

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES PENTÍLICOS SOBRE
ALUMINO-SILICATOS MESOPOROSOS.**

TUTOR ACADÉMICO: Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: Juan Lujano

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar al Título de
Ingeniero Químico
Por la Br. Yolimar, Gandica

Caracas, Diciembre de 2003

DEDICATORIA

*A mi madre, que con su constancia
empeño y dedicación me ayudó a cumplir
este sueño.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la Virgen, quienes me dieron la fortaleza, paciencia y sabiduría necesaria para vencer todos los obstáculos presentes en el camino, durante el desarrollo de esta gran meta.

A mis padres (Lucrecia y Jorge) y a mis hermanas (Neudy y Norbelis), por brindarme su apoyo y ayuda cuando más lo necesité. En especial a mi madre la cual quiero y admiro muchísimo, no tengo palabras para expresar todo lo que has hecho por mi, por haber sido el pilar fundamental tanto en mi formación personal como profesional, por luchar día tras día contra todos los obstáculos presentes, y transmitirme ese ánimo de superación y perseverancia en todo momento. Gracias mamá....

A mi novio Nelson, con quien he compartido los buenos y malos momentos de vida personal y universitaria, por ser un apoyo incondicional, por brindarme siempre esas palabras de aliento y superación, por haberme tenido la paciencia suficiente durante toda la carrera y por haberme brindado su amor y comprensión en todo momento.

A Ligimar y Luigui por ser dos personitas muy especiales que con su picardía, carisma y simpatía me llenaban de alegría los momentos más difíciles.

A mis amigos de la carrera: A Javier, Eduardo, Luis, Juan, Humberto, Bruno, con quienes compartí momentos especiales durante el transcurso de la carrera y quienes me brindaron su apoyo tanto académico como personal. En especial a Geilhy, Gonzalo y Armando....Gracias amigos, por brindarme el apoyo, comprensión, cariño y estímulo necesario en estos cinco años, a todos los quiero igual pero quiero hacer un agradecimiento en particular a dos personas con las cuales tuve un contacto más cercano y con quienes compartí los últimos momentos más fuertes de la carrera y sobre todo quienes vivieron conmigo más de cerca el desempeño de este trabajo especial de grado, me refiero a Mari e Isabel, amigas gracias de verdad por haberme brindado la fortaleza y

el apoyo necesario en todo momento, por abrirme las puertas de sus casas sin poner condiciones y por ayudarme a vencer todos los obstáculos que se me presentaron al final de este trabajo. Por supuesto, no podía dejar de nombrar a las señoras Cecilia e Isabel quienes han sido una segunda madre para mí, pues me brindaron todo su apoyo, entusiasmo y cariño en los momentos más difíciles para no decaer.

A mis tutores: Prof. Luis García, el cual considero una persona muy dedicada y comprometida con su labor y con una gran calidad humana, gracias Prof. ya que a pesar de tener una gran cantidad de ocupaciones, siempre me brindo su apoyo y colaboración. Al Sr Juan Lujano, por no abandonarme en ningún momento y por estar siempre dispuesto a brindarme sus valiosos conocimientos, gracias de verdad por transmitirme parte de su enseñanza.

A la Universidad Central de Venezuela, por haberme dado la oportunidad de cursos mis estudios y desarrollarme como profesional y a todos mis profesores de la Escuela Ingeniería Química de la UCV. Especialmente a los profesores: Rafael Martín, Luis García, Humberto Kum y José Francisco.

A PDVSA-INTEVEP por darme la oportunidad de realizar este trabajo de investigación. Quiero expresar mis más profundos agradecimientos a todo el grupo de personas que de alguna u otra manera me brindaron su colaboración: A la Dra. Jenny Bruzual por aportarnos sus valiosos conocimientos e ideas en desarrollo de la técnica de espectrometría de masa, al Prof. Santiago Marrero y Natalia Do Campo y a la profesora Milena. Y a todas aquellas personas que de alguna u otra forma estuvieron apoyándome durante el desarrollo de este trabajo, me refiero al Ing. Marco Colmenares y a Iraida.

A TODOS.....MUCHAS GRACIAS!

Gandica G., Yolimar

**DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES PENTÍLICOS SOBRE
ALUMINO-SILICATOS MESOPOROSOS.**

**Tutor Académico: Luis García. Tutor Industrial: Juan Lujano. Tesis. Caracas,
UCV. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2003, 207 p.**

Palabras Claves: Deshidratación de alcoholes pentílicos, mesoporosos, aluminosilicatos, sílice-alúmina.

Resumen: En el presente trabajo se estudió la deshidratación de alcoholes pentílicos sobre aluminosilicatos mesoporosos MM-1 desarrollados por PDVSA-INTEVEP, con la finalidad de evaluar la potencialidad de estos materiales hacia la producción de dimerizados de olefinas $C_5^=$.

Se prepararon materiales mesoporosos con diferentes relaciones molares Si/Al (70, 40, 20, 10, 5), a partir de la impregnación de una sal de aluminio sobre el sustrato síliceo mesoporoso. Los catalizadores se caracterizaron a través de las técnicas de: Fluorescencia de rayos X para la composición química, Difracción de rayos X (DRX), Adsorción volumétrica de nitrógeno para determinar las propiedades de textura porosa, y Adsorción-desorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja para las propiedades de acidez. Se examinó la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de deshidratación del 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol. Estas pruebas se efectuaron en un reactor de vidrio a 250°C, 1 atm y 16h⁻¹, los productos resultantes fueron analizados por cromatografía de gases y espectrometría de masa. Se variaron condiciones de operación tales como: temperatura (200°C – 300°C) y velocidad espacial (8h⁻¹- 32h⁻¹), con el fin de

determinar el efecto de estos parámetros sobre el desempeño catalítico de los catalizadores estudiados.

Se observa que la incorporación de aluminio no altera la estructura de los canales mesoporosos. Sin embargo, la superficie específica va disminuyendo en la medida que se coloca más aluminio en la superficie. Para una relación molar Si/Al de 70 el aluminio probablemente se encuentra como especies aisladas de tetraedros de aluminio rodeados de cuatro tetraedros de silicio. Por debajo de relaciones molares Si/Al de 40 el aluminio se ubica formando capas discontinuas sobre el sustrato silíceo y como tetraedros aislados, ambas regiones parecieran ser causantes de la acidez fuerte en la superficie. En cualquier caso los dominios alumináceos coexisten con regiones silíceas.

Cuando se estudia la deshidratación del alcohol 3-metil-1-butanol, a 250°C y 1 atm, no se evidencia la formación de dímeros para relaciones molares Si/Al de 70 y 40, posiblemente por una fuerte retención de los productos de oligomerización en la superficie. La detección de dímeros se verifica para relaciones molares Si/Al de 20, 10 y 5 y el mayor rendimiento se ubica entre relaciones molares comprendidas entre 20 y 10. La formación de dímeros se ve favorecida a altas temperaturas y bajas velocidades espaciales. La reacción se encuentra lejos del equilibrio termodinámico. Esta reactividad fue examinada a una sílice-alúmina de relación molar Si/Al de 20 preparada por coprecipitación de geles, las conversiones alcanzadas fueron más bajas que las obtenidas utilizando el Al-MM-1(20).

Las pruebas catalíticas demuestran que la reacción de deshidratación del 3-metil-1-butanol permite examinar la potencialidad de los alumino-silicatos mesoporosos para la producción de dimerizados de olefinas C_5^- . Los resultados con el 3-metil-2-butanol y con el 1-penteno indican que la potencialidad de los alumino-silicatos mesoporosos depende de la corriente olefínica que se está utilizando.

INDICE GENERAL

INDICE DE TABLAS X
INDICE DE FIGURAS..... XIII
NOMENCLATURAXXI
ABREVIATURAS..... XXIV

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN 2
2. OBJETIVOS4
 2.1. Objetivos Generales 4
 2.2. Objetivos Específicos..... 4

CAPITULO II

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA 6
 3.1 Tamices moleculares 6
 3.1.1 Clasificación de los tamices moleculares..... 6
 3.1.2 Evolución de la textura porosa en los tamices moleculares 7
 3.1.3 Material mesoporoso MM-1 12
 3.1.4 Sílice-alúmina 13
 3.2 Métodos de funcionalización superficial de soportes inertes..... 17
 3.2.1 Coprecipitación 18
 3.2.2 Deposición o precipitación..... 18
 3.2.3 Impregnación 18
 3.3 Caracterización físico-química..... 19
 3.3.1 Fluorescencia de rayos X 20
 3.3.2 Difracción de rayos X 21
 3.3.3 Determinación de la textura porosa en sólidos. 30
 3.3.3.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno 30
 3.3.3.2 Tipos de isothermas de adsorción 32
 3.3.3.3 Fenómeno de histéresis 34
 3.3.3.4 Determinación del área superficial..... 36
 3.3.3.5 Determinación de la distribución de poros 38
 3.3.4 Propiedades ácidas 41
 3.3.4.1 Densidad de sitios ácidos 41
 3.3.4.2 Fuerza ácida 41
 3.3.4.3 Adsorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja..... 42
 3.3.5 Caracterización físico-química del MM-1 44
 3.3.5.1 Concentración de hidroxilos en la superficie del MM-1 44
 3.3.5.2 Difracción de Rayos X 45
 3.3.5.3 Adsorción de Nitrógeno 45
 3.4 Aplicaciones de los sólidos mesoporosos 48

3.4.1 Aplicaciones Catalíticas.....	48
3.5 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes.....	50
3.5.1 Mecanismo de la deshidratación de alcoholes.....	50
3.5.2 Reactividad.....	53
3.5.3 Orientación.....	53
3.5.4 Transposición.....	53
3.6 Oligomerización vía catálisis ácida.....	55
3.6.1 Tecnologías de oligomerización. Tipos de catalizadores.....	57

CAPITULO III

4. MATERIALES Y EQUIPOS.....	65
4.1 Materiales y Reactivos.....	65
4.1.1 Reactivos.....	65
4.1.2 Materiales.....	68
4.2 Equipos.....	68
4.2.1 Equipos utilizados en la caracterización físico-química.....	68
4.2.2 Equipo utilizado en las pruebas catalíticas.....	71
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	76
5.1 Modificación del soporte y caracterización de los catalizadores.....	76
5.1.1 Modificación del soporte síliceo mesoporoso MM-1.....	76
5.1.1.1 Tratamiento del soporte.....	76
5.1.1.2 Impregnación del aluminio sobre el soporte síliceo.....	78
5.1.2 Síntesis de la sílice-alúmina convencional.....	80
5.1.3 Caracterización de los catalizadores.....	81
5.2 Nomenclatura utilizada para codificar las muestras.....	85
5.3 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes pentílicos.....	85
5.3.1 Procedimiento experimental en cada corrida.....	85
5.3.1.1 Activación del catalizador.....	85
5.3.1.2 Reacción.....	86
5.3.1.3 Desmontaje del sistema.....	87
5.3.2 Pruebas catalíticas realizadas.....	87
5.3.3 Curva de equilibrio.....	90
5.4 Manejo de los datos.....	90
5.5 Análisis de los resultados.....	91

CAPITULO IV

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	93
6.1 Caracterización Físico-Química.....	93
6.1.1 Análisis Químico.....	93
6.1.2 Difracción de rayos X.....	96
6.1.3 Adsorción volumétrica de Nitrógeno.....	104
6.1.4 Adsorción-desorción de piridina evaluada por espectroscopia IR... 113	
6.1.5 Intercambio iónico con plata.....	118

6.2 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes.....	122
6.2.1 Pruebas en blanco.....	122
6.2.1.1 Pruebas en blanco para el 3-metil-1-butanol.....	122
6.2.1.2 Pruebas en blanco para el 3-metil-2-butanol.....	123
6.2.2 Reacción del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos.....	124
6.2.2.1 Parámetros catalíticos evaluados.....	124
6.2.2.2 Comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos.....	132
6.2.2.3 Influencia de la variación de temperatura.....	141
6.2.2.4 Influencia de la variación de la velocidad espacial.....	148
6.2.2.5 Comparación del Al-MM-1(20) con una sílice-alúmina amorfa (20).....	151
6.2.2.6 Reacciones involucradas en la transformación del 3-metil-1-butanol.....	155
6.2.3 Reacción del 3-metil-2-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos.....	157
6.2.3.1 Parámetros catalíticos evaluados.....	157
6.2.3.2 Comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos.....	161
6.2.4 Comparación de los parámetros catalíticos del Al-MM-1(20) utilizando una olefina lineal.....	165
6.2.4.1 Parámetros catalíticos evaluados.....	166

CAPITULO V

8. CONCLUSIONES	170
9. RECOMENDACIONES.....	172
10. BIBLIOGRAFÍA	173
11. APÉNDICES.....	180
11.1 Apéndice A	180
11.2 Apéndice B.....	189
12. ANEXOS	204

INDICE DE TABLAS

Tabla.	Pág.
1. Clasificación de los sólidos según el diámetro de 6 poros.....	6
2. Modos vibracionales de la piridina (P _Y) adsorbida en sitios Brønsted y sitios Lewis.....	43
3. Resumen de las tecnologías de catalizadores mesoporosos de oligomerización reportadas en patentes.....	60
4. Condiciones de reacción evaluadas en las pruebas catalíticas.....	89
5. Composición química de los catalizadores.....	94
6. Distancia característica de los catalizadores.....	100
7. Propiedades texturales de los sólidos Al-MM-1 y SA(20).....	109
8. Actividad residual de los alumino-silicatos mesoporosos, utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.....	134
9. Actividad residual del sólido Al-MM-1(20) a diferentes temperaturas, utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.....	143
10. Actividad residual del sólido Al-MM-1(20) a diferentes velocidades espaciales, utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.....	149
11. Actividad residual de los alumino-silicatos mesoporosos, utilizando como reactivo el 3-metil-2-butanol.....	162

INDICE DE TABLAS (Cont.)

Tabla.	Pág.
12. Actividad residual del Al-MM-1(20) utilizando diferentes reactivos.....	167
13. Energía libre de Gibbs para el reactivo y los productos obtenidos en la reacción del 3-metil-1-butanol.....	193
14. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(70).....	195
15. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(40).....	195
16. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20).....	196
17. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(10).....	196
18. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(5).....	197
19. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre la sílice-alúmina amorfa (20).....	197
20. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 200°C.....	198
21. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 270°C.....	199
22. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 300°C.....	199

INDICE DE TABLAS (Cont.)

Tabla.	Pág.
23. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 8 h^{-1}	200
24. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 32 h^{-1}	200
25. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(70).....	201
26. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(40).....	202
27. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(20).....	202
28. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(10).....	203
29. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(5).....	203

INDICE DE FIGURAS

Figura	Pág.
1. Evolución de la textura porosa en los tamices moleculares en función del tiempo.....	8
2. Formación de las zeolitas.....	8
3. Secuencia de fases en sistemas binarios de acuerdo a la concentración del surfactante.....	9
4. Mecanismo de formación para materiales mesoporosos.....	10
5. Esquema de síntesis para el MM-1.....	11
6. Estructura del MM-1. Arreglo tipo esponja.....	12
7. Reacción de condensación de los ligandos OH del aluminio con la superficie del hidrogel de sílice (se omite las moléculas de agua del hidrogel)	14
8. Esquema de estructuras.....	16
9. Sitios ácidos generados en la deshidroxilación.....	16
10. Arreglo típico para un espectrómetro de rayos X.....	21
11. (a) La luz se desvía alrededor de un objeto opaco (b) El resultado es una serie de bandas oscuras y brillantes.....	21
12. Patrones de difracción que forman rejillas con: (a) 1 rendija; (b) 2 rendijas; (c) 5 rendijas; (20) rendijas. A medida que el número de rendijas aumenta, se van formando líneas cada vez más angostas.....	22
13. Una rejilla en un plano formada por un conjunto de rendijas regularmente dispuestas (a) forma un patrón de difracción; (b) que también es regular.....	23
14. Características espaciales y temporales de una onda.....	24

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura	Pág.
15. (a) Interferencia constructiva; (b) Interferencia destructiva.....	25
16. Distintos arreglos de las moléculas en un cristal dan lugar a diferentes patrones de difracción.....	26
17. Arreglo del difractometro de polvo.....	27
18. Modelo lamelar para determinar la distancia característica del material...	29
19. Aparato de adsorción volumétrica.....	32
20. Clasificación de las isotermas de adsorción según la IUPAC.....	34
21. Tipos de histéresis según la IUPAC.....	36
22. Determinación del volumen de monocapa del adsorbato.....	37
23. Determinación del radio de poro.....	39
24. (a) Sitios ácidos Brönsted; (b) Sitios ácidos Lewis.....	43
25. Difractograma de rayos X.....	45
26. Isotherma de adsorción de nitrógeno del MM-1.....	46
27. Distribución de poros del MM-1 por el modelo de B.E.T.....	47
28. Distribución de poros del MM-1 por el modelo de D.F.T.....	47
29. Reacción general de la deshidratación de alcoholes.....	50
30. Mecanismo de la deshidratación de alcoholes.....	51
31. Pasos en el mecanismo de deshidratación del 3-metil-2-butanol.....	52

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura.	Pág.
32. Esquema de conversión del isopropanol.....	54
33. Pasos en la reacción de oligomerización.....	56
34. Difractómetro de rayos X.....	69
35. Equipos utilizados en la técnica de adsorción de nitrógeno (a) Obtención de las propiedades texturales; (b) Desgasificar la superficie.....	70
36. Cromatógrafo de Gases (Hp 6890).....	73
37. Unidades involucradas en el análisis de las muestras.....	73
38. Diagrama del montaje empleado para las pruebas catalíticas.....	74
39. Equipo experimental utilizado en las pruebas catalíticas.....	76
40. Esquema de la calcinación de sólidos mesoporosos MM-1.....	78
41. Esquema de la calcinación de los sólidos obtenidos Al-MM-1.....	80
42. Esquema de la calcinación de la sílice-alúmina convencional.....	81
43. Esquema utilizado en el horno del cromatógrafo de gases.....	87
44. Patrones de difracción de rayos X para los alumino-silicatos mesoporosos. Se indica la relación molar Si/Al nominal.....	97
45. Patrones de difracción de rayos X para los alumino-silicatos mesoporosos. Se indica la relación molar Si/Al nominal.....	98
46. Esquema propuesto para ilustrar las posibles causas de las interferencias de los sólidos.....	99

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura.	Pág.
47. Isotherma de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para el soporte mesoporoso síliceo.....	105
48. Isotherma de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para los aluminio-silicatos mesoporosos con relaciones molares Si/Al = 70 y 40.....	106
49. Isotherma de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para los aluminio-silicatos mesoporosos con relaciones molares Si/Al = 20 y 10.....	107
50. Isotherma de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para los aluminio-silicatos mesoporosos con relaciones molares Si/Al = 5 y la sílice-alúmina de relación Si/Al = 20.....	108
51. Variación del área superficial en función de la fracción molar de aluminio incorporado en el sustrato síliceo.....	111
52. Variación del volumen de poros en función de la fracción molar del aluminio incorporado en el sustrato síliceo.....	111
53. Variación del diámetro de poros y el espesor de capa en función de la fracción molar del aluminio-silicatos mesoporosos estudiados.....	113
54. Concentración total de sitios ácidos Brönsted y Lewis a 100°C.....	115
55. Concentración de sitios ácidos evaluados por espectroscopia IR a 100°C, 250°C y 380°C, sobre los aluminio-silicatos con diferentes relaciones Si/Al y la sílice-alúmina amorfa (a) Sitios Lewis; (b) Sitios Brönsted.....	117
56. Variación de la relación molar Si/Al con respecto a la fracción molar del aluminio.....	119
57. Conversión de la corrida en blanco para la reacción del 3-metil-1-butanol, a diferentes temperaturas.....	122
58. Conversión de la corrida en blanco para la reacción del 3-metil-2-butanol, a diferentes temperaturas.....	123

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura.	Pág.
59. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	125
60. Cromatograma tipo en el análisis de los productos gaseosos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16h ⁻¹	126
61. Ampliación de la región (1,5-2,5 min), extracción del ión molecular 55 y 56 de alquenos.....	127
62. Cromatograma tipo en el análisis de los productos líquidos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	127
63. Ampliación de la región (1,5 – 2,5), extracción del ión molecular 55 de alquenos, para determinar las mono-olefinas C ₅ ⁼	128
64. Ampliación de la región (12-25 min), extracción del ión molecular 55 de alquenos, para de terminar las mono-olefinas C ₁₀ ⁼	129
65. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el sólido con una relación molar Si/Al = 20. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	130
66. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el sólido con una relación molar Si/Al = 10 y 5. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	131
67. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el sólido con una relación molar Si/Al = 40 y 70. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	132
68. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	133
69. Efecto de la fracción molar del aluminio sobre la conversión (20 min), estabilidad y los sitios Brönsted (380°C).....	136
70. Rendimiento a los primeros 20 min para la reacción del 3-metil-1butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	138

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura.	Pág.
71. Comparación a isoconversión (14%) del rendimiento en los primeros 20 min de reacción, utilizando los diferentes aluminio-silicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	139
72. Rendimiento de productos a los primeros 20 min de reacción y la proporción.....	140
73. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas, 1 atm y 16h-1.....	142
74. Resultados de la actividad residual del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas, 1 atm y 16 h ⁻¹	143
75. Distribución de productos para el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas, 1atm 16 h ⁻¹	144
76. Rendimiento de productos a isoconversión (16%). A diferentes temperaturas, 1atm y 16 h ⁻¹	145
77. Rendimiento del éter en función del rendimiento de olefina, para la reacción del 3-metil-1-butanol y el equilibrio termodinámico a 250°C.....	146
78. Rendimiento del éter en función del rendimiento de olefina, para la reacción del 3-metil-1-butanol y el equilibrio termodinámico a 300°C.....	147
79. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1-(20). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.....	148
80. Resultados de la actividad residual del Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.....	149
81. Distribución de productos para el sólido Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.....	150

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura	Pág.
82. Rendimiento de productos a isoconversión (15%). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.....	151
83. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20) y SA(20). A 250°C, 1 atm 16 h ⁻¹	153
84. Rendimiento en función del tiempo para el Al-MM-1(20) y SA(20).....	153
85. Comparación de la distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre	154
86. Esquema de reacción propuesto para ilustrar la transformación del 3-metil-1-butanol.....	156
87. Evolución de la conversión del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250° C, 1 atm y 16 h ⁻¹	158
88. Cromatograma tipo en el análisis de los productos líquidos de la reacción del 3-metil-2-butanol sobre Al-MM-1(20) a los primeros 20 min de reacción. A 250°C, 1 atm y 16h ⁻¹	159
89. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-2-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	160
90. Evolución de la conversión del 3-metil-2-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	161
91. Resultados de la actividad residual de los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	163
92. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol y del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	164
93. Rendimiento a los primeros 20 min para la reacción del 3-metil-1-butanol y del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	165

INDICE DE FIGURAS (Cont.)

Figura	Pág.
94. Evolución de la conversión de una isoolefina y una olefina sobre Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	166
95. Rendimiento a isoconversión (15%) sobre Al-MM-1(20) utilizando diferentes reactivos. A 250°C, 1 atm y 16 h ⁻¹	168
96. Esquema representativo de un aluminio tetraédrico de la superficie del soporte.....	185
97. Diagrama termogravimétrico.....	204
98. Espectro de masas del agua y de las mono-olefinas C ₅ ⁼	205
99. Espectro de masas del 3-metil-1-butanol y de las mono-olefinas C ₁₀ ⁼	206
100. Espectro de masas de la diglima y del éter.....	207

NOMENCLATURA

λ	Longitud de onda	Å
D	Distancia interplanar o característica	Å
θ	Ángulo de incidencia	grados
P/P ₀	Presión relativa	(Adim)
r _c	Radio de Kelvin	cm
r _p	Radio de poros	cm
V _{liq}	Volumen del líquido	ml
T	Temperatura	(°K)
Cos θ	Coseno del ángulo	Grados
V	Volumen adsorbido	ml/gr
V _m	Volumen de la monocapa	ml/gr
C	Constante	(Adim)
A _s	Área	m ² /gr
Na	Número de Avogadro	(6.023 10 ²³ moléculas/mol)
σ	Área cubierta por una molécula de adsorbato (N ₂)	16.2 10 ⁻²⁰ m ² /molécula.
A:	Absorbancia integrada	(cm ⁻¹)
L	Longitud de la celda	(cm)
C ₀	Concentración	(mol / dm ³)
ϵ	Coefficiente de extinción molar	(dm ³ / (mol x cm))
σ	Longitud de onda	(cm ⁻¹)
gr H ₂ O iniciales	masa de agua inicial	(gr).

NOMENCLATURA (Cont.)

gr H ₂ O final	masa de agua final (barro fluido)	(gr).
mol SiO ₂	mol de sílice	(mol).
gr SiO ₂	masa de sílice	(gr).
PM SiO ₂	peso molecular de sílice	(gr SiO ₂ / mol SiO ₂).
mol Al	mol de aluminio	(mol).
gr Al	gramos de aluminio	(gr).
gr Si	gramos de silicio	(gr).
PA Al	peso atómico del aluminio	(gr/mol)
PA Si	peso atómico del silicio	(gr/mol)
PM Al ₂ O ₃	peso molecular de la alúmina	(gr/mol)
A	Área del círculo	(Á ²)
R	Radio del círculo	(Á)
m _t	masa total de soporte	(gr).
T	espesor de capa	(Á)
d _{MM-1}	distancia característica del soporte	(Å).
d _{Al-MM-1}	distancia característica del soporte con aluminio	(Å).
m _{3m1b}	flujo másico del 3-metil-1-butanol	(gr)
ρ _{3m1b}	densidad del 3-metil-1-butanol	(gr/cm ³)
V _{3m1b}	flujo volumétrico del 3-metil-1-butanol	(cm ³ /hr)
mol _{3M1B}	moles del 3-metil-1-butanol	(mol)
PM _{3M1B}	peso molecular 3-metil-1-butanol	(gr/grmol).

NOMENCLATURA (Cont.)

V_{N_2}	flujo volumétrico de nitrógeno	(cm ³ /hr)
PM_{COMP}	peso molecular de cada compuesto	(gr/grmol)
X	conversión molar total del alcohol	(%)
$X_{C_5}^=$	fracción molar de las mono-olefinas C ₅ ⁼	(mol/mol)
$X_{C_{10}}^=$	fracción molar de las mono-olefinas C ₁₀ ⁼	(mol/mol)
X_E	fracción molar del Di-3-metil-butil-éter	(mol/mol)
X_A	fracción molar del alcohol	(mol/mol)
$Y_{C_5}^=$	rendimiento de las mono-olefinas C ₅ ⁼	(%molar)
Y_E	rendimiento del éter	(%molar)
$Y_{C_{10}}^=$	rendimiento de las mono-olefinas C ₁₀ ⁼	(%molar)
A_C	actividad	(mmol/gr x hr)
F	flujo del reactivo	(cm ³ /hr)
ρ	densidad del reactivo	(gr/cm ³)
E	Estabilidad	(Adim)
A_F	actividad final tomada a los 120 min de reacción	(mmol/gr x hr).
A_O	actividad inicial tomada a los 20min de reacción	(mmol/gr x hr).
ΔG_R	entalpía libre de referencia para la reacción	(Kcal/mol)
ΔG_f (productos)	entalpía libre de formación para los productos	(Kcal/mol)
ΔG_f (reactivos)	entalpía libre de formación para los reactivos	(Kcal/mol)

ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Material
AXS	Análisis X-ray
B.E.T	Brumer, Emmett y Teller
B.J.H	Barrteto, Johner y Halender
CG	Cromatógrafo de gases
Cps	cuentas por segundos
DFT	Teoría difuncional de la densidad
Dp	Diámetro de poro
DRX	Difracción de rayos X
DV	Diferencial de volumen
EDX	Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva
FID	Detector de ionización de llama
FRX	Fluorescencia de rayos X
FUNDATEC	Fundación para el desarrollo y asesoría en tecnología
IR	Infrarrojo
IUPAC	Internacional Union of Pure and Applied Chemistry
PID	Proporcional Integra derivativo
Ppm	Partes por millón
RVP	Presión de Vapor Reid
SA	Sílice Alúmina convencional
EM	Espectrómetro de masa
TGA	Análisis termogravimétrico
t _p	Espesor de pared silicia
VOC's	Compuestos Orgánicos volátiles

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Es un hecho que en los principales mercados del mundo, en los cuales se consumen gasolinas Venezolanas, se esperan restricciones severas en cuanto a la especificación de la Presión de Vapor Reid (RVP) [1]. Esto tendrá un impacto sobre los componentes livianos de la gasolina, fundamentalmente los pentanos y pentenos (C_5). En el año 2005, cuando entren en vigencia las nuevas especificaciones de RVP, van a surgir volúmenes excedentarios importantes de componentes C_5 , ya que la RVP de los mismos estaría sobre las especificaciones regulatorias. De esta forma, aunque hoy en día las refinerías incluyen los C_5 excedentarios en el inventario global de la gasolina, en el futuro este manejo no va ser posible.

Por otra parte, existe un modelo ambiental que predice que para la reducción de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's), se deben eliminar dichos componentes de las gasolinas. En consecuencia, la necesidad de tener tecnologías disponibles para valorizar las corrientes de C_5 será de alta relevancia en la corporación petrolera estatal y en el resto de las corporaciones energéticas de presencia mundial.

Entre las rutas que se avizoran para valorizar estas corrientes estarían la de llevarlas a la fracción pesada de la gasolina ($-C_{15}$) o a combustibles diesel y/o usarlas como insumos para la industria petroquímica. Particularmente, la posibilidad de procesar estas corrientes hacia gasolina y diesel luce interesante porque se estarían produciendo combustibles “verdes” con cero azufre, cero nitrogenados y con un alto componente de isómeros parafínicos [2].

Por lo tanto, hoy en día diferentes tecnologías están siendo evaluadas en el campo petrolero, con el objeto de seguir la ruta antes mencionada y generar productos de

mayor valor agregado a partir las corrientes de pentanos y pentenos. Entre las tecnologías planteadas se tiene: oligomerización de olefinas, alquilación, isomerización de n-parafinas, dehidroisomerización, entre otras.

Por ello la contribución de este trabajo se concreta en determinar el posible potencial catalítico de un alumino-silicato mesoporoso MM-1, propiedad de PDVSA-INTEVEP, utilizando como reacción prueba la deshidratación de alcoholes pentílicos, la cual genera olefinas $C_5=$ como una aproximación a la reactividad del sólido en las reacciones de oligomerización de pentenos,

Este planteamiento se aborda inicialmente revisando estudios de deshidratación de alcoholes y la oligomerización de olefinas fundamentalmente C_2-C_4 [3-5] ya que la literatura es escasa en lo referente a olefinas C_5

La sílice-alúmina ha sido un material muy estudiado en la literatura abierta. Sin embargo, la información que se tiene es más abundante en sílice-alúminas precipitadas que en lo referente a sílice-alúminas funcionalizadas superficialmente, por lo cual este trabajo propone utilizar el método de impregnación por humedad incipiente para incorporar el aluminio sobre la superficie del sustrato silíceo MM-1.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Generales

➤ Realizar un estudio exploratorio sobre la potencialidad de los aluminosilicatos mesoestructurados tipo MM-1, para la producción de oligomerizados de olefinas $C_5^=$, a partir de la deshidratación de alcoholes pentílicos.

2.2. Objetivos Específicos

➤ Preparación y caracterización de aluminosilicatos mesoporosos tipo MM-1 con diferente tenor de aluminio.

➤ Estudiar la influencia del tenor de aluminio en la reacción de deshidratación de alcoholes pentílicos: actividad, estabilidad y selectividad catalítica.

➤ Estudiar el efecto de las condiciones de reacción como temperatura y velocidad espacial en la deshidratación de alcoholes pentílicos sobre el MM-1.

➤ Comparar los resultados del Al-MM-1 con una sílice-alúmina amorfa de relación molar Si/Al similar.

➤ Comparar los resultados obtenidos en la deshidratación de alcoholes pentílicos con una olefina lineal.

CAPITULO II

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tamices moleculares

Un tamiz molecular es cualquier material que tiene la propiedad de admitir compuestos químicos, de acuerdo al diámetro cinético de las moléculas a ingresar y al diámetro de poro del tamiz molecular, es decir, es aquel sólido poroso con propiedades de adsorción selectivas que tiene la capacidad de separar moléculas en función de su tamaño. Este término fue introducido por Mc Bain en el año 1932 [6]. Los tamices moleculares incluyen a las zeolitas, arcillas, M41S y el MM-1.

En algunos tamices los átomos que definen los canales o aberturas presentan un ordenamiento periódico espacial, por ejemplo, las zeolitas y las arcillas expandibles. En otros, tal arreglo periódico no existe, es decir, los átomos que constituyen las paredes tienen una estructuración “amorfa”, por ejemplo, vidrios porosos y materiales tipo M41S.

3.1.1 Clasificación de los tamices moleculares

Una forma de agrupar a los tamices moleculares es de acuerdo a las dimensiones de sus canales. La IUPAC (International Unión of Pure and Applied Chemistry) ha establecido una clasificación de acuerdo a sus diámetros de poros [7], la cual se puede apreciar en la tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de los sólidos según el diámetro de poros [7].

Tamices Molecular	Diámetro de poro
Microporoso	$\leq 20 \text{ \AA}$
Mesoporoso	$\sim 20 \text{ \AA} - 500 \text{ \AA}$
Macroporoso	$> 500 \text{ \AA}$

3.1.2 Evolución de la textura porosa en los tamices moleculares

Los tamices microporosos, en particular las zeolitas, representan los materiales más usados en procesos tecnológicos. Así por ejemplo, en transformaciones catalíticas se ha empleado la zeolita faujasita para craqueo catalítico y en procesos de separación la zeolita A. Sin embargo, estos materiales presentan limitaciones en cuanto a su diámetro de poro, ya que moléculas con dimensiones superiores a 1,5 nm no pueden acceder a la superficie interna de los mismos, la cual es condición necesaria para un procesamiento eficaz de este tipo de moléculas. Aunque los aluminosilicatos zeolíticos presentan una alta reactividad catalítica, tienen problemas de desactivación por taponamiento en boca de poro, acortando de este modo la vida del catalizador [8]. Además esta microporosidad anticipa posibles problemas difusivos de productos de reacción hacia el exterior del tamiz [9]. Estas razones han motivado a diferentes grupos de investigadores a estudiar y diseñar procedimientos nuevos para conseguir expandir el tamaño de los poros en el rango de los meso y macroporosos.

En la figura 1 se muestra como ha ido evolucionando la textura porosa hacia materiales que presentan una mayor accesibilidad interna, para ello se muestran los tamices más emblemáticos en este sentido. Por una parte, resalta el hecho de que las composiciones con fosfatos (ALPO₄-5, ALPO₄-8, -CLO), a diferencia de los aluminosilicatos (ZSM-5, FAU), parecen permitir la apertura de mayor tamaño de poro (por ejemplo el caso de -CLO y FAU). Por otra parte, al comienzo de los años 90 hubo un salto importante para los tamices moleculares en cuanto al diámetro de poro, tal hito de capital importancia en la evolución de los tamices fue introducido por los investigadores de la Mobil en 1991 [10, 11], los cuales descubrieron una nueva familia designada como M41S, hecho que permitió ubicar la porosidad de los tamices moleculares en la región mesoporosa. Este salto está fundamentado en un cambio en la estrategia de síntesis.

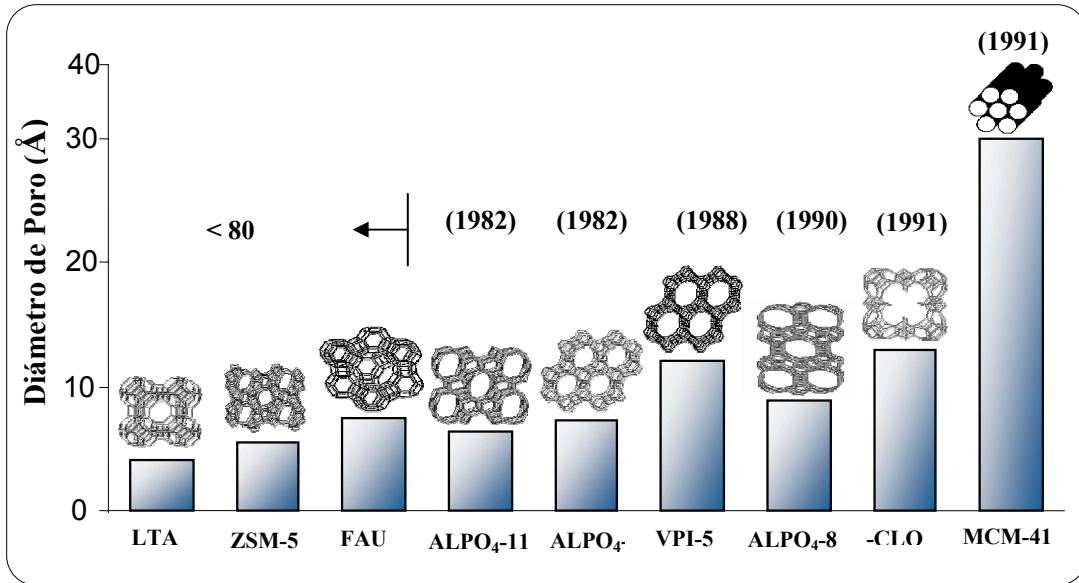


Figura 1. Evolución de la textura porosa en los tamices moleculares en función del tiempo.

Antes de la década de los noventa, la síntesis de tamices moleculares estaba basada en el uso de especies moleculares sencillas, las cuales presentan una carga neta sobre ellas, generalmente aminas cuaternarias, y alrededor de ellas se estructura, de alguna manera, un conjunto de especies inorgánicas fácilmente condensables entre ellas, para generar una estructura periódica abierta [12], lo cual se ilustra en la figura 2.

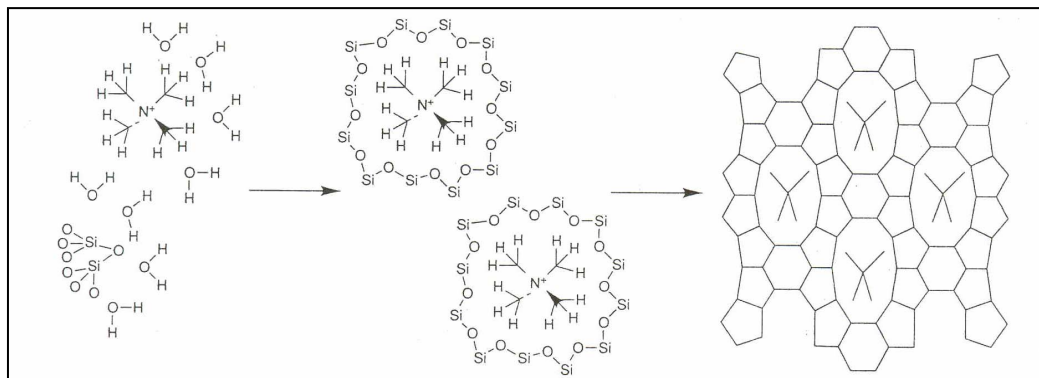


Figura 2. Formación de las zeolitas.

Luego los investigadores de la Mobil introdujeron una novedad en el campo de la síntesis de tamices, basada en el uso de un templado no molecular sino supramolecular, para moldear el canal del tamiz. Para tal fin se aprovechó la propiedad que tienen algunas moléculas con características tensoactivas (una molécula que consta de una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica) de autoensamblarse en un medio acuoso, para dar origen a agregados moleculares cuya organización espacial depende de su concentración y de la temperatura. En la figura 3 se muestra que la organización de estas moléculas tensoactivas van desde unos pocos agregados nanométrico conocidos como micelas, hasta estructuras tridimensionales de cristal líquido. Lo interesante en estas estructuras es que en ellas percolan canales de agua por 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. Luego la parte orgánica puede ser eliminada por algún procedimiento de calcinación o extracción con solvente, dejando de esta manera una estructura inorgánica con unos canales en el dominio de los mesoporosos, tal mecanismo se ilustra en la figura 4.

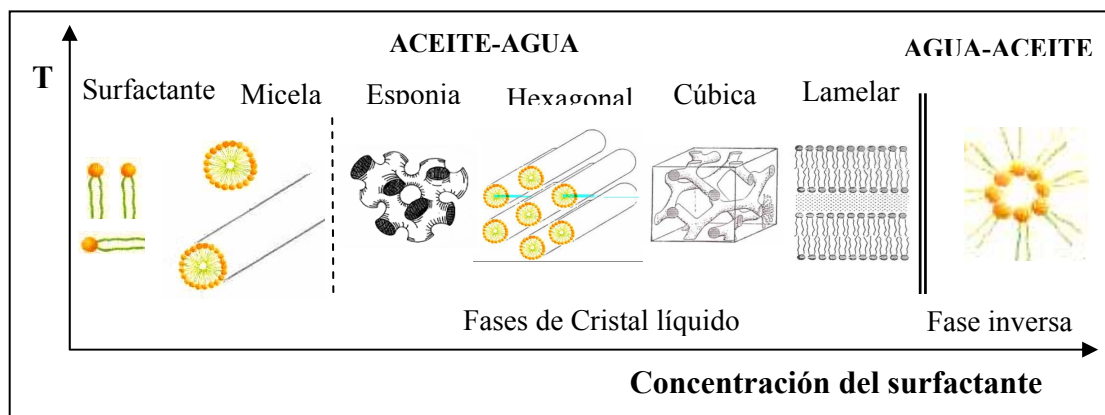


Figura 3. Secuencia de fases en sistemas binarios de acuerdo a la concentración del surfactante.

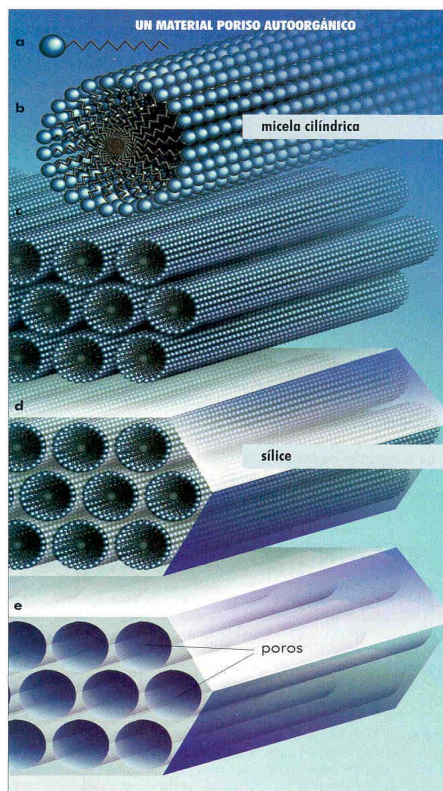


Figura 4. Mecanismo de formación para materiales mesoporosos.

Dado que las especies precursoras inorgánicas percolan por canales de agua de dimensiones nanométricas, las mismas al hidrolizarse y condensarse entre ellas, generan una pared de espesor nanométrico. Es decir gran parte de la masa inorgánica estaría expuesta como superficie accesible al eliminar el surfactante. En efecto, medidas de las propiedades de textura porosa en estos materiales reportan altas superficies específicas alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [11].

Vale la pena mencionar que la parte hidrofílica del agente tenso activo posee una carga neta, por lo que estas estructuras se obtienen por un ajuste de carga entre la especie inorgánica y la cabeza hidrofílica del arreglo supramolecular. Es decir, la carga de la cabeza hidrofílica debe ser contraria a la carga del componente inorgánico que se quiere condensar [13]. Otro aspecto relevante es el apantallamiento de una

carga con respecto a otra [14]. Ambos factores determinan la formación de distintas estructuras mesoporosas, como por ejemplo el arreglo cúbico (MCM-48), el arreglo lamelar (MCM-50) y el arreglo hexagonal (MCM-41).

Sin embargo, las interacciones de orden electrostáticas no son las únicas capaces de generar materiales mesoporosos. Otros grupos de investigadores [15,16] han demostrado que fuerzas de tipo Van Der Waals y puentes de hidrógeno pueden ser usadas para generar canales mesoporosos. Tal tipo de interrelaciones es lo que se podía esperar, por ejemplo, en un surfactante cuya cabeza hidrofílica sea no iónica pero con presencia de átomos electrodonantes, capaces de establecer puentes de hidrógeno con los ligandos hidroxilo de las especies inorgánicas. Tal sería el caso de un surfactante con un grupo polietoxilado, en donde los oxígenos de esos grupos establezcan puentes de hidrógeno con los grupos silanoles de un oligómero de silicio en solución. Esta idea es lo que se ha usado para diseñar el material mesoporoso MM-1, cuyo esquema de síntesis se muestra en la figura 5.

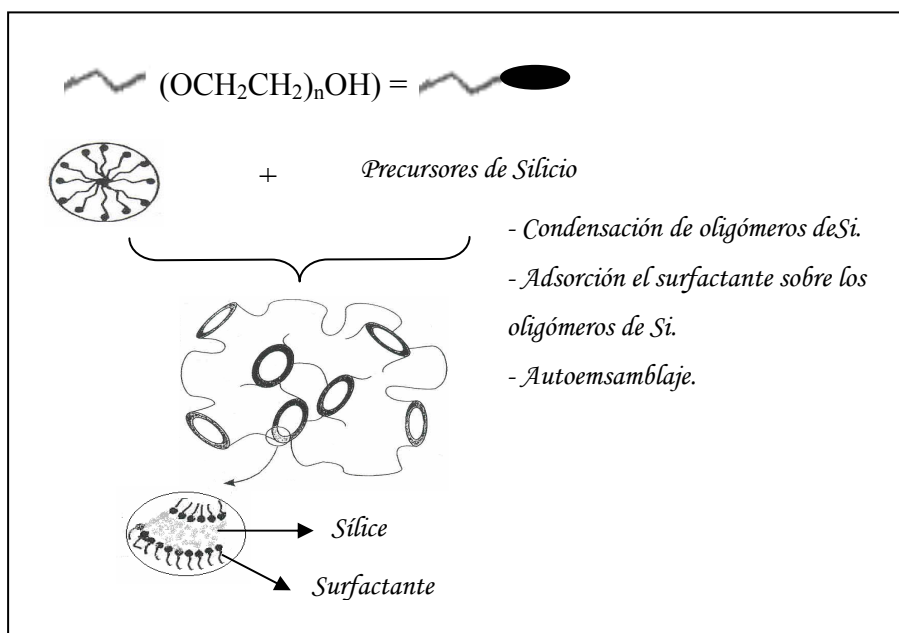


Figura 5. Esquema de síntesis del MM-1.

3.1.3 Material mesoporoso MM-1

El MM-1 fue el material utilizado en este trabajo, por ello a continuación se presentan las características más importantes del mismo:

- Es un material de sílice mesoestructurado propiedad de PDVSA-INTEVEP [16].
- Posee canales mesoporosos desordenados o con arreglo periódico de corto alcance que posee este material, análogo a la fase esponja tipo L₃ como se muestra en la figura 6.
- Puede ser descrito como un gel de sílice de muy elevada área superficial específica, con una alta estabilidad térmica.
- No es un material estrictamente mesoporoso, posee una distribución bimodal de tamaño de poro, es decir contiene micro y mesoporos.
- Su estructura porosa puede ser modificada cambiando ciertas variables de síntesis.
- Puede ser utilizado como soporte de catalizadores, el cual corresponde al uso dado en este trabajo especial de grado.

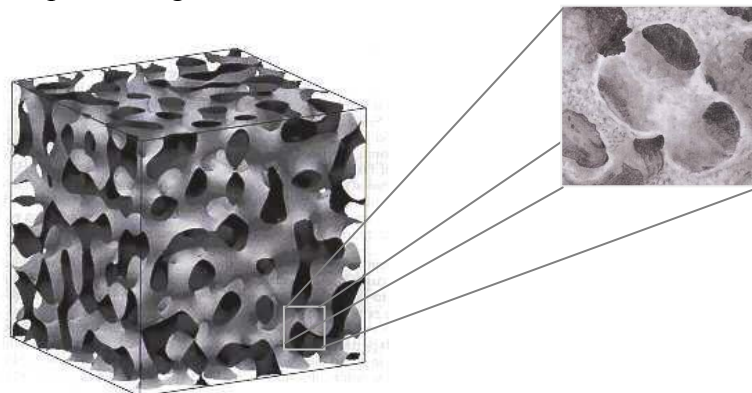


Figura 6. Estructura del MM-1. Arreglo tipo esponja.

En conclusión, actualmente se dispone de tamices moleculares mesoporosos cuya alta superficie específica ($600 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1200 \text{ m}^2/\text{g}$), sin restricciones de accesibilidad, los presenta como materiales interesantes para explorar la catálisis de oligomerización de olefinas [17,18]. En efecto, esta amplia disponibilidad superficial permitiría distanciar los sitios activos de una manera más controlada que en el caso de los tamices microporosos de uso recurrente (zeolitas ZSM-5, Beta), lo cual se vería reflejado en un mejor control de la selectividad hacia dímeros, trímeros u oligómeros superiores. Por otra parte, la amplitud en los diámetros de poros podría traer alguna ventaja en cuanto al problema de la difusión de reactivos y productos y al desactivado por taponamiento de poros.

Un punto de atención lo constituye la reactividad superficial de los materiales mesoporosos. Para alumino-silicatos mesoporosos, la literatura indica una reactividad similar a la de las sílice-alúminas convencionales [19], sin embargo, hay indicios donde esta reactividad es superior [20]. No obstante, las reacciones de oligomerización de olefinas no son muy demandantes en fuerza ácida, por lo que la extensa superficie de estos materiales mesoporosos pudiera ser un soporte conveniente para colocar una alta población de sitios de fuerza ácida, media y débil, lo suficientemente alejados para un control más fino de la selectividad.

3.1.4 Sílice-alúmina

El sólido objeto de estudio en este trabajo como se mencionó anteriormente es una sílice-alúmina amorfa, formada por un sustrato síliceo MM-1, al cual se le incorporó aluminio a través del método de impregnación por húmeda incipiente, obteniéndose de esta manera la sílice-alúmina, Al-MM-1. Por ello a continuación se describen los fundamentos básicos de una sílice-alúmina, los cuales servirán de base para conocer la composición y estructura del Al-MM-1.

La obtención de una sílice-alúmina envuelve primero la preparación de un hidrogel poroso de sílice, el cual consiste de agregados de partículas esféricas, las cuales están formados por una red tridimensional de SiO_4 interconectados, donde cada átomo de silicio está enlazado a cuatro átomos de oxígeno, y a su vez, cada átomo de oxígeno está unido a dos átomos de silicio [21,22]. La superficie de las partículas es terminada con grupos silanol (Si-OH).

Posteriormente, una sal soluble de aluminio se agrega al hidrogel de sílice, a través de algún método de incorporación del metal precursor, de manera tal que el aluminio de coordinación octaédrica (complejo hexahidratado $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$), reaccione con los grupos silanol (Si-OH) de la superficie de las partículas del hidrogel de sílice. Esta reacción envuelve una condensación de los OH del aluminio con los OH del silicio, en presencia de temperatura, generando la eliminación del agua y originando la incorporación del aluminio sobre la superficie de la sílice, ya sea en forma de tetraedro AlO_4^- o como octaedros (ver figura 7).

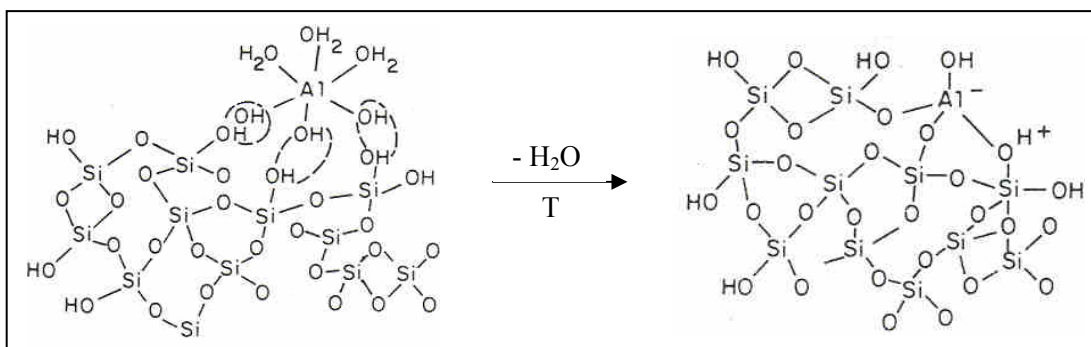


Figura 7. Reacción de condensación de los ligandos OH del aluminio con la superficie del hidrogel de sílice (se omite las moléculas de agua del hidrogel).

Las numerosas propiedades que tienen que ver con la estructura de una sílice-alúmina amorfa recaen en la manera en que se disponen los enlaces de aluminio con el silicio.

Para poder explicar la acidez y la actividad catalítica de los aluminosilicatos Thomas expone en su trabajo [23] que los mismos no son solamente una mezcla de sílice y alúmina sino una combinación química de ambos elementos. Propuso que un ión de hidrogeno positivo esta asociado con el aluminio tetraédrico, y que la actividad catalítica se debe al hidrogeno ácido, el constituyente activo puede escribirse como $[\text{HAlSiO}_4]_x$.

De acuerdo a lo publicado por Danforth [24] el aluminio se encuentra presente en tres formas: alúmina libre (Al_2O_3), aluminio enlazado a sílice e hidróxido de aluminio que neutraliza los sitios de intercambio ácido Al contrario, Milliken [25] considera que un tetraedro de aluminio que comparte sus cuatro vértices con un tetraedro de sílice actúa como un sitio ácido Brønsted, mientras que el aluminio unido por dos o tres enlaces al silicio debería formar sitios Lewis al deshidratarse.

De acuerdo a la temperatura de pretratamiento y al contenido de aluminio Léonard y colaboradores [26] distingue tres ambientes para los átomos de aluminio: aluminio octaédrico, aluminio tetraédrico que comparte sus vértices y aluminio tetraédrico que comparte sus aristas con otro tetraedro de aluminio. En esta última posibilidad la estructura es eléctricamente neutra por la proximidad de los núcleos de aluminio, 40% más próximos que cuando comparten sus vértices. El caso de compartir vértices es inestable porque la electroneutralidad exigirá tener dos cationes muy próximos causando aumento en la energía del arreglo.

Fripiat y colaboradores [27] señalan que los procesos de deshidratación en sílice-alúminas conducen a la transformación de sitios Brønsted, constituidos por tetraedros de aluminio unido por sus cuatro vértices a tetraedros de silicio, en sitios Lewis con el aluminio en coordinación trigonal; los grupos silanoles ($\equiv \text{Si-OH}$) al deshidroxilarse dejan un catión que por definición es un sitio Lewis, dado el fuerte carácter

electronegativo del silicio, es probable que sean ácidos Lewis más fuertes que el aluminio trigonal. También los autores indican que entre los agregados de aluminio octaédrico algunos octaedros se transforman en especies tetraédricas que comparten sus aristas y los tetraedros de silicio conectados con estos grupos de tetraedros de aluminio se comportan como sitios Lewis, pero no excluye la posibilidad de que la tensión entre tetraedros que comparten aristas se rompa para producir especies de aluminio trigonal (ácidos Lewis) conectados con los tetraedros de silicio (ver figura 8).

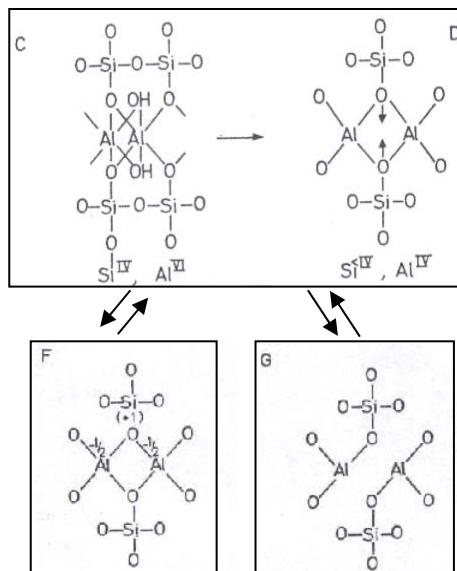


Figura 8. Esquema de estructuras.

Bourse K.H [28] postula sitios Brönsted en la cual el aluminio con coordinación tetraédrica tiene dos ligandos hidroxilos y al deshidroxilarse generan sitios Lewis con el aluminio trigonal, como se muestra en la figura 9.

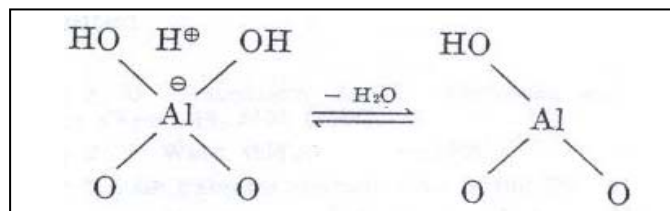


Figura 9. Sitios ácidos generados en la deshidroxilación.

En sílice-alúminas coprecipitadas, por encima de un contenido crítico de aluminio expresado, como alúmina, de 15%p – 30%p se han identificado oxihidróxido de aluminio como bohemita e hidrargilita [25], los cuales al calcinar producen alúmina, cuyos hidroxilos tienen una acidez comparable a la de los hidroxilos de la sílica gel.

El aluminio también se ha incorporado en las sílices mesoporosas por diferentes métodos. Por síntesis directa, cuando el metal precursor es introducido con la fuente de silicio durante la síntesis de la sílice mesoporosa, en este caso una proporción de sitios puede localizarse dentro de las paredes y no estar accesibles, o por el método de impregnación sobre la superficie de la sílice mesoporosa pura, donde ocurre algo distinto, ya que en este método todos los sitios catalíticos pueden estar accesibles y se ha reportado que este tipo de material es mucho más activo que aquellos sólidos preparados por síntesis directa [29].

3.2 Métodos de funcionalización superficial de soportes inertes

Frecuentemente los materiales catalíticos no presentan una superficie convenientemente dispuesta para la reacción de interés. En estos casos se recurre a métodos de modificación superficial para funcionalizar la superficie del soporte con especies activas, generalmente metálicas. Entre los métodos usados para tal fin se tienen:

- Coprecipitación
- Deposición o precipitación
- Impregnación

3.2.1 Coprecipitación

El método de coprecipitación se utilizó para la preparación de la sílice-alúmina convencional y el mismo consiste en la precipitación simultánea de la fase activa y del soporte. Para ello se prepara una solución de dichas especies y por variación de alguna propiedad, tal como el pH, se genera la precipitación conjunta de los diversos componentes en la proporción que interese. Luego el precipitado se lava, seca y calcina [30].

3.2.2 Deposición o precipitación

Consiste en depositar la fase activa sobre el soporte desde una solución de la fase activa. Para ello primero se prepara una solución del agente activo y se le añade el soporte sólido para formar una suspensión, posteriormente se le agrega una tercera sustancia para provocar la precipitación de dichas especies. Es decir, la formación del precipitado a partir de una fase líquida homogénea puede ocurrir como resultado de una transformación física (cambio de temperatura, de solvente o evaporación del solvente) pero más frecuentemente es determinado por los procesos químicos (agregar bases o ácidos y el uso de complejos que formen determinados agentes). En casi todos los casos, la formación de una nueva fase sólida a partir de un medio líquido resulta en dos procesos elementales que ocurren simultáneamente: 1) Nucleación, la cual se basa en la formación de pequeñas partículas de la nueva fase, estables bajo las condiciones de precipitación y 2) Crecimiento o aglomeración de las partículas [31].

3.2.3 Impregnación

La preparación de los aluminosilicatos mesoporosos Al-MM-1 se realizó a partir del método de impregnación por humedad incipiente. La ruta de impregnación

consiste en incorporar la fase activa, mediante una humectación del soporte con una solución de la fase activa, y estabilizar un material catalíticamente activo sobre el soporte, formado previamente en un proceso anterior.

El primer paso consiste en humedecer el soporte con una solución, usualmente acuosa, compuesta por una sal de la especie catalítica que se quiere incorporar. Si el volumen de la solución es igual o menor que el volumen de poro del soporte la técnica es denominada humedad incipiente.

Posteriormente, se agrega el soporte a la solución formando una suspensión que se agita y se evapora lentamente, hasta lograr la deposición de los solutos en el soporte y seguidamente el sólido se somete a un proceso de secado. La estabilización de la fase activa sobre el soporte usualmente tiene la finalidad de fijar (anclar) la fase activa a la superficie del soporte mediante la formación de puentes de oxígeno entre el metal y el soporte. Usualmente esta estabilización comprende un tratamiento térmico como una calcinación. La cantidad del agente activo, su perfil de concentración y su ambiente químico en la superficie del soporte, dependen significativamente de las condiciones de ambas etapas de la impregnación [31].

3.3 Caracterización físico-química

Una vez sintetizado el catalizador se realiza la caracterización físico-química de los mismos. Existe un gran número de técnicas de análisis convencionales utilizadas en la caracterización de la superficie catalítica de un sólido, en lo particular se utilizaron las siguientes técnicas: Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Adsorción de nitrógeno y Adsorción-desorción de piridina.

3.3.1 Fluorescencia de rayos X

Existen diversos métodos para determinar el porcentaje de cada elemento presente en la muestra a analizar. En este caso en particular se utilizó el método de fluorescencia de rayos X (FRX) para conocer las cantidades de Al y Si totales en los sólidos utilizados.

La FRX es una técnica analítica que permite conocer la composición elemental de una sustancia. Mediante esta técnica es posible determinar la mayoría de los elementos del sistema periódico ($Z > 4$), en muestras sólidas, en polvos y líquidos.

En la figura 10 se muestra el arreglo típico utilizado en esta técnica. Un espectrómetro de rayos X consiste de la fuente de radiación primaria (tubo de rayos X), un detector para analizar la radiación de la muestra y medios que permiten representar el espectro y analizarlo [32].

La muestra a analizar (A) es bombardeada por un haz de rayos X, los átomos de la muestra se excitan y emiten una radiación cuya longitud de onda es característica del elemento. Las longitudes de onda de los rayos X pasan a un cristal de distancia interplanar d_i conocido (B), el cual actúa como un discriminador en donde para cada longitud de onda se tiene un ángulo característico y en consecuencia una posición característica del elemento, de acuerdo a la ecuación de Bragg ($\lambda = 2d \sin\theta$). Luego, el detector (C) se ubica en cada una de las posiciones angulares y registra el número de cuantos por unidad de tiempo el cual va ser proporcional a la intensidad total, esta a vez se integra y va a permitir identificar la composición atómica de la muestra.

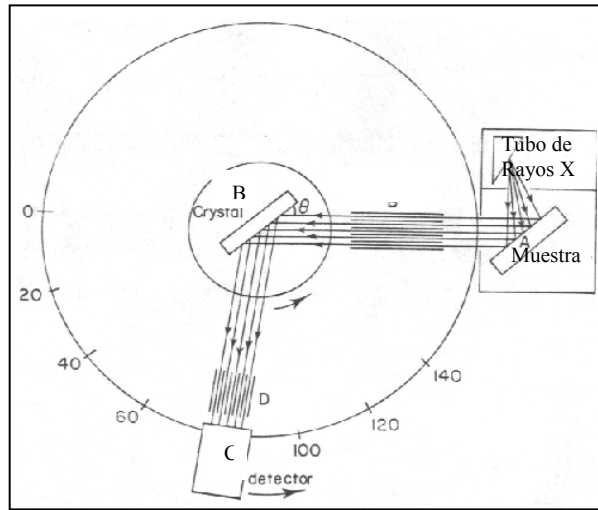


Figura 10. Arreglo típico para un espectrómetro de rayos X.

3.3.2 Difracción de rayos X

Cuando la luz pasa a través de una abertura muy pequeña o pasa por el borde de un obstáculo opaco, ella siempre se desvía en alguna extensión hacia una región que sale de los límites de la abertura o de los bordes del obstáculo. Esta desviación de la luz de su trayectoria rectilínea se llama difracción y fue descubierto en 1665 por el italiano Francisco M. Grimaldi, quién encontró que el extremo de la sombra que proyectaba el obstáculo no era nítido sino difuso y estaba conformado por regiones iluminadas que se alternaban con regiones oscuras (ver figura 11).

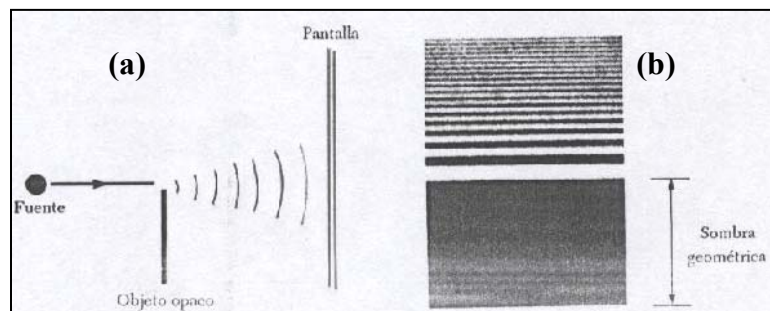


Figura 11. (a) La luz se desvía alrededor de un objeto opaco (b) El resultado es una serie de bandas oscuras y brillantes.

Un patrón de franjas iluminadas y oscuras también se obtiene si se tiene una pantalla con un número grande de aberturas de igual tamaño y situados a la misma distancia una de otra y dispuestas a lo largo de una línea recta, como se aprecia en la figura 12. Para la situación de aberturas, si estas son del orden de las décimas de mm no se observa este patrón. Entonces, esto ya establece una condición para tener un patrón de franjas; el tamaño de estas tiene que ser muy pequeño.

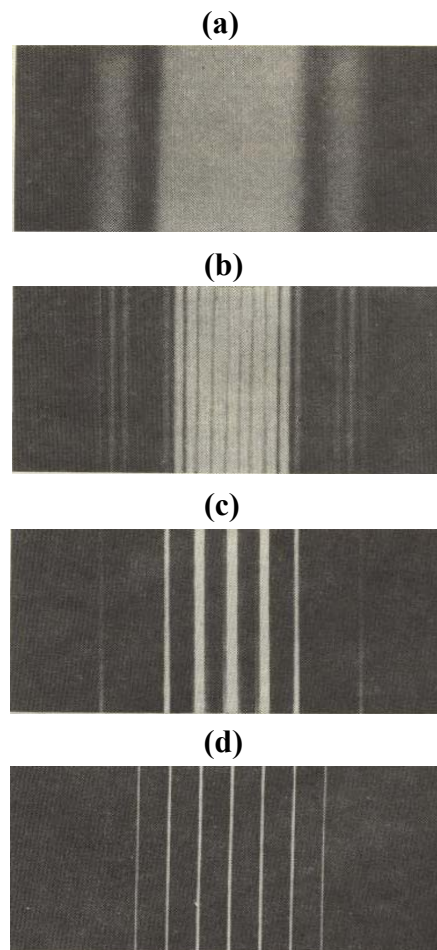


Figura 12. Patrones de difracción que forman rejillas con: (a) 1 rendija; (b) 2 rendijas; (c) 5 rendijas; (d) 20 rendijas. A medida que el número de rendijas aumenta, se van formando líneas cada vez más angostas.

Otro dispositivo que puede contribuir es la llamada rejilla de difracción de dos dimensiones. Esta consiste en un conjunto de aberturas colocadas regularmente en un plano (ver figura 13).

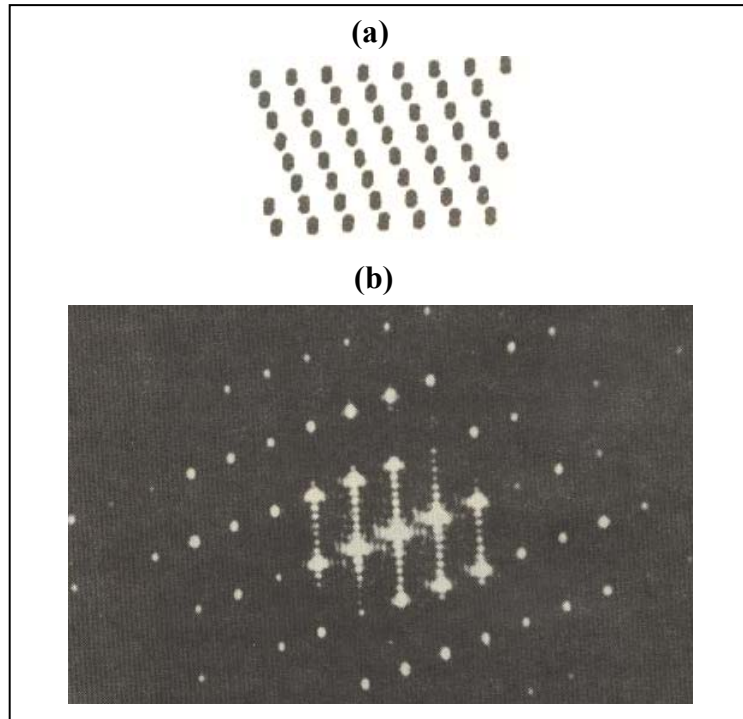


Figura 13. Una rejilla en un plano formada por un conjunto de rendijas regularmente dispuestas (a) forma un patrón de difracción; (b) que también es regular.

Los trabajos de Thomas Young (1773-1829), Agustín Fresnel (1788-1827) y Simón Poisson, proporcionaron los fundamentos para explicar estos patrones de franjas y manchas. También de capital importancia fue la contribución de James Clerk Maxwell en 1873, quién aclaró que era lo que ondulaba o la perturbación de que cosa era lo que propagaba. A través de este trabajo se encontró que las ondas son la propagación simultánea de perturbaciones eléctricas y magnéticas (ondas electromagnéticas) [33]. Uno de estos fundamentos fue el de establecer que cualquier punto ubicado en cada ranura, abertura o borde de un obstáculo, actúa como una

fuente puntual de ondas, y otro fue que cuando las ondas de estas fuentes llegan a un punto del espacio, interfieren de modo que la perturbación neta en ese punto es la suma de las perturbaciones producidas por cada una de las fuentes (principio de superposición). Vale señalar que la actual visión cuántica ondulatoria establece que la propagación de una onda no es propagación de materia sino una propagación en la materia. En otras palabras, lo que la onda transporta en su movimiento no es una materia sino energía [34]. Max Planck y Albert Einstein establecieron una relación entre la energía de esas perturbaciones y una característica temporal de los sistemas ondulatorios como los de frecuencia (ν) a través de la ecuación $E = h \cdot \nu$, en donde h es una constante universal. En efecto las ondas tienen características espaciales y temporales, espaciales como la longitud de onda, la distancia entre dos crestas consecutivas o entre dos mínimos consecutivos; la amplitud, es la altura de la cresta respecto a la línea de puntos que representa la altura media ($AB/2$); y temporales como el período, el intervalo de tiempo que separa las crestas consecutivas; y la frecuencia (ν), el número de crestas que pasan por el punto P en un segundo (ver figura 14).

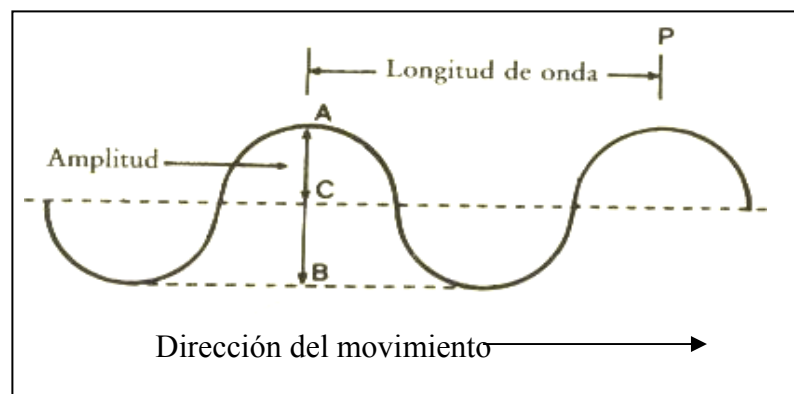


Figura 14. Características espaciales y temporales de una onda.

Ya establecidas las características de las ondas, se explica como se relacionan las fuentes de ondas o perturbaciones, en términos de sus características. La aplicación del principio de superposición establece que la amplitud de la onda o perturbación

resultante, en un instante determinado, resulta de la suma algebraica de las amplitudes de cada onda en ese instante. Ello se ilustra en la figura 15 (a), en donde se muestra un caso de interferencia constructiva entre dos ondas, que están exactamente en fase (ángulo de fase 0°). La amplitud, y por lo tanto la intensidad es mayor que la de cualquiera de los componentes. En la figura 15 (b) se muestra un caso de interferencia destructiva entre dos ondas que exactamente están fuera de fase (ángulo de fase π), la amplitud es reducida en la resultante. En el caso especial en que $A_1 = A_2$, la amplitud e intensidad resultantes son cero, es decir, no hay perturbación neta. Una característica de la interferencia de ondas para formar resultantes es la de no violación de la ley de la conservación de la energía. Si la densidad de energía (intensidad) se incrementa en un punto, una correspondiente disminución debe observarse en algún otro punto del sistema óptico. De la figura se infiere que las condiciones para tener interferencia entre ondas son:

- 1.- Las fuentes deben ser monocromáticas: de una sola longitud de onda.
- 2.- La diferencia de fase entre ellas debe ser constante: fuentes coherentes. En este punto se puede decir que la difracción es el resultado de la interferencia producida por un gran número o una distribución continua de fuentes coherentes [35].

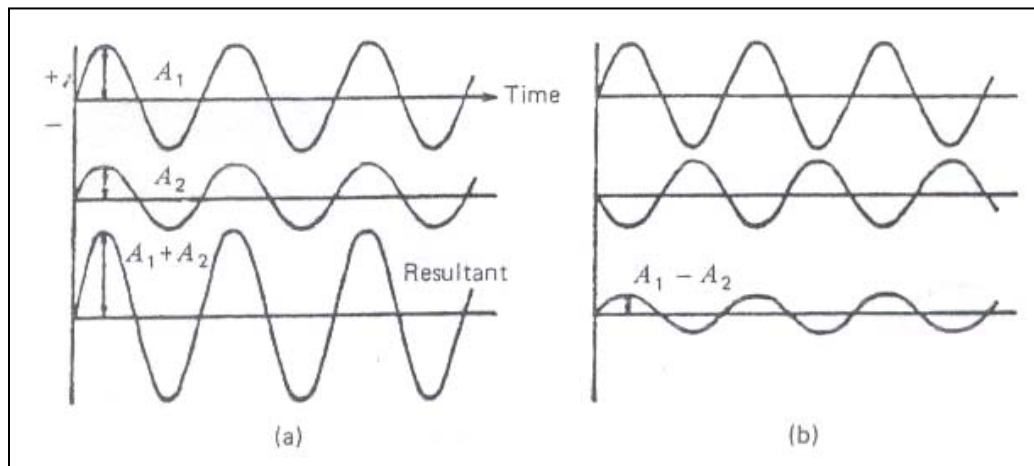


Figura 15. (a) Interferencia constructiva; (b) Interferencia destructiva.

Los patrones, zonas brillantes y oscuras (patrón de difracción) que se observaban en una pantalla, cuando la luz visible monocromática se hace incidir en un conjunto de rendijas ubicadas en un plano, pueden ser interferencias de ondas. Los trabajos demostraron que para cada arreglo de rendijas en el plano se correspondía a un patrón específico, lo cual se ilustra en la figura 16.

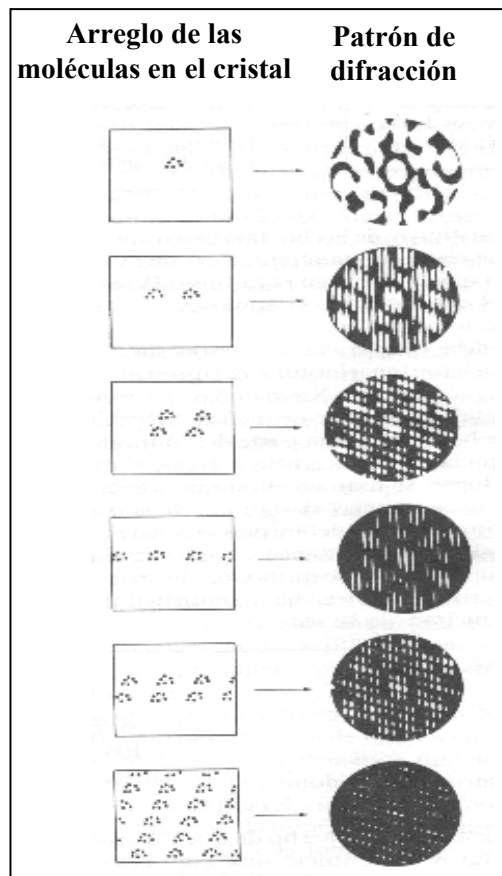


Figura 16. Distintos arreglos de las moléculas en un cristal dan lugar a diferentes patrones de difracción.

Los investigadores en difracción con luz visible habían desarrollado las herramientas para conocer el arreglo geométrico del conjunto de aberturas dada la longitud de onda, la distancia del plano de las rendijas a la pantalla que recogía los puntos de interferencia y las intensidades. Con el descubrimiento de los rayos X con

longitudes de onda del orden de 0,1 mm, ya se podía avanzar en investigar a las redes cristalinas con un conjunto de rendijas tridimensionales.

En la técnica de difracción de rayos X (DRX) se aplica la llamada ecuación de Bragg (ver ecuación 1), la cual 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 ese ángulo, luego haciendo un barrido de ángulos de incidencia se tiene un conjunto de distancias interplanares para distintas orientaciones de planos por lo que se establece un diagrama o patrón de difracción

$$\lambda = 2 \times d \times \text{Sen } \theta \quad (1)$$

En la figura 17 se muestra un arreglo típico de un difratometro de rayos X. La muestra es bombardeada con una fuente de rayos X, los átomos de la muestra se excitan y emiten una señal hacia el detector el cual va rotando cada 2θ y registra una señal que permite la construcción del difractograma.

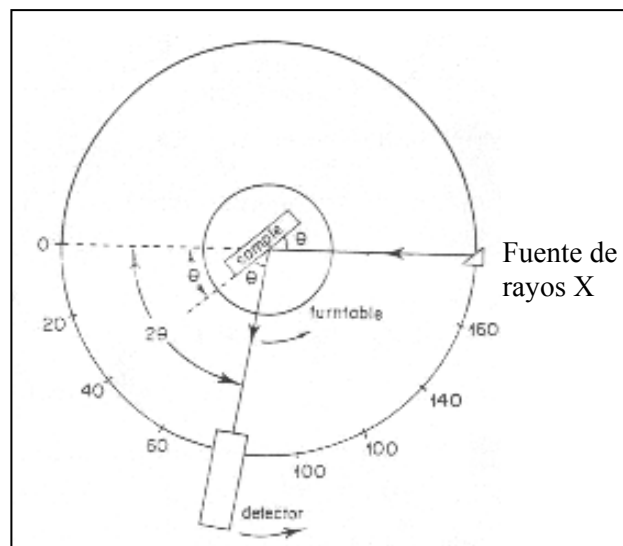


Figura 17. Arreglo típico del difratometro de polvo.

Si bien se ha derivado la relación de Bragg a partir de un arreglo periódico tridimensional de átomos, y relación determina la distancia entre los planos que contienen los átomos, también se considera que si estos átomos se organizan como moléculas, y estas moléculas se ordenan periódicamente en el espacio, de nuevo se pueden asignar planos en donde se ubican estas moléculas y determinan distancias interplanares a través de la relación de Bragg. En general, si se tiene un motivo (átomos, grupos atómicos asimétricos en su arreglo espacial, moléculas) que se repite periódicamente en el espacio, se pueden establecer planos en donde se disponen periódicamente esos motivos y halla distancias interplanares mediante la relación de Bragg.

En los materiales mesoporosos, como los de la familia M41S (MCM-41, MCM-48), los átomos que constituyen la pared no tienen un orden periódico, pero las paredes seccionan el espacio de manera tal que los canales que encierran esas paredes, se organizan de una manera ordenada en el espacio. El motivo son los canales y el conjunto de canales está ordenado en el espacio, a modo de ejemplo con una analogía del mundo macroscópico, como los canales hexagonales en una pared de abejas. Entonces, si se considera un arreglo bidimensional de poros de canal y las líneas representan las intersecciones con planos perpendiculares a la hoja, se puede determinar la distancia entre esos planos por la relación de Bragg.

Del mismo modo cuando los motivos son átomos, si los motivos son los canales, el orden entre los motivos se extiende a una distancia en la escala de las micras e inclusive de milímetros, y se dice que los motivos tienen un orden de largo alcance.

En el caso del material mesoporoso MM-1, los átomos que forman la pared de este material no tienen orden periódico y el orden de sus canales no es de largo alcance. Si se piensa en una sección transversal del canal de espesor infinitesimal, un vector unitario perpendicular a esa sección, y se hace una traslación de la sección a lo largo

del canal, tal que la dirección del vector unitario con el eje longitudinal del canal al hacer el traslado de esa sección imaginaria, se vería que la dirección del vector unitario se mantiene sólo cuando la sección recorre algunas decenas de angstroms, luego al final del canal la dirección del vector unitario es cualquiera, diferente de la que se tenía en el canal, y además esos cambios no se efectúan de manera periódica ni guardan una relación precisa con la dirección anterior. Sólo se tiene que, en un pequeño recorrido de la sección a lo largo del canal habrá un orden en una dirección, y esto será así para cada sección del canal en donde arbitrariamente nos ubiquemos en el volumen del material. Por ello se dice que se tiene un orden de corto alcance.

Para determinar la distancia característica en estos materiales se asume un modelo lamelar, tomado un diferencial de volumen (dV) del canal cilíndrico del sólido, luego el diámetro de poro (D_p) esta dado por cavidad del canal sin tomar en cuenta el espesor de la pared silíceo (t_p), mientras que la distancia característica representa un motivo asimétrico, ya que solo toma en cuenta un solo espesor de pared (ver figura 18).

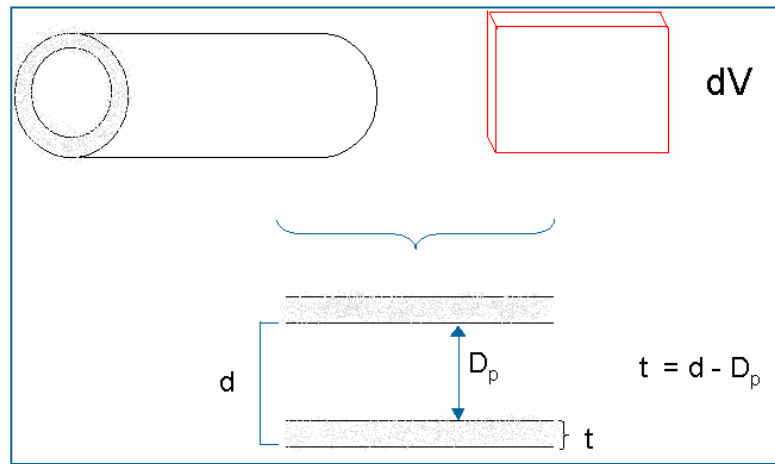


Figura 18. Modelo lamelar para determinar la distancia característica del material.

En este trabajo se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), para determinar la distancia característica del material y el espesor de la capa de aluminio formada sobre la superficie del sustrato silíceo.

3.3.3 Determinación de la textura porosa en sólidos.

A continuación se detalla algunas generalidades sobre la teoría y métodos para determinar la textura porosa en los catalizadores que se utilizaron en este trabajo. La determinación de cómo es la estructura porosa del material es muy importante ya que va a condicionar su aplicación en la catálisis de transformación de hidrocarburos, es decir, se comparan la estructura de poros del material con las dimensiones moleculares de los reactivos y productos, para derivar su potencialidad para una cierta transformación de interés.

3.3.3.1 Adsorción volumétrica de nitrógeno

La adsorción volumétrica de nitrógeno representa la técnica más ampliamente usada para determinar las características de porosidad de un sólido, entre las cuales se encuentran área superficial específica, volumen de poros específico y la distribución de diámetros de los poros.

Esta técnica se basa en dosificar una cantidad conocida de gas inerte (generalmente nitrógeno), a una presión bien determinada, hacia una cámara o porta muestra de volumen conocido donde se encuentra el material a ser estudiado, el cual fue previamente tratado bajo vacío y temperatura para limpiar la superficie de gases adsorbidos. Esta dosificación se hace a temperaturas criogénicas. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico, usualmente con nitrógeno líquido, para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido. La cantidad de gas adsorbida se cuantifica a través de la diferencia entre la

cantidad de gas dosificada y el gas remanente en el espacio del porta muestra, después de que alguna porción de la cantidad inicial se haya adsorbido en la muestra. Ambas cantidades de gas son determinadas por lecturas de presión en recipientes de volumen y temperatura conocidos. La cantidad de gas adsorbida se transforma en volumen adsorbido a través de la ecuación de gases ideales, el cual luego se lleva a volumen en condiciones estándar (0°C y 1atm) [36,37].

Un esquema sencillo del equipo empleado en el método de adsorción volumétrica se muestra en la figura 19, el cual consta de un recipiente C para colocar la muestra, un baño criogénico A (nitrógeno líquido) a temperatura constante, tres válvulas, V-2 que permite el paso del gas de adsorción, V-1 esta conectada al sistema de vacío y V-3 permite aislar la muestra, también consta de tres traductores de presión (X_1 , X_2 , X_3) que permiten medir la presión del gas. Para ello se coloca la muestra en C y se vacía el sistema abriendo V-1 lo cual permite remover las impurezas retenidas en la muestra, una vez evacuado el sistema se cierra V-1 y se admite el gas a adsorber o adsorbato por V-2 luego se abre V-3 para llevar el gas hasta la muestra (adsorbente), por ultimo se determina la cantidad de gas adsorbida a través de la lectura en los traductores de presión como se explico anteriormente, permitiendo de este modo la obtención del volumen adsorbido.

Sucesivas dosificaciones permiten construir una isoterma de adsorción que no es más que una gráfica que representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión. Usualmente esta presión se relativiza con respecto a la presión de saturación del gas a la temperatura de la isoterma.

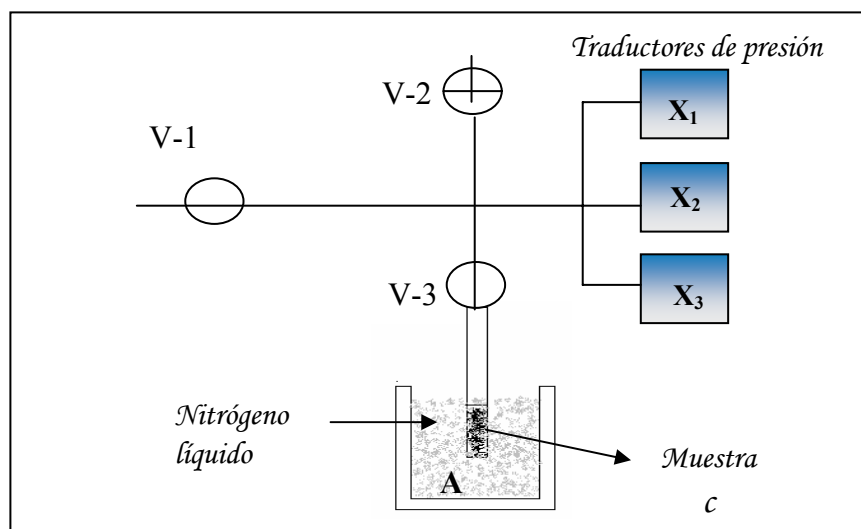


Figura 19. Aparato de adsorción volumétrica.

La forma de las isothermas está directamente ligada a la manera en que las moléculas de nitrógeno son adsorbidas, y por ende a las diferentes formas y tamaños de los poros. Por otra parte, la textura del sólido (su superficie interna y su porosidad) también juega un papel no menos importante que lo anterior en la manera como ocurre la adsorción. Es lógico suponer que un sólido con una gran densidad de poros pequeños (sólido microporoso), se comportará de manera diferente a un sólido con poros más grandes (sólido mesoporoso o macroporosos). Los poros se clasifican según sus tamaños (ver tabla 1). Un catalizador puede contener uno o más tipos de poro cuyo tamaño y volumen dependen del método de preparación y del material que los contiene.

3.3.3.2 Tipos de isothermas de adsorción

La isoterma de adsorción se corresponde a una adsorción física en la que pueden intervenir tres fenómenos: Adsorción monomolecular, adsorción multimolecular y condensación en poros o capilares. Con frecuencia hay una superposición de los tres y la interpretación suele ser complicada. De acuerdo a la IUPAC, pueden distinguirse

seis tipos diferentes de isotermas de adsorción [37, 38] (ver figura 20), pero de ellas sólo detallaremos las que más frecuentemente aparecen en la caracterización de sólidos porosos.

→ *Isoterma (tipo I)*: Esta isoterma es característica de sólidos microporosos también es conocida como isoterma de Langmuir. Se caracteriza por un alto grado adsorción a presiones relativas muy bajas, debido a una fuerte interacción entre la superficie de los poros y el adsorbato. El proceso de fisisorción tiende hacia una cantidad límite de la molécula del gas a medida que incrementa la presión relativa del gas adsorbido, indicando que todos los sitios en la superficie están ocupados y que los microporos han sido llenados. En cuanto los microporos son llenados, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento para los sólidos macro o mesoporosos. Ejemplos típicos de sólidos microporosos son los carbones activados, zeolitas y sólidos cristalinos de tamaño uniforme.

→ *Isoterma (tipo II)*: Corresponde a sólidos no porosos o que contienen poros en el rango de macroporos. A presiones relativas bajas se forma la primera capa del adsorbato, a medida que aumenta la presión relativa se presenta una adsorción de multicapas, este apilamiento de capas de gas adsorbido va progresando hasta que se alcanza la presión de condensación.

→ *Isoterma (tipo IV)*: Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos. A presiones relativas bajas el proceso no se diferencia de lo que puede acontecer en sólidos macroporosos (isoterma tipo II). A presiones relativas altas la adsorción en los mesoporos alcanza la formación de múltiples capas del adsorbato, hasta que la condensación toma lugar, generándose de esta manera un incremento en el volumen adsorbido.

➤ *Isoterma (tipo VI)*: Se conoce también como isoterma “tipo escalonada”, es más bien muy rara, y representa a sólidos no porosos con una superficie bien uniforme. La adsorción en este caso se ve incrementada por la interacción entre la molécula del adsorbato y la superficie del adsorbente

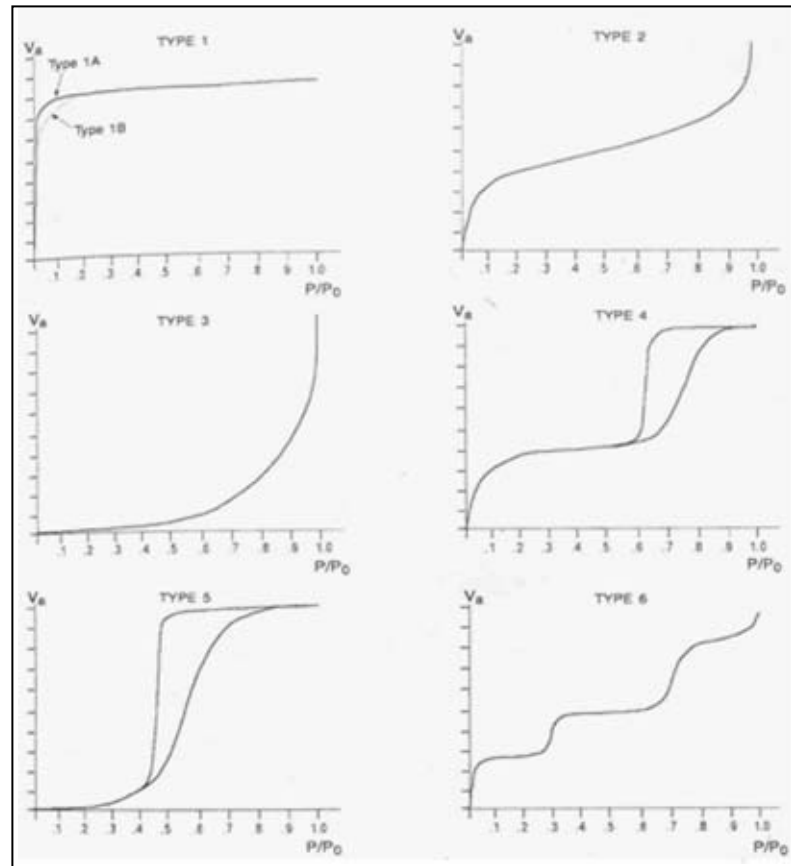


Figura 20. Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC.

3.3.3.3 Fenómeno de histéresis

El fenómeno de histéresis aparece cuando la isoterma de desorción no sigue la misma ruta que la isoterma de adsorción. La IUPAC ha establecido una clasificación de histéresis, la cual se indica en la figura 21. Está ligado a varias causas, una de ellas considera que durante la adsorción la cavidad del poro es la que rige el fenómeno de

la misma, es decir el llenado por capas, primero la primera, luego la segunda y así sucesivamente hasta llegar a la condensación completa del gas dentro de los poros. La desorción por el contrario, está controlada por el tamaño de la boca o entrada del poro, mientras más pequeña es la entrada del poro mayor es la histéresis, ya que se tiene que romper el menisco formado cuando condensa el gas en los poros.

La teoría de la condensación capilar da una explicación satisfactoria para el fenómeno de histéresis de adsorción, que se observa con frecuencia en sólidos porosos. Una posible explicación de este fenómeno viene dada en términos de una histéresis de ángulo de contacto. El ángulo de contacto durante la adsorción, cuando el líquido avanza sobre una superficie seca, es generalmente mayor que el ángulo de contacto durante la desorción, en la que el líquido se va retirando de una superficie mojada. De la ecuación de Kelvin (ver ecuación 2), es evidente que la presión por debajo de la cual el líquido se evapora de un capilar determinado será, en estas circunstancias, más baja que la presión necesaria para que ocurra condensación capilar [39].

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_c} \frac{V_{liq}}{RT} \quad (2)$$

Otra manera de explicar la aparición de histéresis es cuando ocurre la condensación, el nitrógeno gaseoso pasa a líquido (mojante) y forma un menisco con un ángulo de contacto cercano a cero. Ahora bien, al disminuir la presión durante la desorción éste ángulo de contacto cambia hacia valores mayores que cero, y sigue así hasta la ruptura del menisco, cuando entonces el líquido adsorbido se desorbe completamente [37].

Todo eso llevaría a pensar que el fenómeno de adsorción difiere del fenómeno de desorción, y por lo tanto se explica y se justifica la presencia de la histéresis. Es decir

cada vez que hay histéresis es porque hay interconexión de poros con diferentes diámetros.

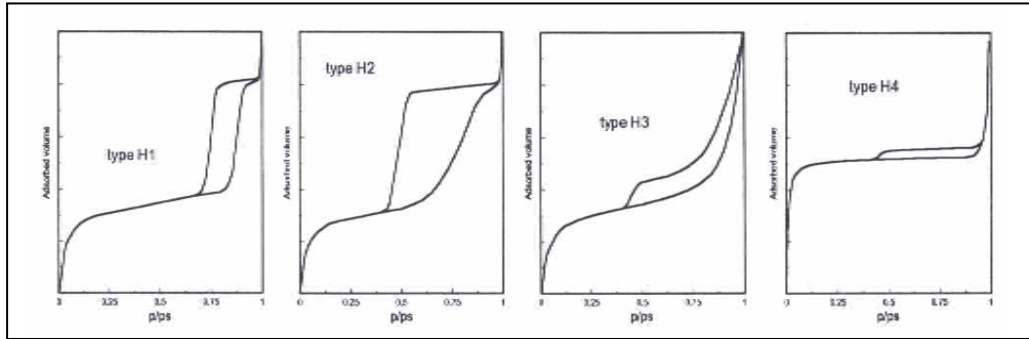


Figura 21. Tipos de Histéresis según la IUPAC.

Los estudios se realizan utilizando alguno de los métodos que permitan estudiar y describir el proceso de adsorción sobre superficies (Brumer, Emmet y Teller (B.E.T), Barreto, Johner y Halender (B.J.H) y la teoría difuncional de la densidad (D.F.T)). Aunque pueden emplearse diferentes adsorbatos; el más utilizado es el nitrógeno líquido a la temperatura de su estado líquido (77 K).

3.3.3.4 Determinación del área superficial

El modelo desarrollado por B.E.T en 1940 [39], representa una herramienta importante para determinar el volumen de monocapa (V_m) del adsorbato y el área superficial específica (A_s).

El volumen de monocapa, se determina a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{P/P_0}{V\left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m x C} + \frac{C-1}{V_m x C} x \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

Esta expresión, tiene la forma de la ecuación de una recta, si se grafica el primer termino en función de P/P₀, se obtiene una línea recta de pendiente (C-1/V_m.C) y de intercepto (1/V_m.C), como se ilustra en la figura 22.

Por lo tanto:

$$V_m: \frac{1}{\text{Pendiente} + \text{Intercepto}} \quad (4)$$

$$C: \frac{\text{Intercepto}}{\text{Pendiente}} + 1 \quad (5)$$

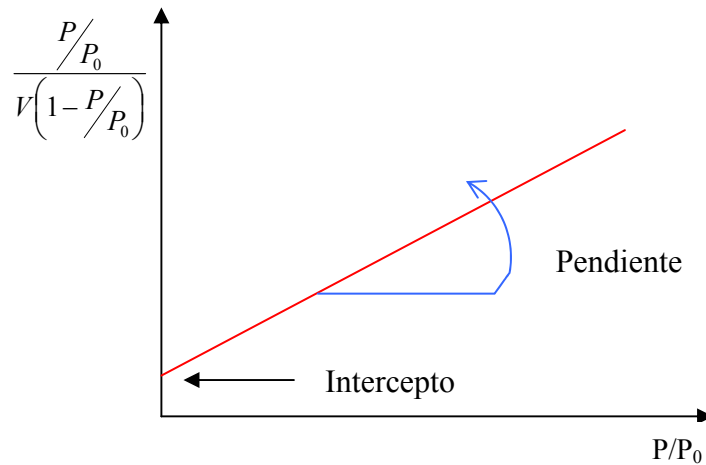


Figura 22. Determinación del volumen de monocapa del adsorbato.

Una vez obtenido V_m, el área (A_s) se calcula por la expresión:

$$A_s = \frac{V_m \text{ ml/g}}{22414 \text{ ml/mol}} \times N_a \cdot \sigma \quad (6)$$

La aplicación de la ecuación de B.E.T es bastante sencilla, pero debe usarse solo en este rango de presiones relativas $0.05 < P/P_0 < 0.30$ y además el volumen de la monocapa es estimado bajo ciertas consideraciones [38], suponiendo que:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante.
- La interacción lateral de las moléculas adsorbidas es despreciable.
- Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una superficie de nueva adsorción y el proceso puede repetirse.
- El calor de adsorción de todas las monocapas a excepción de la primera es igual al calor de condensación.

3.3.3.5 Determinación de la distribución de poros

➤ Modelo de B.H.J

El modelo de B.H.J permite calcular la distribución de poros. Este modelo es ampliamente usado por muchos laboratorios para determinar estas características de porosidad en los equipos comerciales, de hecho es una norma ASTM designada como D 4641/87. Se utiliza únicamente para sólidos con isoterma tipo IV, esta basada en la ecuación de Kelvin. Los datos experimentales son tomados de la isoterma de adsorción una vez alcanzado el punto máximo de saturación, en el cual se considera que todos los poros están llenos con el líquido del adsorbato.

Por otra parte, y para simplificar el cálculo, se considera una forma uniformemente cilíndrica para todos los poros. A raíz de esto se llega a la ecuación 1, en la cual el tamaño de poro esta directamente relacionado con la presión de condensación del adsorbato, admitiendo que el ángulo de contacto no varía durante la adsorción y que su valor es cero ya que nitrógeno líquido (normalmente usado como adsorbato) es un

líquido mojante. De allí que esta ecuación nos permite determinar el tamaño de poros (r_c).

Aunque este modelo es ampliamente aceptado y utilizado para la determinación de tamaños de poros tiene sus limitaciones. Cabe señalar que ésta considera que el potencial termodinámico del líquido condensado en los poros es igual al potencial termodinámico del nitrógeno líquido puro, lo cual no es cierto ya que el líquido condensado en los poros es sujeto a la fuerza de adsorción ejercida por las paredes del poro [36].

Algo que vale señalar en el uso de la ecuación de Kelvin en el modelo B.J.H es que en realidad el radio de poro se corresponde con el radio de curvatura medio del menisco del líquido condensado en los poros. En el momento en que ocurre condensación capilar en los poros, en las paredes del mismo previamente se encuentra una película de líquido de espesor t , luego este r_c se refiere a las dimensiones de un cilindro interno o “núcleo” más que las dimensiones del poro mismo. Esto introduce una corrección al algoritmo B.J.H para transformar r_c a radio de poro r_p que no es más que sumar t a r_c (ver figura 23). Este espesor t es una función de la presión relativa [40] y normalmente se toma en cuenta en el procesamiento de datos de los instrumentos comerciales.

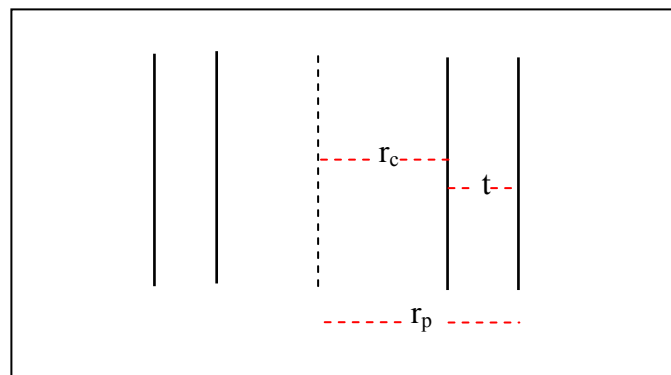


Figura 23. Determinación del radio de poro.

La norma ASTM para el cálculo de distribución de poros establece que hacer con la información de la isoterma de desorción. Para los casos en que los caminos de adsorción y desorción son los mismos, no hay inconveniente en aplicar la norma. Sin embargo, cuando no es así, es decir, hay histéresis, existe alguna consideración que hacer con relación a la norma. Para aplicar el modelo B.J.H. tenemos que preguntarnos a que presión relativa cierra el ciclo de histéresis. Dado que generalmente se utiliza nitrógeno para hacer las isotermas a 77°K. Si este cierre es a una presión relativa de 0,42 a 0,45, debe tomarse en cuenta que estas condiciones de temperatura y presión establecen un límite termodinámico para la existencia de nitrógeno líquido en los poros, de otra manera, a estas condiciones todo el nitrógeno líquido en los poros pasa a fase gaseosa (efecto de la tensión superficial). Luego, si en el camino de desorción, el ciclo de histéresis cierra a las presiones relativas ya indicadas, podemos introducir un error experimental al aplicar el algoritmo de B.J.H ya que estaríamos introduciendo un volumen desorbido que no tiene que ver con la relación de Kelvin. En estos casos la literatura recomienda tomar la isoterma de adsorción y aplicar el algoritmo de B.H.J [40].

➤ **Modelo de D.F.T**

Un avance reciente [38] en moléculas para determinar la distribución de poros de un material es la aplicación de la teoría del funcional de la densidad. La aproximación consiste en la elaboración de una función de gran potencial de los promedios de la densidad, y de una minimización de esta con respecto a la densidad local para obtener un perfil de densidades de equilibrio y propiedades termodinámicas. Las diferentes aproximaciones difieren en el término asociado con la densidad suavizada.

El método tiene la ventaja de no presuponer ningún modelo de poros. En la práctica el modelo aplica a una isoterma de adsorción y la introducción de lectores de presión muy sensibles ha permitido la aplicación de este modelo en el intervalo de

ultramicroporos, es decir la limitación no estará en el modelo sino en el tamaño de la molécula que se usa para determinar la isoterma. Hacia el extremo superior de la isoterma la dificultad estaría en la de efectuar mediciones precisas cerca de la zona de saturación, ya que allí variaciones muy pequeñas de presión relativa produce altos volúmenes adsorbidos.

3.3.4 Propiedades ácidas

Antes de describir la técnica utilizada para caracterizar la superficie ácida de los sólidos estudiados es importante destacar que las propiedades ácidas de un sólido están determinadas por dos parámetros principales:

3.3.4.1 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.

La cantidad de sitios ácidos en un sólido es usualmente expresada como el número en mol de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido, y es obtenida midiendo la cantidad de base que se absorbe en el sólido [41].

La determinación de este parámetro en este proyecto fue medida por la adsorción de piridina evaluada por la técnica de espectroscopia infrarroja.

3.3.4.2 Fuerza ácida

La fuerza ácida es un parámetro importante para caracterizar la actividad catalítica de un sólido. Tanto en la sílice-alúmina como en otros materiales catalíticos, el patrón de fuerza ácida varía con la incorporación de la fase activa (aluminio) en la

superficie. Es decir, en la medida que se agrega el aluminio se incrementa la fuerza hasta alcanzar un máximo entre 10 % -25% de alúmina. A partir de este punto cualquier otro átomo del metal incorporado genera un decrecimiento en este parámetro, ya que en los sitios con acidez Brønsted la fuerza puede ser afectada por la formación de puentes de hidrógeno, debido a que el protón se hace menos lábil y por ende disminuye la fuerza ácida. En cambio en los sitios ácidos tipo Lewis, la fuerza está dada por la capacidad que tiene el mismo en aceptar la densidad electrónica de una base.

La fuerza ácida de los grupos Si-OH-Al en su mayor parte depende de dos factores: un factor geométrico y un factor químico. El factor geométrico puede ser entendido como la distancia entre los enlaces Si-O y Al-O y el ángulo de enlace Si-OH-Al. Los cálculos de química cuántica de Beran y Schroder muestran evidencia de la energía de disociación y la frecuente elongación entre los dos factores. El factor químico puede ser entendido como el número de átomos de Al en los sitios más cercanos a los grupos Si-OH-Al. En la fórmula $(AlO)_n(SiO)_{3-n}Si-OH-Al(SiO)_3$. De acuerdo a Kazanski, la energía de disociación de O-H depende del número de n [42].

3.3.4.3 Adsorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja

La técnica de espectroscopia infrarroja (IR) permite obtener información sobre las vibraciones moleculares de cualquier especie que interactúe con la radiación infrarroja, siendo de esta manera su utilización principal es la identificación de grupos funcionales en compuestos, los cuales presentan en la región de infrarrojo señales características bien definidas.

Esta técnica permite caracterizar la superficie ácida de los catalizadores a través de la adsorción de bases. Es decir, las bases presentan diferentes modos vibracionales

cuando se coordinan a un sitio Brønsted o un sitio Lewis, es por ello que se pueden distinguir los diferentes sitios ácidos presentes en los sólidos estudiados.

En este caso en particular se utilizó la piridina como molécula sonda, en la cual las bandas más sensibles a cambios en la naturaleza y fuerza de sitios ácidos corresponden a los modos vibracionales de 19a,b y 8a,b, como se aprecia en la tabla 2, 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. De todas estas bandas las más importantes son: una situada a 1545 cm^{-1} que corresponde al ión piridinium, formado por la interacción de la piridina con un sitio ácido Brønsted y un banda en 1455 cm^{-1} que equivale a la piridina coordinada con un sitio Lewis [43] (ver figura 24).

Tabla 2. Modos vibracionales de la piridina (Py) adsorbida en sitios Brønsted y sitios Lewis (L).

Modos vibracionales	PyH ⁺	Py: L
8a	1655s	1595vs
8b	1627s	1575m
19b	1550m	1455-1442s
19a	1490vs	1490s

*vs, muy fuerte; s, fuerte; m; intensidad media

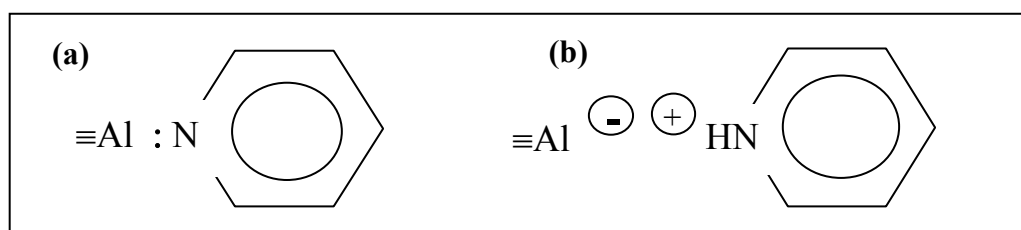


Figura 24. (a) Sitios ácidos Brønsted; (b) Sitios ácidos Lewis.

Por otra parte, estas bandas formadas permiten hallar la cantidad de moléculas de piridina adsorbidas en los sitios ácidos Brönsted y Lewis, ya que se presume que cada molécula de piridina se adsorbe en un sitio ácido, por lo tanto la cantidad de moléculas de piridinas adsorbidas en sitios ácidos por gramo del sólido estudiado, es equivalente a la concentración de sitios ácidos presentes en la superficie del sólido, la cual se puede determinar a partir de la Ley de Beer-Lambert [44].

$$A = L x C \int \epsilon . d\sigma \quad (7)$$

El coeficiente de extinción molar integrado (CEMI), es calculado suponiendo que no depende de la fuerza de los sitios ácidos ni del catalizador, se puede definir de la siguiente forma:

$$CEMI = \int (\epsilon . d\sigma) \quad (8)$$

Por último, a partir de la desorción de la piridina se puede determinar la distribución de fuerza ácida, tomando en cuenta la cantidad de sitios ácidos que hay en un intervalo de temperatura.

3.3.5 Caracterización físico-química del MM-1

Luego, de presentar las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo se muestra la caracterización físico-química del soporte mesoporoso silíceo MM-1.

3.3.5.1 Concentración de hidroxilos en la superficie del MM-1

Una caracterización de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si [45] nos indica que la concentración de hidroxilos superficial es de 5 OH/Nm², muy similar a la de una

silica-gel. Por otra parte, la misma caracterización da un espesor de pared para el MM-1 alrededor de 2,5 nm, la cual es mayor que la reportada para un material análogo como el MCM-41 (1 nm) [46].

3.3.5.2 Difracción de Rayos X

En el difractograma de rayos X del MM-1 (ver figura 25) se observa la aparición de un pico a bajo ángulo, el cual representa el arreglo desordenado de los canales y una dispersión difusa a ángulos mayores, proveniente de la pared silícea.

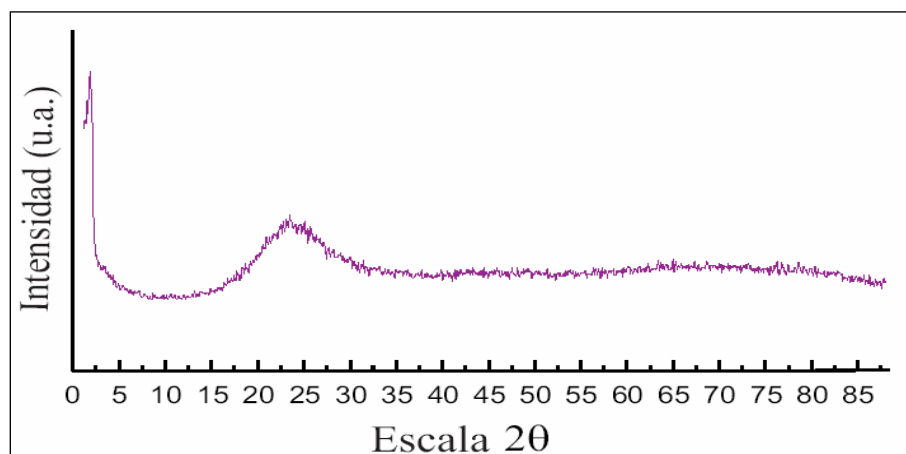


Figura 25. Difractograma de rayos X.

3.3.5.3 Adsorción de Nitrógeno

El MM-1 presenta una combinación de las isotermas: tipo I, correspondiente a materiales microporosos y tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. A altas presiones relativas se observa muy poca histéresis (ver figura 26).

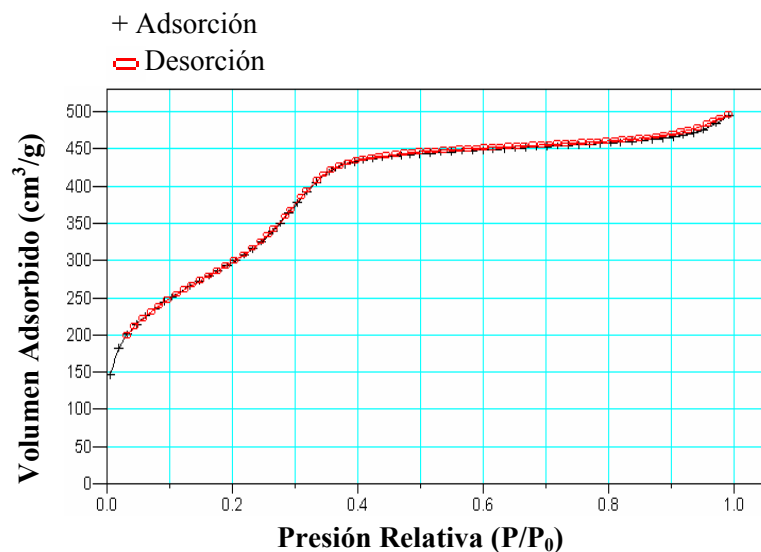


Figura 26. Isotherma de adsorción de nitrógeno del MM-1.

A través de la información suministrada por la isoterma de adsorción de nitrógeno y la aplicación de los modelos de B.E.T y B.J.H (explicados en la sección 3.3.3.4 y 3.3.3.5) se obtiene la estructura porosa del MM-1, la cual posee excelentes propiedades texturales, como una amplia área superficial (500-1000) m²/g, determinada por el modelo de B.E.T. Por otra parte, posee una distribución homogénea de canales mesoporosos que generan una distribución estrecha de poros con diámetros entre 20 Å- 40 Å, lo cual se puede observar en la figura 27, que representa el volumen adsorbido de nitrógeno en función del diámetro de poro. Esta gráfica se obtiene a través del modelo de B.J.H el cual transforma los datos de presión relativa de la isoterma de adsorción en diámetro de poro, utilizando para ello la ecuación de Kelvin.

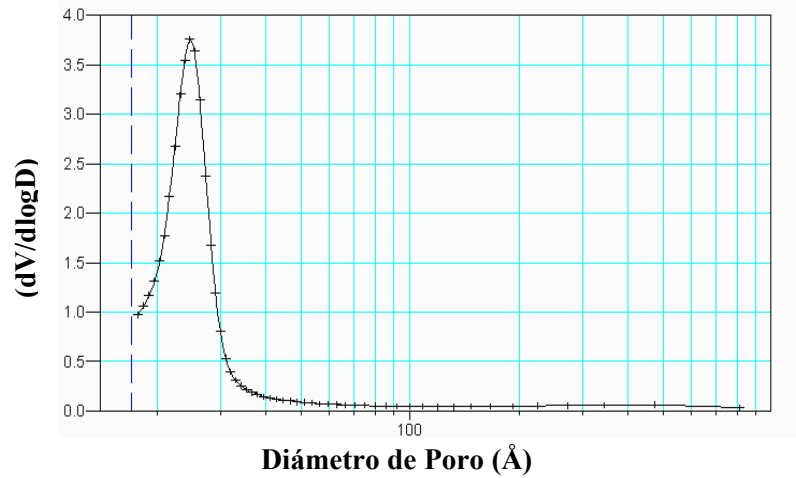


Figura 27. Distribución de poros del MM-1 por el modelo de B.E.T.

Sin embargo, como se mencionó en la sección 3.3.3.5 la aparición de traductores sensibles de presión permite determinar la distribución de poros en el rango completo de porosidad (microporos + mesoporos) como se evidencia en la figura 28, la cual representa el volumen de poro acumulativo en función del diámetro de poro utilizando el modelo de D.F.T, allí se ilustra que efectivamente por debajo de los 20 Å existe una microporosidad sobre la superficie de la pared del material y por encima de este valor se encuentra la región mesoporosa del mismo.

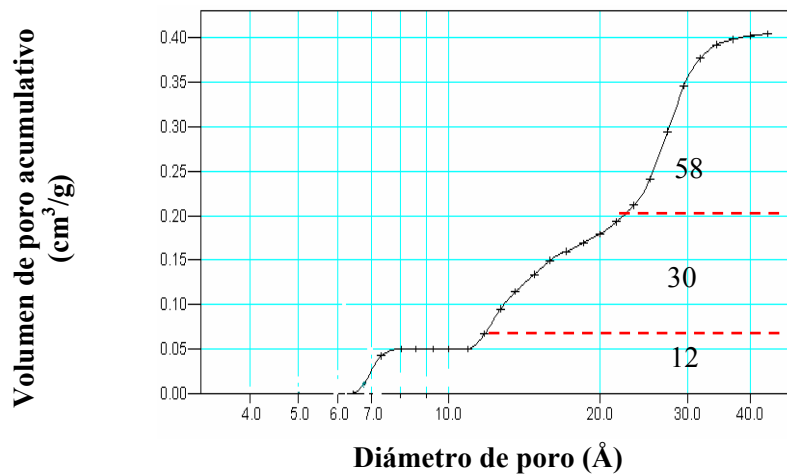


Figura 28. Distribución de poros del MM-1 por el modelo de D.F.T.

3.4 Aplicaciones de los sólidos mesoporosos

3.4.1 Aplicaciones Catalíticas

Las propiedades físicas de los materiales MCM-41 han hecho que el mismo sea altamente demandado para aplicaciones catalíticas. La elevada área superficial de estos materiales conduce a una alta actividad catalítica. Su mayor diámetro de poros (en relación con las zeolitas) les permite la fijación de complejos de gran actividad, reduce la restricción difusional de los reactivos, y facilita que se lleven a cabo reacciones que involucran moléculas voluminosas. A pesar de la unidimensionalidad de sus canales de poro, el MCM-41 ha sido el foco principal de estudios catalíticos (más que otras estructuras catalíticas como M41S), debido a su fácil preparación.

Desde entonces, se han establecido una gran variedad de aplicaciones, y su campo aun se expande rápidamente. Aunque se han llevado a cabo extensos esfuerzos de investigación para explorar las aplicaciones catalíticas de materiales MCM-41 modificados, su uso industrial ha sido hasta ahora limitado. Solo con el tiempo y con los trabajos de investigación se descubrirán sus aplicaciones y estos se convertirán en sistemas realizables.

Los materiales basados en Al-MCM-41 han sido probados en numerosos procesos de refinación de petróleo. Sin embargo, solo se mencionan algunas de las aplicaciones referentes a la oligomerización de olefinas, dado que este es el proceso de interés en el trabajo. Investigaciones reportadas en la literatura abierta incluyen pruebas de oligomerización de propeno, 1-hexeno e isobutileno, hidrocraqueo e hidroisomerización de n-hexadecano. El MCM-41 presenta alta selectividad hacia isobutano e isopentanos [47].

Bhore, N y colaboradores [48] encontraron que el Ni soportado sobre HMCM-41 tiene una alta actividad en la oligomerización de propeno y una selectividad mejorada hacia trímeros y tetrameros.

Pelrine, B y colaboradores [49] en su patente indicaron que se obtuvo una buena actividad catalítica de MCM-41 impregnado con Cr, para producir bases lubricantes a partir de la oligomerización de olefinas.

A continuación se sintetizan las potenciales aplicaciones catalíticas del MCM-41:

- Proceso de oligomerización catalítica.
- Reacciones de oxidación.
- Reacciones ácido-catalíticas.
- Reacciones de hidroxilación.
- Reacciones de polimerización.
- Proceso catalítico para producir bajos destilados aromáticos.
- Proceso de conversión de hidrocarburos empleando un material poroso.
- Producción de lubricantes de alto índice de viscosidad.
- Producción de lubricantes por hidrocraqueo y hidroisomerización.
- Proceso de isomerización de parafinas.
- Alquilación de isoparafinas y olefinas.
- Proceso de alquilación de aromáticos.

La variedad de aplicaciones que posee el MCM-41 permiten ver al MM-1 como un material interesante para ser explorado en el campo catalítico, ya que también es un material mesoporoso con una amplia área superficial.

3.5 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes

Los alquenos u olefinas son hidrocarburos insaturados caracterizados por tener por lo menos un par de átomos de carbono sp^2 unidos por medio de un enlace σ y otro π , por lo que cada uno de estos carbonos sólo está unido a otros tres átomos. Existen diversos métodos para la preparación de alquenos; uno de estos procedimientos consiste en deshidratar o eliminar agua de una molécula de alcohol saturado (*Deshidratación de alcoholes*). Esta reacción necesita de un catalizador ácido para protonar el grupo hidroxilo del alcohol y convertirlo en un buen grupo saliente.

En la deshidratación de alcoholes son dos las reacciones que compiten: la deshidratación unimolecular a través de la eliminación para dar un alqueno y deshidratación bimolecular por medio de una sustitución para dar éter (ver figura 29). El alcohol debe tener un grupo alquilo primario no impedido, y la temperatura debe ser baja para que la reacción produzca principalmente el éter. Si el alcohol está impedido o la temperatura es muy alta, el equilibrio entre la sustitución y la eliminación se desplaza en favor de la eliminación y se forma poco éter [50].

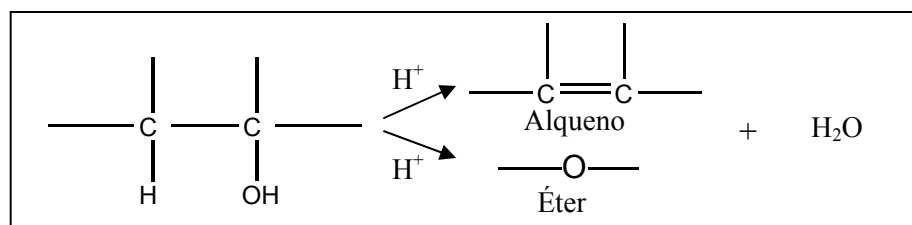


Figura 29. Reacción general de la deshidratación de alcoholes.

3.5.1 Mecanismo de la deshidratación de alcoholes

La deshidratación catalítica se puede llevar a cabo en base a los siguientes mecanismos [51,52] (ver figura 30) donde A y B representan los centros ácidos y

básicos respectivamente. En aras de la simplicidad se usa como ejemplo el alcohol etílico.

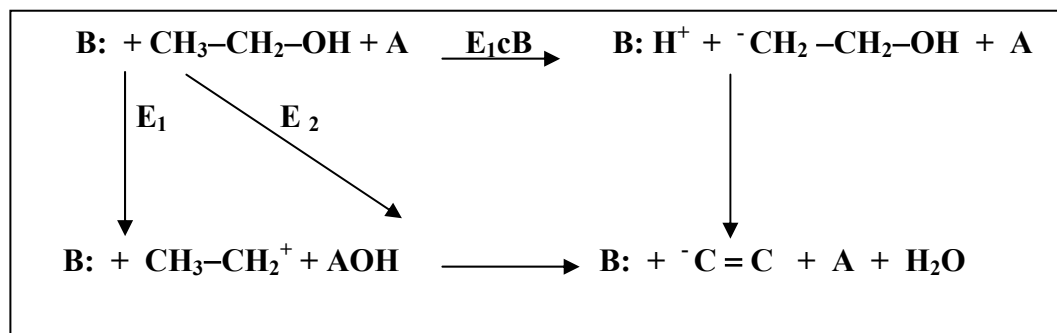


Figura 30. Mecanismos de la deshidratación de alcoholes.

➤ **Mecanismo E₁cB:** El primer paso de la deshidratación es la formación de un carbanión, lo que significa que se pierde o se rompe el enlace C–H en el primer paso. Este mecanismo ocurre con catalizadores altamente básicos tales como La₂O₃, ThO₃ y óxidos alcalinos de la tierra raras.

➤ **Mecanismo E₁:** El paso para la deshidratación es la formación de un carbocatión a partir de la abstracción de un grupo OH. Este mecanismo se presenta con catalizadores ácidos tales como aluminosilicatos. Los centros ácidos pueden ser del tipo Brønsted o tipo Lewis.

➤ **Mecanismo E₂:** La eliminación de un protón y de un grupo hidroxilo de los alcoholes se lleva a cabo sin la formación de compuestos iónicos intermedios. La alúmina es el óxido típico de este mecanismo.

A pesar de que los tres mecanismos pueden ser empleados en la deshidratación de alcoholes, esta reacción ocurre generalmente a través del mecanismo E₁ el cual se puede sintetizar en los siguientes pasos:

- (I) El alcohol se une con un protón para formar un alcohol protonado ROH_2^+ .
- (II) Luego este alcohol protonado se disocia en agua y un carbocatión.
- (III) Por último ocurre una expulsión rápida de un hidrógeno del carbocatión para formar un alqueno.

De esta forma el doble enlace se forma en dos etapas, perdiéndose $-\text{OH}$ (en forma de agua) mediante el paso (II), $-\text{H}$ en el paso (III).

En la figura 31 se pueden observar los pasos básicos en la deshidratación de alcoholes, a través del mecanismo E_1 , ya que este corresponde al esquema esencial para llevar a cabo esta reacción. Se ejemplifica con el 3-metil-2-butanol pues es uno de los alcoholes a estudiar.

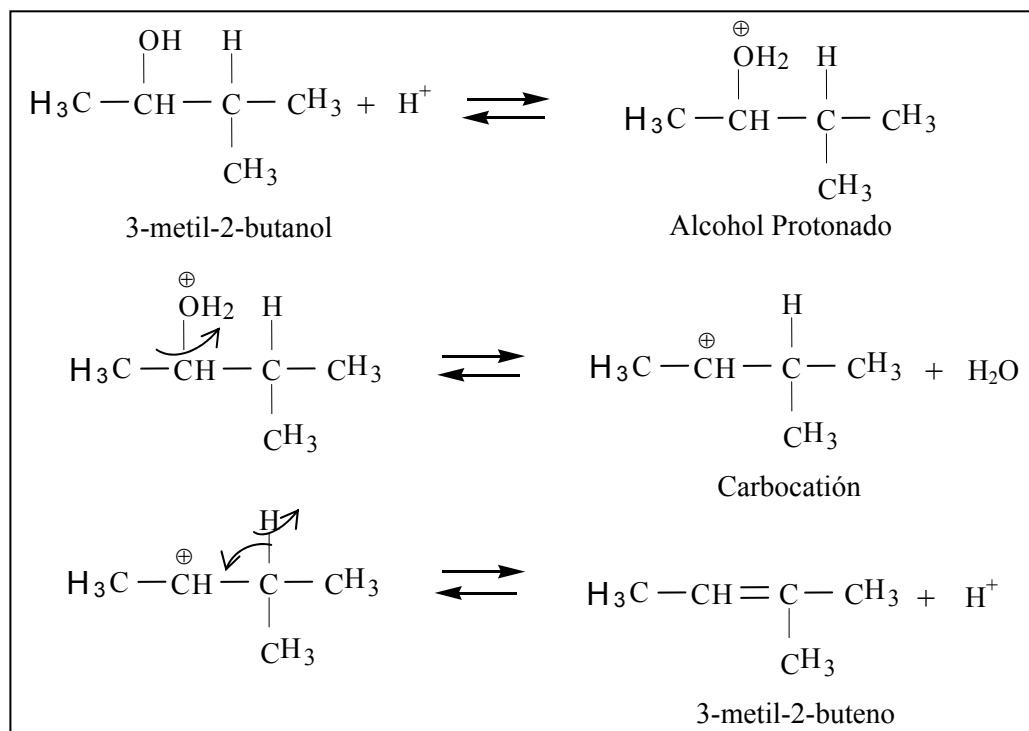


Figura 31. Pasos en el mecanismo de deshidratación del 3-metil-2-butanol.

3.5.2 Reactividad

La facilidad de deshidratación de los alcoholes sigue el orden $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, uno de los factores que controla esta reacción es la formación del carbocatión; un alcohol se deshidrata más fácilmente que otro, básicamente porque genera el ión con mayor facilidad. Es decir la velocidad de deshidratación depende principalmente de la velocidad de formación del carbocatión, la que depende a su vez, de la estabilidad de éste.

3.5.3 Orientación

La expulsión de un ión hidrógeno ocurre de modo tal que se favorece la formación del alqueno más estable (producto principal). Se puede estimar la estabilidad relativa de un alqueno con base en el número de grupos alquilo unidos a los carbonos del doble enlace.

3.5.4 Transposición

El doble enlace de los alquenos obtenidos a partir de la deshidratación de alcoholes muy a menudo aparece en lugares inesperados; a veces, incluso cambia el esqueleto carbonado, por ello un carbocatión puede transponerse por medio de un desplazamiento 1,2 de un hidrógeno o grupo alquilo, para formar un ión más estable.

La deshidratación de alcoholes pentílicos juega un papel muy importante en este trabajo, ya que permitió evaluar la potencialidad de los alumino-silicatos para la producción de oligomerizados de olefinas $C_5^=$.

Por ello es importante destacar que la producción de oligómeros, a partir de la deshidratación de alcoholes, utilizando materiales mesoestructurados no ha sido

explorada. Una aproximación a este tipo de transformación la encontramos en la reacción de deshidratación de isopropanol sobre soportes catalíticos convencionales (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3), la cual constituye una prueba modelo para caracterizar la acidez superficial de estos materiales [53]. Esta catálisis se intentó sobre el tamiz mesoporoso MM-1 [54], y se encontró una relación entre la distribución de los ambientes de coordinación de aluminio y la selectividad hacia el dímero olefínico C_6 o hacia la formación de oligómeros superiores. Luego a través de las reacciones de deshidratación de alcoholes es posible tener inferencias sobre la reactividad de la superficie hacia la catálisis de oligomerización de olefinas.

El esquema de la figura 32 muestra como ejemplo la conversión del alcohol izo propílico; esta reacción puede generar dos tipos de productos en forma paralela, la formación de éter diisopropílico y las olefinas; se ha encontrado que en la medida que aumenta la fuerza ácida del catalizador la reacción se desplaza hacia la formación de propeno y oligómeros de propeno, este mecanismo da una idea más clara de la transformación de alcoholes hacia oligómeros de acuerdo a la fuerza ácida impartida por el catalizador.

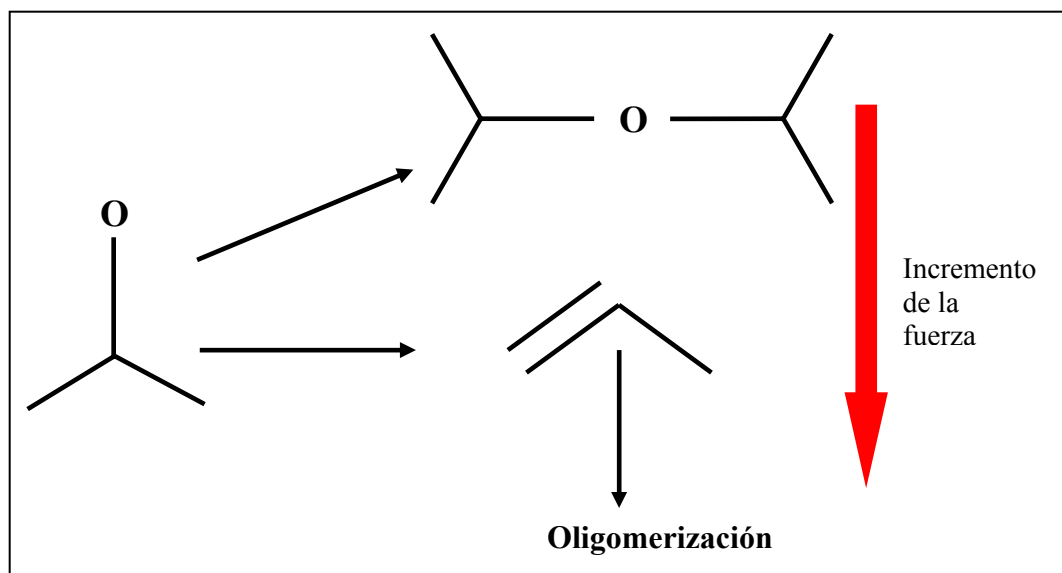


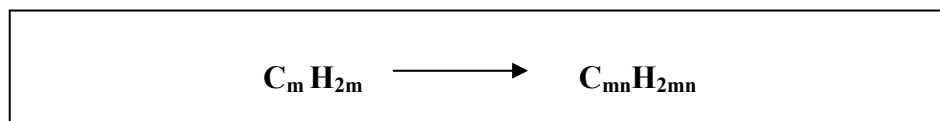
Figura 32. Esquema de conversión del isopropanol.

3.6 Oligomerización vía catálisis ácida

La oligomerización es una reacción de catálisis ácida, donde se unen dos o más moléculas pequeñas para generar otras de mayor tamaño, partiendo de un monómero. Hablamos de homo-oligomerización, si las moléculas son idénticas entre sí y de hetero-oligomerización si éstas son distintas.

En la oligomerización de olefinas son usados tres clases de catalizadores: catiónico, aniónico y radicales libres. Los dos primeros son usualmente utilizados como catalizadores heterogéneos y el último como catalizador homogéneo [55]. Las dos primeras clases de catalizadores heterogéneos son sólidos ácidos, conformados por dos fases por lo menos, la primera llamada “el soporte”, que consta, por lo general, de un sólido relativamente inerte (como por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina), y por otra fase, la llamada “fase activa”, la cual está conformada por ciertos metales activos bien dispersos sobre la primera. Esta segunda fase es la responsable de la actividad del catalizador [30]. El catalizador homogéneo esta formado por una sola fase.

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 **n** define el número de monómeros que reaccionan para formar dímeros, trímeros u oligómeros superiores.

Dado que esta reacción es de catálisis ácida, se describe en cuatro etapas:

(I) La adición de un protón a la olefina para formar el carbocation (siendo el preferido el terciario). Luego el doble enlace C-C es una fuente excelente de electrones, por lo que el carbocatión puede ir hacia él en busca de electrones.

(II) La adición del catión de la olefina con la misma olefina; la orientación de esta nuevamente, es tal que resulta el catión terciario más estable. Con este paso se logra la unión de dos unidades de la olefina. Luego esta molécula se puede adicionar a otra molécula de la olefina, generando una unidad más grande y así sucesivamente.

(III) Por último el ión carbonio sufre una pérdida de un ión hidrógeno, donde el protón puede perderse de uno de los dos lados de la carga positiva. En la figura 33 se puede observar la dimerización del isobutileno.

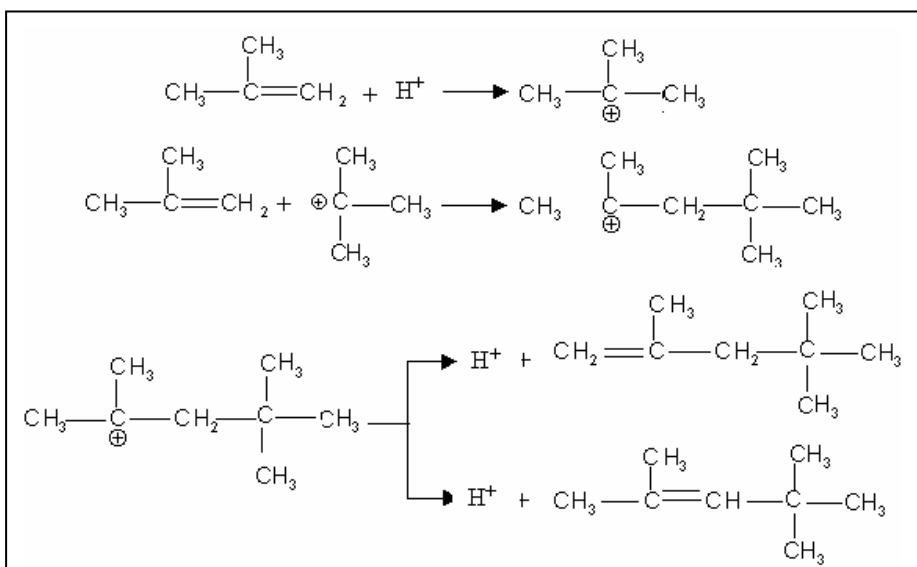
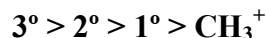


Figura 33. Pasos en la reacción de oligomerización.

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



Luego de haber explicado los pasos necesarios para la formación de la reacción de oligomerización, es importante resaltar los monómeros comúnmente empleados para este mecanismo: etileno, propileno, 1-hexeno, 1-buteno e isobutileno. En este caso en particular se utilizaron pentenos ramificados, originados a partir de la deshidratación del 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol.

3.6.1 Tecnologías de oligomerización. Tipos de catalizadores

En términos generales, en el presente trabajo se planteó examinar la formación de compuestos pesados, por ello se consideró necesario realizar una búsqueda en la literatura abierta y de patentes sobre las investigaciones referentes a la oligomerización de olefinas en materiales mesoporosos dado, que es el objeto de estudio.

En cuanto a la literatura abierta se presentan los siguientes trabajos: La oligomerización de olefinas se ha intentado con toda una gama de materiales que van desde soportes amorfos convencionales (sílices, alúminas, sílice-alúmina) [56,57] a tamices moleculares de red periódica, con una variada composición elemental de red y estructura de canal [8,58,59,60]. En esta última línea, la investigación en oligomerización de olefinas ha estado circunscrita en tamices microporosos.

La oligomerización de buteno a 423 °K y 15 atm-20 atm ha sido investigada sobre una serie de zeolitas, sílice-alúmina amorfa y un aluminio-silicato mesoporoso conteniendo (MTS), esto fue enfocado por Chiche B y colaboradores [5] mediante un estudio comparativo entre los diferentes catalizadores. Los mismos encontraron que el catalizador tipo MTS convierte el buteno selectivamente en una mezcla de dímeros ramificados, a las condiciones de operación antes mencionadas. El catalizador

muestra una buena estabilidad con el tiempo. Sin embargo, bajo las mismas condiciones, los sólidos microporosos son casi totalmente inactivos debido al taponamiento de los poros; la sílice-alúmina convencional también se desactiva por la acumulación de residuos que cubren los sitios ácidos. La fuerza moderada y la baja densidad de sitios ácidos en la superficie del catalizador MST son probablemente los principales factores responsables para observar el comportamiento catalítico. La naturaleza química de los residuos adsorbidos por el sólido MTS (el cual contiene gran cantidad de ramificados) y la cadena de hidrocarburos alifáticos también podrían explicar la formación de algunos de los dímeros de octenos.

Recientemente, se ha desarrollado un proceso para la oligomerización de olefinas a gasolina y diesel, catalizada por una nueva sílice-alúmina amorfa mesoporosa [3], la cual posee una notable actividad catalítica en oligomerización de olefinas livianas en comparación con otros catalizadores ácidos, produciendo principalmente gran cantidad de oligómeros ramificados, debido a su peculiar distribución de poros.

Bellussi, G. S y colaboradores [3] estudiaron la cinética de la oligomerización del propileno sobre una sílice-alúmina mesoporosa, variando las condiciones de operación entre 100°C-200°C y 20 atm-40 atm, indicando que este sólido presenta excelente actividad catalítica en dicha reacción y que la conversión de propileno incrementa con la temperatura y el incremento de la presión total.

Shephard F. y colaboradores [61] también estudiaron la oligomerización de propileno sobre sílice-alúmina, a 58°C, 100°C, 150°C y 200°C. Con este trabajo se pretendía generar un esquema del proceso de oligomerización tomando como herramienta al propileno. En el mismo se realizó un envenenamiento selectivo de los sitios Brønsted con tetralin (buen soporte y donador) y de los sitios Lewis con perileno. Encontraron que a las olefinas de alto peso molecular les cuesta desorberse,

y por ende reaccionan más rápido, lo cual va en pro de desactivar el catalizador por la deposición de coke.

Catani, R y colaboradores [62] trabajaron en la oligomerización de olefinas sobre un material mesoporoso MCM-41 para la síntesis de combustibles limpios. En este trabajo se observó una buena actividad catalítica con las olefinas $C_4^=$ y $C_5^=$, mientras que con el etileno obtuvieron muy poca conversión. Además, indican que la actividad incrementa con la presión, temperatura y el tiempo de contacto, mientras que una alta relación Si/Al genera un efecto negativo tanto en la actividad como en la estabilidad. Ellos trabajaron con tres relaciones de Si/Al (10, 20, 70). La pruebas catalíticas fue llevado a cabo utilizando como catalizador el MCM-41 con una relación Si/Al = 10, una presión de 50 ata, variando la temperatura entre 140AC y 160AC, y la velocidad espacial entre $10,6 \text{ h}^{-1}$ y $5,6 \text{ h}^{-1}$. Entre los principales resultados se observa que el rendimiento catalítico mejora con un incremento en la temperatura y un descenso en la velocidad espacial, es decir, para estas condiciones encontraron una mayor conversión de C_4 y una mayor selectividad hacia diesel. También revelan que la acidez total incrementa con una menor relación Si/Al (10).

En la tabla 3 se presenta un resumen de los diversos estudios que se han realizado en patentes sobre la oligomerización de olefinas.

Tabla 3. Resumen de las tecnologías de catalizadores mesoporosos de oligomerización reportadas en patentes.

PATENTES	CATALIZADOR/ CONDICIONES DE SU USO
<p>US: 6 204 424, 2001. Yadav; et al, Secretary, Department of science and Technology, Government of India [63].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El objeto de la presente invención es preparar un catalizador heterogéneo que posea una alta área específica, una alta acidez y mesoporosidad con el fin de ser empleado en reacciones catalíticas ácidas tales como la oligomerización. ▪ El material mesoporoso empleado posee un diámetro de poro (25 Å-35 Å), un área comprendida entre (200 m²/g -500 m²/g) y un volumen de poro entre (0,1 m³/g - 0,3 m³/g). ▪ Emplean un proceso de oligomerización de alfa-olefinas 1-octeno, 1-dodeceno y 1-deceno. ▪ El catalizador empleado consiste básicamente de un metal tal como: zirconio, titanio y aluminio soportado sobre sílice. ▪ Condiciones: Temperatura entre 120°C - 220°C. Ejemplos a 190°C. El proceso de oligomerización en este estudio es controlado hacia la formación de dímeros.
<p>US: 5 608 133, 1997. Chang; C.D, et al, Mobil Oil Corporation [64].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un proceso para la oligomerización de C₃⁼- C₅⁼, para producir gasolina, diesel y bases lubricantes. ▪ Emplean un óxido metálico del grupo IVB modificado con un metal del grupo VIB. En preferencia W soportado sobre ZrO₂. ▪ Hace mención que esta composición activa puede dispersarse en un material mesoporoso de la familia M41S (MCM-41). No se dan ejemplos de esto. ▪ Condiciones: Temperatura 25°C- 400°C. Ejemplos a 160°C y 232°C. Los productos obtenidos fueron C₅⁺.

Tabla 3 (Cont.)

PATENTES	CATALIZADOR/ CONDICIONES DE SU USO
<p>US: 5 451 704, 1995. Ho; S, et al, Mobil Oil Corporation [65].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un proceso de oligomerización de alfa-olefinas $C_2^=$- $C_{20}^=$ para producir bases lubricantes. Fase activa: Un halogenuro monometálico seleccionado del grupo IIB, IIA, IIIB, IVB, VB. En preferencia un halogenuro de Al. ▪ Emplean cromo soportado sobre Óxidos inorgánicos de Sílice, Sílice-Alúmina, Silicatos, Silico-aluminofosfatos, Óxido de: Titanio, Vanadio y de Tierras Raras. En preferencia Sílice. ▪ Hacen mención al MCM-41 como soporte pero no se dan ejemplos.
<p>US: 5 342 814, 1994. Paretello, et al, Eniricerche S.p.A; Euron S.p.A; Snamprogetti [66].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Preparación de un catalizador para ser empleado particularmente en reacciones de catálisis ácidas tales como la oligomerización de olefinas livianas. ▪ Emplean un proceso de oligomerización de $C_3^=$, para producir combustibles y gasolinas. ▪ Emplean una sílice-alúmina amorfa, con una relación molar SiO₂/Al₂O de (30/500), con una área de (500 m²/g -1000 m²/g), un diámetro de poro de 30 Å y un volumen de poro entre (0,3 al/g.-0,6 al/g.) ▪ Condiciones: Temperatura oligomerización de propileno 100°C-250°C.

Tabla 3 (Cont.)

PATENTES	CATALIZADOR/ CONDICIONES DE SU USO
<p>US: 5 260 501, 1993. Bhore; N et al, Mobil Oil Corporation [48].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un proceso para la oligomerización catalítica de olefinas tales como propeno, hexenos, 1-deceno. ▪ Emplean un material mesoporoso preferiblemente MCM-41 perteneciente a la familia M41S, con una distribución uniforme de poros entre (20 Å-100 Å). ▪ Condiciones: Temperatura (40 °C -100 °C) Presión (0,99 atm-128 atm). Ejemplo de oligomerización de propileno a 112°C sobre MCM-41, este último comparado a otros catalizadores en este estudio presentó una alta actividad y selectividad hacia trimeros (C₉⁻) y tetrameros (C₁₂⁻).
<p>US: 5 260 501, 1982. Bhore; N et al, Mobil Oil Corporation [67].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un proceso para la oligomerización de olefinas c₄⁼ (isobuteno, n-buteno). ▪ Emplean como catalizador preferiblemente una sílice-alúmina con un diámetro de poro entre (2 nm -5 nm). ▪ Condiciones: Temperatura 100°C-180°C, Presión (0,24 atm- 0,59 atm) y una velocidad espacial entre (0,5 h⁻¹-5 h⁻¹). <p>Ejemplo de oligomerización de olefinas c₄⁼, bajo las siguientes condiciones de operación: 2 h⁻¹, 150°C y 40 atm. Los productos obtenidos en este proceso fueron C₈⁼, C₁₂⁼ y C₁₂⁺, los cuales pasan posteriormente a un proceso de hidrogenación para la obtención de parafinas y el isobuteno, isobutano, butanos y butenos obtenidos pasan a un proceso de alquilación.</p>

Tabla 3 (Cont.)

PATENTES	CATALIZADOR/ CONDICIONES DE SU USO
<p>US: 5 498 811, 1996. Peratello; S, et al, Eniricerche S.p.A., Enichem Synthesis S.p.a [68].</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Un proceso para la oligomerización de olefinas $C_4^=$, para producir gasolinas, jet fuel y gasoil. ▪ El objeto de este trabajo fue generar un material que evitara la formación de compuestos indeseables en el proceso (aromáticos, principalmente benceno) como se observó en trabajos previos con zeolitas ZSM-5 [51], originando problemas de desactivación en el catalizador y por ende poca conversión. ▪ Emplean un material meso poroso el cual esta compuesto principalmente de sílice-alúmina con una relación molar SiO_2/Al_2O_3 de (30/500), con un área de (500 m^2/g -1000 m^2/g) y con un diámetro de poro (1 NM -3 NM). ▪ Condiciones: Temperatura 50°C-300°C, Presión (10 ata – 70 ata) y velocidad espacial (0.2 h⁻¹- 4 h⁻¹). Ejemplos de oligomerización de butenos entre 130°C–200°C, (15 atm y 30 atm) y una velocidad espacial de 2 h⁻¹ En estos ejemplos se observa que la conversión de butenos hacia gasolinas y jet fuel aumenta al incrementarse la temperatura y la presión.

A raíz de los diferentes catalizadores empleados para el proceso de oligomerización, se puede observar como poco a poco a través de los años se han remplazando a los materiales microporosos por materiales que poseen un mayor tamaño de poros y una mayor superficie específica (sólidos mesoporosos), por ello en este trabajo se exploró la oligomerización de olefinas, utilizando como catalizador un tamiz mesoporoso novedoso con estructura tipo MM-1.

CAPITULO III

4. MATERIALES Y EQUIPOS

En esta sección se presenta una descripción de los materiales, reactivos y equipos más importantes que se utilizaron para llevar a cabo el trabajo experimental:

4.1 Materiales y Reactivos

A continuación se presentan los reactivos utilizados en la etapa de preparación de los aluminosilicatos mesoporosos estudiados y de la sílice-alúmina amorfa.

4.1.1 Reactivos

✦ *Reactivos utilizados en la preparación de los sólidos estudiados*

En primer lugar se muestran las especificaciones de la fuente de aluminio (nitrato de aluminio) utilizada en el método de impregnación por humedad incipiente en los aluminosilicatos mesoporosos.

✦ *Nitrato de aluminio nohidratado provisto por MERCK*

- *Especificaciones:*

Peso molecular 375,13 (gr/mol)

- *Límite máximo de impurezas:*

Cloruro (Cl) 0,001%

Sulfato (SO₄) 0,005%

Metales pesados (Pb) 0,001%

Amonio (NH₄) 0,02%

Hierro (Fe) 0,002%

Potasio (K) 0,002%

Sodio (Na) 0,005%



Luego, se especifican los reactivos empleados en la síntesis de la sílice-alúmina amorfa por coprecipitación.

➤ *Aluminato de sodio técnico provisto por LAPINE*

- *Composición:*

49,1% p Al_2O_3

27,2% p Na_2O

23,7% p H_2O



➤ *Silicato de sodio provisto por GLASSVEN C.A*

- *Composición:*

49,1% p Al_2O_3

28,8% p SiO_2

8,9% p Na_2O

62,3% p H_2O

➤ *Ácido nítrico 65% provisto por Industrias Químicas ERBA C.A*

- *Especificaciones:*

Pureza mínima 65%

Peso molecular: 63,013 (gr/mol)

Densidad (20°C) 1,4 gr/cm³

- *Límite máximo de impurezas:*

Residuos no volátil 0,05%

Cloruro (Cl) 0,001%

Sulfato (SO_4) 0,01%

Metales pesados Pb 0,001%

Hierro (Fe) 0,005%

Arsénico (As) 0,0001%



✦ *Reactivos utilizados en las pruebas catalíticas*

Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela. Para el desarrollo de este estudio se utilizaron los siguientes reactivos y materiales.

✦ *3-metil-1-butanol (3m1b) provisto por ALDRICH*

- Especificaciones:

Pureza: 98%

Peso molecular: 88,15 (gr/mol)

Densidad: 0,809 (gr/cm³)

Punto de Ebullición: 130°

✦ *3-metil-2-butanol (3m2b) provisto por ALDRICH*

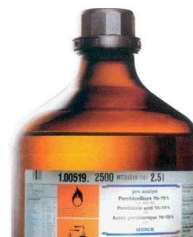
- Especificaciones:

Pureza: 98%

Peso molecular: 88,15 (gr/mol)

Densidad: 0,818 (gr/cm³)

Punto de Ebullición: 112°



✦ *1-penteno provisto por ALDRICH*

- Especificaciones:

Pureza: 95%

Peso molecular: 70,14 (gr/mol)

Densidad: 0,640 (gr/cm³)

Pto. Ebullición: 29,9°

➔ Éter dimetílico del dietilenglicol (Diglima) provisto por MERCK

- *Especificaciones:*

Pureza: > 99%

Peso molecular: 134,18 (gr/mol)

Densidad: 0,937 g/cm³

Punto de ebullición: 162°

4.1.2 Materiales

Los gases usados para el cromatógrafo fueron provistos por PRAXAIR y entre ellos se tienen:

➔ Un cilindro de aire sintético de 6m³ de capacidad.

- *Composición:*

Oxígeno 19%-21%, Nitrógeno Balance

➔ Un cilindro de hidrógeno para FID 4,8 de 6m³ de capacidad.

➔ Un cilindro de nitrógeno 4,5 de 6m³ de capacidad.



4.2 Equipos

4.2.1 Equipos utilizados en la caracterización fisico-química

Para la ejecución de las técnicas de caracterización se utilizaron los siguientes equipos.

➔ *Fluorescencia de rayos X*

El análisis químico de los sólidos estudiados se realizó por Fluorescencia de Rayos X (FXR), utilizando un espectrómetro marca Philips modelo PW 1400.

Equipado con un ordenador Philips dotado de un software, para el análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en las muestras estudiadas.

✦ *Difracción de Rayos X*

Los patrones de DRX se obtuvieron en un difractómetro Bruker Analytical X-Ray System (AXS), con fuente de radiación de $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1,540600 \text{ \AA}$), paso angular de $0,1^\circ$, tiempo de paso angular de 2,5 seg y temperatura del cuarto de 25°C . Este equipo se encuentra ubicado en el segundo piso del Instituto de Zoología Tropical, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, el cual se ilustra en la figura 34.



Figura 34. Difractómetro de Rayos X.

✦ Adsorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción de nitrógeno fueron medidas a 77K (temperatura del nitrógeno líquido) y un intervalo de presiones relativas de 0,1 a 1, mediante un equipo Digisorb 2600 (Micromeritics Instrument Corporation) (ver figura 35 (a)), el cual se encuentra conectado a un computador que tiene un software con los modelos de B.E.T y B.H.J para determinar las propiedades texturales de los sólidos sintetizados. Previamente las muestras fueron desgasificadas (limpiar la superficie) con nitrógeno a 300°C y 0,01 mmHg alrededor de 3 horas (ver figura 35 (b)).

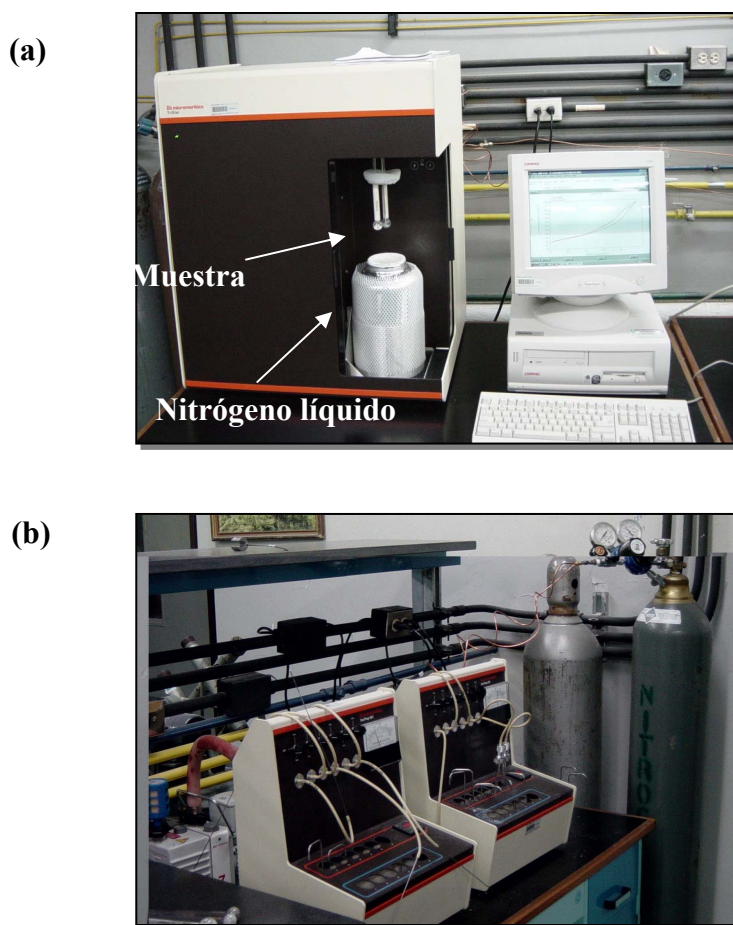


Figura 35. Equipos utilizados en la técnica de adsorción de nitrógeno. (a) Obtención de las propiedades texturales. (b) Desgasificar la superficie.

✦ *Adsorción-desorción de piridina por espectroscopia IR*

La naturaleza de sitios ácidos fue determinada utilizando la piridina como molécula básica. Esta técnica se realizó mediante un FT-IR, Perquin Elmer modelo 1750. Todos los espectros fueron tomados a una resolución de 4cm^{-1} , 50 repeticiones. En un intervalo de $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

4.2.2 Equipo utilizado en las pruebas catalíticas

El equipo utilizado en las experiencias catalíticas consta principalmente de tres unidades básicas:

✦ *Unidad de alimentación*

Está formado por una bomba perfusora modelo 725 Dosimat, a través de la cual se inyectan los reactivos (3-metil-1-butanol, 3-metil-2-butanol y el 1-penteno) al reactor. También consta de una bombona de nitrógeno con su respectivo manómetro, válvulas y un medidor de flujo, instrumentos que permiten fijar el flujo de gas de arrastre (nitrógeno).

✦ *Unidad de reacción*

La unidad de reacción está constituida por un reactor de vidrio con una placa porosa 1 (60 a 80 mesh) empleada para soportar el catalizador. El reactor se coloca en un horno eléctrico de 2 Kw de potencia hecho por FUNDATEC (Fundación para el Desarrollo y Asesoría en Tecnología). La temperatura de reacción se controla por medio de un controlador proporcional integral derivativo (PID) conectado a un termopar que mide la temperatura dentro del horno.

✦ **Unidad de análisis de productos**

Una vez ocurrida la reacción los productos se recolectan en un tubo de ensayo, el cual se sumerge en baño de hielo, colocado a la salida del reactor, para luego ser analizados por cromatografía de gases y espectrometría de masa.

La separación de los productos se realiza mediante la técnica de cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo HP 6890 (ver figura 36), equipado con un inyector donde se introduce la muestra por medio de una inyectora, seguidamente esta pasa a una columna capilar HP-5 5% de silicona 30m x 0,32mm x 0,25 μ m, la cual permite la separación de la misma, ya que retiene solo los materiales afines al material de la misma y deja pasar el resto a un detector de ionización de llama (FID). La separación de los componentes de la muestra no solo se debe al material de la columna sino también a la temperatura del horno y la velocidad del gas portador (N₂). Luego, la fracción de la muestra que pasa al detector se va quemando a través de los gases que utiliza el cromatógrafo (hidrógeno y aire), esto a su vez emite una señal la cual es recibida por el computador y la traduce en el análisis cromatográfico a través del software que posee el mismo.

Condiciones utilizadas en el cromatógrafo de gases:

Temperatura inicial de la columna: 35°C

Temperatura final de la columna: 200°

Temperatura del inyector: 250°C

Temperatura del detector: 250°C

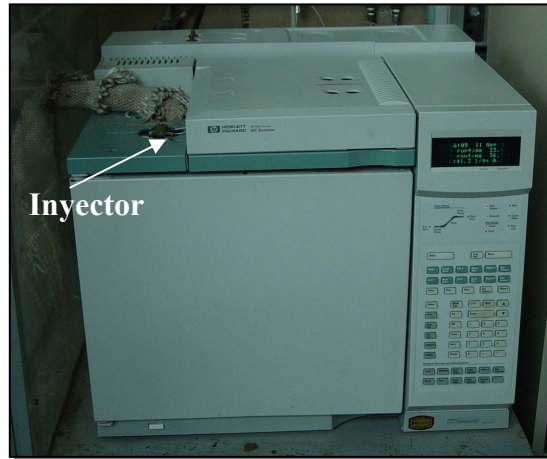


Figura 36. Cromatógrafo de Gases (HP 6890).

En la figura 37 se presenta un arreglo típico del diagrama representativo que se utiliza en el análisis de las muestras. De manera general se observan las dos unidades involucradas para separar y cuantificar los compuestos presentes en la muestra a analizar. En este esquema las dos unidades están acopladas, pero en este trabajo cada análisis se realizó por separado.

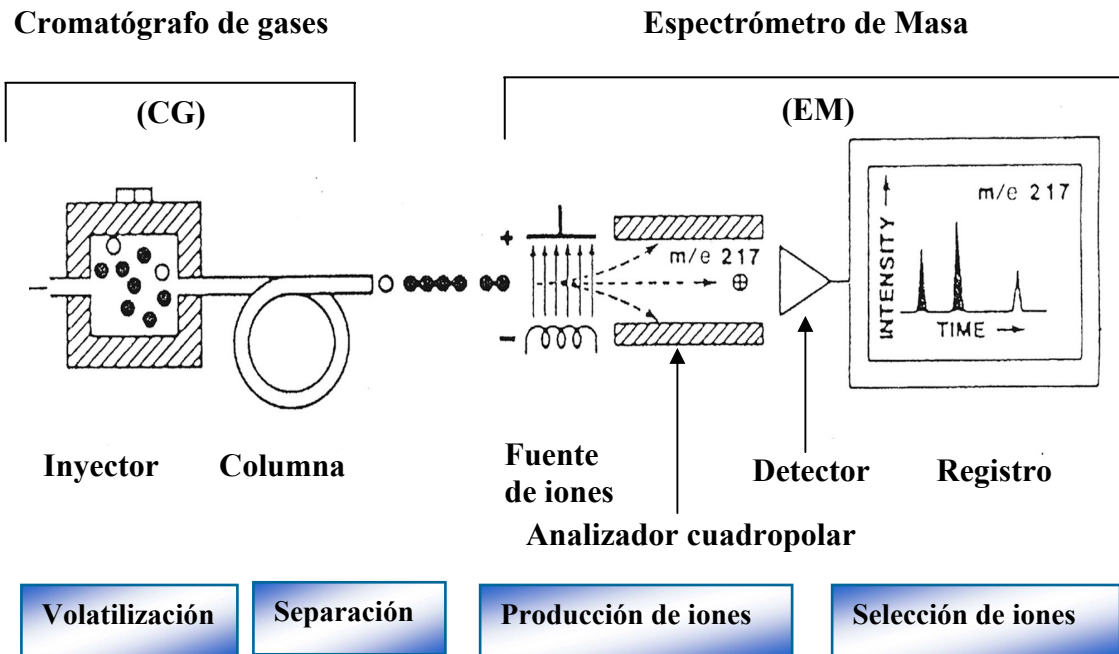
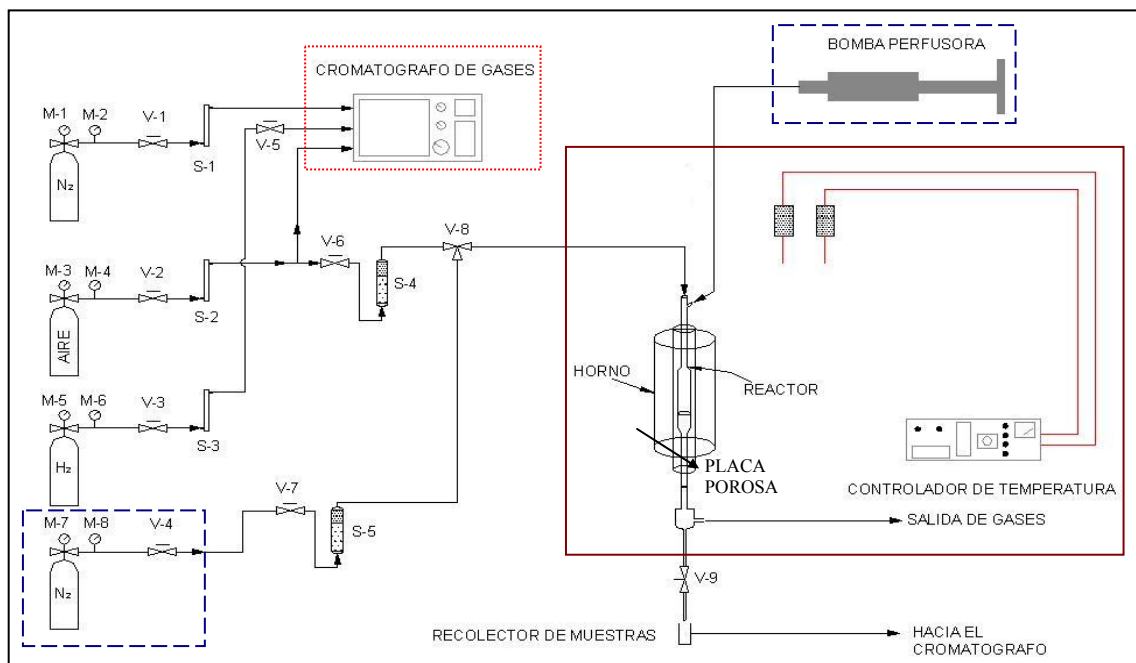


Figura 37. Unidades involucradas en el análisis de las muestras.

En la figura 38 se presenta un diagrama representativo del equipo utilizado en las experiencias catalíticas.



Legenda:

- — Unidad de alimentación
- — Unidad de reacción
- Unidad de análisis

Figura 38. Diagrama del montaje empleado para las pruebas catalíticas.

En la figura 39 se muestra el equipo experimental utilizado para las pruebas de reactividad que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica.



Leyenda:

1. Horno
2. Perfusora
3. Medidor de flujo
4. Controlador PID
5. Cromatógrafo de Gases
6. Computadora

Figura 39. Equipo experimental utilizado en las pruebas catalíticas.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para cumplir con los objetivos planteados se dividió el trabajo experimental en dos etapas:

- Modificación del soporte y caracterización de los catalizadores.
- Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes pentílicos.

5.1 Modificación del soporte y caracterización de los catalizadores.

Esta etapa consiste en el tratamiento del soporte silíceo mesoporoso MM-1 y la incorporación del aluminio sobre la superficie del mismo, la preparación de la sílice alúmina convencional, y la caracterización físico-química de dichos catalizadores.

5.1.1 Modificación del soporte silíceo mesoporoso MM-1

Se prepararon silico-aluminatos mesoporosos de distinta relación molar (Si/Al = 5, 10, 20, 40, 70) a partir de la deposición del aluminio sobre el sustrato silicio, utilizando para ello el método de impregnación por humedad incipiente.

5.1.1.1 Tratamiento del soporte.

El soporte catalítico fue suministrado por PDVSA-INTEVEP, pero se le realizó un tratamiento previo, el cual incluye una fase de lavado y secado, ya que el mismo no cumplió con estas etapas durante su preparación.

➤ Lavado del soporte catalítico.

Previo a la calcinación inicial del soporte mesoporoso MM-1 fue necesario efectuar un lavado con agua desionizada para eliminar los cationes o aniones de las

aguas madres. El lavado se hizo hasta tener en las aguas de lavado un pH alrededor de 7.

✦ ***Secado del soporte catalítico.***

Una vez lavado, el sólido es secado en una estufa programable marca Thermolyne modelo 46100 a 80°C durante 16 horas aproximadamente, con la finalidad de eliminar el exceso de solvente contenido en los poros del mismo.

✦ ***Calcinación del soporte catalítico.***

Para eliminar el surfactante que se encuentra ocluido en los poros del MM-1 (Sílice + H₂O) se utiliza el siguiente protocolo de calcinación:

- ✓ Se calienta hasta 120°C durante una hora empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

- ✓ Se sigue calentando a la misma velocidad hasta alcanzar los 490°C, manteniendo esta temperatura por 4 horas.

- ✓ Se enfría el sólido hasta temperatura ambiente.

Después del proceso de calcinación, el sólido pierde peso generando el área superficial disponible. Las variaciones de temperatura durante la calcinación pueden apreciarse en el esquema de la figura 40.

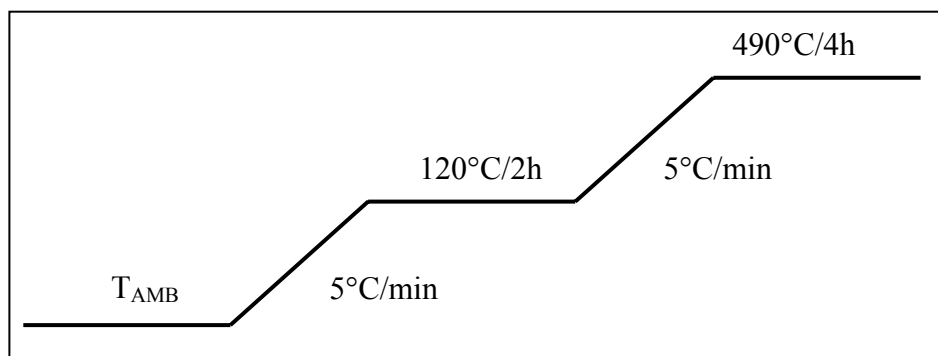


Figura 40. Esquema de la calcinación de sólidos mesoporosos MM-1.

Después de la calcinación se dejó reposando el sólido a temperatura ambiente durante tres horas aproximadamente, para lograr la hidratación del mismo (Equilibrio con la humedad relativa del medio). Luego de alcanzadas estas condiciones se realizó un análisis termogravimétrico TGA (figura 96) con el fin de determinar el porcentaje en sílice pura y por ende la masa en sílice de cada sólido.

5.1.1.2 Impregnación del aluminio sobre el soporte silíceo

En este trabajo se empleó el método de impregnación por humedad incipiente para lograr el anclaje de la fase activa (aluminio) sobre la superficie del MM-1. Para ello, se utilizó la sal de nitrato de aluminio hidratada como fuente de aluminio, ya que la misma posee ciertas ventajas: es soluble, y permite mojar bien la superficie; lo cual genera una tensión superficial baja, con muy pocos residuos al descomponerse. Esto es importante para el proceso de preparación del catalizador, ya que lo que se quiere incorporar es el aluminio. El procedimiento empleado fue el siguiente:

✓ En primer lugar, se humedeció el soporte con una solución acuosa, compuesta por la sal de nitrato de aluminio y la cantidad de agua necesaria para humedecer al mismo.

✓ Para determinar la masa de sal $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ requerida, se fija tanto la relación Si/Al como la masa de sílice (ver apéndice A). Luego, esta masa de sal se disuelve en un volumen de agua calculado de la siguiente manera:

✓ Se calcula la cantidad de MM-1 en base seca, para ello se coloca la muestra inicial en un beacker, se lleva a la estufa a 120°C entre (1– 2) h, y se toma el peso final. Luego, a la muestra en base seca se le agrega agua con un gotero hasta formar una película de líquido, es decir, hasta que este completamente humedecida, y por último se toma de nuevo el peso. De esta manera a través de los parámetros antes calculados (peso en base seca, peso en base húmeda, masa de la muestra inicial y porcentaje de sílice pura) se determina la cantidad de agua necesaria.

✓ Con las cantidades ya conocidas, se prepara la solución impregnante y se agrega el soporte a la misma, luego se mezcla el conjunto (agua + soporte) en un beacker a través de un agitador magnético. Posteriormente esta mezcla se seca entre $(80-90)^\circ\text{C}$ durante toda la noche (16 horas aproximadamente).

✓ Se escogió agregar el sólido sobre la solución impregnante ya que de esta manera, empíricamente, es más fácil lograr que la solución moje al sólido de una manera uniforme, pues en el caso contrario el mayor volumen de sólido frente al volumen de líquido genera una situación de un líquido que difunde en un lecho sólido, y si se considera que el volumen de líquido es comparable al volumen de poros del material y que se trata de un sólido de alta capacidad de adsorción, se corre el riesgo de que la totalidad del volumen de líquido no abarque de manera rápida todo el volumen de sólido, quedando al final regiones del sólido con poca o ninguna cantidad de líquido y por ende una mala distribución del aluminio en el catalizador final.

✦ *Calcinción de los sólidos obtenidos.*

Una vez preparados los catalizadores se sometieron a la segunda fase del proceso de impregnación, que corresponde a la estabilización del agente activo a través de otra etapa de calcinción, la cual se realizó con la finalidad de descomponer el nitrato de aluminio y lograr solo el anclaje del aluminio en el sustrato silíceo MM-1.

Las variaciones de temperatura durante la calcinción pueden apreciarse en el esquema de la figura 41.

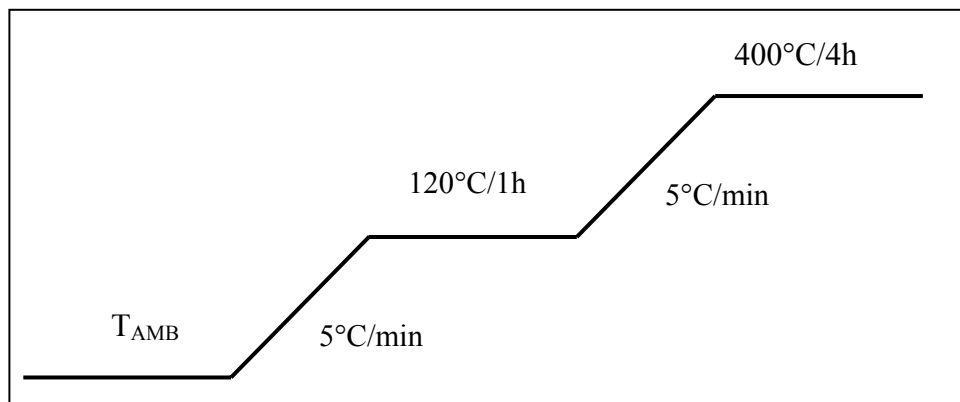


Figura 41. Esquema de la calcinción de los sólidos obtenidos Al-MM-1.

5.1.2 Síntesis de la sílice-alúmina convencional

La cantidad de silicato de sodio y aluminato de sodio utilizados en esta síntesis, fueron calculados en el apéndice A, para obtener una sílice-alúmina de relación molar $\text{Si}/\text{Al} = 20$.

Primero se colocaron 17,36 gramos de silicato de sodio en un beacker y se le agregó el doble de su volumen en agua, manteniendo la solución en agitación magnética. Posteriormente, se preparó una solución de aluminato de sodio, para ello se colocaron 0,43gr de aluminato de sodio en un beacker y se le fue agregando agua

hasta obtener una solución completamente homogénea, manteniendo dicha solución en agitación magnética.

Seguidamente se agregó la solución de aluminato de sodio a la solución de silicato de sodio y se le fue añadiendo ácido nítrico hasta observar la formación de un precipitado. Se fue agregando ácido nítrico hasta alcanzar el estado de fluidez inicial, obteniéndose un pH = 4. Luego se filtró y se secó a 60°C en una estufa por 16 horas aproximadamente y por último se sometió a una calcinación con flujo de aire siguiendo el protocolo de calentamiento mostrado en la figura 42.

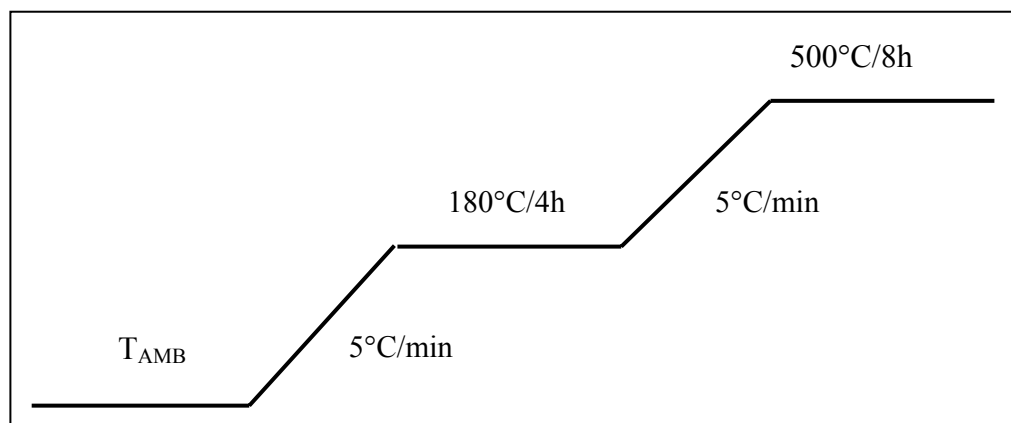


Figura 42. Esquema de la calcinación de la sílice alúmina convencional.

5.1.3 Caracterización de los catalizadores

Se realizó una caracterización físico-química de los alumino-silicatos mesoestructurados, a través de Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Adsorción de nitrógeno y Adsorción-desorción de piridina. Dado que estas técnicas fueron realizadas por personas especializadas en estos análisis no se menciona con detalle la metodología experimental utilizada, sino que explica el manejo de los datos para la discusión de los resultados.

✦ **Fluorescencia de rayos X**

A través de esta técnica se determinaron los porcentajes en peso de los óxidos presentes en las muestras (SiO_3 y Al_2O_3), los cuales fueron transformados en términos de los elementos mediante relaciones estequiométricas.

Para los sólidos con relaciones molares Si/Al comprendidas ente 40 y 5 se utilizó la técnica de fluorescencia de rayos X, mientras que para el catalizador con Si/Al = 70 se aplicó fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX) ya que la cantidad de aluminio nominalmente es menor de 1%, lo cual esta dentro del rango de análisis de esta última técnica.

✦ **Difracción de rayos X**

Se analizaron los aluminio-silicatos mesoporosos con diferentes relaciones molares Si/Al. Con los datos obtenidos a través de esta técnica (distancia característica del material) se calculó el espesor de capa (t), a través de la diferencia entre la distancia característica del soporte silíceo y el soporte con aluminio. Estos parámetros permiten visualizar de alguna manera la distribución del aluminio sobre la superficie del sustrato silíceo.

✦ **Adsorción de nitrógeno**

Se utilizó el modelo de B.E.T para determinar el área superficial, mientras que para la distribución de poros se empleó el modelo de B.J.H. El área superficial y el volumen de poros se tomaron de los reportes arrojados por la aplicación de esta técnica, a diferencia del diámetro equivalente del material, el cual se obtuvo directamente de las isotermas de adsorción, ya que el valor que arroja el reporte es del

diámetro promedio y el mismo incluye el tamaño interpartícula (espacio entre las partículas), lo cual genera ciertos errores en la mediciones obtenidas.

✦ *Adsorción- desorción de piridina seguida por espectroscopia infrarroja*

La concentración de sitios ácidos Brönsted y Lewis y la distribución de fuerza ácida para los aluminio-silicatos mesoporosos con diferentes relaciones molares (Si/Al = 70, 40, 20, 10, 5) y para la sílice alúmina convencional con una relación Si/Al = 20, se determinó por la adsorción y desorción de piridina seguida por la espectroscopia IR a las temperaturas de desorción 100°C, 250°C y 380°C.

Por otra parte, se supone que cada molécula de piridina se adsorbe en un sitio ácido, por ello a partir del área de las bandas obtenidas a 1540 cm⁻¹ y 1450 cm⁻¹ que corresponden respectivamente a la interacción de la piridina con los sitios Brönsted y Lewis, se evaluó la cantidad de piridina adsorbida en cada uno de estos sitios ácidos.

La cantidad de sitios ácidos determinada a 100°C, se estableció como la concentración total de cada tipo de sitio (Brönsted o Lewis) presentes en la superficie de los sólidos analizados, ya que a esta temperatura la molécula de piridina se encuentra adsorbida en la mayor cantidad de sitios ácidos disponibles y no hay interferencia con piridina fisisorbida [69].

En cada una de las temperaturas de desorción utilizadas puede haber una cantidad de sitios ácidos diferentes, dado que el incremento de la temperatura conduce a un aumento de la energía en el sistema, lo cual genera movilidad en la superficie del catalizador y origina mayor inestabilidad en las moléculas de piridina adsorbidas, a su vez, esto hace que las mismas se desprendan de aquellos sitios ácidos que no tienen suficiente fuerza ácida para retenerlas, por ello al realizar diversas desorciones a

diferentes temperaturas se obtiene una concentración de sitios ácidos de diferente fuerza ácida con cada tipo de acidez.

En este trabajo se seleccionó como la población de sitios ácidos débiles aquellos en donde la piridina se desorbe entre 100°C-250°C, como sitios moderados aquellos que no son capaces de retener la piridina entre 250°C-380°C, y sitios fuertes los que deberían desorber a una temperatura mayor a 380°C. Unas particiones parecidas se han mencionado en la literatura [70].

También se consideró los sitios Brönsted y Lewis medidos a 380°C como la concentración total de sitios fuertes. Se supone que a mayor temperatura ellos deberían desorberse, pero se reporta que sobre 350°C las variaciones coordinativas de las superficies alumináceas promueven la formación de piridona causando una interferencia en la medida, por ello se aplicó la técnica solo hasta 380°C [71].

✦ ***Intercambio iónico***

A través de este método se determinó la cantidad de aluminio tetraédrico contenido en los sólidos sinterizados, para ello se llevo a cabo el siguiente procedimiento experimental.

Se calcula el porcentaje de aluminio nominal, luego se fija la masa del MM-1, a partir de estos valores se obtiene la cantidad de aluminio que posee el sólido y por ende se calculan los moles del mismo, los cálculos se presentan en el apéndice A.

Los porcentajes obtenidos en el análisis químico por fluorescencia de rayos X están en base humedad (balance es en agua) y los determinados por EDX para encontrar la cantidad de plata están en base seca, por ello se consideró necesario normalizar estos valores para tenerla misma base de comparación

5.2 Nomenclatura utilizada para codificar las muestras

Las muestras, a las cuales el aluminio se incorporó al soporte síliceo mesoporoso, fueron codificadas como Al-MM-1(XX) y para el caso de la sílice-alúmina preparada por coprecipitación se identificó como SA(XX), donde XX señala la relación molar Si/Al nominal del catalizador. Esta nomenclatura fue utilizada en la presentación y discusión de los resultados obtenidos.

5.3 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes pentílicos

Esta segunda etapa consiste en el estudio catalítico de los sólidos, a través de la deshidratación de alcoholes pentílicos (3-metil-1-butanol y 3-metil-2-butanol) como reacción modelo.

En la transformación química de los alcoholes pentílicos se utilizaron condiciones iniciales de operación similares a las reportadas por un trabajo anterior, realizado con el 2-propanol sobre el mismo material mesoporoso [54]. Las experiencias de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de vidrio a presión atmosférica (descrito en la sección 4.2), alimentando una relación molar N_2 /Alcohol igual a 4, una temperatura de 250°C, 16 h⁻¹ y 100 mg de catalizador. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía de gases y espectrometría de masa.

5.3.1 Procedimiento experimental en cada corrida

5.3.1.1 Activación del catalizador

Previo a las experiencias de actividad catalítica las muestras fueron sometidas a un pretratamiento térmico, a través del siguiente procedimiento experimental:

✓ Se pesan 100mg del catalizador y se colocan dentro del reactor, el cual se encuentra en el interior del horno. Se utiliza fibra de vidrio en la parte superior del reactor para que no se escape el calor y por ende mantener la temperatura de reacción.

✓ Luego, se regula el flujo de nitrógeno (60ml/min) en la entrada y la salida del reactor, para verificar la existencia de alguna fuga. Posteriormente el controlador se programa; se colocan 6 horas para que suba de la temperatura ambiente a 500°C y luego se mantiene en esta temperatura por seis horas más.

5.3.1.2 Reacción

El controlador se apaga al día siguiente y se programa de nuevo con la temperatura de reacción, una vez alcanzada esta condición, se fija el flujo del reactivo a través de la percusora y el de nitrógeno con el medidor de flujo, manteniendo las condiciones de reacción especificadas (ver apéndice B).

Se inyecta el reactivo a través de la percusora y se mantienen las condiciones de operación establecidas. Transcurridos 20min de reacción se recoge la primera muestra, esta presentó dos fases (agua + orgánica), por ello se utilizó la diglima como solvente. Una vez solubilizada la muestra se inyecta en el cromatógrafo de gases con el fin de separar la misma y obtener los productos correspondientes a reacción de deshidratación de alcoholes. Cada análisis cromatográfico tiene una duración de 36min y en el horno se utiliza el programa de calentamiento que se muestra en la figura 43. Una vez concluido el tiempo de análisis, se inyecta la segunda muestra y así sucesivamente, en total se recolectaron seis muestras. Se realizó el mismo procedimiento para cada sólido con cada uno de los alcoholes.

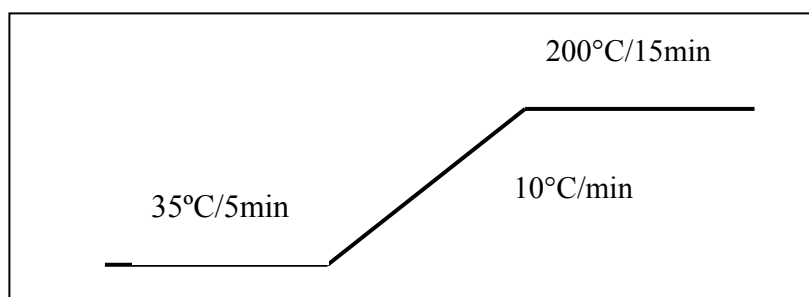


Figura 43. Esquema utilizado en el horno del cromatógrafo de gases.

5.3.1.3 Desmontaje del sistema

Después de culminada la reacción se desmonta el reactor, se retira la muestra, se limpia con ayuda de un cepillo y ácido fluorhídrico con el fin de eliminar los restos de sólido que quedaron adheridos al mismo, y finalmente se coloca en la estufa para secarlo.

5.3.2 Pruebas catalíticas realizadas

En primer lugar, se realizaron pruebas en blanco (sin catalizador) variando la temperatura 200°C, 250°C, 270°C y 300°C para el 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol, con el fin de evaluar el efecto de la temperatura sobre la conversión obtenida.

El procedimiento experimental antes mencionado se realizó para llevar a cabo las pruebas catalíticas del 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol con cada uno de los alumino-silicatos mesoporosos evaluados, a 250°C, 1 atm y 16 h⁻¹.

En término de los resultados obtenidos para la reacción 3-metil-1-butanol se seleccionó el sólido con un mejor comportamiento y sobre este se variaron

condiciones de operación como temperatura (200°C, 270°C y 300°C) y velocidad espacial entre (8 h⁻¹ y 32 h⁻¹).

Luego, se comparó el desempeño catalítico del sólido seleccionado con una sílice-alúmina amorfa de relación Si/Al similar, utilizando las condiciones de operación iniciales (250°C, 1 atm y 16h⁻¹), con el fin de establecer una comparación entre ambos sólidos en cuanto: actividad, estabilidad y selectividad.

Por último, se utilizó como reactivo una olefina lineal (1-penteno) y se comparó con los resultados obtenidos utilizando una isoolefina obtenida con la deshidratación del 3-metil-1-butanol.

Las variaciones de las condiciones de operación como temperatura y velocidad espacial solo se realizaron para el 3-metil-1-butanol, ya que con este alcohol fue que se obtuvieron mejores resultados en las primeras pruebas catalíticas realizadas.

En la tabla 4 se sintetizan, las pruebas catalíticas realizadas con el 3-metil-1-butanol, el 3-metil-2-butanol y el 1-penteno, allí se muestran los sólidos y las condiciones de operación evaluadas.

Tabla 4 Condiciones de reacción evaluadas en las pruebas catalíticas.

		Condiciones de reacción					
Catalizador	Reactivo	Masa del Cat. (mg)	Flujo de alcohol (cm ³ /hr)	Relación N ₂ /Alcohol (molar)	Temp °C	WHSV (h ⁻¹)	Tiempo de reacción (min)
BLANCO	3m1b	---	2	4	200	16	10
					250		10
	3m2b				270		10
					300		10
Al-MM-1(70)	3m1b	100	2	4	250	16	120
	3m2b						
Al-MM-1(40)	3m1b	100	2	4	250	16	120
	3m2b						
Al-MM-1(20)	3m1b	100	2	4	250	16	120
	3m2b						
Al-MM-1(10)	3m1b	100	2	4	250	16	120
	3m2b						
Al-MM-1(5)	3m1b	100	2	4	250	16	120
	3m2b						
Al-MM-1(20)	3m1b	100	2	4	200	16	120
					270		120
					300		120
Al-MM-1(20)	3m1b	100	1	2	250	8	120
			4	8		32	120
SA(20)	3m1b	100	2	4	250	16	120
Al-MM-1(20)	Penteno	100	2	4	250	16	120

* Entre paréntesis se indica la relación molar Si/Al nominal.

5.3.3 Curva de equilibrio

La curva de equilibrio fue calculada a través de las constantes de equilibrio para la formación del éter ($K_E = 16$) y la formación de la olefina ($K_{C_5} = 893$). Las constantes de equilibrio fueron determinadas usando la energía libre de Gibbs a 250°C para cada reacción (-7,10 y 2,92 kcal/mol para la formación de la olefina y del éter respectivamente), para ello se utilizaron los ΔG_f° para cada compuesto a 250°C reportados en tablas termodinámicas [72, 73].

El procedimiento de cálculo utilizado para la obtención de esta curva se encuentra reportando en el apéndice B. El mismo procedimiento fue utilizado para calcular la constante de equilibrio a y 300°C, solo se realizó la curva de equilibrio a esta otra temperatura como un patron de comparación.

5.4 Manejo de los datos

Los resultados del estudio catalítico se obtuvieron a través de análisis cromatográficos, los cuales reportan los tiempos de retención para cada producto de reacción y a su vez a cada tiempo le corresponde un área, la cual se dividió entre el factor de respuesta correspondiente y el peso molecular, esto nos permitió obtener la conversión, estabilidad y rendimiento molar en términos de porcentaje. Los productos de reacción se agruparon de la siguiente manera:

- Mono-olefinas $C_5^=$: Suma de las áreas del alqueno producto de la deshidratación de alcohol y sus isómeros correspondientes.
- Mono-olefinas $C_{10}^=$: Corresponde a las áreas de todos los compuestos $C_{10}^=$ ramificados.
- Éter

5.5 Análisis de los resultados

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

- Se analizan las técnicas de caracterización físico-química realizadas a los aluminosilicatos mesoporosos de diferentes relaciones molares Si/Al.
- Se realiza el estudio de las pruebas en blanco (sin catalizador) para el 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol.
- Se comparan los catalizadores con diferente relación molar Si/Al en términos de la conversión, estabilidad y rendimiento, siguiendo este orden para la selección del aluminosilicato mesoporoso con mejor desempeño catalítico para el 3-metil 1-butanol y el 3-metil-2-butanol.
- Se realiza el análisis de las pruebas catalíticas utilizando el catalizador seleccionado y variando condiciones de operación como temperatura y velocidad espacial, para el 3-metil-1-butanol.
- Se realiza el análisis de los resultados obtenidos, utilizando una sílice-alúmina amorfa de relación molar Si/Al = 20.
- Se realiza el análisis de los resultados obtenidos con una isoolefina (3-metil-1-butanol) y una olefina lineal.

CAPITULO IV

6. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos para la caracterización físico-química de la superficie, y las reactividades en la transformación del 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos Al-MM-1 con diferentes relaciones molares Si/Al. Para fines comparativos, en algunos puntos se incluye el soporte mesoporoso síliceo MM-1 y la sílice-alúmina SA(20) preparada por coprecipitación.

6.1 Caracterización Físico-Química

En esta sección se discuten los resultados correspondientes a la caracterización físico-química de los alumino-silicatos mesoporosos preparados a partir de la incorporación de aluminio en la superficie del soporte mesoporoso síliceo MM-1, y su comparación con la sílice-alúmina amorfa.

6.1.1 Análisis Químico

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

Las relaciones molares Si/Al tomadas de la composición química señalan una buena correspondencia con los valores nominales. Sin embargo, estos siempre están por debajo de los mismos, aún considerando el error relativo de 1% asociado a la técnica. El origen de estas ligeras discrepancias se puede atribuir fundamentalmente a pérdidas de masa del soporte síliceo cuando este se agrega a la solución impregnante. En efecto, si se considera que el soporte síliceo tiene una distribución de tamaño de partículas entre 2 μ m y 200 μ m, centrada alrededor de 20 μ m y con una contribución

de partículas menores a $10\mu\text{m}$ alrededor de 30% [74], esta última población de “finos” se pierde fácilmente con el trasegado de sólidos. Esto de alguna manera se origina cuando las partículas carecen de agua fisisorbida que las cohesione [75], lo cual podría estar ocurriendo en este caso, ya que el soporte fue secado a 80°C antes de impregnarlo. En consecuencia, esta pérdida hace que el metal se fije sobre una cantidad menor del soporte silíceo que el estipulado nominalmente y por ende la relación Si/Al real (análisis químico) disminuye.

En el caso de la sílice-alúmina precipitada la discrepancia podría atribuirse a que la cantidad de silicio en la fase líquida sea ligeramente menor que la especificada por el fabricante, debido a la tendencia de los silicatos en fase líquida a oligomerizar y dar sedimentos de sílice.

Tabla 5. Composición química de los catalizadores.

Catalizadores	Análisis químico (% peso)				Si/Al (% molar)	Al/(Al+Si) (% molar)
	SiO ₂ *	Al ₂ O ₃ *	Si	Al		
Al-MM-1(70)	78,9	1,2	36,8	0,6	56	1,8
Al-MM-1(40)	86,0	2,1	40,1	1,1	35	2,8
Al-MM-1(20)	82,0	4,9	38,3	2,6	14	6,7
Al-MM-1(10)	76,4	10,6	35,7	5,6	6	14,3
Al-MM-1(5)	71,3	13,8	33,3	7,3	4	20,0
SA(20)	80,8	4,9	37,7	2,6	14	6,7

Entre paréntesis se indica la relación molar Si/Al nominal.

* Balance en agua.

La literatura nos indica que la contribución de acidez Brønsted fuerte esta asociada a un tetraedro de aluminio unido por sus vértices a otros cuatro tetraedros de silicio,

conformando un dominio o región análogo al de una zeolita [26]. Por lo tanto vale la pena indagar sobre la composición que permite tener la máxima cantidad de estos dominios “zeolíticos” sobre la superficie del soporte. Para ello se hicieron las siguientes consideraciones:

- El soporte mesoporoso silíceo tiene una superficie lisa de $1000 \text{ m}^2/\text{gr}$.
- Se toma la masa del soporte silíceo como 1 gr.
- La distancia de enlace M-O oscila alrededor de $1,76 \text{ \AA}$ para el metal en coordinación tetraédrica, donde M: Al y Si.
- Geométricamente, el aluminio está en el centro de un círculo de radio cuatro veces la longitud M-O, es decir se desprecia la angularidad entre enlaces.
- Se estima el contenido de agua en 20% del total de la masa de SiO_2 y Al_2O_3 , con el fin de tener la misma base comparativa de la tabla 5 (base húmeda).

Luego, el problema se formula en cubrir con esta área circular los 1000 m^2 del soporte silíceo. La estimación arroja unas composiciones de 80%p SiO_2 y 4%p Al_2O_3 , la cual da una relación molar Si/Al igual a 17 (ver cálculos en el apéndice A). Esta composición difiere con lo indicado por otros grupos que dan un límite composicional entre 30% y 20% de Al_2O_3 para este tipo de dominio, por encima del cual los próximos aluminios se incorporan como aluminio en coordinación octaédrica formando dominios alumináceos [26].

Esta discrepancia obedece a que en esos trabajos en donde la sílice-alúmina se prepara por coprecipitación, una gran proporción del aluminio queda enterrada en la parte interna de la partícula [69]. De modo que para llegar a ese límite composicional,

que es superficial, ya que se verifica por una técnica de superficie como quimisorción, [76] se necesita más aluminio que en este caso en donde todo el aluminio se deposita en la superficie.

Por otra parte, para determinar un máximo empaquetamiento de átomos de aluminio sobre esta superficie de 1000 m^2 , se asumió una coordinación octaédrica como la que adopta el aluminio en las capas de un oxihidróxido de aluminio como la bohemita. En este caso, el radio del círculo es la mayor distancia Al-O en el octaedro de la bohemita ($1,91 \text{ \AA}$) [77] y la composición correspondiente fue 58% SiO_2 , 42% Al_2O_3 para una relación molar Si/Al igual a 1, semejante a la que se encuentra en las kaolinitas.

Para los catalizadores estudiados, por encima de un 4% de Al_2O_3 (Si/Al = 17), la sucesiva incorporación de aluminio muy probablemente conduzca a la formación de especies octaédricas en mayor proporción, transformándose en dominios alumináceos análogos a oxihidróxidos de aluminio (bohemita, gibsita).

6.1.2 Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del soporte mesoporoso síliceo MM-1 y de los alumino-silicatos mesoporosos, sintetizados con diferentes relaciones molares Si/Al, se muestran en las figuras 44 y 45.

En el intervalo angular evaluado, en todas las muestras se observa un pico situado entre $2,0^\circ 2\theta$ y $2,5^\circ 2\theta$, este pico representa la distancia característica del arreglo de corto alcance de los canales mesoporosos [16].

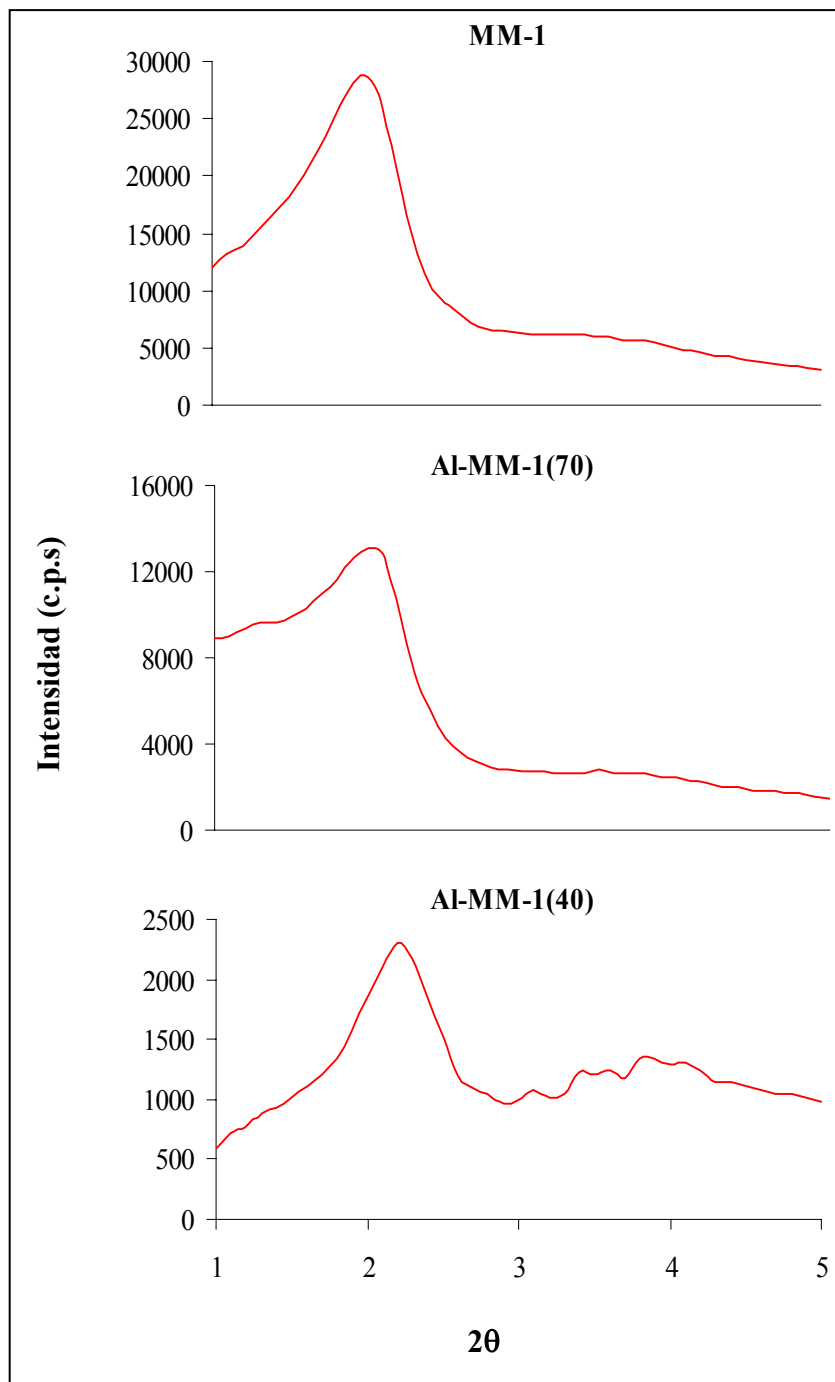


Figura 44. Patrones de difracción de rayos X para los aluminosilicatos mesoporosos. Se indica la relación molar Si/Al nominal.

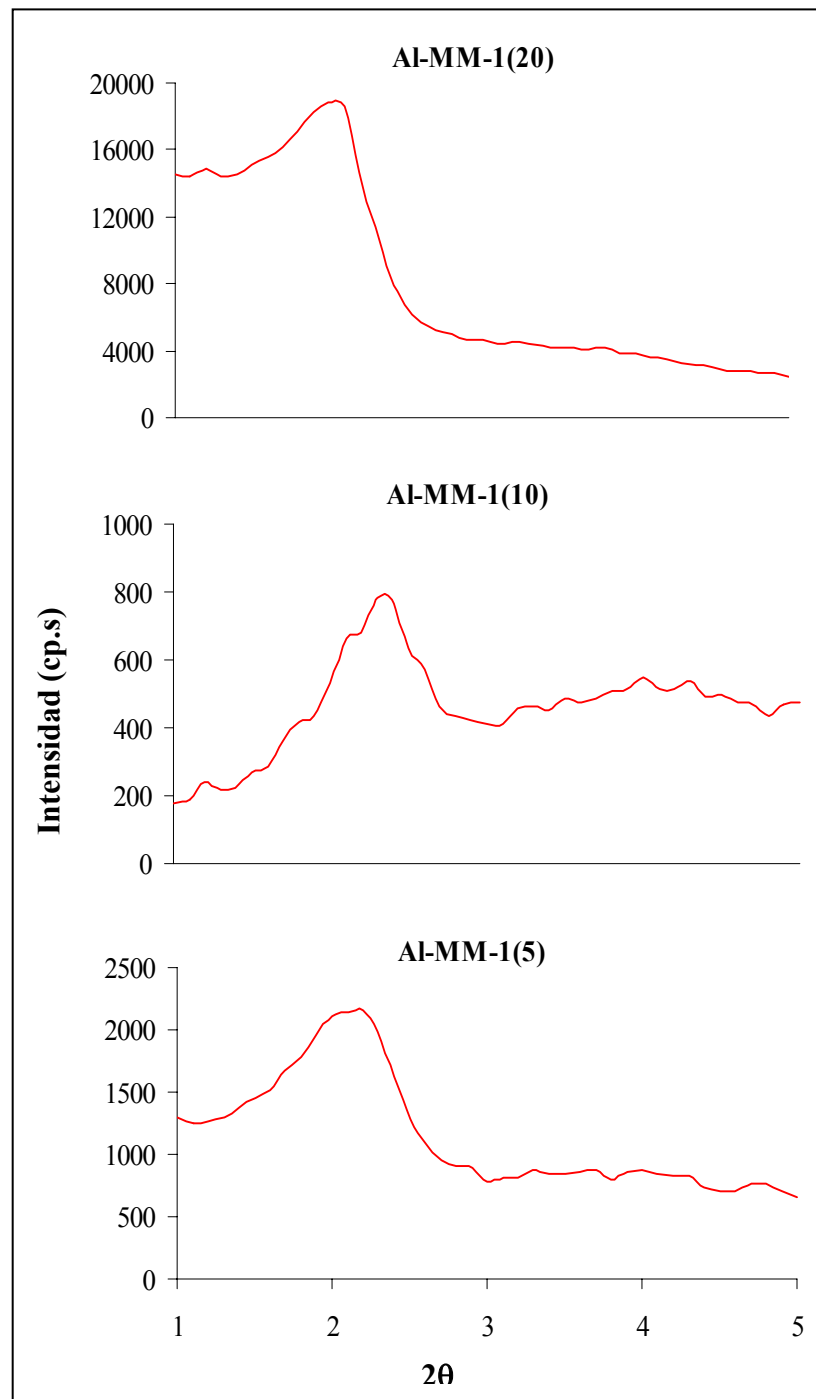


Figura 45. Patrones de difracción de rayos X para aluminosilicatos mesoporosos. Se indica la relación molar Si/Al nominal.

En general, para catalizadores con relaciones molares Si/Al iguales o inferiores a 40, el pico principal resalta entre una serie de picos de menor intensidad a partir de $3,0^\circ 2\theta$, los cuales son causados por la formación de algún tipo de capa, película o nanofases bidimensionales (objetos de dimensiones $< 100\text{nm}$) sobre el sustrato silíceo [78]. En efecto, se conoce que cuando un haz de rayos-X incide a ángulo rasante ($< 5^\circ 2\theta$) sobre un sustrato con una capa se produce un patrón de interferencia entre los haces difractados de la interferencia aire-película y los difractados por la interferencia película-sustrato [79]. Considerando que la superficie de los materiales silíceos mesoporosos tiene cierta fractalidad (rugosidad superficial) [80], las condiciones expresadas para la aparición de estas interferencias, en general, parecen señalar que esta capa no cubre las rugosidades del sustrato (ver figura 46 (a)), sino que se superpone sobre la misma (ver figura 46 (b)); a excepción del sólido con una relación molar Si/Al = 20 en donde este patrón de interferencia aparece en menor proporción, lo cual indica que probablemente el aluminio incorporado en este catalizador está en las rugosidades del material (a).

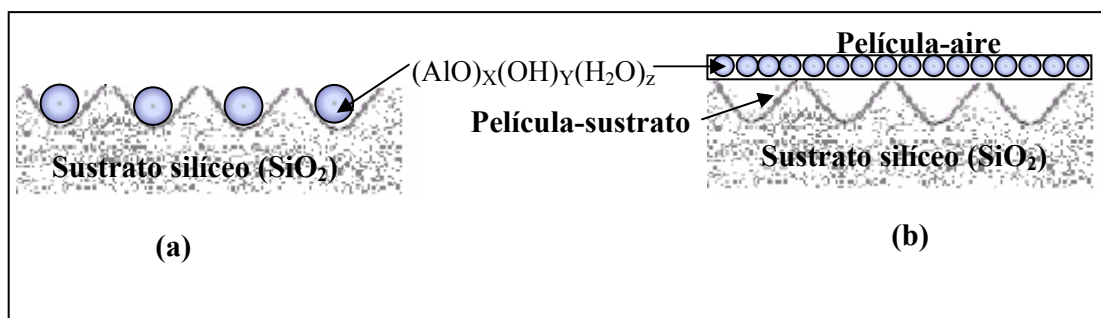


Figura 46. Esquema propuesto para ilustrar las posibles causas de las interferencias en los sólidos.

Se ha señalado que el sólido con una relación molar Si/Al de 20 se corresponde con una composición química de 4,9% de Al_2O_3 , la cual fue considerada como una composición “límite” por encima de la cual aumenta la probabilidad de que, junto a dominios “zeolíticos” de tetraedros de aluminio rodeado de cuatro tetraedros de silicio, coexistan posiblemente dominios alumináceos de aluminio octaédrico (ver 6.1.1).

La extensión de estos dominios alumináceos sobre la superficie del sustrato silíceo en el sentido de población, y más determinadamente su espesor de capa (t) debería influir sobre la distancia característica (d) del soporte silíceo en el sentido de acortarla. En la tabla 6 se presentan estas distancias características y el espesor de capa para los aluminio-silicatos mesoporosos estudiados.

Tabla 6. Distancia característica de los catalizadores

Catalizadores	d (Å)	t (Å)
MM-1	43,97	0,00
Al-MM-1(70)	43,61	0,36
Al-MM-1(40)	40,13	3,84
Al-MM-1(20)	42,03	1,94
Al-MM-1(10)	38,38	5,59
Al-MM-1(5)	41,23	2,74

* Entre paréntesis se indica la relación molar Si/Al nominal.

En efecto, las distancias características de los materiales con relaciones molares Si/Al menores a 70 son más bajas que las del soporte silíceo. Sin embargo, se observa que esta disminución no es monotómicamente decreciente, sino que hay saltos para las relaciones molares Si/Al de 20 y 5.

El hecho de que para la relación molar $\text{Si/Al} = 70$ haya poca variación de la distancia característica y el espesor de capa, con relación al soporte silíceo, pareciera indicar que efectivamente el aluminio se ubica preferencialmente como dominios “zeolíticos” o que la población de arreglos bidimensionales de octaedros de aluminio sobre el sustrato silíceo es muy baja como para afectar la distancia característica de una manera importante. Luego, de acuerdo a lo discutido en el análisis sobre composición química (ver 6.1.1), la situación más probable del aluminio sea la de formar parte del dominio “zeolítico” antes descrito y muy aislados unos de otros, pues este sólido se encuentra por debajo del 4% de Al_2O_3 . Sin embargo, no se descarta la posibilidad de que también existan aluminios octaédricos muy dispersos o dominios muy pequeños de aluminios en esta coordinación.

De hecho, un intento de cuantificar el aluminio superficial de este sólido por fluorescencia de rayos-X fue infructuoso, pero una técnica de mayor penetración en el volumen de la muestra, sin necesariamente abarcarla (como EDX), si logró detectar el aluminio en niveles coincidentes con lo obtenido nominalmente. Luego, la compaginación de estos resultados pareciera validar la situación de dominios zeolíticos o especies octaédricas muy dispersas en la superficie del soporte.

Para relaciones molares menores a $\text{Si/Al} = 40$ las diferencias en las distancias características, con respecto a la del soporte silíceo, son mayores que dos veces la longitud de enlace Al-O en bohemita ($1,88 \text{ \AA}$ en la base cuadrada del octaedro [77]), tal es el caso de las muestras con relaciones Si/Al de 40 y 10. Luego, la presencia de bandas de interferencias en esta región composicional se compagina bien con la magnitud de estas diferencias (ver figuras 44 y 45), lo que hace posible la formación de dominios alumináceos a modo de monocapa bidimensional de núcleos de aluminio.

La extensión de estos dominios no necesariamente es la cobertura de toda la superficie del sustrato silíceo. Tal es el caso de la región composicional antes mencionada, lo cual se verifica con el espesor de capa obtenido. Si se considera que esta distancia característica es un promedio, entonces se puede visualizar que algunas de estas regiones alumináceas pueden ser apilamientos (~ 2 capas) de muy corta extensión ($\sim 5\text{nm}-10\text{nm}$) que podrían coexistir con “monocapas” alumináceas, también de extensión nanométrica, y extensas regiones silíceas capaces de admitir más aluminio sobre la superficie.

Se puede considerar que estos dominios alumináceos están conformados por octaedros, pero con una variedad de interconexiones, entre vértices o entre aristas, que de alguna manera es distinta a la que otros autores señalan para las regiones alumináceas en sílice-alúmina precipitada.

Se ha mencionado que esta disminución de la distancia característica no es continuamente decreciente en el intervalo composicional estudiado. Dicho en otros términos no hay un aumento continuo en el espesor de los dominios alumináceos con respecto al aluminio incorporado en la superficie del soporte. Para las relaciones molares $\text{Si}/\text{Al} = 20$ y 5 se evidencian aumentos de la distancia característica y, en consecuencia, una disminución en el espesor de la capa aluminácea. Si se comparan estos espesores de capa con el valor doble de la distancia Al-O ya mencionada ($3,8 \text{ \AA}$), se podría pensar que por encima de una relación $\text{Si}/\text{Al} = 70$, estos dominios, en promedio, se disponen aleatoriamente en monocapa y/o bicapa. La razón de esta aleatoriedad, se puede asignar a un efecto de deposición del aluminio sobre el sustrato a partir de una solución (nitrato de aluminio) que se encuentra confinada en canales de dimensiones nanométricas, en donde las concentraciones de aluminio son relativamente altas. Probablemente en la fase de evaporación del solvente acuoso (secado), la acumulación de especies octaédricas hexaaquo, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$, sobre el

sustrato silíceo no es controlada, y esto podría generar una variabilidad fortuita en los espesores de los dominios alumináceos.

En la relación molar Si/Al = 20, el espesor de la capa aluminácea es menor que dos veces la distancia Al-O antes considerada (3,8 Å); luego, es posible pensar que en esta muestra, el aluminio ocupa efectivamente los intersticios de la rugosidad superficial del soporte silíceo, afectando de manera importante el espacio entre la película y el sustrato silíceo, la cual es una de las condiciones necesarias para la presencia de interferencia [79] (ver figura 46 (a)), y la ausencia de esta condición podría ser la causa de la baja interferencia en este sólido.

El origen de estas capas o películas alumináceas se puede suponer por la formación de especies polinucleares de aluminio (oligómeros) que se forman en el medio líquido confinado y cuyo tamaño es mayor que el espacio de las rugosidades superficiales del sustrato silíceo. Al anclarse estas especies sobre el sustrato, pasan a ser núcleos de crecimiento bidimensional sobre las rugosidades del soporte.

Se puede considerar que antes de la fase de secado estos dominios alumináceos están conformados inicialmente por octaedros de aluminio, pero durante la fase de secado y calcinación, una parte de estos octaedros cambian su coordinación a tetraédrica. Este tipo de cambios, que se registra en fases octaédricas de aluminios, se genera cuando estos se transforman a γ -Al₂O₃ por calcinación, y también ha sido reportada en los dominios alumináceos de sílice-alúmina precipitadas [26, 81].

En resumen, los resultados de difracción de rayos X indican que por encima de una relación molar Si/Al = 40, el aluminio probablemente se dispone como tetraedros u octaedros muy aislados en la superficie. Para relaciones molares menores, podría comenzar la formación aleatoria de dominios alumináceos en forma de monocapas

y/o bicapas sobre el sustrato silíceo, cuyo origen puede deberse a la formación de oligómeros de silíceo, que se forman en la solución de nitrato de aluminio y cuyo tamaño es mayor que el espacio de las rugosidades del soporte. La literatura señala que en estas capas podrían coexistir octaedros de Al^{IV} y tetraedros de Al^{IV} .

6.1.3 Adsorción volumétrica de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción de nitrógeno y las distribuciones de diámetros de poros de los aluminio-silicatos mesoporosos y de la sílice-alúmina convencional se muestran en las figuras 47- 50.

Las isothermas de los Al-MM-1 corresponden a una combinación de las isothermas tipo I y tipo IV, con una inflexión muy definida (condensación de Kelvin) a una presión relativa P/P_0 alrededor de 0,2 lo cual es característica en materiales mesoporosos [38]. Se observa una pequeña histéresis en la región de altas presiones relativas alrededor de 0,95. Por presentarse esta histéresis en una región de alta presión relativa ella se forma debido a la condensación en espacios interpartículas [36]. Luego, la similaridad en la forma de las isothermas indica que la incorporación de aluminio no alteró la estructura de los canales mesoporosos con relación al soporte silíceo.

En efecto, tal como lo prevee la forma de sus isothermas, estos materiales presentan una distribución estrecha de diámetros de poros (obtenida a través del modelo de B.J.H), cuya población de diámetros de poros mayoritariamente se ubica en una región de 30 nm. Los perfiles de estas distribuciones no son muy distintos del obtenido con el soporte silíceo MM-1. Las distribuciones de poros, permiten inferir (por simetría de curva) que también hay una población de diámetros de poros en el intervalo de los microporos ($< 2\text{nm}$), la cual no puede ser representada por

limitaciones de la técnica [36]. Esto se verifica con la curva de distribución acumulativa de volumen de poro, por el funcional de la densidad (ver 3.5.4), ya que esta indica que material posee un volumen de poros por debajo de 2nm alrededor de 43%.

En el caso de la sílice-alúmina coprecipitada con una relación molar Si/Al = 20, la isoterma también puede entenderse como una combinación de tipo I (típica de materiales microporosos) con una tipo IV, correspondiente a los materiales mesoporosos. En este sólido no se distingue bien la región de condensación de Kelvin. Se observa un lazo de histéresis bien pronunciada, el cual cierra en una presión relativa P/P_0 de 0,4. Esto puede ser interpretado como un efecto de la sensibilidad del nitrógeno en un sistema de canales de poros pequeños conectados con poros grandes [38].

Es importante destacar que la distribución de poros de la sílice-alúmina se incluye para efectos comparativos pero en realidad su isoterma no se ajusta a los requerimientos para aplicar el modelo de B.J.H [38].

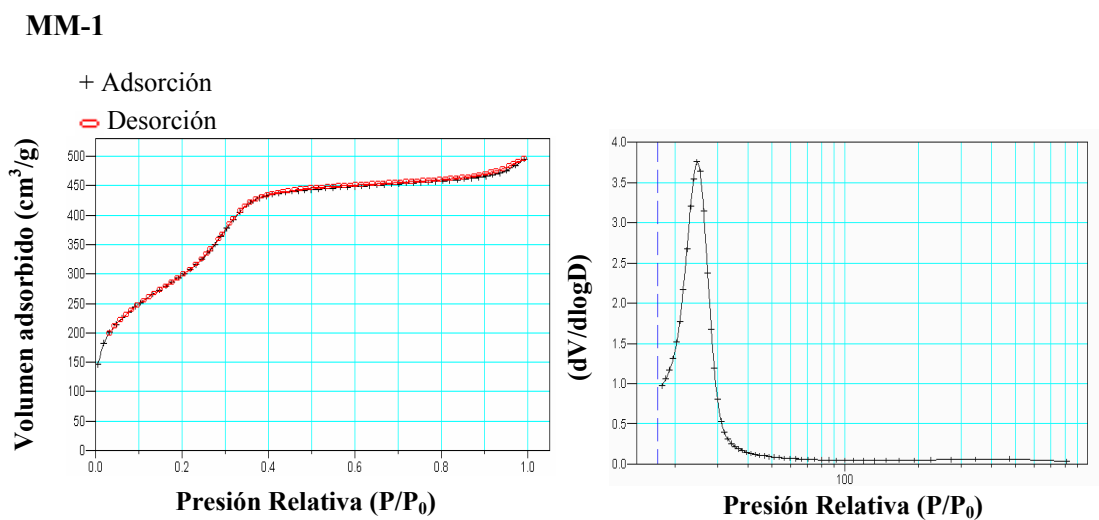
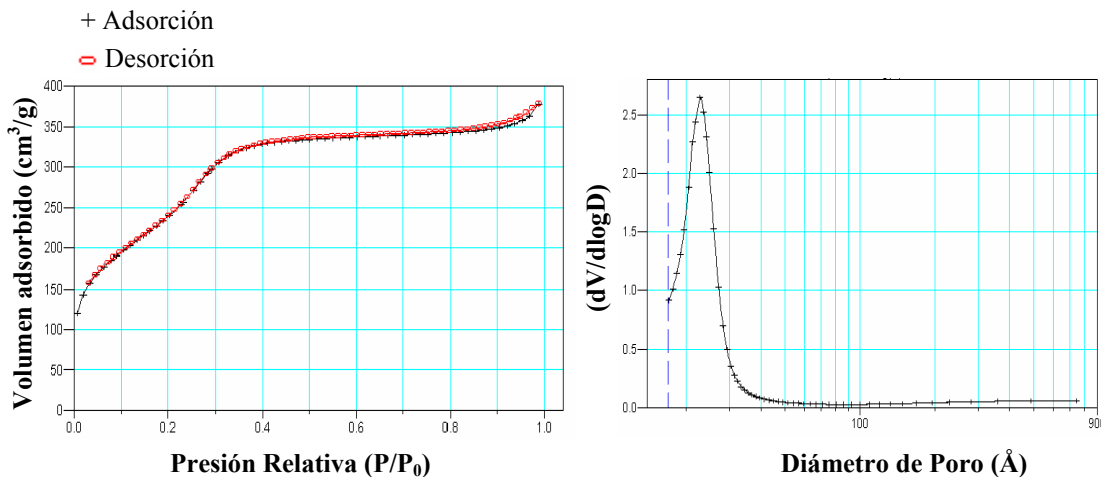


Figura 47. Isotherma de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para el soporte mesoporoso síliceo.

Al-MM-1 (70)



Al-MM-1(40)

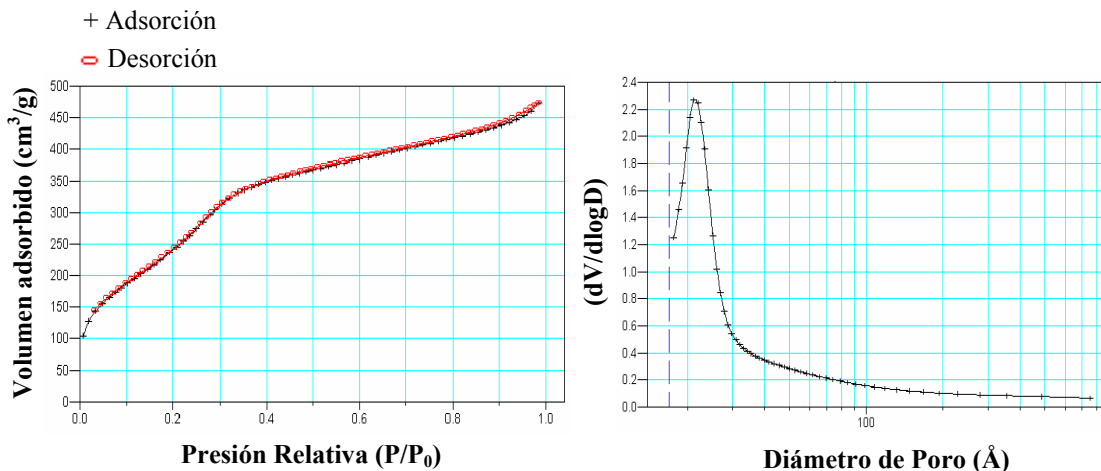
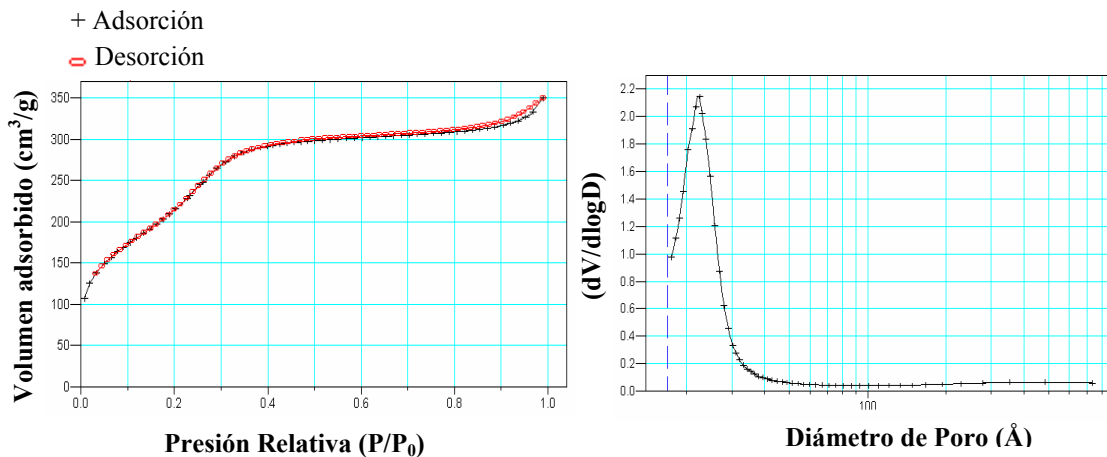


Figura 48. Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para los aluminosilicatos mesoporosos con relaciones molares Si/Al = 70 y 40.

Al-MM-1(20)



Al-MM-1(10)

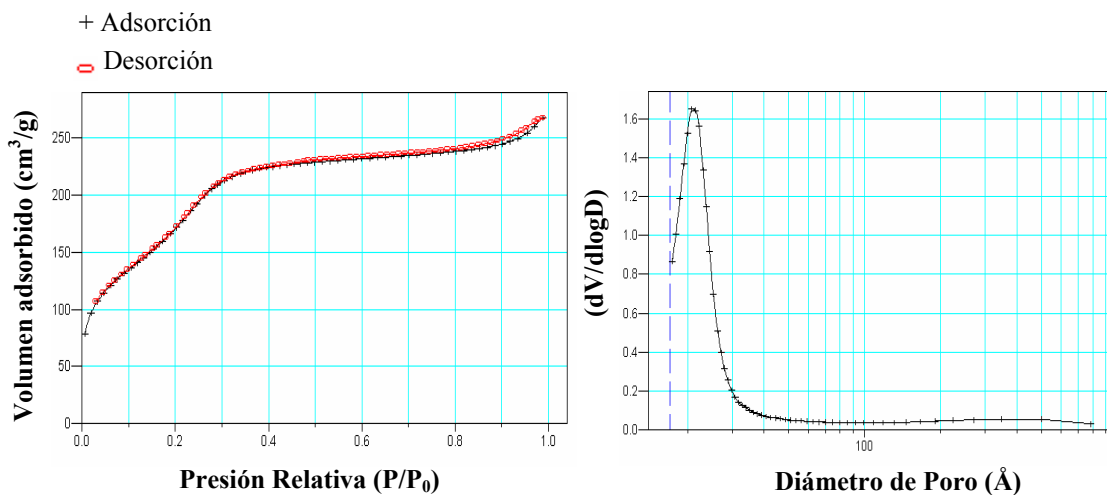
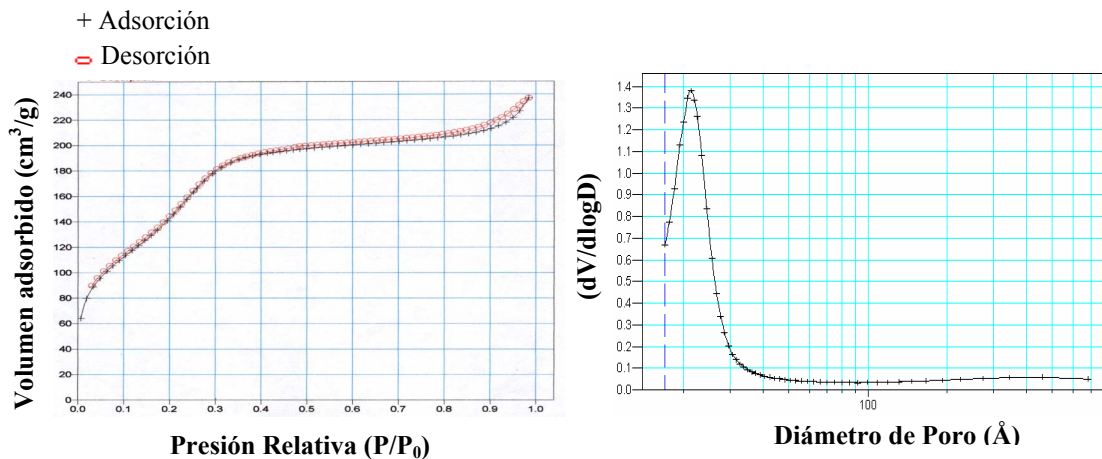


Figura 49. Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para los aluminosilicatos mesoporosos con relaciones molares Si/Al = 20 y 10.

Al-MM-1(5)



SA (20)

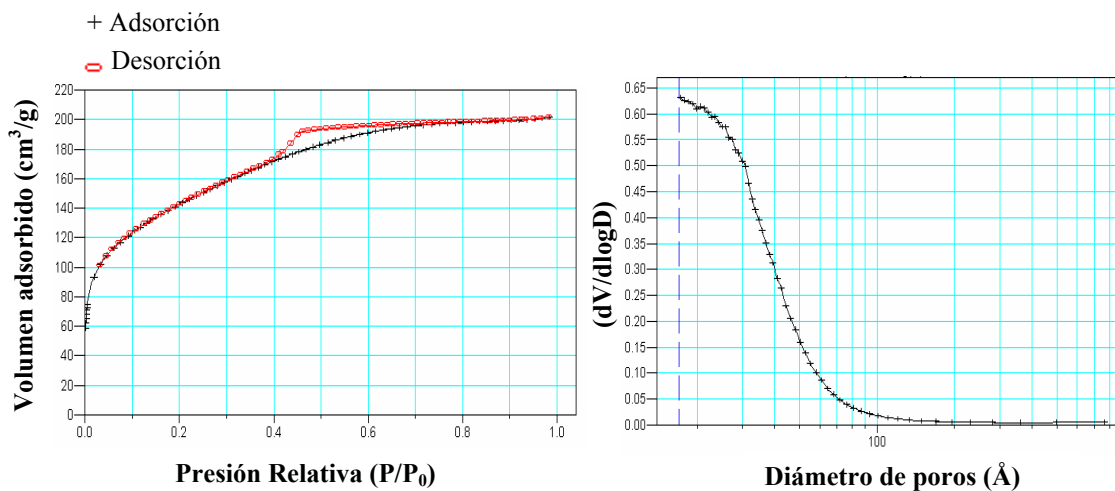


Figura 50. Isothermas de adsorción de nitrógeno y distribución de poros para el aluminio-silicato mesoporoso con relación molar Si/Al = 5 y la sílice-alúmina de relación Si/Al =20.

En la tabla 7 se muestran algunas propiedades texturales del soporte silíceo MM-1, los sólidos Al-MM-1(XX), y la sílice-alúmina coprecipitada. En general, para los materiales mesoestructurados se aprecia que el área decrece en la medida que se incorpora más aluminio sobre la superficie del material, con excepción del material Al-MM-1(40). Las razones de esta discontinuidad podrían atribuirse a una adsorción promovida de N₂, por una especie superficial afín (el N₂ contabiliza el área y el volumen de poros), lo cual es posible porque de acuerdo a lo discutido sobre composición (ver 6.1.1), es precisamente a partir de esta relación donde pueden comenzar a aparecer en mayor proporción especies octaédricas de aluminio sobre la superficie silíceas. Otra posibilidad, es la de considerar el espesor promedio de la capa aluminácea para esta muestra (ver tabla 5 de la sección de rayos X), el cual estima dominios alumináceos con aproximadamente 2 capas de octaedros. Ello dejaría extensas regiones silíceas en donde la microporosidad de la rugosidad superficial estaría nuevamente disponible, y en consecuencia tiene mayor capacidad de absorción de nitrógeno. Esta posibilidad nos indica que la superficie de este sólido tiene dominios alumináceos dispersos en la superficie del soporte silíceo.

Tabla 7. Propiedades texturales de los sólidos de Al-MM-1 y SA (20).

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Diámetro de poros (Å)
MM-1	1123	0,78	26,00
Al-MM-1(70)	949	0,58	23,70
Al-MM-1(40)	1007	0,73	22,00
Al-MM-1(20)	865	0,54	22,50
Al-MM-1(10)	701	0,41	21,30
Al-MM-1(5)	590	0,37	22,00
SA(20)	463	0,31	-

* Entre paréntesis se indica la relación molar Si/Al.

Para observar con mejor precisión la evolución de las propiedades texturales con respecto a la cantidad de aluminio incorporado sobre el sustrato silíceo, se realizaron diversas gráficas que muestran estas tendencias.

En la figura 51, se presenta la variación del área específica en función de la fracción molar del aluminio. Se observa que efectivamente el área disminuye en la medida que aumenta la fracción molar del aluminio, a excepción del sólido con una relación $\text{Si/Al} = 40$, lo cual podría explicarse por el razonamiento antes expuesto. Es decir, en la medida que aumenta el aluminio en la superficie, los espacios disponibles en la región silícea disminuyen, y como consecuencia la cantidad de nitrógeno adsorbida también es menor, por ello el área va decreciendo. Es importante destacar que aun con un alto contenido de aluminio ($\text{Si/Al} = 5$) no se elimina el área total del soporte ($100 \text{ m}^2/\text{g}$), solo un 40% de la misma, lo cual significa que todavía para esta relación existen regiones silíceas disponibles para incorporar aluminio.

Por otra parte, el incremento del aluminio en la superficie también genera un aumento del área interfacial, la cual esta constituida por los sitios ubicados en las interfaces entre los dominios silíceos y alumináceos.

El área del aluminio-silicato con una relación Si/Al de 20 es casi el doble de la correspondiente a la sílice-alúmina amorfa con una relación Si/Al similar (SA (20)), esto parece indicar que este último posee un conjunto de partículas densas más que intrínsecamente porosas.

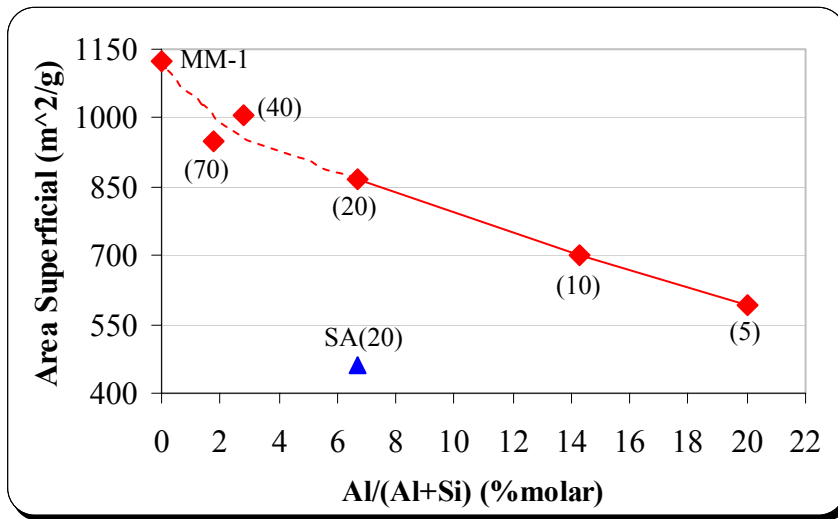


Figura 51. Variación del área superficial en función de la fracción molar del aluminio incorporado en el sustrato silíceo.

En la figura 52 se presenta la variación del volumen de poros en función de la fracción molar del aluminio. Se observa la misma tendencia encontrada para el área superficial, lo cual es de esperarse ya que estos dos parámetros son cuantificados por molécula de nitrógeno a través del espacio libre sobre la superficie silícea.

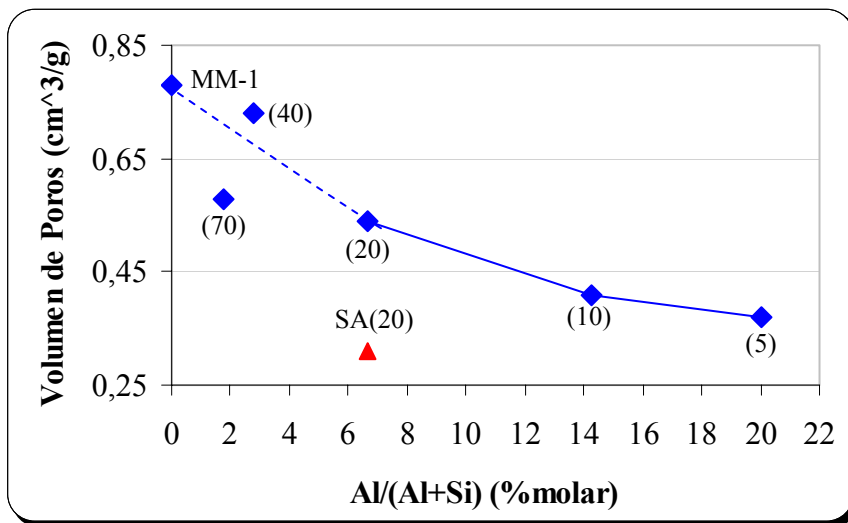


Figura 52. Variación del volumen de poros en función de la fracción molar del aluminio incorporado en el sustrato silíceo.

En la figura 53 se presenta la correlación entre el diámetro de poro y el espesor de capa con la fracción molar del aluminio de los alumino-silicatos mesoporosos derivados del soporte MM-1. En general, cuando incorporamos aluminio en la superficie del material el diámetro promedio de poro decrece, pero este decrecimiento no es monotómicamente lineal, sino que hay saltos en los sólidos con relaciones molares Si/Al de 20 y 5. Los saltos en el diámetro promedio de poros son coincidentes con los saltos en el espesor de la capa aluminácea. Es decir, donde aumenta el espesor de la capa aluminácea, baja el diámetro de poro; y donde disminuye el espesor de la capa, aumenta el diámetro de poro.

Este paralelismo, por dos técnicas independientes da un soporte a la propuesta de dominios bidimensionales de oxohidróxidos de aluminio, dispuestos a la manera de baldosas y conformados por monocapas y/o bicapas de alta relación Al^{VI}/Al^{IV} , de estas estructuras ya se hizo mención en la discusión de rayos X (ver 6.1.2).

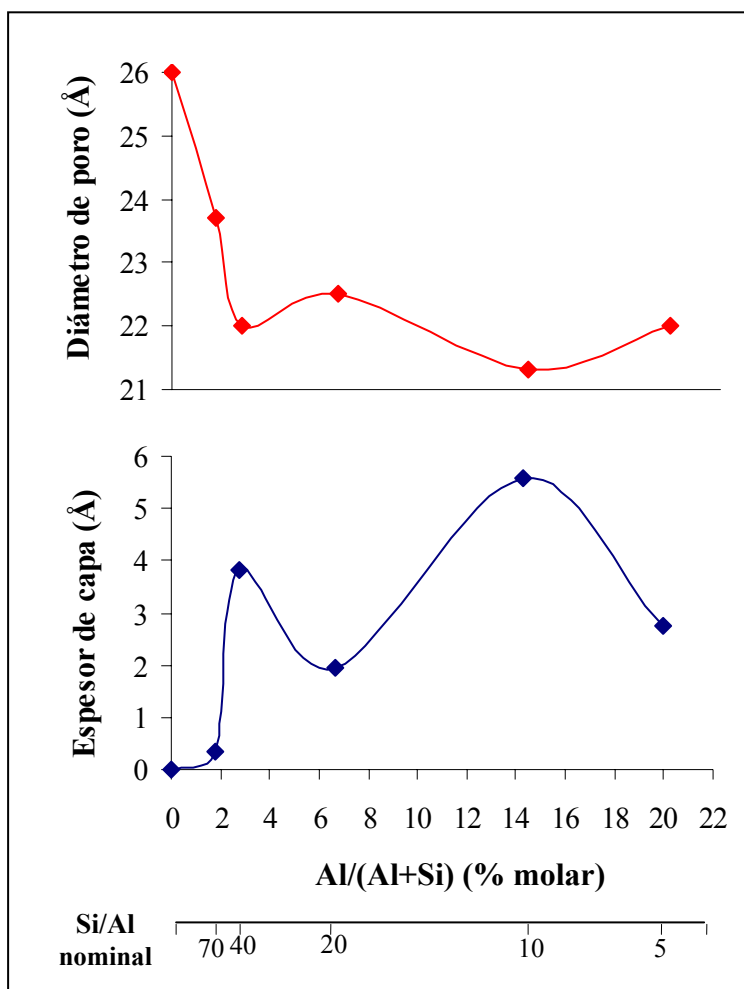


Figura 53. Variación del diámetro de poro y el espesor de capa en función de la fracción molar del aluminio para los aluminosilicatos mesoporosos estudiados.

6.1.4 Adsorción-desorción de piridina evaluada por espectroscopia infrarroja

A continuación se discuten los resultados de acidez por adsorción de piridina en términos de la concentración de sitios ácidos y la distribución de fuerza ácida para cada uno de los sólidos analizados.

En la figura 54 se muestra la concentración total de sitios ácidos Brönsted y Lewis a 100°C en función de la fracción molar del aluminio para los aluminosilicatos mesoporosos y la sílice-alúmina. Se observa una relación directamente proporcional entre la concentración total de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) y la cantidad de aluminio incorporado en la superficie del soporte desde la relación Si/Al = 70 hasta la relación Si/Al = 10. Sin embargo, a mayor contenido de aluminio (Si/Al = 5) la proporción de sitios ácidos disminuye, lo cual podría ser explicado por lo discutido en el apartado de análisis químico y DRX (ver 6.1.1 y 6.1.2), ya que para esta relación probablemente la extensión de los dominios alumináceos hacen la superficie muy parecida a una alúmina, lo cual a su vez genera una disminución en la proporción de sitios ácidos.

Otro punto importante a destacar es que a pesar de que el máximo en acidez Brönsted y Lewis esta en una relación Si/Al = 10, la tendencia de las curvas en ambos caso es diferente. Es decir, los sitios Lewis para el sólido con una relación Si/Al = 5 son menores a los sitios del sólido con una relación Si/Al = 20, a diferencia de lo observado con los sitios Brönsted. Esto podría deberse a la extensión de los dominios alumináceos sobre la superficie, como se mencionó anteriormente, pues se puede pensar que estos dominios están constituidos mayoritariamente por octaedros vecinos, que según lo reportado en la literatura, pueden generar sitios Lewis del tipo $Al^{VI}-OH$. $Al^{IV}-OH$, los cuales son sitios débiles y se desorben con mayor facilidad de la superficie del sustarto sílice..

Por otra parte, se evidencia que la sílice-alúmina presenta una concentración de sitios ácidos similares al Al-MM-1(20).

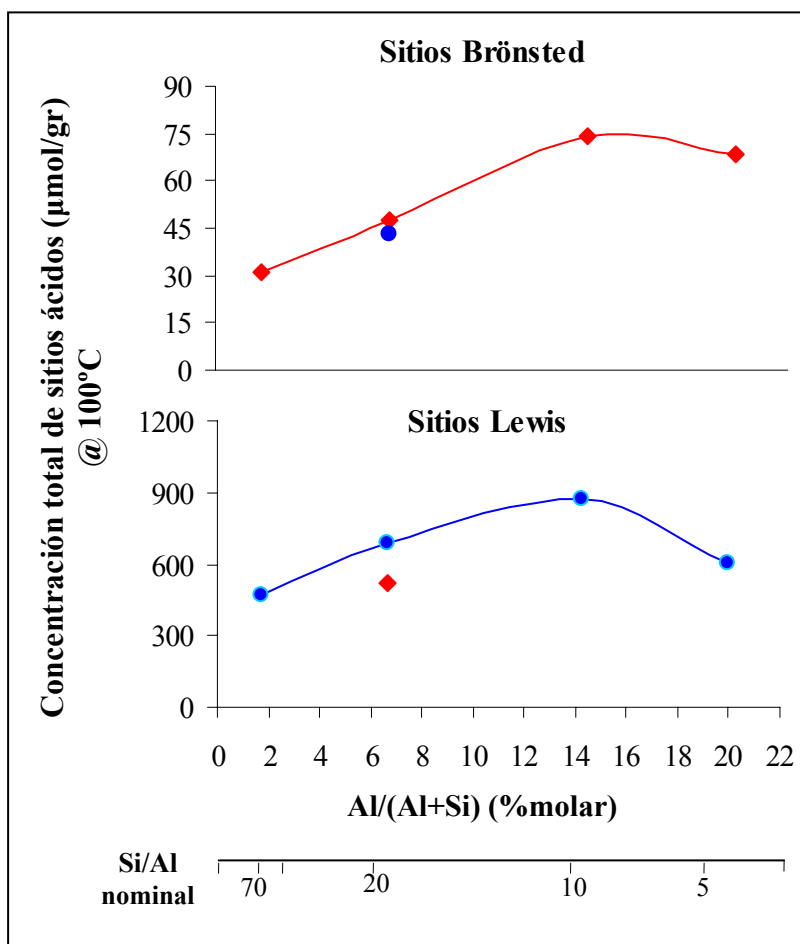


Figura 54. Concentración total de sitios ácidos Brønsted y Lewis a 100°C.

Luego, a través de diversas desorciones a diferentes temperaturas, esta concentración total de sitios a 100°C se convierte en sitios ácidos de diferente fuerza ácida, como se puede apreciar en la figuras 54 (a) y 54 (b). Dichas figuras reflejan la cantidad de piridina adsorbida en cada una de las temperaturas utilizadas en el análisis, y por ende la cantidad de sitios ácidos, ya que se partió del supuesto de que cada molécula de piridina se adsorbe en un sitio ácido (ver metodología experimental 5.1.3).

Se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura, disminuye la cantidad de piridina adsorbida en cada tipo de sitio ácido (Brönsted y Lewis). También se observa que la concentración de sitios Lewis es mayor que los sitios Brönsted para cualquier relación molar Si/Al, lo cual podría ser atribuido al pretratamiento térmico de los sólidos, el cual se realizó a 500°C y a esta temperatura la deshidroxilación de la superficie se ve favorecida, conduciendo a la transformación de sitios Brönsted en sitios Lewis [27].

En la figura 55 (a) se observa que los aluminosilicatos mesoporosos con relaciones Si/Al de 70 y 20 y la sílice-alúmina convencional presentan sitios Brönsted fuertes, ya que la pendiente de la curva no cambia significativamente con las temperaturas de desorciones. Sin embargo, a medida que se enriquece la superficie con aluminio (Si/Al = 10, 5) comienzan a aparecer en mayor proporción los sitios Brönsted moderados, esto indica que probablemente estos sitios están asociados a la presencia de dominios alumináceos en la superficie, ya que es precisamente en esta región composicional donde parecieran existir este tipo de dominios en mayor extensión.

En la figura 55 (b) se aprecia que la mayoría de los sitios Lewis en los sólidos estudiados son débiles y moderados, a excepción del sólido con una Si/Al = 70 y la sílice-alúmina amorfa (SA(20)), los cuales no tienen sitios moderados.

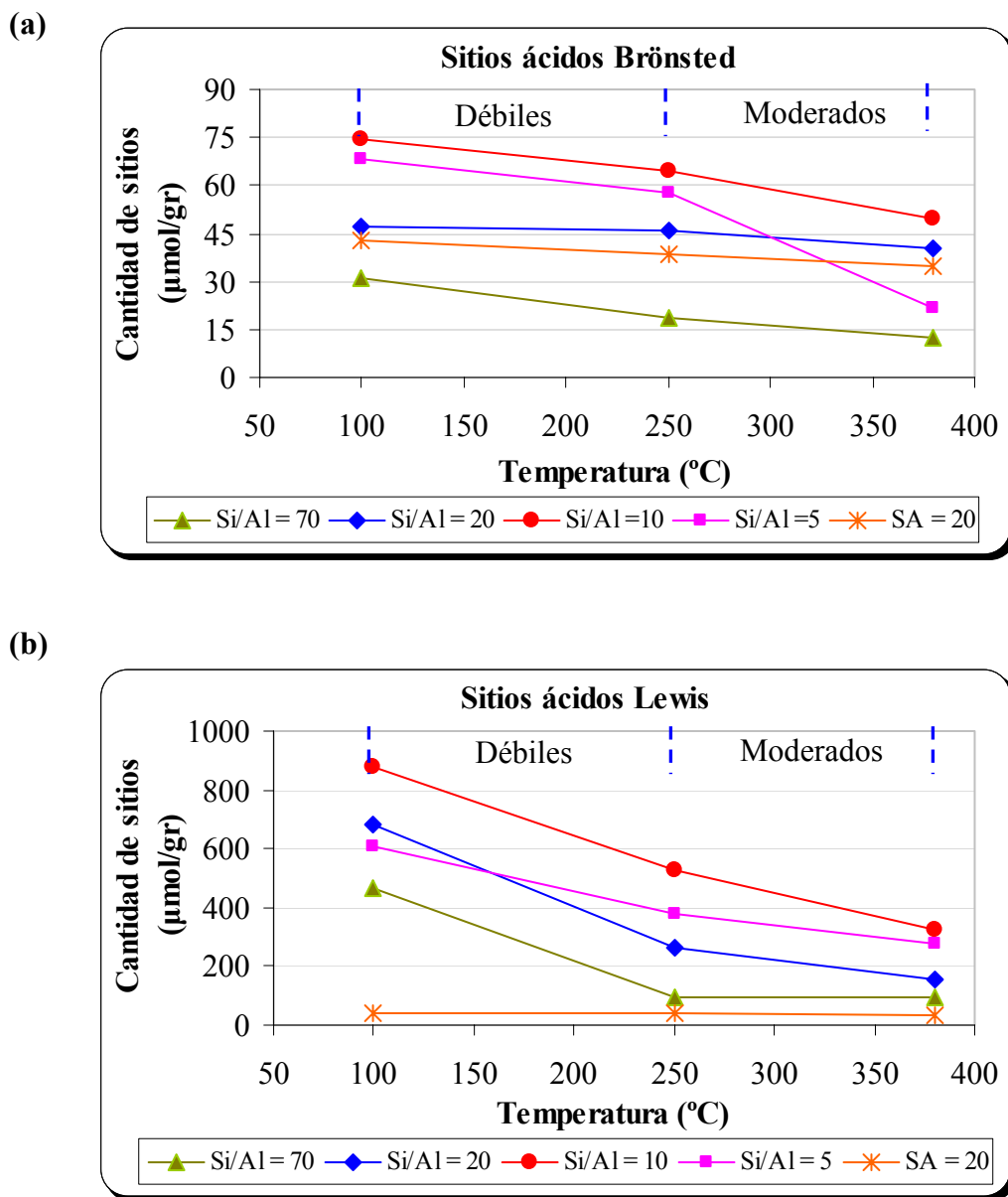


Figura 55. Concentración de sitios ácidos evaluados por espectroscopia IR a 100°C, 250°C y 380°C, sobre los aluminosilicatos con diferentes relaciones Si/Al y la sílice alúmina amorfa. (a) Sitios Brönsted; (b) Sitios Lewis.

6.1.5 Intercambio iónico con plata

El intercambio iónico con plata esta midiendo la concentración de dominios “zeolíticos” (un tetraedro de aluminio rodeado de cuatro tetraedros de silicio), ya que el aluminio tetraédrico es el único que tiene la capacidad de intercambiarse. Sólo una fracción relativamente pequeña del total de la carga de aluminio constituye este tipo de dominios. El resto, que es la mayoría pudiera estar como especies octaédricas, ya sea aisladas, o como parte de dominios alumináceos y especies tetraédricas dentro de los dominios alumináceos.

En la figura 56 se muestra la variación de la relación molar Ag/Al en función de la fracción molar del aluminio. Se observa que el eje de las abscisas (relación molar Ag/Al) presenta valores muy bajos (lejos de la unidad), por ello solo se tomó en cuenta la tendencia de la curva más no los ordenes de magnitud obtenidos.

En dicha figura se evidencia que la proporción de estos dominios “zeolíticos” es máxima a altas relaciones molares Si/Al (bajas fracciones molares de aluminio) y disminuye en la medida que se enriquece la superficie de aluminio. Sin embargo, por debajo de una relación Si/Al de 20 tiende a estabilizarse. Esto pareciera indicar que en cualquier carga de aluminio, dentro de las estudiadas, siempre se puede disponer de una región silíceo en donde se pueden acomodar estas especies tetraédricas aisladas, pero en regiones de alta carga de aluminio (relaciones Si/Al de 10 y 5) las especies de aluminio segregan de manera que la proporción de estos dominios no cambian significativamente, es decir lo que parece cambiar significativamente es la agregación de los dominios alumináceos.

Entonces, pareciera que, en la concentración total de acidez Brønsted fuerte, son los sitios ubicados en la interfase entre los dominios silíceos y alumináceos los que más contribuyen al total de esta acidez., ya que la tendencia de la concentración de

sitios Brønsted fuerte (380°C) no concuerda con la obtenida en el intercambio iónico (mide el aluminio tetraédrico), es decir a pesar de que los sólidos con relaciones molares comprendida entre Si/Al = 20-5, parecieran tener una concentración similar de aluminios tetraédricos en la superficie, la proporción de sitios Brønsted fuerte no es similar, pues en el sólido con una relación molar Si/Al = 5 la acidez disminuye. Por lo tanto se presume que efectivamente en la medida que se incorpora aluminio a la superficie del soporte, la población de interfaces síliceas-alumináceas parece aumentar como se discutió anteriormente (ver 6.1.), y en paralelo, la acidez fuerte total Brønsted, también se incrementa, pero este comportamiento ocurre hasta un máximo comprendido entre las relaciones molares Si/Al 20-10, y a que por debajo de estas relaciones los sitios Brønsted disminuyen, tal es el caso del sólido con una relación Si/Al = 5.

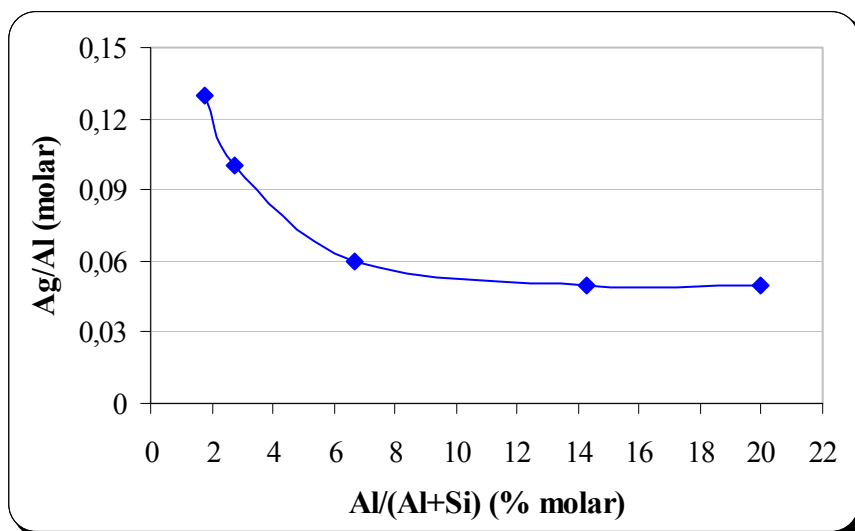


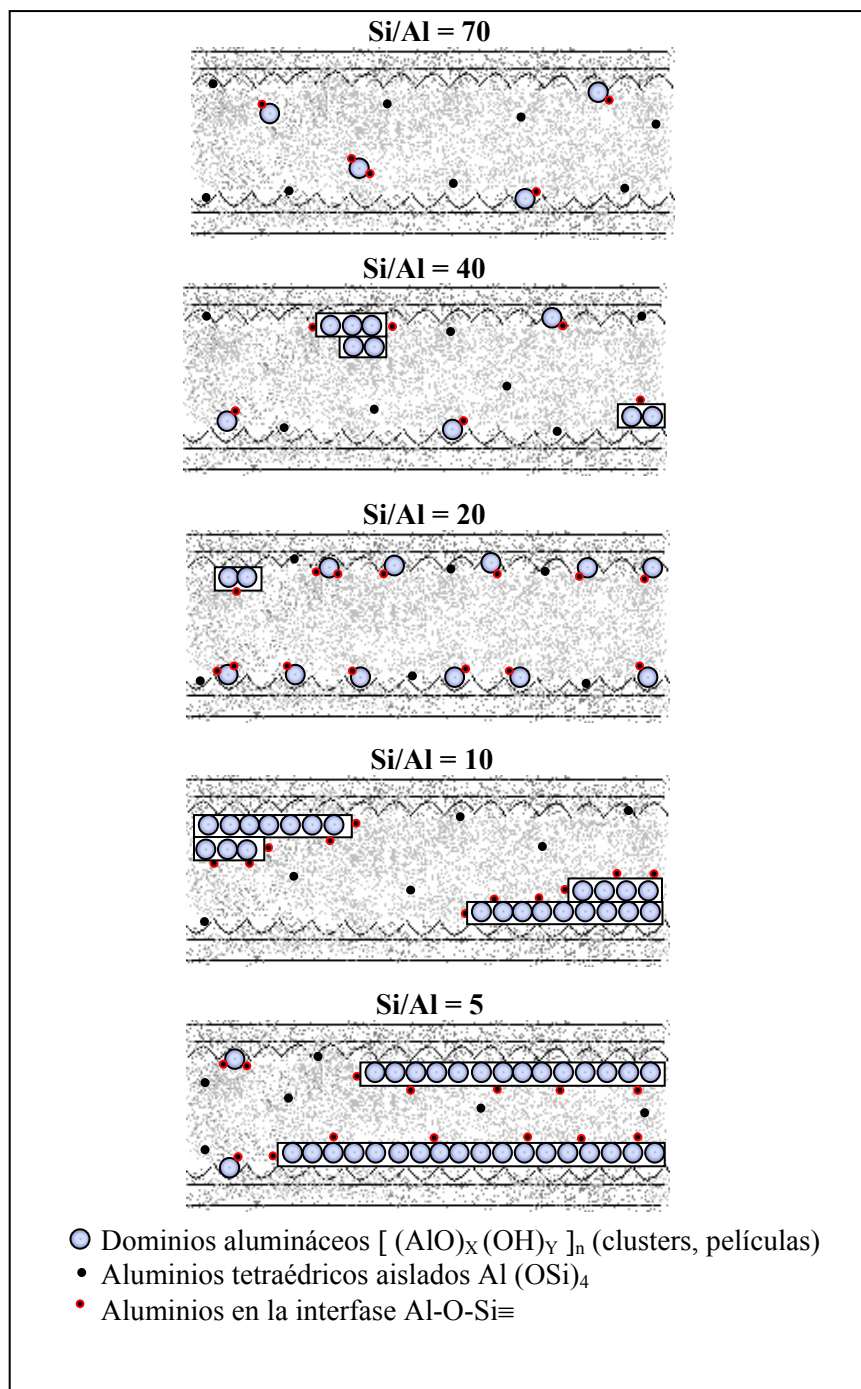
Figura 56. Variación de la relación molar Ag/Al con respecto a la fracción molar del aluminio.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las técnicas de caracterización de los aluminosilicatos mesoporosos evaluados se propuso un modelo que ilustra la posible distribución del aluminio en la superficie del sustrato silíceo MM-1.

Se aprecia que a medida que se incorpora el aluminio en la superficie del MM-1, en cualquiera de las composiciones estudiadas el aluminio pareciera repartirse entre especies tetraédricas aisladas unidas en sus vértices con cuatros tetraedros de silicio (dominio zeolitico) y agregados (clusters) de aluminio que pueden llenar la microporosidad de la pared o formar capas discontinuas sobre el soporte.

La formación de monocapas y/o bicapas sobre el MM-1 parece ser aleatoria y en la medida que se enriquece la la superficie silíceo con aluminio la extensión de estas capas también aumenta, tal es el caso del sólido con una relación molar Si/Al = 5

Modelo propuesto para la distribución del aluminio en la superficie del sustrato silíceo MM-1.



6.2 Pruebas catalíticas: Deshidratación de alcoholes

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la evaluación catalítica de los aluminos-silicatos mesoporosos y la sílice-alúmina amorfa.

6.2.1 Pruebas en blanco

A continuación se presentan los resultados de las corridas en blanco para el 3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol, con el fin de determinar la influencia de la temperatura en la conversión del reactivo de manera espontánea (sin catalizador).

6.2.1.1 Pruebas en blanco para el 3-metil-1-butanol

En la figura 57 se presentan los resultados del ensayo en blanco para la reacción del 3-metil-1-butanol a diferentes temperaturas. Se observa que la conversión obtenida es muy pequeña con un valor promedio aproximadamente de 1,1%, manteniéndose prácticamente constante para todas las temperaturas, y muy similar al resultado obtenido con la inyección del reactivo a 25°C.

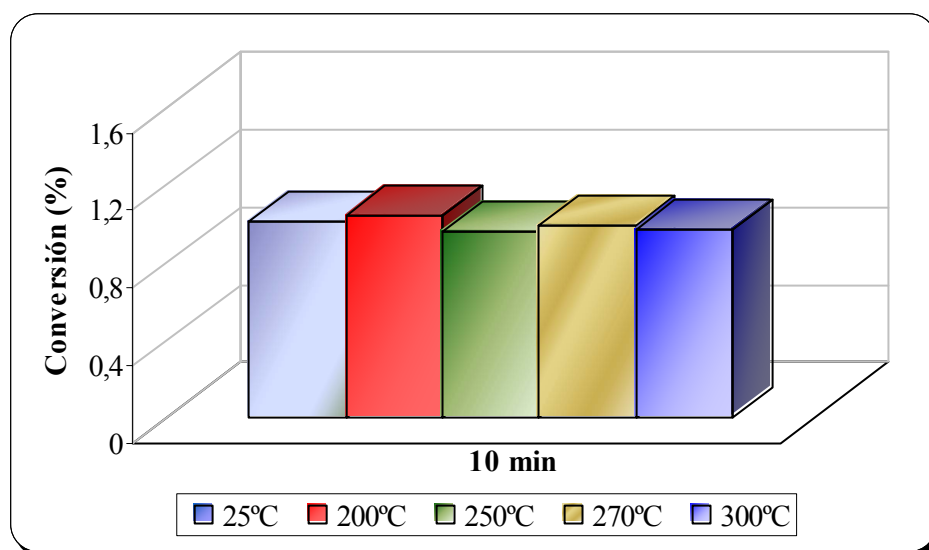


Figura 57. Conversión de la corrida en blanco para la reacción del 3-metil-1-butanol, a diferentes temperaturas.

6.2.1.2 Pruebas en blanco para el 3-metil-2-butanol

La conversión para el 3-metil-2-butanol sin catalizador a diferentes temperaturas se presenta en la figura 58. Los resultados son análogos a los obtenidos para el 3-metil-1-butanol, ya que la conversión es muy baja con un valor de 1,2% aproximadamente; para cada una de las temperaturas utilizadas.

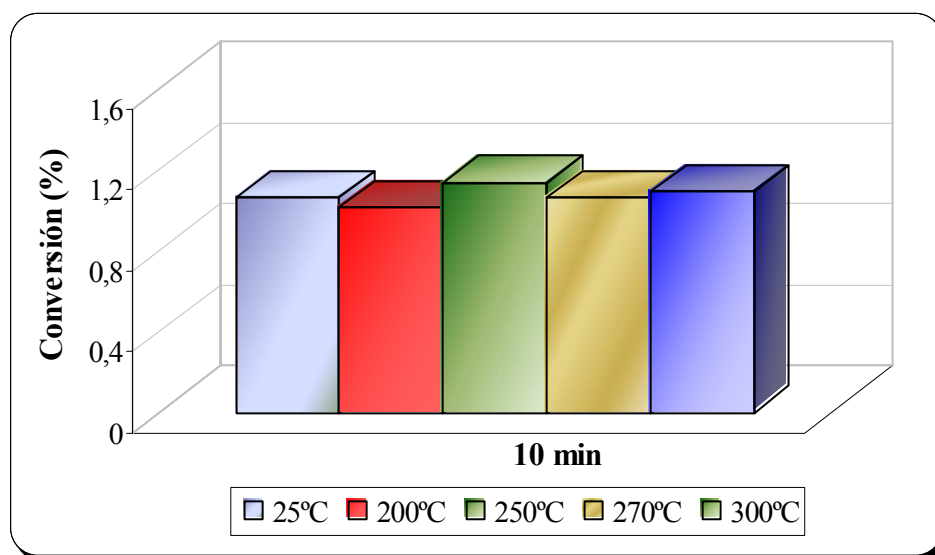


Figura 58. Conversión de la corrida en blanco para la reacción del 3-metil-2-butanol, a diferentes temperaturas.

Del resultado de los ensayos en blanco se puede concluir que no hay transformación del reactivo por efectos térmicos.

6.2.2 Reacción del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos

6.2.2.1 Parámetros catalíticos evaluados

A continuación se analizan los resultados de la transformación del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos Al-MM-1, en términos de la conversión, estabilidad y rendimiento.

✦ Conversión

A modo de ejemplo, se muestra solamente en la figura 59 la variación de la conversión en función del tiempo de uso del catalizador para el Al-MM-1(20), ya que para el resto de los alumino-silicatos mesoporosos la tendencia de la curva fue similar.

En dicha figura, se observa un valor inicial de 19% de conversión estabilizándose en 14% a los 120 min de reacción para el primer tiempo de contacto (WHSV1), la tendencia de desactivación del catalizador se puede atribuir al taponamiento de los sitios activos por la formación de oligómeros de alto peso molecular, los cuales quedan retenidos en la estructura del catalizador y como consecuencia generan la desactivación del mismo.

Por otra parte, se evidencia que, como es de esperarse, al aumentar la velocidad espacial disminuye la conversión y viceversa.

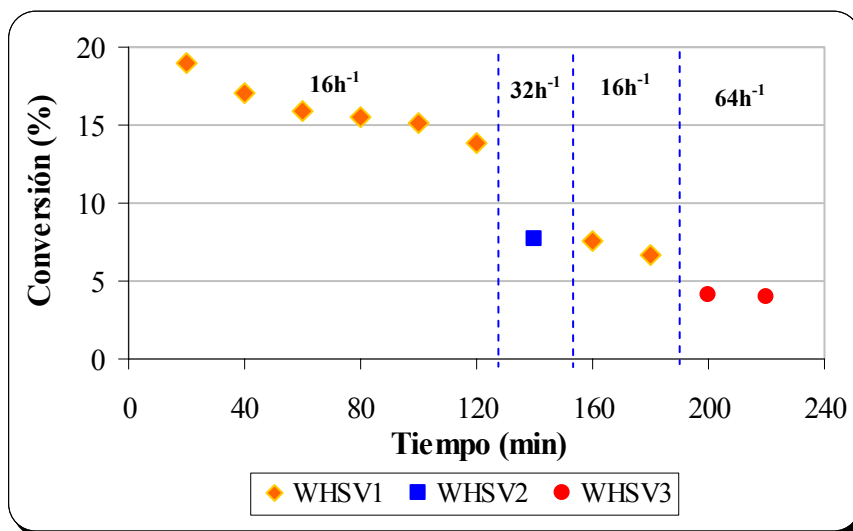


Figura 59 Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1atm y 16h⁻¹.

➤ *Análisis de los productos de reacción del 3-metil-1-butanol mediante espectrometría de masa.*

A título informativo se muestra el análisis de los productos obtenidos a través de las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masa para la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20), ya que para el resto de los catalizadores el comportamiento fue igual en cuanto a los productos obtenidos. En la figura 60 se presenta el análisis por espectrometría de masas de los compuestos gaseosos obtenidos en la transformación del 3-metil-1-butanol. Los dos primeros picos registrados no forman parte de los productos de la reacción, ya que corresponden a las impurezas de la bombona utilizada para estos análisis, el resto de los picos pertenecen al buteno, e isómeros del 3-metil-1-buteno. Es importante destacar que probablemente hubo productos de craqueo que no se pudieron detectar a través de la técnica, dado que la recolección de los gases presentó cierta dificultad.

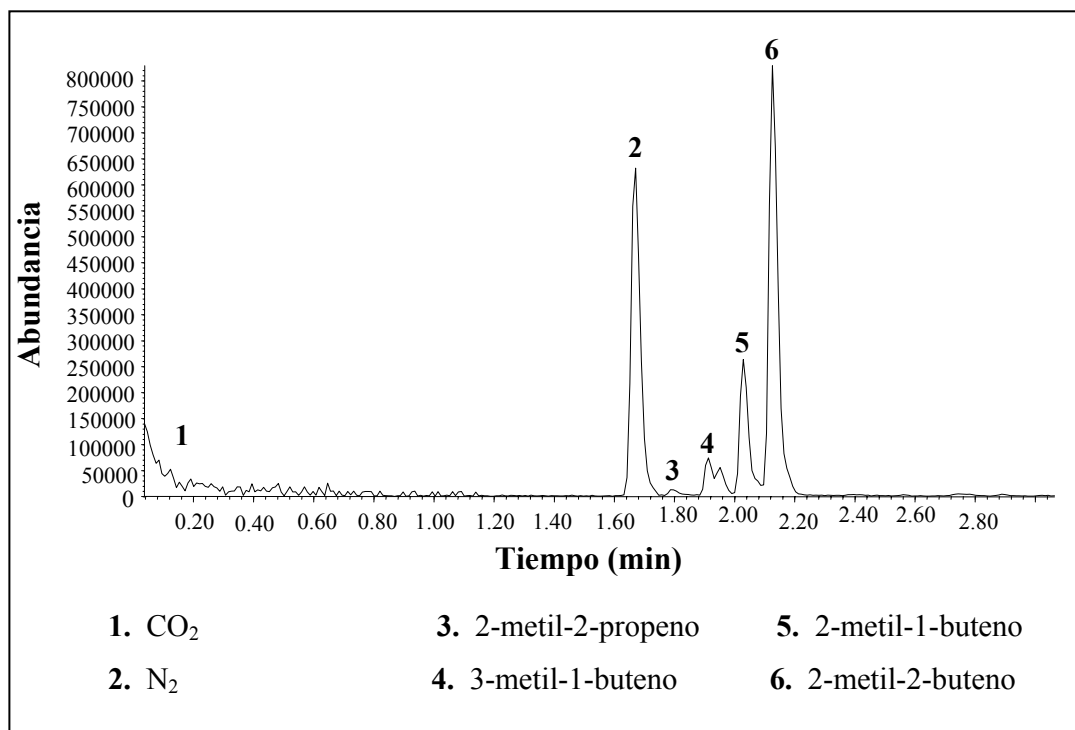


Figura 60. Cromatograma tipo en el análisis de los productos gaseosos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

En la figura 61 se observa la ampliación de la región (1,5-2,5 min) a través de la extracción del ión 55 de la corriente gaseosa iónica total, correspondientes a los iones moleculares de alquenos y alcanos del análisis por espectrometría de masas de los productos gaseosos de reacción, mostrándose con mayor exactitud los productos obtenidos mencionados anteriormente.

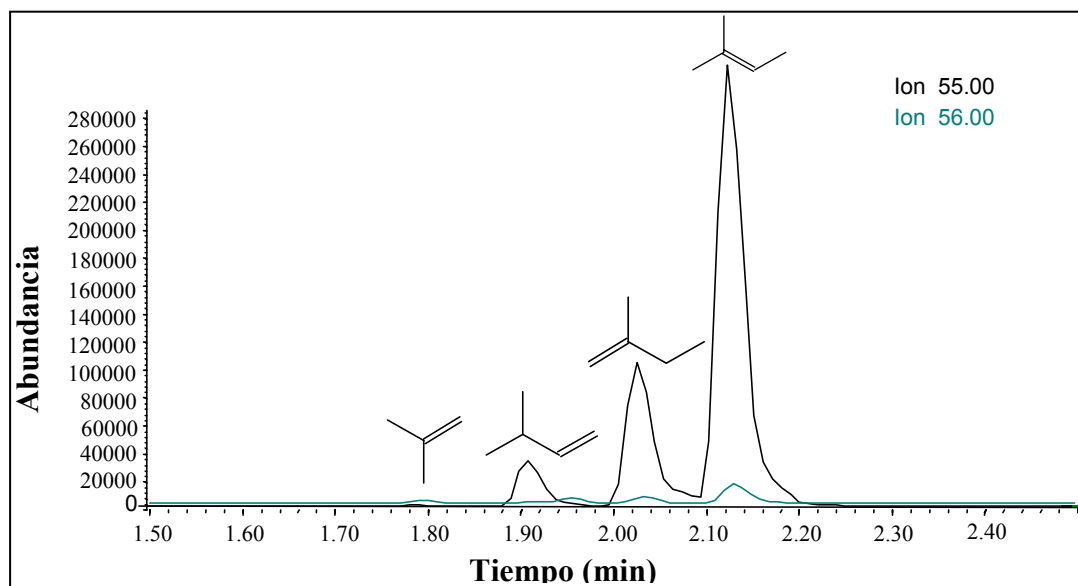


Figura 61. Ampliación de la región (1,5-2,5 min), extracción del ión molecular 55 y 56 de alquenos.

En la figura 62 se presenta el análisis por espectrometría de masas de los productos líquidos obtenidos en la reacción del 3-metil-1-butanol, utilizando como catalizador el Al-MM-1(20). El reactivo se transformó en mono-olefinas $C_5^=$, $C_{10}^=$ y el Di-3-metil-butil-éter, observándose los mismos productos para el resto de los sólidos a excepción del Al-MM-1(70) y Al-MM-1(40) en los cuales no se apreció la formación de $C_{10}^=$.

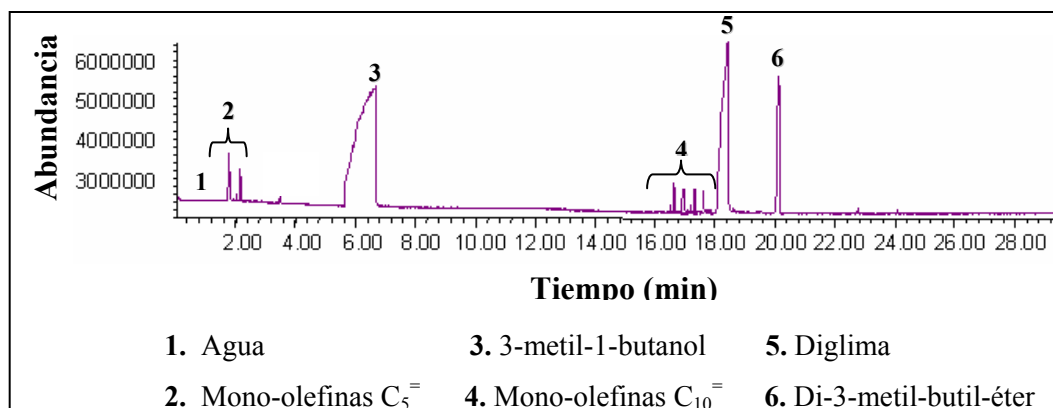


Figura 62. Cromatograma tipo en el análisis de los productos líquidos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

En la figura 63 y 64 se muestra la ampliación de las regiones comprendidas entre 1,5 a 2,5 minutos y de 12 hasta 25 minutos respectivamente, mediante la extracción del ión molecular 55. Se aprecian los mismos productos obtenidos en la corriente iónica total, pero con mejor detalle. Las mono-olefinas $C_5^=$ están constituidas por el 3-metil-1-buteno (alqueno producto de la deshidratación directa del alcohol) y sus isómeros correspondientes: 2-metil-1-buteno y el 2-metil-2-buteno (ver figura 63). Las mono-olefinas $C_{10}^=$ están constituidas por el 2,4,6-trimetil-3-hepteno, 2,6-dimetil-4-octeno (E y Z), el 2,6- dimetil-3-octeno, la diglima (corresponde al producto utilizado como solvente) y el di-3-metil-butil-éter (figura 64). Estos análisis de productos muestran que el catalizador no tiene una distribución de sitios ácidos uniformes.

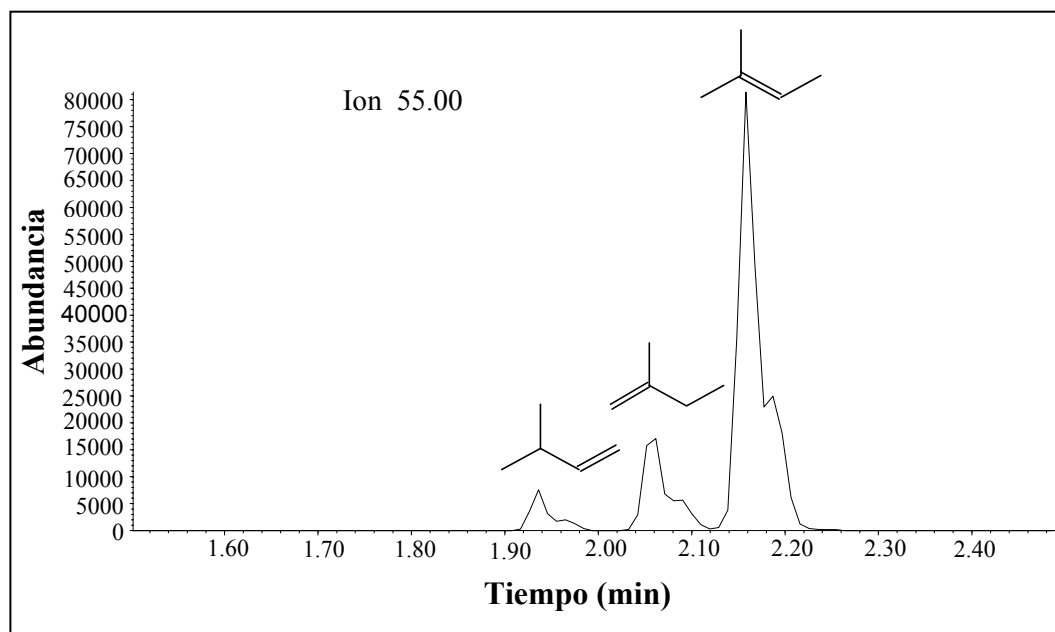


Figura 63. Ampliación de la región (1,5-2,5 min), extracción del ión molecular 55 de alquenos, para determinar las mono-olefinas $C_5^=$.

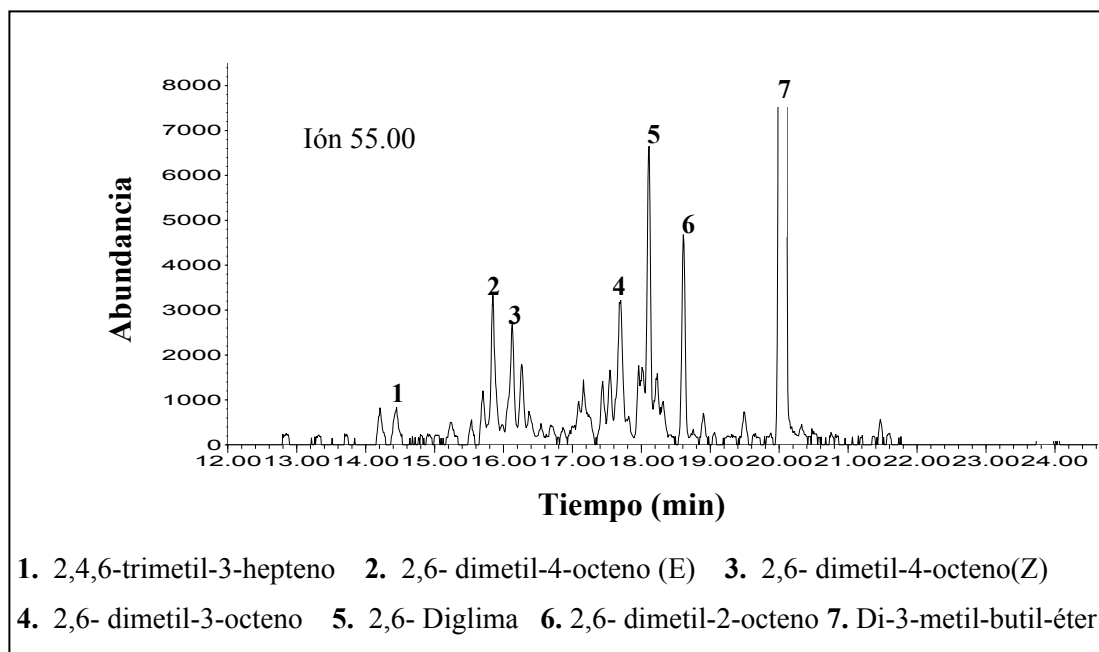


Figura 64. Ampliación de la región (12-25 min), extracción del ión molecular 55 de alquenos, para determinar las mono-olefinas C_{10}^{\equiv} .

A través de la información antes expuesta sobre los productos obtenidos en la corriente líquida de la reacción del 3-metil-1-butanol, se realizó la distribución de productos para cada uno de los aluminio-silicatos mesoporosos estudiados.

➤ *Distribución de productos*

En la figura 65 se evidencian los productos obtenidos en la transformación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20), entre estos tenemos los compuestos C_5^{\equiv} , C_{10}^{\equiv} ramificados y el di-3-metil-butil-éter, los cuales se apreciaron en el cromatograma típico de la reacción (ver figura 62).

En dicha figura se aprecia que a altas conversiones (catalizador fresco) las mono-olefinas C_5^{\equiv} dimerizan para generar los compuestos C_{10}^{\equiv} ramificados, luego, a medida que transcurre la reacción el rendimiento de estos productos disminuye debido a la desactivación del catalizador, lo cual puede ser atribuido a la formación de

compuestos pesados que quedan fuertemente adsorbidos sobre los sitios ácidos del catalizador, y como consecuencia los mismos quedan inhabilitados para las próximas moléculas de alcohol que entren a la superficie.

Por otra parte, también se observa que la reacción para la formación de las monoolefinas $C_5=$ compite con la reacción para la formación del éter, lo cual concuerda con lo reportado en la bibliografía [50], (ver sección 3.5). Sin embargo, se aprecia que la reacción se desplaza a favor de la formación de las olefinas, ya que el rendimiento hacia el éter es menor a largo de la reacción. Este hecho se podría atribuir por una parte a que la mayoría de los sitios ácidos presentes en el sólido son de naturaleza fuerte, como se observó en la sección de acidez (ver 6.1.4), y por otra parte a que la mono-olefinas C_5 podría estar más favorecida termodinámicamente que el éter.

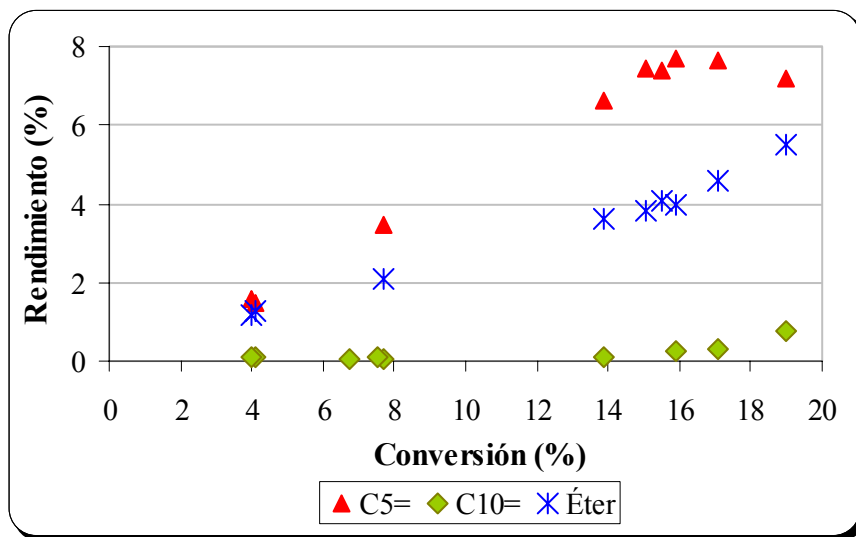


Figura 65. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el sólido con una relación molar Si/Al = 20. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

Luego, se presenta la distribución de productos para el resto de los aluminosilicatos mesoporosos estudiados. En primer lugar, se muestran en la figura 66 los productos obtenidos con los sólidos Al-MM-1(10) y Al-MM-1(5). Estos sólidos

presentan la misma tendencia que el Al-MM-1(20), en cuanto a la formación de productos obtenidos. Evidentemente, en estos sólidos el rendimiento de las monoolefinas $C_5^=$ es mayor en comparación con el resto de los productos formados, y las mismos se unen para generar los compuestos $C_{10}^=$.

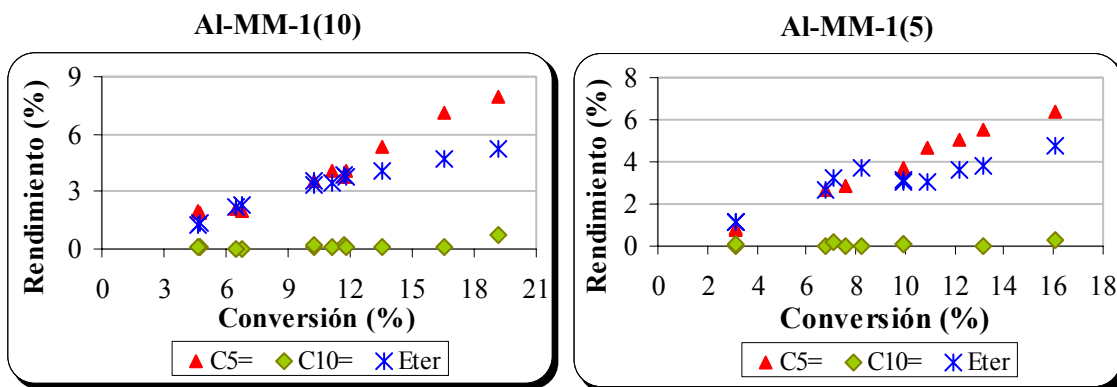


Figura 66 Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre los aluminosilicatos con relaciones molares Si/A= 10 y 5. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

En segundo lugar, se exhiben los productos para los sólidos Al-MM-1(40) y Al-MM-1(70), (ver figura 67), los cuales presentan un comportamiento igual entre si, pero diferente a los sólidos con mayor cantidad de aluminio (Si/Al = 20-5), ya que en este caso no se registró la formación de dímeros, y se observa una proporción similar de los compuestos $C_5^=$ y éter, los cuales van disminuyendo en la medida que el catalizador se va desactivando.

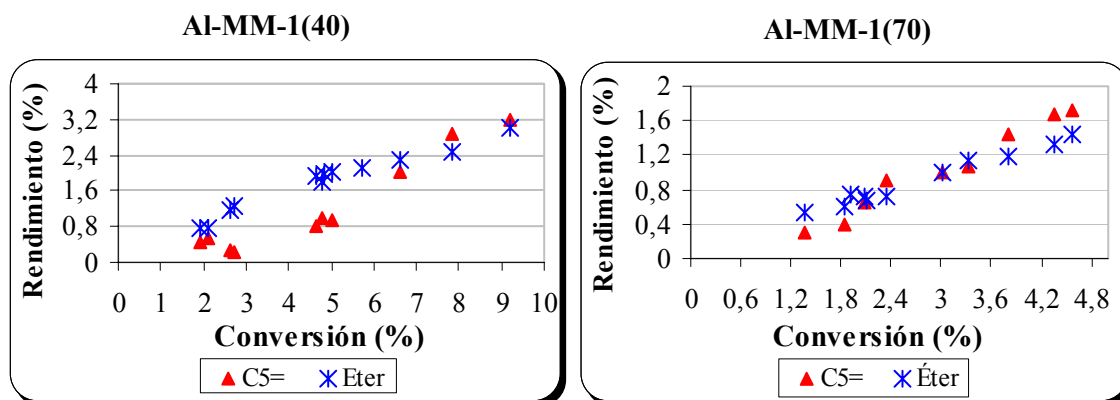


Figura 67. Distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos con relaciones molares Si/Al = 40 y 70. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

6.2.2.2 Comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos

A continuación se establece una comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos estudiados, en términos de su desempeño catalítico durante la reacción.

✦ Conversión

En la figura 68 se muestra la comparación de la conversión en función del tiempo para los alumino-silicatos mesoporosos estudiados. Se observa como varía la conversión en términos de la relación molar Si/Al nominal. Es decir, la conversión aumenta en la medida que se incorpora más aluminio en la superficie del sustrato sílice MM-1 hasta llegar a una relación molar Si /Al = 10, pues por debajo de esta región composicional (Si/Al = 5) los niveles de conversión comienzan a disminuir. Resultados similares fueron reportados por Barthomenf y colaboradores en la isomerización de ortodichloro benceno sobre zeolita H-mordenita con diferentes grados de desaluminación [82].

En términos comparativos, se evidencia que el Al-MM-1(70) (menor cantidad de aluminio) es el que presenta una menor conversión con un valor 5,6% a los primeros 20 minutos de reacción, para el sólido Al-MM-1-40 la conversión aumenta ligeramente en 9,2%. Luego, si se sigue enriqueciendo la superficie del catalizador con aluminio, la conversión aumenta hasta un punto máximo alrededor de 19% comprendido entre las relaciones molares Si/Al 20-10. La disminución en la conversión para el sólido con una relación Si/Al = 5, puede ser atribuido a la posible aparición de extensos dominios alumináceos sobre la superficie del soporte, lo cual a su vez podría generar una disminución en el área interfacial y como consecuencia un descenso en la conversión.

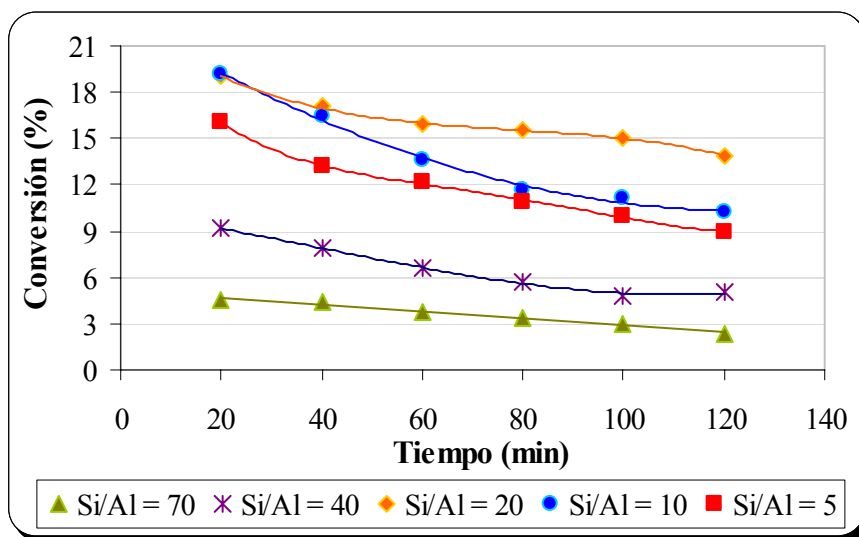


Figura 68. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

En síntesis se tiene el siguiente orden de actividad:



✦ Estabilidad

La estabilidad para los aluminio-silicatos evaluados, fue cuantificada como una medida de la actividad residual, que no es más que el cociente entre la actividad final a los 120 min de reacción y la actividad inicial medida a los 20 primeros minutos, dichos valores se encuentran reportados en la tabla 8 (ver cálculos en el apéndice B). Se observa que el Al-MM-1(70) es el más inestable en el tiempo, mientras que los sólidos Al-MM-1(40), Al-MM-1(10) y Al-MM-1(5) presenta una estabilidad similar. Sin embargo, es notorio que el Al-MM-1(20) es el que posee una mayor estabilidad a lo largo de la reacción.

El origen de la desactivación en los sólidos puede ser atribuido a diferentes causas; en los sólidos con relaciones molares Si/Al = 70 y 40 probablemente los compuestos pesados quedan fuertemente retenidos en el catalizador, originando la desactivación del mismo y en los sólidos con relación molares Si/Al = 10 y 5 la baja actividad residual podría ser causada por la aparición de extensos dominios alumináceos.

Tabla 8. Actividad residual de los aluminio-silicatos mesoporosos, utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.

Catalizador	Actividad inicial (A ₀)	Actividad final (A _F)	Actividad Residual (A _R)
Al-MM-1(70)	10,35	5,00	0,48
Al-MM-1(40)	16,88	9,21	0,53
Al-MM-1(20)	34,89	25,44	0,73
Al-MM-1(10)	35,18	18,78	0,53
Al-MM-1(5)	29,45	16,49	0,56

En síntesis se tiene el siguiente orden de estabilidad:



Luego, el comportamiento obtenido en la conversión y estabilidad de los sólidos mesoestructurados puede ser explicado a través de la figura 69, en la cual se muestra el efecto de la cantidad de aluminio incorporado sobre la conversión medida a los primeros 20 min de reacción, la actividad residual y el número de sitios ácidos Brönsted a 380°C.

También en la figura 69 se observa que el nivel de conversión más bajo a los primeros 20 min de reacción es alcanzado por el sólido con una relación molar Si/Al = 70, lo cual es de esperarse ya que posee sitios Brönsted fuertes pero en muy baja proporción (baja densidad de sitios ácidos). Para relaciones molares menores, la conversión va incrementándose debido a que existe un mayor número de sitios ácidos Brönsted fuertes disponibles para la reacción de deshidratación del alcohol. Sin embargo, se aprecia que no se requiere de una alta proporción de estos sitios para generar un aumento en la conversión y actividad residual, ya que el sólido de una relación Si/Al = 20 con una menor concentración de sitios ácidos con respecto al catalizador con relación Si/Al = 10, alcanza niveles de conversión a los primeros 20 min similares a este último y una estabilidad mayor en el tiempo.

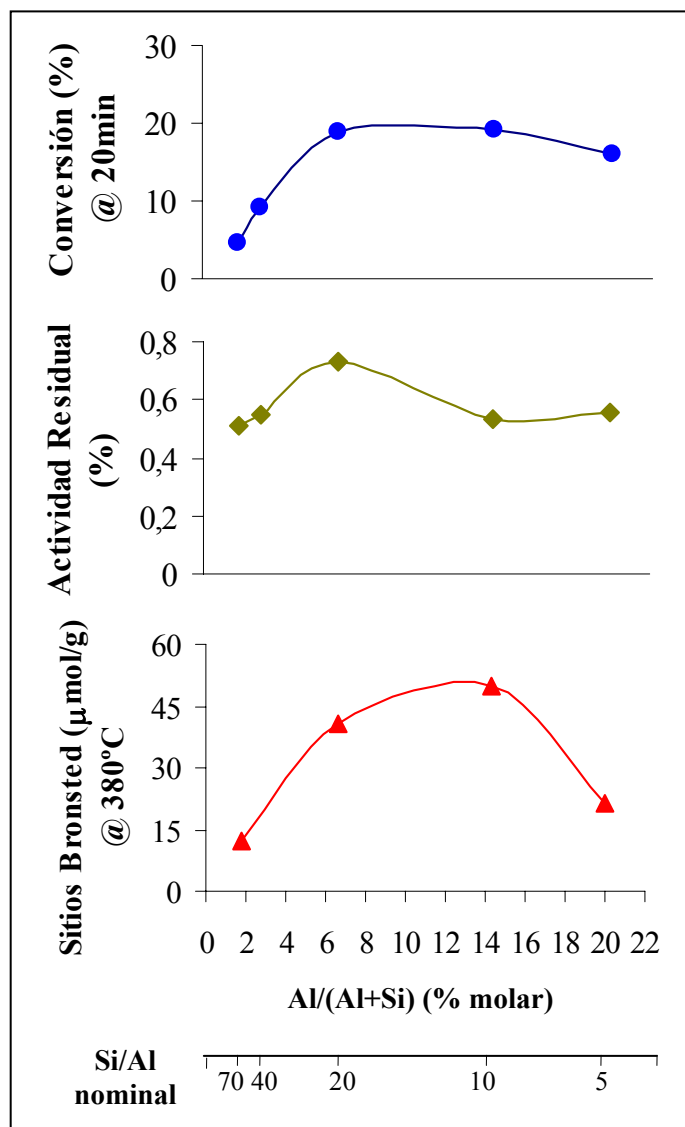


Figura 69. Efecto de la fracción molar del aluminio sobre la conversión (20 min), estabilidad y los sitios Brønsted (380°C).

➔ *Distribución de productos*

En la figura 70 se presenta el rendimiento hacia cada uno de los productos obtenidos en la reacción del 3-metil-1-butanol, a los primeros 20min de reacción, para los aluminio-silicatos mesoporosos con diferentes relaciones molares Si/Al.

En los sólidos con relaciones Si/Al de 70 y 40 no se aprecia la formación de dímeros, probablemente los compuestos pesados quedan fuertemente absorbidos en el catalizadores impidiendo la desorción de los mismos, pues esto coincide precisamente con la inestabilidad de los sólidos en esta región composicional. Estos resultados parecen indicar que especies tetraédricas y octaédricas aisladas en la superficie no permiten que los compuestos $C_{10}^=$ se desorban.

Por otra parte, se aprecia que los dímeros comienzan a desorberse a partir de una relación Si/Al = 20, lo cual indica que efectivamente la posible aparición de dominios alumináceos en mayor proporción sobre la superficie, pareciera ser la condición necesaria para la presencia de estos compuestos. Sin embargo, se observa que el rendimiento en el sólido con una relación Si/Al = 5 disminuye, lo cual podría atribuirse a la disminución de los sitios de interfase, producto de la extensión de estos dominios a lo largo del soporte.

En esta figura también se aprecia que en todos los catalizadores las mono-olefinas $C_5^=$ son las que presentan un mayor rendimiento con respecto a los otros productos formados; y el rendimiento tanto en estas como en el éter aumenta con el incremento de aluminio incorporado en la superficie, hasta llegar a la relación molar Si/Al = 10.

Estos resultados de alguna manera indican que se requieren de dominios alumináceos de cierta extensión y tamaño para favorecer la desorción del dímero, ya que especies aisladas parecieran no ser los sitios más apropiados para la formación de estos compuestos.

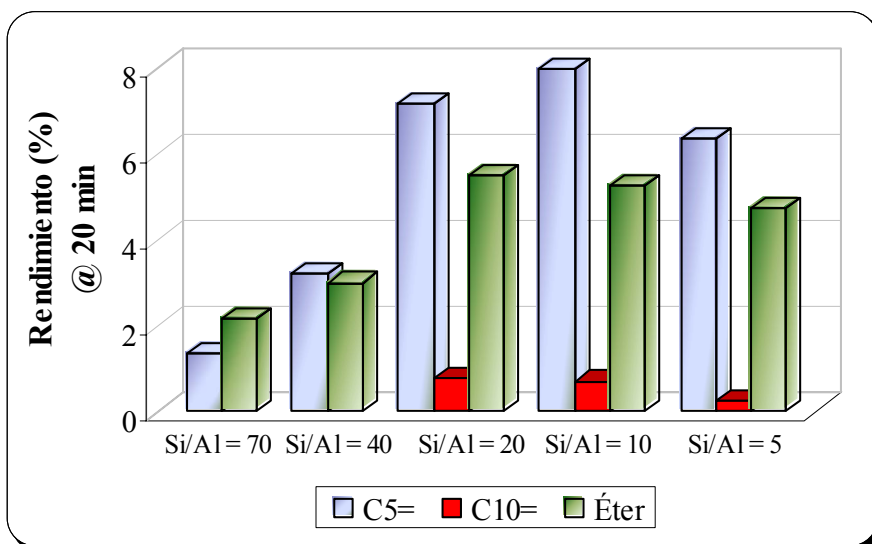


Figura 70. Rendimiento a los primeros 20 min para reacción del 3-metil-1-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

En la figura 71 se muestra el rendimiento a una isoconversión (14%) para los sólidos con relaciones Si/Al = 20, 10, 5. En esta comparación no se incluyen los sólido con alta relaciones molares Si/Al, ya que los niveles de conversión alcanzado en los mismos son bajos y no están dentro del valor seleccionado.

Se observa un comportamiento similar al obtenido a los primeros 20 min de reacción en cuanto al rendimiento de los productos, pero con ordenes de magnitudes menores, lo cual se debe a la desactivación del catalizador. A pesar de que la formación de dímeros se aprecia en esta región composicional (Si/Al = 20-5), los rendimientos obtenidos son bajos. Este hecho se puede atribuir al pretratamiento térmico de los sólidos como se discutió anteriormente (ver sección 6.1.4), en esta etapa los sitios Brønsted disminuyen y como consecuencia el rendimiento también, ya que estos sitios son necesarios para catálisis de la reacción.

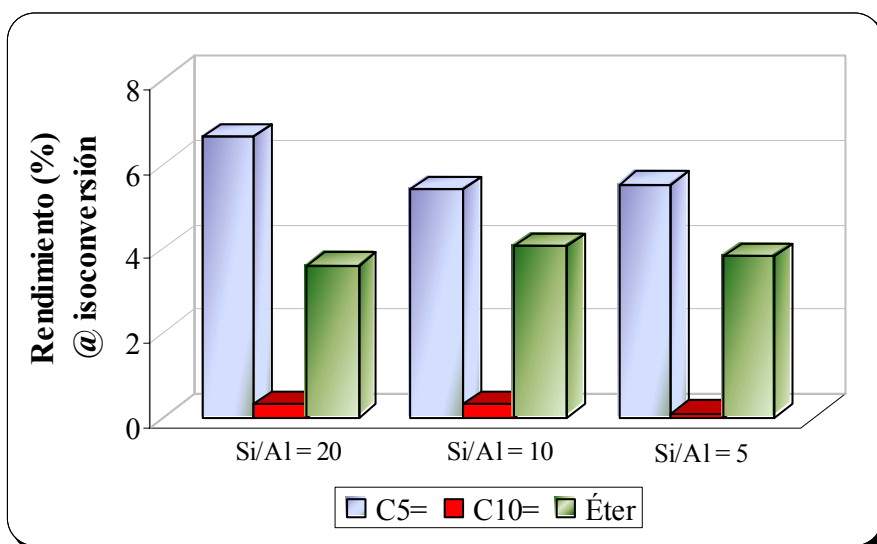


Figura 71. Comparación a isoconversión (14%) del rendimiento obtenido en los primeros 20 min de reacción, utilizando los diferentes aluminio-silicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

Luego, con el fin de determinar que tipo de sitios catalizan los productos de reacción obtenidos, se presenta en la figura 72 el rendimiento de productos a los primeros 20min de reacción y la proporción de sitios Brönsted y sitios Lewis a 380°C. Se puede apreciar que la curvas del rendimiento hacia el éter y el C₅= presentan una tendencia similar, lo cual pareciera indicar que los sitios que catalizan estas dos reacciones son los mismos pero con diferente fuerza ácida, y probablemente son los sitios tetraédricos aislados los que permiten esta catálisis, ya que como se observó en el los resultados del intercambio iónico en la región comprendida entre 20-5, la proporción d estos dominios en la superficie no varía mucho, y es precisamente en este intervalo en donde la proporción de éter y olefina no presenta cambios significativos, sin embargo, se parecía que a partir de una relación Si/Al = 5 el rendimiento comienza a disminuir.

También se evidencia que el rendimiento de los productos obtenidos no guarda relación con los sitios Lewis a 380°C, mientras que la formación hacia el dímero si pareciera tener cierta correlación con los sitios Brönsted a 380°C. En consecuencia, la

reacción de dimerización pareciera estar ocurriendo en las regiones de interfaces entre el dominio silíceo y alumináceo, ya que como se discutió anteriormente (ver 6.1.5) el área interfacial disminuye en el sólido con una relación molar Si/Al = 5, y es precisamente en esta región donde el rendimiento hacia los compuestos $C_{10}^=$ disminuye.

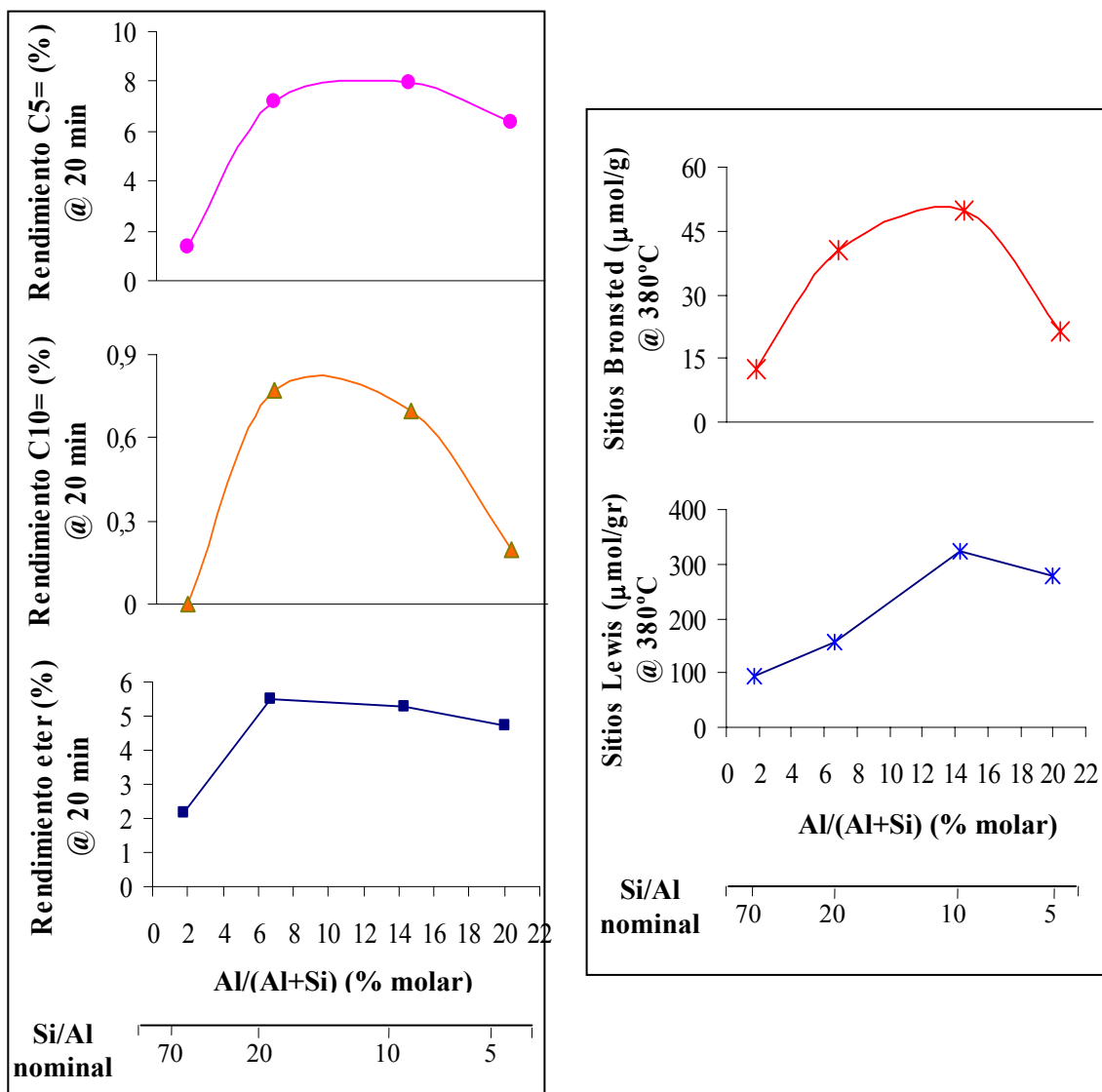


Figura 72. Rendimiento de productos a los primeros 20 min de reacción y la proporción de sitios Brønsted y Lewis a 380°C.

Una vez evaluado el efecto de la relación Si/Al sobre la actividad, estabilidad y rendimiento del catalizador, se variaron condiciones de operación como temperatura y velocidad espacial utilizando como catalizador el Al-MM-1(20).

6.2.2.3 Influencia de la variación de temperatura

A continuación se muestran y discuten los resultados obtenidos en la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) variando la temperatura de reacción y manteniendo las otras condiciones de operación.

✦ Conversión

En la figura 73 se muestra la evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol a varias temperaturas de reacción que van de 200°C a 300°C sobre el Al-MM-1(20). Se observa que la conversión aumenta en la medida que incrementa la temperatura hasta 270°C, lo cual es de esperar ya que la reacción es endotérmica (valor positivo de ΔH°) y se ve favorecida a altas temperaturas. Sin embargo, la conversión decrece para una temperatura de 300°C, lo cual puede atribuirse a una marcada velocidad de desactivación previo a los primeros 20 min de reacción, valores de conversión que no fue posible determinar, ya que la cantidad de muestra no era suficiente para analizarla.

También se aprecia que los valores de conversión a 200°C son muy bajos y prácticamente iguales a las impurezas del reactivo, lo cual indica que temperaturas bajas no favorecen la transformación del reactivo a productos.

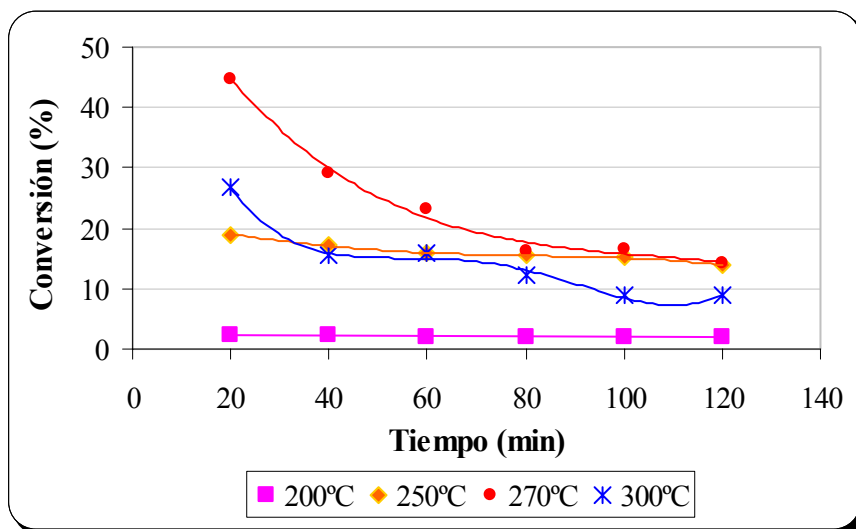


Figura 73. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas ,1atm, 16h⁻¹.

✦ *Estabilidad*

En la tabla 9 se muestra como varía la actividad residual del Al-MM-1(20) en término de las temperaturas evaluadas. Se observa que por encima de 250°C la inestabilidad en el sólido es mayor. Estos resultados se pueden apreciar con mejor detalle en la figura 74. El aumento en la velocidad de desactivación para el sólido con altas temperaturas (270°C-300°C), podría atribuirse a la formación de oligómeros de alto peso molecular que quedan retenidos en la estructura del catalizador generando la desactivación del mismo.

La alta actividad residual del sólido a 200°C, se debe a que a esta temperatura la conversión es muy baja, por ende los sitios activos no se bloquean y el catalizador permanece estable en el tiempo de reacción.

Tabla 9. Actividad residual del sólido Al-MM-1(20) a diferentes temperaturas, utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.

Temp. (°C)	Actividad inicial (A ₀)	Actividad final (A _F)	Actividad Residual (A _R)
200	4,23	3,83	0,91
250	34,86	25,43	0,73
270	82,28	26,20	0,32
300	48,98	16,42	0,34

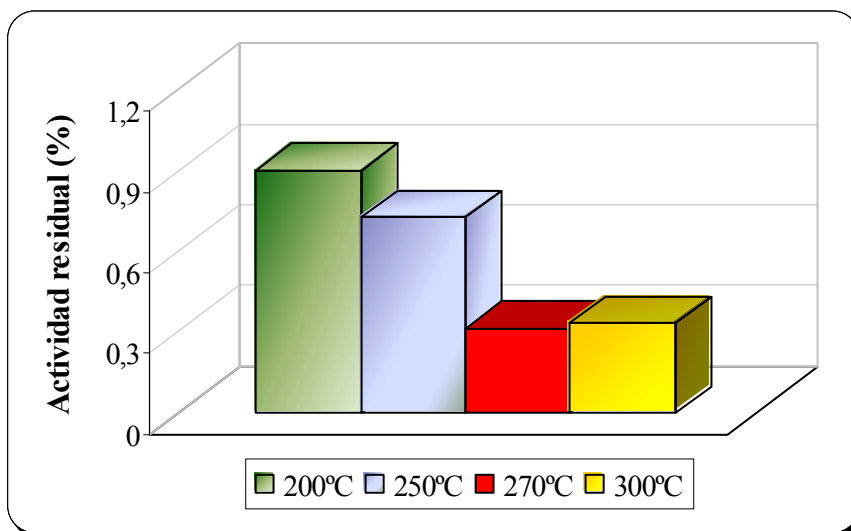


Figura 74. Resultados de la actividad residual del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas, 1 atm, 16h⁻¹.

✦ *Distribución de productos*

En la figura 75 se presenta la distribución de productos para el Al-MM-1(20) a las diferentes temperaturas estudiadas. Para la temperatura de 200°C no se evidencia la formación de dímeros, ya que a esta temperatura los niveles de conversión son muy bajos. Para el resto de las temperaturas evaluadas se observa un comportamiento

similar en cuanto la formación de productos, presentando mayores rendimientos de C_{10} para 300°C.

Estos resultados indican que se deben utilizar temperaturas mayores a 250°C para favorecer la formación del dímero, el cual representa el producto de interés en este trabajo.

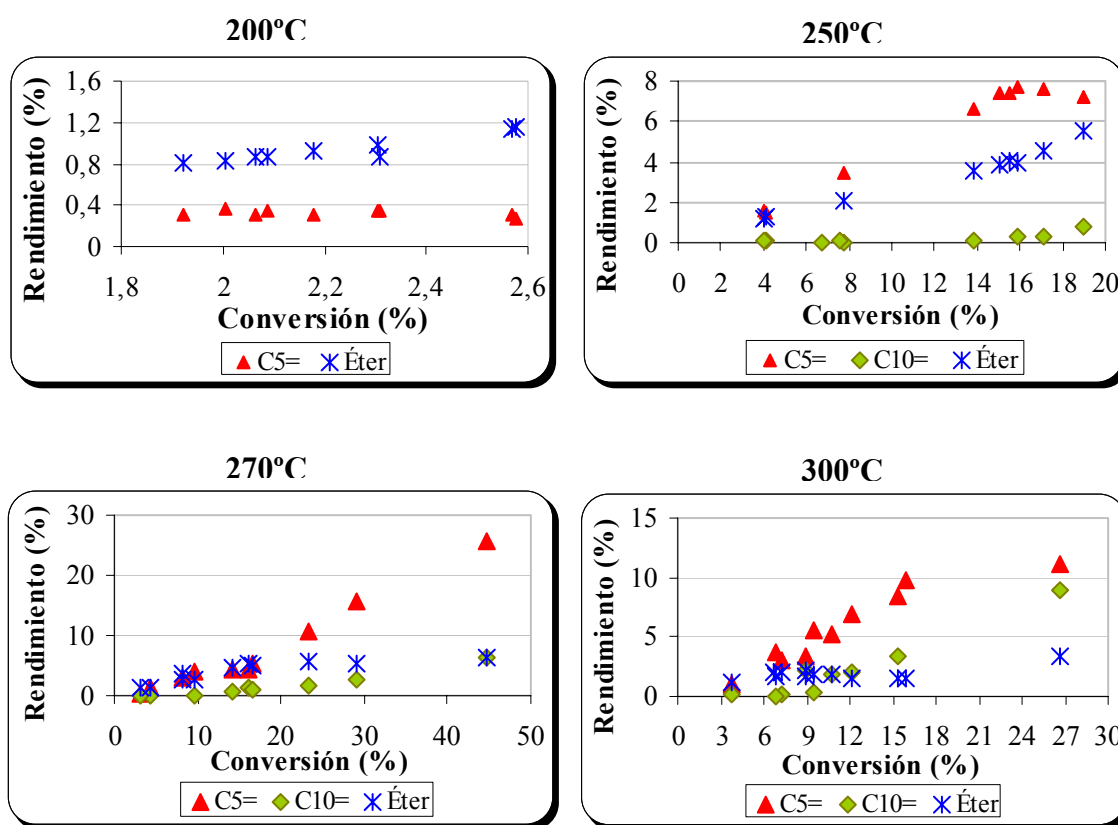


Figura 75. Distribución de productos para el Al-MM-1(20). A diferentes temperaturas, 1 atm, 16h⁻¹.

Dado que el reactivo a 200°C se transformó a productos en valores de conversión muy bajos, no se consideró en la comparación a isoconversión. En la figura 76 se expone el rendimiento a una isoconversión de 16%. Para las diferentes temperaturas

estudiadas se observa que la formación de dímeros incrementa con la temperatura, mientras que la proporción de las mono-olefinas $C_5^=$ y el éter no siguen esta tendencia, la formación es aleatoria.

Los resultados más relevantes se presentan a 300°C , ya que a esta temperatura es donde se obtiene un mayor rendimiento de los compuestos $C_{10}^=$ y una menor proporción del éter formado, el cual representa un producto secundario. Sin embargo, a esta temperatura el sólido posee una alta tasa de desactivación en el tiempo.

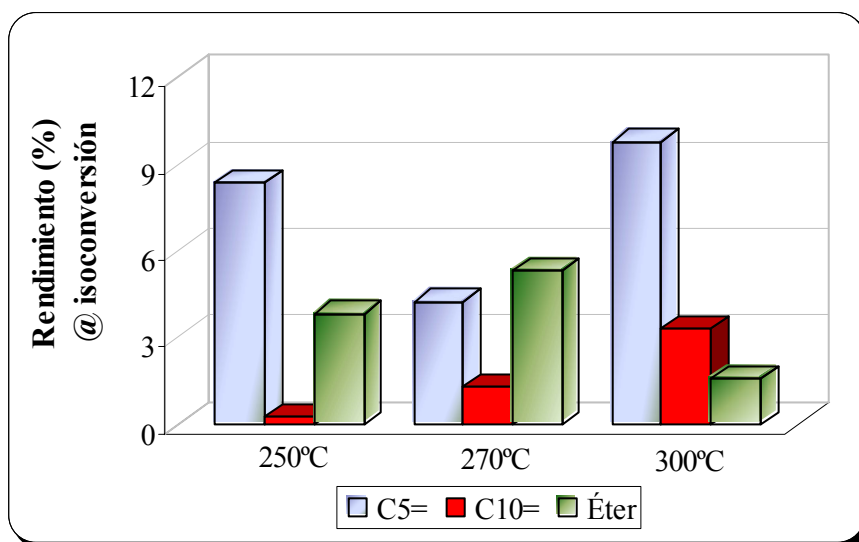


Figura 76. Rendimiento de productos a isoconversión (16%). A diferentes temperaturas, 1 atm y 16h^{-1} .

✦ *Análisis termodinámico*

Los resultados de las constantes de equilibrio evaluados a 250°C arrojaron que para la formación del éter la constante de equilibrio es $K_e = 16$ y para la formación de la olefina $K_0 = 893$. Estos valores indican que las mono-olefinas $C_5^=$ están más favorecida termodinámicamente que el éter, lo cual indica que la reacción de deshidratación unimolecular (formación de la olefina) siempre va a ocurrir y en

mayor proporción, como se observó en la distribución de producto de los sólidos evaluados.

En la figura 77 se compara el rendimiento en éter y olefina a 250°C con el obtenido en el equilibrio termodinámico a la misma temperatura, utilizando como catalizadores el Al-MM-1(70), Al-MM-1(20) y el Al-MM-1(10). Los sólidos con una relación molar Si/Al =20 y 10 son los que presentan un mayor rendimiento hacia el éter y las olefinas C_5^- , y por ende un mayor acercamiento al equilibrio termodinámico, sin embargo, no llegan a alcanzarlo.

La lejanía del rendimiento en éter y olefina del equilibrio termodinámico para los catalizadores estudiados podría ser atribuida al pretratamiento térmico de los mismos, de acuerdo a lo discutido en el análisis de distribución de productos. Por lo tanto sería recomendable pretratar los catalizadores a temperaturas menores y realizar la transformación del 3-metil-1-butanol para corroborar esta aseveración.

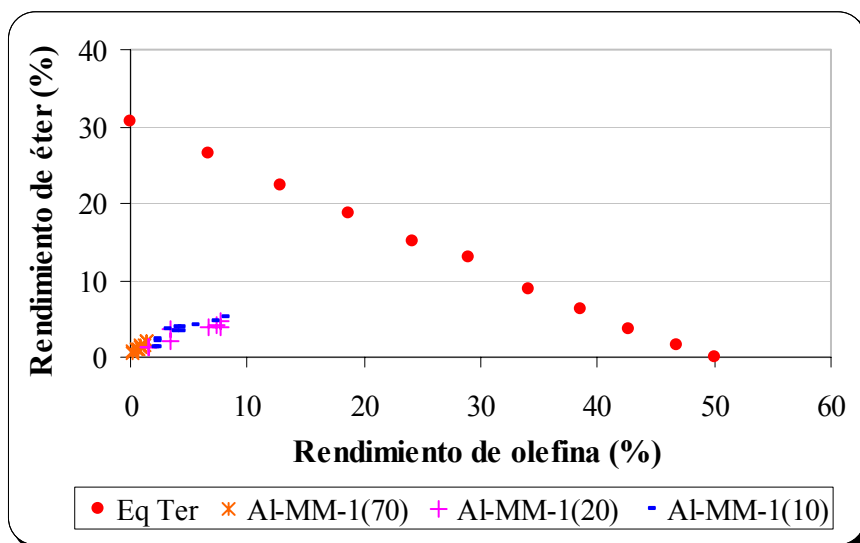


Figura 77. Rendimiento del éter en función del rendimiento de olefina, para la reacción del 3-metil-1-butanol y el equilibrio termodinámico a 250°C.

La constante de equilibrio termodinámica no depende de la presión del sistema, ni de la cinética de la reacción, sino depende de la temperatura del sistema []. Por lo tanto se realizó otra curva de equilibrio a 300°C con el fin de evaluar el efecto del aumento de la temperatura en la constante de equilibrio.

Los resultados de las constantes de equilibrio evaluados a 300°C arrojaron que para la formación del éter la constante de equilibrio es $K_e = 5949$ y para la formación de la olefina $K_o = 104000$.

En la figura 78 se muestra la comparación del rendimiento en éter y olefina a 300°C con el determinado en el equilibrio termodinámico a esa misma temperatura, utilizando como catalizador el Al-MM-1(20). Se aprecia que el rendimiento en éter y olefina también se encuentra lejos del rendimiento en el equilibrio.

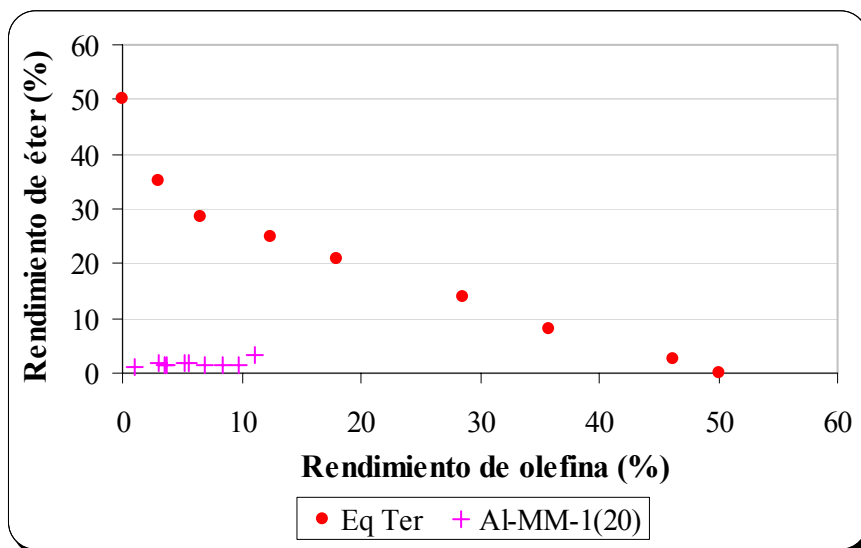


Figura 78. Rendimiento del éter en función del rendimiento de olefina, para la reacción del 3-metil-1-butanol y el equilibrio termodinámico a 300°C.

Comparando la dos graficas, se observa que al aumentar la temperatura la conversión de equilibrio aumenta y existe un mayor acercamiento del rendimiento del éter y la olefina con respecto a la curva reequilibrio.

6.2.2.4 Influencia de la variación de la velocidad espacial.

✦ Conversión

En la figura 79 se presenta la transformación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) en función del tiempo de reacción a diferentes velocidades espaciales. A medida que aumenta la velocidad espacial la conversión del sólido disminuye, esta tendencia concuerda con lo esperado, ya que un incremento en la misma genera un mayor flujo de reactivo, por ende un menor tiempo de contacto, lo cual a su vez hace que la transformación del reactivo a producto sea menor y viceversa.

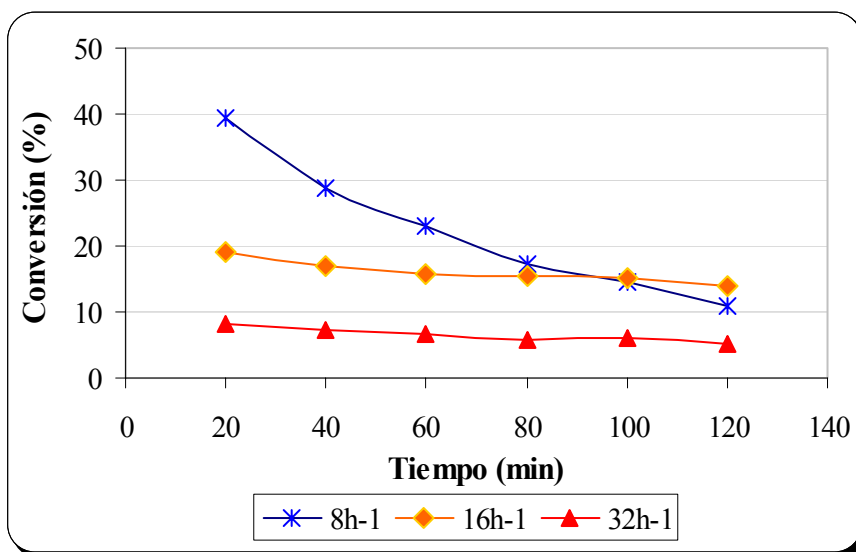


Figura 79. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.

✦ Estabilidad

En la tabla 10 y la figura 80 se muestra la actividad residual del Al-MM-1(20) para diferentes velocidades espaciales, es decir la estabilidad del sólido en el tiempo de reacción. Se aprecia que el sólido presenta una marcada tendencia de desactivación a $8h^{-1}$, esto puede ocurrir dado en esta velocidad espacial la conversión es mayor y por ende existe una mayor proporción de compuestos pesados que bloquean lo sitios activos y generan la desactivación del sólido.

Tabla 10. Actividad residual del sólido Al-MM-1(20) a diferentes velocidades espaciales utilizando como reactivo el 3-metil-1-butanol.

WHSV (h^{-1})	Actividad inicial (A_0)	Actividad final (A_F)	Actividad Residual (A_R)
8	72,46	20,24	0,28
16	34,86	25,43	0,73
32	14,88	9,70	0,65

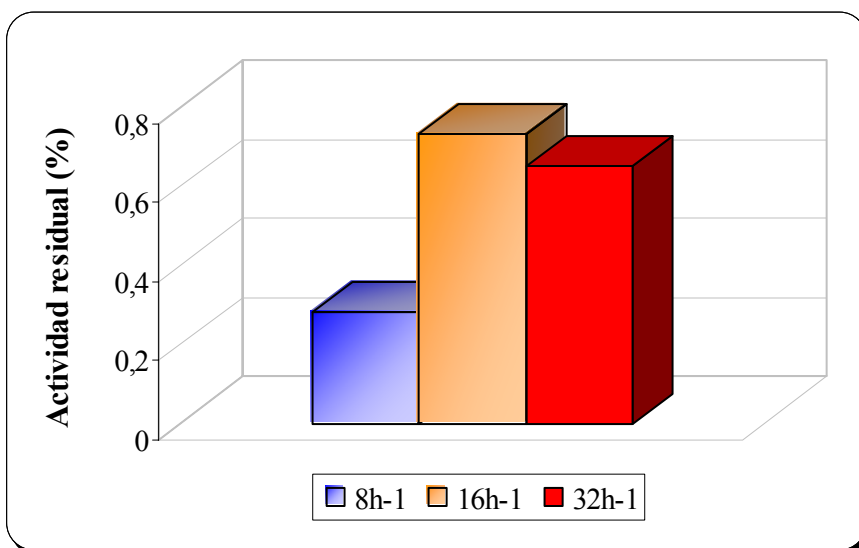


Figura 80. Resultados de la actividad residual del Al-MM-1(20). A $250^{\circ}C$, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.

✦ **Distribución de productos**

La distribución de productos sobre el Al-MM-1(20) a diferentes velocidades espaciales se expone en la figura 81. Los productos obtenidos a diversas velocidades espaciales presentan el mismo comportamiento, solo varían los ordenes de magnitudes de los rendimientos, lo cual se debe al razonamiento realizado en la conversión, con respecto a la variación en el tiempo de contacto del reactivo.

En todos los casos se aprecia que las mono-olefinas $C_5=$ son las que se encuentran en mayor proporción y los dímeros en menor cantidad con respecto al resto de los productos formados. Sin embargo, en términos comparativos de las velocidades espaciales se aprecia que con una velocidad espacial de $8h^{-1}$ el rendimiento hacia los dímeros es mayor.

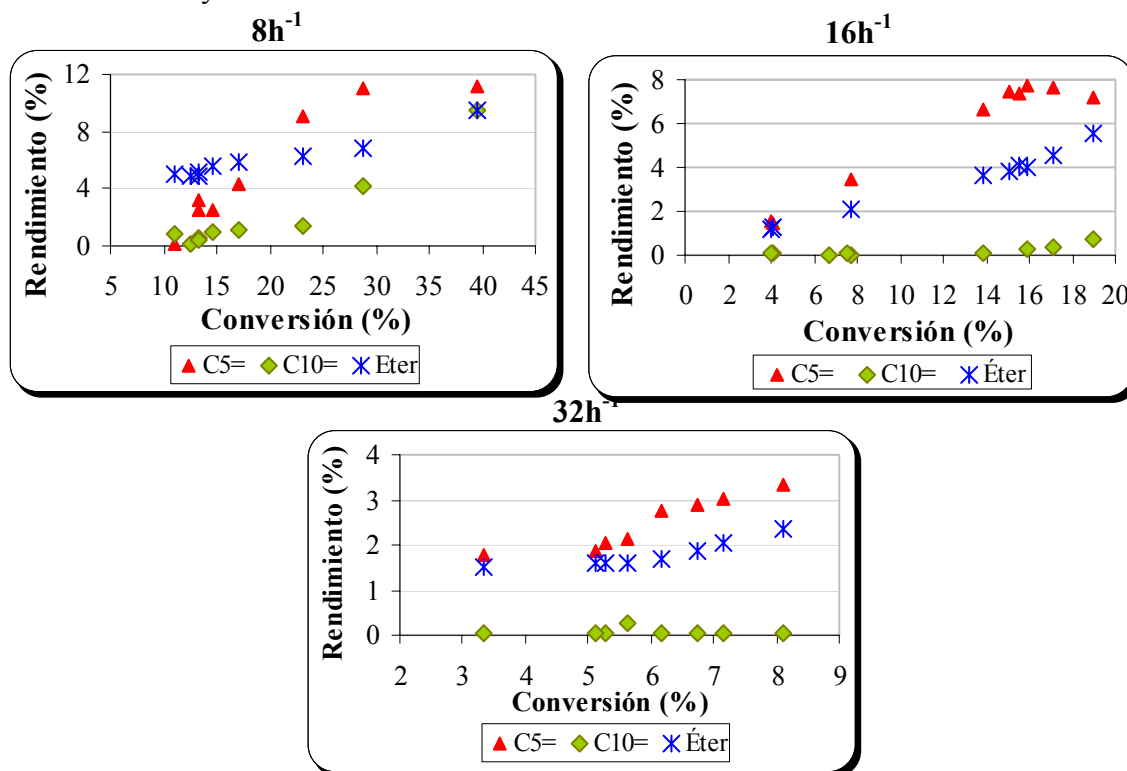


Figura 81. Distribución de productos para el sólido Al-MM-1 (20). A 250°C, 1 atm y diferentes velocidades espaciales.

Debido a que no existía un valor de conversión donde coincidieran las tres velocidades espaciales, solo se compararon los rendimientos para las velocidades espaciales de 8h^{-1} y 16h^{-1} , a una isoconversión de 15%, tal como se muestra en la figura 82. Se observa que a 8h^{-1} , la formación de $\text{C}_5=$ es menor dado que la mayor parte esta dimerizando para genera los compuestos $\text{C}_{10}=$, pues estos presentan un rendimiento superior que el alcanzado con una velocidad espacial de 16h^{-1} .

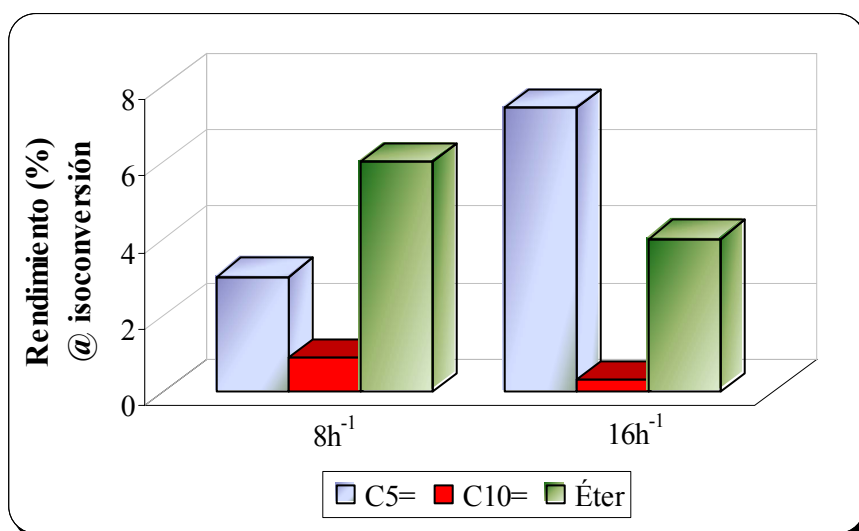


Figura 82. Rendimiento de productos a isoconversión (15%). A 250°C , 1 atm y diferentes velocidades espaciales.

6.2.2.5 Comparación del Al-MM-1(20) con una sílice-alúmina amorfa (20)

A continuación se compara la sílice-alúmina amorfa de relación molar Si/Al =20 con el Al-MM-1(20).

✦ **Conversión**

En la figura 83 se presenta la conversión en función del tiempo de uso del catalizador para la reacción del 3-metil-1-butanol, estableciendo comparación a los 20 primeros minutos de reacción entre el alumino-silicato Al-MM-1(20) y la sílice-alúmina amorfa SA (20). Se puede observar que la mayor conversión es obtenida con el Al-MM-1-20, siendo esta de 19% mientras que con la SA (20) se alcanzan conversiones más bajas con un valor de 4%.

Se determinó la acidez Lewis y Brönsted para ambos sólidos obteniéndose valores similares a 380°C (ver figura 54), por ello se supone que la proporción de sitios ácidos no es la principal causa de la variación en los niveles de conversión.

A fin de normalizar la conversión con el área de cada sólido se procedió a dividir la conversión obtenida a los 20 minutos de reacción entre el área específica (ver tabla 4), obteniéndose un valor de $22 \cdot 10^{-3}$ para el Al-MM-1(20) y de $8,63 \cdot 10^{-3}$ para SA(20). Estos resultados arrojan que la conversión/m² del Al-MM-1(20) casi triplica la correspondiente a la obtenida con la sílice-alúmina amorfa, lo cual indica que la estructura tiene un efecto positivo en la actividad del Al-MM-1(20).

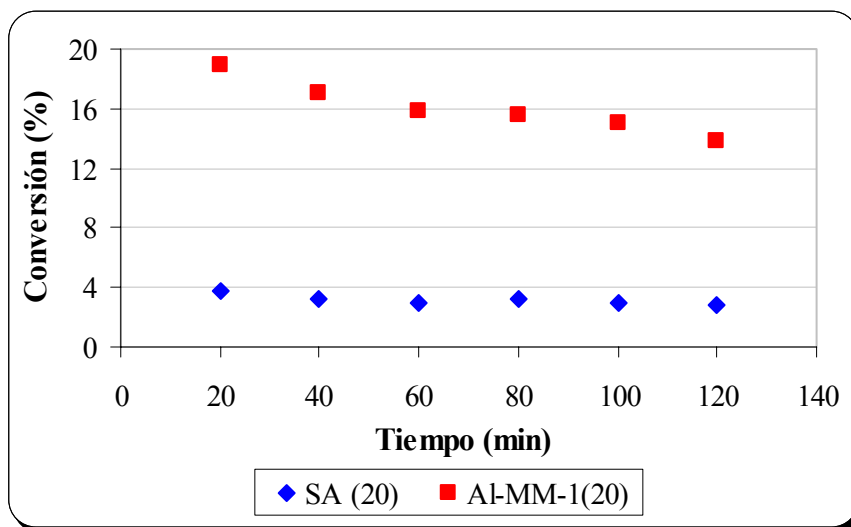


Figura 83. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol sobre Al-MM-1(20) y SA(20). A 250°C, 1atm y 16h⁻¹.

➤ *Distribución de productos*

En la figura 84 se compara la distribución de productos del Al-MM-1(20) con la obtenida en la SA(20). Se observa que la SA(20) no es selectiva hacia los dímeros y la cantidad de mono-olefinas C₅= y éter es inferior a la obtenida utilizando el Al-MM-1(20), con rendimientos similares entre sí.

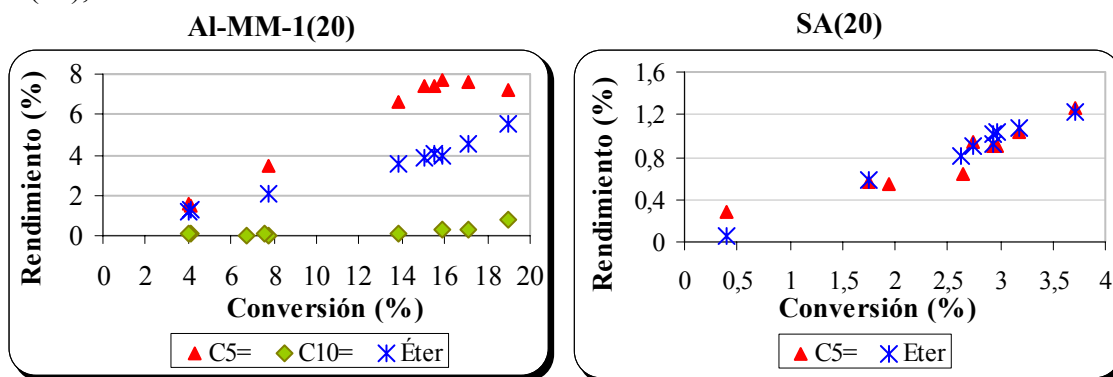


Figura 84. Rendimiento en función del tiempo para el Al-MM-1(20) y SA(20).

Dado que no se pudo establecer una comparación a isoconversión por los niveles de conversión tan bajos obtenidos en la sílice-alúmina amorfa, se comparó el rendimiento de los productos obtenidos a los primeros 20 min de reacción entre ambos sólidos (ver figura 85). En esta figura se visualiza con mejor detalle lo discutido anteriormente, pues efectivamente en la sílice-alúmina no se registró la formación de dímeros y la proporción de los otros productos formados es similar entre sí (1,8%), pero con ordenes de magnitudes inferiores con respecto al Al-MM-1(20).

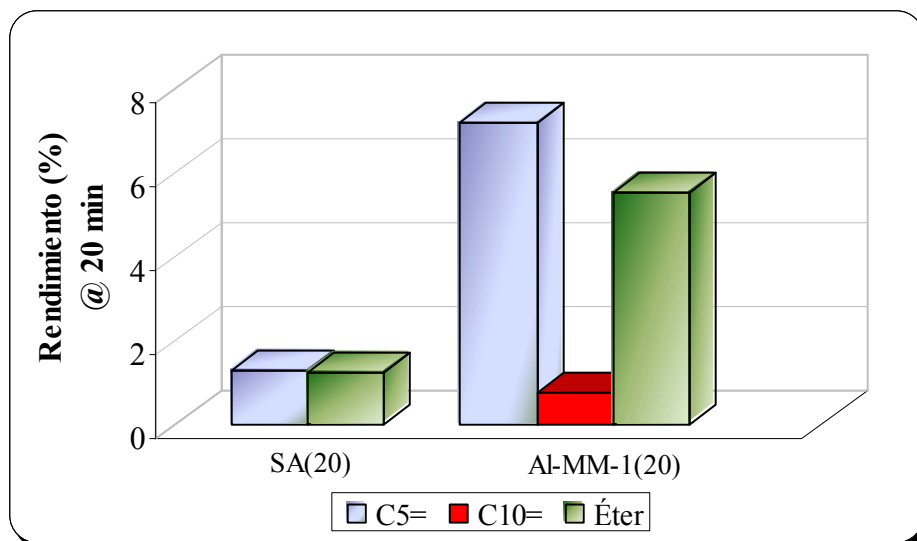


Figura 85. Comparación de la distribución de productos de la reacción del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) y la SA(20).

La comparación de los resultados de reactividad entre ambos sólidos parecen indicar que los dominios alumináceos de esta sílice-alúmina son de alguna manera distintos a los dominios alumináceos en los alumino-silicatos mesoestructurados.

6.2.2.6 Reacciones involucradas en la transformación del 3-metil-1-butanol

Según los resultados antes expuestos se propone un esquema donde se ilustra las reacciones involucradas en la transformación del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos, el cual se presenta en la figura 86.

De acuerdo a los resultados obtenidos se observó que en esta transformación del 3-metil-1-butanol compiten dos reacciones: la deshidratación bimolecular (formación del éter), en donde dos moléculas de alcohol producen dos moléculas: una del 3-metil-butil-éter y una de agua, y la deshidratación unimolecular (formación del alqueno), en donde una molécula de alcohol produce dos moléculas: el 3-metil-1-buteno y el agua, esta última reacción siempre va a ocurrir de acuerdo a los resultados arrojados en el análisis termodinámico, pues la constante de equilibrio para la formación del alqueno es mayor en comparación a la del éter, lo cual quiere decir que esta más favorecida termodinámicamente.

Una vez obtenido el alqueno se isomeriza mediante trasposiciones del hidrógeno y del grupo alquil, generando compuestos más estables [50], de esta forma se obtuvieron isómeros tales como: 2-metil-1-buteno y el 2-metil-2-buteno, posteriormente estas fracciones dimerizan para generar los compuestos C_{10}^{\equiv} ramificados, entre los cuales se obtuvieron: 2,4,6-trimetil-3-hepteno, 2,6-dimetil-3-octeno (E y Z), 2,6-dimetil-3-octeno, 2,6-dimetil-2-octeno, como se muestra en el esquema propuesto. Por último estas fracciones pueden craquearse y generar de nuevo fracciones de mono-olefinas C_5^{\equiv} como se observó en los productos gaseosos obtenidos.

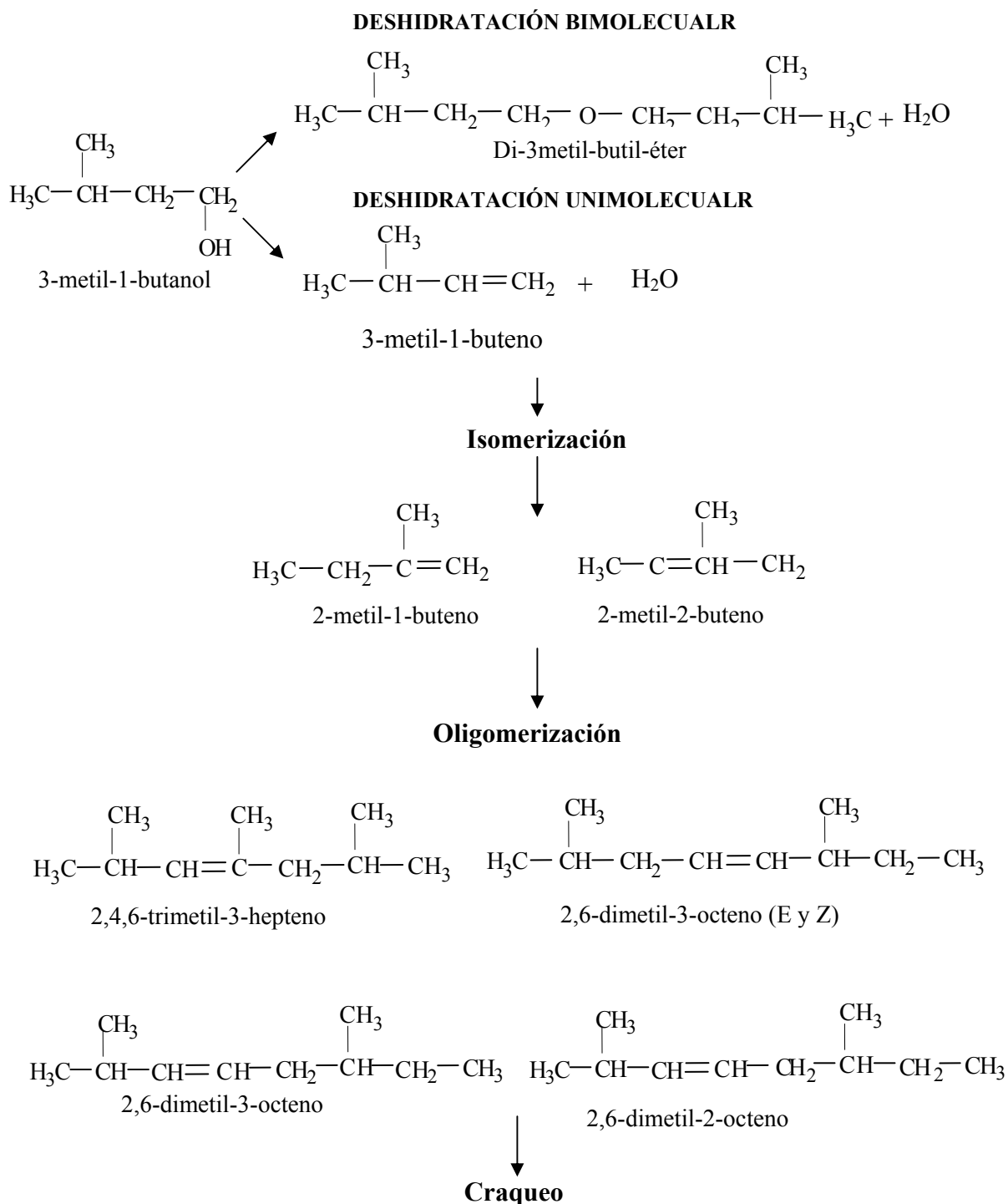


Figura 86. Esquema de reacción propuesto para ilustrar la transformación del 3-metil-1-butanol.

6.2.3 Reacción del 3-metil-2-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos

Se utilizó la reacción del 3-metil-2-butanol con el fin de evaluar la influencia de la olefina utilizada en el desempeño catalítico de los alumino-silicatos mesoporosos, pues la deshidratación directa de este alcohol genera una isoolefina secundaria a diferencia de la transformación del 3-metil-1-butanol que produce una isoolefina primaria.

6.2.3.1 Parámetros catalíticos evaluados

A continuación se presentan y discuten los resultados de la transformación del 3-metil-2-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos. Para este reactivo solo se estudio la variación de la relación molar Si/Al sobre el desempeño catalítico de los sólidos.

✦ Conversión

A título informativo se presenta en la figura 87 solamente la evolución de la conversión en función del tiempo para el Al-MM-1(20), posteriormente se compararan todos los catalizadores. En dicha figura se aprecia que el sólido es muy activo al comienzo de la reacción alcanzando conversiones alrededor de 100%, pero a partir de los 40 min ocurre una desactivación violenta del catalizador, seguida de una zona de estabilización para valores bajos de conversión alrededor de 3%.

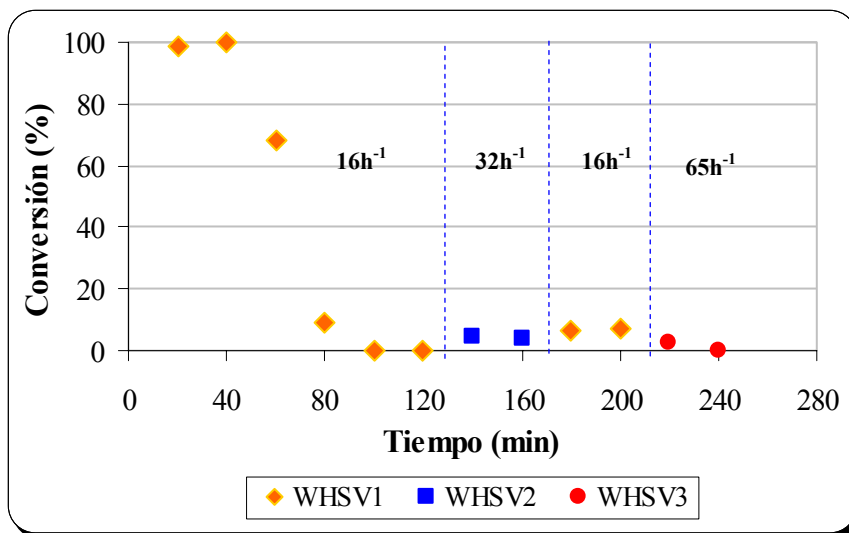


Figura 87. Evolución de la conversión del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1atm y 16h⁻¹.

➤ *Análisis de los productos de reacción del 3-metil-2-butanol mediante espectrometría de masa.*

A título informativo se muestra el análisis de los productos obtenidos a través de las técnicas de cromatografía de gases y espectrometría de masa para la reacción del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20), pues para el resto de los catalizadores el comportamiento fue igual en cuanto a los productos obtenidos.

En la figura 88 se presenta el análisis por espectrometría de masas de los compuestos líquidos obtenidos en la transformación del 3-metil-2-butanol. Como productos principales se tienen las mono-olefinas C₅⁻ y C₁₀⁻, ya que se observan otros picos, pero uno corresponde al agua producto de la deshidratación del alcohol y el otro a la diglima utilizada como solubilizante, de acuerdo a lo explicado en la metodología experimental.

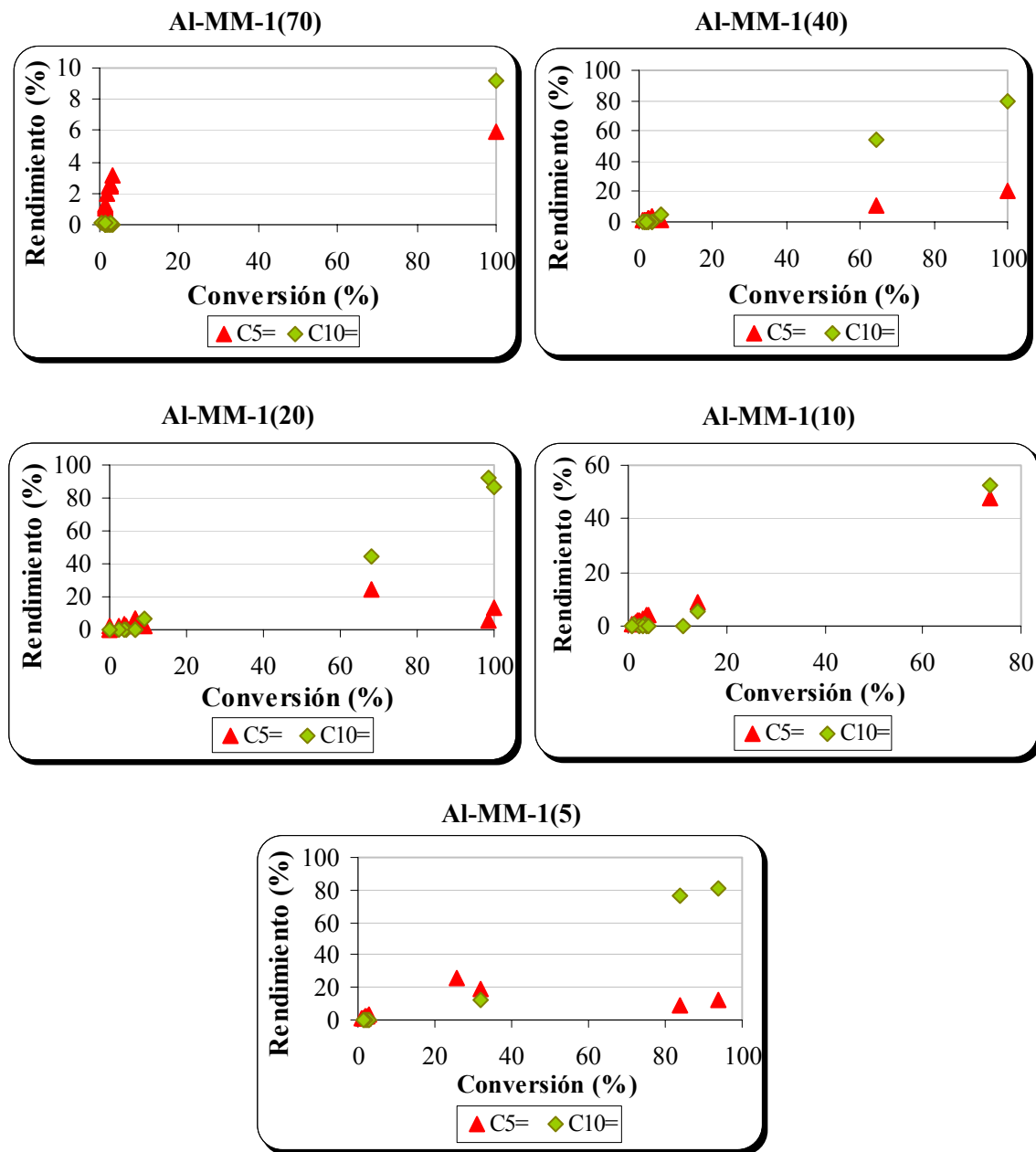


Figura 89 Distribución de productos de la reacción del 3-metil-2-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

6.2.3.2 Comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos

A continuación se establece una comparación entre los alumino-silicatos mesoporosos estudiados, en términos de su desempeño catalítico durante la reacción.

✦ Conversión

En la figura 90 se evidencia que a pesar de ir aumentando la cantidad de aluminio sobre la superficie del sustrato silíceo, los sólidos presentan un comportamiento muy similar en cuanto a la variación de la conversión en función del tiempo de reacción, por ello es prácticamente imposible predecir un orden de actividad para los alumino-silicatos mesoporosos utilizando como reactivo el 3-metil-2-butanol. Se aprecia que todos los catalizadores son muy activos al comienzo de la reacción alcanzando conversiones entre 80% y 100% y luego presentan una marcada tendencia de desactivación.

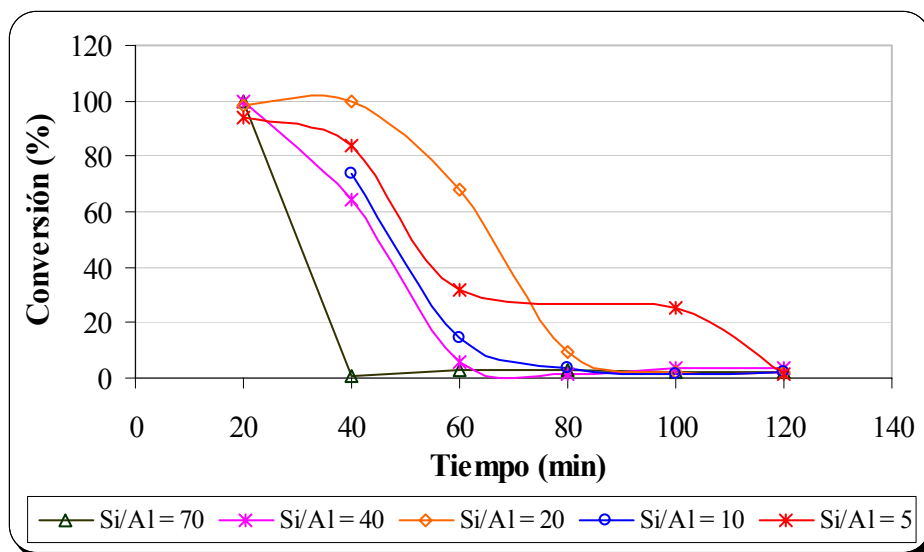


Figura 90. Evolución de la conversión del 3-metil-2-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

✦ *Estabilidad*

En la tabla 11 se presenta la actividad residual de cada uno de los aluminosilicatos evaluados. Se aprecia que los sólidos son muy inestables en el tiempo ya que la actividad residual esta muy lejos de la unidad, pues existe una gran variación entre la actividad final y la actividad inicial. La elevada inestabilidad en los sólidos efectivamente corrobora el hecho de que el alcohol es muy reactivo, lo cual genera una oligomerización descontrolada y como consecuencia un bloqueo de los sitios activos.

Tabla 11. Actividad residual de los aluminosilicatos mesoporosos, utilizando como reactivo el 3-metil-2-butanol.

Catalizador	Actividad inicial (A₀)	Actividad final (A_F)	Actividad Residual (A_R)
Al-MM-1(70)	185,80	3,72	0,02
Al-MM-1(40)	185,80	6,55	0,04
Al-MM-1(20)	182,92	3,71	0,02
Al-MM-1(10)	136,75	3,64	0,03
Al-MM-1(5)	173,96	3,33	0,02

En la figura 91 se evidencian estas discrepancias y se observa que no existe una relación directa entre el aluminio incorporado en la superficie y la estabilidad de los sólidos, el comportamiento es aleatorio.

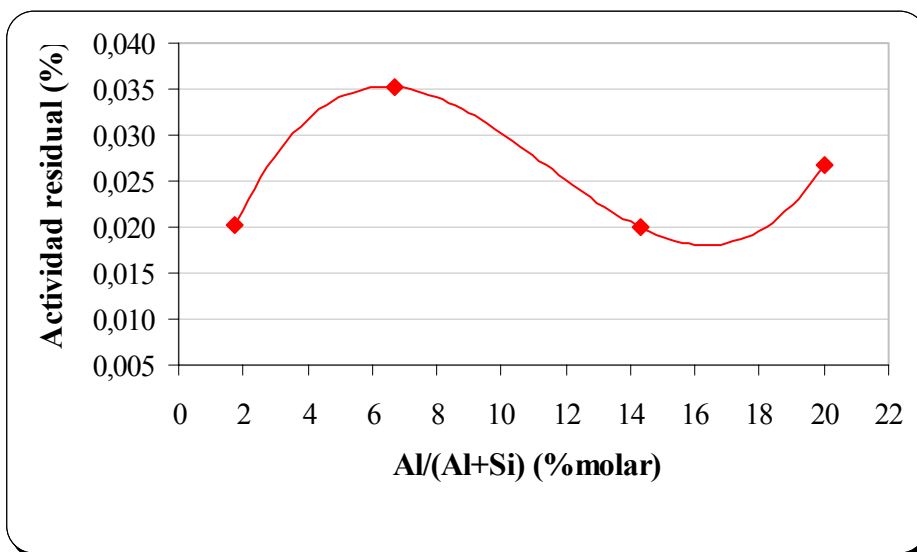


Figura 91. Resultados de la actividad residual de los aluminosilicatos mesoporosos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

Luego, se compara el desempeño catalítico del Al-MM-1(20) en cuanto a los alcoholes pentílicos evaluados (3-metil-1-butanol y el 3-metil-2-butanol). En la figura 92 se aprecia la variación de la conversión y estabilidad de los alcoholes evaluados sobre el Al-MM-1(20) en función del tiempo de reacción. Se observa que el sólido es más estable en el tiempo (0,70) utilizando el 3-metil-1-butanol, ya que con el 3-metil-2-butanol es muy activo al comienzo de la reacción pero se desactiva violetamente a partir de los 40 min de reacción. Este hecho se puede atribuir a la reactividad de la isoolefina generada en la deshidratación de estos alcoholes.

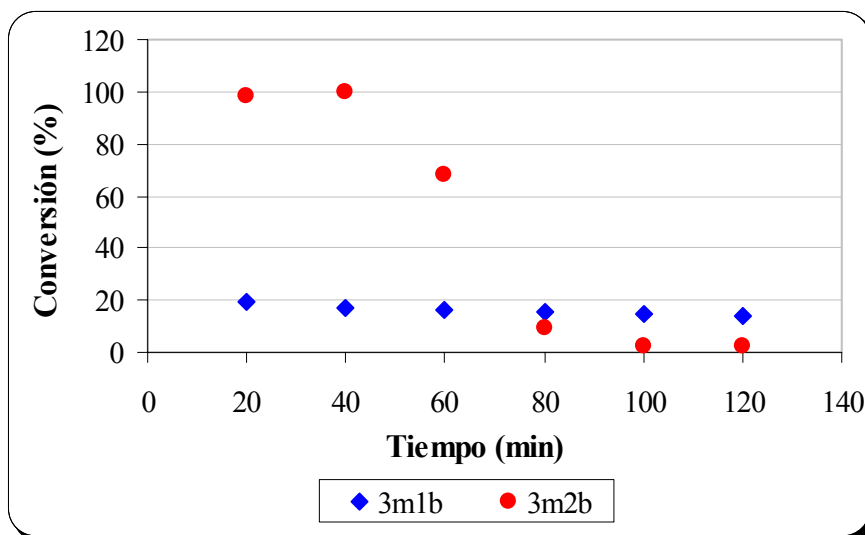


Figura 92. Evolución de la conversión del 3-metil-1-butanol y del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250 °C, 1 atm y 16 h⁻¹.

No se pudo establecer una comparación de los productos obtenidos a isoconversión, dado que en el rango de conversión donde ambos alcoholes pueden ser comparables (conversiones bajas) es difícil discriminar entre los productos obtenidos, pues los puntos están muy cerca. Por lo tanto se realizó una comparación pero a los primeros 20 min de reacción.

En la figura 93 se aprecia el rendimiento de los productos obtenidos a los 20 primeros minutos de reacción con cada uno de los alcoholes evaluados. Se observa que con el 3-metil-2-butanol no se forma éter, lo cual podría atribuirse al impedimento del grupo alquilo (alcohol secundario) [50] el cual no permite la unión de las dos moléculas de alcohol para generar este compuesto, tal como en el caso con el 3-metil-1-butanol (alcohol primario). También se evidencia que el rendimiento hacia el dímero es significativamente superior (92%) con el 3-metil-2-butanol pero este resultado no es tan relevante, ya que este hecho lo que origina es una fuerte desactivación del sólido.

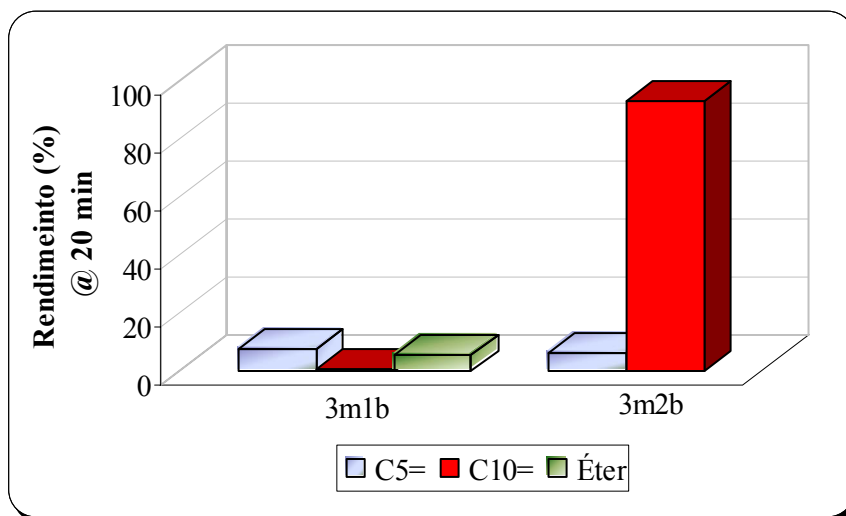


Figura 93. Rendimiento a los primeros 20 min para la reacción del 3-metil-1-butanol y del 3-metil-2-butanol sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

Estos resultados indican que la potencialidad del sólido depende de la reactividad del alcohol o la olefina generada por la deshidratación del mismo.

6.2.4 Comparación de los parámetros catalíticos del Al-MM-1(20) utilizando una olefina lineal

Una vez evaluado el efecto del tenor de aluminio sobre el desempeño catalítico de los sólidos, se estudia como influye la composición de la corriente olefínica utilizada en el comportamiento de la conversión, estabilidad y rendimiento. Se establece una comparación entre una olefina (1-penteno) y una isoolefina (obtenida con el 3-metil-1-butanol) ya que con este alcohol se obtuvieron mejores resultados.

6.2.4.1 Parámetros catalíticos evaluados

★ Conversión

En la figura 94 se muestra el efecto de la conversión del Al-MM-1(20) sobre el tipo de olefina utilizada, es importante destacar que la conversión registrada en esta figura esta en porcentaje másico a diferencia de los resultados antes reportados, dado que no se tenía con exactitud que tipos de compuestos pesados se estaban formando en la reacción con el 1-penteno, lo cual impidió el cálculo de la conversión en moles.

Se observa que la conversión de la olefina lineal (1-penteno) a los primeros 20 minutos de reacción sobre el Al-MM-1(20) es mayor (30%) que la obtenida utilizando una isoolefina (17 %), la cual es producto de la deshidratación del 3-metil-1-butanol. Sin embargo, a partir de los 60 min la conversión se estabiliza en ambos reactivos, alcanzando valores similares alrededor de 12% a los 120 min.

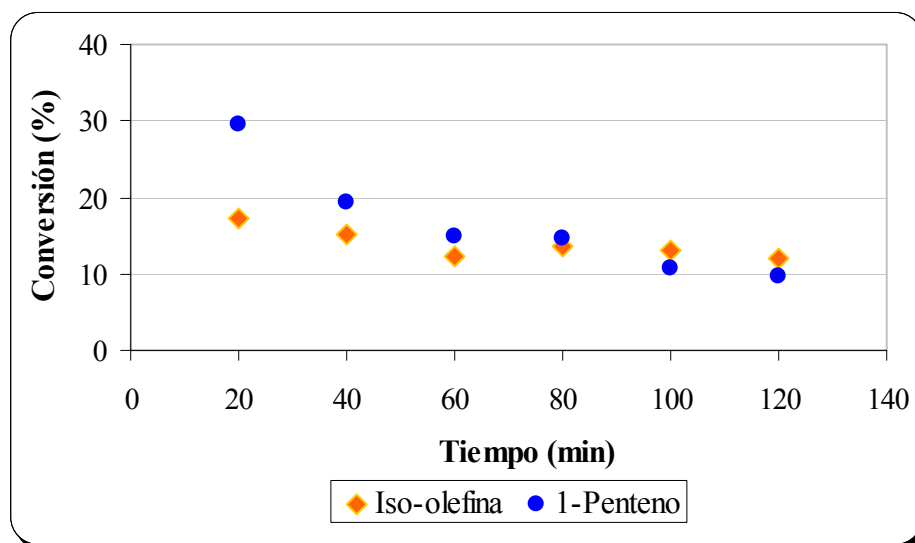


Figura 94. Evolución de la conversión de una isoolefina y una olefina sobre el Al-MM-1(20). A 250°C, 1atm y 16h⁻¹.

En la tabla 12 se presenta la actividad residual del Al-MM-1(20) empleando una olefina y una isoolefina. Se observa que el sólido presenta una mayor tasa de desactivación cuando se utiliza una olefina, con una actividad residual de 0,33, lo cual puede ocurrir debido a que esta es más reactiva y se genera una mayor proporción de compuestos pesados que bloquean los sitios activos y desactivan al catalizador.

Tabla 12. Actividad residual del Al-MM-1(20) utilizando diferentes reactivos.

Reactivo	Actividad inicial (A₀)	Actividad final (A_F)	Actividad Residual (A_R)
Isoolefina	17,20	12	0,69
Olefina	29,47	9,69	0,33

Efectivamente como se expuso antes, en la figura 95 se aprecia que la proporción de oligómeros de alto peso molecular obtenidos con una olefina lineal es mayor (7%) que la obtenida utilizando una isoolefina (0,53%).

Luego, es importante destacar que los compuestos generados con el 1-penteno sobre el Al-MM-1(20) pueden estar formados por dímeros, trímeros u oligómeros superiores ($\geq C_{10}$) a diferencia de los obtenidos con la isoolefina los cuales están constituidos fundamentalmente por fracciones de $C_{10}^=$, esta aseveración se debe comprobar, ya que para la reacción del 1-penteno no se realizó un análisis de espectrometría de masa, sin embargo, se registró la presencia de compuestos pesados por los tiempos de retención obtenidos en el cromatograma típico de la reacción.

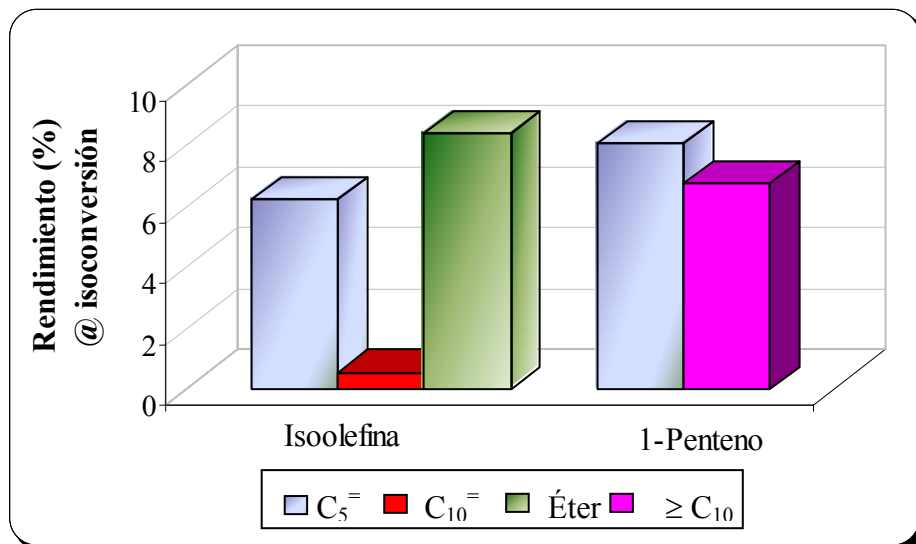


Figura 95. Rendimiento a isoconversión (15%) sobre el Al-MM-1(20) utilizando diferentes reactivos. A 250°C, 1 atm y 16h⁻¹.

Estos resultados indican que la deshidratación de alcoholes pentílicos permite examinar la potencialidad de los aluminosilicatos mesoporosos evaluados Al-MM-1(XX) para la producción de oligomerizados de olefina C₅, y puede ser utilizada como una estrategia para valorizar las corrientes C₅ que para un futuro van a generar un volumen excedentario en el inventario global de la gasolina.

CAPITULO V

8. CONCLUSIONES

El estudio exploratorio sobre la potencialidad de los aluminosilicatos mesoporosos con diferentes relaciones molares Si/Al, a partir de la deshidratación de alcoholes pentílicos permite establecer las siguientes conclusiones:

- La reacción de deshidratación de alcoholes pentílicos permite examinar la potencialidad de los aluminosilicatos mesoporosos para aplicaciones de oligomerización de olefinas C₅.
- La conversión aumenta en la medida que se incrementa la cantidad de aluminio en la superficie del sustrato silíceo MM-1, hasta una relación molar máxima de Si/Al = 10 para la reacción de deshidratación del 3-metil-1-butanol.
- Este trabajo demuestra que por debajo de una relación molar Si/Al = 40 la situación de capas es aleatoria y se hace más frecuente en la superficie del sustrato silíceo MM-1.
- Los sitios Brønsted fuertes parecen tener dos contribuciones; una proveniente de los dominios zeolíticos (tetraedros aislados) y otra de las regiones de interfase entre los dominios silíceos y alumináceos.
- La formación de dimerizados parece ir a la par con la presencia de interfases entre los dominios silíceos y alumináceos, y es sensible, de manera directa, con el área de interfase. Esta área parece maximizarse entre las relaciones molares Si/Al de 20 y 10 región en donde la producción de dimerizados fue mayor.
- Las condiciones de pretratamiento térmico de los sólidos, ubicaron la reacción muy lejos del equilibrio termodinámico.

- La formación de dímeros se ve favorecida a altas temperaturas (300°C) y baja velocidad espacial (8 h^{-1}).
- En la sílice-alúmina de relación Si/Al = 20, preparada por coprecipitación de geles, no se observó la formación de dímeros y las conversiones alcanzadas fueron más bajas que las obtenidas utilizando el Al-MM-1(20). La reactividad parece indicar que los dominios alumináceos de esta sílice-alúmina son de alguna manera distintos a los dominios alumináceos en los aluminosilicatos mesoestructurados.
- La reacción de deshidratación del 3-metil-2-butanol indica que la actividad y estabilidad de los catalizadores mesoporosos va a depender de la composición de la corriente olefínica que se este utilizando, en cuanto a la posición del doble enlace.
- La tendencia señala que el rendimiento hacia dímeros es mayor cuando la olefina $\text{C}_5^=$ es lineal.

9. RECOMENDACIONES

Para alcanzar mejores resultados en la producción de dimerizados o trimerizados de olefinas $C_5^=$ en trabajos posteriores se recomienda:

- . Examinar la reactividad con la olefina $C_5^=$ disminuyendo la temperatura de pretratamiento desde $500^{\circ}C$ hasta $250^{\circ}C$, para las relaciones molares Si/Al recomendadas en este trabajo, ya que la literatura reporta que la concentración de acidez Brønsted en los aluminosilicatos mesoporosos es sensible al pretratamiento térmico, el cual no se consideró en este trabajo.

- . Analizar los productos de la reacción a intervalos de tiempo inferiores a 20 minutos (5, 10, 15, 20) min.

- . Analizar los compuestos que desactivan al catalizador (coque).

10. BIBLIOGRAFÍA

1. [http:// www.epa.gov/oar/](http://www.epa.gov/oar/)
2. Di Giorolamo, M.; Marchiona, M y Patrini, R. **Catal. Today**, 65 (2001) 397.
3. Bellussi, G.; Molinari, M.; Perego.; C y Paretello, S. **Catal. Today**, 52 (1999) 271.
4. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S y Vaccari A. **Catal. Today**, 75 (2002) 125.
5. Di Renzo, F.; Chiche, B.; Fajula.; F y Sauvage, E. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 134 (1998) 145.
6. Mc Bain, J. **The Sorption of gases and vapors by solids**, Cap 5 (1932).
7. **IUPAC Manual of Symbols and terminology**, Appendix 2, Part 1, colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem, 31 (1972) 578.
8. Barth, A.; Hagenan, K.; Kiessling, D.; Shoellner, R y Wendt, G. **React. Kinet. Catal. Lett**, 39 (1989) 89.
9. Anshits, A.; Kirik, N., Shiahkina, N y Vereshchagin, S. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 105 (Part C) (1997) 1755.
10. Beck, J y Princeton, N. U.S. **Patent** 5-057-296. 1991.

11. Beck, J.; Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W y Vartulli. **J. Nature**, 359 (1992) 710.
12. Morris, R y Weigel, S. **Chemical Society Reviews**, 26 (1997) 309.
13. Clesla, U.; Feng, P.; Gler, T.; Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P.; Schuth, F y Stucky, D. **Nature**, 368 (1994).
14. Chem, J.; Israelachvili, J.; Mitchell, D y Ninham, B. **Soc. Faraday Trans**, 72 (1976) 1525.
15. Pinnavaia, T y Tanev. **Science**, 267 (1995) 885.
16. Carraza, J.; Cordova, J.; Cruz, J y Lujano, J. **US. Patent** 5-840-271 (1998).
17. Corma, A. **Chem. Rev.** 97 (1997) 2373.
18. Jacobs, P.; Martins, J y Pater, J. **Journal of Catalysis**, 184 (1999) 262.
19. Le. Page, J. F.; et al C.I., U.S. **Patent** 4-324- 646. 1982.
20. Adrián, R.; Carrazza, J.; González, F.; Jaquadi, D.; Moore, J.G.; Shahriari, D.Y.; Landry, C.C y Lujano, J. **Proceedings of the 12th International Zeolite.Conference**. M.M. J Treacy, B.K Marcus, M.E. Bisher y J.B Higgins (Eds) (1998) 801.
21. Bond, G. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2^{da} Ed., Oxford Science Publications, Oxford, (1987).

22. Schutt, G. **Chemistry of Catalytic Processes**, Ed. Mc Grau Hill, (1979).
23. Thomas, Charles. **Ind Eng Chem**, 41(1949) 2564.
24. Danforth, J. **2° Congr. Inter Catalyse Paris**, 1 (1960) 1271.
25. Milliken , T. **Discussions Faraday Soc**, 8 (1950) 279.
26. Leonard, A.; Suzuki, S.; Fripiat, J y De Kimpe. C. **J Phys Chem**, 68 (1964) 2608.
27. Fripiat, J.; Léonardm, A y Uytterhoeven. J. **J Phys Chem**, 69 (1965) 3274.
28. Bourne, H. **J Phys Chem**, 74 (1970) 2197.
29. Tuel, A. **Microp. Mesop Mat**, 27 (199) 151.
30. Droguett. S. **Elementos de Catálisis Heterogénea**, Washington, (1983).
31. Schwarz, J. **Chem. Rev**, 95 (1995) 477.
32. Clive, W. **X-ray methods.**, Chischester, (1987) 166.
33. Eliezer, B. **Arquitectura de sólidos y líquidos. Fondo de cultura económica**, México, (1997) 7.
34. Sthéphane, D. **El mundo cuántico**, Alianza Editorial, Madrid, (1999) 11.
35. Raymond, S. **Física tomo II**, McGraw –Hill, México, (1993) 1088.

36. Orr, C y Webb, P. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**, USA, (1997).
37. Imbert, F y Machado, F. **Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes**, Fac. Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela (2000).
38. Padovan, M.; Tozzola, G y Leofanti, G. **Catal. Today**, 41 (1998) 207.
39. Shaw, D. **Introducción a la química de superficies y coloides**, 2^{da} Ed., Alhambra, España, (1977).
40. Gregg, S. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 10 (1982) 153.
41. Hattori, H.; Misono, M.; Tanabe, K y Ono, Y. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 51 (1989) 5.
42. Boczar, M.; Datka, J y Gil, B. **Langmuir**, 9 (1993) 2496.
43. Millar, T.; Hopkins, P.; Meyers, L .; Ray G.; Roginski,R.; Zajac, G.; Rosenbaum, N. J. **Journal of Catalysis**, 138 (1992) 115.
44. Emeis, C. **Journal of Catalysis**, 141 (1993) 347.
45. De Lima Eljun, L.; Lujano, J.; Ramirez, M y Valencia De Zapata, N. **Informe técnico PDVSA INTEVEP N° 8024,2000** (2000).
46. Graeme, M.; Lu, G y Zhao, Xius. **Ind. Eng. Chem**, 35 (1996) 2075.

47. Abdelhamid, S. *Stud. Surf. Sci. Catal*, 102 (1996) 1.
48. Bhore, N.; Johnson, I.; Keville, K.; Le, Q y Yokomizo, G. US. **Patent** 5-260-501 (1993).
49. Pelrine, B.; Schmitt, K.; Vartuli, J. US: **Patent** 5-270-273 (1993).
50. Wade, L. **Química orgánica**. 2º Edición, México (1993) 1
51. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S y Vaccari A. **Catal. Today**, 5 (1989).
52. Hattori, H.; Misono, M y Ono, Y. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 260.
53. Aurox, A y Gervasini, A. **J Catal**, 131 (1991) 190.
54. Carrazza, J.; García, L y Lujano, J. **Resultados no publicados**.
55. O'Connor, C y Kojima, M, **Catal. Today**, 6 (1990) 329.
56. Gary, J, Handwerk. **Petroleum Refining: Technology and Economics**, 3rd Ed., Dekker, New York, (1994).
57. Egloff, G. **Ind. Eng. Chem.**, 28 (1936) 1461.
58. Ng, F.; Nkosi, B y Remplel, G. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 97 (1995) 385.
59. Gigstad, I y Kolboe, S. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 105 (Part B) (1997) 965.

60. Pazé, C.; Palomino, G.; Otero, C.; Zecchina, A.; Labrés i Xamena, F. X y Bordiga, S. **Stud. Surf. Sci. Catal**, 135 (2001) 27.
61. Shephard, F.; Kemball, C y Rooney, J. **Journal of Catalysis**, 1 (1962) 379.
62. Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S y Vaccari A. **Catal. Today**, 75 (2002) 125.
63. Doshi, N.; Pujari, A.; Krishnan, M.; Arruman, M.; Yadav, G. U.S. **Patent** 6-204-424 (2001).
64. Chang, C.; Huang, T.; Santiesteban, J y Vartulli, James. US. **Patent** 5-608-133 (1997).
65. Ho, S y Wu, M. US. **Patent** 5-451-704 (1995).
66. Peratello, S y Perego, C. US. **Patent** 5-342-814 (1994).
67. Bhore, N.; Johnson, I.; Keville, K.; Le, Q y Yokomizo, G. US. **Patent** 5-260-501 (1982).
68. Peratello, S y Perego, C. US. **Patent** 5-498-811 (1996).
69. Bourne, K.; F, Cannings, F.; y Pitkethly. **J.Phys. Chem**, 74 (1970) 2197.
70. Klossliek, H. **Applied Catalysis**, 184 (1999) 49.
71. .Chiorino, A.; Ghiotti, G y Garrone, E. **J. Chem. Soc., Faraday Tomo I**, 75 (1979) 271.

72. Robert, P.; Don, G y James, O. **Manual del Ingeniero Químico**, McGraw-Hill, 3^{da} Edición (1992) 3-322.
73. Stull. **Chemical Thermodynamics of Compounds**
74. Carlos, E. **Informe de pasantía, IUT**. Región Capital (2002).
75. Bousquet, J.; Goldszal, A. **Power, T**, 117 (2001) 221.
76. Raymond, S y Paul, Rouxhet. **Journal of colloid and interface Science**, 55 (1976) 263.
77. Corbató, C.; Christoph, G.; Hofmann, D. **Clays y clays minerals**. 27 (1979) 81.
78. Krishna, P. **Progress in cristal Growth and characterization**, 18 (1989) 51.
79. Chopra, K. **The film phenomena**. McGraw-Hill (1989) 105.
80. Tsay, Cherng y Lee, Chung. **J.Phys. Chem**, 102 (1998) 4123.
81. Closs, P et al. **Clays y clays minerals**, 17 (1969) 279.

11. APÉNDICES

11.1 Apéndice A

A continuación se presentan los cálculos realizados durante el trabajo experimental, tomando como ejemplo al sólido Al-MM-1(20). Para el resto de los catalizadores los resultados fueron obtenidos siguiendo el mismo procedimiento de cálculo.

11.1.1 Cálculos para la preparación de los alumino-silicatos mesoporosos

A continuación se presentan los cálculos que se llevaron a cabo para la preparación de los alumino-silicatos mesoporosos por el método de impregnación por humedad iniciante y de la sílice-alúmina por coprecipitación de geles.

- Cálculo de la cantidad de agua necesaria para humedecer el soporte.

La relación entre la cantidad de agua y de sílice se mantiene constante para todos los sólidos, lo que varía son los gramos de sílice totales a utilizar en cada caso.

A partir del TGA (ver figura 97) se encontró la cantidad de sílice que posee el sólido, siendo esta de 63,22% SiO₂.

Peso del beacker = 23,47 gr.

Peso del beacker + Al-MM-1(20) = 25,32 gr.

gr Al-MM-1(20) = (25,32 gr - 23,47 gr) = 1,85 gr.

gr SiO₂ = 1,85 gr x 0,6322 = 1,17 gr.

Se fue humedeciendo el soporte hasta alcanzar un mojado incipiente, lo cual determinó la cantidad de agua a utilizar (como se explicó en la metodología experimental).

$$\text{Peso del beacker} + \text{Al-MM-1(20)} = 24,88 \text{ gr.}$$

$$\text{Peso del beacker} + \text{Al-MM-1(20)} + \text{H}_2\text{O} = 28,96 \text{ gr.}$$

$$\text{Peso del beacker} + \text{Al-MM-1(20)} + \text{H}_2\text{O} = 29,59.$$

$$\text{gr H}_2\text{O iniciales} = 28,96 \text{ gr} - 24,88 \text{ gr} = 4,08 \text{ gr}$$

$$\text{gr H}_2\text{O finales} = 29,59 \text{ gr} - 24,88 \text{ gr} = 4,71 \text{ gr}$$

Se toma un promedio para determinar la cantidad de agua necesaria.

$$X = \frac{\text{grH}_2\text{O iniciales} + \text{grH}_2\text{O finales}}{2} \tag{9}$$

Sustituyendo los valores se tiene:

$$X = \frac{4,71 \text{ gr H}_2\text{O} + 4,08 \text{ gr H}_2\text{O}}{2} = 4,40 \text{ grH}_2\text{O}$$

Se necesitan 4,40 gramos de agua para humedecer 1,17 gramos de sílice.

$$\frac{X}{\text{grSiO}_2} = \frac{4,40 \text{ grH}_2\text{O}}{1,17 \text{ grSiO}_2}$$

Luego, con esta relación se calculó la cantidad de agua para humedecer el soporte de cada uno de los sólidos que se utilizó, pero se tomó como ejemplo el sólido con una relación molar Si/Al = 20.

Peso del crisol = 143,65gr.

Peso del crisol + Al-MM-1(20) = 161,68gr.

gr Al-MM-1(20) = 161,68gr-143,65gr = 18,03gr.

gr SiO₂ = 18,03gr x 0,6322 = 11,40gr.

Cantidad de agua para el Al-MM-1(20).

$$\frac{X}{\text{grSiO}_2} = \frac{4,40\text{grH}_2\text{O}}{1,17\text{grSiO}_2} \times 11,40\text{grSiO}_2 = 42,87\text{grH}_2\text{O}$$

- *Cálculo de la cantidad de nitrato de aluminio incorporado sobre la superficie del soporte silicio.*

Se calculó la cantidad de nitrato de aluminio a partir la relación Si/Al = 20. La cantidad en moles de silicio es equivalente a:

$$\text{mol SiO}_2 = \frac{\text{gr SiO}_2}{\text{PM SiO}_2} \quad (10)$$

$$\text{mol SiO}_2 = \frac{11,40\text{grSiO}_2}{60 \frac{\text{grSiO}_2}{\text{molSiO}_2}} = 0,19\text{ mol}$$

A partir de los moles de silicio se calculan los moles de aluminio:

$$\text{mol Al} = \text{MolSiO}_2 \times \frac{1}{20} \quad (11)$$

Sustituyendo los valores se tiene:

$$\text{mol Al} = 0,19 \times \frac{1}{20} = 9,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol}$$

La cantidad de nitrato de aluminio es igual a:

$$\text{gr Al(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O} = \text{mol Al} \times \frac{1\text{mol Al(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}}{1\text{mol Al}} \times \text{PM .Al(NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O} \quad (12)$$

Sustituyendo los valores se tiene:

$$gr Al(NO_3)_3 \times 9H_2O = 9,5 \cdot 10^{-3} mol Al \times \frac{1 mol Al(NO_3)_3 \times 9H_2O}{1 mol Al} \times 315,13 = 3,53 gr$$

Dado que se trabajó con nitrato de aluminio al 98,5% de pureza se tiene que:

$$3,53 gr Al(NO_3)_3 \times 9H_2O \times 0,985 = 3,51 gr$$

11.1.2 Cálculos para la síntesis de la sílice-alúmina convencional

- Cálculos utilizados en la preparación de la sílice-alúmina

A continuación se presentan los cálculos para determinar la cantidad de silicato de sodio y aluminato de sodio empleados en la síntesis de la sílice-alúmina convencional con una relación molar Si/Al conocida, en este caso se utilizó una relación molar Si/Al = 20 como ejemplo.

La relación molar Si/Al es igual a:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{gr Si \times PA Al}{gr Al \times PM Si} \quad (13)$$

La cantidad en gramos de aluminio por gramos de alúmina (Al_2O_3) es igual a:

$$gr Al = \frac{2 \times PA Al}{PM Al_2O_3} \times gr Al_2O_3 \quad (14)$$

La cantidad en gramos de silicio por gramos de sílice (SiO_2) es igual a:

$$gr Si = \frac{PA Si}{PM SiO_2} \times gr SiO_2 \quad (15)$$

Luego se sustituye (14) y (15) en (13) para obtener una relación en términos de sílice y alúmina.

$$\frac{Si}{Al} = \frac{grSiO_2 \times PM.Al_2O_3}{2 \times grAl_2O_3 \times PM.SiO_2} \quad (16)$$

A partir de la ecuación (16) con la cantidad de sílice requerida y la relación molar Si/Al se obtiene la cantidad de alúmina, y con esta se calcula los gramos de aluminato de sodio necesario para preparar la sílice alúmina. En este trabajo de investigación se prepararon 5gr SiO₂ con una relación molar Si/Al = 20 (utilizada como ejemplo).

Luego, se sustituyen los valores en la ecuación (16).

$$20 = \frac{5 \times 102}{2 \times grAl_2O_3 \times 60} \Rightarrow grAl_2O_3 = 0,21gr$$

Dado que el aluminato de sodio contiene 49,1% de alúmina se tiene:

$$grNa_2AlO_2 = 0,21grAl_2O_3 \times \frac{100grNa_2AlO_2}{49,1grAl_2O_3} = 0,43gr$$

La cantidad de silicato de sodio utilizado en esta síntesis se calcula a partir del porcentaje de sílice que contiene el mismo y los gramos de sílice que se fijaron en este trabajo.

$$gr\ Silicato\ de\ Sodio = 5grSiO_2 \times \frac{100gr\ Silicato\ de\ Sodio}{28,8grSiO_2} = 17,36\ gr$$

11.1.3 Cálculos utilizados en las técnicas de caracterización

- Cálculo para determinar la máxima cantidad de aluminios tetraédricos sobre la superficie.

Se realizaron una serie de consideraciones (como se explicó en la sección 6.1.1) para tener un estimado de la máxima proporción de aluminios tetraédricos (un tetraedro de aluminio rodeado por sus vértices a otros cuatro tetraedros de silicio) sobre el sustrato silicio, el cual esta representado por el círculo punteado en la figura 96.

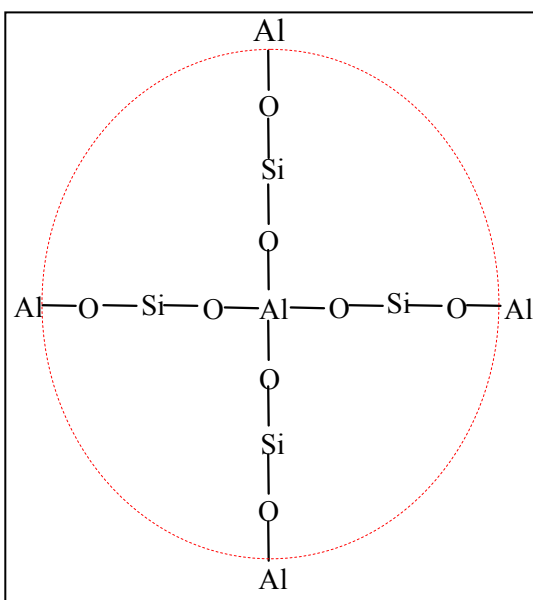


Figura 96. Esquema representativo de un aluminio tetraédrico en la superficie del soporte.

Dado que el problema se formula en cubrir con esta área circular los 1000 m² del soporte. Primero se calcula el área del círculo tomando en cuenta cuatro veces la longitud de enlace M-O (esta área incluye un solo átomo de aluminio).

$$A = \pi x r^2 \quad (17)$$

Luego se sustituyen los valores

$$A = 3,1416 x (4 x 1,76 \text{ \AA})^2 = 155 \text{ \AA}^2$$

Posteriormente se calculan los gramos de alúmina a través del área y de las relaciones entre el número de avogadro y la estequiometría.

$$1000 \text{ m}^2 x \frac{10^{20} \text{ \AA}^2}{\text{m}^2} x \frac{1 \text{ at Al}}{155 \text{ \AA}^2} x \frac{1 \text{ mol Al}}{6,02 x 10^{23} \text{ at Al}} x \frac{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3}{2 \text{ mol Al}} x \frac{102 \text{ gr Al}_2\text{O}_3}{1 \text{ mol Al}_2\text{O}_3} = 0,055 \text{ gr Al}_2\text{O}_3$$

En las consideraciones se tomó un gramo de sílice, con esta masa y la masa de alúmina se calculan los porcentajes correspondientes.

$$m_t = \text{gr Al}_2\text{O}_3 + \text{gr SiO}_2 + \text{gr H}_2\text{O} \quad (18)$$

Se sustituyen los valores en la ecuación 18 y se calcula el porcentaje en peso de alúmina

$$m_t = 0,055 \text{ gr} + 1 \text{ gr} + 0,2 = 1,25 \text{ gr}$$

$$\% \text{ Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,055}{1,25} = 4\% \text{ Al}_2\text{O}_3$$

De la misma manera se determinan los porcentajes de sílice y agua.

$$80\% \text{ SiO}_2, 16\% \text{ H}_2\text{O}$$

Luego, se calcula la relación molar Si/Al.

$$Si/Al = 17$$

- *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 mesoporosos.

$$d = \frac{n \times \lambda}{2 \times \sin \theta} \quad (19)$$

Luego, se sustituyen los valores del difractograma obtenido para el sólido con una relación molar Si/Al = 20.

$$d = \frac{1,5406}{2 \times 1,1} = 42,03 \text{ \AA}$$

- *Cálculo para determinar el espesor de capa.*

El espesor de capa se calculó a partir de las diferencias entre las distancias características del soporte silíceo y el soporte con aluminio.

$$t = d_{MM-1} - d_{Al-MM-1} \quad (20)$$

Se sustituyen los valores para el Al-MM-1(20).

$$t = 43,97 \text{ \AA} - 42,03 \text{ \AA} = 1,94 \text{ \AA}$$

- *Cálculo para estimar la posible cantidad de aluminio tetraédrico en la superficie del soporte.*

Se toman los porcentajes de sílice y alúmina obtenidos en el análisis químico por FRX y el porcentaje de plata determinado por EDX (ver metodología experimental).

Para el sólido con una relación molar Si/Al = 20 por FRX, se tiene:

82 % SiO₂ y 4,9% Al₂O₃

Por EDX se tiene 0,7720% Ag.

Como se explicó en la metodología estos análisis están en bases diferentes, por lo tanto los valores de la FRX se llevaron a base seca. La masa sin tomar en cuenta el agua es 86,9%.

$$\frac{4,9 \text{ gr } Al_2O_3}{86,9 \text{ gr}} \times \frac{54 \text{ gr } Al}{102 \text{ gr } Al_2O_3} \times 100 = 2,99\% \text{ Al}$$

Luego, se calculó la relación molar Ag/Al.

$$\frac{Ag}{Al} = \frac{0,7720 \text{ gr } Ag}{2,99 \text{ gr } Al} \times \frac{27 \text{ gr } Al}{\text{gmol } Al} \times \frac{\text{gmol } Ag}{107,9 \text{ gr } Ag} = 6,46 \times 10^{-6}$$

11.2 Apéndice B

11.2.1 Cálculos realizados en las pruebas catalíticas

- Cálculo de la cantidad del gas de arrastre

A continuación se presentan los cálculos realizados para determinar el flujo de nitrógeno, el cual fue utilizado como gas de arrastre.

Datos:

Masa del catalizador = 100mg

Flujo de alcohol = 2cm³/hr

N₂/Alcohol = 4

T= 250°C

Se realizó el cálculo para el 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20), como modo de ejemplo, pues para el 3-metil-2-butanol el procedimiento de cálculo es similar.

Se sustituyen los valores.

$$m_{3mb} = \rho_{3mb} \times V_{3mb} \quad (21)$$

$$m_{3mb} = 0,809 \frac{gr}{cm^3} \times 2 \frac{cm^3}{hr} = 1,618 \frac{gr}{hr}$$

Se calculan los moles del 3-metil-1-butanol.

$$mol_{3mb} = \frac{m_{3mb}}{PM_{3mb}} \quad (22)$$

$$mol_{3mb} = \frac{1,618 \frac{gr}{hr}}{88,15 \frac{gr}{mol}} = 1,83 \cdot 10^{-2} mol$$

Luego, con la relación molar entre el nitrógeno y el alcohol se determina la cantidad de nitrógeno necesaria para la reacción.

$$4 \frac{\text{mol}_{N_2}}{\text{mol}_{3\text{mlb}}} \times 1,83 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}_{3\text{mlb}}}{\text{hr}} = 7,32 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}_{N_2}}{\text{hr}}$$

A su vez, con los moles de nitrógeno se determina el volumen del mismo a utilizar.

$$V_{N_2} = \frac{\text{mol}_{N_2} \times R \times T}{P} \quad (23)$$

Sustituyendo los valores se tiene.

$$V_{N_2} = \frac{7,32 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}_{N_2}}{\text{hr}} \times 0,082 \frac{\text{dm}^3 \times \text{atm}}{\text{K} \times \text{mol}} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 1,789 \frac{\text{dm}^3}{\text{hr}} = 0,5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$$

- Cálculos para la obtención de los parámetros catalíticos

Los resultados del estudio catalítico se obtienen a través de análisis cromatográficos, los cuales reportan los tiempos de retención para cada producto de reacción. Además a cada tiempo le corresponde un área, la cual nos permite obtener la conversión, la estabilidad y el rendimiento. Las ecuaciones utilizadas para este estudio son las siguientes:

- Determinación del porcentaje en peso

$$\% \text{Peso}_{COMP} = \frac{A_{COMP}}{\sum A_{COMP}} \quad (24)$$

- Corrección de los valores del área

Luego, se procedió a corregir los valores del área mediante la división de la misma por el factor de respuesta de cada compuesto.

$$A_{COMP} \text{ (olefinas)} = \text{Area}/1$$

$$A_{COMP} \text{ (3-metil-1-butanol)} = \text{Area}/0,6$$

$$A_{COMP} \text{ (éter)} = \text{Area}/0,6$$

- Determinación de los moles

$$\text{moles}_{COMP} = \% \text{ peso}_{COMP} / \text{PM}_{COMP} \quad (25)$$

- Determinación de la fracción molar

$$X_{COMP} = \text{moles}_{COMP} / \text{moles totales} \quad (26)$$

Luego, se calcula la conversión y el rendimiento asumiendo un esquema de reacción paralelo.

- Cálculo de la conversión total del alcohol

-

$$X = \frac{(X_{C5} + X_{C10} + 2X_E)}{(X_{C5} + X_{C10} + 2X_E + X_A)} \times 100 \quad (27)$$

- Cálculo del rendimiento a éter y las olefinas

$$Y_E = \frac{(X_E)}{(X_{C5} + X_{C10} + 2X_E + X_A)} \times 100 \quad (28)$$

$$Y_{C5} = \frac{(X_{C5})}{(X_{C5} + X_{C10} + 2X_E + X_A)} \times 100 \quad (29)$$

$$Y_{C10} = \frac{(X_{C10})}{(X_{C5} + X_{C10} + 2X_E + X_A)} \times 100 \quad (30)$$

- Cálculo de la actividad

$$A_C = \frac{f \times \rho}{m \times PM_{3m1b}} \times \left(\frac{\% X}{100} \right) \quad (31)$$

- **Cálculo de la estabilidad**

$$E = \frac{A_F}{A_0} \quad (32)$$

- *Cálculos realizados para la obtención de la curva de equilibrio*

A modo de ejemplo se muestran los cálculos para la reacción del 3-metil-1-butanol a 250°C ya que para la curva de equilibrio a 300°C el procedimiento de cálculo fue similar. En primer lugar se calcula la energía libre de Gibbs de la reacción a partir de datos tomados de la bibliografía.

A modo de ejemplo se calculó la constante de equilibrio para la reacción del 3-netil-1-butanol (3m1b).

$$\Delta G_R = \sum \Delta G_f (\text{productos}) - \sum \Delta G_f (\text{reactivos}) \quad (33)$$

$$\Delta G_R = \sum (\Delta G_f \text{ olefina } C_5 + \Delta G_f \text{ agua}) - \sum \Delta G_f \text{ 3m1b}$$

Se tomó la olefina C₅ obtenida de la deshidratación directa del alcohol (3-metil-1-buteno)

A través de tablas termodinámicas se obtuvieron los siguientes valores a 250°C:

Tabla 13. Energía libre de Gibbs para el reactivo y los productos obtenidos en la reacción del 3-metil-1-butanol.

	ΔG_f (Kcal/mol)	
	Reactivo	Productos
3-metil-1-butanol	6,773	
3-metil-1-buteno		38,20
Di-3-metil-butil-éter		41,46
Agua		52,08

- Cálculo de la energía libre de Gibbs para la reacción del éter.

$$\Delta G_{R_{olefina}} = (38,2 - 52,0822) - (-6,773) = -7,1092 \text{ Kcal / mol}$$

$$\text{Ln}K_{olefina} = -\Delta G_R / RT$$

$$\text{Ln}K_{olefina} = -(-7,1092) / (1,987 \times 10^{-3} \times 523,15 \text{ K}) \Rightarrow K_{olefina} = 893$$

Se realizó el mismo procedimiento para calcular la constante de equilibrio del éter.

$$K_{Eter} = 16,45$$

11.2.2 Modelo de la hoja de cálculo obtenida en Excel

A continuación se presentan los resultados obtenidos en Excel en cuanto a la conversión, estabilidad y rendimiento del catalizador para cada uno de los reactivos utilizados, haciendo uso de las ecuaciones antes expuestas. Se muestra un modelo de la hoja de cálculo obtenida en una de las corridas realizadas.

Catalizador = Al-MM-1(20)

Temperatura de reacción = 250°C

Flujo de nitrógeno = 0,5 ml/seg

Flujo de alcohol = 0,033ml/min

Reactivo: 3-metil-1-butanol

- Pruebas catalíticas sobre los alumino-silicatos mesoporosos con diferentes relaciones molares Si/Al.

A continuación se presentan las tablas que sintetizan los resultados obtenidos en la transformación del 3-metil-1-butanol sobre los alumino-silicatos mesoporosos Al-MM-1 y la sílice-alumina amorfa a 250°C, 1 atm y 16 h⁻¹.

Tabla 13. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(70).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	4,58	1,71	1,43
	40	4,34	1,68	1,33
	60	3,81	1,44	1,19
	80	3,33	1,06	1,13
	100	3,02	1,00	1,01
	120	2,35	0,90	0,72
32	140	2,09	0,64	0,72
	160	1,91	-	0,75
16	180	2,11	-	0,68
	200	1,85	0,40	0,59
64	220	6,52	0,21	0,54
	240	1,37	0,31	0,53

Tabla 14. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(40).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	9,20	3,21	2,99
	40	7,85	2,88	2,48
	60	6,61	2,01	2,30
	80	5,74	-	2,11
	100	4,85	1,47	1,97
	120	5,02	0,96	2,03
32	140	2,74	0,23	1,26
	160	2,64	0,29	1,18
16	180	4,65	0,81	1,92
	200	4,79	1,00	1,79
64	220	2,12	0,56	0,78
	240	1,92	0,44	0,74

Tabla 15. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	18,99	7,19	0,77	5,51
	40	17,08	7,63	0,33	4,56
	60	15,89	7,72	0,27	3,96
	80	15,51	7,39	-	4,06
	100	15,07	7,45	-	3,81
	120	13,86	6,65	0,10	3,60
32	140	7,72	3,47	0,04	2,10
16	160	7,53	-	0,12	3,45
	180	6,72	0,08	0,04	3,30
64	200	4,13	1,48	0,11	1,27
	220	3,99	1,57	0,11	1,18

Tabla 16. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(10).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	19,17	8,00	0,70	5,27
	40	16,51	7,10	0,09	4,66
	60	13,58	5,39	0,09	4,06
	80	11,72	3,82	0,20	3,85
	100	11,12	4,09	0,12	3,46
	120	10,22	2,96	0,11	3,57
32	140	6,77	2,01	0,05	2,35
	160	6,53	2,13	0,05	2,18
16	180	11,82	4,10	0,16	3,78
	200	10,24	3,60	0,18	3,35
64	220	4,71	1,90	0,06	1,37
	240	4,61	1,99	0,06	1,28

Tabla 17. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(5).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	16,05	6,37	0,24	4,74
	40	13,16	5,51	0,04	3,80
	60	12,22	5,05	-	3,58
	80	10,89	4,71		3,09
	100	9,95	3,69	0,08	3,09
	120	9,89	3,62	0,06	3,10
32	140	6,76	2,69	0,04	2,69
	160	7,56	2,88	0,04	2,32
16	180	7,09	0,42	0,18	3,25
	200	8,26	0,88	0,04	3,67
64	220	3,13	0,88	0,04	1,14
	240	3,15	0,80	0,05	1,11

Tabla 18. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre la sílice-alúmina amorfa (20).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	3,72	1,27	1,23
	40	3,17	1,04	1,07
	60	2,96	0,90	1,03
	80	2,94	0,91	1,01
	100	2,94	1,09	0,93
	120	2,74	0,93	0,90
32	140	1,94	0,54	0,70
	160	1,75	0,57	0,59
16	180	2,63	0,99	0,82
	200	2,66	0,64	1,01
64	220	0,39	0,29	0,05

- Pruebas catalíticas sobre los aluminosilicatos mesoporosos variando la temperatura de reacción.

A continuación se muestran las tablas que sintetizan los resultados correspondientes a la variación de la temperatura sobre el Al-MM-1(20) a 200°C, 270°C, 300°C, 1atm y 16 h⁻¹.

Tabla 19. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 200°C.

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	2,30	0,35	0,97
	40	2,18	0,31	0,93
	60	2,07	0,32	0,87
	80	2,01	0,36	0,82
	100	1,92	0,30	0,81
	120	2,09	0,34	0,87
32	140	2,31	0,35	0,87
	160	2,57	0,31	1,13
16	180	2,58	0,27	1,15

Tabla 20. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 270°C.

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	44,97	25,78	6,24	6,48
	40	29,17	15,65	2,67	5,43
	60	23,30	10,57	1,71	5,56
	80	16,09	4,22	1,36	5,29
	100	16,57	5,17	1,09	5,15
	120	14,28	4,25	0,64	4,69
32	140	9,67	3,98	0,04	2,83
	160	8,07	2,95		2,56
16	180	8,13	0,79		3,67
	200	10,26	1,48		4,39
64	220	4,35	1,34	0,05	1,48
	240	3,24	0,49	0,06	1,35

Tabla 21. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 300°C.

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
16	20	26,68	11,07	8,98	3,32
	40	15,40	8,35	3,32	1,59
	60	15,92	9,77	2,99	1,58
	80	12,15	6,91	2,06	1,59
	100	8,90	3,45	2,21	1,62
	120	8,95	1,21	3,45	2,16
32	140	7,20	3,03	0,19	1,99
	160	9,54	5,60	0,29	1,93
16	180	10,80	5,22	1,85	1,85
	200	6,68	0,61	2,17	1,96
64	220	6,89	3,63	0,05	1,60
	240	3,79	1,03	0,25	1,25

- Pruebas catalíticas sobre los aluminosilicatos mesoporosos variando la velocidad espacial.

A continuación se muestran las tablas que sintetizan los resultados correspondientes a la variación de la velocidad espacial sobre el Al-MM-1(20) a y 8 h⁻¹, 32 h⁻¹, 250°C y atm.

Tabla 22. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 8 h⁻¹.

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
8	20	39,48	11,11	9,47	9,45
	40	28,78	10,96	4,12	6,85
	60	23,02	9,01	1,40	6,30
	80	17,15	4,34	1,16	5,83
	100	14,57	2,48	0,91	5,59
	120	11,03	0,19	0,87	4,98
	140	12,58	0,20	0,20	4,89
	160	13,28	2,49	0,57	5,11

Tabla 23. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-1-butanol sobre el Al-MM-1(20) a 32 h⁻¹.

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)	R Éter (%)
32	20	8,11	3,32	0,04	2,37
	40	7,15	3,01	0,05	2,05
	60	6,73	2,90	0,05	1,89
	80	5,63	2,12	0,29	1,61
	100	6,17	2,75	0,05	1,68
	120	5,28	2,06	0,06	1,58
	140	5,13	1,88	0,07	1,59
	160	3,34	1,78	0,05	1,52

Reactivo: 3-metil-2-butanol

A continuación se presentan las tablas que sintetizan los resultados obtenidos en la transformación del 3-metil-2-butanol sobre los aluminosilicatos mesoporosos Al-MM-1 y la sílice-alumina amorfa a 250°C, 1 atm y 16 h⁻¹.

Tabla 24. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(70).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁼ (%)	R C10 ⁼ (%)
16	20	100,00	5,95	9,21
	40	0,66	0,54	0,13
	60	3,15	3,11	0,04
	80	2,64	2,58	0,04
	100	2,50	2,46	0,03
	120	2,00	1,96	0,04
32	140	1,26	1,20	0,05
	160	1,34	1,28	0,05
16	180	2,56	2,48	0,08
	200	1,21	1,10	0,10

Tabla 25. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(40).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)
16	20	100,00	19,93	79,65
	40	64,22	10,26	53,96
	60	5,76	0,90	4,86
	80	1,48	1,18	0,30
	100	3,34	3,06	0,28
	120	3,53	3,34	0,19
32	140	2,49	2,23	0,16
	160	1,87	1,78	0,09
16	180	2,71	2,60	0,10
	200	1,25	1,11	0,14
65	220	1,24	1,17	0,07
	240	1,76	1,69	0,07

Tabla 26. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(20).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁻ (%)
16	20	98,45	6,03	92,42
	40	100,00	13,14	86,86
	60	68,06	23,98	44,08
	80	9,16	2,51	6,65
	100	0,04	0,04	-
	120	0,04	0,04	-
32	140	4,37	2,53	0,09
	160	3,87	3,83	0,04
16	180	6,58	6,53	0,04
	200	6,83	6,75	0,08
65	220	2,53	2,32	0,03
	240	0,02	2,32	0,04

Tabla 27. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(10).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁼ (%)
16	40	100,00	47,39	52,61
	60	14,25	8,92	5,33
	80	3,52	2,69	0,84
	100	1,29	0,85	0,44
	120	1,96	1,96	-
	140	2,12	2,06	0,06
32	160	3,84	3,80	0,03
	180	2,97	2,93	0,04
16	200	3,92	3,89	0,03
	220	0,63	0,59	0,04
65	240	1,42	1,37	0,05

Tabla 28. Distribución de productos para la deshidratación del 3-metil-2-butanol utilizando como catalizador Al-MM-1(5).

WHSV1 (h ⁻¹)	Tiempo (min)	Conv (%)	R C5 ⁻ (%)	R C10 ⁼ (%)
16	20	93,63	12,56	81,07
	40	84,33	8,48	75,85
	60	31,84	19,64	12,20
	100	25,56	25,56	-
	120	1,79	1,79	-
32	140	1,60	1,60	-
	160	2,59	2,49	0,11
16	180	1,07	1,07	-
	200	2,95	2,86	0,09
65	220	1,90	1,87	0,03
	240	1,21	1,19	0,03

12. ANEXOS

En la figura 97 se muestra el diagrama termogavimetrico utilizado para determinar el porcentaje en sílice que pose el soporte silíceo mesoporoso.

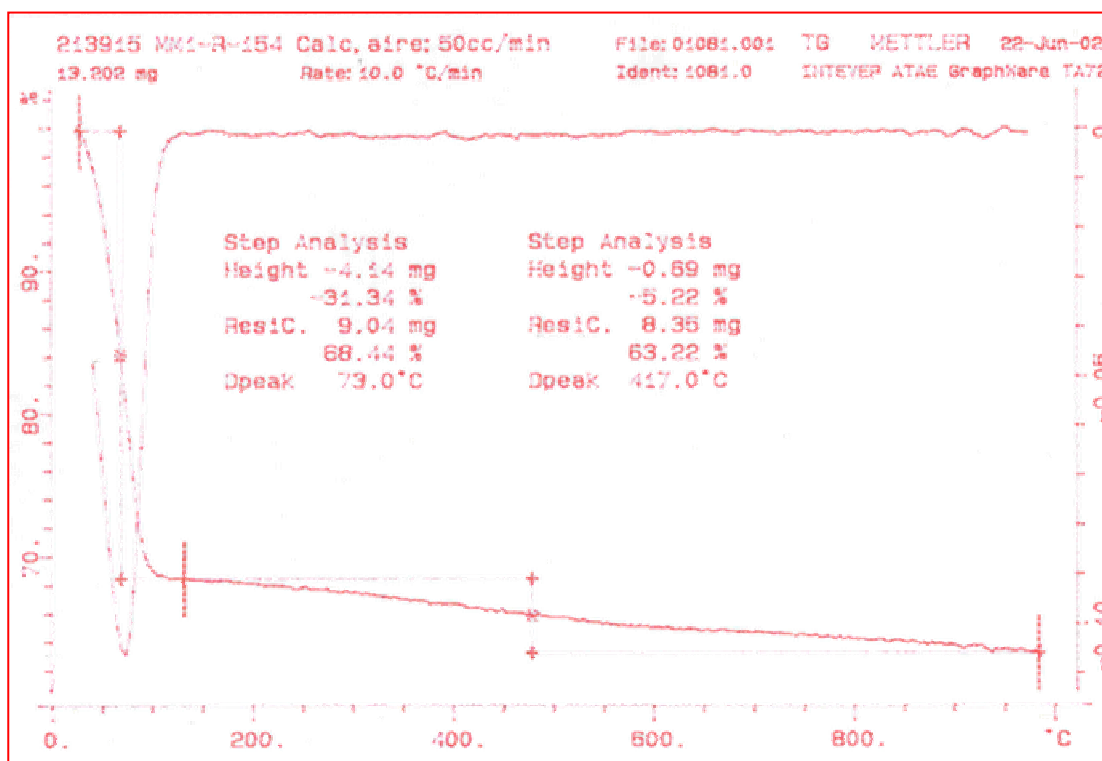
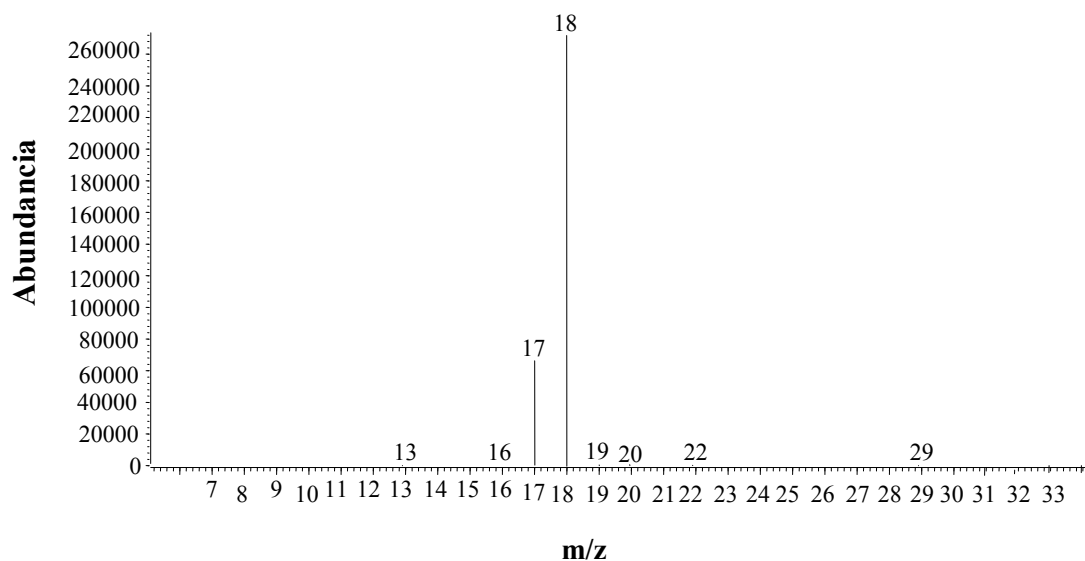


Figura 97. Diagrama termogavimetrico

A continuación se presentan los iones moleculares de los compuestos obtenidos en la reacción de deshidratación de alcoholes pentílicos a través de la técnica de espectrometría de masas.

Compuesto 1: Agua



Compuesto 2: Mono-olefinas C₅

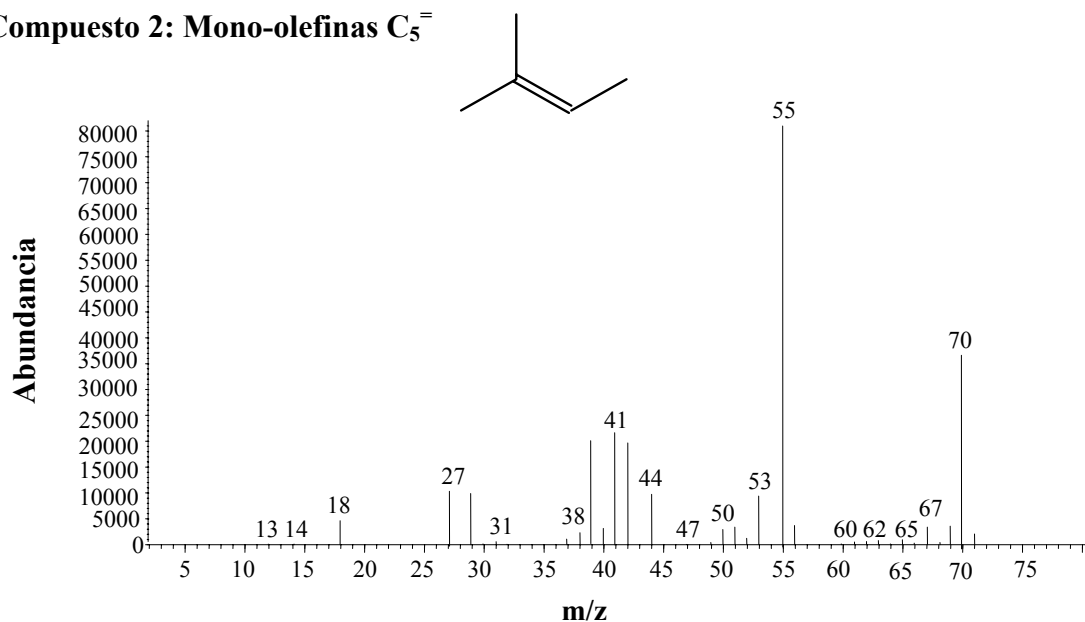
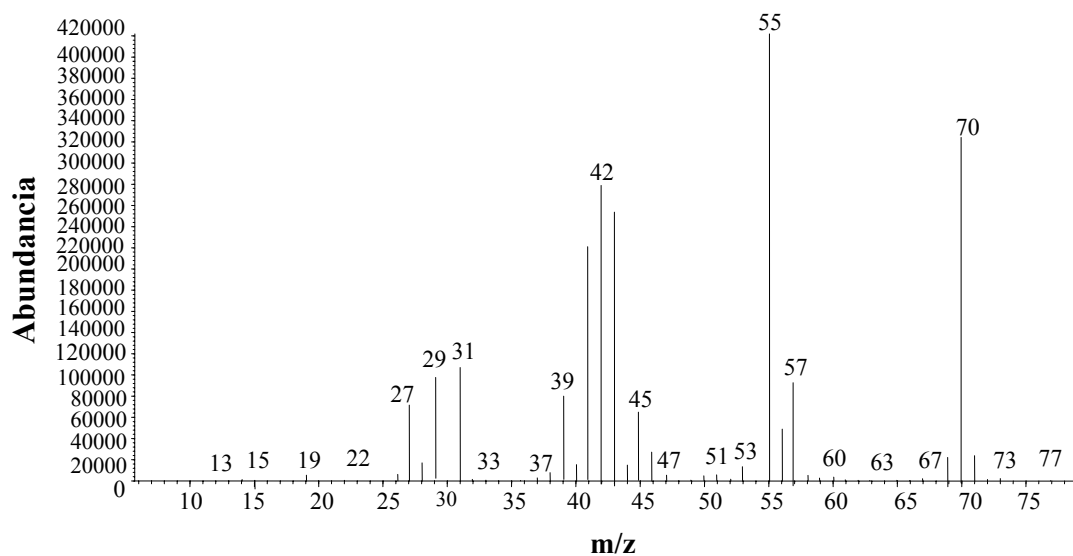
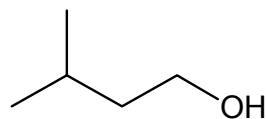
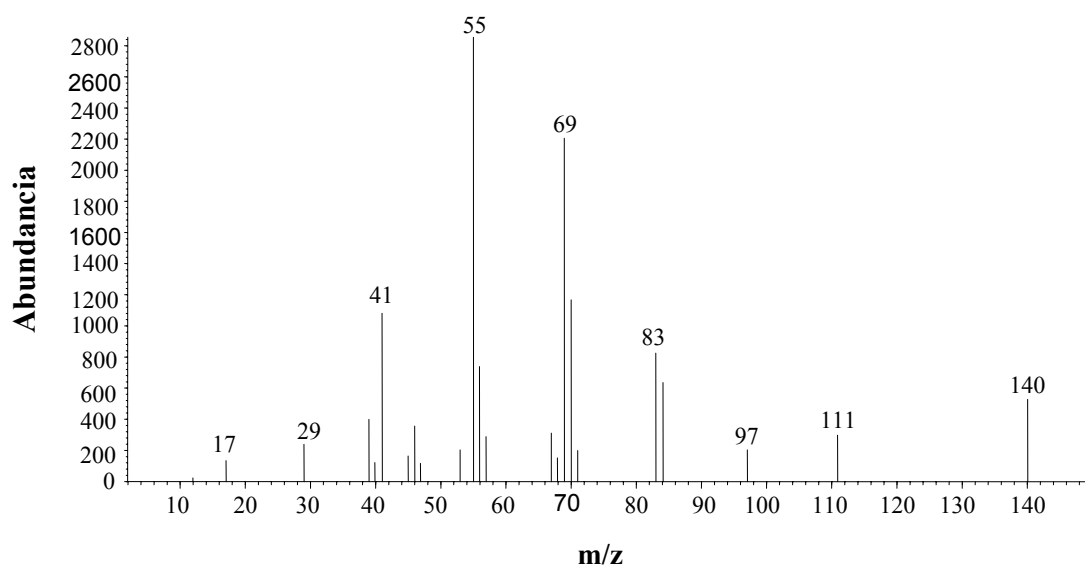
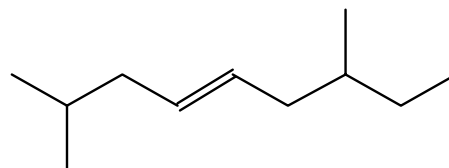
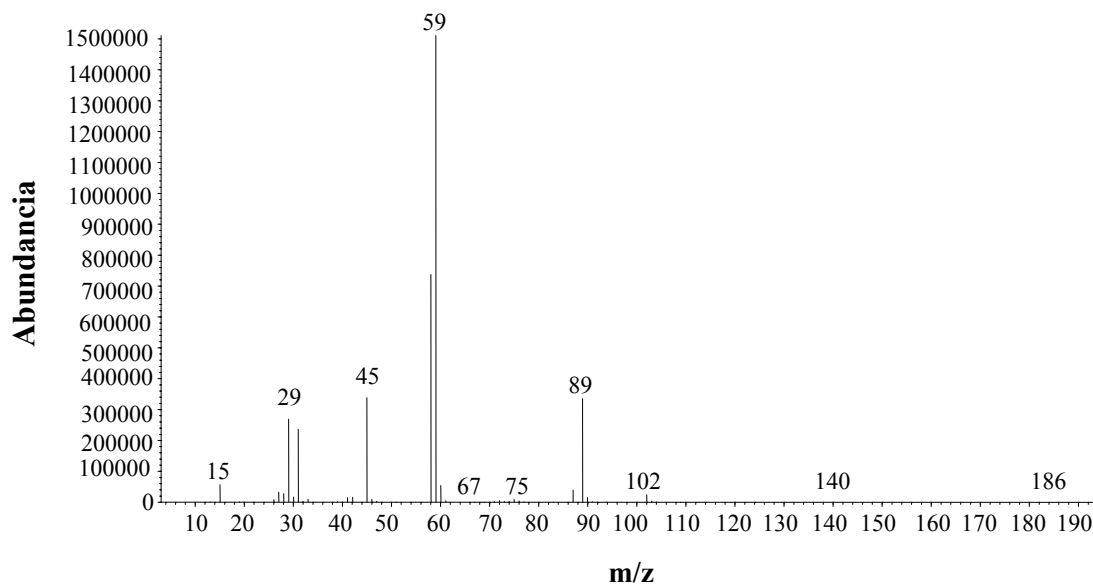
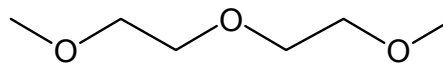
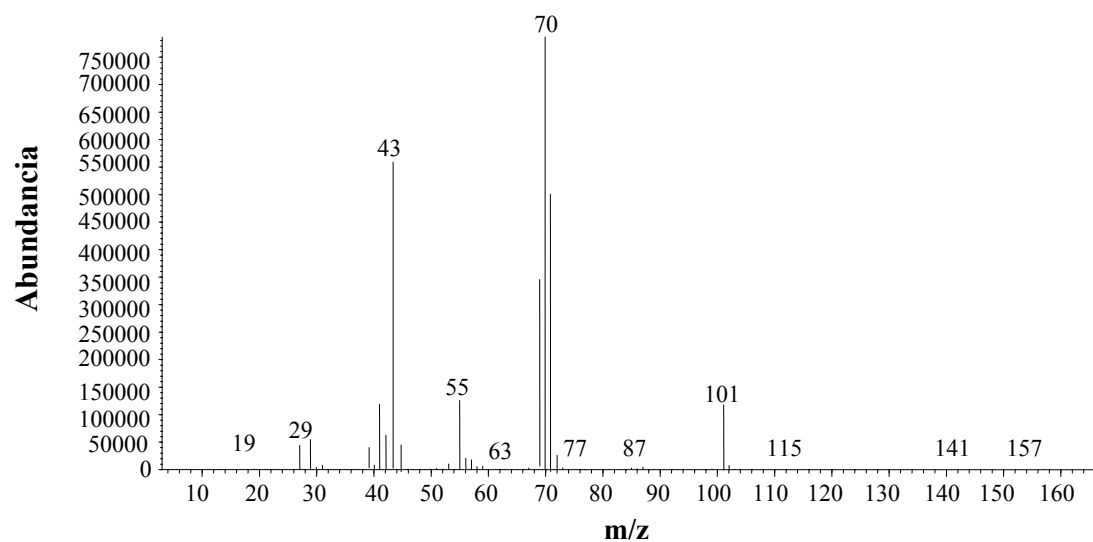
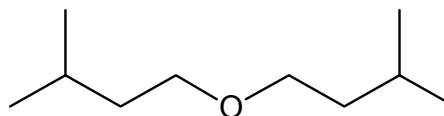


Figura 98. Espectro de masas del agua y de las mono-olefinas C₅.

Compuesto 3: 3-metil-1-butanol**Compuesto 4: Mono-olefinas C₁₀****Figura 99. Espectro de masas del 3-metil-1-butanol y de las mono-olefinas C₁₀.**

Compuesto 5: Diglima (Di-2-metoxi-etil-éter)**Compuesto 6: Di-3-metil-butil-éter****Figura 100. Espectro de masas de la diglima y del éter.**