



# **ESTUDIO DE LA OLIGOMERIZACIÓN DE 1-PENTENO SOBRE ÓXIDO DE GALIO Y OXIDO DE ALUMINIO IMPREGNADOS EN SOPORTES MESOPOROSOS CON ESTRUCTURA TIPO MM-1**

**Tutores:**

**Luis García**

**Juan Lujano**

**Adrián Otero Peña**



# PUNTOS A TRATAR

- ✓ **Planteamiento del problema**
- ✓ **Antecedentes**
- ✓ **Objetivos**
- ✓ **Fundamentos Teóricos**
- ✓ **Metodología Experimental**
- ✓ **Resultados y discusión**
- ✓ **Conclusiones y recomendaciones**



# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hacia, el año 2008 en refinerías de Venezuela se producirá un volumen excedentario de  $C_5$  debido a las nuevas especificaciones de la Presión de Vapor Reid (RVP).







# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Compuesto	PVR	
	PSI	kPa
<b>i-pentano</b>	<b>21</b>	<b>145</b>
<b>n-pentano</b>	<b>16</b>	<b>110</b>
i-hexano	7	48
n-hexano	5	34
Benceno	3	21
Tolueno	0.5	3
m-Xileno	0.3	2
<b>1-penteno</b>	<b>16</b>	<b>110</b>



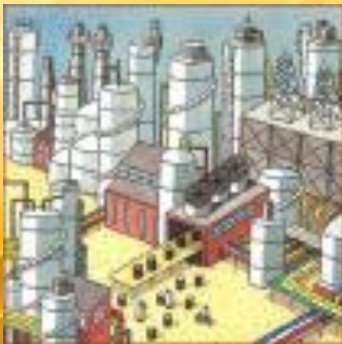


# PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Hacia, el año 2008 en refinerías de Venezuela se producirá un volumen excedentario de  $C_5$  debido a las nuevas especificaciones de la Presión de Vapor Reid (RVP).



Valorización de la corriente de  $C_5$  obtenida de combustibles líquidos a componentes pesados de la gasolina o Diesel





# ANTECEDENTES

1996

Walendziewski y Pniak

Estudiaron la isomerización esquelética del 1-penteno, en un rango de temperatura de  $175^{\circ}\text{C}$ - $325^{\circ}\text{C}$ , empleando zeolitas de la serie ZSM-5 y Y



# ANTECEDENTES

## Recomendaciones y Conclusiones:

- **Alta transformación a 2-penteno cis y trans a temperaturas comprendidas entre 250°C-275°C.**
- **T mayores a 275°C aumenta la dimerización y el craqueo.**
- **Los catalizadores con sitios ácidos fuertes no favorecen la reacción de isomerización del -penteno.**





# ANTECEDENTES

1999

Bellusi y col.

Estudiaron la cinética de la oligomerización del propileno sobre una sílice-alumina mesoporosa a temp entre 100-200°C y presiones entre 20-40 atm



# ANTECEDENTES

## Recomendaciones y Conclusiones:

- **Al aumentar la temperatura y la presión total, aumenta la conversión del propileno.**
- **Selectividad a oligomeros mayores al 80 % .**



# ANTECEDENTES

2003

Kleper y col.

Estudiaron isomerización de butenos lineales sobre H-ZSM-5 con altas relaciones Si/Al, a una atmosfera y a temperaturas entre 548-643 K.





# ANTECEDENTES

## Recomendaciones y Conclusiones:

- **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 tendencia a oligomerizar disminuye con el aumento de la temperatura.**



# ANTECEDENTES

2003

Gandica, Y

Estudió la deshidratación de alcoholes pentílicos y la transformación del 1-penteno sobre aluminosilicatos mesoporosos tipo MM-1 a relaciones  $\text{Si/Al} = 70, 40, 20, 10$  y  $5$ .



# ANTECEDENTES

## Recomendaciones y Conclusiones:

- **Aluminosilicatos MM-1 potencialmente catalíticos.**
- **Conversión aumenta al aumentar la cantidad de aluminio.**
- **Examinar reactividad de olefinas C<sub>5</sub> disminuyendo temperatura de activación y rel Si/Al=20 y 10**
- **Analizar productos de reacción a Tiempos inferiores de 10 min**





# ANTECEDENTES

2004

Hulea y Fajula

Evaluaron la oligomerización de etileno, empleando como catalizadores Al-MCM-41 intercambiado con Ni



# ANTECEDENTES

## Resultados y Conclusiones:

- ✓ Los catalizadores Ni-Al-MCM-41 con los poros de gran tamaño favorecen el proceso de oligomerización y disminuyen el proceso de desactivación, por la presencia de oxígeno en la reacción de oligomerización de etileno.
- ✓ Los catalizadores mesoporosos son muy favorables para las reacciones de oligomerización. El catalizador Ni-Al-MCM-41 revela propiedades muy interesantes para la 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.





# ANTECEDENTES

2005

De Klerk

Estudió la oligomerización de 1-hexeno y 1-octeno en catalizadores microporosos y mesoporosos (silice aluminas amorfas, MCM-41, ZSM-5 y zeolitas Y y omega) a temperaturas entre 100-300°C





# ANTECEDENTES

## Recomendaciones y Conclusiones:

- El H-MCM-41 no es activo para la oligomerización a Temp. 100 ° C.
- La isomerización de doble enlace es alta para las olefinas  $C_4^+$ , a T entre 100 – 300 ° C.
- La oligomerización y el craqueo requieren de sitios ácidos fuertes.
- La oligomerización de olefinas es mas rápida para los isomeros ramificados que para los isomeros lineales.
- La desactivación de H-ZM5 y zeolita Y es rápida.



# **OBJETIVO GENERAL**

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





# OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ **Conocer y evaluar la influencia de la temperatura de reacción y la velocidad espacial en la conversión, selectividad y rendimiento de los tamices mesoporosos MM-1 impregnados con sal de aluminio y sal de galio, en la reacción de oligomerización de 1-penteno.**
- ✓ **Determinar el efecto de temperatura de activación del catalizador MM-1 impregnado con sal de aluminio en la reacción de oligomerización de 1-penteno.**





# OBJETIVOS ESPECÍFICOS

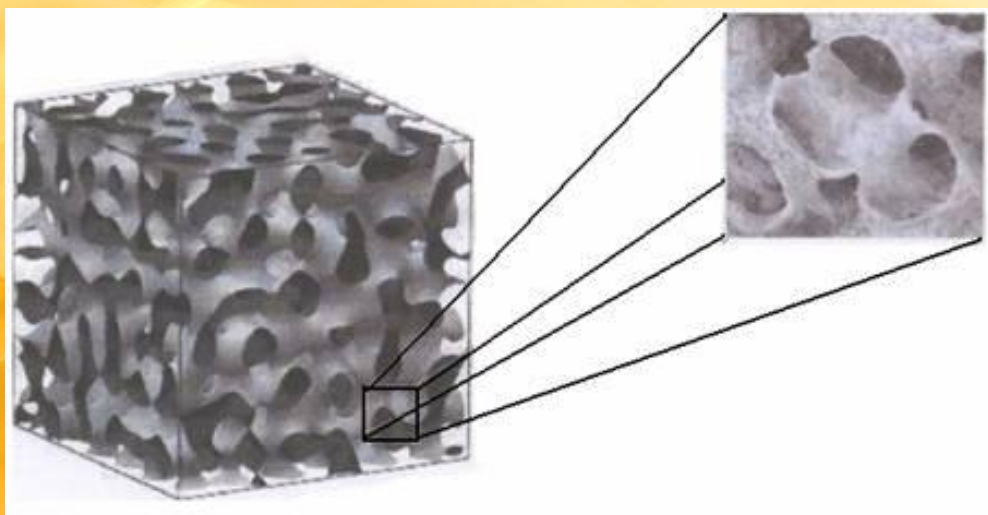
- ✓ **Relacionar las características físico-químicas del catalizador con su comportamiento catalítico en la reacción de oligomerización de 1-penteno.**
- ✓ **Comparar la actividad catalítica del soporte MM-1 con la actividad catalítica del soporte Al-SBA-15 a una misma condición para la reacción de oligomerización de 1-penteno.**



# MATERIAL MESOPOROSO MM-1

## ✓ Características:

- ✓ Material de sílice mesoestructurado
- ✓ Posee canales mesoporosos desordenados
- ✓ Gel de sílice de elevada área superficial específica
- ✓ Posee una distribución bimodal de tamaño de poro,
- ✓ Estructura porosa modificable





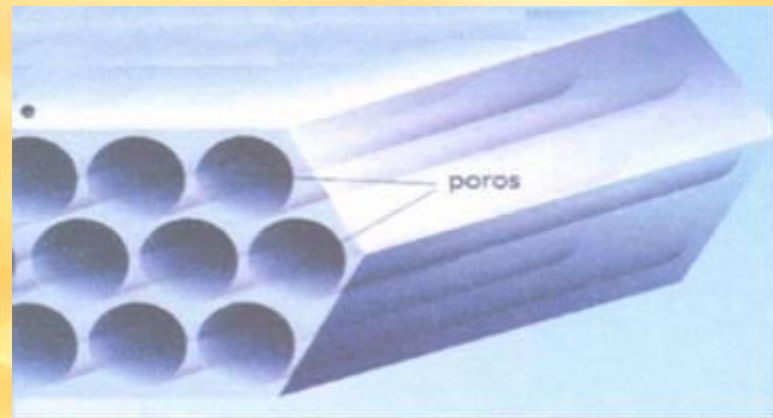
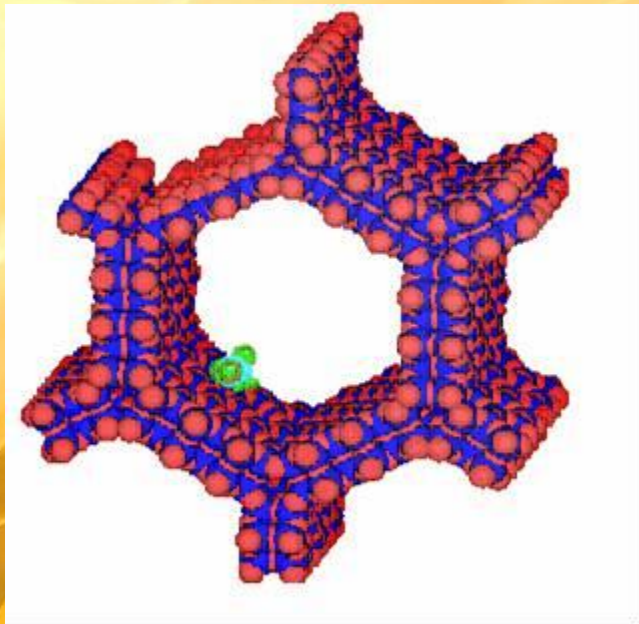


# MATERIAL MESOPOROSO

## SBA-15

### ✓ Características

- ✓ Tamaño y forma de poros bien definidos
- ✓ Buen ajuste del tamaño de los poros
- ✓ Alta estabilidad térmica e hidrotérmica
- ✓ Alto grado de ordenamiento de poros.







# MÉTODOS DE FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL DE SOPORTES INERTES

## ✓ Impregnación

*Incorporación de la fase activa al soporte mediante humectación del soporte con solución de fase activa*



# CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES

## ✓ Difracción de Rayos X

Determinar la estructura del catalizador  
(Tipo de arreglo)

## ✓ Análisis Químico

% peso de óxidos presentes

Relaciones molares Si/Al, Si/Ga y Si/Al+Ga.



# **CARACTERIZACIÓN DE LOS TAMICES**

## **✓ Adsorción de nitrógeno**

**Área superficial**

## **✓ Adsorción de piridina**

**Densidad de sitios ácidos**

**Fuerza ácida**

**Sitios ácidos Brönsted y Lewis**





# **CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO**

## ✓ **Cromatografía de Gases**

✓ **Modelo: HP 5890**

✓ **Columna: OV-101, modelo: 19091-60025, no polar.**

**Composición: 100 % dimetil-polisiloxano.**

✓ **Detector: FID**



# EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

✓ **Conversión**  $X = \frac{Area_{TOTAL} - Area_{1-PENTENO}}{Area_{TOTAL}} \times 100$

✓ **Selectividad**  $S = \frac{Area_{C-10}}{\sum Area_{otros.productos}} \times 100$

✓ **Rendimiento**  $R = \frac{Area_{C-10}}{Area_{TOTAL}} \times 100$



# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

**Tratamiento del Soporte**



**Reacción Catalítica y caracterización del producto**



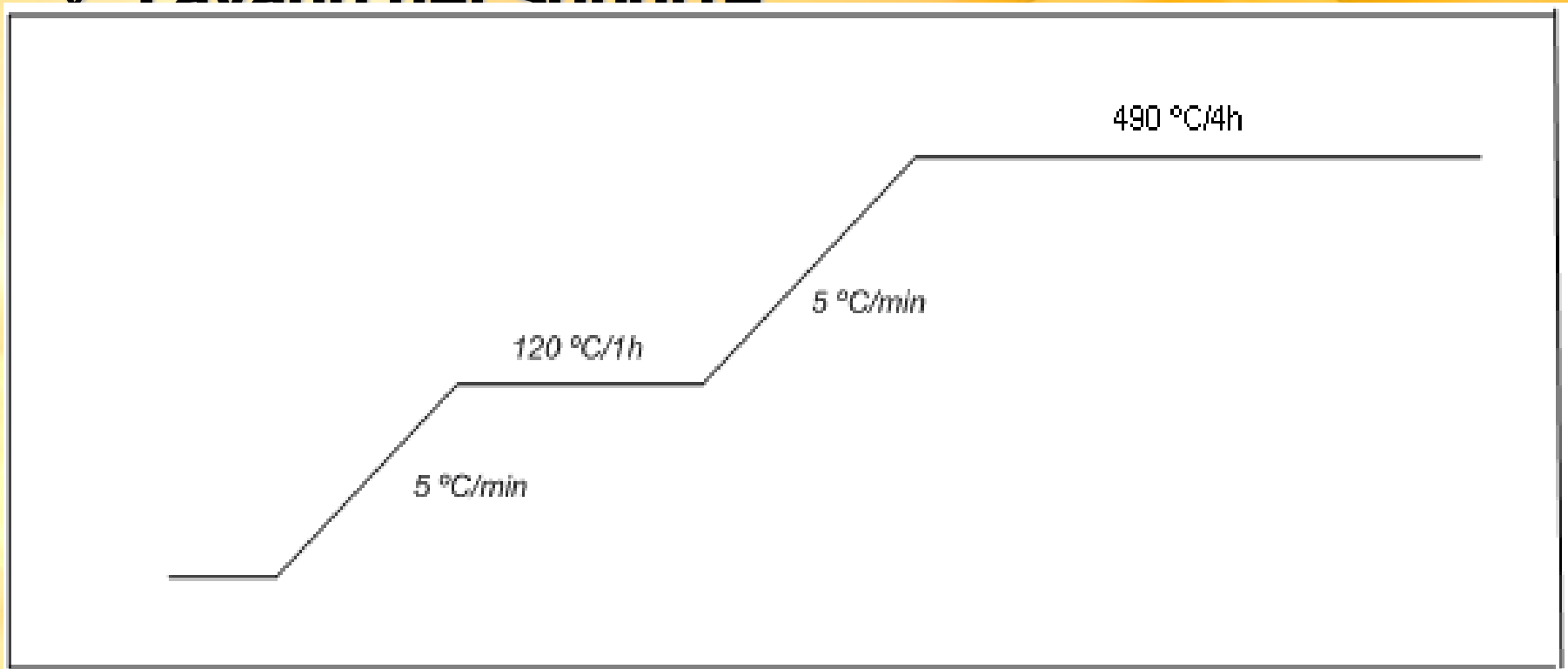
**Impregnación y caracterización de los soportes**





# TRATAMIENTO DEL SOPORTE

## ✓ Lavado del Soporte



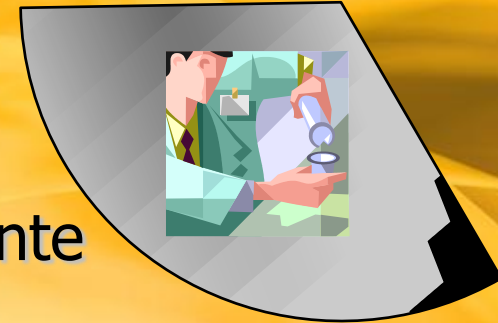
Flujo de aire = 1 mL/s por gr de catalizador



# IMPREGNACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

## ✓ Impregnación de Aluminio y Galio sobre los Soportes

Método de Impregnación por humedad incipiente





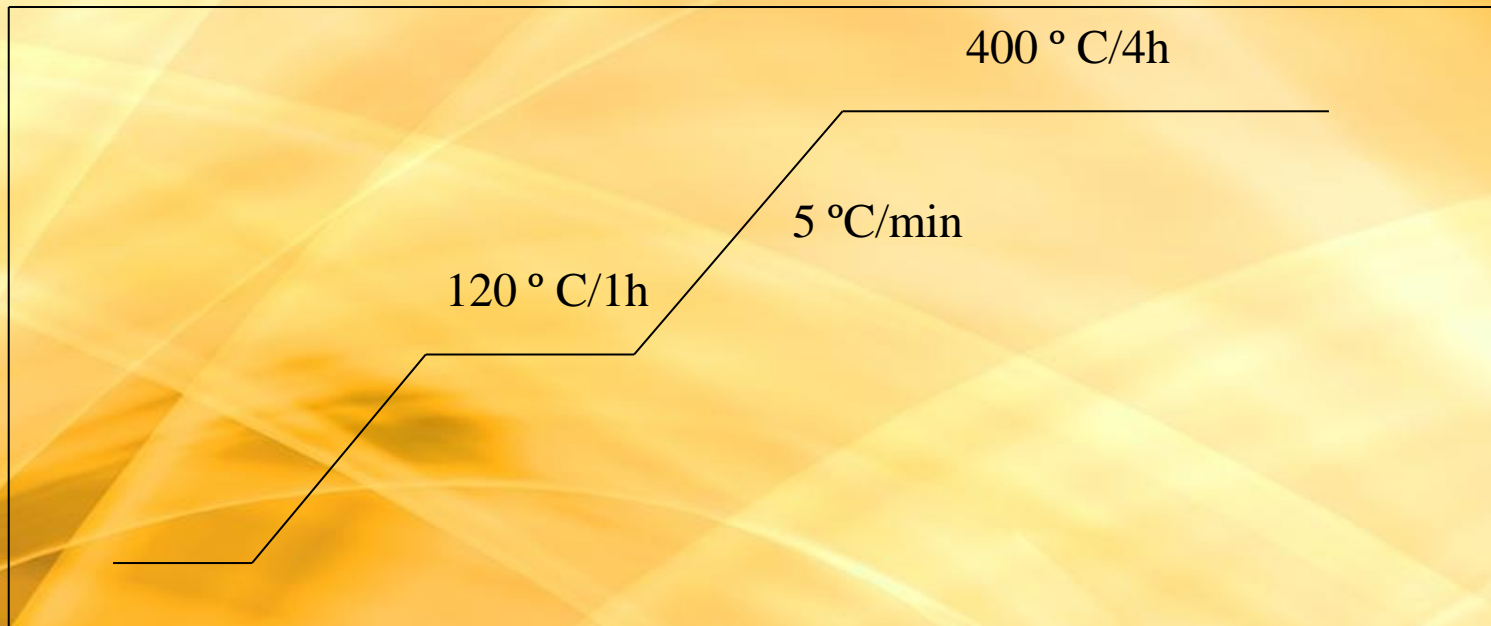
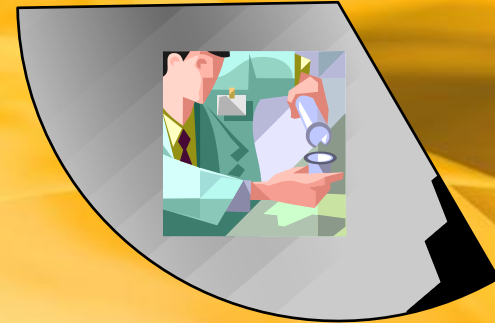


# IMPREGNACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

## ✓ Calcinación del sólido obtenido

Gas de arrastre = aire

Razón = 1 mL/s por gramo de catalizador

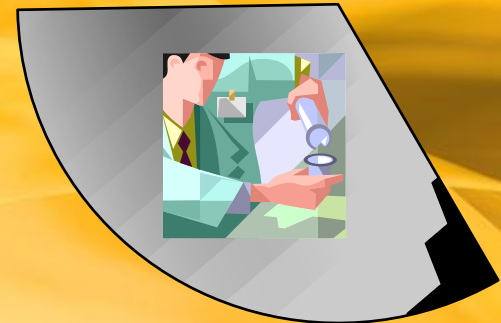




# IMPREGNACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

## ✓ Caracterización de los soportes

- ✓ Analisis Químico
- ✓ Difracción de Rayos X
- ✓ Adsorción de nitrógeno

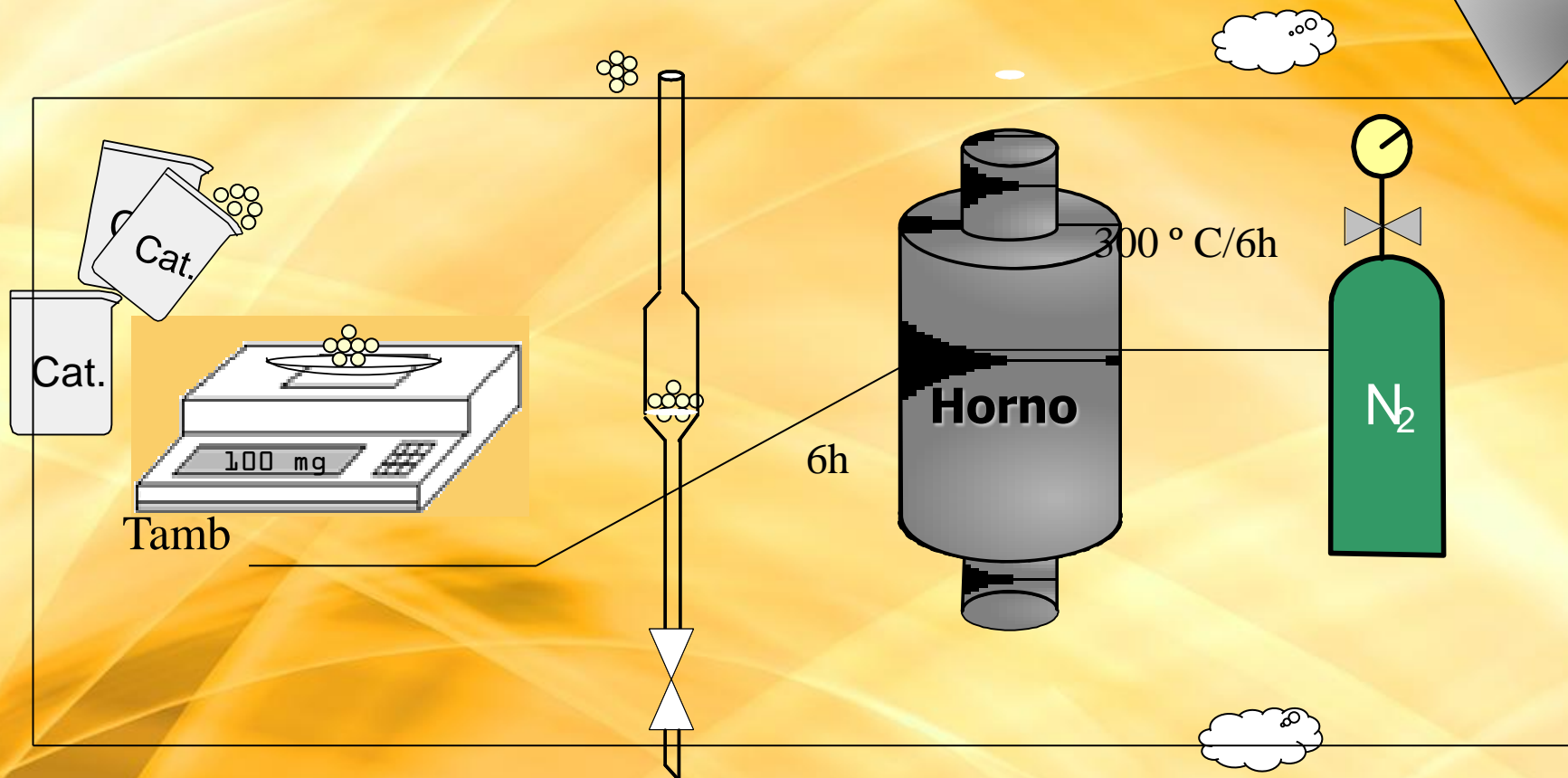




# REACCIÓN CATALÍTICA

## ✓ Procedimiento Experimental

### ✓ Activación del Catalizador



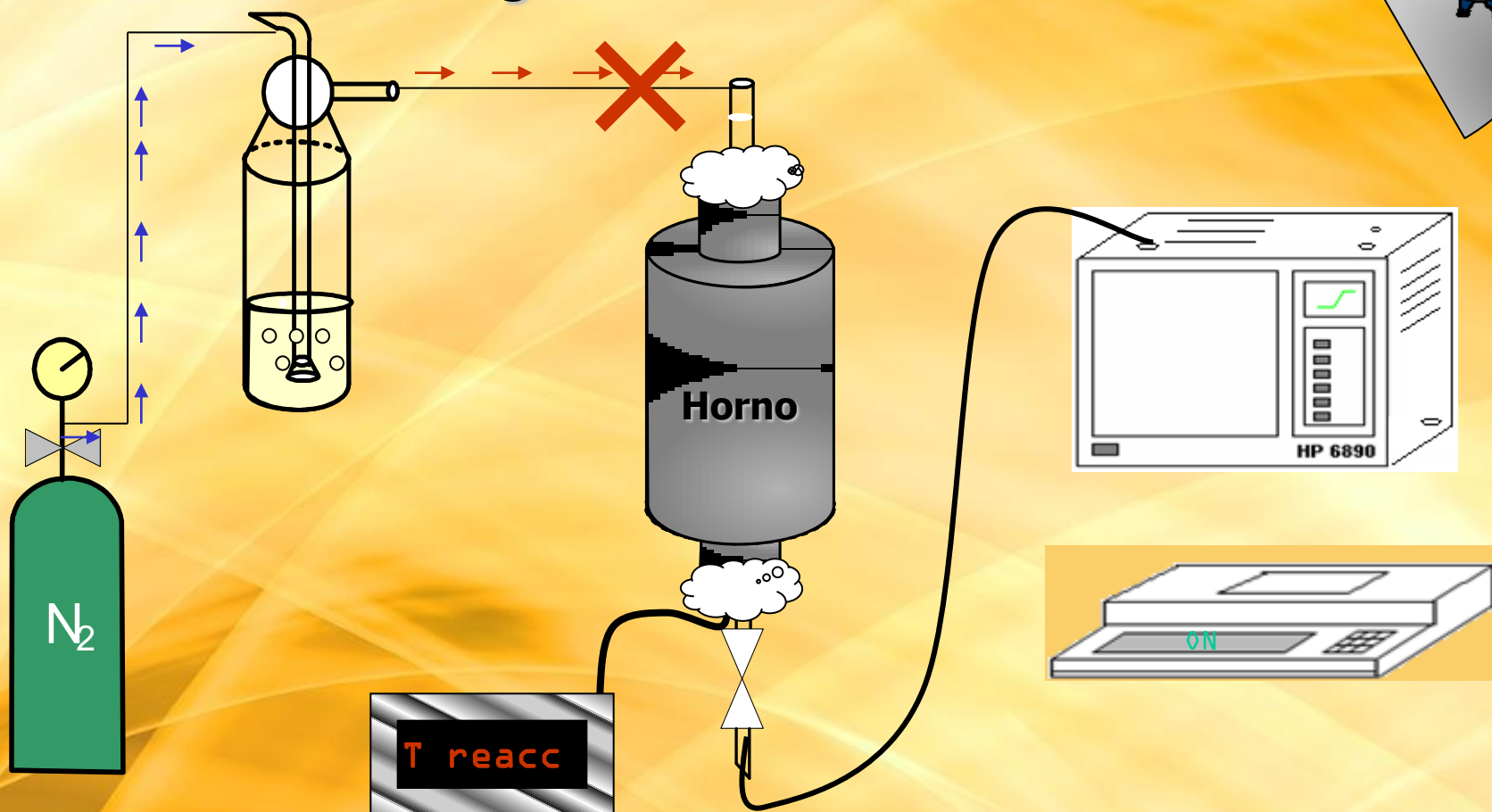




# REACCIÓN CATALÍTICA

## ✓ Procedimiento Experimental

### ✓ Reacción de Oligomerización de 1-Penteno

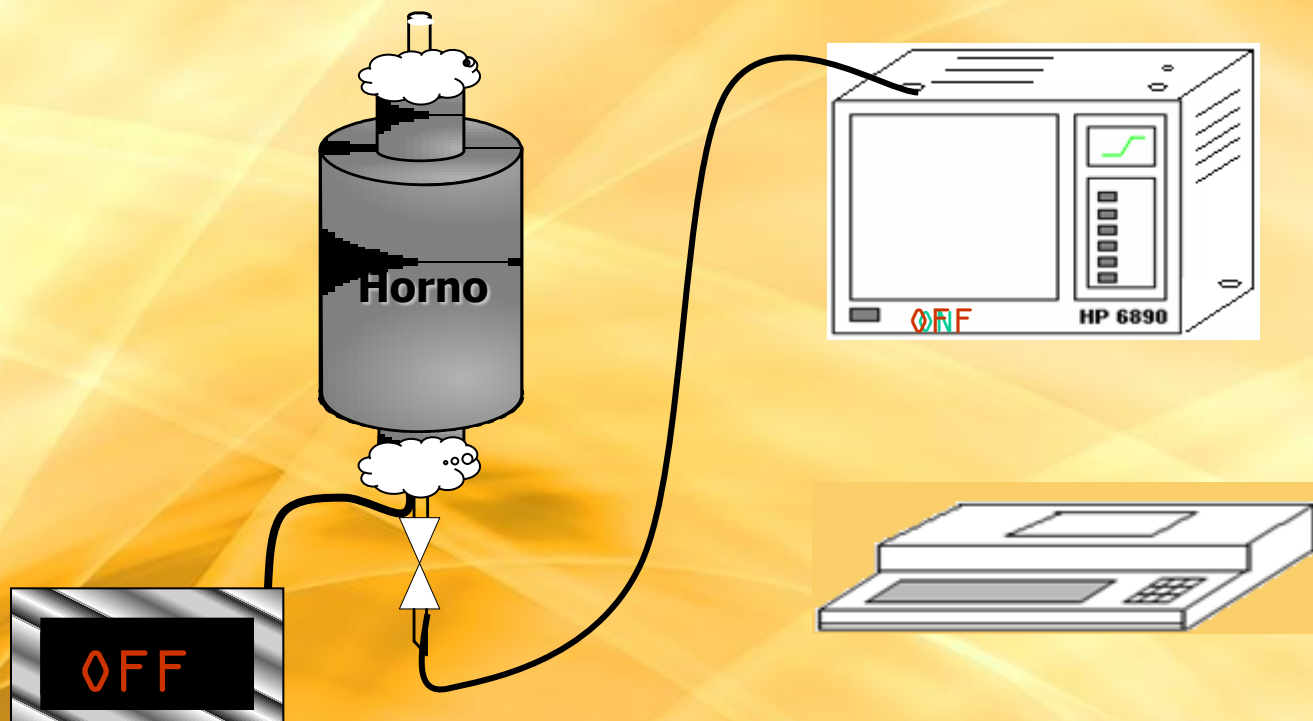




# REACCIÓN CATALÍTICA

## ✓ Procedimiento Experimental

✓ Desmontaje del equipo





# REACCIÓN CATALÍTICA

## ✓ Procedimiento Experimental

### Pruebas Catalíticas realizadas:

- ✓ Pruebas en blanco rango: 200 – 350 °C
- ✓ Pruebas con soporte MM-1 impregnado con Si/Al, Si/Ga y Si/(Al+Ga),
  - ✓ Relaciones Si/Ga, Si/Al y Si/(Al+Ga): 10, 15 y 20
  - ✓ Diferentes Velocidad espacial ( $16 \text{ h}^{-1}$  y  $32 \text{ h}^{-1}$ ).
  - ✓ Temperaturas: 210, 220 y 230, 240 y 250 ° C.
- ✓ Comparación del mejor catalizador con un soporte Al-SBA-15 (19) a las mismas condiciones de reacción.

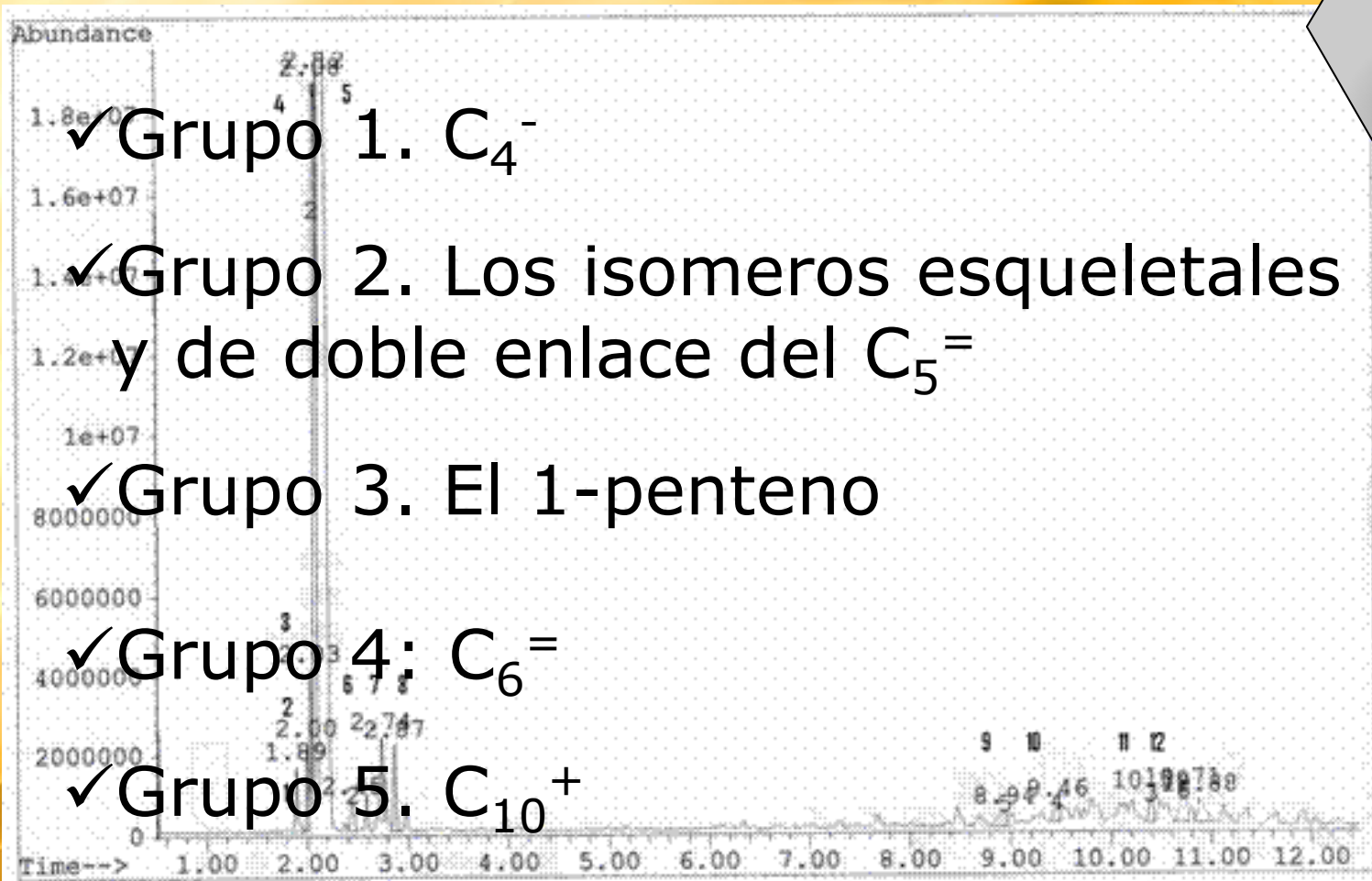






# REACCIÓN CATALÍTICA

## ✓ Tratamiento de datos





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Caracterización físico-química**
- ✓ **Análisis Químico**

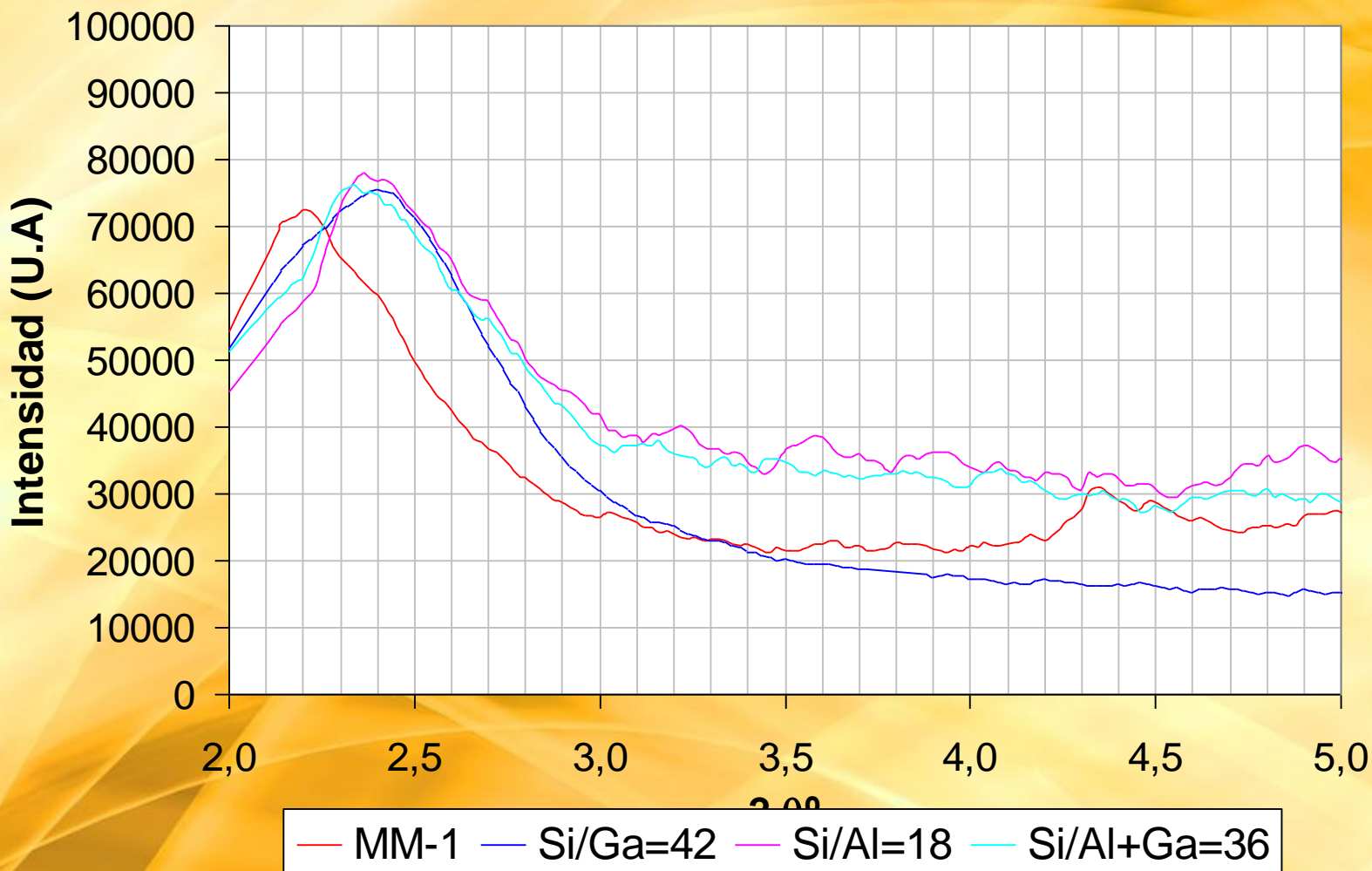
Muestra (*)	%Si (p/p)	%Ga (p/p)	%Al (p/p)	Relación másica (%peso)	Relación molar (% molar)
Si(Al+Ga) (10)	34	1,8	1,31	11	15
Si(Al+Ga) (15)	30,7	0,6	0,58	26	36
Si(Al+Ga) (20)	31,7	1,1	0,99	15	22
Si/Al (10)	29		2,42	12	12
Si/Al (15)	31,1		1,69	18	18
Si/Al (20)	29,7		1,56	19	19
Si/Ga (10)	31,4	2,99		11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



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Caracterización físico-química
- ✓ Difracción de Rayos X







# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Caracterización físico-química**
- ✓ Adsorción de nitrógeno

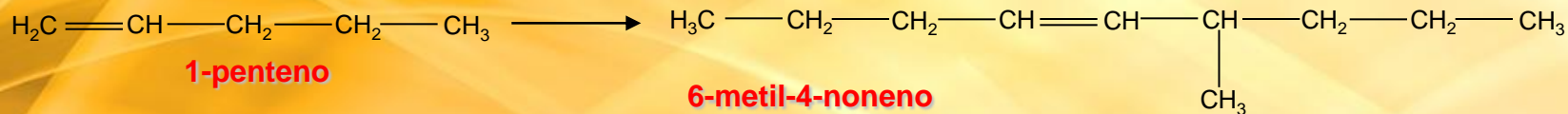
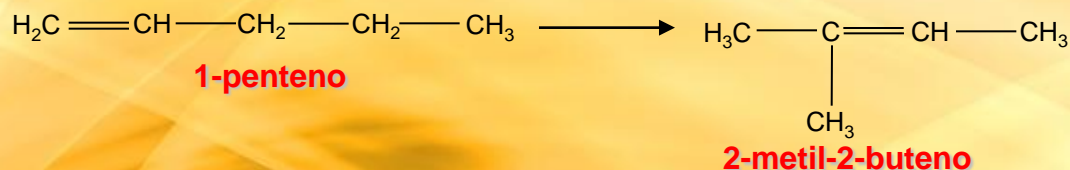
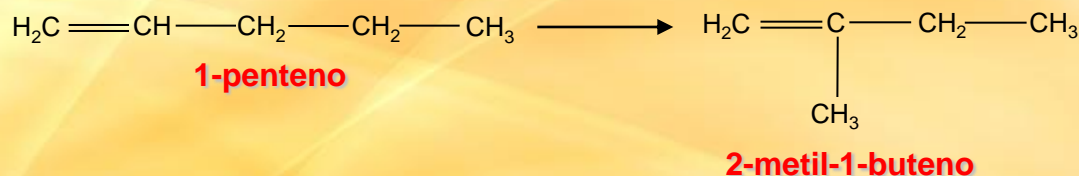
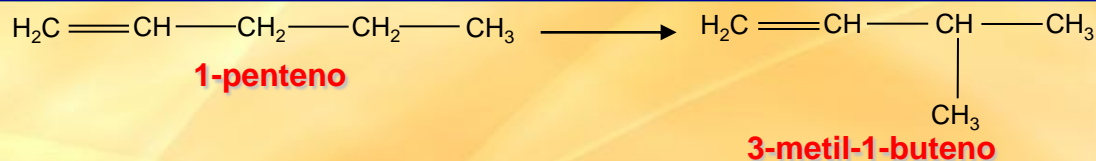
Muestra (*)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
MM-1	1182
Si(Al+Ga) (10)	963
Si(Al+Ga) (15)	1171
Si(Al+Ga) (20)	1120
Si/Al (10)	910
Si/Al (15)	965
Si/Al (20)	997
Si/Ga (10)	1005
Si/Ga (15)	1125
Si/Ga (20)	1133

(\*) Entre parentesis se indica la relación molar nominal



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

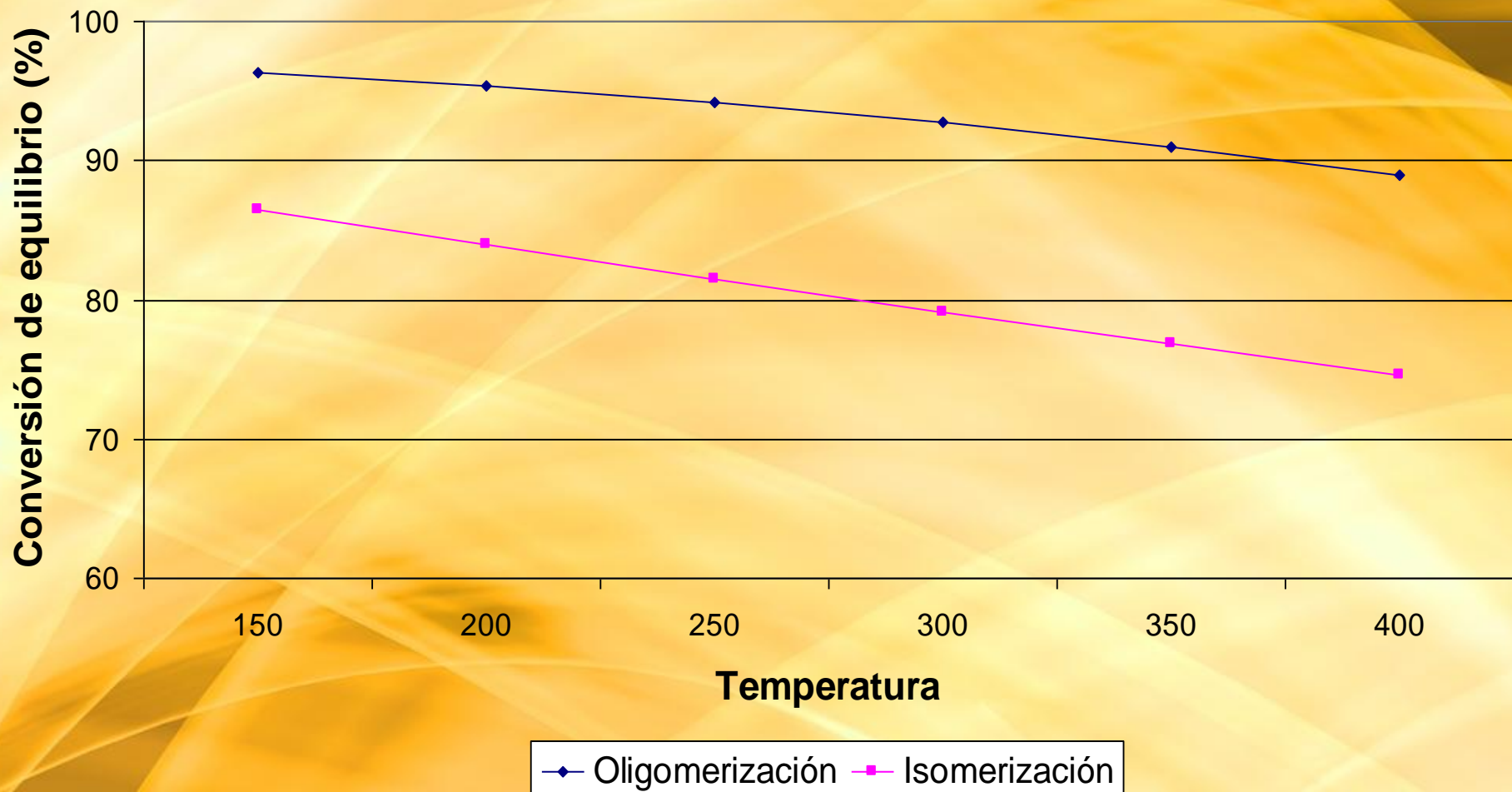
- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Reacciones que se llevan a cabo:





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Curva de equilibrio:

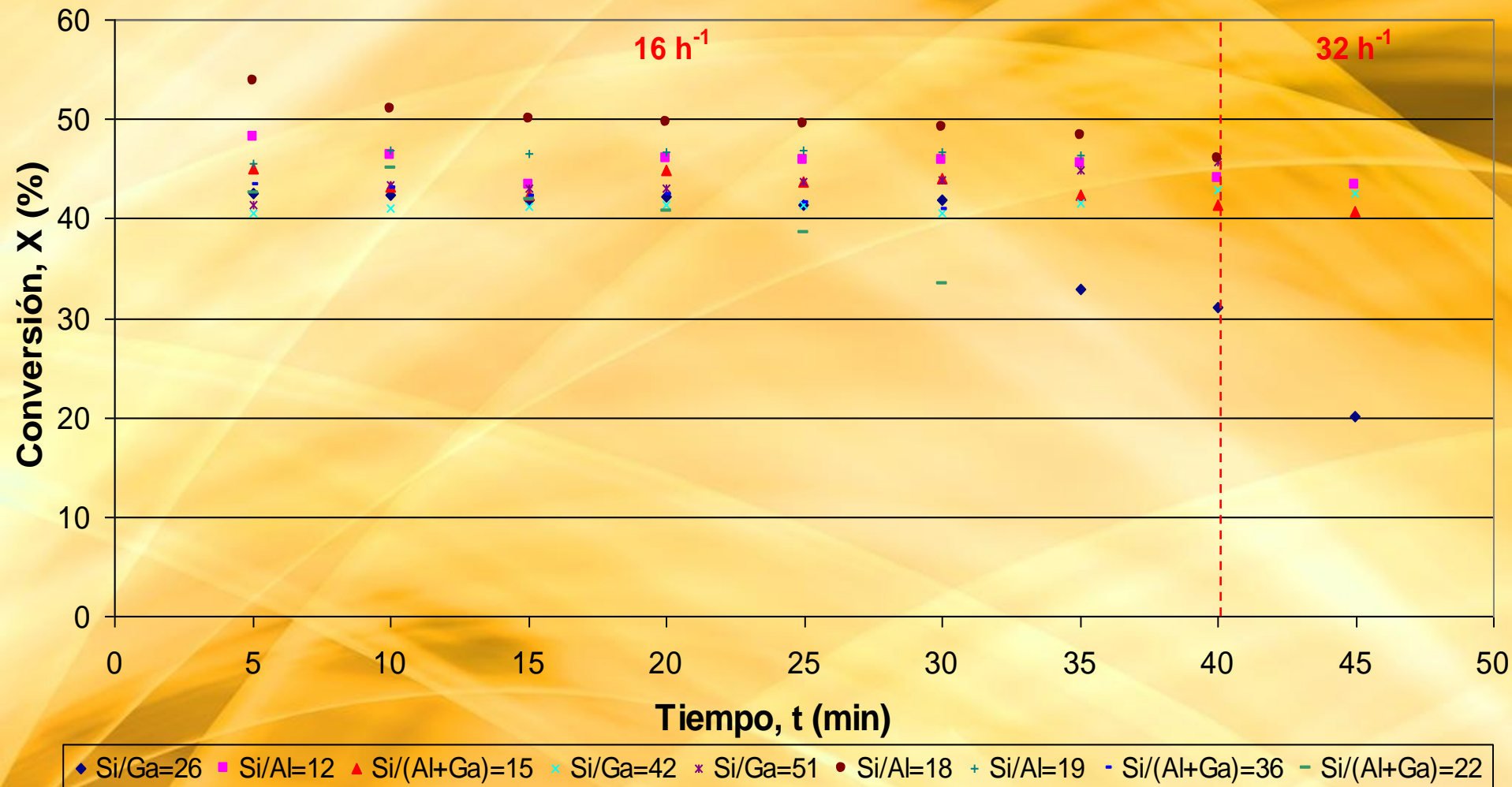






# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

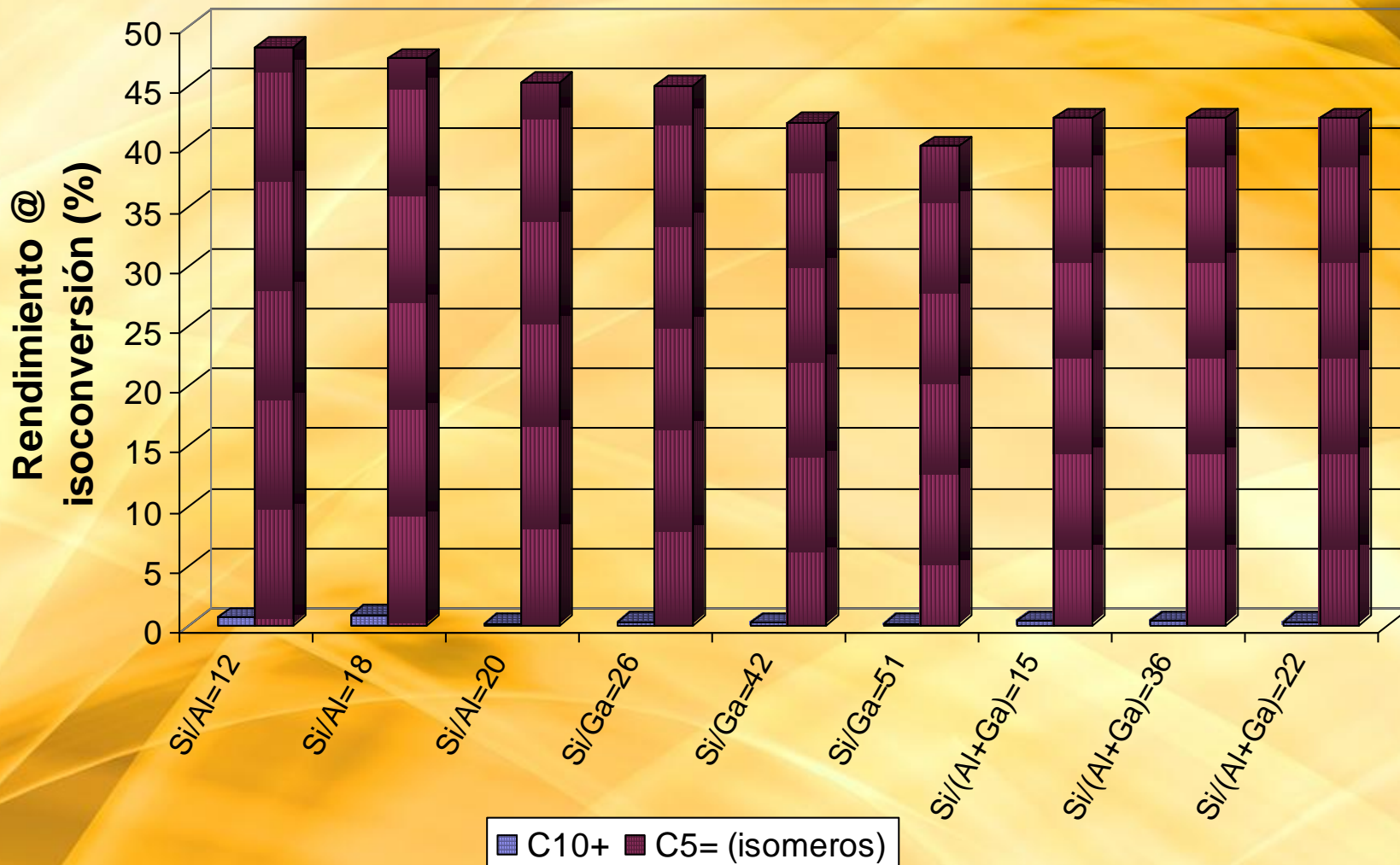
## ✓ Resultados de las pruebas experimentales





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Rendimiento hacia los productos obtenidos, isoconversión 46 %





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
  - ✓ Rendimiento hacia los productos obtenidos:

## **Corma y Wojciechowski (1982)**

Determinaron el orden de formación de productos según la disminución de las fuerzas ácidas del catalizador:

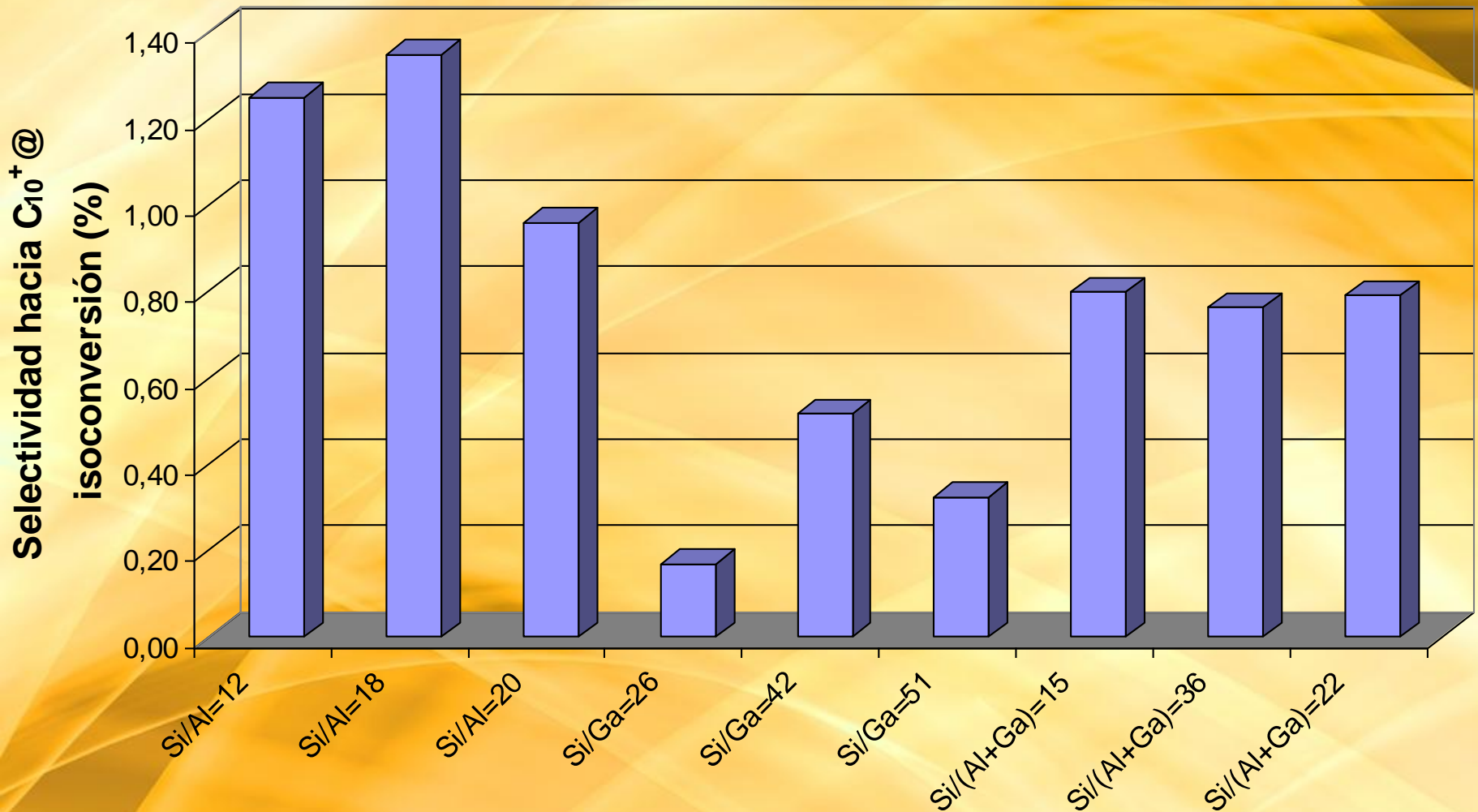
**Craqueo y oligomerización >  
isomerización esquelética > isomerización  
del doble enlace**





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Selectividad hacia  $C_{10}^+$  a isoconversión 46%





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
  - ✓ Selectividad hacia  $C_{10}^+$

**La cantidad de galio fue menor, se formó menos sitios ácidos Brönsted fuertes.**

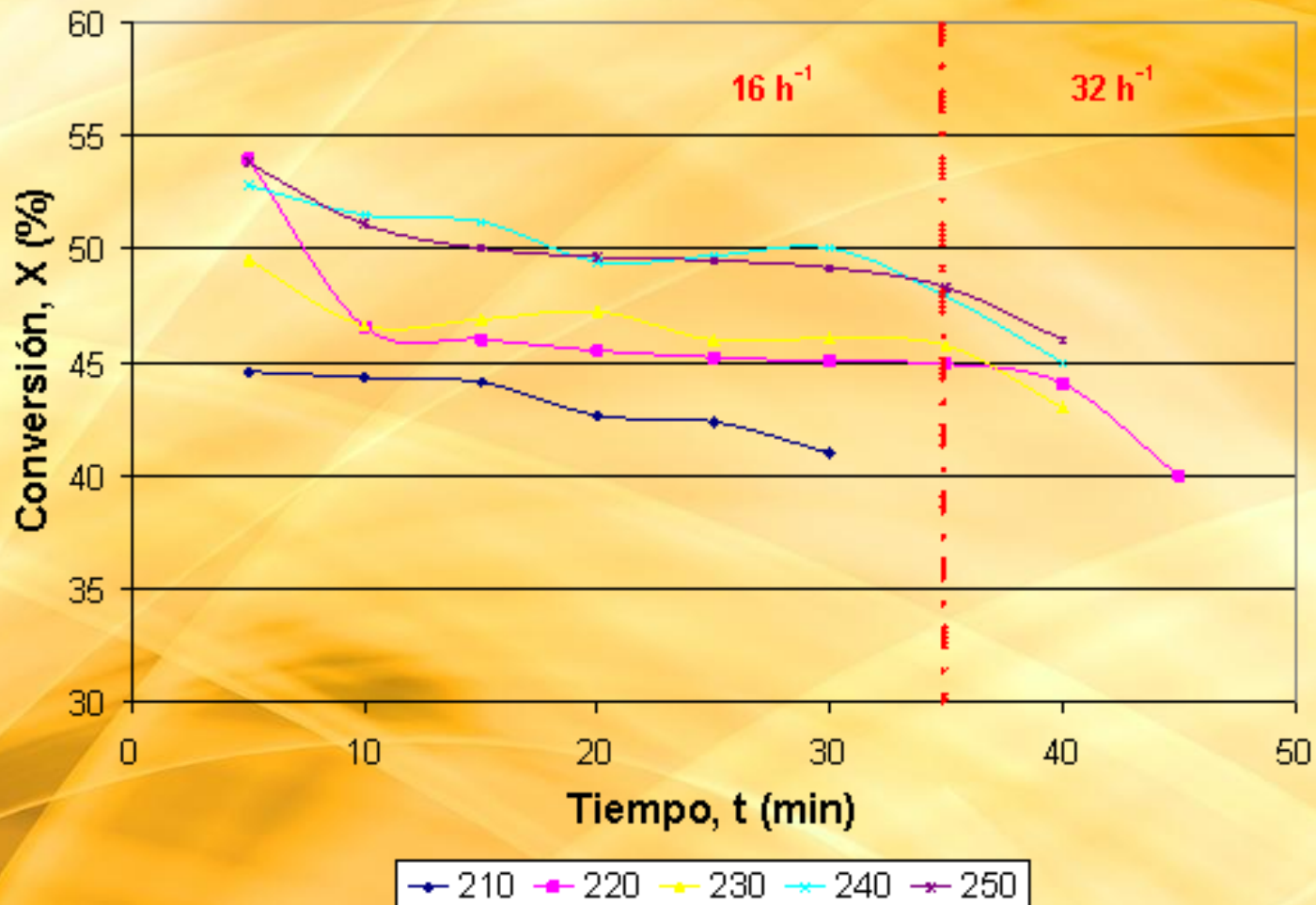
## **Corma (1995)**

Indica que la fuerza de la acidez disminuye en el orden  $Al > Ga > B$ .



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Estudio del Al-MM-1(18)

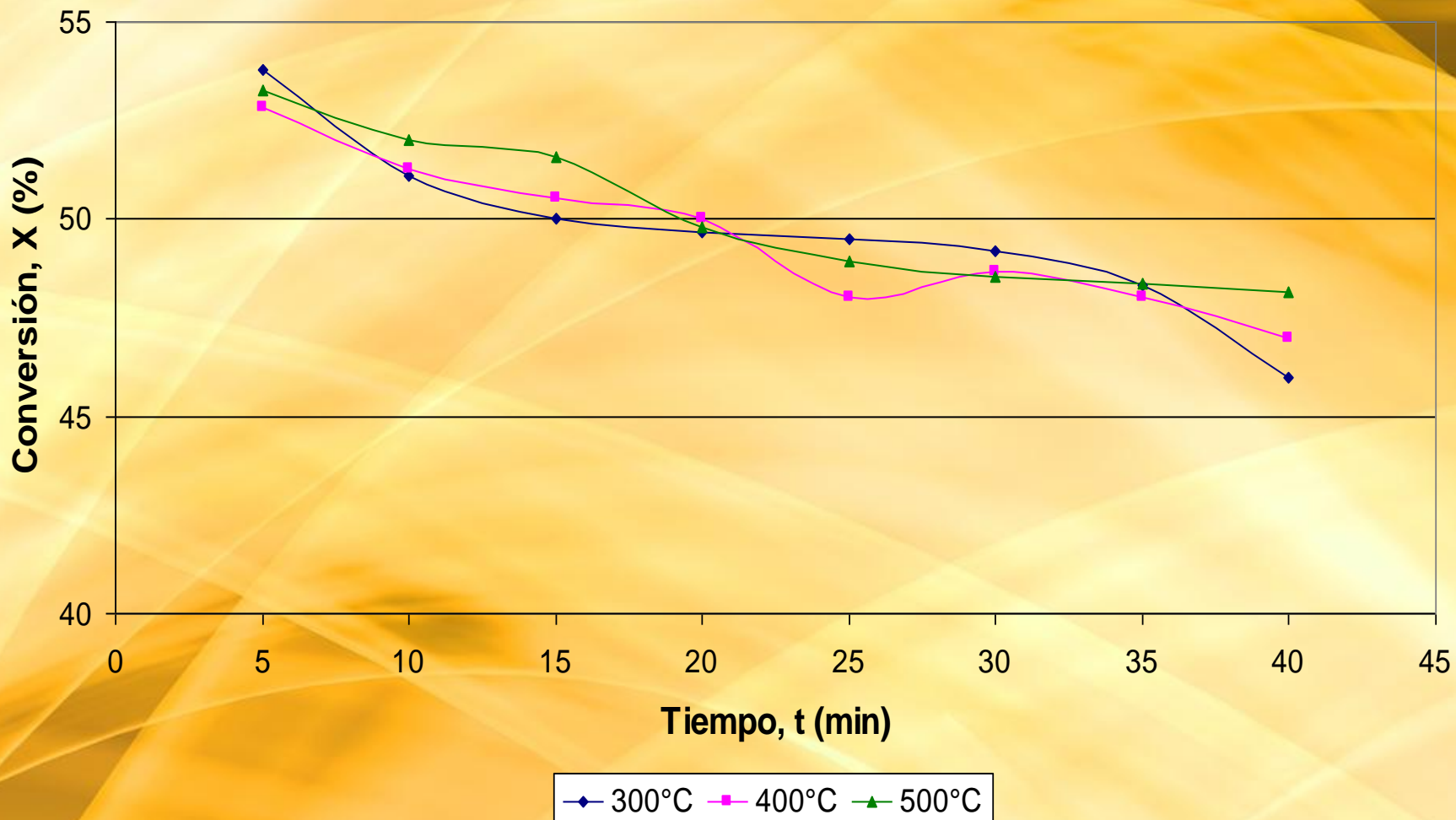






# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

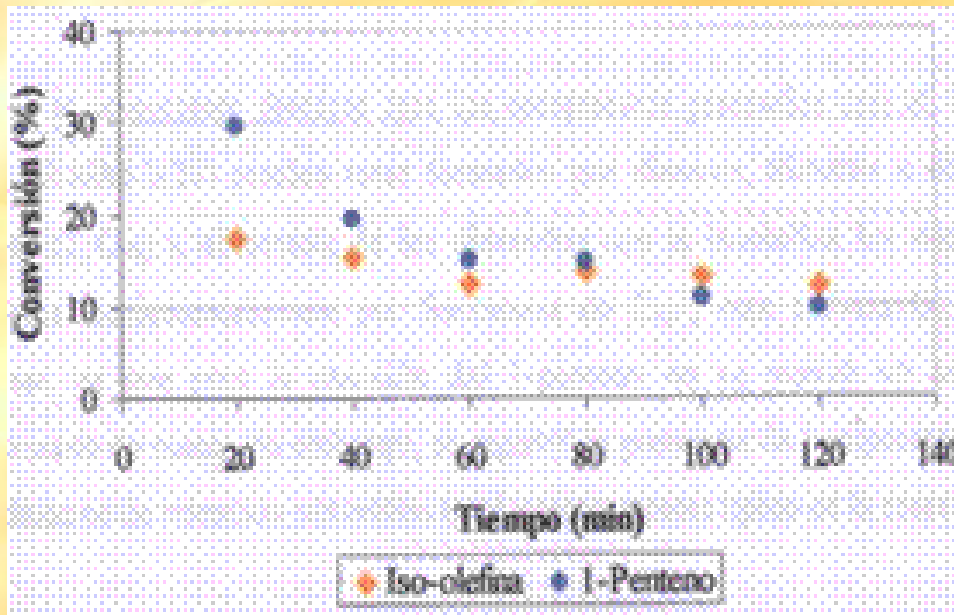
- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Estudio del Al-MM-1(18)



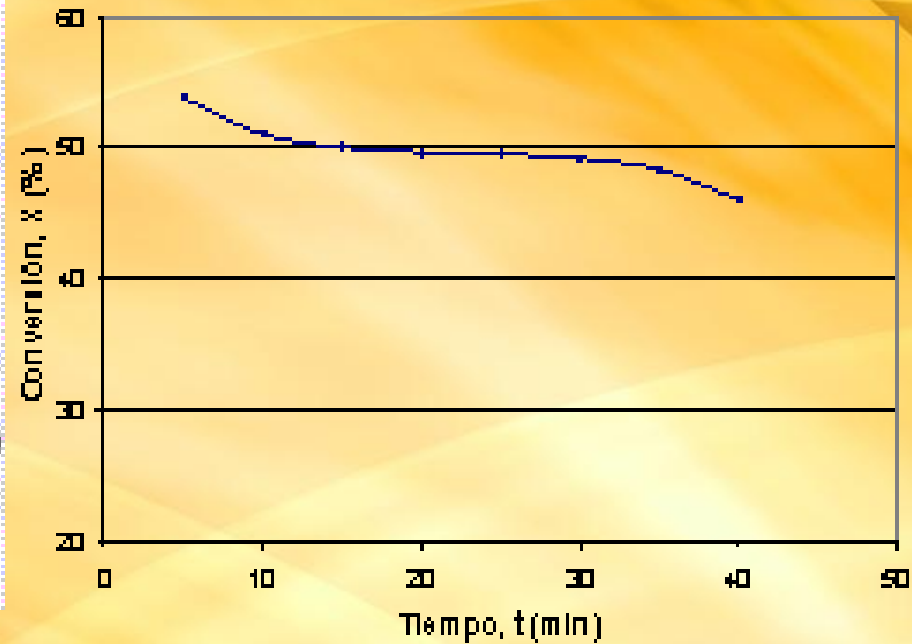


# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
- ✓ Comparación de los resultados obtenidos con los de Gandica (2003)



Gandica, Al-MM-1(20)

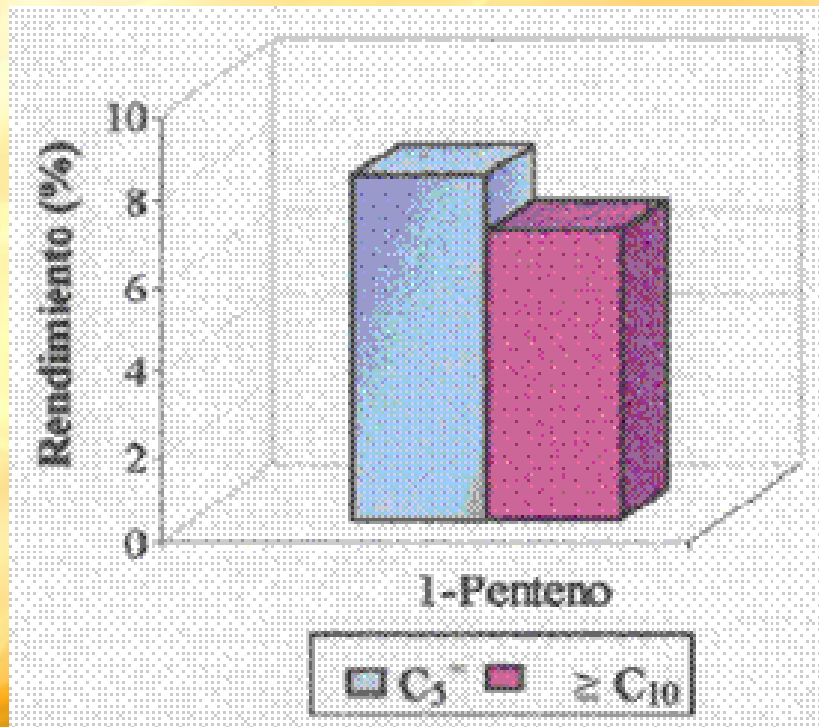


Al-MM-1(18)

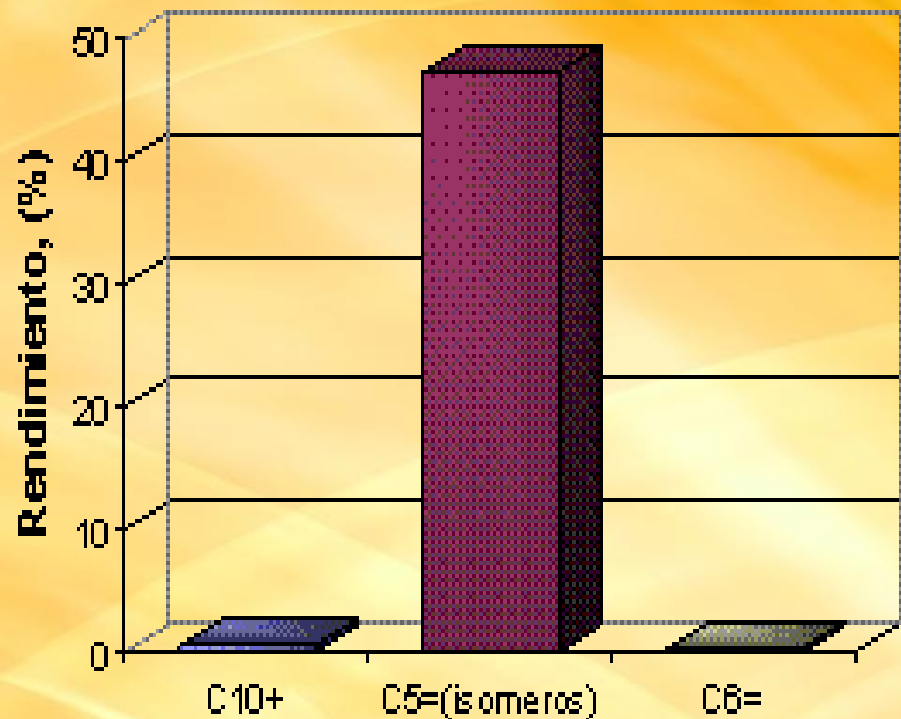


# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
  - ✓ Comparación de los resultados obtenidos con los de Gandica (2003), isoconversión del 50 %.



Gandica, Al-MM-1(20)



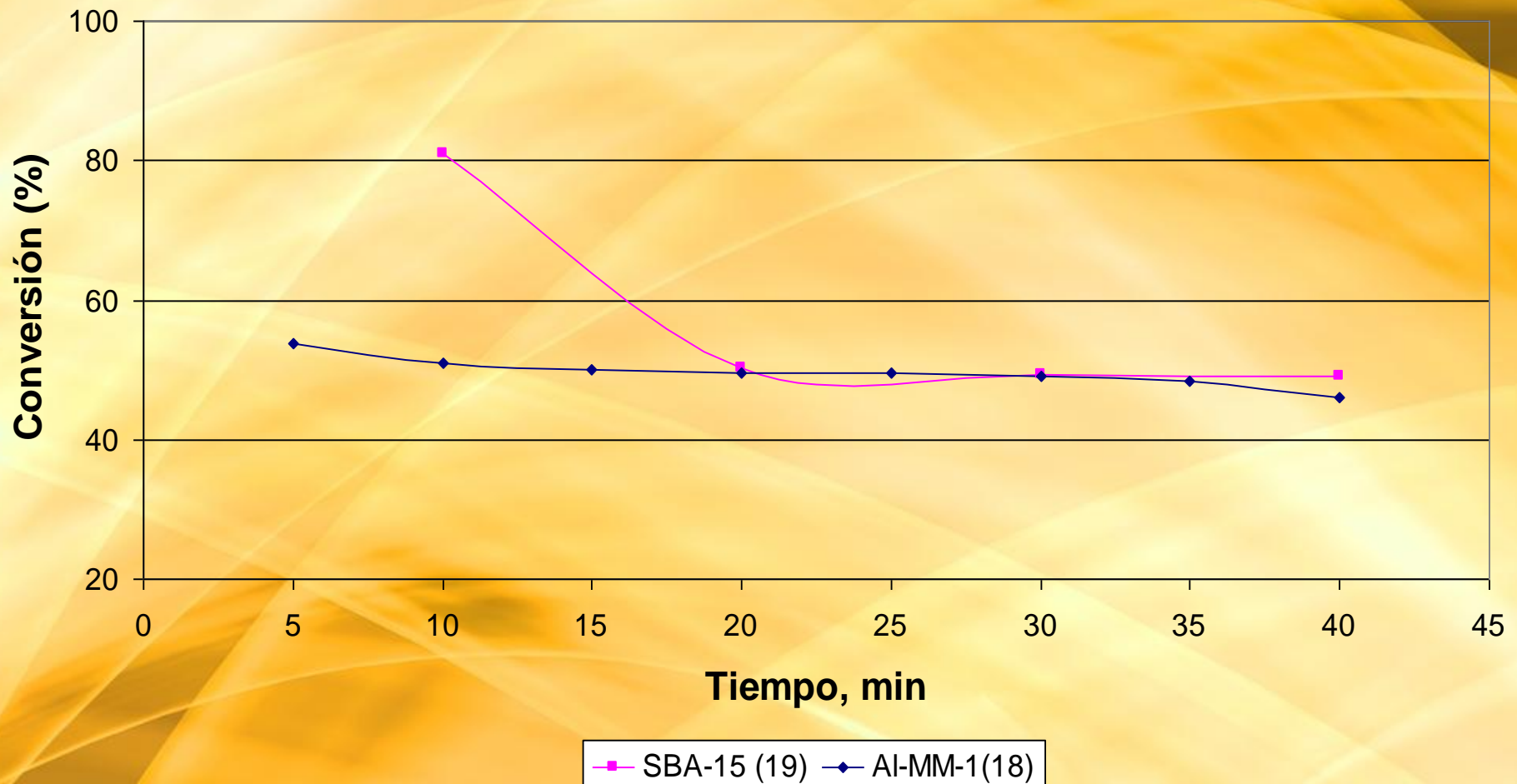
Al-MM-1(18)





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

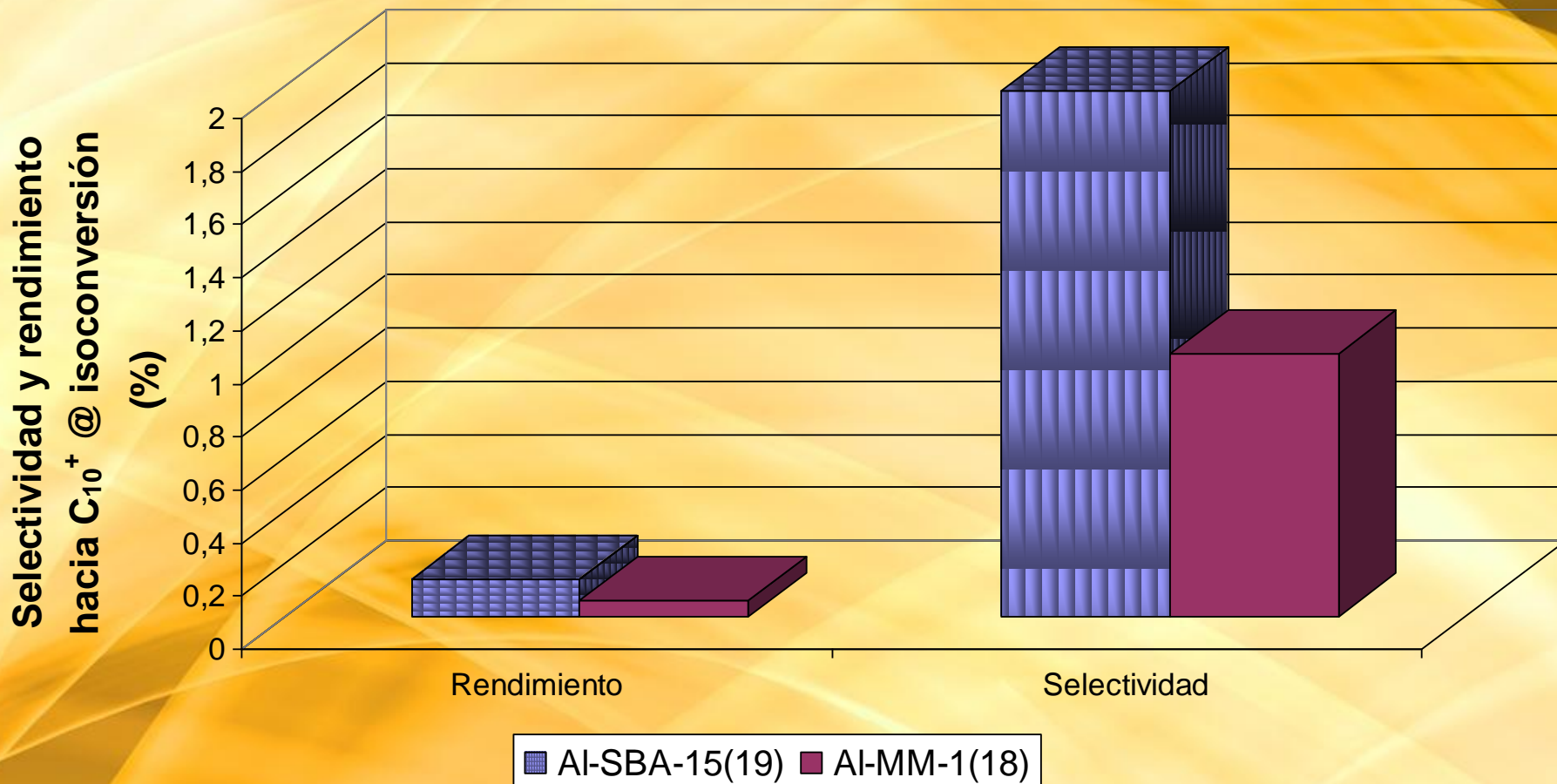
- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Comparación del Al-MM-1(18) respecto al Al-SBA-15(19)





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Comparación del Al-MM-1(18) respecto al Al-SBA-15(19)

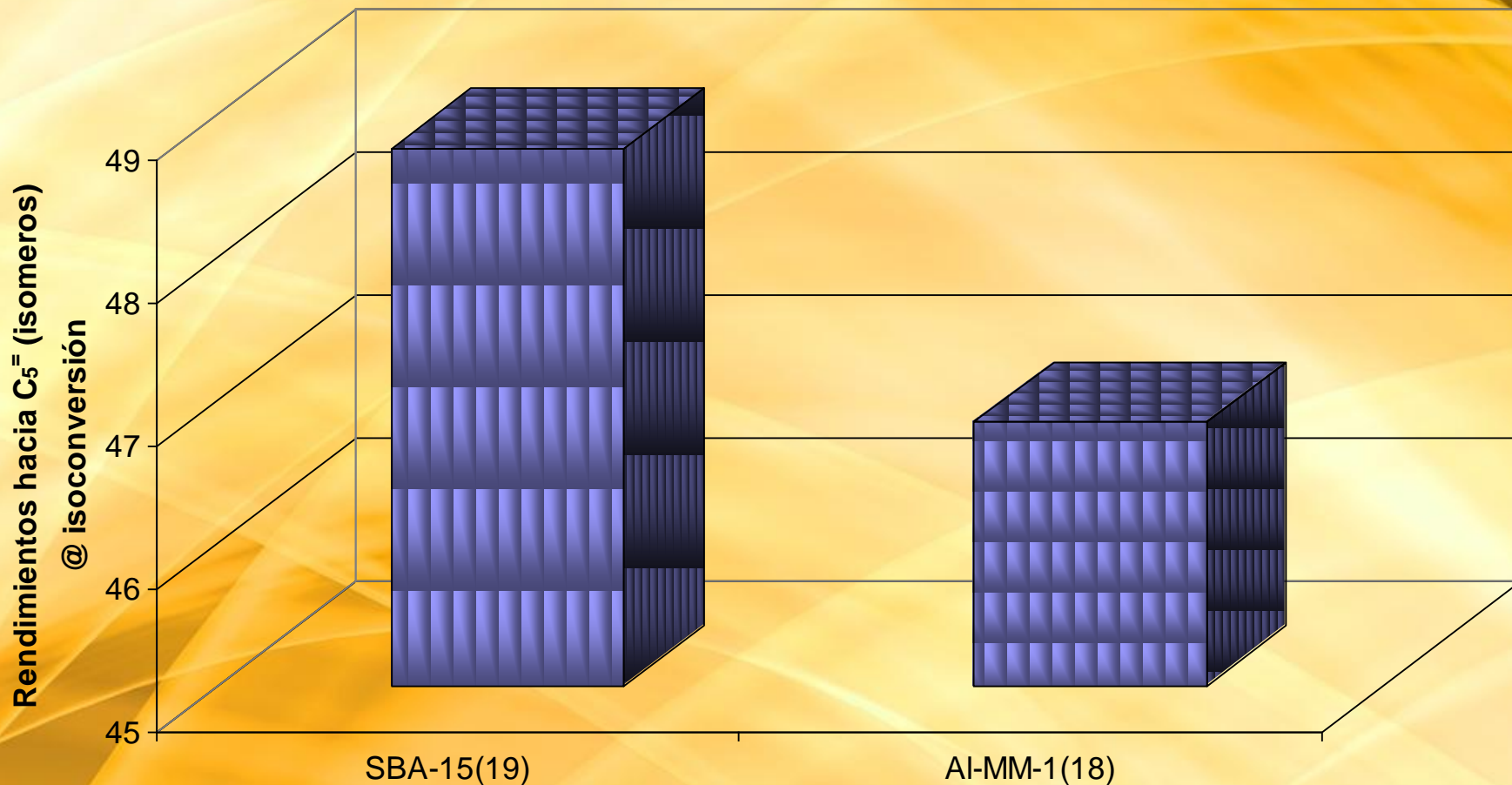




# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
- ✓ Comparación del Al-MM-1(18) respecto al Al-SBA-15(19)

a isoconversión del 50 %







# CONCLUSIONES

- ✓ El soporte MM-1 impregnado por óxido de aluminio y/o galio por vía de humedad insipiente genera suficientes sitios ácidos Brönsted débiles para obtener una alta conversión del 1-penteno.
- ✓ La reacción del 1-penteno sobre el soporte MM-1 impregnado por óxido de aluminio y/o galio por vía de humedad insipiente se ve favorecida a la obtención de isómeros del  $C_5^=$ .
- ✓ La variación de la temperatura de pretratamiento térmico en un rango 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.
- ✓ La sustitución del aluminio por el galio para la formación de sitios ácidos sobre el soporte MM-1, disminuye la fuerza de estos.



# CONCLUSIONES

- ✓ La variación de la temperatura de reacción en un rango entre 210 °C y 250 °C, no influye de manera significativa, aunque se observa que la conversión aumenta al aumentar la temperatura, en la formación de productos para la reacción del 1-penteno sobre los soportes tipo MM-1.
- ✓ A medida que se incrementa la velocidad espacial, disminuye la conversión.
- ✓ En los soportes mesoporosos con arreglo de poro definido (SBA-15), se favorece la formación de sitios ácidos Brönsted fuertes, respecto al soporte de estructura amorfa MM-1.





# RECOMENDACIONES

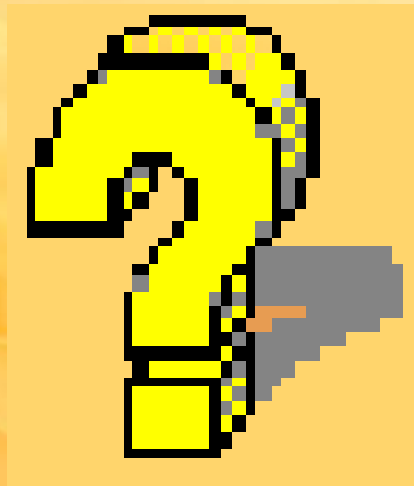
- ✓ Estudiar otros métodos de incorporación de la fase activa al sólido MM-1.
- ✓ Evaluar la actividad catalítica de los soportes estudiados para tiempos de reacción mayores a 2 horas.
- ✓ Estudiar la actividad catalítica de los soportes utilizados a temperaturas de reacción entre 260 °C y 350 °C.





# Gracias por su Atención

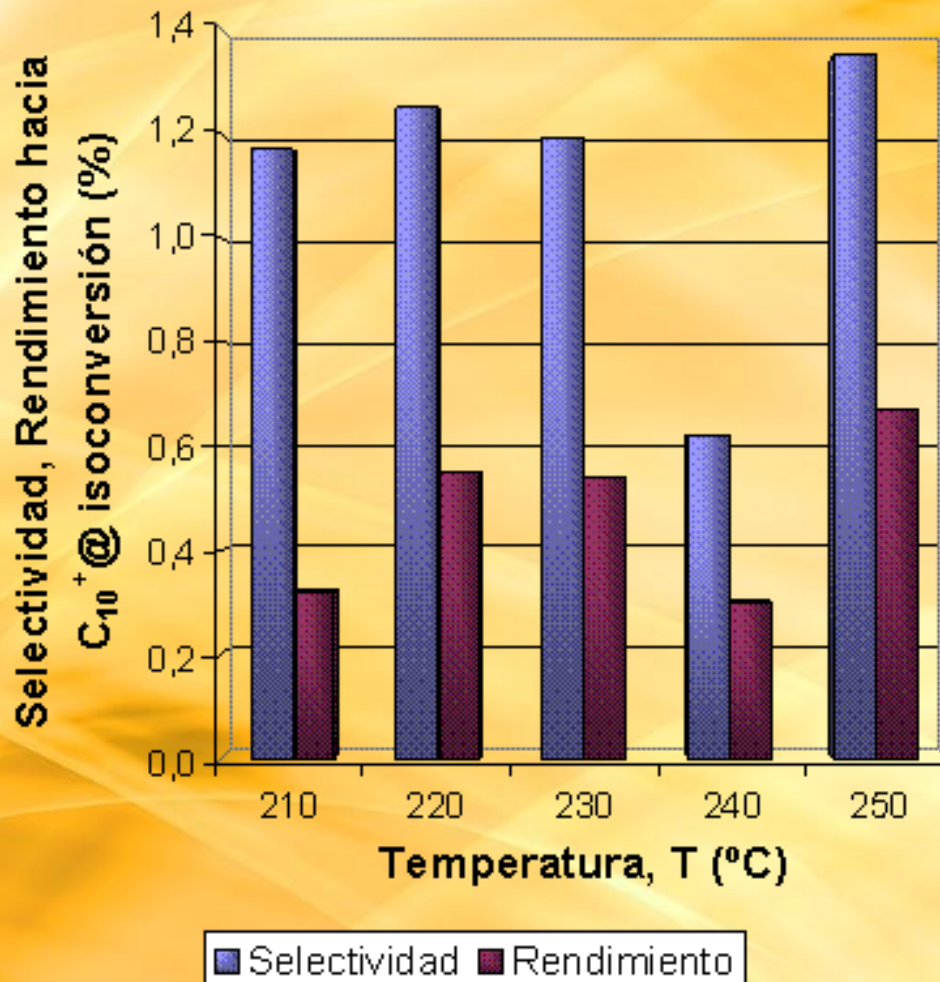
## Ciclo de Preguntas





# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ Resultados de las pruebas experimentales
- ✓ Estudio del Al-MM-1(18)





# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## ✓ Presión de Vapor de Reid (RVP)

Es la presión de vapor de una muestra de gasolina a 100°F





# CATÁLISIS

**Más del 80 % de los productos químicos se hacen vía catálisis.**

## ✓ **Catálisis Homogénea**

**Desventaja: separar el producto**

## ✓ **Catálisis Heterogénea**

**80 %**



# CATÁLISIS HETEROGÉNEA

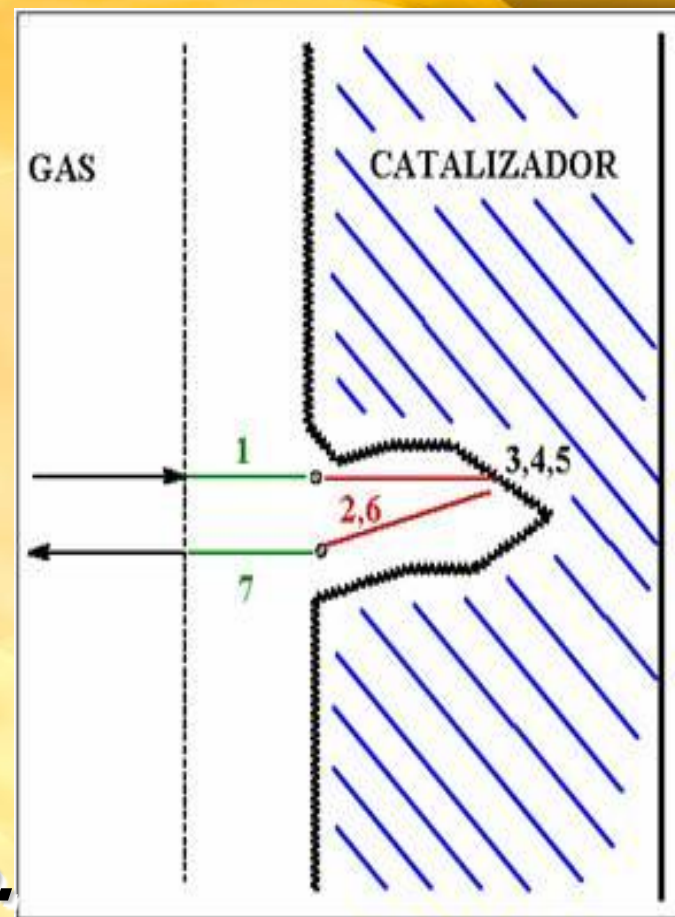
**Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea:**

**5. Desorción del producto del la sitio activo del catalizador.**

**6. Difusión de los productos fuera del poro.**

**7. Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.**

**4. Reacción química en el sitio activo.**







# COMPONENTES ELEMENTALES DE LOS CATALIZADORES

- ✓ **Fase Activa** Es directamente responsable de la actividad catalítica
- ✓ **Matriz** sobre la cual se deposita la fase activa y, que permite optimizar sus propiedades catalíticas. sola puede presentar un área superficial por gramo elevada.
- ✓ **Soporte** Forma física definida por las condiciones de reacción y proporcionarle buenas propiedades
- ✓ Los soportes pueden ser amorfos





# TAMICES MOLÉCULARES

## ✓ Clasificación

Tamiz Molecular	Diámetro de poro (Å)
Microporoso	$\leq 20$
Mesoporoso	20 – 500
Macroporoso	$> 500$

## ✓ Aplicaciones:

✓ *Control Ambiental*

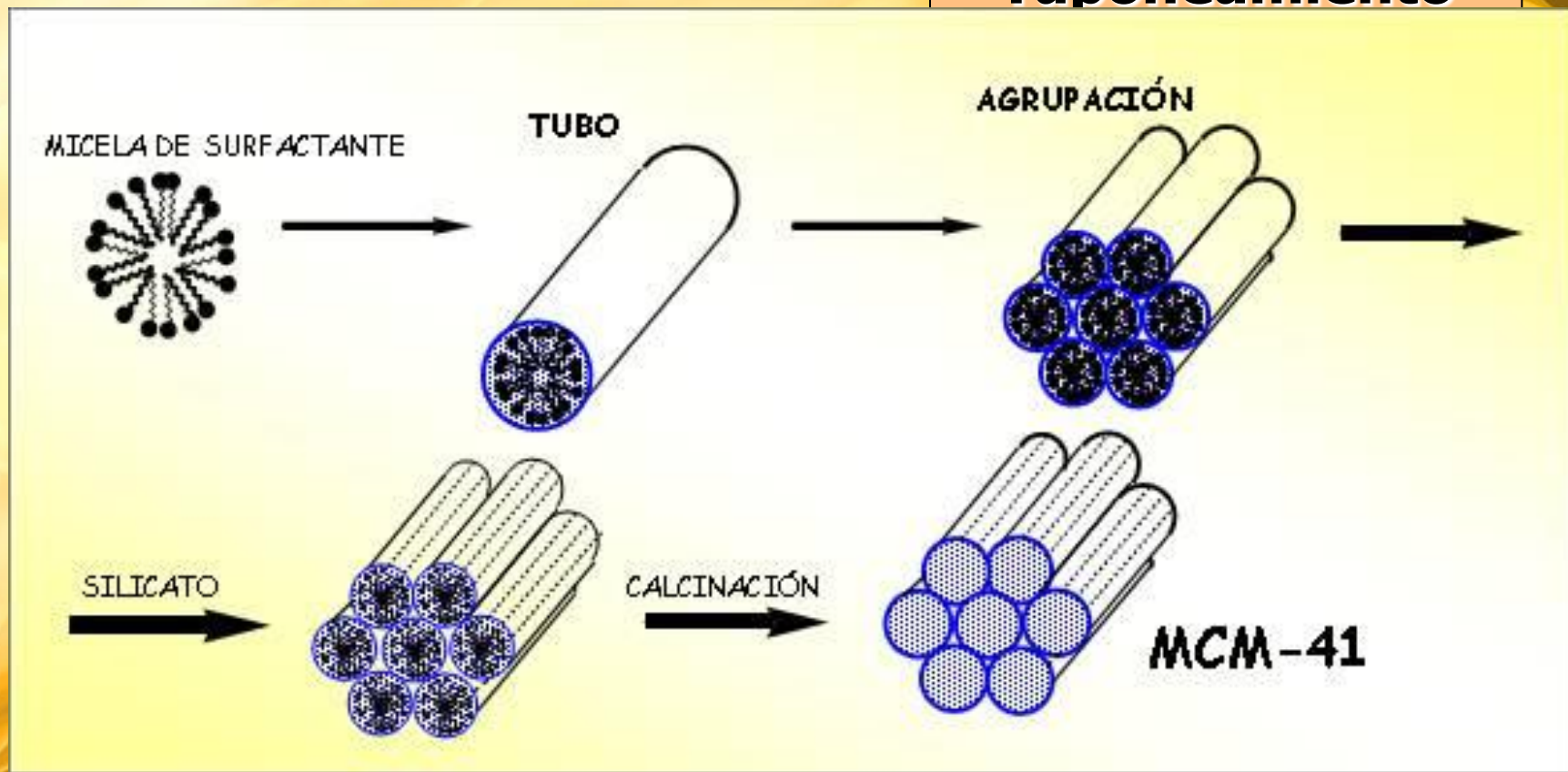
✓ *Industrial*



# TAMICES MOLÉCULARES

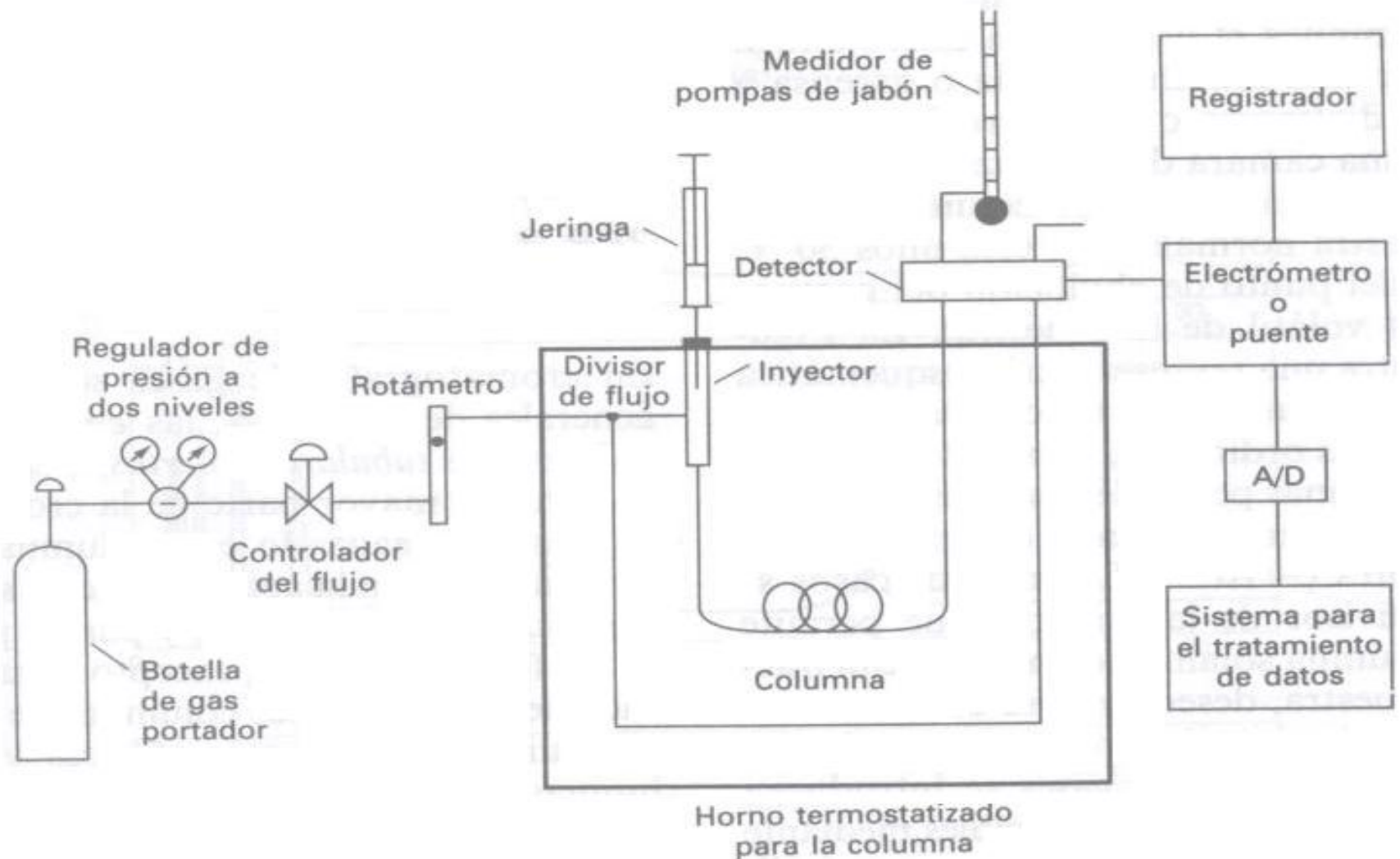
## ✓ Evolución

### Taponeamiento





# CROMATOGRAFÍA DE GASES







# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- ✓ **Resultados de las pruebas experimentales**
  - ✓ Selectividad hacia  $C_{10}^+$

## **Corma (1995)**

Indica que la fuerza de la acidez disminuye en el orden  $Al > Ga > B$ .

## **Walendziewski, Pniak (1996)**

Reportan que a temperaturas mayores a  $275\text{ }^{\circ}\text{C}$  se incrementa la formación de dimeros y de craqueo, usando ZSM-5 y Zeolitas Y.