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Áreas superficiales de silicato mesoporoso MM-1 a distintas relaciones de Al y Ga.

Muestra (*)	Área Superficial (g/m ²)
MM-1	1182
Si/(Al+Ga) (15)	963
Si/(Al+Ga) (36)	1171
Si/(Al+Ga) (22)	1120
Si/Al (12)	910
Si/Al (18)	965
Si/Al (19)	997
Si/Ga (26)	1005
Si/Ga (42)	1125
Si/Ga (51)	1133

(*) Entre parentesis se indica la relación molar nominal

En líneas generales, en la tabla 7 puede observarse que el área superficial decrece a medida que aumenta la cantidad de metal agregado en la superficie del material, excepto para el caso del Si/(Al+Ga)=15. Este resultado es el esperado, ya que como se indicó en la tabla 5, según el análisis químico efectuado a la muestra Si/(Al+Ga)=15, su verdadera relación molar es de 36, lo que indica que el valor de área obtenido corresponde con la tendencia de los valores reportados en la tabla 7.

Como se mencionó anteriormente el área disminuye a medida que aumentan las fracciones molares de metales, es decir, a medida que aumenta el metal en la superficie del soporte, los espacios disponibles en la región silicea disminuyen, y como consecuencia la cantidad de nitrógeno adsorbida también

es menor, por ello el área va decreciendo. Es importante destacar que para casos con un alto contenido de metal incorporado ($Si/Al=10$) el sólido conserva el 77 % del área, lo cual indica que no existe taponamiento de la estructura porosa, y por esto, existen regiones silíceas disponibles para incorporar aluminio y/o galio.

15. Pruebas catalíticas

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la evaluación catalítica del silicato mesoporoso MM-1.

Pruebas sin catalizador

Seguidamente, en la figura 29 se presenta la conversión del 1-penteno en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 °C y 350 °C sin la presencia de catalizador. En dicha figura se observa que a una temperatura de reacción igual a 350°C, la conversión es del 5 %, como consecuencia de la reacción en fase homogénea del efecto térmico, obteniéndose como únicos productos isómeros de doble enlace del C_5 . Por esta razón el estudio del comportamiento catalítico en la reacción del 1-penteno se debe realizar a una temperatura menor a 280 °C, por obtenerse una conversión menor al 2 % y de esta forma garantizar que todas las reacciones que se lleven a cabo por el catalizador y que la influencia de la reacción en fase homogénea sea baja.

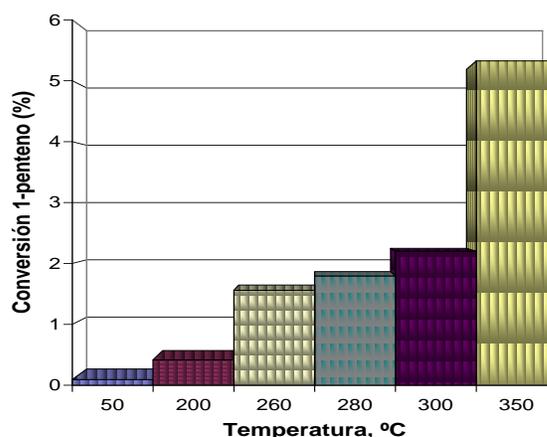


Figura 29. Conversión del 1-penteno a distintas temperaturas sin presencia de catalizador

Pruebas sobre el MM-1 sin impregnar

A continuación se presentan los resultados de las corridas para la reacción del 1-penteno sobre el soporte MM-1 sin impregnar, con el fin de determinar la actividad catalítica del soporte. Para ello se hace referencia a la figura 30.

En dicha figura se puede observar que para el intervalo de temperaturas entre 210°C y 240 °C la conversión es menor a 4%, y para una temperatura de reacción de 250 °C la conversión llega casi al 18 %. El producto formado para este caso es el 2-penteno (isómero de doble enlace del 1-penteno), como se pudo observar en el cromatograma típico para esta reacción (figura 25). Según los resultados obtenidos a través de este análisis se puede decir que el soporte MM-1 necesita una mayor densidad de sitios ácidos para que sobre su superficie se pueda llevar acabo la reacción de oligomerización del 1-penteno (Gandica,2003), que es el interés de este estudio.

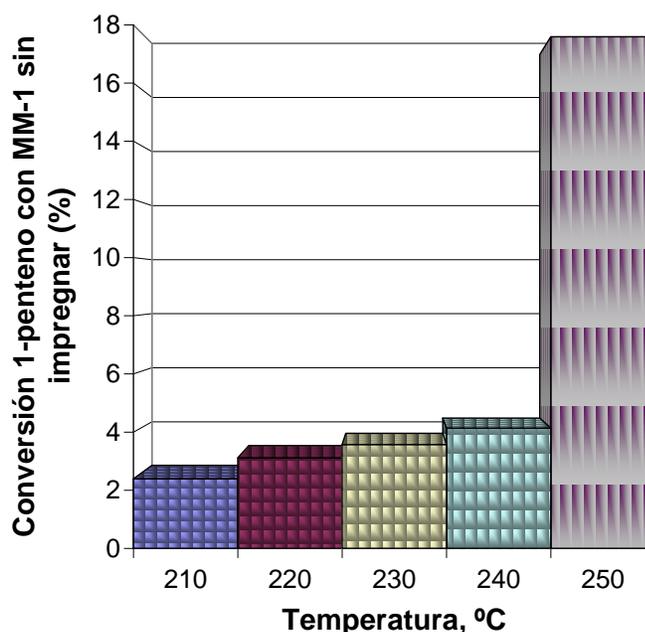


Figura 30. Conversión del 1-penteno a distintas temperaturas en presencia del soporte silíceo MM-1 sin impregnar a temperatura de reacción de 250 °C y VEHP 16 h⁻¹.

Reacción de 1-penteno sobre silicatos del tipo MM-1 impregnado a distintas relaciones de aluminio y/o galio.

A continuación se analizan los resultados de la reacción de 1-penteno sobre los aluminio-silicatos, galo-silicatos y aluminio-galo-silicatos estudiados en términos de la conversión, el rendimiento y la selectividad.

A modo de ejemplo, se muestra en la figura 31 la variación de la conversión en función del tiempo al emplear los catalizadores Al-MM-1(12), Ga-MM-1(26) y (Al+Ga)-MM-1(15) a una temperatura de 250°C, VEHP de 16 h⁻¹ y 32 h⁻¹, ya que para el resto de los soportes la tendencia fue similar.

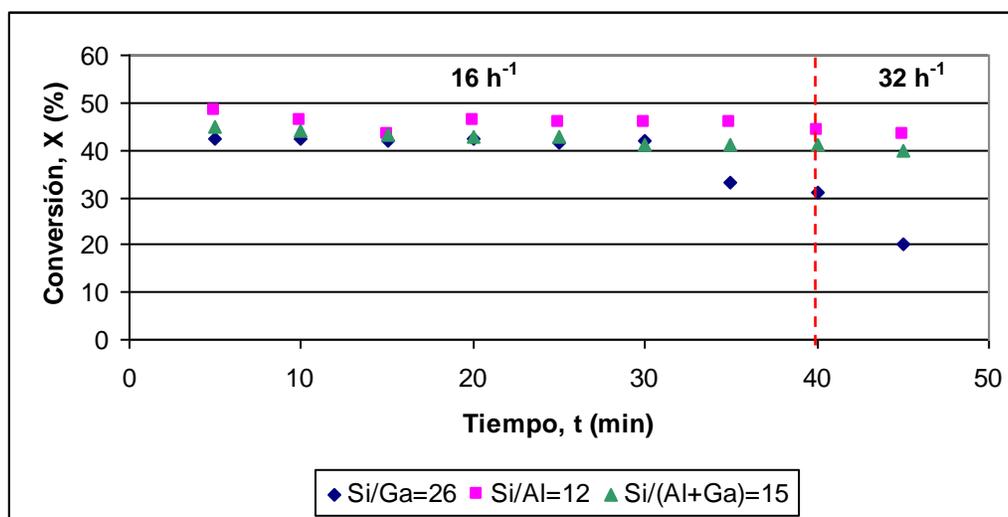


Figura 31. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(12), Ga-MM-1(26), (Al+Ga)-MM-1(15) a 250°C, VEHP 16h⁻¹ y 32 h⁻¹.

En la figura 31 se observan valores iniciales de conversión comprendidos entre el 40% y el 50% que se mantienen estables aproximadamente hasta los 30 min de reacción. Luego, a medida que aumenta el tiempo de la reacción, disminuye la conversión debido a la desactivación del catalizador, lo cual puede ser atribuido a que los productos pesados quedan fuertemente adsorbidos sobre los sitios ácidos del catalizador (Gandica, 2003; De Klerk, 2005) y como consecuencia los mismos quedan inhabilitados para las próximas moléculas de 1-penteno que entran a la superficie. En este también se puede observar que

las mayores conversiones se obtienen para el soporte impregnado con aluminio. Sin embargo la variación con respecto al soporte impregnado con aluminio y galio es muy poca.

Por otra parte se evidencia que, como era de esperarse, al aumentar la velocidad espacial disminuye la conversión (en este caso ligeramente ya que se realizó el estudio a bajos tiempos de reacción) y viceversa. También se puede percibir que las mayores conversiones se presentan para el Al-MM-1(12), y las menores para el Ga-MM-1(26), este hecho puede ser atribuido a que con el aluminio se generan sitios ácidos mas fuertes que los generados por el galio.

Los productos de la transformación del 1-penteno sobre el Al-MM-1(12), Al-MM-1(18) y Al-MM-1(19) a una temperatura de 250°C y VEHP 16 h⁻¹, son principalmente isómeros del C₅⁼ (2-penteno, 3-metil-2-buteno, 2-metil-2-buteno) y trazas de C₁₀⁺.

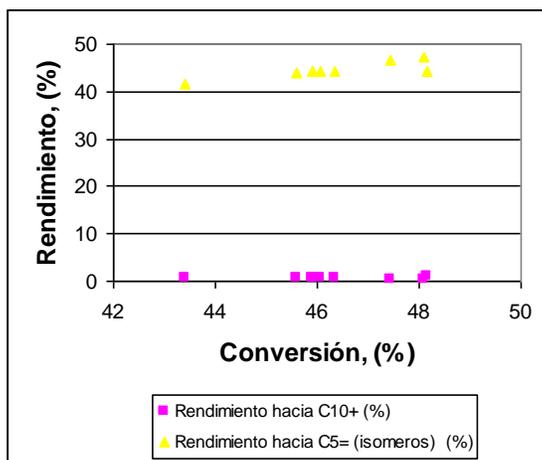


Figura 32. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(12) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

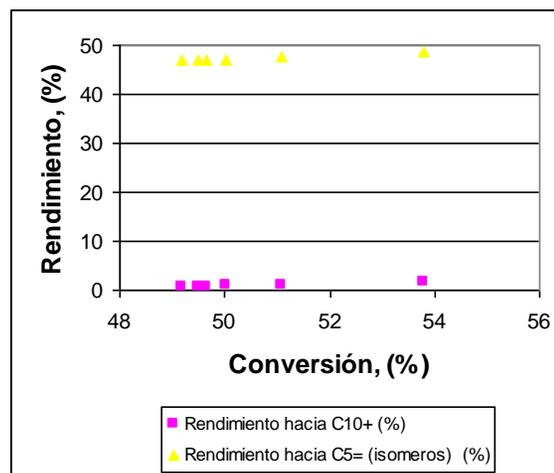


Figura 33. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

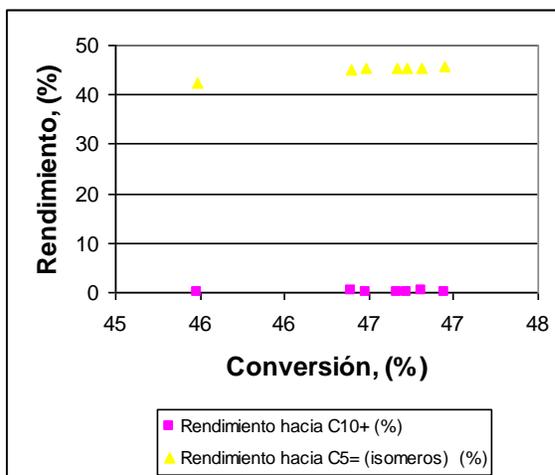


Figura 34. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(19) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

En las figuras 32, 33 y 34 se puede apreciar que la reacción de oligomerización de 1-penteno se ve desplazada a favor de la isomerización (esqueletal y de doble enlace) del reactivo, ya que el rendimiento hacia estos productos es mucho mayor que hacia los C₁₀⁺, a lo largo de toda la reacción.

Este hecho se puede atribuir a que la mayoría de los centros ácidos presentes en el sólido son débiles, de acuerdo a lo reportado por Corma y Wojciechowski (1982) quienes en su estudio determinaron el orden de formación de productos según la disminución de las fuerzas ácidas del catalizador, que es el siguiente: Craqueo y oligomerización > isomerización esqueletal > isomerización del doble enlace. Por este motivo se dice que los sitios ácidos predominantes presentes en el catalizador son débiles.

También puede apreciarse que al aumentar la conversión aumenta la formación de isómeros C₅⁼, lo que indica que la reacción principal que se lleva a cabo es la de isomerización del 1-penteno.

Adicionalmente puede observarse que, aunque la diferencia entre los rendimientos hacia los C₅⁼ no es relativamente grande, los mejores rendimientos se obtienen para el Al-MM-1 (18) y el Al-MM-1 (19). Esto puede

atribuirse a que la cantidad de aluminio depositado sobre la superficie del soporte es muy parecida. Los altos rendimientos hacia la isomerización de $C_5^=$ pueden ser atribuidos a la baja fuerza ácida de los sitios.

De igual forma en las figura 35, 36 y 37 se evidencian los productos de la transformación del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(26), Ga-MM-1(42) y Ga-MM-1(51), respectivamente.

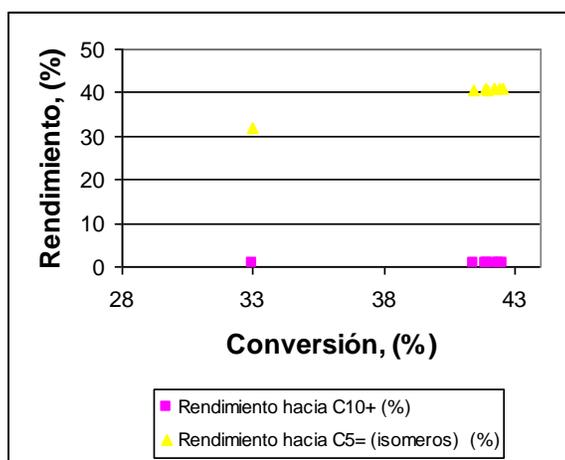


Figura 35. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(26) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

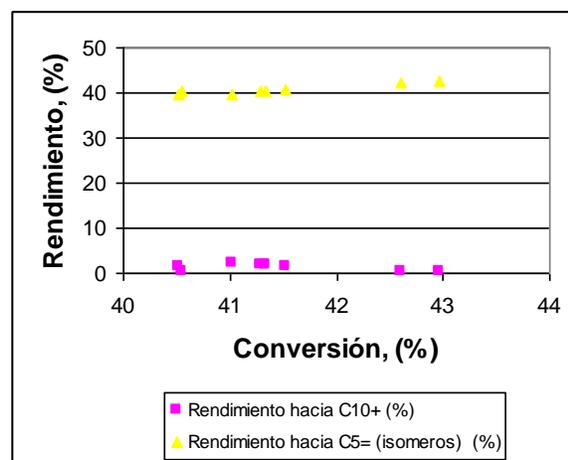


Figura 36. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(42) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

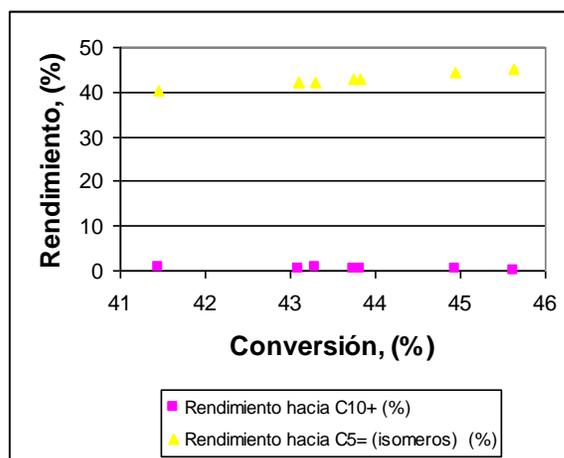


Figura 37. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el Ga-MM-1(51) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

Para las tres figuras se puede observar rendimientos mayores al 40 %, resultados parecidos a los obtenidos por los soportes Al-MM-1, lo cual indica la formación de ácidos Brønsted débiles, necesarios para que se lleve a cabo la reacción de isomerización.

Comparando las conversiones entre el Ga-MM-1(26), Ga-MM-1(42) y Ga-MM-1(51), se obtienen resultados similares (conversiones entre el 40 % y el 46 %), esto ocurre a pesar de que las relaciones molares obtenidas por análisis químico para estos catalizadores son muy diferentes entre si y diferentes a las nominales.

En las figuras 38, 39 y 40 los productos de la transformación del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(15), (Al+Ga)-MM-1(36) y (Al+Ga)-MM-1(22), respectivamente.

Para el caso de los catalizadores (Al+Ga)-MM-1 a diferentes relaciones molares (15, 36 y 22) se puede observar en las gráficas 38, 39 y 40 valores de conversión y rendimiento similares a los obtenidos por los catalizadores Al-MM-1 y Ga-MM-1, y la explicación de estos resultados es similar a los discutidos anteriormente. El aluminio y el galio se anclan al soporte MM-1 formando ácidos Brønsted débiles suficientes para catalizar eficientemente la reacción de isomerización del 1-penteno y obtener altos valores de conversión.

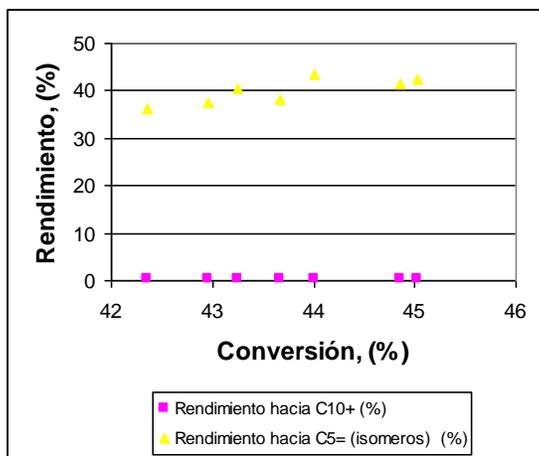


Figura 38. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(15) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

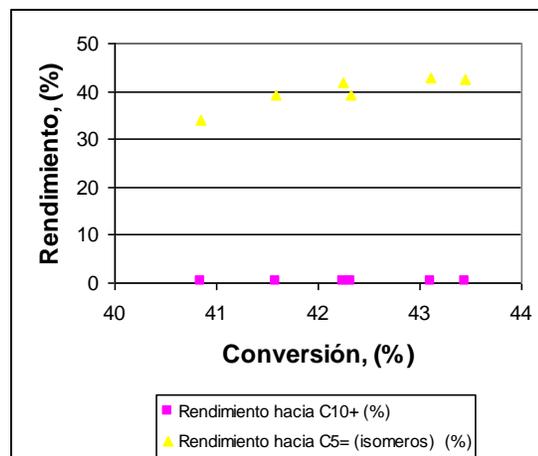


Figura 39. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(36) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

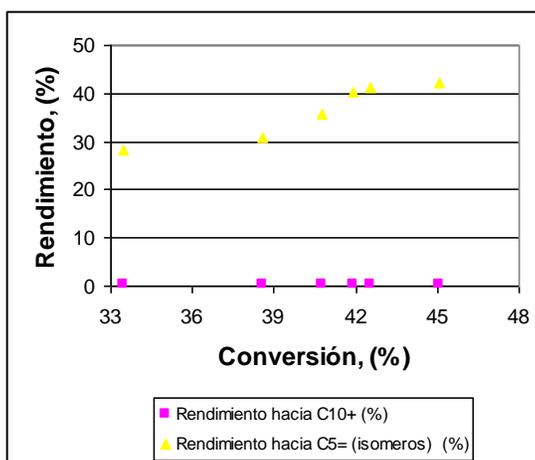


Figura 40. Productos de la reacción del 1-penteno sobre el (Al+Ga)-MM-1(22) a 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

Para poder hablar sobre el rendimiento hacia los C₁₀⁺ en la reacción del 1-penteno, no puede hacerse referencia a las figuras anteriores, por encontrarse tan marcada la diferencia de los rendimientos entre los C₅⁼ y los C₁₀⁺. Es por ello que en la figura 40 se muestra los rendimientos hacia los C₅⁼ y los C₁₀⁺ en la reacción del 1-penteno a una temperatura de 250°C, a isoconversión de 46%.

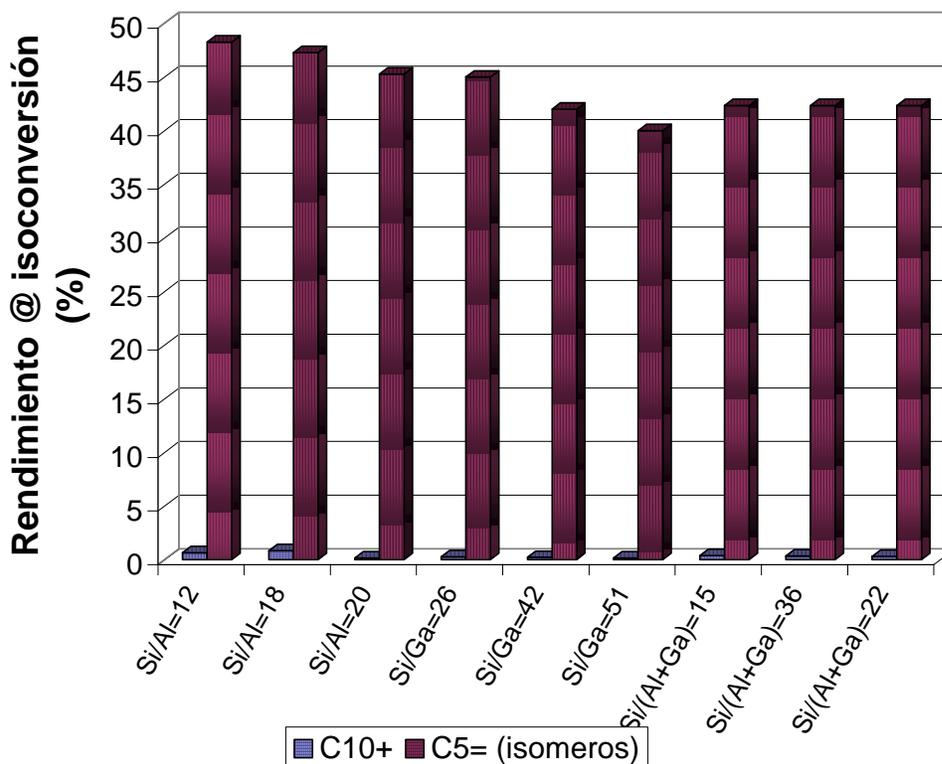


Figura 41. Rendimiento hacia C_5^- y C_{10}^+ en la reacción de 1-penteno a una temperatura de 250°C , VEHP 16 h^{-1} y a una conversión del 46%.

Como se puede observar en la figura 41, mayores rendimientos para todos los catalizadores son hacia los isomeros C_5^- , con porcentajes aproximados del 40 %, mientras que los rendimientos a C_{10}^+ están en un orden menor al 5 %, este hecho puede ser debido a que todos estos catalizadores tienen gran cantidad de sitios ácidos Brönsted débiles y pocos ácidos Brönsted fuertes, y esto favorece cinéticamente a la formación de isomeros, sobre la formación de oligómeros del C_5 .

También se observa que los mayores valores de rendimiento para oligómeros de C_{10} son para los catalizadores con relaciones molares $\text{Si}/\text{Al} = 12$ y 18 , esto puede ser atribuido a que estos dos catalizadores tienen mayor densidad de sitios ácidos Brönsted.

Seguidamente se muestra en la figura 42 la selectividad hacia los C_{10}^+ en la reacción del 1-penteno a una conversión del 46 % y a una temperatura de 250°C.

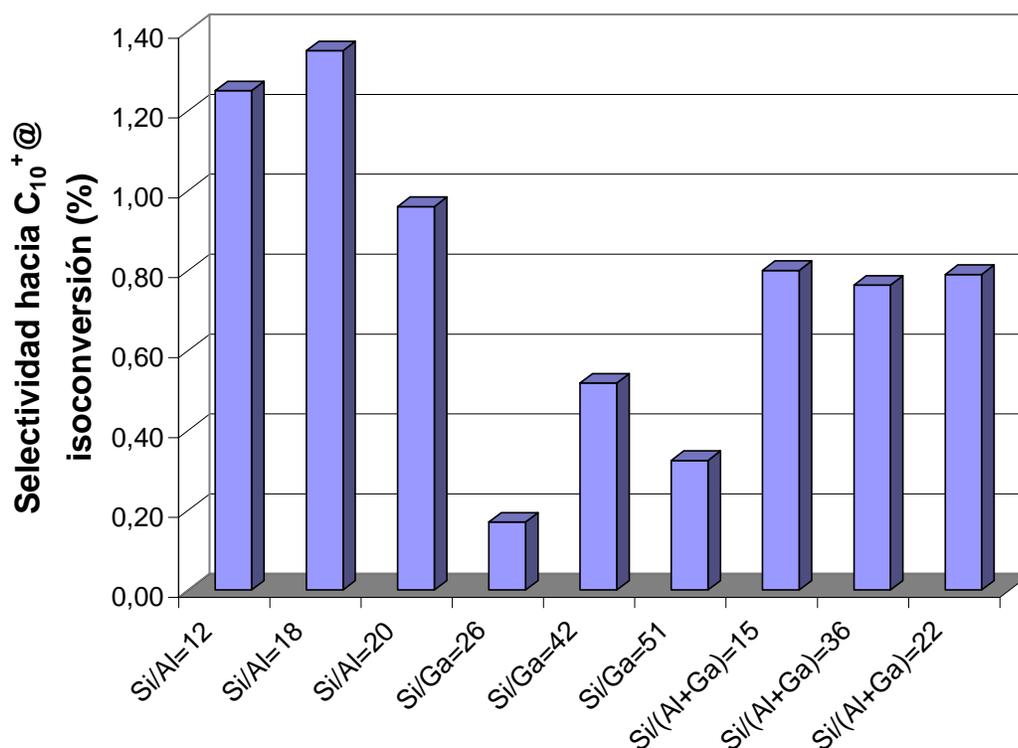


Figura 42. Selectividad hacia C_{10}^+ a isoconversión de 46% en la reacción de 1-penteno a una temperatura de 250°C, VEHP 16 h⁻¹.

Como se puede observar en la figura 41, las selectividades más altas hacia los C_{10}^+ a una isoconversión del 46 % se presentan para los soportes silíceos Al-MM-1, obteniéndose valores cercanos al 1,5 %, se puede decir que esta selectividad es baja, y este hecho puede ser motivado a la poca formación de ácidos Brönsted fuertes, necesarios para que se pueda llevar a cabo la oligomerización de las olefinas, como lo indica la bibliografía. (Hochtl, 2001) También puede tener origen en la temperatura, ya que la bibliografía reporta que a temperaturas mayores a 275 ° C se incrementa la formación de dímeros y de craqueo. (Walendziewski y Pniak;1996)

Las mayores selectividades para C_{10}^+ se observan para los Al-MM-1, este hecho era de esperarse, ya que la bibliografía indica que la fuerza de la acidez disminuye en el orden $Al > Ga > B$. (Corma;1995)

Como se pudo observar en los resultados anteriores, el soporte Al-MM-1(18) es con el que se obtiene mejor rendimiento para la formación de isómeros y para la formación de dímeros, es por ello que seguidamente se presenta un estudio más detallado de la conversión, el rendimiento y la selectividad a distintas temperaturas de reacción, luego se realiza un análisis de la conversión a varias velocidades de reacción y de diferentes temperaturas de activación para este soporte.

Efecto de la conversión, rendimiento y selectividad en la transformación del 1-penteno sobre el aluminosilicato Al-MM-1=18, a diferentes temperaturas de reacción y diferentes velocidades espaciales.

A continuación se presenta en la figura 43 la variación de la conversión con el tiempo a distintas temperaturas de reacción y diferentes velocidades espaciales.

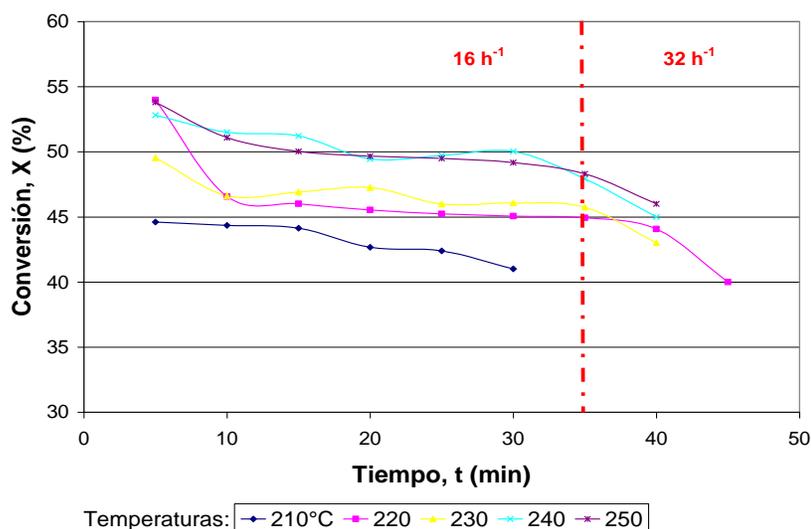


Figura 43. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a diferentes temperaturas de reacción y a dos velocidades espaciales (VEHP).

Las conversiones reportadas en la figura anterior se encuentran en un intervalo entre el 40 % y el 55 %, esto refleja una alta conversión del 1-penteno sobre este catalizador, por lo que se puede decir que el catalizador tiene sitios ácidos suficientes para la transformación del 1-penteno en sus poros. También se puede observar que la conversión varía poco al transcurrir los 40 minutos de reacción, esto puede indicar que los productos formados en los poros del catalizador son lo suficientemente pequeños para poder salir del poro y no taponarlos, este hecho, unido con la alta conversión puede indicar que los soportes mesoestructurados MM-1 (diámetro de poro 22 Å-26 Å (Gandica, 2003)), son apropiados para que se lleve a cabo este tipo de reacción.

También puede observarse para el intervalo de temperatura de 220 °C hasta 250 °C la conversión tiene muy poca variación.

Para hacer referencia al efecto de la variación de la velocidad espacial sobre la conversión, se evidencia que a mayores velocidades espaciales, la conversión disminuye (Fogler; 2001), ya que el tiempo de contacto del reactivo sobre el soporte es menor.

Como puede apreciarse el intervalo de conversiones obtenidas, en general, es bastante alto (superiores al 40%). No obstante, se puede observar que a mayores temperaturas, mas alta es la conversión.

La reacción se ve favorecida hacia la formación de isómeros olefínicos C_5^- , y no a C_{10}^+ , como se observa en la figura 32, es por ello que en la figura 44, se muestra la selectividad y el rendimiento hacia los C_{10}^+ en la reacción del 1-penteno sobre el catalizador Al-MM-1=18, a isoconversión, para diferentes temperaturas de reacción.

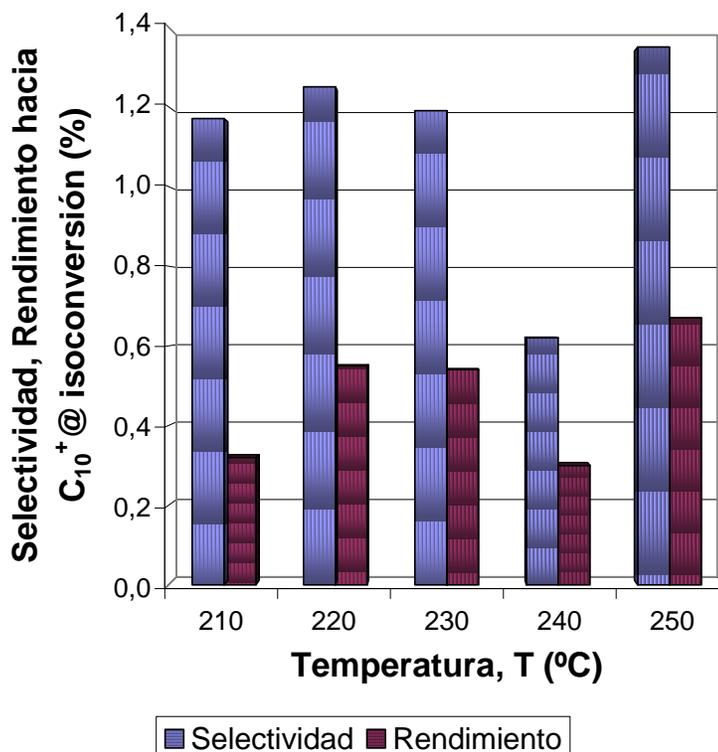


Figura 44. Selectividad y rendimiento hacia C_{10}^+ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a una conversión del 45%, a distintas temperaturas y VEHP 16 h^{-1} .

Como puede observarse en la figura 44, la selectividad es similar para todas las temperaturas estudiadas, exceptuando a $240 \text{ }^\circ\text{C}$, y son relativamente bajas (aproximadamente 1,4 % para la selectividad y 0,7 % para el rendimiento), lo que puede significar que los sitios Brönsted formados en la superficie del catalizador no son lo suficientemente fuertes, para lograr que se lleve a cabo la reacción de oligomerización del 1-penteno.

En las figuras 45 y 46 se observa la variación de la selectividad y del rendimiento, respectivamente, en el tiempo para la reacción del 1-penteno sobre el soporte Al-MM-1=18 a las diferentes temperaturas a la que se realizaron las pruebas, de forma de determinar en cual se mantiene un mejor comportamiento a lo largo del tiempo.

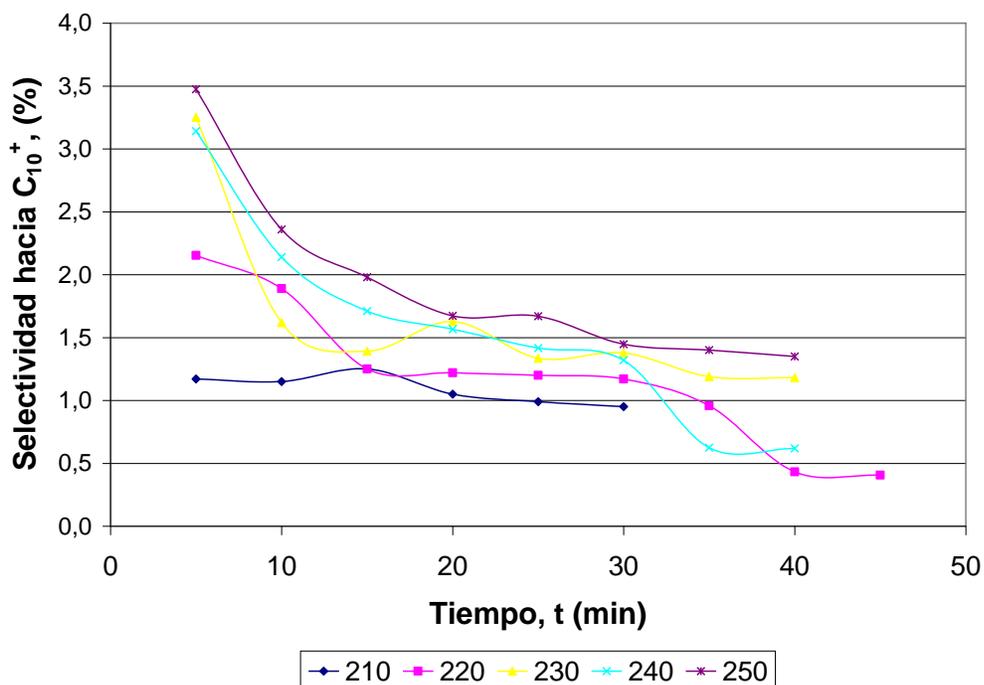


Figura 45. Selectividad hacia C₁₀⁺ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(15), a lo largo del tiempo, a distintas temperaturas y VEHP 16 h⁻¹.

En términos generales, se puede observar en la figura 45, que la selectividad a C₁₀⁺ para todas las temperaturas estudiadas, disminuye a medida que aumenta el tiempo, lo que indica que al aumentar el tiempo, se envenena el catalizador posiblemente por una fuerte adsorción de compuestos pesados (De Klerk, 2005), evitando así la reutilización del sitio ácido.

En la figura 45 se muestra la variación del rendimiento a lo largo del tiempo en la reacción del 1-penteno sobre el catalizador Al-MM-1(18), a distintas temperaturas.

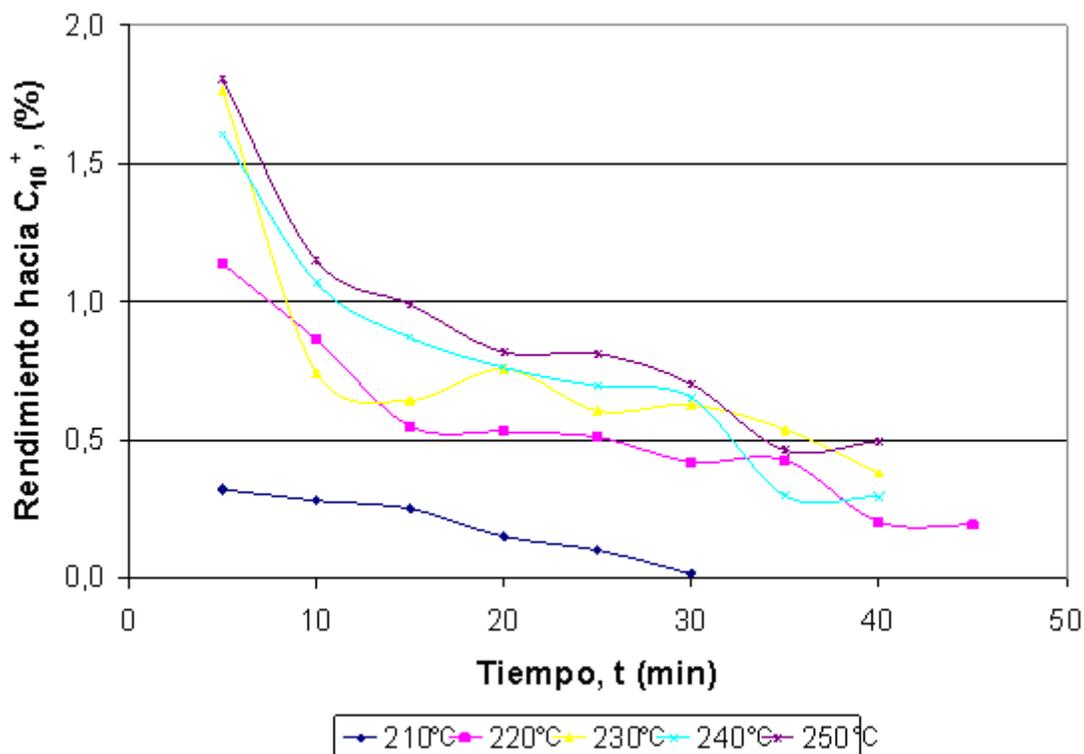


Figura 46. Rendimiento hacia C₁₀⁺ en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a lo largo del tiempo, a distintas temperaturas y VEHP 16 h⁻¹.

En la figura 46 se evidencia que los rendimientos más altos hacia los C₁₀⁺ se presentan a una temperatura de 250°C, lo cual era de esperarse, ya que la bibliografía indica que a temperaturas mayores aumenta la dimerización (Walendziewski, Pniak; 1996).

También se puede observar que es hasta los primeros 15 min de reacción donde se obtienen los mayores valores de rendimiento hacia los C₁₀⁺, para todas las temperaturas estudiadas, esto debido a que a esos tiempos sobre el catalizador todavía no se ha depositado suficiente cantidad de oligómeros pesados que desactivan el catalizador (Gandica, 2003; De Klerk, 2005)

Luego de observar las figuras 45 y 46 se puede decir que a una temperatura de 250°C se obtienen los mayores valores de rendimiento y selectividad hacia la formación de C₁₀⁺. Es por este motivo que se toma el catalizador Al-MM-1(18) a

una temperatura de 250 °C para realizar la comparación con la reacción del 1-penteno sobre el SBA-15 con relación molar Si/Al=19.

Efecto de la variación de la temperatura de activación en la transformación del 1-penteno sobre el aluminosilicato Al-MM-1=18.

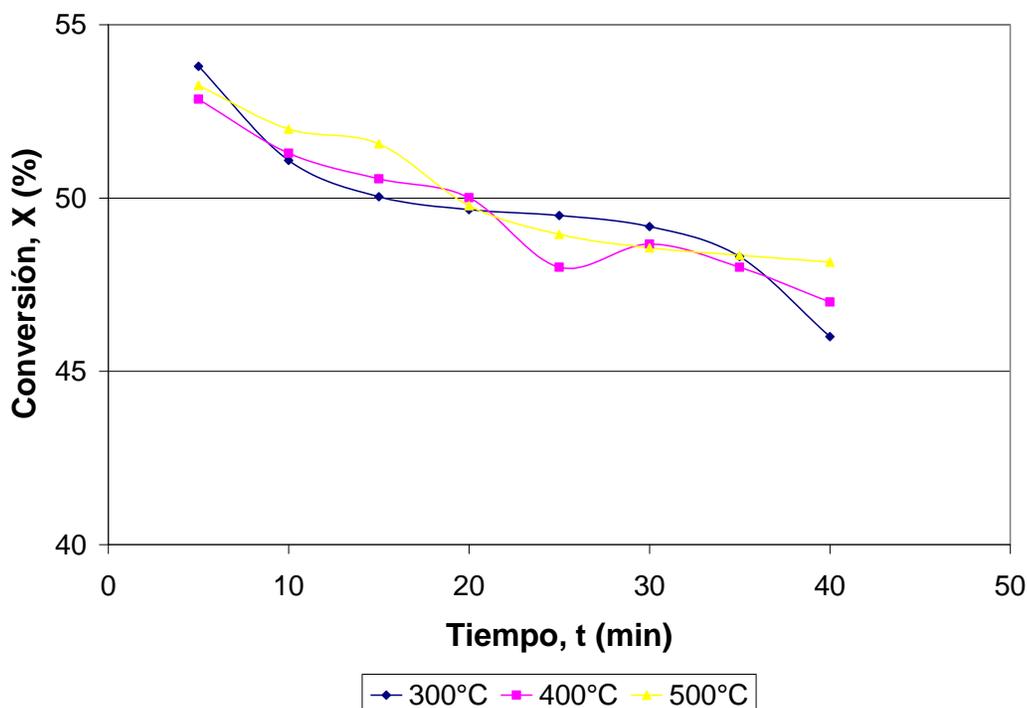


Figura 47. Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a diferentes temperaturas de activación del catalizador, a temperatura de reacción de 250 °C y a VEHP 16 h⁻¹.

Como se puede observar en la figura 46, la variación de la temperatura de activación no afecta la conversión del reactivo, y esto puede motivarse, a que la estructura del catalizador no es modificada a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 500 °C, por lo que la concentración de los ácidos Brönsted sobre el catalizador Al-MM-1=18 no se ve afectada, Corma (Corma;1995), observó que la estructura del soporte MCM-41 es modificada a temperaturas mayores a 650 °C.

Comparación de los resultados obtenidos en este estudio respecto a los obtenidos por Gandica (2003) en relación a la reacción de 1-penteno sobre aluminosilicatos del tipo Al-MM-1.

En esta sección se realiza una comparación de los resultados obtenidos en este estudio respecto a los obtenidos en un trabajo anterior con este tipo de material mesoporoso (Gandica, 2003). En primer lugar se realiza una comparación de la evolución de la conversión en el tiempo para la reacción del 1-penteno, empleando en un caso el catalizador Al-MM-1(18) y en el otro el catalizador Al-MM-1(19) de la citada autora. Para ello se hace referencias a las figuras 48 y 49.

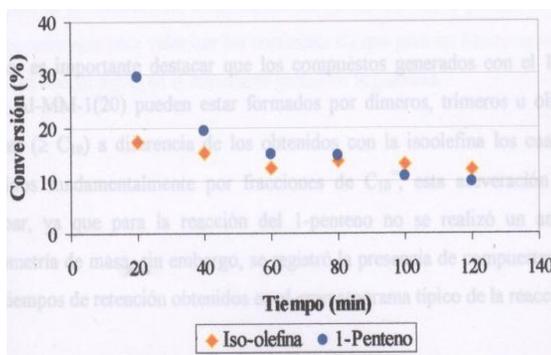


Figura 48: Evolución de la conversión de una isoolefina y una olefina sobre el Al-MM-1(19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹ (Gandica,2003)

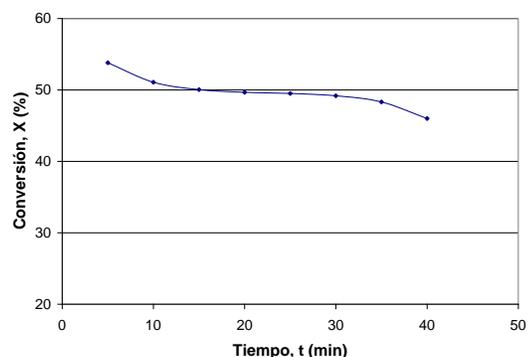


Figura 49: Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹

En las dos figuras puede observarse un comportamiento similar para la conversión del 1-penteno, aun cuando en términos de % son valores muy diferentes. La conversión es mayor para los primeros minutos de reacción y va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo, esto ocurre porque el catalizador se va desactivando por la formación de producto que se queda en los poros del catalizador o que se queda adsorbido sobre los sitios ácidos.

En la figura 48 se puede observar que la mayor conversión obtenida es del 30% a los 20 min de reacción y la menor del 10% a los 120 min de reacción, sin embargo, en la figura 48 la conversión obtenida a los 20 min de reacción es del

50%, la cual corresponde a un valor mucho mayor a pesar de que la reacción se está efectuando a las mismas condiciones. Esto puede ser atribuido a la formación de mayor cantidad de sitios ácidos Brönsted para el catalizador usado en este trabajo por lo que se obtienen mayores cantidad de producto que en el caso de Gandica, no obstante, en el trabajo de Gandica se reporta una mayor formación de C_{10} , lo cual puede indicar que aunque se formaron menos cantidad de sitios ácidos Brönsted, una buena cantidad de estos son fuertes, mientras que para este estudio, la mayor cantidad de los ácidos Brönsted formados fueron ácidos de fuerzas medias y débiles.

En las figuras 50 y 51 se muestra una comparación de los rendimientos obtenidos en este trabajo con los de Gandica.

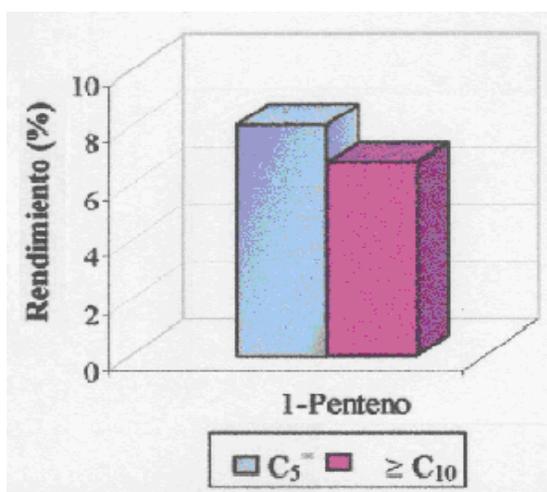


Figura 50: Rendimiento a isoconversión (15%) sobre el Al-MM-1(20), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹ (Gandica,2003)

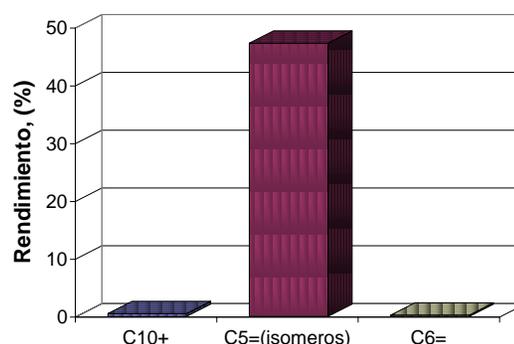


Figura 51: Rendimiento a los 40 min de reacción sobre el Al-MM-1(15), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹

En la figura 50 puede observarse que el rendimiento hacia C_{10}^+ , a una conversión del 15% que corresponde a los 60 min de reacción, es del 6% aproximadamente y hacia los C_5^- es un poco superior al 7%. En este trabajo el rendimiento hacia los C_{10}^+ a los 40 min de reacción es del 0,8% mientras que hacia los C_5^- es superior al 45%. Esta diferencia puede atribuirse a que en la fase de impregnación de los soportes, para el caso de Gandica, se obtuvieron para el catalizador Al-MM-1(20), predominantemente sitios ácidos Brönsted

fuertes, sobre los cuales se llevan a cabo la oligomerización del 1-penteno, mientras que para este estudio se obtuvo en mayor cantidad sitios ácidos Brønsted débiles, sobre los cuales se lleva a cabo la reacción de isomerización del 1-penteno.

Comparación de los parámetros cinéticos obtenidos en la transformación del 1-penteno sobre el Al-MM-1(15) y el Al/SBA-15(19), a 250°C, pretratados a 300 °C.

A continuación se presentan los parámetros cinéticos obtenidos en la reacción del 1-penteno sobre el Al-MM-1 (15) y el Al/SAB-15 (19). En primer lugar se realiza una comparación de la evolución de la conversión, en segundo lugar se realiza un seguimiento del rendimiento hacia $C_5^=$ (isómeros) y C_{10}^+ y finalmente se ilustra la variación de la selectividad hacia C_{10}^+ en el tiempo para ambos catalizadores.

En primer lugar, en la figura 52 se muestra una comparación de la conversión obtenida con el Al-MM-1(15) y el Al/SBA-15(19).

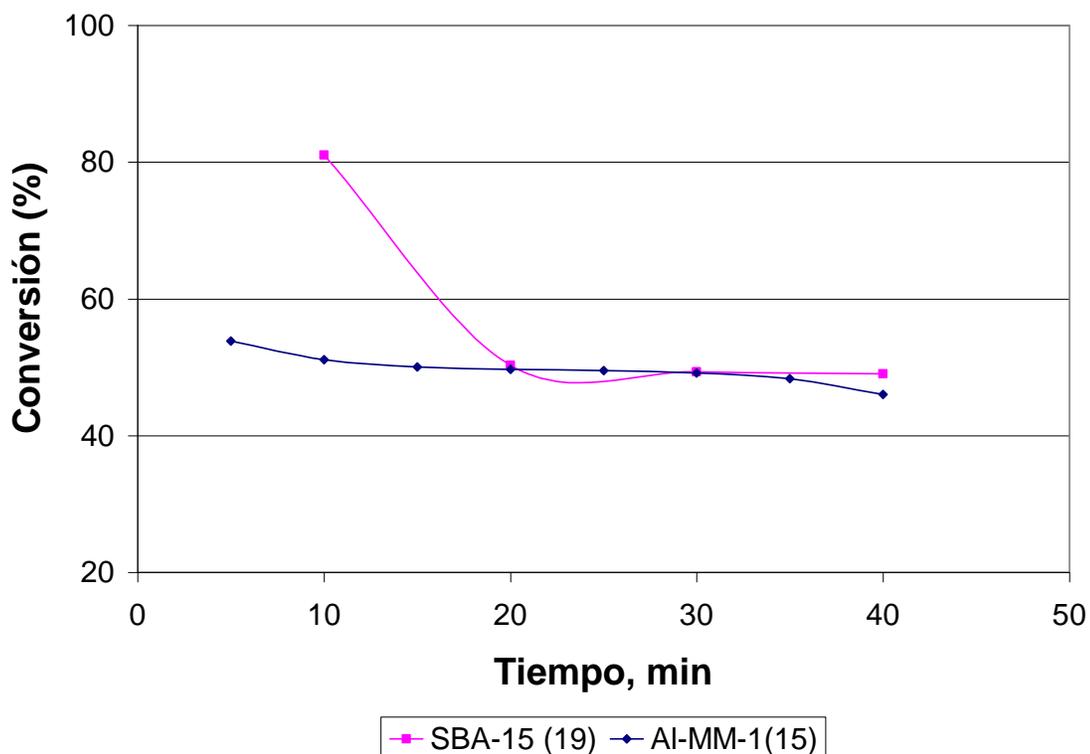


Figura 52: Evolución de la conversión del 1-penteno sobre el Al-MM-1(18) y el Al SBA-15 (19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹

Puede observarse una alta conversión para el SBA-15 durante los primeros 10 minutos de reacción, con valores de 80 %, pero luego disminuye rápidamente hasta llegar a valores aproximados de 50 % donde se mantiene, una posible razón por la que se desactiva rápidamente el catalizador es que las moléculas largas que se forman se quedan adsorbidas en los sitios ácidos y de esta manera deshabilita el sitio ácido, un resultado similar fue reportado por Kleper (2005).

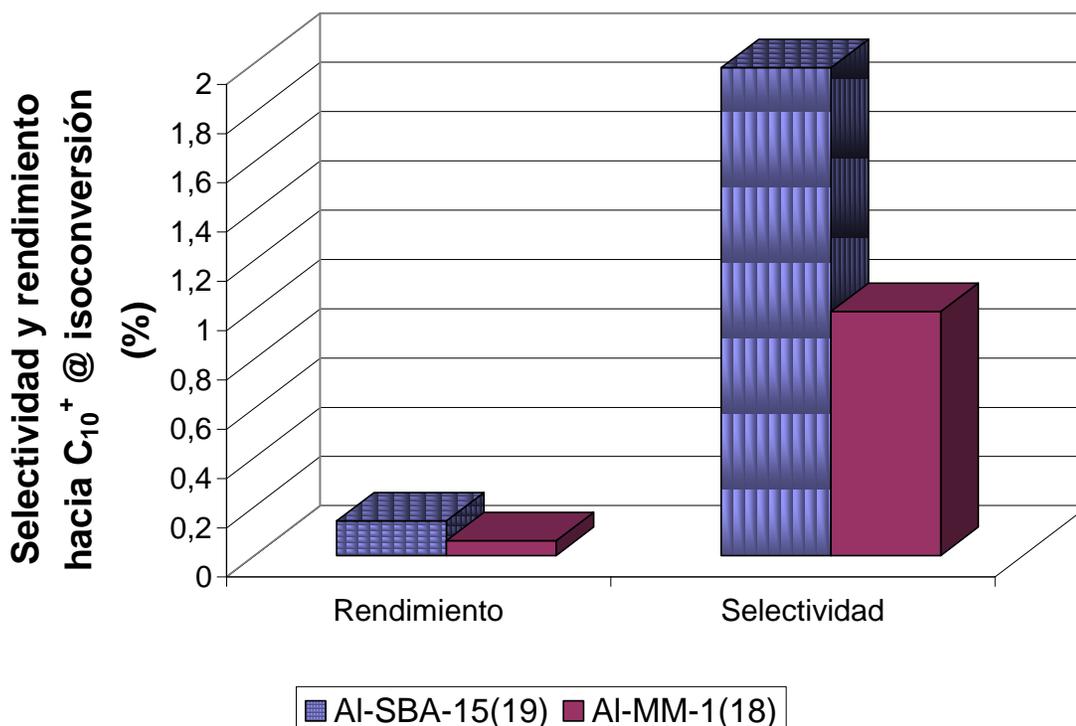


Figura 53: Selectividad y rendimiento hacia C₁₀⁺ a isoconversión (40%) sobre el Al-MM-1(18) y el Al-SBA-15(19), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹

En la figura 53 se puede observar mayor rendimiento para la formación de C₁₀⁺ en el catalizador Al/SBA-15(19) que en el Al-MM-1(18), este hecho puede ser atribuido a que el catalizador Al/SBA-15(19) puede contener más sitios ácidos Brönsted fuertes que el catalizador Al-MM-1(18), necesarios para la formación de C₁₀⁺ (Corma, Wojciechowski; 1982), según Lee y Liu (2005) los aluminosilicatos mesoestructurados con estructura de poro ordenada, favorecen la formación de sitios ácidos sobre los aluminosilicatos amorfos.

También se observa en la gráfica una mayor selectividad para la formación de C₁₀ en el catalizador tipo Al/SBA-15(19), esto puede motivarse a que en este catalizador la relación ácidos Brönsted fuertes/ ácidos Brönsted débiles es mayor que para el catalizador Al-MM-1.

Para los dos catalizadores, la reacción principal que ocurre es la isomerización del C_5 , es por ello que en la figura 49 se muestra el rendimiento a C_5 para los dos catalizadores.

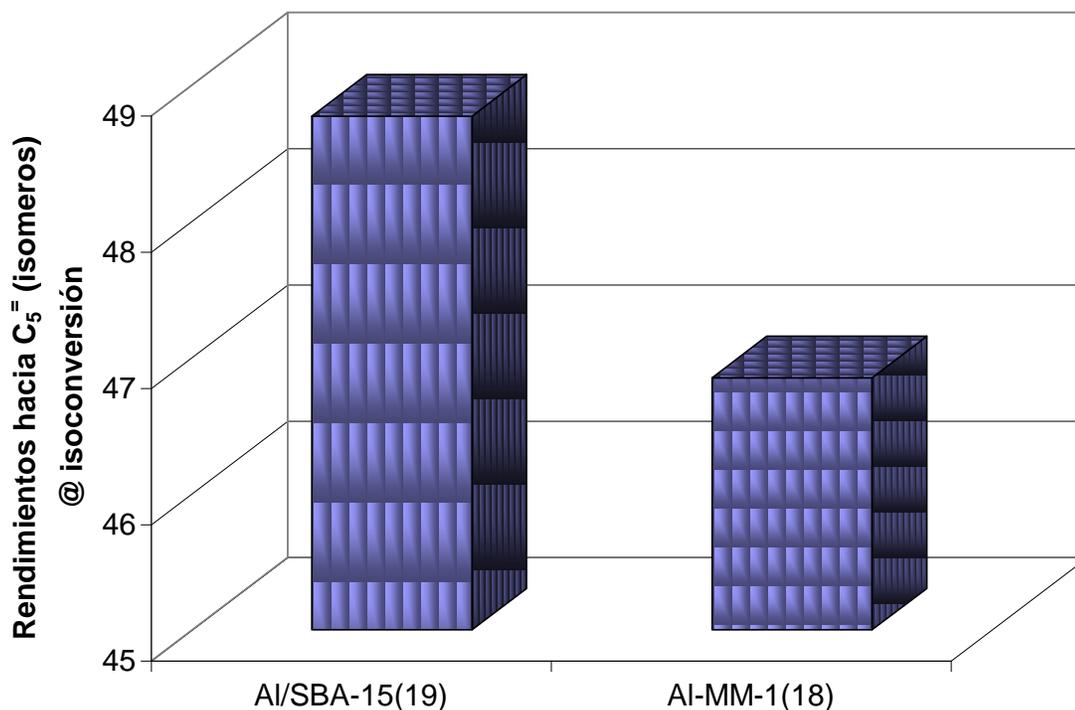


Figura 54: Rendimiento hacia C_5 (isómeros) a isoconversión (40%) sobre el Al-MM-1(18) y el Al-SBA-15(18), a 250°C, 1 atm y VEHP 16h⁻¹

En la figura se puede observar que el catalizador Al/SBA-15(19), también tiene un mayor rendimiento para la formación de isómeros del C_5 que el Al-MM-1(18), esto se puede atribuir, como se explicó anteriormente, a la estructura del soporte, ya que la formación de sitios ácidos se ve favorecida en estructuras con arreglos periódicos.

También se puede observar que al valor de rendimiento para el C_5 es mucho mayor que el rendimiento para C_{10} (figura 48), esto debe ser motivado a que en la superficie del catalizador SBA-15 se encuentra mayor cantidad de sitios

ácidos Brønsted débiles que fuertes, y como se reporta en la bibliografía (Corma, Wojciechowski; 1982), la isomerización ocurre gracias a la interacción de un sitio ácido Brønsted débil y la oligomerización se lleva a cabo por la interacción de ácido Brønsted fuerte.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- ✓ El soporte MM-1 impregnado por óxido de aluminio y/o galio por vía de humedad insipiente genera suficientes sitios ácidos Brönsted para obtener una alta conversión del 1-penteno, más estos sitios no son lo los suficientemente fuertes para que se lleve a cabo satisfactoriamente la oligomerización de 1-penteno.
- ✓ La reacción del 1-penteno sobre el soporte MM-1 impregnado por óxido de aluminio y/o galio por vía de humedad incipiente se ve favorecida a la obtención de isómeros del C₅.
- ✓ La variación de la temperatura de pretratamiento térmico en un intervalo de 300 °C a 500 °C para la reacción del 1-penteno sobre el catalizador Al-MM-1(15), no influye en los parámetros de la reacción (conversión, selectividad y rendimiento).
- ✓ La sustitución del aluminio por el galio para la formación de sitios ácidos sobre el soporte MM-1, disminuye la fuerza de estos.
- ✓ La variación de la temperatura de reacción en un intervalo entre 210 °C y 250 °C, no influye de manera significativa en la formación de productos para la reacción del 1-penteno sobre los catalizadores Al-MM-1, Ga-MM-1 y Al+Ga-MM-1, por obtener productos en cantidades similares.
- ✓ Los sitios ácidos Brönsted fuertes favorecen la formación de oligómeros y de craqueo, mientras que los débiles favorecen la formación de isómeros del doble enlace y esqueletales.

- ✓ A medida que se incrementa la velocidad espacial, disminuye la conversión.

Recomendaciones

- ✓ Realizar la impregnación del sólido MM-1 por otro método, de manera de generar más ácidos Brönsted fuertes.
- ✓ Incorporar otros metales como el Ni sobre la superficie del soporte MM-1.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los soportes estudiados para tiempos de reacción mayores a 2 horas, de forma de examinar la estabilidad de los soportes.
- ✓ Estudiar la actividad catalítica de los soportes utilizados a temperaturas de reacción entre 260 °C y 350 °C, ya que la bibliografía sugiere que a estas temperaturas se puede formar una mayor cantidad de oligómeros.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ✓ Ahn; Krivanek, *EELS Atlas, HREM Facility & Gatan*,(1983).
- ✓ Baltes. *Synthesis of Supported Transition Metal Oxide Catalysts by the Designed Deposition of Acetylacetonate Complexes*. Langmuir, (1999). 15: p. 5841-5845.
- ✓ Beck, J. S., U.S. Pat., No. 5,057,296, 1991
- ✓ Bellusi, G; Molinari,M; Catal. Today. 52 (1999) 271
- ✓ Carraza, J; Cordova, J; Cruz, J; Lujano, J. *Us. Patent 5-840-271*(1998).
- ✓ Corma, A. Chem. Rev. 95 (1995) 559
- ✓ Corma, A.;Wojciechowski,B. Catal. Rev. Sci. Eng. 24 (1982) 1.
- ✓ Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley,NY,(1967).
De Klerk, A. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 3887.
- ✓ Delannay, *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, NY, (1984).
- ✓ Droguett, S. *Elementos de catálisis heterogénea*. Washington.(1983)
- ✓ Eimer, G; Pierella, L. Monti, G. Catalysis Letters, 78 (2002) 65.
- ✓ Emeis, J. Journal of Catalysis, 141 (1993) 347.
- ✓ Flanigen. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph, Washington DC. (1976). p 86.
- ✓ Fogler, H. *Elementos de Ingeniería de la reacciones químicas*. Tercera edición, Editorial Prentice Hall. México, (2001). p. 582-668.
- ✓ Gandica, Y. Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería,(2003).
- ✓ Gary, J; Glenn, H. *Petroleum Refining*. 4ta Edición. New york, (2001). p. 13-18.
- ✓ Giannetto, G.; Montes, A.; Rodríguez, A. *Zeolitas características, propiedades y aplicaciones industriales*, (2000). p. 137.
- ✓ Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Academic Press; London, (1982) 41.
- ✓ Hernández Liliana. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Escuela Ingeniería Química. UCV (2002).
- ✓ Hochtl, M; Jentys, A; Vinek, H. Applied Catalysis A. 207 (2001) 397.
- ✓ <http://www.epa.gov/oar/>.(Noviembre de 2004)
- ✓ Hulea, V; Fajula. Journal of Catalysis. 225 (2004) 213.
- ✓ Joo, S.H., *Nature (London)*. 412 (2001) 169.
- ✓ Kaliaguine,S. *Appl. Catal.* 222 (2001) 299.

-
-
- ✓ Klepel, O; Loubentsov, A. *Applied Catalysis A: General* 255 (2003) 349.
Molina, J. Trabajo Especial de Grado. UCV (2005). p 5.
 - ✓ Morris, R; Weigel, S. *Chemical Society Reviews*. 26 (1997) 309.
 - ✓ Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 4ta. Edición, VNR, USA, (1975)
 - ✓ Skoog, Leary. *Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. 4 edición. (1999).
 - ✓ Stucky, G.D.; Monnier, A; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D. *Science*. 261 (1993) 1299.
 - ✓ Tuel, A. *Micro.Mesop. Mat.* 27 (1999) 151.
 - ✓ Wade, L.G. *Química Orgánica*. Prentice Hall. 2da. Edición. (1993).
 - ✓ Wahner, U; Brull, R; Raubenheimer, H. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. 270 (1999) 49.
 - ✓ Walendziewski, J; Pniak, B. *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 359.
 - ✓ Widenmeyer, M. *Chem. Mater.* 14 (2002) 1827.

APÉNDICES

APÉNDICE A

CÁLCULOS PREVIOS

- **Cálculo de la cantidad de sulfato de aluminio y sulfato de galio necesarios para la impregnación.**

Se determinó que el MM-1 contiene un 63,22 % de SiO₂ (GANDICA,2003)

Para una masa de catalizador= 1,2 g se tiene que:

$$m_{\text{SiO}_2} = 1,2 * 0,6322 = 0,7587 \text{ g SiO}_2$$

Si el peso molecular de SiO₂= 60 g/mol

$$\text{Entonces } n_{\text{SiO}_2} = m_{\text{SiO}_2} / M_{\text{SiO}_2} = 0,7587 \text{ g} / 60 \text{ g/mol} = 0,01264 \text{ mol Si O}_2$$

Teniendo una relación molar de silicio y aluminio, por ejemplo, Si/Al = 10

$$\text{Al} = \text{Si}/10 \quad \text{entonces Al} = 0,01264 \text{ mol} / 10 \rightarrow \text{Al} = 0,001264 \text{ mol}$$

Como la fuente de aluminio es Al(NO₃)₃*9H₂O

Y su peso molecular es M_{Al(NO₃)₃*9H₂O} = 375,13 g/mol

Entonces:

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} * M_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,001264 \text{ mol} * 375,13 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 0,4742 \text{ g}$$

Por lo tanto se requieren 0,4742 g de Al(NO₃)₃*9H₂O para obtener una relación Si/Al = 10.

De esta misma forma se obtuvieron las cantidades necesarias de aluminio y galio para las relaciones molares de Si/Al, Si/Ga y Si/(Al+Ga) empleadas en el trabajo.

- **Cálculo del flujo de nitrógeno**

Los pasos a seguir para el cálculo del flujo de nitrógeno que debe ser inyectado al burbujeador a 2 °C para obtener la velocidad espacial (VEHP) requerida son los siguientes:

Para una velocidad espacial (VEHP) de 8 h^{-1} con $0,1 \text{ g}$ de cat, $PM_{1-p} = 70 \text{ g/mol}$

Como el nitrógeno se satura en 1-penteno y la presión del laboratorio es 690 mmHg , se tiene:

$$\frac{P_v^{N_2}}{P_v^{1-p}} = \frac{n_{N_2}}{n_{1-p}} \quad (\text{A.1})$$

Por Antoine $P_v^{1-p}(2^\circ \text{C}) = 257 \text{ mmHg}$

$$\text{y } P_v^{N_2} = P_{total} - P_v^{1-p} = 690 \text{ mmHg} - 257 \text{ mmHg} = 433 \text{ mmHg} \quad (\text{A.2})$$

De la ec. A.1 :

$$\frac{n_{N_2}}{n_{1-p}} = \frac{433 \text{ mmHg}}{257 \text{ mmHg}} = 1.68 .$$

$$VEHP = 8 \frac{g_{1-p}}{h * g.cat}$$

$$8 \frac{g_{1-p}}{h * g.cat} * 0.1 \text{ g.cat} * \frac{1 \text{ mol}_{1-p}}{70 g_{1-p}} = 0.01143 \text{ mol}_{1-p} / h$$

De la ecuación de los gases ideales

$$P_{Total} * Q = \dot{n} * R * T \quad (\text{A.3}),$$

donde:

$$Q_{N_2} = \frac{n_{N_2} * R * T}{P_{total}} = \frac{0.01143 \frac{\text{mol}_{1-p}}{h} * 1.68 \frac{\text{mol}_{N_2}}{\text{mol}_{1-p}} * 0.082 \frac{\text{atm} * L}{\text{mol} * K} * 275 \text{ K}}{0.9 \text{ atm}} = 0.481 \text{ L/h}$$

$$Q_{N_2} = 0.481 \frac{L}{h} * \frac{1 \text{ h}}{60 \text{ min}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 8 \text{ mL/min} .$$

APÉNDICE B

CÁLCULOS TIPO

- **Cálculo de la relación Si/Al molar**

Para el cálculo de dicha relación molar, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{\% \text{ peso Si}}{\% \text{ peso Al}} \cdot \frac{M_{Al}}{M_{Si}} \quad (\text{B.1})$$

Por análisis químico se tiene:

Para el catalizador AIMM-1(10)

% peso Si = 29

% peso Al = 2,42

Lo que da un valor de: $\frac{Si}{Al} = \frac{29}{2,42} \cdot \frac{27}{28} \quad \frac{Si}{Al} = 11,6$

Para calcular las relaciones Si/Ga y Si/(Al+Ga) molares se aplican ecuaciones parecidas a (B.1), a diferencia que se coloca el porcentaje en peso obtenido durante el análisis químico y colocando también el peso molecular del silicio, del galio o del aluminio, dependiendo de la relación que se desea calcular. El resumen con todos los porcentajes molares y en peso se muestran en la Tabla 5.

- **Cálculo del área superficial.**

Para calcular el área superficial se realizó el siguiente cálculo:

$$A_S = A_R \cdot (m_f - m_c) \quad (\text{B.2})$$

Donde:

A_S : Área superficial (m^2/g)

A_R : Área suministrada por el instrumento promedio (m^2/g)

m_f : Masa final de la celda + la muestra de catalizador (g)

m_c : Masa de la celda (g)

- **Cálculo para determinar la distancia característica de los sólidos en la DRX.**

A través de los difractogramas obtenidos por la técnica de difracción de Rayos X se calculó la distancia característica de los aluminosilicatos, galosilicatos y alumino-galosilicatos mesoporosos, empleando la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (\text{B.3})$$

Para el soporte Si/Al (10), se lee el valor de 2θ del difractograma al observar el primer pico y se divide por dos, de forma de obtener el valor de θ , de esta forma:

$$d = \frac{1,540600\text{Å}}{2 \cdot \text{sen}(1,19)} = 37,088\text{Å}$$

El resumen con la distancia característica de los soportes estudiados se muestra en la tabla 6.

- **Cálculo del espesor de la capa**

El espesor de la capa se calculó a partir de las diferencias entre las distancias características del soporte siliceo y del soporte con aluminio y/o galio, partiendo de la siguiente ecuación:

$$t = d_{MM-1} - d_{X-MM-1} \quad (\text{B.4})$$

Para el soporte Si/Al (10), se sustituyen los valores:

$$t = 39,761 - 37,088 = 2,673$$

- **Cálculo de conversión, selectividad y rendimiento**

Para el cálculo de la conversión, selectividad y rendimiento, se utilizaron las ecuaciones (2.4), (2.5) y (2.6) indicadas en la sección 11.

Seguidamente, se muestra un ejemplo de la hoja de cálculo realizada en EXCEL que se utilizó para poder efectuar dichos cálculos.

TablaB.1. Modelo de hoja de cálculo

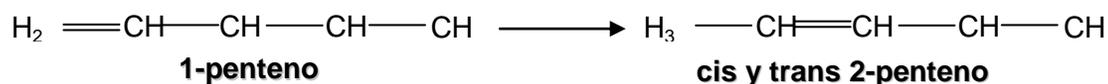
Catalizador	Temperatura	TIEMPO		5 min			
		Compuesto	Área Corregida	Conversión	Selectividad	Rendimiento C10	Rendimiento C5
Si/Ga=10	210	C4	24535,50	42,57	2,24	0,93	40,87
		C5	1689860,00				
		C5=	2374600,00				
		C6	7131,33				
		C10+	38566,20				
		TOTAL	4134693,03				
	220	C4	62538,00	47,02	2,52	1,15	43,67
		C5	1684420,00				
		C5=	2043486,20				
		C6	22328,00				
		C10+	44549,30				
		TOTAL	3857321,50				
	230	C4	19943,25	43,66	1,24	0,53	42,49
		C5	1661080,00				
		C5=	2202600,00				
		C6	5134,83				
		C10+	20842,30				
		TOTAL	3909600,38				

APÉNDICE C

Cálculo de la curva de equilibrio.

Para realizar las curvas de equilibrio para las reacciones del 1-penteno se empleó como herramienta el simulador Pro II. Seguidamente se presentan las conversiones de equilibrio para la reacción de isomerización del doble enlace del 1-penteno y la de oligomerización del 1-penteno, las reacciones usadas para los cálculos de las curvas de equilibrio fueron las siguientes:

Para la isomerización:



Para la oligomerización:

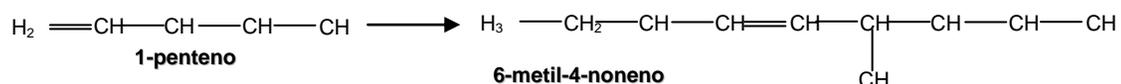
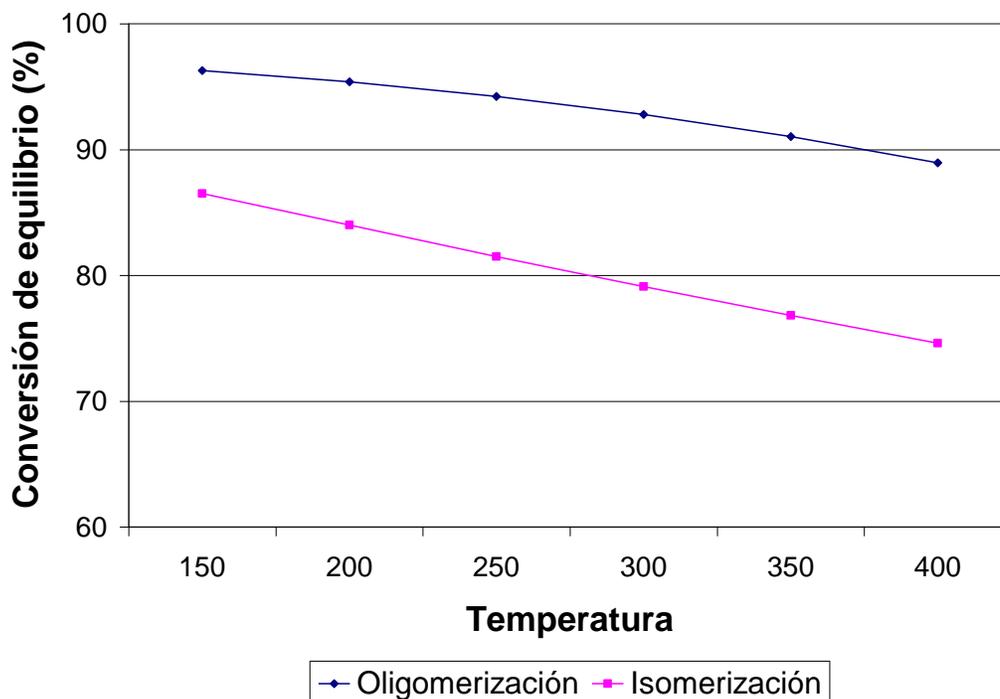


Figura C.1. Curvas de equilibrio para la reacción de oligomerización e isomerización del 1-penteno



APÉNDICE D

Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales

Tabla D.1: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el AI-MM-1(10), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	48,16	2,46	1,15	44,33
10	46,35	1,56	0,71	44,17
15	43,42	1,53	0,66	41,65
20	46,08	1,47	0,67	44,27
25	45,90	1,33	0,60	44,22
30	45,91	1,43	0,65	44,37
35	45,61	1,45	0,65	44,06
40	48,11	0,66	0,32	47,41
45	47,45	0,80	0,37	46,68

Tabla D.2: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el AI-MM-1(15), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	53,80	3,47	1,81	48,76
10	51,08	2,36	1,15	47,64
15	50,04	1,98	0,99	46,85
20	49,66	1,67	0,82	46,92
25	49,49	1,67	0,81	46,89
30	49,18	1,45	0,70	46,95
35	48,31	1,40	0,46	46,95
40	46,00	1,35	0,50	47,28

Tabla D.3: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(20), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	45,49	0,00	0,00	42,28
10	46,95	0,00	0,00	45,78
15	46,48	0,00	0,00	45,43
20	46,72	0,17	0,08	45,46
25	46,81	0,73	0,34	45,45
30	46,67	0,23	0,11	45,44
35	46,39	0,89	0,41	44,93

Tabla D.4: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(10), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	42,57	2,24	0,93	40,87
10	42,43	2,02	0,84	40,87
15	41,96	1,74	0,72	40,64
20	42,22	1,60	0,66	40,99
25	41,45	1,56	0,64	40,41
30	41,88	1,45	0,60	40,90
35	32,99	2,24	0,72	31,88
40	42,18	0,96	0,40	41,56
45	29,13	1,28	0,37	23,48

Tabla D.5: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(15), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	40,55	0,39	0,16	40,22
10	41,02	2,12	0,85	39,78
15	41,28	1,77	0,72	40,22
20	41,33	1,68	0,68	40,34
25	41,33	1,68	0,68	40,34
30	40,51	1,47	0,59	39,67
35	41,52	1,34	0,55	40,68
40	42,96	0,52	0,22	42,59
45	42,61	0,51	0,22	42,24

Tabla D.6: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Ga-MM-1(20), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	45,63	1,55	0,63	40,41
10	44,94	1,42	0,61	42,26
15	43,83	1,08	0,46	42,24
20	43,74	1,08	0,46	42,24
25	43,10	0,93	0,40	42,94
30	43,10	1,07	0,46	42,99
35	43,30	0,86	0,38	44,41
40	41,45	0,32	0,15	45,29

Tabla D.7: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(10), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	45,03	0,80	0,38	42,35
10	43,21	0,66	0,36	41,59
15	42,35	0,52	0,35	43,42
20	44,86	0,54	0,36	40,59
25	43,67	0,57	0,29	38,25
30	44,01	0,3	0,27	37,52
35	42,35	0,28	0,25	36,25

Tabla D.8: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(15), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	43,45	0,76	0,35	42,33
10	43,1	0,6	0,33	42,87
15	42,25	0,65	0,31	41,89
20	42,33	0,63	0,3	39,25
25	41,58	0,54	0,29	39,33
30	40,85	0,35	0,27	34,12

Tabla D.9: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el (Al+Ga)-MM-1(20), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	42,54	0,80	0,34	41,18
10	45,05	0,79	0,32	42,33
15	41,89	0,77	0,31	40,25
20	40,78	0,76	0,3	35,65
25	38,56	0,7	0,29	30,85
30	33,45	0,5	0,29	28,23

Tabla D.10: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 210°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	44,60	1,17	0,32	42,08
10	44,35	1,15	0,28	42,61
15	44,13	1,25	0,25	42,71
20	42,66	1,05	0,15	41,30
25	42,39	0,99	0,10	41,11
30	41,00	0,95	0,02	42,96

Tabla D.11: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 220°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selectividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	53,96	2,15	1,14	38,80
10	46,56	1,89	0,86	43,72
15	46,01	1,25	0,55	44,00
20	45,52	1,22	0,53	43,88
25	45,22	1,20	0,51	43,65
30	45,05	1,17	0,42	43,06
35	44,92	0,96	0,43	43,83
40	44,07	0,43	0,20	46,43
45	40,00	0,41	0,19	46,73

Tabla D.12: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 230°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selektividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	49,53	3,25	1,76	45,31
10	46,62	1,62	0,74	44,35
15	46,90	1,39	0,64	44,93
20	47,24	1,63	0,76	45,09
25	45,99	1,33	0,61	44,36
30	46,06	1,38	0,63	44,50
35	45,74	1,19	0,54	44,52
40	43,00	1,18	0,38	42,47

Tabla D.12: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-MM-1(15), a 240°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selektividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
5	52,80	3,14	1,61	47,54
10	51,49	2,14	1,07	47,64
15	51,21	1,71	0,87	47,53
20	49,44	1,57	0,76	46,76
25	49,71	1,42	0,69	46,85
30	50,04	1,32	0,65	47,32
35	47,92	0,62	0,30	46,75
40	45,00	0,62	0,30	46,77

Tabla D.13: Resumen de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales para el Al-SBA--15(19), a 250°C

Tiempo (min)	Conversión (%)	Selektividad hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₁₀ ⁺ (%)	Rendimiento hacia C ₅ ⁼ (isómeros) (%)
10	81,03	1,03	0,82	77,87
20	50,25	0,14	0,06	48,77
30	49,35	0,13	0,07	48,77
40	49,03	0,11	0,06	47,25