



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

CONVERSION DE CICLOHEXENO SOBRE CATALIZADORES
CON PROPIEDADES ACIDAS PARA FCC

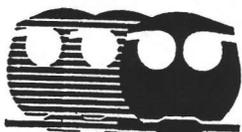
T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

VICTOR HUGO MACIAS ALCANTARA



MEXICO, D.F.

2005



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

m347245



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dr. Martín Guillermo Hernández Luna.
Vocal	Prof. Eduardo Marambio Dennett.
Secretario	Dr. José Gonzalo Hernández Cortez.
1er. Suplente	Dr. Rogelio Cuevas García.
2do. Suplente	Profa. María Cristina Torres Lomeli.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)
Edificio 23 (Ex IBP) Laboratorio 026



Dr. José Gonzalo Hernández Cortez

Asesor



Víctor Hugo Macías Alcántara

Sustentante

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Victor Hugo Macías Alcántara
FECHA: 25-08-05
FIRMA: [Handwritten Signature]

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por permitirme llegar hasta aquí y darles fuerza a mis padres para enfrentar todos lo problemas y retos que han tenido.

A la UNAM y la Facultad de Química

Por forjarme no sólo como profesionista sino también como persona.

Al Instituto mexicano del petróleo

Por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto.

Al Dr. José Gonzalo Hernández Cortez

Por confiar en mi, por sus consejos y enseñanzas a lo largo de este trabajo. Pero sobre todo, por brindarme su amistad.

Al Dr. Jaime Sánchez Valente

Por sus observaciones, comentarios y apoyó a este trabajo desde el proyecto institucional D.00285. Y por ser un buen amigo.

Al Dr. Esteban López Salinas

Por permitirme trabajar en su laboratorio, por ser una de las mejores personas que he conocido en mi vida y por su amistad.

Al Ing. José Guadalupe Espinosa García

Porque siempre tuvo tiempo para mi cuando necesitaba de su ayuda, es algo que jamás olvidaré, y por ser un gran amigo.

A mis amigos del IMP

A **Sofía** por ayudarme a resolver mis dudas en el método sol-gel y proporcionarme información. A **Delia** por auxiliarme a montar el sistema de reacción. A **Lalo** por su ayuda al inicio de este trabajo. A **Lorenzo** por ser como es. A los de exportación, **Vincent** y **Zoe**, por su amistad. A **Chucho** por ser un buen compañero. Al **Ing. Alfonso López** por permitirme que le ayudara en implementar un nuevo sistema de reacción. Y en especial a mis compadres y amigos, **Paco** y **Manuel**, por los grandes momentos que hemos pasado.

A mis amigos de la Facultad.

Sergio, **Amadeo**, el **Chino** (Miguel), **Piolín** (Salvador), **Rodrigo**, **Roberto**, **Edgar Amaro**, **Abel**, **Mario Alfredo**, **Lalo Derbez**, **Lalo "barbas"**, el **Mega** (Angel), **Erika**, **Graciela**, **Adriana**, **Laura**, **Lupis** y **Cinthy**a.

Y sin omitir a nadie, a todas las personas que directa o indirectamente han contribuido en la realización de este trabajo y en mi formación tanto profesional como personal a lo largo de mi vida.

DEDICADA:

A mis Padres.

Por todos los sacrificios que han tenido que hacer para que mis hermanos y yo pudiéramos estudiar una carrera profesional y por todo el amor que he recibido de parte de ellos.

A mi Hermano y a mi Hermana

Por todo el afecto y amor que me han dado y porque siempre hemos estado unidos en las buenas y en las malas.

A Sandra Luz

Por todo el cariño, paciencia y amor que me tiene. Y sobre todo por aceptarme como soy.

A Imelda Flores Gómez

Porque su alegría me salvó de caer en la depresión y en la amargura. Siempre la llevaré en mi corazón.

A Yasmín Olvera González

Porque fue, es y será alguien muy especial para mí y pase lo que pase siempre la recordaré. Y porque se encuentre muy bien este en donde este.

A Israel Sánchez Alcántara.

Porque desde niños hemos estado junto y más primos somos hermanos.

A mis tíos y tías

Moisés, Abraham, Julián, Arturo, Fátima, Rita y Teresa.

A mis primos

Arturo, León, Omar, Aarón, Miriam y Jannette.

A mis amigos Mariela Cid y Jorge Álvarez.

Porque sé que aunque ya casi no nos vemos nuestra amistad siempre seguirá en pie.

A la Familia Castañon Alonso

Porque son como una segunda familia para mí.

A mis compadres Arturo Mendoza y Manuel Suarez

Porque son mis más grandes amigos

A mis camaradas.

Porque de ellos he aprendido muchas cosas. En especial a Marco, Alan, Roger y Ricardo

A los soldados alemanes de la I y II Guerra Mundial.

Porque, aunque han sido descalificados y desprestigiados por la historia y por propaganda manipulada y adulterada, son mi máximo ejemplo de sacrificio, lealtad, honorabilidad, disciplina y entrega que pueda tener. Además de que han sido de los mejores soldados y guerreros de la historia. Y porque algún día se les da el lugar que se merecen al lado de todos aquellos que han luchado en contra de todas las ideas decadentes de materialismo, como son el hipercapitalismo y el comunismo.

Abreviaturas

iii

1. Introducción.	1
2. Objetivos.	6
3. Antecedentes.	8
3.1 Catalizadores ácidos.	9
3.1.1 Propiedades de los catalizadores ácidos.	10
3.1.2 Tipos de catalizadores ácidos.	12
3.1.3 Uso de los catalizadores ácidos.	13
3.1.3.1 Proceso FCC.	13
3.1.3.2 Catalizador FCC.	15
3.1.3.3 Reacciones involucradas en el catalizador FCC.	18
3.1.4 Alúmina (óxido de aluminio).	19
3.1.5 Heteropoliácidos.	23
3.1.6 Zeolitas.	28
3.2 Conversión de Ciclohexeno.	32
3.2.1 Mecanismo de reacción.	32
3.2.1.1 Reacciones de isomerización.	34
3.2.1.2 Reacciones de transferencia de hidrógeno.	35
3.2.1.3 Reacciones de desintegración (Cracking).	36
3.2.1.4 Reacción de Oligomeración (Dimerización) y formación de coque.	37
3.2.1.5 Reacciones de deshidrogenación.	38
3.2.2 Conversión de CHE como reacción prueba en la evolución de catalizadores ácidos.	40
4. Método Experimental.	46
4.1 Preparación de catalizadores.	47
4.2 Métodos de caracterización.	50

Esta obra contiene material confidencial protegido por las leyes de Derecho de Autor y Propiedad Intelectual del Instituto Mexicano del Petróleo. Su reproducción parcial o total sin autorización de los autores está prohibida.

4.2.1	Difracción de Rayos X.	50
4.2.2	Propiedades Texturales.	52
4.2.3	Espectroscopia infrarroja (FTIR) de adsorción de piridina.	54
4.3	Evaluación catalítica.	57
4.3.1	Descripción del sistema de evaluación catalítica (sistema de micro-reacción).	57
4.3.2	Condiciones de evaluación catalítica.	60
4.3.3	Cálculos.	60
5.	Discusión de Resultados.	67
5.1	Propiedades texturales.	68
5.2	Estructura de los catalizadores (DRX).	70
5.3	Tipos y concentración de sitios ácidos (IR de adsorción de piridina)	73
5.4	Evaluación catalítica.	80
5.4.1	Alúminas ASO4P	80
5.4.2	Heteropoliácidos soportados.	97
6.	Conclusiones.	105
7.	Bibliografía.	110

Abreviaturas.

1-MCPE – 1-Metilciclopenteno.

3-MCPE – 3-Metilciclopenteno.

4-MCPE – 4-Metilciclopenteno.

A – Factor preexponencial o de frecuencia (Ecuación de Arrhenius).

A_i – Acidez intrínseca ($\mu\text{mol Py}/\text{m}^2$)

Al – Aluminio.

1,3 C₆Die – 1,3 Ciclohexadieno

1,4 C₆Die – 1, 4 Ciclohexadieno

C₆⁻ – Productos ligeros de desintegración (cracking) –con menos de 6 carbonos–.

C₆Die's - Ciclohexadienos

CG – Cromatógrafo de gases.

CHA – Ciclohexano.

CHA⁺ – Ión ciclohexil carbenio.

CrHE – Ciclohexeno.

CPE – Ciclopenteno.

DIM – Productos dimericos (de 12 carbonos).

DRX – Difracción de Rayos X.

E_a – Energía de activación

FCC – Proceso de desintegración catalítica fluidizada.

F_{He} – Flujo de helio como gas de arrastre (ml/min)

FID – Flame ionization detection (Detector de ionización de llama).

HPA – Heteropoliácido.

IR – Espectroscopia Infrarroja.

ISO – Isomerización.

K'_d – Constante de desactivación (s⁻¹)

M_{cat} – Masa de catalizador (g).

MCHA – Metilciclohexano.

MCPA – Metilciclopentano.

MCPA⁺ – Ión metilciclopentil carbenio.

MCPE's – Metilciclopentenos (1-MCPE, 3-MCPE y 4-MCPE).

P⁰_{CHE} – Presión parcial de CHE (presión de saturación).

P⁰_{He} – Presión parcial de helio

P_s – Presión del sistema de micro-reacción (586 mmHg)

Py – Piridina

RE – Tierras raras.

r_{eg} – Rapidez de reacción específica global (mol/g s).

r_{ep} – Rapidez de reacción específica puntual e inicial (mol/g s).

r_{ig} – Rapidez de reacción intrínseca global (mol/m² s).

r_{ip} – Rapidez de reacción intrínseca puntual e inicial (mol/m² s).

T_c – Temperatura de calcinación.

TH – Transferencia de hidrógeno.

T_r – Temperatura de reacción.

T_s – Temperatura de saturación.

UCS – Tamaño de celda unitaria (unit cell size).

WP – Ácido tungstofosfórico (H₃[PW₁₂O₄₀]•6H₂O)

1. INTRODUCCIÓN

Desde sus inicios la industria química se ha apoyado de la investigación, optimización, innovación y elaboración de procesos que permiten obtener, crear y/o mejorar sustancias o materias primas de cierto valor agregado. Muchas de estas sustancias son obtenidas a partir de procesos que involucran reacciones químicas. De ahí, que nazca, la importancia y el interés de conocer la rapidez con que se efectúan estas reacciones y comprender los factores que la controlan. El área de la química que estudia la rapidez con que se llevan a cabo las reacciones químicas se llama **cinética** [1, 2]. Por medio del estudio de las reacciones químicas se ha llegado a establecer que éstas se ven afectadas o dependen de variables tales como la concentración, la temperatura o a la presencia alguna sustancia; a la cual, se le suele llamar **catalizador** [1-5]. La **catálisis** es la rama de la **cinética** que estudia el comportamiento de estas sustancias. El término catálisis abarca por lo menos tres tipos de procesos: **catálisis enzimática**, **catálisis homogénea** y **catálisis heterogénea**.

En este último tipo de proceso, el catalizador y los reactivos se encuentran en fases distintas. En los procesos, donde el catalizador es un sólido y los reactivos son gases o líquidos, la rapidez de reacción no depende de la cantidad del catalizador sino de su actividad catalítica superficial.

Un catalizador se puede definir o entender como:

- Una entidad que cambia la rapidez de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto [3].
- Una sustancia que disminuye la barrera energética (energía de activación) en la transformación de reactivos a productos [4].
- Una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio [6].
- Una sustancia que químicamente altera un mecanismo de reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción [6].

Sin embargo, dentro del fenómeno catalítico, se establece que:

- a) Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.
- b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico.

Otra de las características importantes de un catalizador es su efecto que tiene sobre la **selectividad** cuando pueden verificarse varias reacciones a la vez. Así, en la práctica industrial, un catalizador se utiliza ya sea para aumentar la rapidez de una reacción y/o para modificar la selectividad del proceso hacia un producto determinado.

La importancia del uso industrial de los catalizadores radica en que la gran mayoría de los procesos químicos son de naturaleza catalítica. Por lo que, se estima, que en los países altamente desarrollados el 20% del producto interno bruto se deriva de procesos que dependen de catalizadores [6]. Los procesos catalíticos más importantes por su volumen son: la síntesis de amoníaco, la síntesis de ácido sulfúrico, la hidrogenación de aceites y grasas vegetales para consumo alimenticio, la desintegración catalítica (FCC), la reformación de gasolinas, el hidrotratamiento (hidrodesulfuración, hidrogenitrogenación, hidrodemetalización).

Aproximadamente más de la mitad de los catalizadores son usados en la industria del petróleo (refinación y petroquímica) y dentro de los procesos de esta industria el 90% son catalíticos [6]. Uno de los procesos claves en la refinación del petróleo es el **Proceso de Desintegración Catalítica Fluidizada (Fluid Catalytic Cracking –FCC–)**. Este proceso cumple el objetivo de convertir fracciones del petróleo de bajo valor (gasóleo) en productos de mayor valor agregado (gasolinas, diesel, etc) [7]. En el mundo, aproximadamente, unos 9 millones de barriles de petróleo se destinan diariamente a este proceso; para lo cual, se requieren unas 295,000 toneladas anuales de catalizador. En México se procesan actualmente

unos 260,000 barriles diarios, consumiéndose aproximadamente 10,000 toneladas de catalizador al año [8].

Entre los diversos tipos de **sólidos catalíticos** se encuentran aquellos que presentan **propiedades ácidas**. Este tipo de sólidos son originados a partir de tratamientos térmicos que propician una remoción gradual de moléculas de agua superficiales. Dentro de este grupo de sólidos están incluidas las **zeolitas** (usadas en el proceso FCC), la **alúmina** con diversas fases, la **sílica**, los **heteropoliácidos** (HPA), etc. En estos sólidos tanto la **fuerza ácida** como la **concentración** de los sitios ácidos (acidez) y su **naturaleza** (de **tipo Brönsted** o de **tipo Lewis**) son características determinantes en su comportamiento catalítico.

Los sólidos ácidos son usados como catalizadores y como soportes en una gran variedad de procesos. Los catalizadores sólidos ácidos tienen muchas ventajas con respecto a los líquidos. Ya que aquellos no son corrosivos, son benignos al ambiente, su uso repetido es posible y su separación desde los productos líquidos es mucho más sencilla. Asimismo, tienen la posibilidad de ser diseñados para tener una alta actividad, buena selectividad y una larga vida catalítica [9].

La optimización de un catalizador, antes de ser utilizado industrialmente, se basa en la mejor combinación de sus propiedades físicas y químicas [4]. Dentro de las primeras fases de la optimización está incluido determinar sus propiedades catalíticas (**evaluación catalítica**). Las propiedades catalíticas son esencialmente: **la actividad, la selectividad, la estabilidad y la regenerabilidad**. Por lo que, una evaluación catalítica previa permite hacer un estudio discriminatorio de los catalizadores con el objetivo de eliminar a aquellos que no presenten las características apropiadas para su uso.

Algunas reacciones pueden ser elegidas para reproducir o simular las posibles transformaciones que ocurren en los procesos catalíticos industriales. A este tipo de **reacciones** se les llama **modelo o test**. Su uso permite ir más allá de un

simple estudio catalítico; ya que a partir de los resultados obtenidos, se puede correlacionar las propiedades de los catalizadores (naturaleza de los sitios activos, fuerza, concentración, propiedades texturales, etc.) con el comportamiento catalítico, lo cual, permite una mejor selección de los catalizadores.

El presente trabajo trata de establecer y/o correlacionar las propiedades de diversos catalizadores con propiedades ácidas, alúminas sintetizadas por el método sol-gel y HPAs soportados, con los resultados de actividad y selectividad obtenidos a partir de la conversión de CHE; la cual, fue empleada como reacción modelo o test.

2. OBJETIVOS

Objetivo General.

Implementación de la conversión de ciclohexeno (CHE) como reacción modelo (test) para la evaluación catalítica y preselección, a nivel laboratorio, de catalizadores con propiedades ácidas.

Objetivos Particulares.

Desarrollo, diseño, montaje y optimización de un sistema de micro-reacción catalítica (microplanta). que permita estudiar la conversión de CHE como reacción modelo. Así como, el subsiguiente establecimiento de las condiciones óptimas de operación de este sistema y del cromatógrafo de gases (CG). en el análisis de los productos.

Vincular los resultados de actividad catalítica y selectividades, obtenidos a partir de la conversión de CHE, con las propiedades ácidas de los sólidos evaluados (principalmente con el tipo de sitios ácidos).

En función de los resultados obtenidos, definir las posibilidades y ventajas que la conversión de CHE tiene para la evaluación y selección de sólidos con propiedades ácidas.

3. ANTECEDENTES

3.1 Catalizadores ácidos.

Los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que los componen; en general, se distinguen dos grandes grupos: el primero, lo conforman los elementos o compuestos *conductores* y *semiconductores* electrónicos; y el segundo grupo, los sólidos que no conducen la electricidad (*aislantes*) [1-3, 10]. La **Tabla 3-1** muestra esta clasificación.

Tabla 3-1. Clasificación de los catalizadores sólidos.

Tipo de fase activa	Proceso o familia de reacciones	Ejemplos
Metales (Conductores)	Hidrogenación, Deshidrogenación Combustión total, Metanación Hidrogenólisis (síntesis de NH ₃) Oxidación	Fe, Co, Ni, Ag, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Zn.
Óxidos metálicos (Semiconductores)	Oxidación, Reducciones, Deshidrogenación, Hidrogenación Deshidrociclación, Ciclización Hidrodealquilación, Polimerización, Desproporción de olefinas	NiO, CuO, ZnO, CoO, Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , MoO ₃
Sales metálicas (Semiconductores)	Hidrosulfuración, Oxicloración	CoS, NiS, WS ₂ , MoS ₂
Óxidos metálicos aislantes (Ácidos y/o básicos)	Isomerización, Deshidratación, Desintegración catalítica, Alquilación, Halogenación, Hidratación, Transferencia de Hidrógeno.	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolitas
Catalizadores Bifuncionales	Reformación	Pt/ Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃

Los óxidos metálicos aislantes presentan propiedades ácidas y/o básicas (sitios ácidos y/o básicos); los cuales, pueden ser de tipo Lewis o de tipo Brønsted. Este grupo de sólidos está integrado por óxidos metálicos aislantes que son de gran utilidad en los procesos de isomerización, hidratación, desintegración, etc [9]. Estos sólidos carentes de electrones libres dan lugar, durante el proceso catalítico, a intermediarios de tipo iónico (*carbocationes o carbaniones*).

En general, se puede definir a un sólido o catalizador ácido, siguiendo las definiciones de Brønsted o de Lewis, como aquel sólidos que muestra una tendencia a donar un protón o aceptar un par de electrones. Y, asimismo, a un sólido básico como aquel que tiende a aceptar un protón o a donar un par de electrones [11].

Sin embargo, en algunos casos, se ha encontrado que varios sólidos tienen tanto sitios activos ácidos como básicos (sólidos con pares de sitios ácido-base o con carácter bifuncional ácido-base). En reacciones donde actúan estos sólidos los sitios básicos intervienen como sitios activos, en menor o mayor grado, en cooperación con los sitios ácidos. Algunos de los sólidos que presentan este carácter bifuncional son: Al_2O_3 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, etc. Los catalizadores que tienen un par de sitios ácido-base apropiados muestran una mayor actividad; incluso, si la fuerza ácido-base del catalizador bifuncional es mucho más débil que la fuerza ácido o base medidas independientemente.

3.1.1 Propiedades de los catalizadores ácidos.

Las características de los sólidos ácidos (o básicos) dependen, principalmente, de su pureza, del método de preparación y del tratamiento térmico al que son sometidos.

Fuerza ácida.

La fuerza ácida de un sólido es definida como la posibilidad de la superficie de convertir una base adsorbida hacia su ácido conjugado [11]. Si la reacción

procede por la transferencia de un protón de la superficie hacia el adsorbato, la fuerza ácida es expresada por la función de *acidez de Hammett* [12]:

$$H_0 = pK_a + \log \left[\frac{[B]}{[BH^+]} \right] \quad (3-1)$$

donde [B] y [BH⁺] son, respectivamente, la concentración de la base y su ácido conjugado y pK_a es pK_{BH⁺}.

Si la reacción toma lugar por medio de la transferencia de un par de electrones desde el adsorbato hacia la superficie, H₀ se expresa como [11]:

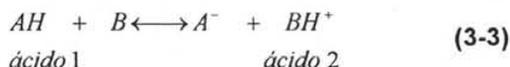
$$H_0 = pK_a + \log \left[\frac{[B]}{[AB]} \right] \quad (3-2)$$

donde [AB] es la concentración de la base que reaccionó con el ácido de tipo Lewis o con el aceptor de electrones (A).

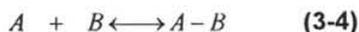
Valores bajos de H₀ en un sólido ácido indicarían que este sólido tiene una gran fuerza ácida. La **Tabla 3-2** muestra los valores de H₀ correspondientes a la fuerza ácida de disoluciones de H₂SO₄ en % peso. En esta tabla puede apreciarse que sólidos con valores de H₀ < -11.35 tienen una fuerza ácida mayor a la de una disolución de ácido sulfúrico al 100% en peso. A este tipo de sólidos se les llama *superácidos*.

Tipos de sitios ácidos: sitios ácidos de tipo Lewis y sitios ácidos de tipo Brønsted.

La *teorías ácido-base de Brønsted y de Lewis* han sido utilizadas ampliamente [3, 13]. En la primera teoría, una reacción ácido-base es simplemente la transferencia de un protón desde un ácido (AH) hacia la base (B):



En la teoría de Lewis un ácido es una especie con un orbital vacante que acepta un par de electrones desde una base (B) para formar un enlace covalente:



La teoría ácido-base de Lewis es más general que la teoría de Brønsted; porque esta correlaciona el comportamiento de más procesos.

Tabla 3-2. Valores de H_0 correspondientes a la fuerza ácida de disoluciones de H_2SO_4 en % peso.

H_0	Concentración de H_2SO_4 en %	
	peso	
+6.8	8×10^{-8}	
+4.0	5×10^{-5}	
+3.3	3×10^{-4}	
+2.0	5×10^{-3}	
+1.5	2×10^{-2}	
+0.80	0.1	
-3.0	48	
-5.6	71	
-8.2	90	
-10.10	98	
-11.35	100	

Simple argumentos químicos y estructurales muestran que los centros activos ácidos y básicos deben estar presentes en la superficie de muchos compuestos sólidos. En las mallas iónicas los cationes expuestos son *centros ácidos de tipo Lewis* (a) y los aniones son *centros básicos de tipo Lewis* (b). Los aniones que contienen hidrógeno pueden disociarse dando protones generando, así, *acidez de tipo Brønsted* (c). El agua coordinada en un sitio ácido de tipo Lewis puede disociarse dando origen a un *sitio ácido de tipo Brønsted* (d) [3, 10]. Ver **Figura 3-1**.

3.1.2 Tipos de catalizadores ácidos.

Tanabe [11] hace la siguiente clasificación de los sólidos ácidos:

1. Arcillas naturales y minerales.

2. Ácidos soportados.
3. Resinas con catión intercambiado.
4. Carbón vegetal tratado térmicamente a 300 °C.
5. Óxidos y sulfuros metálicos.
6. Sales metálicas.
7. Mezcla de óxidos.
8. Sólidos superácidos.

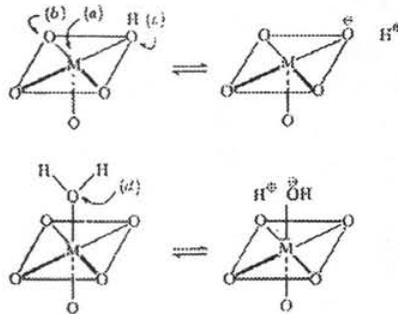


Figura 3-1. Centros activos en una malla iónica. (a) Sitio ácido de tipo Lewis; (c) sitio básico de tipo Lewis y (c), (d) sitios de ácidos de tipo Brønsted [4].

3.1.3 Uso de los catalizadores ácidos.

Más de trescientos sólidos ácidos, básicos y ácidos-básicos han sido desarrollados en los últimos 40 años. Sin embargo, el número de catalizadores sólidos ácidos es mayor debido a la demanda que tienen, principalmente, de la industria de la refinación del petróleo y la industria petroquímica. En la **Tabla 3-3** se muestran los tipos y el número de procesos industriales que usan catalizadores ácidos. La **Tabla 3-4** contiene los tipos de catalizadores ácidos usados en los procesos industriales anteriores.

3.1.3.1 Proceso FCC.

El proceso de *desintegración catalítica fluidizada (FCC)* juega un papel clave en la refinación integral del petróleo (**Figura 3-2**), debido a que es el proceso de

conversión primaria. La unidad FCC cumple con el objetivo de convertir fracciones del petróleo de bajo valor, llamado gasóleo, en productos de mayor valor agregado (gasolina, diesel, etc.). El gasóleo, que alimenta a la unidad FCC, proviene principalmente de las unidades de destilación primaria (1) y al vacío (2) y de la coquizadora (3), ver **Figura 3-2**.

Tabla 3-3. Procesos industriales que usan catalizadores ácidos [9]

Proceso	Catalizadores ácidos usados
Isomerización	11
Alquilación	10
Eterificación	9
Deshidratación y condensación	8
Aminación	8
Desintegración (cracking)	7
Aromatización	7
Hidratación	6
Oligomerización y polimerización	6
Procesos MTG/MTO	5
Hidrodesintegración	4
Hidrogenación	3
Esterificación	2
Desproporciónación (Dismutación)	2
MTBE \rightarrow <i>i</i> -C ₄	1
Otros	15
Total	103

Tabla 3-4. Tipos de catalizadores ácidos usados en los procesos industriales [9].

Tipo de catalizador ácido	Procesos donde se emplea.
Zeolitas	74
Óxidos y óxidos complejos	54
Resinas con ión intercambiado	16
Fosfatos	16
Sólidos ácidos (no especificados)	7
Arcillas	4
Enzimas inmovilizadas	3
Sulfatos, carbonatos	3
Polisiloxanos sulfonatados	3
Total	180

El proceso FCC es muy complejo; pero, se puede establecer que las partes principales, el corazón de la unidad FCC, son tres: *el riser (reactor)*, *el agotador* y *el regenerador (Figura 3-3)*. En estas tres zonas está involucrado el catalizador (*catalizador FCC*).

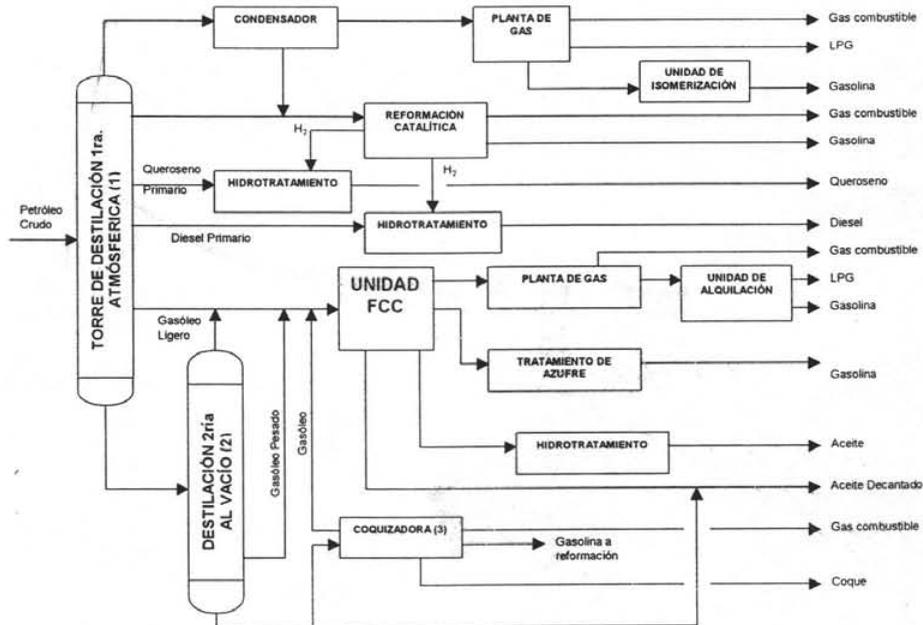


Figura 3-2. Esquema típico de un sistema integral de refinación del petróleo.

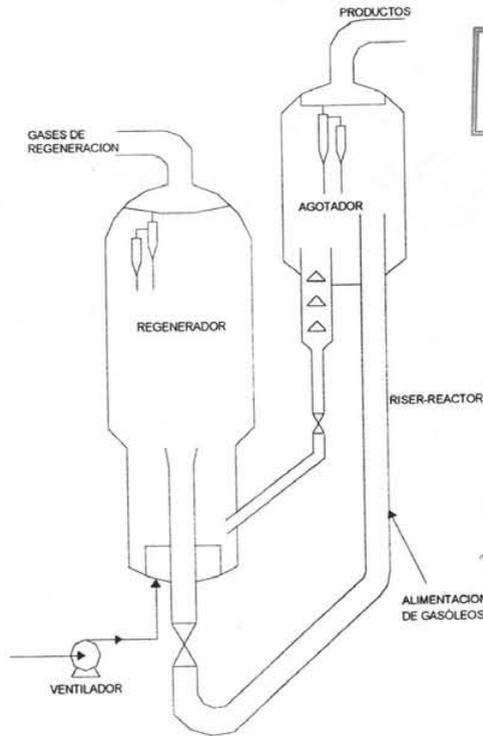
3.1.3.2 Catalizador FCC.

El catalizador FCC está constituido de varios materiales o componentes. Entre los principales están [7]:

- Zeolita (faujasita).
- Matriz (sílica, alúmina y/o sílica/alúmina).
- Adhesivo y relleno
- Aditivos.

Entre los componentes del catalizador FCC se encuentran sólidos con propiedades ácidas (zeolitas y la matriz, principalmente). Las propiedades ácidas

de estos componentes dependen de varios parámetros: el método de preparación, la temperatura de calcinación, la relación silicio-aluminio y la relación de los sitios ácidos de tipo Brønsted y/o de tipo Lewis.



Esta obra contiene material confidencial protegido por las leyes de Derechos de Autor y Propiedad Intelectual del Instituto Venezolano del Petróleo. No reproducción parcial o total sin autorización de los autores está prohibida.

Figura 3-3. Esquema típico de una unidad FCC.

Zeolita.

La *zeolita*, más propiamente la *faujasita*, es el ingrediente clave del catalizador FCC. La zeolita proporciona la selectividad en los productos y mucho de la actividad catalítica. La eficiencia del catalizador depende fuertemente de la naturaleza y calidad de la zeolita. Ver 3.1.6, propiedades de la zeolita.

Matriz

El término *matriz* tiene diferentes significados: los componentes del catalizador, la zeolita o los componentes del catalizador con actividad catalítica excepto la zeolita, el más aceptado.

La *alúmina* es el principal componente en una matriz activa. Las matrices más activas son amorfas. Sin embargo, en algunos casos, se incorporan alúminas cristalinas. Una matriz activa contribuye significativamente a la eficiencia del catalizador, ya que realiza un fraccionamiento primario de las moléculas más largas; las cuales, por su tamaño, no pueden entrar con facilidad a los poros de las zeolitas. Así, las moléculas más pequeñas, como resultado de este fraccionamiento primario, ingresan a los poros de las zeolitas para continuar reaccionando.

Relleno y Adhesivo.

El *relleno*, en el catalizador FCC, es una arcilla incorporada que diluye la actividad catalítica de éste. El *Kaolin* ($Al_2(OH)_2$, Si_2O_5) es la arcilla que se usa comúnmente. El *adhesivo* sirve como "pegamento" para sostener juntos a la zeolita, la matriz y al relleno. El adhesivo puede o no tener actividad.

Las funciones del relleno y del adhesivo son las de proveer propiedades físicas al catalizador (densidad, resistencia a la atrición, distribución de tamaño de partícula), un medio para la transferencia de calor y para incorporar al componente más importante, la zeolita.

Aditivos.

Los principales beneficios del uso de aditivos son la modificación de los rendimientos, la inhibición de materiales que envenenan los sitios activos del catalizador y la reducción de emisiones contaminantes. Entre los *principales aditivos* usados se encuentran aquellos que mejoran el octanaje, promueven la combustión del CO, reducen la descarga de SO_x y los actúan como trampas de los metales que envenenan al catalizador FCC (Na, V, Ni, etc.).

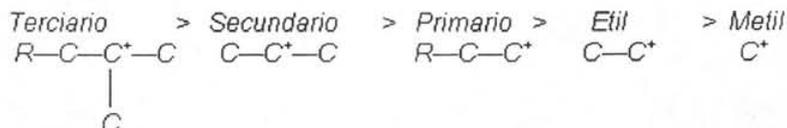
3.1.3.3 Reacciones involucradas en el catalizador FCC.

Existen una serie de reacciones complejas que toman lugar cuando las moléculas de gasóleo entran en contacto con el catalizador FCC a temperaturas entre 650°C a 760°C. Estas reacciones puede ser de *desintegración (cracking)*, *isomerización*, *transferencia de hidrógeno*, *trans-alkilación*, *ciclización de olefinas*, *deshidrogenación* y *desalkilación* [7].

Aunque la mayor parte de las reacciones de desintegración son catalíticas; también, ocurren las de desintegración térmica. Las *reacciones desintegración térmica* son función de la temperatura (entre 425°C a 650°C) y del tiempo. En este tipo de reacciones se forman radicales libres que son muy reactivos y tienen un período de vida muy corto. Este tipo de reacciones presentan un gran rendimiento hacia productos ligeros (C₁ y C₂) y olefinas. Los productos por desintegración térmica son diferentes a los de la desintegración catalítica (mecanismos de reacción diferentes).

Las *reacciones de desintegración catalítica* pueden ser clasificadas en dos categorías: 1) reacciones de desintegración primaria de las moléculas de gasóleo; y 2) reacciones donde ocurre un rearrreglo y un segundo rompimiento en los productos de las reacciones primarias.

Cuando la carga de gasóleo entra en contacto con el catalizador FCC se forman átomos con carga positiva llamados carbocationes. Los *carbocationes* pueden ser de tipo *carbonio* o *carbenio* y son formados tanto por sitios ácidos tipo Brønsted o de tipo Lewis. La estabilidad de los carbocationes depende de la naturaleza de los grupos alquilo; por ejemplo, la estabilidad relativa de los iones carbenio, en orden decreciente, es la siguiente:



Los iones carbenio, una vez formados, participan en diferentes tipos de reacciones: desintegración, isomerización (ISO) y transferencia de hidrógeno (TH); principalmente. La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos influyen en la extensión de estas reacciones. Reacciones como las de deshidrogenación y la formación del coque suceden en menor grado.

3.1.4 Alúmina (óxido de aluminio).

Consideraciones Generales.

La *alúmina* (Al_2O_3) ha sido utilizada principalmente como adsorbente, catalizador y soporte en varios procesos petroquímicos y de refinación del petróleo. Por ejemplo, se ha empleado en reacciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS), de Claus, como matriz en los catalizadores FCC y como soporte para metales y óxidos metálicos. Su amplio uso se debe a su bajo costo, a su extremada dureza, a su buena estabilidad térmica (punto de fusión de 2,000 °C), a su gran área superficial específica y a la marcada interacción que exhibe con los metales de transición que son depositados en ella [14, 15].

A nivel industrial las alúminas son producidas a partir de la precipitación, el secado y la calcinación de oxi-hidróxidos de aluminio [14]. Dependiendo las condiciones de preparación el $AlO(OH)$ puede tener las siguientes fases: *boehmita* ($\gamma-AlO(OH)$) y *diaspora*. No obstante, la alúmina también puede generarse a partir de las dos formas del hidróxido de aluminio: *gibbsita* ($\alpha-Al(OH)_3$) y *bayerita* ($\beta-Al(OH)_3$) [15, 16].

El tratamiento térmico de los precursores de la alúmina ($AlO(OH)$ e $Al(OH)_3$) a diferentes temperaturas forma varias especies de alúminas de transición (γ , η , χ , θ , δ , κ , etc). De esta forma, en la alúmina, ocurren varias modificaciones cristalográficas. La formación de estas especies depende del precursor y de las condiciones de calcinación (**Figura 3-4**). La alúmina más estable, la $\alpha-Al_2O_3$, es la que está completamente anhidrida. Sin embargo, la γ - y la η -alúmina son las más importantes como catalizadores y soportes [11].

La propiedades físicas, químicas y catalíticas de las alúminas dependen de su estructura cristalina. Las diferencias en las propiedades que puedan presentar las alúminas se deben a los diferentes métodos y condiciones de preparación (pH, temperatura, etc.) que producen diferentes grados de hidratación e impurezas en la alúmina [14, 17-19].

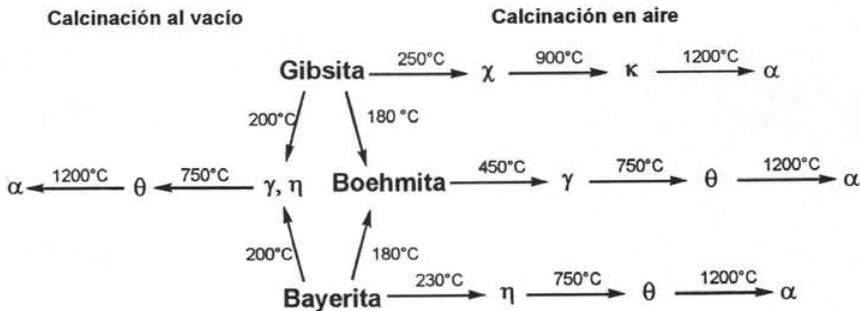


Figura 3-4. Transformación de la alúmina (alúminas de transición) [11].

Propiedades superficiales.

El área superficial de las alúminas calcinadas entre 280 y 830 °C es generalmente de 100-300 m²/g. El área superficial de la γ- y η-alúmina oscila entre 150 y 250 m²/g. Los valores promedio de microporo son comúnmente 1-10 nm y el volumen de poro de 0.4-0.7 cm³/g [11].

La actividad mostrada por la alúmina, tanto la catalítica como la de adsorción, es relacionada con su área específica y con la deshidroxilación parcial de su superficie (contenido de grupos OH⁻) [20, 21]. H. Knözinger y P. Ratnasamy [20] demostraron que la densidad de los grupos hidroxilo en la superficie disminuye con el aumento de la temperatura de calcinación.

Propiedades ácidas y básicas.

Los resultados reportados por Pines y Haag [22], al emplear una serie de indicadores, demuestran que la acidez desplegada por la alúmina es de tipo Lewis. Esto también se ha comprobado al realizarse estudios de IR con adsorción

de piridina [21, 23] y con NH_3 [21, 24]. En estos estudios se observó que los sitios ácidos de tipo Lewis tienen una gran fuerza ácida y que, al menos, los sitios ácidos fuertes de tipo Brønsted están ausentes en la superficie de la alúmina.

La superficie de la alúmina activada por tratamiento térmico arriba de $400\text{ }^\circ\text{C}$, principalmente en la γ - y η -alúmina, posee tanto sitios ácidos como básicos. Esta característica hace que la alúmina actúe como un catalizador bifuncional (carácter ácido-básico).

Los sitios ácidos de tipo Lewis y de tipo Brønsted y los sitios básicos sobre la superficie de la alúmina puede ser esquematizados de acorde a lo siguiente:

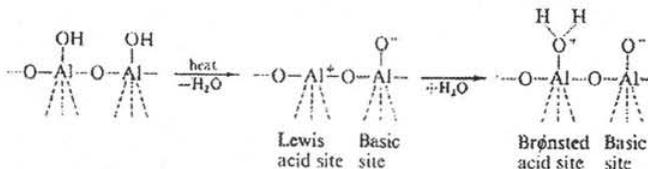


Figura 3-5. Configuración de los sitios ácido y básico de tipo Lewis y sitios ácidos de tipo Brønsted en la alúmina [11].

Un aluminio coordinadamente incompleto actuaría como un *sitio ácido de tipo Lewis*, los *sitios ácidos de tipo Brønsted* se forman cuando un sitio ácido de tipo Lewis adsorbe agua y un *sitio básico* es aquel donde se presenta un átomo de oxígeno cargado negativamente. Cuando la alúmina es tratada con moléculas que contienen halógenos la fuerza ácida se ve incrementada y aparece acidez de tipo Brønsted [25, 26].

Propiedades catalíticas.

Algunas de las reacciones donde la alúmina, principalmente la γ y η , presentan actividad catalítica son:

1. La *disociación del enlace H-H* entre -175°C a -123°C (conversión o-*l*p- en H_2).

2. La *activación del enlace C-H* a 27°C por medio de sitios básicos (isomerización del doble enlace).
3. La *activación del enlace C-C* a 327°C realizada por sitios ácidos (isomerización esqueletal de hidrocarburos).
4. La *activación del enlace C-O* a 127°C por medio de la combinación de sitios ácidos y básicos (deshidratación de alcohol).

Otras reacciones catalizadas por la alúmina son la deshidrohalogenación, la hidratación y la condensación aldólica. Muchos de los sitios activos para este tipo de reacciones se forman a partir de una deshidroxilación severa.

Alúmina sulfatada.

Varios óxidos, como son el TiO_2 [27, 28], el ZrO_2 [29-34] y el Fe_2O_3 [30], muestran gran acidez y mejor actividad catalítica cuando se les adiciona iones sulfato desde una disolución acuosa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o de H_2SO_4 . Estos sólidos impregnados con iones sulfato presentan *superacidez* y un gran impacto en su selectividad [35, 11]. Los sólidos superácidos presentan actividad catalítica hacia las reacciones de isomerización esqueletal, alquilación de parafinas (butano, propano, etc.), acilación de aromáticos y deshidratación de alcoholes [11].

Arata et al [36] han reportado que la *alúmina sulfatada* ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$) presenta características superácidas ($\text{H}_0 \leq -14.5$) y que puede ser preparada a partir de una $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial impregnada con H_2SO_4 . Asimismo, pueden emplearse diferentes disoluciones de sales que contienen sulfatos en la impregnación como son el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, el $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o el Na_2SO_4 [37, 38]. En otro método, Hernández-Beltrán et al [9] prepararon $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir de sulfato de aluminio y amoniaco.

Pryzstajko y colaboradores [39] compararon la alúmina sulfatada con la alúmina pura llegando a la conclusión de que los sulfatos mejoran las propiedades ácidas y oxidativas y disminuyen las propiedades básicas y reductivas. El mejoramiento de la acidez en la $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es atribuido a la protonación de los grupos OH

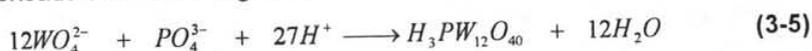
superficiales y la correspondiente aparición de acidez de tipo Brønsted fuerte. Entre mayor sea la acidez del tipo de iones de la disolución de impregnación y la basicidad de los grupos OH superficiales mayor será la superacidez que presente la alúmina sulfatada [37].

Por medio un análisis termogravimétrico (TGA/DTG) en la SO_4^{2-}/Al_2O_3 Chui-n-tih Yeh y colaboradores [40] observaron tres diversas especies de sulfatos: *el superficial, en multicapas y el $Al_2(SO_4)_3$ cristalizado*. Dentro de los cuales, los sulfatos superficiales poseen una alta estabilidad térmica, inducen la superacidez y son capaces de isomerizar n-C₄ hacia i-C₄.

3.1.5 Heteropoliácidos.

Consideraciones Generales.

Los *heteropoliácidos* (HPAs) son oxoaniones poliméricos que se forman a partir de la condensación de más de dos diferentes oxoaniones [11, 42] (Ecuación 3-5). Por ejemplo, el *ácido 12-tungstofosfórico* es formado cuando un ión fosfato es condensado con iones tungstato:



Dentro de una amplia variedad de HPAs, los denominados *tipo Keggin* (Figura 3-7a) son los más importantes desde un punto de vista catalítico [11, 42]. La estructura tipo Keggin está constituida por un tetraedro central (XO_4) y su fórmula química general es:



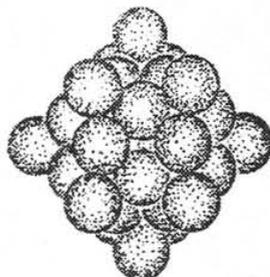
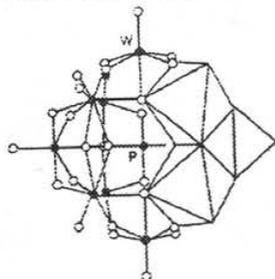
Donde: M es el *átomo central o heteroátomo* (Si^{5+} , P^{5+} , etc.), x es el estado de oxidación del heteroátomo y X es el *poliátomo* (Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+}), átomos que rodean al heteroátomo a través de átomos de oxígeno

9

Los HPAs que tienen una estructura de tipo Keggin son térmicamente más estables, son más fáciles de obtener y tienen propiedades que ayudan a su desempeño catalítico [43, 44], como son: (i) sitios ácidos de tipo Brønsted fuertes;

(ii) propiedades redox; (iii) alta solubilidad en agua y en disolventes orgánicos oxigenados; (iv) algunos HPAs exhiben un comportamiento de "seudo-líquido" que dota a estos compuestos de propiedades catalíticas únicas y (v) una alta termoestabilidad en estado sólido. Estas propiedades permiten que los HPAs sean utilizados como catalizadores ácidos o redox tanto en sistemas heterogéneos como homogéneos [45].

a. Primary structure ($PW_{12}O_{40}$, "Keggin" structure)



b. Secondary structure ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6 H_2O$)

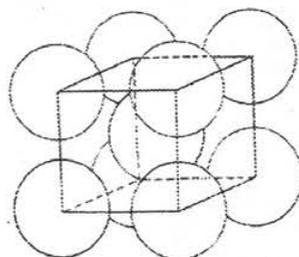
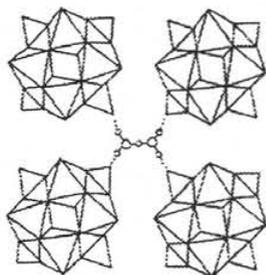


Figura 3-7. Estructura de los Heropoliácidos. (a) Estructura primaria tipo Keggin ($PW_{12}O_{40}^{3-}$). (b) Estructura secundaria $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O = [H_5O_2]_3[PW_{12}O_{40}]$ [11].

Los HPAs han sido utilizados industrialmente en las siguientes reacciones [42]: (i) en la obtención de 2-propanol a partir de propeno; (ii) en la oxidación de metacroleína hacia ácido metacrílico; (iii) en la oligomerización de tetrahidrofurano hacia un diol polimérico y (iv) en la hidratación de n-butenos.

Preparación.

Los HPAs pueden ser obtenidos por *precipitación, recristalización o secado* dependiendo de la estructura y composición deseados [11]. Por ejemplo, la síntesis de HPAs tipo Keggin se realiza por medio del calentamiento de disoluciones acuosas, en medio ácido ($1 < \text{pH} < 2$), de molibdato o tungstato y de un oxiácido del heteroátomo o una sal del mismo [46-48]:

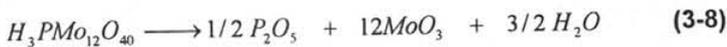


Estructura de los HPAs (estructura primaria y secundaria).

Los HPAs están constituidos por dos estructuras: *estructura primaria y estructura secundaria* [11, 42]. La **Figura 3-7a** muestra la estructura primaria tipo Keggin del $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. En esta estructura doce octaedros WO_6 rodean al tetraedro central PO_4 . En la estructura secundaria (**Figura 3-7b**) los polianiones están conectados por puentes de $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$; los cuales, pueden ser sustituidos por iones de Cs, Na, Cu, etc. La estructura primaria en los HPAs es bastante estable mientras que la secundaria puede cambiar.

Estabilidad térmica, contenido de agua y área superficial.

La descomposición de los HPAs toma lugar entre 375 y 610°C ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (610°C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (540°C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (495°C) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (375°C)). La descomposición térmica ocurre de la siguiente manera [42]:



Las moléculas de agua en el cristal son protonadas y arregladas como cationes; por lo que, la forma del cristal de los HPAs depende de la cantidad de agua de cristalización. Las moléculas de agua pueden ser eliminadas por calentamiento entre 100 y 250°C; para lo cual, la actividad protónica de los HPAs se ve incrementada [42]. El *área superficial específica* de los HPAs suele ser muy baja (entre 1-10 m^2/g) [11].

Fase pseudo-líquida.

Debido a la naturaleza flexible de la estructura secundaria y a la alta polaridad de los HPAs; moléculas polares como alcoholes, aminas y amoníaco son fácilmente

adsorbidas en el interior de la estructura. Las moléculas no polares, como hidrocarburos, por el contrario, sólo son adsorbidas en la superficie. La adsorción de moléculas polares se realiza al sustituir moléculas de agua o por cambios de las distancias entre los polianiones. A este estado, entre sólido y la disolución de las moléculas polares adsorbidas, se le llama *fase "seudo-líquida"* [43, 45, 49]. Muchas reacciones proceden en esta fase.

Propiedades ácidas de los HPAs en estado sólido.

La fuerza ácida, H_0 , desplegada por el $H_3PW_{12}O_{40}$ es de aproximadamente -8.2 , siendo mayor que la de la sílica-alúmina [11, 42]. En los HPAs deben ser considerada tanto la acidez en el interior de la estructura como la de la superficie. Estas propiedades ácidas son sensibles tanto a la cantidad de cationes como a los elemento que constituyen los polianiones.

El IR de adsorción de piridina (Py) muestra que las moléculas de agua son remplazadas para formándose sales piridinio uniformes; demostrándose, así, que los HPAs son ácidos fuertemente protónicos y su acidez es uniforme [44, 50, 51].

Actividad Catalítica de los HPAs sólidos.

Los HPAs son eficientes en reacciones con moléculas que contienen oxígeno. Por ejemplo, son mucho más activos en la *deshidratación* que los sólidos ácidos ordinarios como las zeolitas y la sílica-alúmina [11, 42] (Ver **Tabla 3-5**). También, son activos en la *alquilación* y la *transalquilación*; pero, su desactivación en estas reacciones es significativa debido a su gran fuerza ácida.

La *actividad catalítica en los HPAs sólidos* generalmente tiene el siguiente orden: $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ [11, 42, 52, 53].

Las reacciones heterogéneas que ocurren en los HPAs puede ser divididas convenientemente en reacciones en el interior de la estructura y las que ocurren en la superficie [11, 42]. Las reacciones con hidrocarburos ocurren en la superficie de los HPAs. La actividad en la superficie es más sensible a los tratamientos

térmicos. Una mayor actividad es observada, frecuentemente, cuando las reacciones ocurren en el interior de la estructura (con reactivos polares).

Tabla 3-5. Reacciones donde los HPAs presentan una gran actividad catalítica con respecto a la sílica-alúmina.

Reacción	Catalizador	Temp. (K)	Relación ^a
<i>2-Propanol</i> → <i>Propeno</i> + H_2O	PW ₁₂	398-423	30-100
<i>Etanol</i> → <i>Etileno</i> + H_2O	PW ₁₂	423-493	>300
<i>Isobuteno</i> + CH_3OH → <i>MTBE</i>	PW ₁₂ , PM ₁₂	363	300
$CH_3COOH + C_2H_5OH$ → $CH_3COOC_2H_5$	PW ₁₂ /C	423	4
<i>Ácidolobutirico</i> → <i>Propeno</i> + $CO + H_2O$	PW ₁₂ , SiW ₁₂	513	4
<i>Benceno</i> + CH_3OH → <i>Tolueno</i>	PW ₁₂	523	∞
<i>2Tolueno</i> → <i>Benceno</i> + <i>Xileno</i>	PW ₁₂	523	∞
<i>Benceno</i> + <i>Etileno</i> → <i>Etilbenceno</i>	PW ₁₂ /SiO ₂	473	>6
<i>Ciclohexilacetato</i> → <i>Ácido Acético</i> + <i>Ciclohexeno</i>	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂	373	∞

^a Relación entre la actividad de los HPAs entre la actividad de la sílica-alúmina.

HPAs soportados.

Los HPAs pueden ser dispersados o soportados para obtener como resultado un sólido con mayor área superficial que el HPA puro y, con ello, tener un mayor efecto en la actividad catalítica [11, 42, 45]. Un incremento en el área superficial favorece más a las reacciones que ocurren en la superficie que a las que se realizan en el interior de la estructura.

Los HPAs generalmente se depositan en sólidos ácidos o neutros [11, 54]. Algunos de los soportes que han sido utilizados son: la sílica gel [52, 54], la alúmina [54], la sílica-alúmina [54, 55], la magnesia [54], el carbón activado [56, 57], resinas ácidas con ión intercambiado [58], la zirconia [59] y la titania [60]. Soportes tales como el Al₂O₃ y MgO, los cuales muestran sitios básicos, causan la descomposición de los heteropolianiones [45].

3.1.6 Zeolitas.

Consideraciones Generales.

Las zeolitas son *aluminosilicatos* altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å [7, 8, 61]. Su *estructura de tetraedros* forma cavidades ocupadas por diversos cationes y moléculas de agua. Los cationes y el agua tienen una gran libertad de movimiento permitiendo el intercambio iónico y la deshidratación reversible [8, 62, 63]. La fórmula química general de la zeolita es la siguiente:



Donde: M es un catión de valencia n; x es el número de átomos de aluminio; y es el número de átomos de silicio; 2(x+y) es el número de átomos de oxígeno; y wH₂O sólo significa un número variable de moléculas de agua. El agua (wH₂O) se introduce en los huecos de la estructura sin participar en la cohesión de la red ("agua zeolítica"). El catión "M" juega un papel muy importante en la propiedades de la zeolita [61].

Los tetraedros, que forman la estructura de la zeolita (*redes unidas tridimensionalmente*), consisten de un átomo de silicio o aluminio en el centro con cuatro átomos de oxígeno en las esquinas (**Figura 3-8**). Los átomos de oxígeno pertenecen simultáneamente a dos tetraedros. El bloque elemental en la estructura del cristal de la zeolita es denominada *celda unitaria (unit cell)*. El *tamaño de la celda unitaria (Unit Cell Size UCS)* es la distancia entre las celdas repetidas en la estructura de la zeolita.

En la estructura tetraédrica, el silicio está en un estado de oxidación de +4 y, por lo tanto, el tetraedro que lo contiene no tiene carga. En contraste, el aluminio está en un estado de oxidación de +3; por lo que, cada tetraedro que contiene un átomo de aluminio tiene una carga neta de -1; el cual, correspondería a un *centro ácido activo*. La carga negativa del aluminio es balanceada por la carga positiva del catión M [7, 50]. Barthomeuf [62] estableció que las zeolitas tienen una acidez muy fuerte que es comparable con la del H₂SO₄.

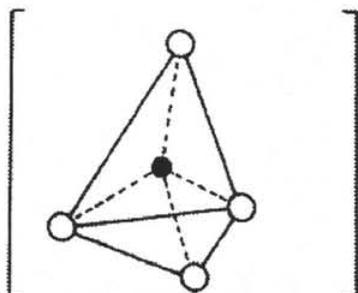


Figura 3-8. Tetraedro silicio/aluminio-oxígeno; (●) átomo silicio o aluminio (○) átomo de oxígeno.

Tipos de Zeolitas.

Existen aproximadamente 40 zeolitas naturales y más de 150 zeolitas que han sido sintetizadas; de estas últimas, sólo una pequeña cantidad tiene aplicaciones comerciales.

La mayoría de las zeolitas son sintetizadas a partir de la *forma sódica* (NaY) La zeolita NaY puede ser sintetizada a partir disoluciones acuosas con silicio (silicato de sodio), aluminio (alúminato de sodio) e hidróxido de sodio [8, 61, 63].

Un ejemplo de zeolitas con la misma estructura (*faujasita*) son la *zeolita X* y la *zeolita Y* (**Figura 3-9**). Este tipo de zeolitas han encontrado una gran variedad de aplicaciones en catálisis [61]. La estructura faujasita se basa en un conjunto de *cupoctaedros* (octaedros truncados) constituidos cada uno por 24 tetraedros. La repetición de la celda unitaria (192 tetraedros) de la faujasita genera un sistema de cavidades comunicadas que resulta en una serie de canales [8, 61]. La simetría cúbica es evidente y se originan grandes cristales cúbicos La estructura faujasita es sorprendentemente estable y rígida.

Al expulsar un número de átomos de aluminio se produce una zeolita más estable que la Y . Esta zeolita, con deficiencia de aluminio, fue llamada *ultraestable Y* o simplemente *USY* [7, 61, 63, 64]. Estas zeolitas presentan tanto sitios ácidos de

tipo Brønsted (grupos hidroxilos de la estructura) como de tipo Lewis (atribuidos a las especies de aluminio no estructurales).

Las *tierras raras* (RE), como son el lantano y el cerio, pueden ser usadas para reemplazar al sodio. [7, 63]. El intercambio con RE da a la zeolita mayor actividad y estabilidad térmica e hidrotérmica.

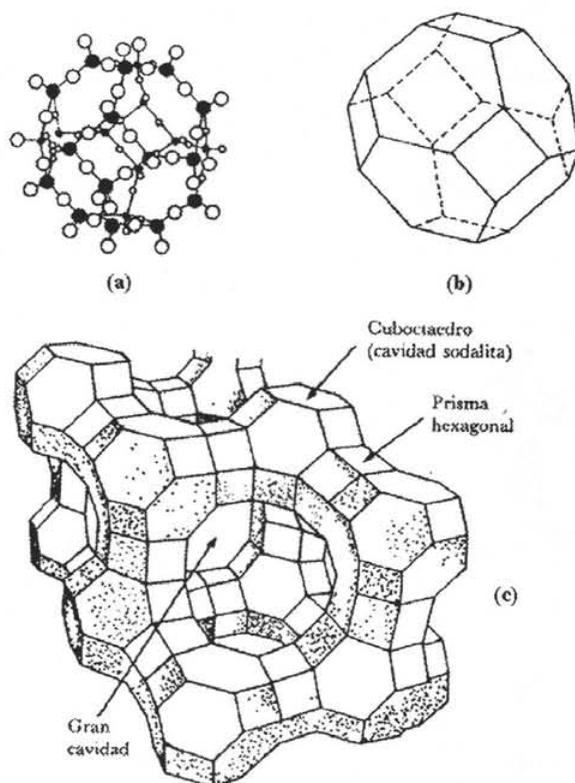


Figura 3-9. Estructura de una zeolita faujasita: (b) y (a) cuboctaedro de 24 tetraedros, Celda unitaria de una zeolita faujasita (c); (●) átomo silicio o aluminio (○) átomo de oxígeno.

Un caso interesante, por sus propiedades ácidas, es la obtención de la zeolita Y en su *forma protónica* (HY). Este material se obtiene reemplazando los sodios por

moléculas de NH_4^+ (*zeolita* NH_4Y); las cuales, por calentamiento se descomponen en NH_3 y H^+ ; en donde, el protón permanece en la zeolita [8, 61, 63]. En estas zeolitas se generan sitios ácidos de tipo Brønsted y cuando es calcinada a temperaturas altas las moléculas de aguas son extraídas de la estructura formándose sitios ácidos fuertes de tipo Lewis. Otro tipo de zeolitas son la *zeolita A* y la familia de las *ZSM* o *pentasil* [8, 61].

Las zeolitas también pueden ser clasificadas por la relación entre el silicio y el aluminio (SAR), por el tamaño de apertura de poro en Å de la supercavidad o por el número de anillos [61]. Se ha observado, que en general, las *zeolitas dealúminadas* presentan sitios ácidos de mayor fuerza (sitios ácidos aislados) [42, 62].

Propiedades de la Zeolitas.

Una de las principales características de las zeolitas es la *posibilidad de intercambiar iones* [7, 8, 61]; ya que es posible, cambiar el catión M, el Si y el Al de los tetraedros por otros cationes equivalentes. De esta manera, en las zeolitas, es posible variar el tamaño de sus ventanas, poros, cavidades y alterar su composición. En otras palabras, dependiendo del uso que se le vaya a dar, se pueden crear diferentes especies de zeolitas con características particulares (*materiales zeolíticos*).

Un parámetro muy importante en el comportamiento catalítico de las zeolitas es el UCS. El UCS es una medida "indirecta" de los sitios aluminio (sitios activos) en la estructura de la zeolita; y por lo tanto, es un indicador de la acidez de la misma [7, 61-64].

Usos de las Zeolitas.

Las zeolitas son utilizadas como tamices moleculares, en el secado y separación de gases e hidrocarburos y en la fabricación de detergentes no contaminantes [8, 48]. Como catalizadores, las zeolitas han desplazado con gran ventaja a los

catalizadores convencionales de sílica-alúmina y son empleadas en la obtención de gasolinas a partir de alcoholes (metanol principalmente), en la isomerización de xilenos, en la dismutación de tolueno y en la alquilación de benceno.

En el proceso FCC las zeolitas juegan un papel fundamental; esto se debe a que presentan una muy notable actividad catalítica y mayores rendimientos hacia gasolinas. Las zeolitas que se usan principalmente en este proceso son: *la zeolita Y, la HY, la REY, la REUSY y la ZSM-5.*

3.2 Conversión de Ciclohexeno.

3.2.1 Mecanismo de reacción.

La **Figura 3-10** muestra un esquema de los productos en la conversión del ciclohexeno (CHE).

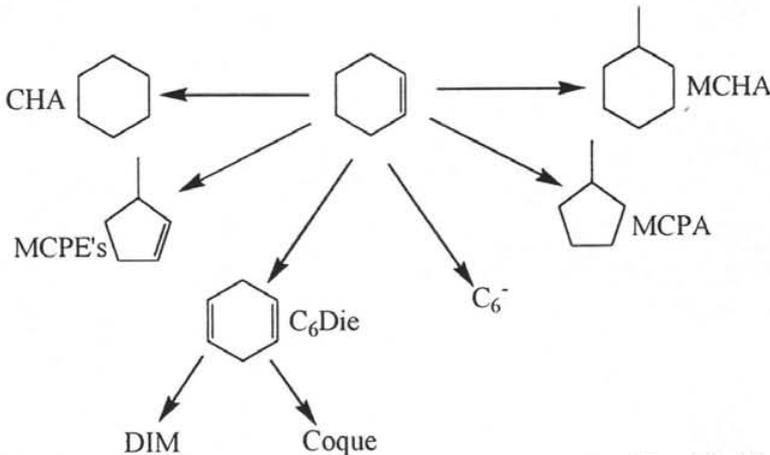


Figura 3-10. Principales productos de reacción en la conversión del ciclohexeno [65-67].

En el esquema anterior los productos de reacción son clasificados de la siguiente manera [65-67]:

- Productos estables primarios: *Metilciclohexano (MCPA), Metilciclohexeno (MCPE's), Ciclohexano (CHA), Metilciclohexano (MCHA) y Ligeros (C_6^-).*

- Productos primarios inestables: *Ciclohexadienos (C₆Die's)*.
- Tanto producto primario y secundario estable: *Productos Dimeros (DIM)*.

Existen varios tipos de reacciones simultaneas que ocurren en los sitios activos de un catalizador durante la conversión del CHE. Estas reacciones son las siguientes:

- Reacciones de *isomerización* (Conversión hacia *1-Metilciclopenteno*, *3-Metilciclopenteno* y *4-Metilciclopenteno*).
- Reacciones de *transferencia de hidrógeno* (Conversión hacia *CHA* y *MCPA*).
- Reacciones de *oligomerización* (Conversión hacia *DIM*).
- Reacciones de *desintegración* (Conversión hacia *C₆⁻*).
- Reacciones de *deshidrogenación* (Conversión hacia *Ciclohexadienos* y *benceno*).
- Reacción de *dismutación* (conversión hacia *CHA* y *benceno*)
- Reacciones en la formación de *coque*.

En el primer paso del mecanismo de reacción, un *ión ciclohexil carbenio (CHA⁺)* es formado a través de la quimisorción y la protonación del CHE en los sitios ácidos del catalizador [18, 26, 65-71]. Ver **Figura 3-11**. Una molécula donadora (CHE) puede transferir un *ión hidruro (H⁻)* hacia el *CHA⁺* formado. Por lo que, *CHA* puede ser considerado como un producto directo de la transferencia de hidrógeno (TH).

Sin embargo, el *ión CHA⁺* rápida y espontáneamente se reorganiza hacia el *ión metilciclopentil carbenio (MCPA⁺)*; el cual, al ser un *ión carbenio terciario* es mucho más estable. Cuidadosos estudios de espectroscopia de masas [72, 73] y de radiólisis [74] han comprobado este comportamiento. Ver **Figura 3-11**.

El *MCPA⁺* después de su formación puede estar expuesto a tres diferentes tipos de reacciones (Ver **Figura 3-11**) [65-67]:

1. *Transferencia de un hidruro* para formar *MCPA* (TH).

2. *Transferencia del protón* hacia el catalizador para producir *MCPE's (Isomerización)*.
3. *Apertura del anillo* y la consecuente *ruptura* de la cadena para formar compuesto con menos de seis carbonos (productos de *desintegración o ligeros*).

A continuación se describen los mecanismos, que han sido propuestos, para las reacciones que ocurren en la conversión de CHE.

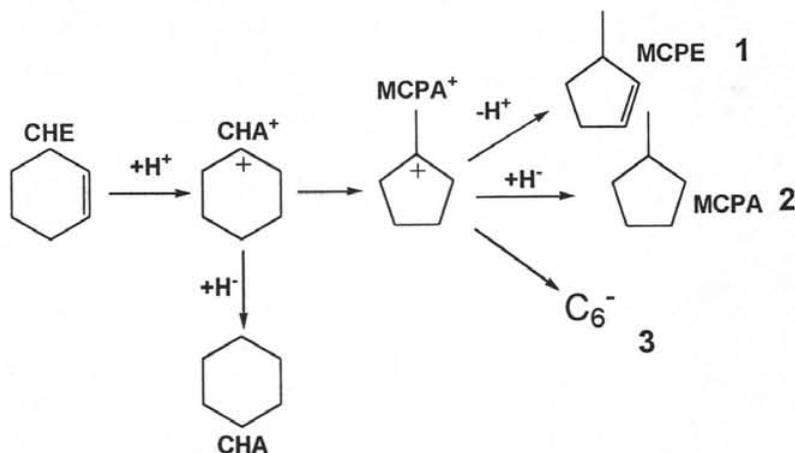


Figura 3-11. Principal ruta de reacción en la conversión de ciclohexeno [65-67].

3.2.1.1 Reacciones de isomerización.

La **Figura 3-12** [18, 26, 68-71] muestra la secuencia de isomerización esquelética del CHE. En este mecanismo el CHA^+ (1) se reorganiza hacia los iones 1- y 2-*metilciclopentil carbenio* (2 y 3, respectivamente), los cuales, son desorbidos como 1-*metilciclopenteno* (1-MCPE) y 3-*metilciclopenteno* (3-MCPE). La gran estabilidad del ión 1-metilciclopentil en relación con el 2-metilciclopentil provoca mayor rendimiento hacia el 1-MCPE. Campelo et al [18, 26, 68-71] no consideran al 4-MCPE en este mecanismo, ya que sus rendimientos son insignificantes (trazas). No obstante, el ión 3-*metilciclopentil*, que produce el 4-*metilciclopenteno* (4-MCPE), es el menos estable de los tres

Las reacciones de ISO son consideradas como *reacciones unimoleculares* [17, 18, 26, 68-71, 75-81]. Lo que significa que estas reacciones se efectúan en un único sitio ácido. En otras palabras, este tipo de reacciones no requiere la participación de sitios ácidos vecinos o cercanos [75-80] y la selectividad hacia la ISO puede ser correlacionada con la gran fuerza ácida del catalizador [18, 26, 68-71, 75-81]. En el proceso FCC, se puede relacionar el incremento de las reacciones unimoleculares con el aumento correspondiente en el *octanaje* [76, 77, 79, 82].

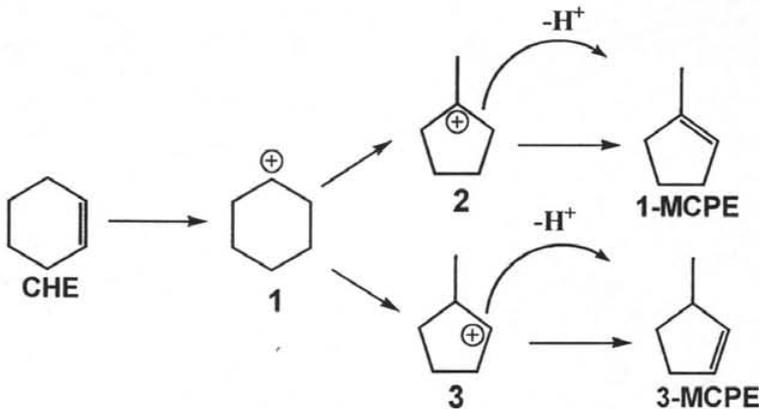
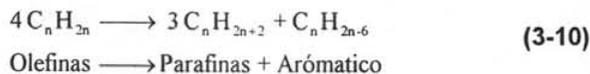


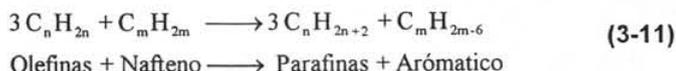
Figura 3-12. Conversión del CHE hacia dos de sus productos de isomerización [18, 26, 68-71].

3.2.1.2 Reacciones de transferencia de hidrógeno.

Las reacciones de TH, que se realizan en catalizadores ácidos, se producen por la transferencia de un ión hidruro; mientras que, en los catalizadores básicos, por la transferencia es de un protón [10].

Las reacciones de transferencia hidrógeno en el proceso FCC están dadas por las siguientes reacciones [7]:





En general, para la TH, es aceptado que un ión carbenio adsorbido sobre la superficie del catalizador ácido toma un ión hidruro de una molécula donadora cercana. El ión carbenio, al tomar el H⁻, se desorbe de forma saturada. Esto define a la *reacción como bimolecular*. A su vez, la molécula donadora es adsorbida como un ión carbenio; el cual, puede sufrir las siguientes reacciones [65-67, 82, 83]: (i) seguir donado iones hidruro hasta que la insaturación sea total (deshidrogenación hacia benceno); (ii) desorberse con un doble enlace después de donar un protón hacia el catalizador; y (iii) sufrir una fragmentación β para formar una olefina y un ión carbenio más pequeños.

En la conversión de CHE las reacciones de transferencia de hidrogeno ocurren por dos caminos: (i) producción de CHA a partir del CHA⁺ y (ii) producción de MCPA desde MCPA⁺ (Ver **Figura 3-12**). Debido a que el MCPA⁺ es más estable que el CHA⁺, se esperaría, que el rendimiento hacia MCPA sea mayor.

Basándose en que es imposible que la TH se realice entre dos iones carbenio, Jaquinot y colaboradores [78] sugieren que la molécula donadora podría estar inmovilizada entre un ión carbenio adsorbido y un segundo sitio ácido vecino (**Figura 3-13**). Por lo que, la *densidad de sitios ácidos* en el catalizador debe jugar un papel muy importante en el rendimiento hacia las reacciones de TH [65, 66, 75-80, 82, 83].

3.2.1.3 Reacciones de desintegración (Cracking).

Los rendimientos, para este tipo de reacciones, incrementan cuando la temperatura de reacción aumenta; por lo que, son fuertemente dependientes de la temperatura [7, 65, 84].

El rompimiento de los anillos del CHA^+ y del MCPA^+ , en la conversión de CHE, produce *iones carbenio acíclicos* (Figura 3-14) [84]. Los productos de desintegración se forman a partir estos iones; los cuales, pueden experimentar una fragmentación β que origina una *olefina* y un *ión carbenio más pequeños*. No obstante, en estos iones acíclicos puede originarse una reacción de TH para formar una olefina acíclica de seis carbonos o producirse un dieno acíclico de seis carbonos cuando protón regresa al catalizador [83].

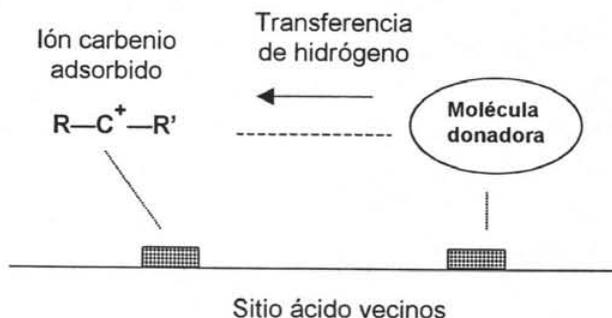


Figura 3-13. Reacción de TH ocurrida entre dos sitios ácidos vecinos [78].

3.2.1.4 Reacción de Oligomeración (Dimerización) y formación de coque.

Los productos insaturados, como olefinas, diolefinas y olefinas policíclicas, son muy reactivos y pueden *polimerizarse para formar coque*. La química en la formación del coque es muy compleja y no es muy fácil de comprender. Sin embargo, esta procede vía iones carbenio o radicales libres [7].

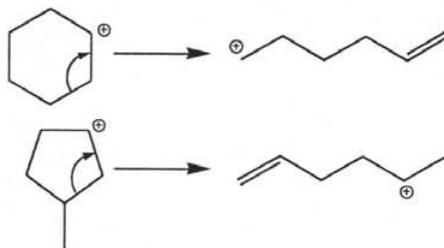


Figura 3-14. Formación de iones carbenios acíclicos [71].

En los catalizadores ácidos, la TH en olefinas produce el alcano correspondiente y productos sumamente insaturados y polimerizados [10]. Estos productos insaturados se acumulan para formar coque [7, 10, 75, 76, 82, 84]. Por esta razón, se ha observado, que al ocurrir las reacciones TH en un catalizador este se desactiva más rápidamente debido a la gran formación de coque [75, 82, 84]. La producción de coque es mayor cuando las temperaturas de reacción son relativamente bajas (menor desorción de los productos) o elevadas (mayor polimerización) [7, 84].

Entre los dimericos producidos en la conversión de CHE se encuentran el 1,2-dimetilnaftaleno, el 1,3-dimetilnaftaleno y el 1,6-dimetilnaftaleno [10].

3.2.1.5 Reacciones de deshidrogenación.

Las reacciones de deshidrogenación que ocurren en la conversión de CHE se muestran en la **Figura 3-15**:

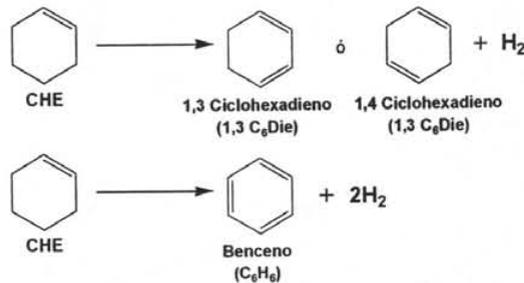


Figura 3-15. Reacciones de deshidrogenación en la conversión de CHE.

Sin embargo, estas reacciones compiten con la dismutación del ciclohexeno (**Figura 3-16**) [10, 85]:

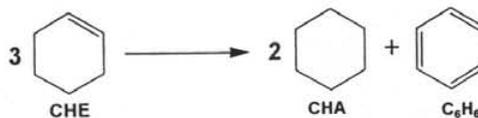


Figura 3-16. Reacción de dismutación del CHE en CHA y C₆H₆.

La reacción de dismutación procede por dos reacciones de TH en serie, el CHA^+ actúa como aceptador de iones hidruro para formar CHA y los iones carbenio formados como donadores para producir el benceno (**Figura 3-17**) [83-85].

El mecanismo que se muestra en la **Figura 3-17** describe las reacciones de TH que ocurren en la dismutación de CHE [83]. En este mecanismo un ión hidruro es transferido desde una molécula de CHE a un ión CHA^+ para dar CHA y un ión carbenio alílico (**II**), respectivamente. En otra etapa, el ión **II** pierde un protón hacia la superficie para convertirse en 3- ó 4-ciclohexadieno. Al final, el ciclohexadieno transfiere un hidruro a otro CHA^+ para formar otro CHA y el intermediario (**III**); el cual, rápidamente pierde un protón para producir *benceno*.

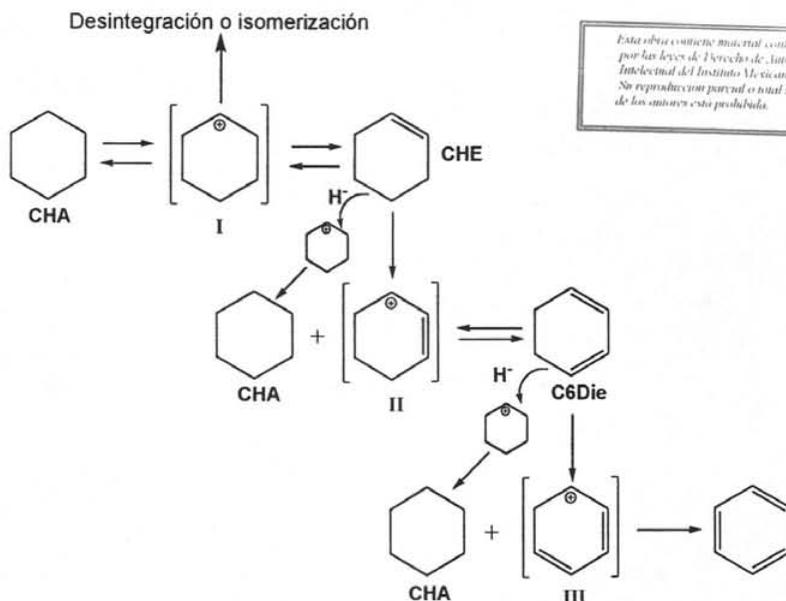


Figura 3-17. Mecanismo de reacción en conversión del CHE hacia sus productos de dismutación.

La gran selectividad hacia los productos de dismutación son originadas por el exceso de los iones CHA^+ . Pero, debido a que éste se rearregla rápidamente

hacia el MCPA⁺, la reacción de dismutación (**Figura 3-17**) tendrá un grado de conversión muy bajo.

3.2.2 Conversión de CHE como reacción prueba en la evolución de catalizadores ácidos.

Los mecanismos de reacción vistos anteriormente demuestran que la conversión de CHE, como reacción prueba, es muy versátil; debido a que están involucrados diferentes tipos de reacciones. Además, todo este tipo de reacciones ocurren en el sistema complejo de reacciones químicas que tienen lugar en la superficie activa del catalizador FCC [7]. Por este motivo, la conversión de CHE, es una herramienta muy útil en la evaluación de sólidos con propiedades ácidas.

Aunque las reacciones de dismutación, deshidrogenación, desintegración y oligomerización están presentes en la conversión de CHE; éstas, ocurren con rendimientos menores en comparación con las reacciones de ISO y de TH. No obstante, las reacciones de desintegración y oligomerización son fuertemente afectadas por la temperatura de reacción [7, 65, 82, 84]. Las reacciones de ISO y TH en la conversión de CHE han sido estudiadas ampliamente en la evaluación catalítica de sólidos ácidos [17, 18, 26, 65-71, 75-82].

Uno de los motivos para estudiar las reacciones de TH; es porque, influyen en la composición de los productos en el proceso FCC. Las reacciones de TH incrementan los rendimientos de gasolinas, impactan negativamente el número de octanaje, contribuyen a la formación de coque y a la desactivación del catalizador [65-67, 75-80].

De hecho, al empezar a usar zeolitas en el catalizador FCC hubo un cambio significativo en la distribución de los productos (rendimientos). Los rendimientos hacia aromáticos y parafinas se hicieron mayores y hacia olefinas y naftenos disminuyeron [7, 86]. Esto se debe a la gran concentración de sitios activos dentro de los poros de la zeolita que generan una mayor selectividad hacia las reacciones

de TH. Estas características no la presentaban los anteriores catalizadores FCC (arcillas y alúmina principalmente).

El empleo de la ISO esquelética del CHE, como reacción prueba, se debe a que esta reacción requiere sitios ácidos fuertes; ya sean de tipo Lewis y/o de tipo Brønsted [17, 18, 26, 68-71, 76, 77, 81]. En la ISO esquelética se puede correlacionar los rendimientos hacia este tipo de reacción con la fuerza ácida y la cantidad de los sitios ácidos del catalizador.

Campelo y colaboradores [18, 26, 68-71] han trabajado ampliamente con la ISO esquelética de CHE. Ellos correlacionaron las propiedades texturales, cristalinas y ácidas con la actividad catalítica hacia la ISO esquelética que presentan diferentes catalizadores: AlPO_4 [18], $\text{AlPO}_4\text{-ZrO}_2$ [68, 70], $\text{AlPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ [69], AlPO_4 impregnadas con iones sulfato (SO_4^{2-}) [71] y con iones fluoruro (F^-) [26]. En estas investigaciones, la fuerza y la cantidad de los sitios ácidos fue determinada por adsorción de Py. Para cuantificar la actividad catalítica se basaron en una ecuación de primer orden. La temperatura de reacción (T_r) se varió entre 250-400 °C a intervalos de 50 °C. Todas las muestras se vieron afectadas por la temperatura de calcinación (T_c); ya que el aumento en esta temperatura disminuye la cantidad de sitios ácidos fuertes y la actividad catalítica. La selectividad hacia 1-MCPE se vio favorecida con el aumento en la fuerza y la cantidad de sitios ácidos de los sólidos. Por último, se determinó la energía de activación (E_a) y el factor preexponencial ($\ln A$) a partir de la ecuación de Arrhenius.

Otros investigadores que trabajaron con la ISO de CHE son los siguientes:

- (i) W. Kania y K. Jurczyk [17] estudiaron las propiedades de la γ -alúmina modificada por la coprecipitación de Fe_2O_3 , CrO_3 , NiO , MoO_3 y MgO a diferentes cantidades en % peso de cada uno de estos sólidos. La evaluación

catalítica se efectuó a 370 °C. La alúmina sin modificar presentó la mayor actividad catalítica.

- (ii) Sánchez-Valente [14] et al estudiaron el efecto que tiene el tiempo de envejecimiento del gel en las propiedades de las alúmina sintetizadas por este método. La evaluación catalítica se llevó a cabo a 400 °C. La muestra envejecida a 30 días presentó una mayor concentración de sitios ácidos y mayor actividad catalítica intrínseca.
- (iii) J. Trawczynski [81] estudió el efecto de las sales de amonio iniciales (NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, NH_4Cl y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) en la síntesis de hidróxidos de aluminio obtenidos y en sus correspondientes alúminas al ser calcinados. Se cuantificó, por adsorción de Py, los sitios de ácidos de tipo Lewis y la acidez específica. La evaluación catalítica se realizó a 400 °C.

Las reacciones de TH en el catalizador FCC han recibido últimamente una consideración única. Los esfuerzos en las investigaciones han sido realizados con la finalidad de esclarecer el comportamiento de los catalizadores hacia las reacciones de TH y los mecanismos involucrados. Para ello, se han propuesto diferentes índices para estimar las propiedades hacia la TH en diversos catalizadores FCC [82]. Sin embargo, aún falta un método práctico para la evaluación de las propiedades catalíticas hacia la TH. Por lo que, una forma practica y bastante empleada, es usar una reacción prueba o modelo [65-67, 82].

En el caso de las reacciones de TH, los naftenos y las olefinas son compuestos que tienen un buen potencial como moléculas prueba [65-67, 82, 83]. Los naftenos tienen la facilidad de donar iones hidruro y las olefinas, una vez que han sido protonadas, son fuertes aceptoras de estos iones. Por sus características, el CHE puede jugar un doble papel, ya sea como donador o aceptor de iones hidruro [65-67, 83]. Por este motivo, la conversión de CHE como reacción prueba es apta en la evaluación de las reacciones de TH.

Muchos investigadores han utilizado la conversión de CHE [65-67, 77, 78, 80, 82] como reacción prueba. Ellos han correlacionado las propiedades ácidas de los catalizadores, sobretodo, la densidad de los sitios ácidos con las reacciones de TH. Estos estudios se han enfocado, principalmente, en zeolitas o en catalizadores FCC.

Suarez y coautores [76] llegaron a la conclusión, al evaluar zeolitas Y y catalizadores FCC, de que la selectividad hacia la TH correlaciona bien con la cantidad de sitios aluminio apareados en la estructura (framework) de la zeolita. En otras palabras, las reacciones de TH, al ser reacciones bimoleculares dependen de la densidad de los sitios ácidos. Esto implicaría una dependencia entre el parámetro UCS, que cuantifica el número de sitios aluminio en la estructura de la zeolita [65, 66, 76-79, 82], con la selectividad hacia las reacciones de TH.

Algunos de los trabajos donde se utilizó la conversión de CHE, para cuantificar las reacciones de TH, son los siguientes:

- (i) Sedran y De la Puente [65] evaluaron catalizadores FCC comerciales y establecieron un parámetro (i_{HT}) el cual cuantifica las reacciones de TH. Este parámetro fue máximo a 300 °C.
- (ii) Sedran et al [66] analizaron la influencia que tiene en la selectividad hacia las reacciones de TH el contenido de Al de la matriz en catalizadores FCC. Estos catalizadores fueron preparados con una matriz a base de silica-alumina con diferentes cantidades de alúmina. A estas matrices se le adicionó el 30% en peso de USY y USY-A. A esta última zeolita se le extrajo el aluminio no estructural. Además, los catalizadores fueron dealuminados con vapor a 788 °C a diferentes tiempos de tratamiento. La evaluación catalítica se realizó a 300°C y se demostró que el índice i_{HT} sólo depende del parámetro UCS.

- (iii) Sedran [67] et al investigaron el efecto que tienen las tierras raras (La, Nd, Sm, Gd y Dy) intercambiadas en zeolita Y en las reacciones de TH. La evaluación se realizó a 300 °C. Ellos concluyeron que las tierras raras (RE) influyen favorablemente en las propiedades ácidas de las zeolitas y que existe una dependencia del radio iónico de las RE con la acidez de tipo Brønsted, el parámetro UCS y el índice i_{HT} . Además, observaron, que acidez de tipo Brønsted influye en las reacciones de TH.
- (iv) Mercier des Rochettes et al [68] usaron el CHE y el CPE (ciclopenteno) como moléculas prueba en la evaluación de catalizadores REY. Estos catalizadores contenían diferentes cantidades de coque depositado en su superficie (0.2 y 0.3 % en peso). Las evaluaciones se realizaron a 350°C y 450°C. Ellos propusieron un modelo cinético para estimar la rapidez hacia las reacciones de TH e isomerización; concluyendo que, la isomerización esqueletal es más rápida que la TH y que los sitios que favorecen la TH son más sensibles a ser envenenados por coque.
- (v) Suarez et al [76] estimaron las constantes de velocidad (k), para las reacciones que ocurren en la conversión del CHE, al evaluar dos series de catalizadores: 1) cuatro catalizadores que contenían un 40 % en peso de zeolita Y con diferentes valores de UCS y 2) una serie con los catalizadores REUSY, H-beta y H-ZSM-5. Las evaluaciones se efectuaron a 250 °C. Ellos atribuyen la actividad catalítica a la gran fuerza ácida que presentan los sitios activos a valores menores de UCS de 24.28 Å y a los sitios aluminio no estructurales.
- (vi) W-C Cheng y K. Rajagopalan [77] evaluaron cuatro catalizadores FCC en los que la cantidad de zeolita Y fue variada (15-40 % en peso). Estas zeolitas contenían un porcentaje en peso de Re_2O_3 y diferentes valores de UCS (de

24.23 a 24.48 Å). Ellos observaron que las reacciones de ISO y de TH dependen del UCS.

- (vii) Jaquinot et al [78] estudiaron las propiedades catalíticas de zeolitas HY dealuminadas por medio de dos métodos: 1) un hidrotratamiento con vapor seguido de un filtrado a 100°C con disolución de ácido HCl a 1 M y 3 M; y 2) una sustitución isomorfa con una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Las evaluaciones catalíticas se efectuaron a 370 °C. En este trabajo se observó que los valores máximos en la conversión son el resultado del efecto balanceado entre el número de sitios ácidos y su fuerza.
- (viii) Dwyer [83] et al evaluaron diversas zeolitas con estructura faujasítica (ZSM20 y SAPO-37). Ellos concluyeron que un cambio en el rendimiento de las reacciones de TH es atribuido a la disminución de Al en la estructura. Aunque el SAPO-37, que tiene la misma estructura que las zeolitas evaluadas (faujasítica), presentó una mayor selectividad hacia la ISO debido a que este sólido tiene sitios activos aislados (sitios ácidos fuertes). La ZSM20 se comportó muy similar a las zeolitas.
- (ix) Magnoux et al [84] realizaron un estudio de la influencia que tiene la temperatura de reacción en la conversión del CHE. Las evaluaciones se realizaron en USHY (zeolita protónica Y ultra estable). Ellos encontraron que: 1) a 120°C la formación de coque es máxima y las reacciones de TH e ISO son mínimas; 2) a 200 °C las reacciones principales son la TH y la ISO y 3) a 350 °C aparecen los productos de desintegración (C_6). Asimismo, notaron que la desactivación por coque es mayor cuando más extensos son los rendimientos hacia las reacciones de TH que hacia los de ISO.

4. MÉTODO EXPERIMENTAL.

4.1 Preparación de catalizadores.

El conocimiento de la composición química de la superficie de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica; ya que ésta, también, se ve influenciada por las propiedades físicas que presenta el sólido, tales como el área superficial específica, el tamaño de poro, tamaño de partícula y estructura de la misma [2]. De hecho, tanto las propiedades físicas como las químicas quedan determinadas, en buena parte, por los procedimientos de preparación [2, 3].

Existen diversos métodos de preparación de catalizadores. Los métodos más usuales en la preparación de catalizadores sólidos son:

- (i) *Precipitación y/o coprecipitación:* Este método consiste en añadir un agente precipitante a disoluciones acuosas de los componente deseados. Con frecuencia, los pasos subsecuentes en el proceso son: lavado, secado y, en algunas ocasiones, calcinación y activación. Algunas variables como son la concentración, la temperatura, el pH, el tiempo de secado y la calcinación, pueden influir en el área superficial y en la estructura de los poros [2, 3].

- (ii) *Impregnación:* Este método es el procedimiento general para preparar catalizadores soportados. Los pasos en la impregnación son los siguientes:
 - 1) Tratamiento térmico del soporte para limpiar la superficie;
 - 2) el soporte se pone en contacto con una disolución que contiene el compuesto a impregnar;
 - 3) eliminación de la disolución en exceso;
 - 4) secado; y
 - 5) calcinación y activación [2-4].La naturaleza del soporte puede afectar la actividad y selectividad del catalizador [2, 4].

- (iii) *Intercambio iónico.* Consiste en intercambiar grupos hidroxilo o protones por especies catiónicas o aniónicas en disolución. En este método es importante ajustar el pH para maximizar las interacciones electrónicas entre el catalizador y el agente activo [4].

(iv) *Sol-gel*: En este método el precursor metalorgánico (generalmente un alcóxido) es mezclado con un disolvente para formar una disolución homogénea (formación del sol). El precursor metalorgánico es hidrolizado a través de la adición de agua; en este paso, es importante controlar cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción [89]. En esta etapa, de gelificación, tanto la hidrólisis como la polimerización ocurren [89-92] con la correspondiente formación de partículas coloidales o micelas con diámetro de aproximadamente 10 nm [90]. Estas partículas incrementan su tamaño hasta formar un gel de óxido metálico [89-92]. En la segunda etapa, etapa de postgelación, se realizan los tratamientos térmico de secado (eliminación de H₂O, residuos y disolventes) y de calcinación (reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales) [89]. Cuando el solvente es eliminado en condiciones normales (120 °C) el material obtenido es llamado xerogel y cuando el gel es puesto en un autoclave, condiciones supercríticas, el sólido es llamado aerogel [76-78].

El método sol-gel ofrece un mayor grado de control en la síntesis de catalizadores o soportes en comparación con los otros métodos tradicionales. Algunas de las ventajas de este método sobre los otros son [89, 93]:

- Mayor homogeneidad y pureza de los productos.
- Mejor estabilidad térmica de los materiales.
- Resistencia a la desactivación.
- Áreas específicas superficiales grandes.
- Distribución y tamaño de poro uniforme.

Síntesis de alúminas por el método Sol-Gel (ASO4P).

Hoy en día la alúmina obtenida directamente del proceso Sol-Gel es uno de los cerámicos más importantes usados comercialmente [16]. Estos incluyen: biocerámicos, abrasivos, refractarios, recubrimientos químicos biocerámicos,

pigmentos, productos medicinales, etc. Por otro lado, también se usa como adsorbente, soporte catalítico y catalizador.

Uno de los principales problemas de la alúmina, al emplearla como catalizador o soporte, es la desactivación que sufre por coque; el cual, impide la entrada y salida de reactivos y productos a los sitios activos. Es sabido que la existencia de una gran cantidad de microporos y/o una distribución heterogénea de poros favorece la desactivación. Debido a las ventajas que ofrece el método sol-gel, alúminas con propiedades texturales adecuadas (distribución homogénea de mesoporos) podrían ser sintetizadas a partir de este método.

La síntesis de la alúminas evaluadas en este trabajo se efectuó a partir de tri-sec butóxido de aluminio (ATB), 2-propanol usado como disolvente y H_2SO_4 como catalizador de hidrólisis. La relaciones molares de estos compuestos fueron: 2-propanol:ATB=60:1 y H_2O :ATB=1:1 y H_2SO_4 :ATB=0.03:1.

El proceso de síntesis fue el siguiente: el disolvente es depositado en un reactor de tres bocas y es llevado a una temperatura entre 82-87°C. Enseguida, se le adiciona el ATB, se le deja agitando y en reflujo por espacio de dos horas. Posteriormente, el sistema se lleva a una temperatura ambiente. El H_2SO_4 es adicionado lentamente y nuevamente, el sistema, se deja a reflujo durante una hora. Finalizado este proceso, se le agrega el agua necesaria para iniciar la formación del gel. El gel obtenido es depositado en vasos de precipitado para dar inicio al envejecimiento por espacio de 1, 10, 20 y 30 días. Después del tiempo de envejecimiento el gel es secado a 100°C. Los sólidos obtenidos así corresponden a muestras frescas donde son denominadas como ASO4P1, ASO4P10, ASO4P20 y ASO4P30.

La calcinación de estas alúminas (ASO4P1, 10, 20 y 30) se realizó a 550°C durante cuatro horas. Para alcanzar esta temperatura, el calentamiento, se llevó a cabo a una rapidez de 4°C/min partiendo desde una temperatura ambiente. A

estas alúminas calcinadas se les denota agregando C550 al final de la nomenclatura empleada para las muestras frescas (por ejemplo ASO4P1C550) [15].

Síntesis de los HPAs

Los HPAs empleados en este trabajo fueron soportados en óxido de zirconio (ZrO_2): El ZrO_2 fue previamente preparado en el laboratorio por el método de precipitación a un pH entre 9 y 10. Este óxido fue dividido en dos porciones: una de estas porciones fue únicamente secada a $120^\circ C$ y la segunda fue calcinada (activada) a $400^\circ C$. Referidas como Z y Z*, respectivamente. Algunas de las propiedades del ZrO_2 sintetizado en este trabajo son: una área superficial específica de $120\text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de poro de 0.29 ml/g y una fase semi-cristalina [59].

La impregnación de los HPAs en ambas zirconias, Z y Z*, se realizó de la siguiente manera [59]: 1) se preparó una disolución $2.5 \times 10^{-3}\text{ M}$ de ácido tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$) en etanol; 2) se agregaron las cantidades necesarias de esta disolución sobre los soportes secos para impregnarlos al 30% en peso de HPA puro y 3) el etanol se eliminó en un rotavapor a $70^\circ C$. Los dos HPAs soportados obtenidos por este procedimiento se denominaron 30WP/Z y 30WP/Z*. Los sólidos obtenidos fueron calcinados a $400^\circ C$ en aire por un período de cuatro horas empleando una rapidez de calentamiento de $4^\circ C/\text{min}$ a partir de una temperatura ambiente.

4.2 Métodos de caracterización.

4.2.1 Difracción de Rayos X.

Los rayos X, se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por las transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitud de onda de los rayos X va desde aproximadamente 10^{-5} \AA hasta alrededor de 100 \AA ; sin embargo, la

espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0.1 Å a 25 Å.

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal se propician interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados. La difracción de rayos X es el resultado de que las distancias entre los centros de dispersión sean las mismas que la magnitud de la longitud de onda de la radiación.

El estudio de la estructura cristalina de un sólido puede llevarse a cabo por el análisis de la difracción de rayos X. A partir de este análisis se pueden determinar parámetros como: la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas, el estado de agregación, el tamaño de los cristales, entre otros.

La ley de Bragg se aplica en el análisis de la difracción de Rayos X (**Ecuación 4-1**):

$$\lambda = 2d \text{ Sen}\theta \quad (4-1)$$

Donde: λ – longitud de onda de la fuente de rayos X (Å)

d – distancia interplanar (Å).

θ – Ángulo de difracción.

El método de difracción de rayos X de un polvo cristalino se basa en el hecho que cada sustancia cristalina da una única figura de difracción. La identificación de las especies, a partir de su difractograma de rayos X, se basa en la posición de las líneas (en términos de θ y 2θ) y de sus intensidades relativas. La identificación de cristales es empírica; sin embargo, un diagrama de rayos X se puede comparar con las bases de datos disponibles del International Centre for Diffraction Data o del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS); en donde, existe un archivo que contiene más de 50,000 compuestos caracterizados.

En este trabajo, la caracterización de los sólidos por difracción de rayos X, se llevo a cabo en un equipo Siemens D-500 con una radiación de CuK_α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y equipado con un sistema digital de registro

4.2.2 Propiedades Texturales.

Es característico de los catalizadores presentar una estructura porosa de notable complejidad. En los sólidos usados como soportes o catalizadores, el área externa es despreciable con relación al área interna de contacto. Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su porosidad y de su tamaño de partícula. La porosidad es una propiedad textural muy importante, ya que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido.

Las reacciones en catálisis heterogénea son fenómenos superficiales y, por lo tanto, se verán favorecidas por catalizadores con áreas superficiales grandes. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el tamaño de los poros debe permitir tanto la libre difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica como la difusión de los productos hacia el exterior.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan, generalmente, mediante la adsorción de una sustancia líquida o gaseosa inerte en el sólido. Para ello se usa el método BET (método de Brunauer, Emmet y Teller [93, 94]).

En la adsorción, las moléculas de un gas tienen la propiedad de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido; esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie de un sólido sea mayor que en la fase gaseosa. Formándose, así, una interfase entre el gas y el sólido.

Un requisito muy importante para poder realizar un estudio del área específica es que se genere una adsorción física; ya que, la interacción débil entre el sólido y las moléculas adsorbidas permite eliminar la capa adsorbida por simple evacuación.

Mediante las isotermas de adsorción se determina la cantidad de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa. La ecuación para las isotermas de BET es la siguiente (**Ecuación 4-2**):

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (4-2)$$

Donde: P – Presión del gas adsorbido (adsorbato)

P_o – Presión de saturación del gas adsorbido

V_a – Volumen de gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión.

V_m – Volumen del gas correspondiente a la formación de una monocapa completa.

C – Una constante = K₁/K

En la que:

K₁ – Constante de equilibrio en la formación de la primera capa adsorbida.

K – Constante de equilibrio del gas con su líquido.

El área del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m); este valor, se obtiene graficando la **Ecuación 4-2** en función de la presión relativa (P/P_o). Para la región lineal de la ecuación de BET, generalmente, se utilizan presiones relativas entre 0.5 y 0.3.

De la gráfica resultante se determina el valor de la ordenada al origen (I) y de la pendiente de la línea recta (m):

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (4-3)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (4-4)$$

De las ecuaciones anteriores se puede calcular el valor de V_m :

$$m = \frac{1}{I + m} \quad (4-5)$$

El valor obtenido para V_m se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la **Ecuación 4-6**:

$$S = \sigma N_a \frac{V_m}{V} \quad (4-6)$$

Donde: S – Área específica (m^2/g)

σ – área transversal de la molécula adsorbida (para $\text{N}_2 = 16.2 \cdot 10^{-20}$ $\text{m}^2/\text{molécula}$).

N_a – Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol)

V – Volumen molar del gas a adsorbido a condiciones estándar ($22,414$ ml/mol).

Sustituyendo la **Ecuación 4-5** en la **4-6**, N_a , V y los valores de σ para el N_2 ($16.2 \cdot 10^{-20}$ $\text{m}^2/\text{molécula}$), la **Ecuación 4-6** se convierte en la siguiente expresión:

$$S = \frac{4.35}{I + m} \quad (4-7)$$

Las áreas específicas, el volumen y diámetro promedio de poros de los sólidos evaluados en este trabajo fueron obtenidos en un equipo Micromeritics ASAP-2000 por medio de la adsorción de N_2 a -196 °C (77 K).

4.2.3 Espectroscopia Infrarroja de Adsorción de Piridina.

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre $12,800$ y 10 cm^{-1} ; correspondientes a longitudes de onda de 0.78 a $1,000$ μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas: infrarrojo cercano (0.78 - 2.5 μm o $12,800$ - $4,000$ cm^{-1}), infrarrojo medio (2.5 - 50 μm o $4,000$ - 200 cm^{-1}) e infrarrojo lejano (50 - $1,000$ μm o 200 - 10 cm^{-1}).

¹). La mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al rango comprendido entre $4,000$ y 400 cm^{-1} ($2.5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$).

La espectroscopia infrarroja tiene gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización ha sido en la identificación de compuestos orgánicos. El espectro infrarrojo de un compuesto proporciona una huella única. Para absorber radiación IR una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.

Una base gaseosa, cuando es adsorbida en sitios ácidos, es más estable sobre un sitio ácido fuerte que en uno débil. Al elevar la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida propiciando que los sitios ácidos débiles sean evacuados preferentemente. Así, la proporción de base evacuada a varias temperaturas puede dar una medida de la fuerza ácida y la cantidad de la base adsorbida químicamente provee la cantidad de ácido en la superficie del sólido.

Algunos de los métodos que se pueden emplear para determinar la fuerza y la cantidad de los sitios ácidos en un sólido son: TPD (temperature programmed desorption), DTA (differential thermal analysis) y TGA (termogravimetry analysis). En estas técnicas el amoníaco, la *n*-butilamina y la piridina (Py) son usados como bases gaseosas.

No obstante, estos métodos no distinguen entre los sitios ácidos de tipo Brønsted y los sitios ácidos de tipo Lewis. Sin embargo, estudios de espectroscopia infrarroja (IR) de amoníaco [21, 24] y piridina [17, 21, 23, 68-70] adsorbidos en las superficie de un sólido ácido hacen posible distinguirlos independientemente para determinar su cantidad. El espectro de piridina, enlazada coordinadamente a los sitios ácidos de tipo Lewis, es muy diferente al de los iones piridinio que se generan en los sitios ácidos de tipo Brønsted. Este hecho permite la diferenciación entre los tipos de sitios y su cantidad correspondiente [23, 21].

La **Tabla 4-1** muestra el tipo de estructura adsorbida y la asignación, en longitud de onda (cm^{-1}), de las principales bandas en el espectro IR de piridina adsorbida en los sitios ácidos de los sólidos.

Es posible obtener información acerca de la acidez estudiando los cambios en la vibración del anillo de piridina en la región espectral de $1,700\text{-}1,400\text{ cm}^{-1}$. De este modo, la técnica de espectroscopia infrarroja es ventajosa, debido a que las posiciones de las bandas de adsorción esperadas se presentan en la región de 1545 cm^{-1} , para los sitios ácidos de tipo Brønsted, y en 1445 cm^{-1} , para los sitios ácidos de tipo Lewis.

Tabla 4-1. Asignación de bandas para piridina adsorbida sobre sólidos ácidos

Naturaleza de la especie	Estructura adsorbida	Longitud de onda (cm^{-1})
Ión piridinio (Brønsted)		3260, 3114, 1640, 1620, 1540, 1485-1500
Piridina enlazada coordinadamente (Lewis)		3147, 1600-1633, 1580, 1488-1503, 1447-1460
Piridina fisiorbida		3000, 1580-1600, 1485-1490, 1400-1447

Los espectros de infrarrojo de piridina adsorbida en la superficie de los sólidos se obtuvieron en un equipo Nicolet 710-SX. Este equipo cuenta con una celda de cuarzo conectada a un sistema de vacío para realizar la desgasificación de la muestra "in situ", la adsorción y termodesorción de la Py. Las muestras se comprimieron en pastillas delgadas ("autosoportadas") que se introducen dentro de la celda y se desgasificaron a 400°C durante 30 minutos. Después se enfriaron a temperatura ambiente para realizar la adsorción de Py hasta la saturación, el exceso de piridina se eliminó mediante el sistema de vacío. Los espectros de infrarrojo se registraron a 50, 100, 200, 300 y 400°C .

4.3 Evaluación catalítica.

4.3.1 Descripción del sistema de evaluación catalítica (sistema de microreacción).

La reacción modelo, conversión de CHE, para la evaluación catalítica de sólidos ácidos se llevó a cabo en fase gas en un sistema de saturación y a una presión del sistema (P_s) de 586 mmHg (presión atmosférica). El reactor que se empleó fue de cuarzo, de lecho fijo y en forma de U (Ver **Figura 4-1, esquema 5**).

Los productos obtenidos en la reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases (CG) marca Varian modelo CP-3800. En este CG se usó una columna capilar de metilsilicon (DB-1) con una longitud de 50 m y un diámetro interno de 0.20 mm. En este CG se utilizó un detector de ionización de llama (FID).

El procedimiento de análisis implementado en el CG fue de 25 minutos. En este procedimiento se consideraron cinco etapas calentamiento para el horno del CG (ver **Tabla 4-2**). Sin embargo, la inyección del reactivos y de los productos en el GC se realizaba cada 30 minutos; debido a que se requerían cinco minutos más para estabilizar el horno del cromatógrafo a una temperatura de 50°C. Después de cada estabilización se hacía una nueva inyección para su análisis. La **Tabla 4-3** contiene las condiciones de operación del CG.

Tabla 4-2. Etapas de calentamiento para horno del CG empleadas en el análisis.

Rango de temperaturas	Rapidez de calentamiento	Tiempo en el análisis	Productos que aparecen.
50 °C (inicial)	---	0-1 min.	
50-68°C	3° C/min	1-7 min.	C ₃ -C ₆
68-218 °C	10 °C/min	8-22 min.	---
218-228 °C	5°C/min	22-24 min.	C ₁₂ (DIM)
228°C	---	24-25 min.	---

Las muestras, una vez cargadas en el reactor y antes de efectuar las evaluaciones, fueron sometidas a un tratamiento térmico (activación) a una temperatura de 400°C durante 40 minutos y con un flujo de helio de 80 ml/min. Este tratamiento se realizó con el objetivo de eliminar la humedad en la superficie de los sólidos.

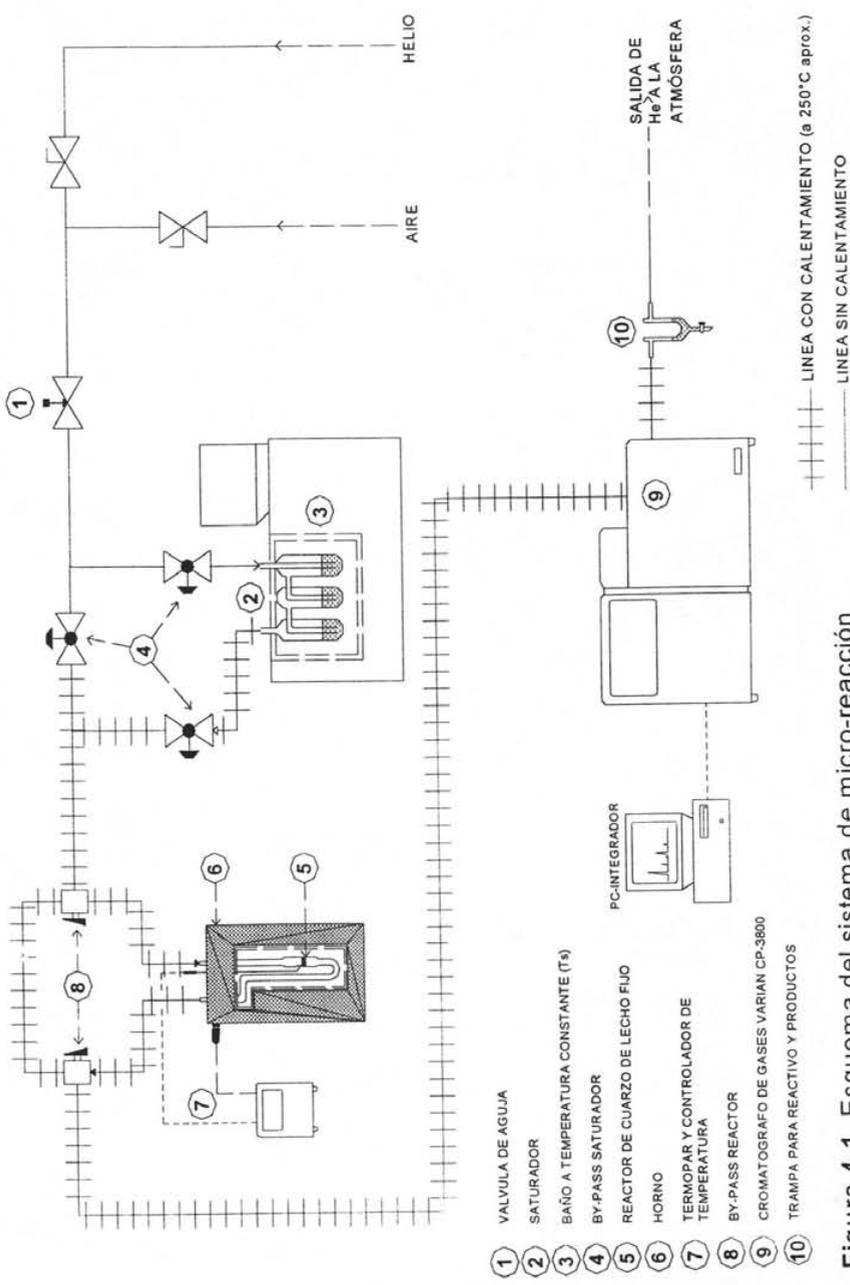
Tabla 4-3. Condiciones de operación del cromatógrafo.

Diámetro de la columna	0.20 mm
Longitud de la columna	50m
Empaque de la columna	Metil silicon
Temperatura del horno	50°C a 228°C (Tres rampas de calentamiento)
Detector	Ionización de flama (FID)
Temperatura del detector	200°C
Temperatura inyector	250°C
Volumen del "loop"	250 µl

El sistema de microreacción empleado en este trabajo se esquematiza en la **Figura 4-1**. En este sistema, el flujo volumétrico del gas de arrastre (He) es controlado por medio de una válvula de tipo aguja (1). Más adelante, el helio entra a un saturador (2) en donde se encuentra el reactivo (CHE); este saturador está inmerso en un baño (3) con temperatura controlada a 0°C –temperatura de saturación (T_s). El gas de arrastre continúa por el sistema, con o sin reactivo, hasta llegar al reactor (5) que se encuentra en un horno (6) con temperatura controlada (7) –temperatura de reacción (T_r) –.

El reactivo no convertido y los productos de la reacción, después de salir del reactor, son inyectados al CG (9) para realizar el análisis correspondiente. La inyección al GC se realiza por medio de una válvula de seis vías con una "loop" de 250 µl que se encuentra en línea con el sistema. Finalmente a la salida del GC, los productos de la reacción y el CHE sin reaccionar, son condensados en una trampa

Esta obra contiene material confidencial protegido por las leyes de Derecho de Autor y Propiedad Intelectual del Instituto Mexicano del Petróleo. No reproducción parcial o total sin autorización de los autores está prohibida.



- ① VALVULA DE AGUJA
- ② SATURADOR
- ③ BAÑO A TEMPERATURA CONSTANTE (T_s)
- ④ BY-PASS SATURADOR
- ⑤ REACTOR DE CUARZO DE LECHO FIJO
- ⑥ HORNO
- ⑦ TERMOPAR Y CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- ⑧ BY-PASS REACTOR
- ⑨ CROMATOGRAFO DE GASES VARIAN CP-3800
- ⑩ TRAMPA PARA REACTIVO Y PRODUCTOS

Figura 4-1. Esquema del sistema de micro-reacción (microplanta).

(10) y separados del gas de arrastre. El helio, así separado, se deja escapar a la atmósfera.

4.3.2 Condiciones de evaluación catalítica.

La **Tabla 4-4** muestra las condiciones de operación del sistema de micro-reacción al evaluar cada uno de los sólidos. Las evaluaciones catalíticas efectuadas en este trabajo pueden dividirse en dos: un primer caso donde las evaluaciones catalíticas se realizaron a una temperatura de 250 °C, con la finalidad de comparar las actividades catalíticas y las selectividades de todas las muestras; y el segundo caso, donde se efectuaron varias evaluaciones con un mismo sólido pero a diferentes temperaturas de reacción (barrido de temperaturas), con el objetivo de calcular los valores de energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia o preexponencial (A) a partir de la ecuación de Arrhenius.

Los sólidos evaluados en el primer caso fueron las cuatro alúminas sol-gel calcinadas a 550°C (ASO4P1C550, ASO4P10C550, ASO4P20C550 y ASO4P30C550), los HPAs soportados (30WP/Z y 30WP/Z*) y la zirconia calcinada a 400 °C (Z*). En este caso, también, se evaluaron dos sólidos comerciales: una γ -alúmina (INTERCAT) y una zeolita protónica (PQ Zeolites BV).

Las condiciones de evaluación, para el cálculo de la energía de activación, son las mismas que se muestran en la **Tabla 4-4**. Sin embargo, únicamente se evaluaron cuatro sólidos: ASO4P1, ASO4P30, γ -alúmina y la zeolita CBV-720. El barrido de temperatura se estableció a 250, 300, 390 y 430°C. En la zeolita, debido a que presentó grandes valores de conversión, se optó por, emplear temperaturas de reacción más bajas. Estas fueron de 200, 225, 250 y 275°C.

4.3.3 Cálculos.

Rapidez de reacción.

La rapidez de reacción se define formalmente como el cambio del número de moles de un componente respecto al tiempo y por unidad de volumen de la mezcla reaccionante.

La rapidez es negativa cuando el componente es un reactivo y positiva cuando se trata de un producto. El valor de rapidez debe ser establecida en un punto localizado del volumen de reacción: por lo que, se debe referir a un volumen diferencial de mezcla reaccionante. La expresión para la velocidad de reacción es:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} N \quad (4-8)$$

Tabla 4-4. Condiciones de operación de la microplanta..

Para todas las muestras

Presión del sistema (P_s)	586 (mmHg)
Flujo de helio (F_{He})	80 (ml/min)
Temperatura de saturación CHE (T_s)	0 °C
Presión parcial de CHE (P_{CHE})	25.1 (mmHg)
Relación molar (m_{CHE}/m_{He})	0.045
Flujo molar de CHE (F_{mCHE})	20.5×10^{-6} (mol/s)
Temperatura de reacción (T_r)	250°C

Condiciones de operación para las muestras: ASO4P1C550, ASO4P10C550, ASO4P20C550, ASO4P30C550 y zeolita protónica.

Masa de catalizador (M_{cat})	0.030 (g)
W/F	0.049 ($g_{cat} \text{ hr}/g_{CHE}$)
WHSV	42.2 (hr^{-1})

Condiciones de operación para las muestras: γ -alúmina, 30WP/Z, 30WP/Z* y ZrO_2

Masa de catalizador (M_{cat})	0.50 (g)
W/F	0.082 ($g_{cat} \text{ hr}/g_{CHE}$)
WHSV	25.3 (hr^{-1})

Si el volumen o la densidad de la mezcla reaccionante es constante, la **Ecuación 4-8** se convierte en:

$$r = \frac{d}{dt} C \quad (4-9)$$

Donde:

r – velocidad de reacción (mol/volumen tiempo).

N – número de moles.

C – concentración (mol/volumen).

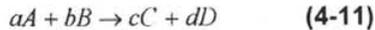
t – tiempo.

En las reacciones heterogéneas, especialmente en las que interviene una fase sólida, es conveniente basar la velocidad en una unidad de masa o de superficie en vez de volumen, pero aún así referirá a un punto de la región reaccionante. En este caso la velocidad se expresa como:

$$r = \frac{1}{W} \frac{d}{dt} N \quad (4-10)$$

W – masa del catalizador.

Asimismo existe una dependencia de las velocidades de reacción y las concentraciones de reactantes. En términos generales, para la siguiente reacción teórica:



la velocidad de la reacción estará definida como:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (4-12)$$

α es el orden de reacción con respecto a A y β es orden con respecto a B.

Régimen Diferencial.

Cuando se realiza una reacción química, ésta se desarrolla en una serie de pasos elementales, el más lento de ellos impone su rapidez al conjunto. Básicamente, el acto catalítico consta de los siguientes pasos: transporte de reactivos de la fase gaseosa a la superficie del catalizador, reacción química (constituida a su vez por un mecanismo) y el transporte de las especies quimisorbidas de regreso a la fase gaseosa.

Un microrreactor continuo puede ser operado en régimen diferencial o integral. El primero corresponde a la región de bajas conversiones; a medida que aumenta está última se incursiona en el régimen integral. Para realizar un estudio cinético, es necesario situarse en condiciones tales que la reacción química sea la etapa más lenta del proceso de reacción (régimen diferencial).

Las evaluaciones cinéticas se efectúan en régimen diferencial por las siguientes razones:

- Se minimizan efectos de transporte de materia.
- Dado que la conversión es baja, la concentración en el lecho catalítico permanece constante, comportándose como un reactor de tipo continuo de mezcla completa (CSTR),

Para régimen diferencial, la rapidez de reacción en la conversión del CHE (r_{CHE}), se puede obtener a partir de:

$$r_{CHE} = \frac{Fm_{CHE} X_{CHE}}{M_{cat}} \quad (4-13)$$

con:

M_{cat} – masa de catalizador (g).

Fm_{CHE} – flujo molar de CHE (mol/s).

X_{CHE} – conversión del CHE.

Energía de activación (Ecuación de Arrhenius).

La dependencia de la constante de rapidez (k) con respecto a la temperatura sigue la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4-14)$$

Donde **A** es el factor de frecuencia o preexponencial y **E_a** es la energía de activación. La **Ecuación 4-14** puede transformarse en la **Ecuación 4-15**; por medio de la cual, al convertirse en una expresión lineal, pueden obtenerse los valores **A** y **E_a** a partir de grafica de lnk en contra del inverso de la temperatura de reacción ($1/T_r$)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4-15)$$

Desactivación de Catalizadores (Constante de desactivación).

La pérdida de actividad de un catalizador con respecto al tiempo se denomina desactivación. Cuando este proceso es reversible el catalizador puede reactivarse mediante un regeneración; en caso contrario debe reemplazarse (envenenamiento permanente).

La desactivación depende de un gran número de factores: reacciones de desactivación, difusión de reactivos y del veneno, forma de actuar del veneno, etc. En general, se pueden distinguir cuatro mecanismos de desactivación: desactivación paralela, desactivación en serie, desactivación exterior y desactivación independiente.

La actividad a de un grano catalítico en cualquier momento se define como:

$$a = \frac{\text{rapidez de reacción medida en cualquier instante}}{\text{rapidez de reacción con el catalizador fresco}} = \frac{-r_A}{-r_{A0}} \quad (4-16)$$

La desactivación depende de la concentración de las sustancias i en fase gaseosa [1, 5]:

$$-\frac{d}{dt} a = k_d C_i^{n'} a^d = k_{d0} e^{-\frac{E_d}{RT}} C_i^{n'} a^d \quad (4-17)$$

Donde:

d – orden de desactivación

n' – orden de desactivación con respecto al producto primario p .

E_d – Energía de desactivación.

K_d – Constante de desactivación.

Para establecer una expresión cinética para desactivación catalítica, se hacen las siguiente consideraciones: reactor diferencial, lecho fijo y un mecanismo de desactivación independiente (reacción y desactivación de primer orden e independiente de la concentración). La expresión generada es la siguiente [1, 5].

$$\ln\left(\frac{X_{CHE}}{1-X_{CHE}}\right) = k_d t \quad (4-18)$$

Flujo molar de reactivo en un sistema de evaluación catalítica con saturación.

En los sistemas que manejan un gas de arrastre saturado con reactivo a cierta temperatura, que es el caso del sistema de microreacción empleado, se debe hacer un balance a la entrada y a la salida tanto del saturador como del reactor.

Cuando el helio pasa por el saturador se puede emplear la ley de Dalton de las presiones parciales:

$$P_s = P_{CHE}^o + P_{He}^o \quad (4-19)$$

donde: P_s es la presión del sistema, en este caso 586 mmHg; P_{CHE}^o y P_{He}^o son las presiones parciales de ciclohexeno y de helio, respectivamente.

Al no haber reacción química en el saturador, la relación molar (RM) sólo depende de la temperatura del saturador. La expresión para RM queda como:

$$RM = \frac{n_{CHE}^o}{n_{He}^o} = \frac{P_{CHE}^o}{P_{He}^o} = \frac{P_{CHE}^o}{(P_s - P_{CHE}^o)} \quad (4-20)$$

La relación para el flujo molar de CHE (mol/hr) es:

$$Fm_{CHE} = n_{He}^o * \left(\frac{n_{CHE}^o}{n_{He}^o}\right) = \frac{P_s}{R T_s} Fv_{He} * RM \quad (4-21)$$

donde:

P_s – Presión del sistema.

Fv_{He} – Flujo volumétrico de helio (l/hr).

R – Constante universal de los gases (0.008205 atm*l/mol*K).

T_s – Temperatura de saturación (K).

RM – Relación molar.

La presión de saturación o presión de parcial del CHE en función de la T_s se calculó con la ecuación [82]:

$$P_{He}^0 = \exp \left[88.184 - \frac{6624.9}{T_s} - 10.059 * \ln(T_s) + 8.2566e^{-6} * T_s^2 \right] \quad (4-22)$$

Grado de conversión.

El grado de conversión, para este caso (X_{CHE}), se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas, para este caso la expresión queda como:

$$X_{CHE} = \frac{N_{CHEo} - N_{CHE}}{N_{CHEo}} \quad (4-23)$$

donde:

N_{CHEo} – Moles de CHE a la entrada del reactor

N_{CHE} – Moles de CHE a la salida del reactor.

Cuando el volumen es constante, la conversión también se puede definir en función de las concentraciones a la entrada y a la salida en lugar de las moles.

Selectividad.

La selectividad de una reacción hacia un producto determinado (X) está dada por la relación de moles de producto obtenido (N_x) entre el número de moles del reactivo transformadas:

$$S_x = \frac{N_x}{N_{CHEo} - N_{CHE}} \quad (4-24)$$

También, puede definirse, como el número de moles de un producto X obtenido entre la suma de las moles de todos los productos de la reacción:

$$S_x = \frac{N_x}{\sum_{i=1}^n N_i} \quad (4-25)$$

n – número de productos obtenidos.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

5.1 Propiedades texturales.

La **Tabla 5-1** muestra los resultados del área superficial específica y diámetro de poro de todas las muestras evaluadas. En esta tabla se incluyen los valores del heteropolíácido puro (WP) y del soporte empleado (ZrO_2) [59] con el fin de poder establecer algún cambio significativo entre las propiedades texturales del WP puro y del soportado.

Tabla 5-1. Propiedades texturales de los sólidos ácidos evaluados.

Muestra	Área Superficial BET (m^2/g)	Diámetro Promedio de Poro (Å)
ASO4P1C550	173	167
ASO4P10C550	376	106
ASO4P20C550	373	113
ASO4P30C550	317	94
$\gamma-Al_2O_3$	205	NA
Zeolita Protónica	780	NA
WP	10	NA
ZrO_2 (Soporte)	132	69
30WP/Z	181	57
30WP/Z*	132	NA

NA-No analizado.

Las alúminas sintetizadas por el método sol-gel muestran claramente una mejoría del área superficial con respecto al tiempo de envejecimiento. La muestra con mayor área superficial fue la envejecida a 10 días ($376 m^2/g$). Sin embargo, la muestra de 20 días tiene un área muy similar a la de 10 días ($373 m^2/g$); lo cual, indicaría que los cambios estructurales (ordenamiento) ocurren durante los 10 primeros días. Por el contrario, se observa, un ligero decremento del área superficial en la muestra envejecida a 30 días.

Es probable, que la estructura se colapse después de que el proceso de ordenamiento alcanza un máximo [14]. La muestra envejecida a un día presenta la menor área superficial de estos cuatro sólidos; lo cual, puede indicar que el tiempo no es el suficiente para que la alúmina comience a ordenarse y pueda presentar mayor área superficial.

Las muestras envejecidas a 10, a 20 y a 30 días presentan un área significativamente mayor a la γ -alúmina comercial empleada en este trabajo. En general, el área superficial de las alúminas calcinadas entre 280 y 830°C está entre 100-300 m²/g [3]. De esta manera, se puede establecer, que el tiempo de envejecimiento, en los sólidos obtenidos por método sol-gel, juega un papel muy importante debido a que puede actuar como un factor de control en las propiedades texturales de los sólidos finales [14, 89-92].

Con respecto al diámetro de poros, las cuatro alúminas sintetizadas por el método sol-gel, son sólidos mesoporosos. No existe una tendencia clara del diámetro de poro con respecto al tiempo de envejecimiento. Sin embargo, se puede observar que la muestra envejecida a un día presenta un mayor diámetro de poro. Esto demuestra que durante el proceso de preparación y envejecimiento la estructura de la alúmina se va modificando y, por lo tanto, los diámetros de poro van disminuyendo y ocasionando un aumento del área superficial.

El WP (ver **Tabla 5-1**) sin soportar presenta un área superficial muy baja –típica de los HPAs puros de 1 a 10 m²/g) [11, 42]–. Este hecho marca una limitante en este material; por este motivo, se busco dispersarlo en un soporte con la finalidad de que el sólido resultante tenga, como una de sus características, mayor área superficial. En otras palabras, el resultado que se espera es un efecto conjunto de ambos materiales. Así, el WP puro contribuiría, en los sólidos resultantes (HPAs soportados), con sitios activos de gran fuerza ácida mientras que el ZrO₂ con sus propiedades texturales.

En la **Tabla 5-1** se observa que el área superficial que presenta el sólido 30WP/Z es mayor que el que exhibe el 30WP/Z*. Esto se debe a que el 30WP/Z es más amorfo o microcristalino que el 30WP/Z* (ver **Figura 5-2**). Con respecto a estos valores, se puede establecer que al impregnar el WP sobre ZrO_2 calcinado no influye en el área superficial del sólido resultante (muy similar a la del ZrO_2). Este comportamiento es contrario al de otros casos, donde, los HPAs soportados manifiestan un área superficial menor a la del soporte empleado (C activado, TiO_2 , ZrO_2/SiO_2 y SiO_2 [59]). Por lo que, el HPA soportado sobre ZrO_2 , jugaría un papel de estabilizador en las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos [59, 97, 98]. Es probable que la disminución del diámetro poro en el 30WP/Z (57 Å) con respecto al ZrO_2 (69 Å) se deba a que el WP puro se acomoda en la superficie de este óxido y que esto contribuya a la disminución del diámetro de poro en el sólido resultante.

5.2 Estructura de los catalizadores (DRX).

La **Figura 5-1** muestra los patrones de difracción de rayos X (DRX) de las cuatro alúminas sintetizadas por el método sol-gel. En estos difractogramas se observa, claramente, que la fase de estas alúminas es la $\gamma-Al_2O_3$ (picos con valores de 2θ cercanos 67° y a 45° [14, 99]). Sin embargo, los picos obtenidos en estos DRX son difusos y anchos por lo que los cristales son pequeños e imperfectos. No obstante, la alúmina con un día de envejecimiento se presenta más amorfa o microcristalina que las otras tres alúminas; las cuales, exhiben picos más definidos. Por lo que, el tiempo de envejecimiento influye en el ordenamiento estructural de las alúminas y la fase $\gamma-Al_2O_3$ comienza prácticamente a definirse a partir de los diez días de envejecimiento.

La **Figura 5-2** presenta los patrones de difracción de rayos X (DRX) del ácido tungstofosfórico puro (WP) y soportado. El patrón de difracción del WP puro muestra las líneas típicas de una estructura tipo Keggin en donde los picos más intensos aparecen a valores de 2θ cercanos a 10° .

Es lógico esperar una vez que sea incorporado el WP al ZrO_2 se observen planos de difracción del soporte o del WP puro. Sin embargo, aunque la cantidad depositada WP puro es del 30% en peso no se observan sus planos característicos (ver **Figura 5-2**). Este comportamiento podría atribuirse a que las partículas del WP puro son muy pequeñas y/o que tienen una alta dispersión en la superficie del soporte y, por lo tanto, no son detectadas en este estudio de difracción de rayos X [97].

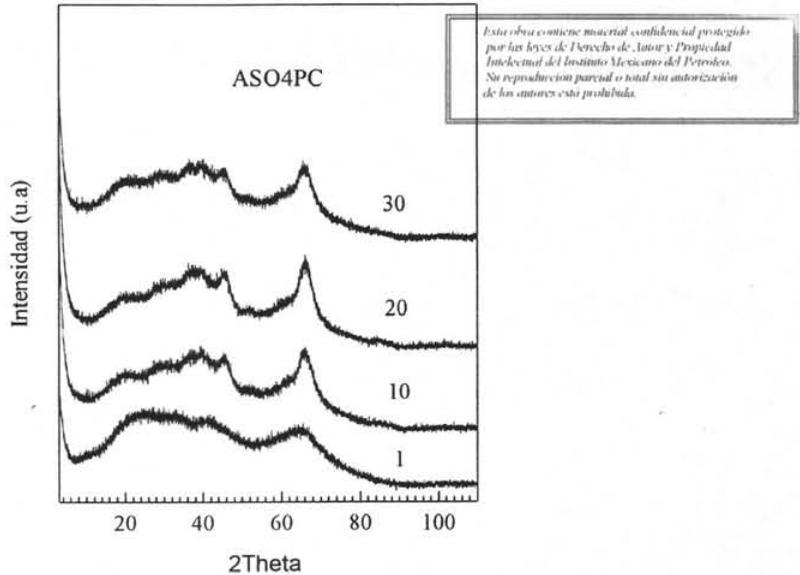


Figura 5-1. Patrones de difracción de rayos X: 1=ASO4P1C550, 10=ASO4P10C550, 20=ASO4P20C550 y 30=ASO4P30C550.

El patrón DRX para el 30WP/Z es muy diferente al que presenta el ZrO_2 hidratado (Z); ya que, el patrón de DRX, para este último, es característico de un material microcristalino o amorfo [59]. Esto se debe a que el ZrO_2 hidratado, que es un óxido de transición, cambia de estructura por efecto de la temperatura. Es importante observar que la transición es principalmente hacia una fase tetragonal metaestable. Esto se observa en picos mejor definidos a valores cercanos de 2θ de 30° y 50° ,

correspondientes a la fase tetragonal. Así, en el 30WP/Z, el material amorfo (ZrO_2 hidratado) se cristaliza principalmente hacia una fase tetragonal.

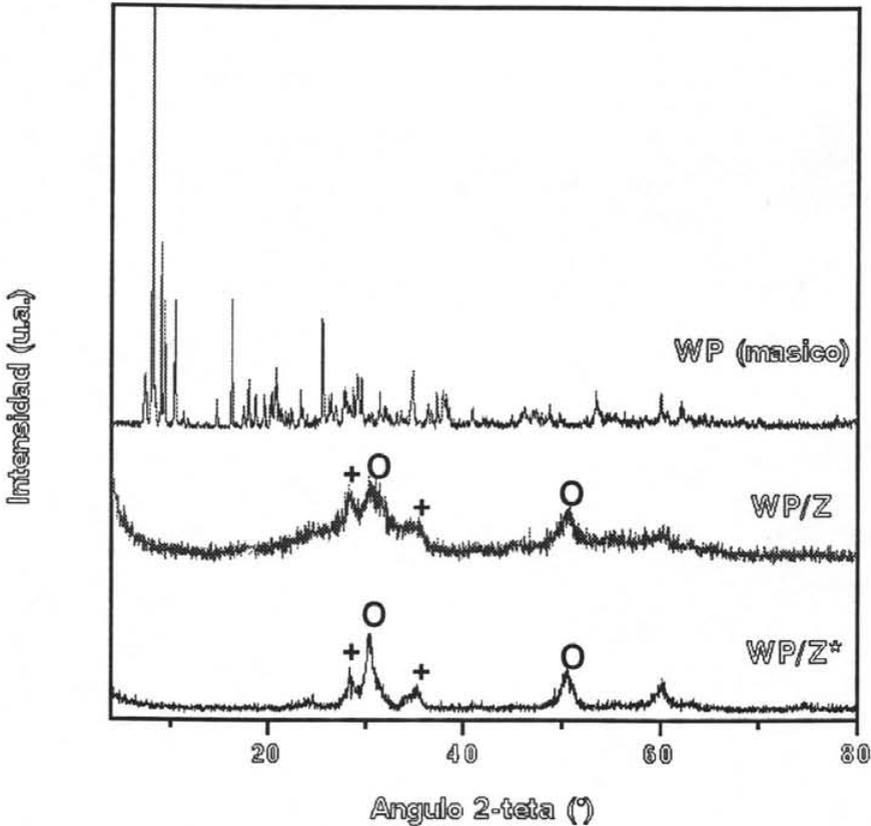


Figura 5-2. Patrones de difracción de rayos X. WP= WP puro, WP/Z=30WP/Z, y WP/Z*=30WP/Z*. + Fase monoclinica y O fase tetragonal

En el caso del WP soportado en ZrO_2 calcinado a $400^\circ C$ (Z^*), si comparamos su patrón de DRX con el que presenta el Z^* puro [59], se observa que existe un decremento en la intensidad de los picos característicos a la fase monoclinica. Por lo que, al impregnar el Z^* con WP puro, la fase monoclinica se ve disminuida.

En ambos sólidos, 30WP/Z y 30WP/Z*, debe existir una fuerte interacción entre las partículas del WP y el soporte que estabilizan la fase tetragonal en el ZrO_2 . [59, 97]. No obstante, la fase tetragonal queda más definida en el 30WP/Z* que en el 30WP/Z. En el caso del 30WP/Z, se presenta una estructura que se empieza a ordenar a la fase tetragonal metaestable, principalmente. Por lo que, el WP y el ZrO_2 hidratado tienen cierta interacción que estabiliza o retarda esta transformación cristalina. Mientras que al usar el ZrO_2 calcinado como soporte se presentan picos más ordenados propios de la fase tetragonal (principalmente) y de la fase monoclinica. Por lo que, en ambos casos, la fase tetragonal predomina con respecto a la monoclinica, considerándose que la fase tetragonal es mayormente estabilizada. López-Salinas y colaboradores [97] observaron que la fase tetragonal es estabilizada por el WO_3 que se forma por la destrucción de la estructura Keggin del heteropolianión a temperaturas de calcinación mayores de $400^\circ C$.

5.3 Tipos y concentración de sitios ácidos (IR de Adsorción piridina).

Con la finalidad de establecer la concentración (acidez) y el tipo de sitios ácidos, ya sean de tipo Brønsted o de tipo Lewis, las muestras fueron expuestas a la adsorción de piridina (Py) y caracterizadas por medio de espectroscopia IR en la región comprendida entre 1700 a 1400 cm^{-1} . De este procedimiento se obtuvieron los espectros que se muestran en las Figuras 5-3, 5-4 y 5-5.

Las bandas detectadas en los espectros IR obtenidos fueron [23]:

- 1) Bandas aproximadamente en 1637 y 1540 cm^{-1} que corresponden a los sitios ácidos tipo Brønsted.
- 2) Bandas a 1614 y 1444 cm^{-1} adscritas a sitios ácidos tipo Lewis fuertes.
- 3) Banda a 1490 cm^{-1} asignada tanto a los sitios ácidos totales de tipo Lewis como a los de tipo Brønsted.
- 4) Dos bandas débiles a 1595 y 1577 cm^{-1} vinculadas a los sitios ácidos tipo Lewis débiles.

En la **Figura 5-3** se muestran los espectros de adsorción de Py de las alúminas obtenidas por el método sol-gel. En estos espectros se observa que las bandas correspondientes a la acidez tipo Brønsted (1637 y 1540 cm^{-1}) son pequeñas y desaparecen a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es probable, que el método de síntesis sol-gel y el tiempo de envejecimiento afecten los arreglos estructurales e influyan en la generación de este tipo de sitios ácidos; o, en menor medida, debido a la baja concentración de H_2SO_4 usado en la síntesis, la acidez de tipo Brønsted se deba a la formación de grupos sulfato superficiales [35, 37-39, 41]. En la **Tabla 5-2** se percibe que la alúmina ASO4P30C550 presenta la mayor concentración de sitios ácidos tipo Brønsted. Sin embargo, la acidez de tipo Brønsted no es muy significativa en las cuatro alúminas, incluso a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En estos espectros, también, se aprecia que las bandas que predominan durante el aumento de temperatura (aun a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) son las vinculadas a los sitios ácidos fuertes de tipo Lewis (1614 y 1444 cm^{-1}). Por este motivo, se puede estipular, que la acidez desplegada por estas alúminas es de tipo Lewis principalmente. Además, que con el tiempo de envejecimiento, aumenta la formación de este tipo de sitios ácidos. La formación máxima de sitios ácidos de tipo Lewis se logra en la muestra envejecida a 20 días, ver **Tabla 5-2**.

Tabla 5-2. Cantidad de piridina (acidez) adsorbida en las alúminas ASO4P, alúminas sintetizadas por sol-gel, en función de la temperatura de desorción.

Temp ($^{\circ}\text{C}$)	ASO4P1C550 ($\mu\text{mol Py/g}$)		ASO4P10C550 ($\mu\text{mol Py/g}$)		ASO4P20C550 ($\mu\text{mol Py/g}$)		ASO4P30C550 ($\mu\text{mol Py/g}$)	
	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
100	18	147	22	218	41	342	44	276
200	8	77	19	150	26	172	35	193
300	7	41	5	70	5	105	7	96
400	0	18	1	34	1	55	0	72
500	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	33	283	47	472	73	674	86	637

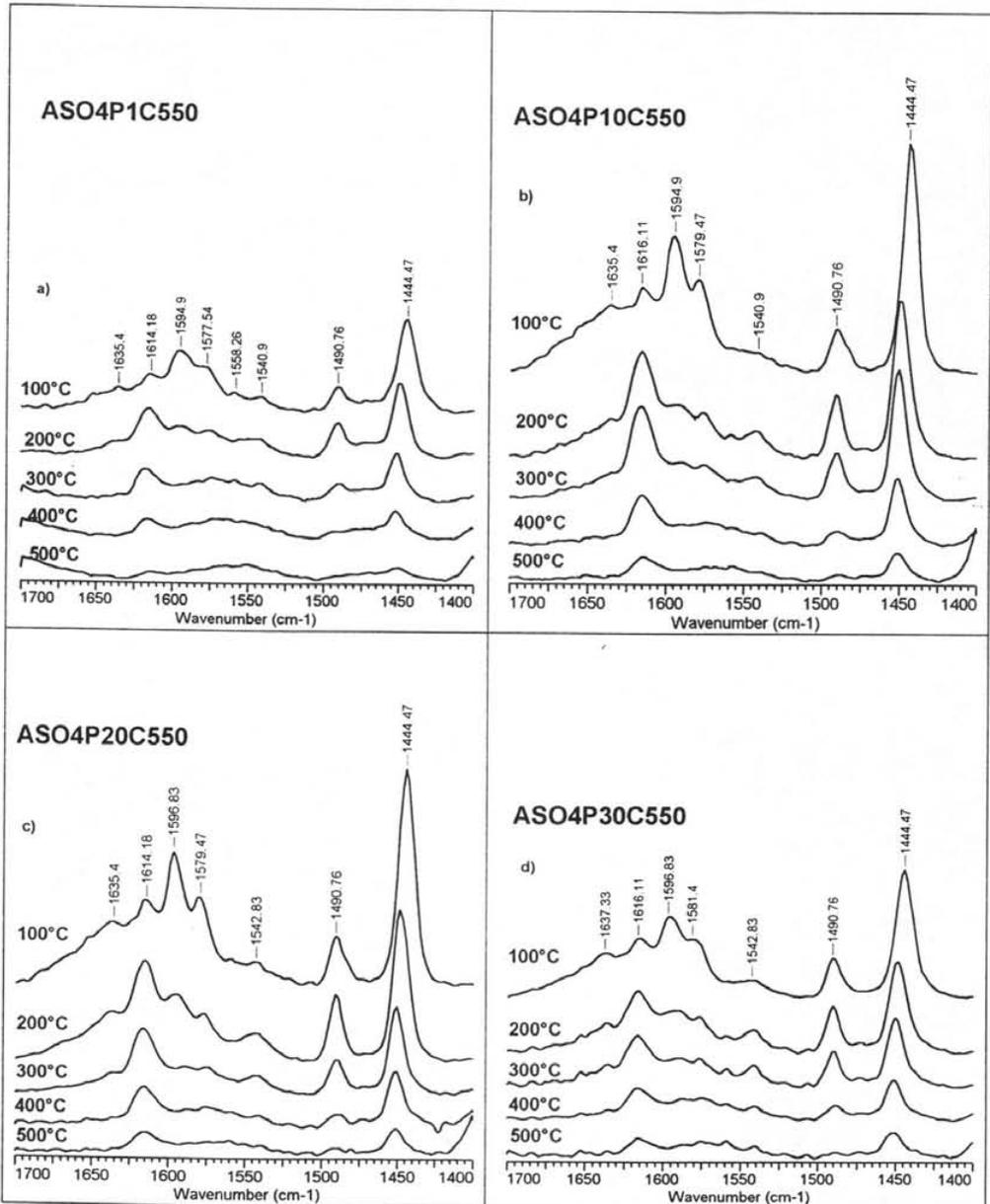


Figura 5-3. Espectros FTIR de piridina adsorbida en las alúminas ASO4P.

En la **Tabla 5-2** se aprecia más claramente que la acidez de tipo Lewis predomina sobre la de tipo Brønsted en las alúminas ASO4P. Además, a partir de estos resultados se puede establecer, por medio de la cantidad de sitios ácidos que prevalecen con respecto al aumento de la temperatura de desorción, cual de estas alúminas presenta una mayor fuerza ácida. Así, a 400°C, quien manifiesta una mayor concentración de sitios ácidos, y por lo tanto una mayor fuerza ácida, es la muestra envejecida a 30 días (72 $\mu\text{mol Py/g}$).

La **Figura 5-4** muestra el espectro IR de adsorción de Py para la γ -alúmina. En este espectro se observan a 50°C cinco picos iniciales. Estos son asociados a sitios ácidos de tipo Lewis. Con el aumento de la temperatura se observan dos picos (1614 y 1444 cm^{-1}) únicamente; los cuales, prácticamente desaparecen a una temperatura mayor de 300°C.

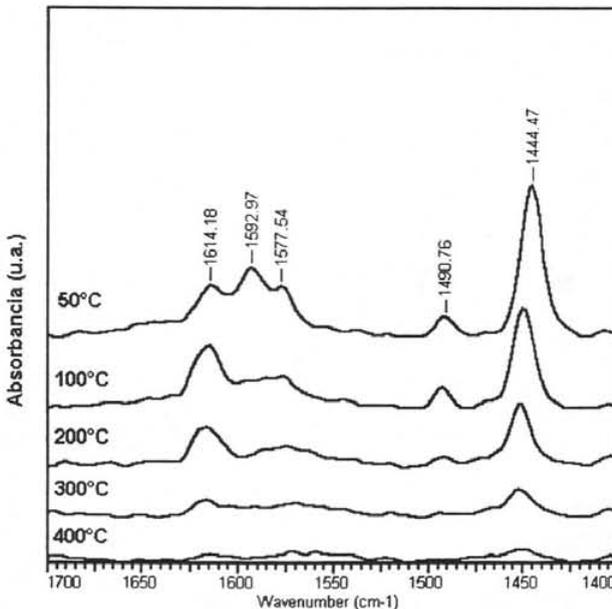


Figura 5-4. Espectro FTIR de piridina adsorbida en la γ -alúmina.

En la **Tabla 5-3** se desglosa la concentración de sitios ácidos de tipo Lewis o de tipo Brønsted ($\mu\text{mol Py/g}$) manifestada por la γ -alúmina con respecto a la temperatura de desorción. En esta tabla, se aprecia, que el tipo de acidez en la γ -alúmina es de tipo Lewis únicamente (no existe sitios ácidos de tipo Brønsted); lo cual, se nota, también, en el espectro IR (**Figura 5-4**).

La fuerza exhibida por los sitios ácidos de tipo Lewis en la γ -alúmina es menor a la manifestada por las alúminas ASO4P10, 20 y 30; y, sólo, es comparable con la muestra envejecida a un día (Observar datos de acidez a 400°C). Por lo tanto, en el caso de las alúminas ASO4P, el método síntesis sol-gel y/o los grupos sulfato superficiales influyen en la generación de la acidez de tipo Brønsted y en la mayor fuerza ácida desplegada con respecto a la γ -alúmina [14, 15, 89-92].

Tabla 5-3. Cantidad de piridina (acidez) adsorbida en la γ -alúmina en función de la temperatura de desorción.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	$\mu\text{mol py/g}$		
	Brønsted	Lewis	Totales
50	0	503	503
100	0	203	203
200	0	94	94
300	0	43	43
400	0	19	19

En la **Tabla 5-4** se muestran los resultados de la acidez total y de la acidez intrínseca para las alúminas ASO4P y la γ -alúmina. La acidez total fue estimada considerando solamente los sitios ácidos permanentes a 100°C y la acidez intrínseca (A_i) se calculó tomando en cuenta la relación entre este valor de acidez total y el área superficial específica. Los mayores valores de acidez total y de A_i se obtuvieron para la alúmina ASO4P20C550. No obstante, todos los valores de A_i son muy similares para los cinco sólidos.

Tabla 5-4. Acidez total y acidez intrínseca (Ai) en las alúminas ASO4P y en la γ -alúmina.

Alúmina	*Acidez Total ($\mu\text{mol Py/g}$)	Ai ($\mu\text{mol Py/m}^2$)
ASO4P1C550	165	0.95
ASO4P10C550	240	0.64
ASO4P20C550	383	1.03
ASO4P30C550	320	1.00
γ -Alúmina	203	0.99

^a Acidez total a una temperatura de desorción de Py de 100°C.

En la **Figura 5-5 a) y b)** son presentados los espectros de IR de adsorción de Py para los sólidos 30WP/Z y 30WP/Z*, respectivamente. Se puede apreciar, para el 30WP/Z (**Figura 5-5 a)**), que a una temperatura de desorción de 100 °C la acidez que predomina es la tipo Lewis (bandas a 1610 y a 1442 cm^{-1}); ya que, prácticamente, el pico adscrito a la acidez de tipo Brønsted (1533 cm^{-1}) ha desaparecido. De hecho, la acidez de tipo Lewis aún prevalecen a 400°C. Este comportamiento indica que este tipo sitios tienen una gran fuerza ácida.

Muy al contrario, en el 30WP/Z*; las bandas adscritas tanto a los sitios ácidos de tipo Brønsted (1533 y 1546 cm^{-1}) como a los sitios ácidos de tipo Lewis, prevalecen hasta una temperatura de desorción de 300°C: Este comportamiento no se presenta en el 30WP/Z; en donde, prevalece la acidez de tipo Lewis. La razón de que el 30WP/Z* presente sitios ácidos de tipo Brønsted fuertes se debe a que los protones del WP se mantienen unidos al heteropolianión, por lo que, no reaccionaron con los grupos OH⁻ superficiales del ZrO₂; ya que en éste no existen, debido a que ha sido deshidroxilado previamente (calcinado). Por lo que, observando la **Figura 5-5 b)**, se puede concluir que el 30WP/Z* presenta tanto sitios ácidos fuertes de tipo Brønsted como de tipo Lewis [59, 97].

Se ha reportado que en el WP puro predomina la acidez de tipo Brønsted debido a sus tres hidrógenos ácidos que conforman su estructura [11]. Sin embargo, al impregnar el WP puro en ZrO_2 sin calcinar (fresco), se esperaría, que al someter al sólido resultante a un tratamiento térmico, sufra procesos de deshidroxilación y transformación estructural. Estos procesos, implicarían, que algunos de los grupos OH^- superficiales del ZrO_2 reaccionen con los protones del HPA puro para generar agua.

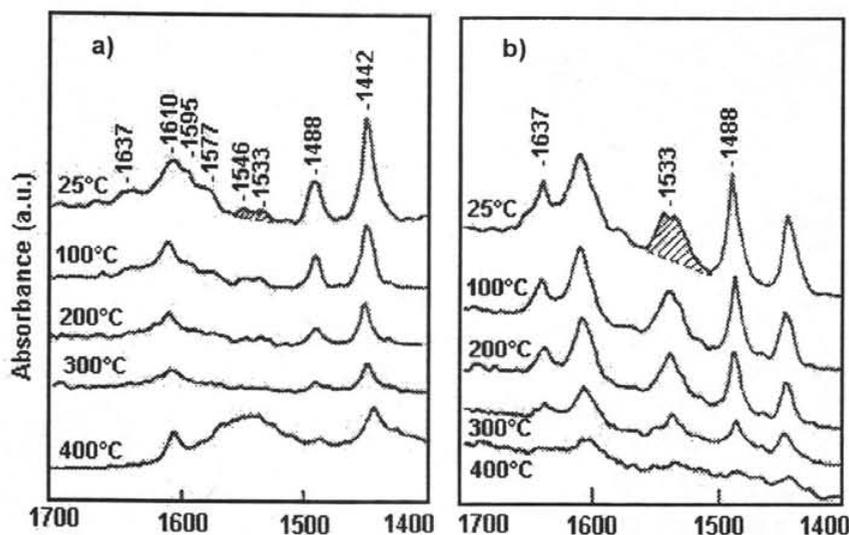


Figura 5-5 Espectros FTIR de Py adsorbida en: a) 30WP/Z y b) 30WP/Z*.

Considerando lo anterior, que los protones del WP reaccionan con los grupos OH^- del ZrO_2 no calcinado para formar agua, el 30WP/Z no manifestaría acidez tipo Brønsted. Además, la reacción de algunos enlaces terminales ($W=O$) del WP puro con especies parcialmente deshidroxiladas ($\equiv Zr^+$) dan como resultado un anclamiento del WP en la zirconia. De esta manera, el WP ocasionaría un efecto de deficiencia electrónica sobre los cationes Zr^{4+} superficiales, los cuales, se comportarían como sitios ácidos tipo Lewis. Ambos, la formación de agua y el efecto del WP en los cationes Zr^{4+} , justificarían, la pérdida de la acidez de tipo Brønsted y el predominio de los sitios ácidos de tipo Lewis en el HPA soportado 30WP/Z [59, 97].

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

5.4 Evaluación catalítica.

5.4.1 Alúminas ASO4P

Actividad catalítica.

En la **Tabla 5-5** se muestran los valores de conversión inicial -a los 3 minutos de iniciada la reacción-, de rapidez de reacción específica, de rapidez de reacción intrínseca y la constante de rapidez de reacción para las alúminas sintetizadas por el método sol-gel (ASO4P), la γ -alúmina comercial y la zeolita protónica. Para calcular estos valores se consideró un modelo cinético de primer orden. La **Figura 5-6** muestra las gráficas de conversión del ciclohexeno contra el tiempo de reacción para las cuatro alúminas obtenidas por el método sol-gel. Tanto los valores de la **Tabla 5-5** como las gráficas de la **Figura 5-6** son para una temperatura de reacción (T_r) de 250°C.

Tabla 5-5. Actividad catalítica (alúminas y zeolita protónica a una T_r de 250°C).

Catalizador	X_{CHE} (%) ^a	r_{ep} (10^{-5} mol/g s) ^b	r_{ip} (10^{-3} mol/m ² s) ^b	r_{eg} (10^{-5} mol/g s) ^c	r_{ig} (10^{-8} mol/m ² s) ^c	k (10^{-5} s ⁻¹)
ASO4P1C550	1.54	1.055	0.609	0.714	0.412	0.240
ASO4P10C550	4.26	2.92	0.776	2.41	0.641	0.605
ASO4P20C550	14.6	10.0	2.66	8.82	2.36	2.42
ASO4P30C550	16.9	11.6	3.69	12.3	3.87	3.39
γ -Alúmina	0.44	0.18	0.089	0.21	0.10	0.085
Zeolita Protónica	40.8	27.9	3.58	31.3	4.01	10.5

^a Conversión a los tres minutos de iniciada la reacción.

^b Rapidez de reacción puntual e inicial a los 3 min. de iniciada la reacción (Ecuación 4-13).

^c Rapidez de reacción global, obtenida por medio del valor de la pendiente de la gráfica de X_{CHE} vs. tiempo de reacción

Los valores de rapidez de reacción específica e intrínseca puntual (r_{ep} y r_{ip}) fueron calculados a partir de la **Ecuación 4-13**. Sin embargo, estos valores sólo corresponden

a la rapidez de reacción inicial (a los 3 minutos de iniciada la reacción). Los valores de rapidez de reacción específica e intrínseca global (r_{eg} y r_{ig}) fueron calculados a partir de la pendiente de los tres primeros puntos, antes del equilibrio, de la grafica de conversión contra tiempo de reacción. Por lo que, la rapidez de reacción calculada de este modo, ya sea específica o intrínseca, se puede considerar como global.

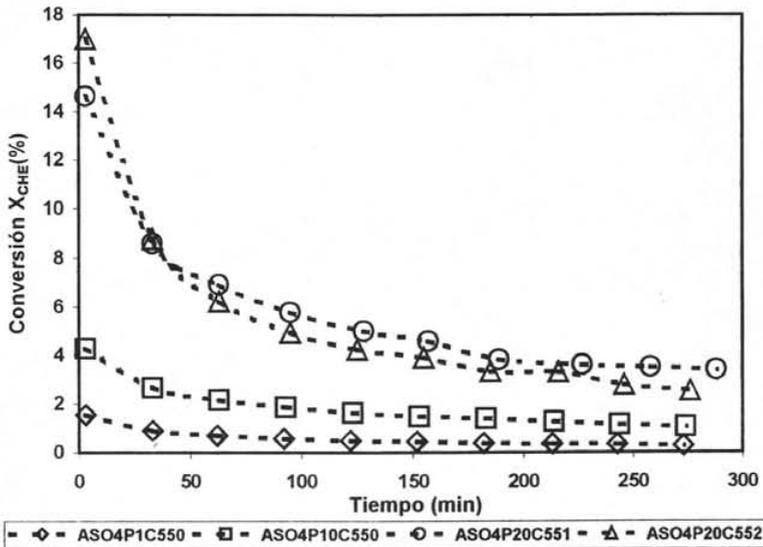


Figura 5-6. Gráficas de la conversión de ciclohexeno para las alúminas sintetizadas por método sol-gel (ASO4P) a una T_r de 250°C.

La zeolita protónica es el sólido que manifiesta la mejor actividad catalítica. Tanto en los valores de conversión como en los de rapidez de reacción específica e intrínseca. Sin embargo, la actividad intrínseca que exhibe la alúmina ASO4P30C550 puede ser comparada con la de la zeolita –los valores r_{ip} y r_{ig} son muy similares–. Este resultado, de que esta alúmina tenga la misma actividad intrínseca que la zeolita, es muy significativo. Sobre todo, porque la zeolita, en el proceso FCC, es sumamente activa en comparación con las alúminas empleadas como matriz en el catalizador FCC [7].

Se observa claramente, analizando los datos de la **Tabla 5-5** y las graficas de **Figura 5-6**, la influencia que tiene el tiempo de envejecimiento en la actividad de las alúminas ASO4P –a mayor tiempo de envejecimiento mayor actividad–. Existe un incremento de la actividad catalítica, de aproximadamente tres veces, entre la alúmina envejecida a 20 días con respecto a la de 10 días.

Otra observación importante, es la gran actividad manifestada por las alúminas ASO4P con respecto a la γ -alúmina comercial. Por ejemplo, la ASO4P1C550, la menos activa de las cuatro, presenta una actividad cuatro veces mayor que la γ -alúmina; mientras que la ASO4P30C550, la más activa, es 40 veces más activa que la γ -alúmina. A partir de estos datos, se puede establecer que el método síntesis sol-gel influye al incrementar la actividad catalítica de este sólido. Otra razón del incremento en la actividad en estas alúminas, es por la posible generación grupos sulfato superficiales; los cuales, presentan propiedades superácidas [11, 35-41].

Los resultados de rapidez de reacción pueden ser correlacionados con los valores de acidez obtenidos por espectroscopia IR en la desorción de Py (subtema 5.3). En estos resultados, las muestras con mejor actividad catalítica, las envejecidas a 20 y a 30 días, exhibieron la mayor concentración de sitios ácidos fuertes.

La **Figura 5-7** muestra la correlación lineal que existe entre la rapidez de reacción específica global con respecto a la acidez total a 400°C; la cual, corresponde a los sitios ácidos fuertes. Esta tendencia confirmaría la gran dependencia que existe entre la reacción de ISO esquelética del CHE con respecto a la concentración de sitios ácidos fuertes (como se verá más adelante, la selectividad hacia la reacción de ISO predomina en estas alúminas).

Desactivación (k'_d).

En la **Tabla 5-6** se presentan los valores de la constante de desactivación para las alúminas ASO4P, la γ -alúmina y la zeolita protónica. El parámetro k'_d puede

considerarse como la rapidez con que un sólido pierde actividad. Al comparar estos valores se busca establecer cual de los estos sólidos tiene mejor estabilidad y, por lo tanto, menor capacidad para ser desactivado por coque

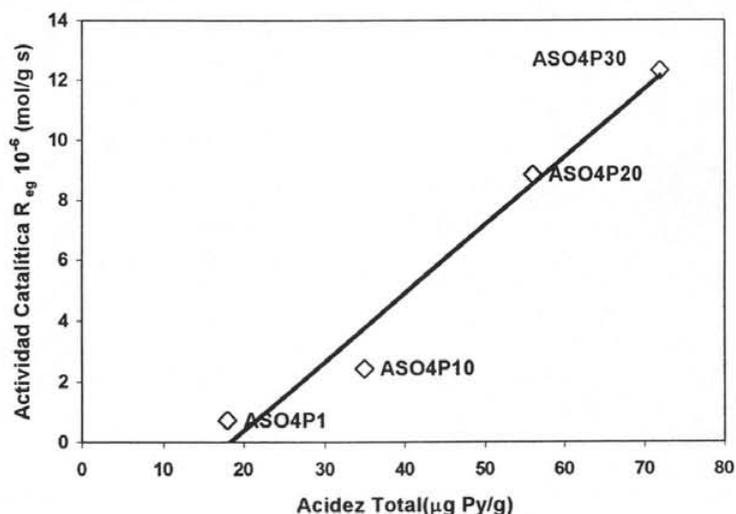


Figura 5-7. Dependencia de actividad catalítica con respecto a acidez total a 400°C.

Tabla 5-6. Constante de desactivación para alúminas y la zeolita protónica.

Catalizador	K_d' (10^{-4} s^{-1})
ASO4P1C550	2.25
ASO4P10C550	1.96
ASO4P20C550	2.33
ASO4P30C550	3.13
γ -Alumina	3.26
Zeolita Protónica	4.15

Analizando la **Tabla 5-6**, se observa que las cuatro alúminas sintetizadas por el método sol-gel tienen mejor estabilidad o resistencia a ser desactivadas con respecto a la γ -alúmina y la zeolita. En donde, la ASO4P10C550, de las cuatro alúminas ASO4P, es la que presenta mejor estabilidad a la desactivación y la ASO4P30C550 es la que pierde mayor actividad en el transcurso de la reacción. Aun así, estas cuatro alúminas manifiestan mayor estabilidad que la γ -alúmina. Es importante señalar que la alúmina ASOP30C550 es meno propensa a la desactivación que la zeolita: Este hecho, toma importancia, si consideramos que los dos sólidos tienen una r_{ig} muy similar.

Selectividad.

La **Tabla 5-7** presenta los valores de selectividad inicial –a los 3 minutos de iniciada la reacción– de los productos en la conversión de CHE para las alúminas ASO4P, la γ -alúmina y la zeolita protónica comerciales. La temperatura de reacción fue de 250°C.

Tabla 5-7. Selectividad inicial^b alúminas y zeolita protónica (Tr 250°C)

Catalizador	X _{CHE} (%) ^b	Ligeros (C ⁶⁻)	MCPEs	MCPA	CHA	C ₆ H ₆	Otros Pro's	DIM
ASO4P1C550	1.54	1.23	92.8	0	0	0	0	5.94
ASO4P10C550	4.26	0	97.6	0.79	0	0	1.14	0.42
ASO4P20C550	14.6	^a	96.9	1.51	0	0	1.99	0.82
ASO4P30C550	16.9	^a	96.8	1.99	0	0	0.61	0.52
γ -Alumina	0.44	0	39.7	0	29.2	31.0	0	0
Zeolita Protónica	40.8	0.58	50.3	34.5	8.26	0.26	2.70	3.38

^a Trazas

^b A los 3 minutos de iniciada la reacción.

Las Figuras 5-8, 5-9, 5-10 y 5-11 muestran el comportamiento, con respecto al tiempo de reacción, de la conversión y la selectividad de los productos de para las alúminas ASO4P a una T_r de 250 °C. La Figura 5-13 y la 5-14 muestran las mismas graficas para la γ -alúmina y la zeolita protónica, respectivamente.

Analizando las graficas de las Figuras 5-8 a la 5-11 –alúminas sintetizadas por el método sol-gel–, se observa que la selectividad es prácticamente la misma en las cuatro alúminas. La selectividad exhibida es principalmente hacia la ISO esquelal del CHE (MCPEs). La ISO esquelal es un mecanismo unimolecular y se realiza en sitios ácidos fuertes [17, 18, 26, 68-71, 75-81]; por lo que, estas alúminas deben de contener sitios ácidos fuertes y aislados. Estos sólidos no presentan reacciones de TH (selectividades hacia MCPA y CHA). Sin embargo, existe una ligera formación de productos DIM (línea punteada).

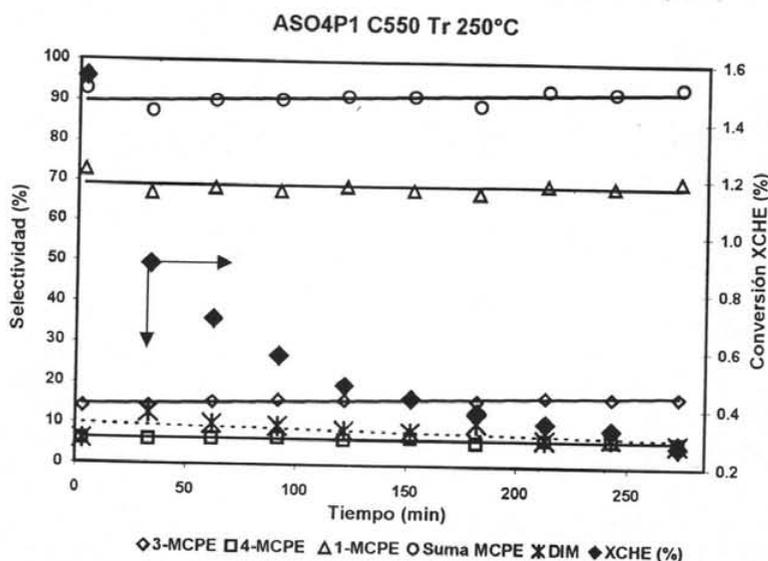


Figura 5-8. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la alúmina ASO4P1C550.

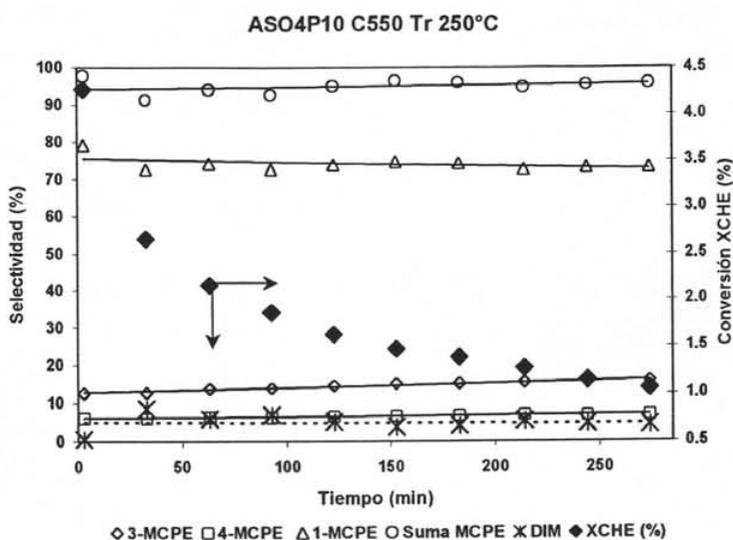


Figura 5-9. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la alúmina ASO4P10C550.

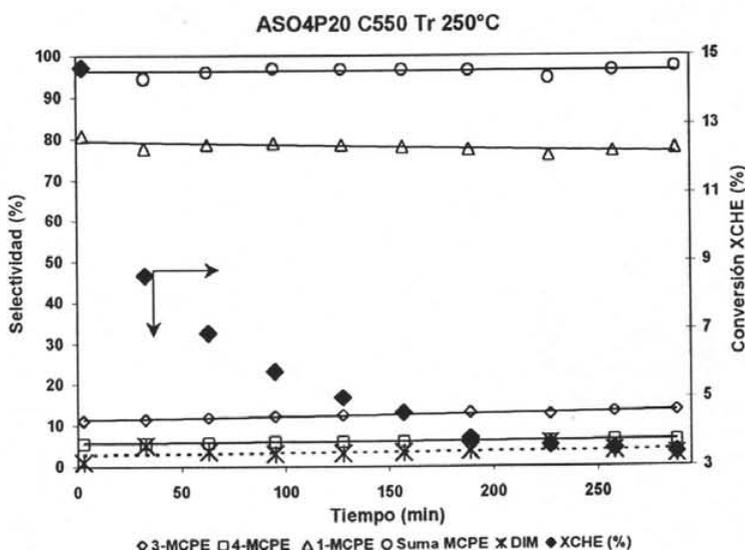


Figura 5-10. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la alúmina ASO4P20C550.

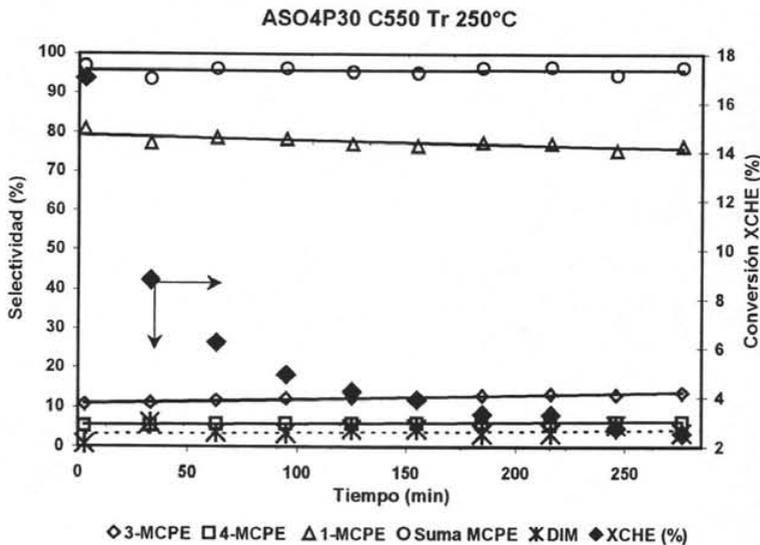


Figura 5-11. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la alúmina ASO4P30C550.

El tiempo de envejecimiento afecta ligeramente la selectividad de estas alúminas. Este efecto del tiempo de envejecimiento se observa con el ligero incremento del 1-MCPE y con el decremento del 3-MCPE y de los productos DIM. Este comportamiento puede ser atribuido a la mayor concentración de sitios ácidos fuertes que despliegan las alúminas envejecidas a 20 y 30 días.

Por medio de la relación de los rendimientos del 1-MCPE y del 3-MCPE ($\sigma_{1,3}$) se puede correlacionar la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos presentes en un sólido [18, 26, 68-71]. Por lo que, entre mayor sea el valor de $\sigma_{1,3}$ mayor será la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos de un sólido.

La **Figura 5-12** muestra el comportamiento de la relación $\sigma_{1,3}$ con respecto al tiempo de reacción para cada uno de los sólidos evaluados. En esta gráfica, se aprecia, que la relación $\sigma_{1,3}$ es mayor en las alúminas envejecidas a 20 y 30 días con respecto a las de

1 y 10 días. Lo que correlaciona muy bien con los resultados de acidez obtenidos por medio de adsorción de Py (ver **Tabla 5-2** y **Figura 5-3**). Por lo que, ambos valores, demuestran que el tiempo de envejecimiento incrementa la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos en las alúminas sintetizadas por el método sol-gel. Además, se aprecia que la relación $\sigma_{1,3}$ disminuye con el tiempo de reacción; es probable que, con el curso de la reacción los sitios ácidos fuertes sean envenenados y pierdan fuerza y actividad.

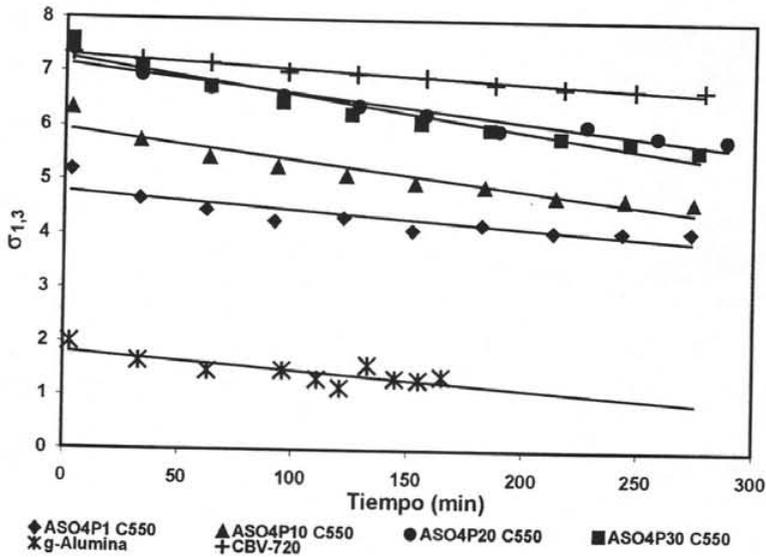


Figura 5-12. Comportamiento del parámetro $\sigma_{1,3}$ con respecto al tiempo de reacción para las alúminas ASO4P, γ -alúmina y zeolita protónica (CBV-720).

El comportamiento de la selectividad en la γ -alúmina (ver **Figura 5-13** y **Tabla 5-7**) es muy diferente al mostrado por las alúminas ASO4P. En la selectividad que presenta la γ -alúmina se observan dos tipos de reacciones: ISO esquelética hacia MCPEs y dismutación de CHE hacia CHA y C_6H_6 .

La selectividad hacia la ISO esquelética es muy baja al principio (40 %); pero, ésta aumenta con respecto al tiempo de reacción para al final mantenerse y casi compararse

con la selectividad obtenida en las alúminas ASO4P. Aun así, la relación $\sigma_{1,3}$ es muy baja (ver **Figura 5-12**); lo cual, puede indicar que la fuerza y la cantidad de los sitios ácidos en ésta alúmina es mucho menor a los de las alúminas ASO4P. Esta característica, también, puede ser relacionado con la baja actividad que muestra la γ -alúmina.

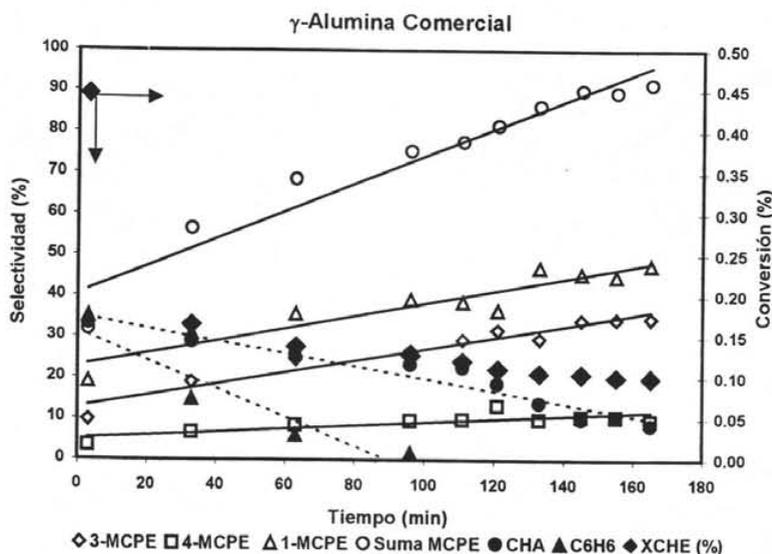


Figura 5-13. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la γ -alúmina.

Las observaciones anteriores son corroboradas con los datos obtenidos de acidez a una temperatura de desorción de Py a 400°C (ver **Tabla 5-2** y **Figura 5-3**). En estos resultados se observa que la γ -alúmina (**Tabla 5-3**) tiene una menor concentración de sitios ácidos fuertes.

La dismutación de CHE, al contrario de la ISO esquelética de CHE; disminuye con respecto al tiempo de reacción. Es probable que, al existir sitios básicos en la γ -alúmina (catalizador bifuncional), el mecanismo de reacción de la dismutación ocurra a partir de la formación de carbaniones. Esta probabilidad, se justifica, por el hecho de que un

carbanión secundario, formado por la acción sitios básicos, es mucho más estable que un carbocatión secundario formado a partir de sitios ácidos. Por ejemplo, el CHA^+ , que es un carbocatión secundario se isomeriza rápidamente hacia uno terciario (hacia el MCPE^+) [18, 266, 68-74]; quedando, limitada la probabilidad de que ocurra la reacción de dismutación a partir del CHA^+ .

Otro hecho, para sostener que la dismutación de CHE ocurre a partir de carbaniones formados por sitios básicos, es que las selectividades hacia CHA y C_6H_6 disminuyen con respecto al tiempo de reacción muy al contrario de lo que ocurre con la selectividad hacia los MCPEs . Esto indicaría que los sitios activos para la dismutación son de naturaleza diferente a la de los sitios activos para la ISO ; además, de que los primeros se desactivan más rápidamente.

Es factible, también, suponer que la dismutación ocurre por un efecto combinado de sitios ácidos y básicos. Sin embargo, es poco probable esta actividad conjugada, ya que en muchos casos, los catalizadores bifuncionales presentan mayor actividad que los catalizadores que únicamente presentan propiedades ácidas o básicas [11].

La diferencia entre los resultados de selectividad de las alúminas sintetizadas por el método sol-gel (ASO4P) con respecto a los resultados de la γ -alúmina se pueden explicar por el hecho de que los grupos básicos superficiales OH en las alúminas ASO4P reaccionan con los grupos sulfatos para formar sitios superácidos [37-39, 41] (ver **Figura 3-6**). De esta manera, los sitios básicos en estas alúminas serían eliminados o transformados hacia sitios ácidos tanto de tipo Lewis como de tipo Brønsted. Por lo que, en estas alúminas, únicamente prevalecerían características ácidas. Este hecho puede ser vinculado con la selectividad que mostraron hacia la ISO esquelética; la cual, requiere de sitios ácidos fuertes

El comportamiento de la zeolita protónica se muestra en la **Figura 5-14**. La ISO esquelética (selectividad hacia MCPEs) aumenta con respecto al tiempo de reacción y se

estabiliza a un tiempo de aproximadamente 100 minutos de transcurrida la reacción. A partir de este momento se convierte en la reacción principal con una selectividad del 97%.

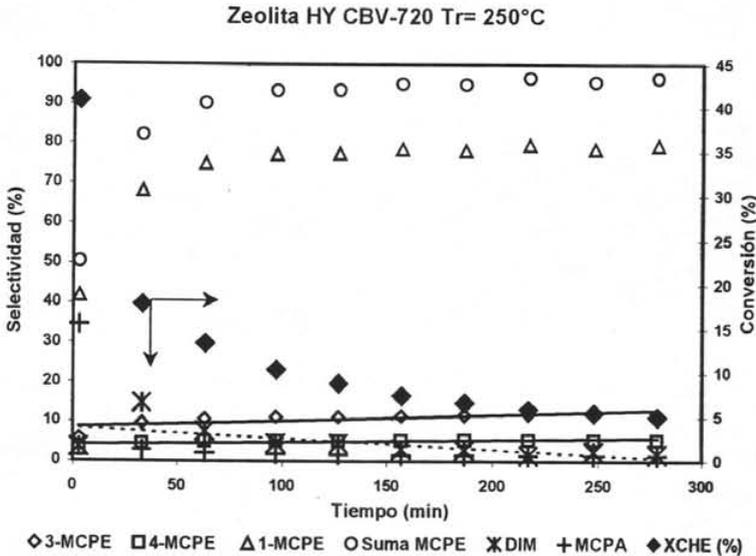


Figura 5-14. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para la zeolita protónica CBV-720.

Al inicio de la reacción existe selectividad hacia MCPA (reacciones de TH). Estas reacciones son bimoleculares y se realizan en sitios ácidos vecinos. Sin embargo, la producción de MCPA decae rápidamente y su selectividad es casi nula a los 30 minutos de iniciada la reacción. El comportamiento de estas reacciones es paralelo al de la conversión. El decaimiento en la selectividad del MCPA puede ser vinculado por hecho de que la reacciones de TH propician la formación de coque contribuyendo a que el catalizador se desactive más rápidamente y deje de presentar selectividad hacia las reacciones TH.

En la **Figura 5-12** se puede observar que la zeolita presenta los mayores valores de $\sigma_{1,3}$. Por lo que, la zeolita tiene sitios ácidos de mayor fuerza que los demás catalizadores.

La selectividad hacia la ISO y la TH en esta zeolita, con un valor de UCS de 24.28 Å, demuestra que en ella deben existir tanto sitios ácidos fuertes y aislados como pares de sitios ácidos. El mismo comportamiento, para zeolitas con valores similares de UCS de 24.28 Å, ha sido verificado en otros trabajos [62-67, 75-80, 82, 83].

Energía de Activación.

La **Figura 5-15** muestra las gráficas del logaritmo natural de la constante de rapidez de reacción ($\ln k$) contra el inverso de la temperatura de reacción. Para realizar estas gráficas se empleó la ecuación de Arrhenius linealizada (**Ecuación 4-15**). Los sólidos evaluados, en estas gráficas, fueron la ASO4P1C550, la ASO4P30C550, la γ -Alúmina y la zeolita protónica. Se optó por utilizar las alúminas ASO4P1C550 y ASO4P30C550; porque, de la serie de alúminas sintetizadas por el método sol-gel, la primera fue la que presentó menor actividad catalítica y la segunda la mayor actividad. La evaluación de la γ -alúmina y la zeolita se realizó, simplemente, para comparar obtenidos con las dos primeras alúminas.

Como se ha comentado anteriormente, la finalidad de utilizar la ecuación de Arrhenius en su forma lineal es la de calcular, a partir de la pendiente y de la ordenada al origen, la energía de activación (E_a) y el factor de frecuencia (A). Para poder realizar esto se ha llevado a cabo un barrido de temperaturas de reacción (cuatro diferentes T_r) en cada uno de estos sólidos (ver **Capítulo 4.4.2**).

En la **Tabla 5-8** se observan los resultados de la E_a y del factor A. Estos datos fueron calculados a partir de los valores que se muestran en las gráficas de la **Figura 5-15**.

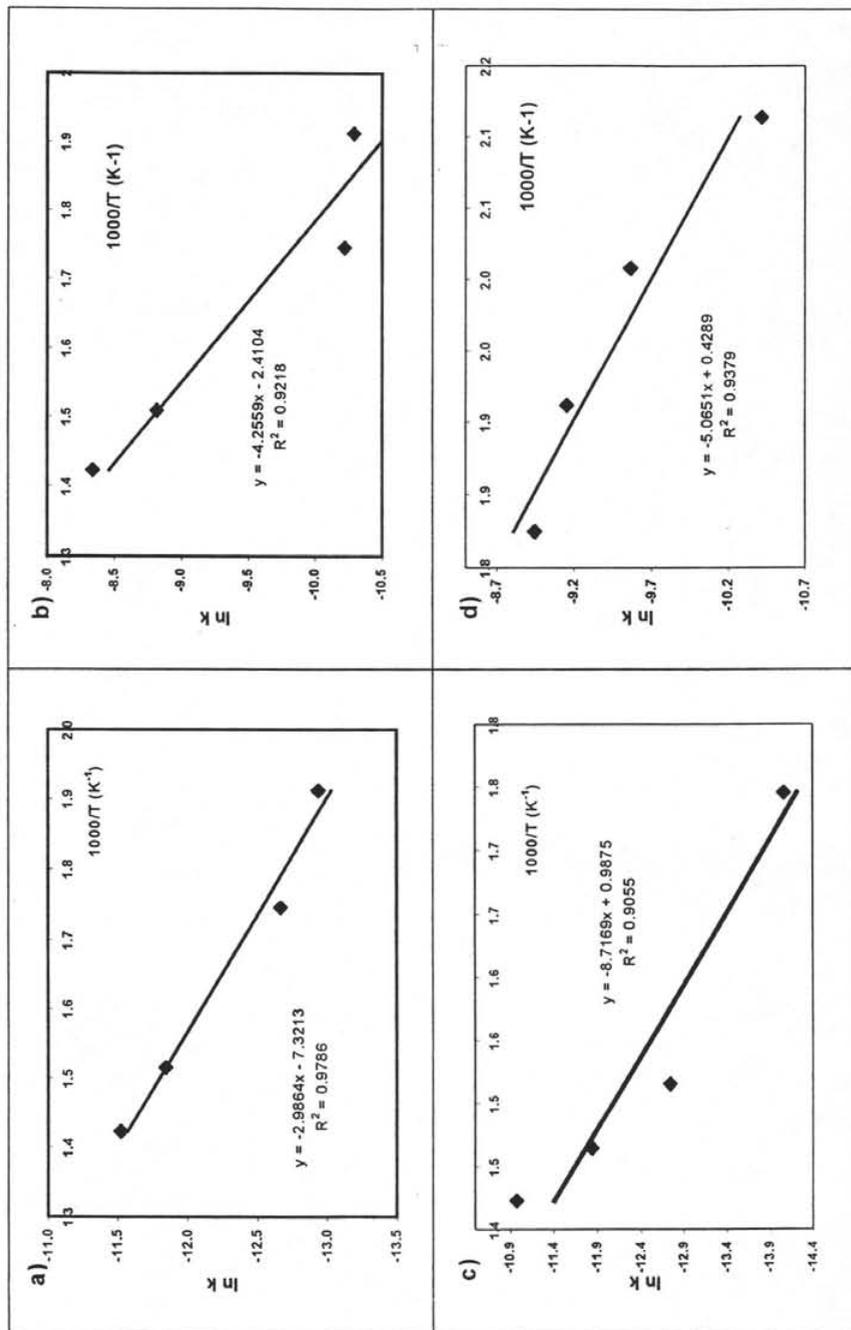


Figura 5-15. Gráficas de la ecuación de Arrhenius linealizada (Ecuación 4-15): a)ASO4P1C550, b)ASO4P30C550, c) γ -alúmina y d)Zeolita Y protónica CBV-720

Tabla 5-8. Energías de activación y factores de frecuencia.

Catalizador	Energía Activación E_a (kJ/mol)	Factor Preexponencial o de frecuencia A
ASO4P1C550	24.82	0.000661
ASO4P30C550	35.36	0.0898
γ -Alúmina	72.45	2.68
Zeolita CBV-720	42.10	1.53

La ASO4P1C550 es el sólido que presenta la menor energía de activación E_a , en otras palabras, el catalizador que disminuye mayormente la barrera energética para la transformación de reactivos a productos. Sin embargo, esto puede resultar contradictorio si se toma en cuenta que su actividad es menor a la de la alúmina ASO4P30C550 y a la de la zeolita; las cuales, presentan un valor mayor de E_a . La razón de que la ASO4P1C550 tenga poca actividad con valores de E_a bajos es que el valor de A es muy pequeño. La combinación de ambos valores propicia un efecto compensatorio que se ve reflejado en la baja actividad catalítica de este sólido. Por otro lado, la ASO4P30C550, que también presenta valores relativamente bajos en la E_a y en el A, exhibe muy buena actividad catalítica. No obstante, el valor de E_a tiene mayor influencia en la rapidez de reacción que el factor A.

Asimismo, los valores de energía de activación indican que tanta influencia tiene la temperatura en la rapidez de reacción. Así, se esperaría que en la γ -alúmina la influencia de la temperatura sea más amplia mientras que en la ASO4P1 la influencia sea menor (Ver **Tabla 5-9**) [1].

La zeolita exhibe un amplio valor en el factor A con respecto a las dos alúminas ASOP4; pero, su valor de E_a es mayor. Por lo que, el efecto combinado de estos dos valores justificaría la gran actividad que presenta este material. En la zeolita, también, hay una fuerte dependencia de la actividad catalítica con respecto a la temperatura de reacción (ver **Tabla 5-9**).

Tabla 5-9. Actividad catalítica con respecto a la variación de la temperatura de la reacción.

Temperatura de Reacción (°C)	X _{CHE} (%) ^a	r _{ep} (10 ⁻⁵ mol/g s) ^b	r _{ip} (10 ⁻³ mol/m ² s) ^b	r _{eg} (10 ⁻⁶ mol/g s) ^c	r _{ig} (10 ⁻³ mol/m ² s) ^c	K _d ' (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	k (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
ASO4P1C500							
250	1.54	1.05	0.61	0.71	0.41	2.25	0.24
300	2.76	1.89	1.09	1.27	0.73	1.46	0.31
390	11.4	7.84	4.53	2.65	1.53	0.70	7.18
430	13.9	9.51	5.50	3.56	2.06	0.80	9.90
ASO4P30C500							
250	16.9	11.6	3.69	12.3	3.87	3.13	3.39
300	21.9	14.9	4.73	12.4	3.93	2.30	3.63
390	72.2	84.8	26.7	40.3	12.7	2.55	14.8
430	77.1	52.7	16.6	35.5	11.2	3.28	23.8

^a Conversión inicial (a los tres minutos de iniciada la reacción).^b Rapidez de reacción puntual e inicial a los 3min de iniciada la reacción- (Ecuación 4-13)^c Rapidez de reacción global, obtenida por medio del valor de la pendiente de la gráfica de X_{CHE} vs. Tiempo

Tabla 5-9 (Continuación). Actividad catalítica con respecto a la variación de la temperatura de la reacción

Temperatura de Reacción (°C)	X _{CHE} (%) ^a	r _{ep} (10 ⁻³ mol/g s) ^b	r _{ip} (10 ⁻³ mol/m ² s) ^b	r _{eg} (10 ⁻³ mol/mol g s) ^c	r _{ig} (10 ⁻³ mol/m ² s) ^c	K _d ' (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	k (10 ⁻⁵ s ⁻¹)
γ-Alúmina							
250	0.44	0.18	0.089	0.21	0.10	3.26	0.085
300	0.55	0.22	0.11	0.19	0.094	2.27	0.078
390	2.34	0.96	0.47	0.71	0.34	1.66	0.29
430	11.5	4.27	2.30	3.85	1.87	2.06	1.71
Zeolita Protónica							
200	12.8	8.79	1.13	11.3	1.45	4.39	2.99
225	27.7	18.9	2.43	23.7	3.04	4.55	7.03
250	40.8	27.9	3.58	31.3	4.01	4.15	10.5
275	60.8	41.6	5.34	36.9	4.74	3.79	16.7

^a Conversión inicial (a los tres minutos de iniciada la reacción).^b Rapidez de reacción puntual e inicial a los 3min de iniciada la reacción.-(Ecuación 4-13)^c Rapidez de reacción global, obtenida por medio del valor de la pendiente de la gráfica de X_{CHE} vs. Tiempo

La **Tabla 5-9** muestra los valores de la conversión inicial (X_{CHE}), la r_{ep} , la r_{eg} , la r_{ip} , la r_{ig} , la constante de desactivación y la constante de rapidez de reacción para cada una de las temperaturas de reacción efectuadas.

5.4.2 Heteropoliácidos soportados.

Actividad catalítica.

En la **Tabla 5-10** se muestran los valores de conversión inicial -a los 3 minutos de iniciada la reacción-, de rapidez de reacción específica, de rapidez de reacción intrínseca y de la constante de rapidez de reacción para los HPAs soportados (30WP/Z y 30WP/Z*), el soporte calcinado a 400°C (ZrO_2) y la zeolita protónica a una temperatura de reacción de 250°C. Se considero, al igual que en la **Tabla 5-5**, un modelo cinético de primer orden al obtener estos valores. La **Figura 15-16** muestra el comportamiento de la conversión con respecto al tiempo de reacción para los sólidos 30WP/Z, 30WP/Z* y el ZrO_2 calcinado a 400°C (Z^*).

Tabla 5-10. Actividad catalítica WP soportado y ZrO_2 calcinada (Tr 250°C).

Catalizador	X_{CHE} (%) ^a	r_{ep} (10^{-5} mol/g s) ^b	r_{ip} (10^{-3} mol/m ² s) ^b	r_{eg} (10^{-5} mol/g s) ^c	r_{ig} (10^{-3} mol/m ² s) ^c	k (10^{-5} s ⁻¹)
30-WP/Z	24.4	10.0	5.52	12.7	7.01	6.13
30-WP/Z*	26.0	10.6	8.03	15.6	11.8	7.46
Z* (ZrO_2)	21.4	8.79	6.65	26.7	20.2	12.3
Zeolita Protónica	40.8	27.9	3.58	31.3	4.01	10.5

^a Conversión a los tres minutos de iniciada la reacción.

^b Rapidez de reacción puntual e inicial a los 3min de iniciada la reacción (Ecuación 4-13).

^c Rapidez de reacción global, obtenida por medio del valor de la pendiente de la gráfica de X_{CHE} vs. Tiempo

Comparando los valores de actividad de los HPAs soportados con los de la zeolita protónica, se observa, que la última presenta una actividad específica (r_{ep} y r_{eg}) del doble que la de los HPAs soportados. Sin embargo, los valores de actividad intrínseca

(r_{ip} y r_{ig}) de los HPAs soportados, debido a su menor área superficial, superan significativamente a los de la zeolita. La gran actividad catalítica de estos materiales puede ser atribuida a la gran fuerza ácida y la acidez que presentan [11, 42].

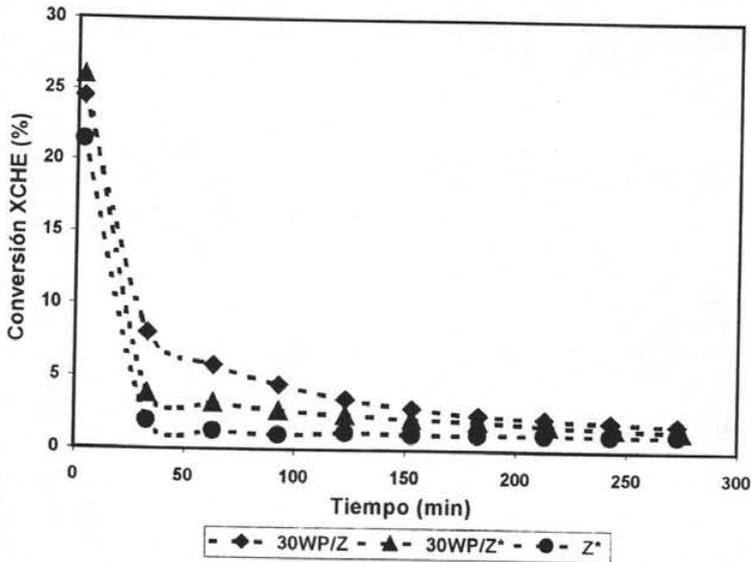


Figura 15-16. Graficas de conversión con respecto al tiempo de reacción para los HPAs soportados y el ZrO_2 a una T_r de $250^\circ C$.

Con respecto a la conversión y las actividades globales (r_{eg} y r_{ig}), en el caso de los HPAs soportados, se observa que el 30WP/Z* es ligeramente más activo que el 30WP/Z: Esta mayor actividad podría explicarse por el hecho de que el 30WP/Z* posee tanto sitios ácidos fuertes de tipo Brønsted como de tipo Lewis; obteniéndose así, un efecto combinado.

El Z^* exhibe una gran actividad catalítica global. Pero esta actividad se ve disminuida en los HPAs soportados resultantes (30WP/Z y 30WP/Z*). La gran actividad global presentada por el Z^* se debe a sus sitios básicos y/o a un efecto combinado

tanto de sus sitios ácidos como básicos. Esta suposición se puede confirmar por el hecho de que este material presenta dismutación de CHE (ver **Tabla-12** y **Figura 5-19**).

Desactivación (k'_d).

En la **Tabla 5-11** se presentan los valores de la constante de desactivación (k'_d) para el 30WP/Z, el 30WP/Z*, el Z* y la zeolita. Los HPAs soportados muestran valores de k'_d ligeramente mayores a los de la zeolita. El valor del 30WP/Z es muy similar al que exhibe la zeolita.

Tabla 5-11. Constantes de desactivación de los HPAs soportados y la zeolita.

Catalizador	K'_d (10^{-4} s^{-1})
30-WP/Z	4.61
30-WP/Z*	6.60
Z* (ZrO ₂)	14.6
Zeolita Protónica	4.15

El Z* es el sólido que se desactiva más rápidamente -aproximadamente tres veces más rápido que los otros sólidos- y, por lo tanto, presenta muy baja estabilidad. Este envenenamiento por coque se ve reflejado por la gran selectividad inicial que hay hacia los productos diméricos (ver **Tabla 5-12**) Lo cual significaría que los sitios activos hacia la dismutación de CHE, por la gran actividad que presentan, se envenenan más fácilmente. Por lo que, la incorporación del WP en el ZrO₂ le da estabilidad y mayor resistencia a la desactivación por coque a los HPAs soportados.

Selectividad.

La **Tabla 5-12** presenta los valores de la selectividad inicial –a los 3 minutos de iniciada la reacción– de los productos en la conversión de CHE para el 30WP/Z, el 30WP/Z* y la zeolita protónica comerciales para una temperatura de reacción de 250°C.

Tabla 5-12. Selectividad Inicial^b de los HPAs soportados, ZrO₂ calcinada y zeolita (Tr 250°C)

Catalizador	X _{CHE} (%)	Ligeros (C ^b)	MCPEs	MCPA	CHA	C ₆ H ₆	Otros Pro's	DIM
30-WP/Z	24.4	0.45	73.0	17.3	0	0.10	3.34	5.77
30-WP/Z*	26.0	^a	80.8	1.22	0	3.59	3.31	10.9
Z* (ZrO ₂)	21.4	^a	2.29	^a	6.67	30.5	0.65	59.7
Zeolita Protónica	40.8	0.58	50.3	34.5	8.26	0.26	2.70	3.38

^a Trazas

^b A los 3 minutos de iniciada la reacción.

El 30WP/Z y 30WP/Z* presentan mayor selectividad inicial hacia la ISO esquelética, siendo muy similar en ambos sólidos. Además, en los dos, la formación de DIM es significativa; lo cual, puede ser asociado con la fuerte desactivación que presentan.

Al comparar los resultados de estos dos sólidos con los del soporte puro (Z*) se aprecian cambios significativos. Por ejemplo, el Z* manifiesta poca actividad hacia la ISO esquelética. Sus principales productos son los diméricos, el benceno y el CHA (dismutación de CHE).

En las Figuras 5-17, 5-18 y 5-19 se muestra el comportamiento, con respecto al tiempo de reacción, de la conversión y de la selectividad hacia los diferentes productos a una T_r de 250 °C para el 30WP/Z, el 30WP/Z* y el Z*, respectivamente.

El comportamiento de las selectividades en el 30WP/Z y el 30WP/Z* son muy similares entre sí; no obstante, se aprecian algunas diferencias entre ellos (Figuras 5-17 y 5-18). En ambos sólidos, por ejemplo, la reacción que predominan es la ISO de CHE; siendo mayor en el 30WP/Z. Asimismo, como se puede apreciar las Figuras 5-17 y 5-18, la selectividad hacia los MCPEs disminuye con respecto al tiempo de reacción. Este

comportamiento es inverso al que manifiestan las alúminas ASO4P, la γ -alúmina y la zeolita; en donde, aumenta con respecto el tiempo de reacción. Una posible explicación de este comportamiento, es que, los sitios ácidos fuertes se van desactivando paulatinamente y/o .

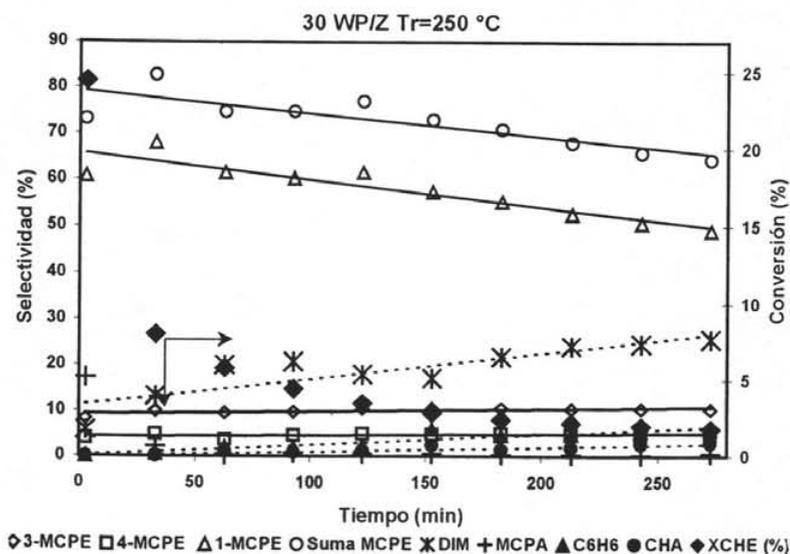


Figura 5-17. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para el 30WP/Z.

También, en ambos catalizadores, al contrario de la selectividad hacia los MCPEs, el rendimiento de DIM aumenta con respecto al tiempo de reacción. Esta gran formación de DIM puede ser atribuida a la gran fuerza ácida que manifiestan estos sólidos y/o la influencia de los sitios básicos fuertes del soporte; en donde, los DIM tienen una importante selectividad (Ver Figura 5-19).

Un resultado interesante es la formación de MCPA en el 30WP/Z; por lo que, este sólido presenta actividad hacia las reacciones de TH. Sin embargo, y al igual que en la zeolita, esta selectividad decae rápidamente siendo prácticamente nula a partir de los 30

minutos de iniciada la reacción. Una posible explicación es que en este sólido existen sitios ácidos cercanos; ya que, estas reacciones son bimoleculares [62-67, 75-80, 82, 83]. Por el contrario, en este sólido, se presenta muy poca selectividad hacia la dimutación del CHE. Esto, probablemente se deba, al poco efecto que tienen los sitios básicos (OH⁻) de la zirconia no calcinada para llevar a cabo esta reacción; los cuales, han reaccionado con los H⁺ del WP puro.

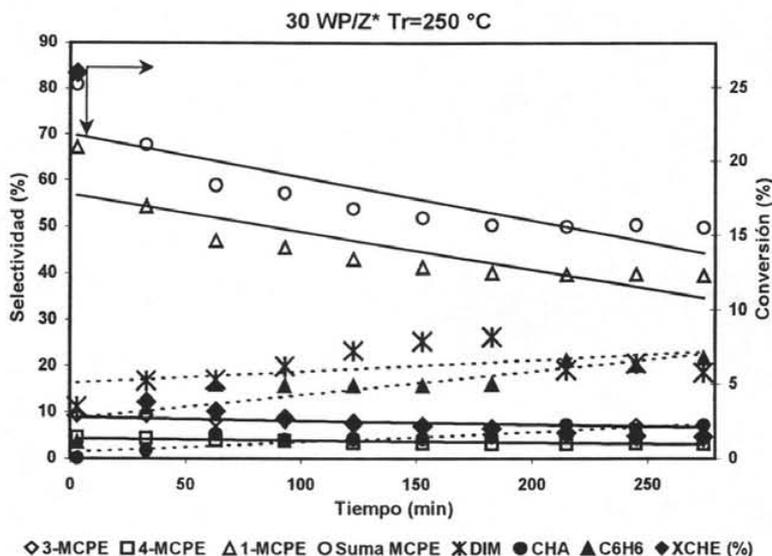


Figura 5-18. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para el HPAs 30WP/Z*.

En el 30WP/Z* se presenta un cambio en la selectividad del C₆H₆ con respecto al 30WP/Z. La selectividad del benceno es muy alta para suponerlo como únicamente producto de la dismutación de CHE. Este resultado sugiere que se lleva a cabo la deshidrogenación de CHE (Figura 3-15). Este comportamiento se puede vincular a la formación de sitios activos para la deshidrogenación en la superficie del 30WP/Z*. Ya que como se explicó anteriormente, este sólido sufre modificaciones estructurales como la formación de la fase tetragonal en la ZrO₂ y el rompimiento de la estructura tipo Keggin

con la consecuente formación del WO_3 . Sin embargo, la temperatura de calcinación no es tan alta para que la formación de WO_3 sea muy significativa [97].

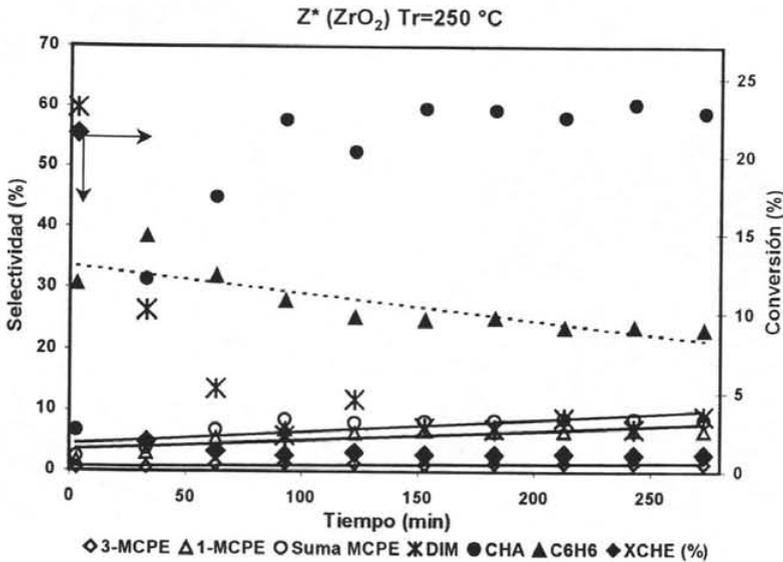


Figura 5-19. Grafica de conversión-selectividad contra tiempo de reacción para el ZrO_2 calcinado a $400^\circ C$.

El ZrO_2 , que también es un sólido con propiedades bifuncionales ácido-base [9, 11], presenta un comportamiento en la selectividad muy similar al de la γ -alúmina (Ver Figura 5-13). La Figura 5-19 muestra el comportamiento de la selectividad en la zirconia. En esta gráfica se puede ver que la reacción que predomina es la dismutación de CHE y en menor medida la reacción de ISO esqueletal (10 %). Sin embargo, la dismutación de CHE permanece a lo largo de la reacción lo que no ocurre en la γ -alúmina.

La incorporación del WP puro en ZrO_2 , tiene como resultado la modificación completa de las propiedades catalíticas de este sólido. Sobre todo, el WP contribuye con la generación de sitios ácidos fuertes, tanto de tipo Lewis como de tipo Brønsted, que son

activos hacia las reacciones de ISO esqueletal, principalmente y hacia las reacciones de TH en menor grado. De esta manera, la selectividad hacia los productos DIM y hacia la dismutación de CHE se ven disminuidas en los sólidos resultantes (30WP/Z y 30WP/Z*); con lo cual, se estaría contribuyendo en gran medida con la estabilidad y la resistencia al envenenamiento por coque; pero, con la consecuente disminución de la actividad catalítica.

6. CONCLUSIONES.

Las alúminas sintetizadas por el método sol-gel y envejecidas a 10, a 20 y a 30 días mostraron un área específica superficial mayor que la de la γ -alúmina comercial. Las cuatro alúminas ASO4P fueron sólidos mesoporosos.

Al impregnar el WP en el ZrO_2 calcinado (Z^*) el área específica superficial del 30WP/ Z^* permaneció igual a la del soporte. En el caso del 30WP/Z el área específica superficial fue mayor a la del ZrO_2 .

Por medio de la DRX se identificó que la fase cristalina en las cuatro alúminas ASO4P fue la γ - Al_2O_3 . Esta fase comenzó a definirse, más claramente, a partir de los 10 días envejecimiento.

Aunque la cantidad de WP puro impregnado en el ZrO_2 es del 30% en peso, en los DRX del 30WP/Z y del 30WP/ Z^* , no se observaron picos característicos de la estructura tipo Keggin del WP. Esto se puede deber a que las partículas del WP son muy pequeñas y/o tienen una alta dispersión en la superficie del soporte. En el 30WP/Z los cristales fueron más amorfos que en el 30WP/ Z^* . En ambos sólidos la fase tetragonal del soporte fue estabilizada por el WP puro; lo que, no ocurrió con la fase monoclinica.

Las alúminas ASO4P exhibieron tanto sitios ácidos de tipo Brønsted como de tipo Lewis. Sin embargo, la cantidad de sitios ácidos de tipo Brønsted fue pequeña en comparación con la de los sitios ácidos de tipo Lewis. Además, la fuerza de los sitios ácidos de tipo Brønsted fue débil.

La muestra que manifestó la mayor concentración de sitios ácidos de tipo Brønsted y de tipo Lewis, a una temperatura de desorción de Py de $100^\circ C$, es la ASO4P20C550. No obstante, la muestra envejecida a 30 días presentó la mayor cantidad de sitios ácidos fuertes (en la desorción de Py a $400^\circ C$). Estos sitios ácidos fueron de tipo Lewis.

La γ -alúmina comercial únicamente presentó sitios ácidos de tipo Lewis. La concentración de los sitios ácidos fuertes (en la desorción de Py a 400°C), en esta alúmina, fue menor a las de las muestras envejecidas a 10, a 20 y a 30 días.

La acidez en el 30WP/Z fue principalmente de tipo Lewis. Este tipo de acidez se vinculó con la reacción que existe entre los protones ácidos del WP con los grupos OH⁻ del soporte. Esto no ocurre el 30WP/Z*, en donde coexisten tanto sitios ácidos de tipo Lewis como de tipo Brønsted, debido a que soporte fue deshidroxilado previamente (calcinado).

La zeolita protónica fue el sólido con la mejor actividad catalítica en comparación con las alúminas ASO4P y la γ -alúmina. No obstante, la muestra ASO4P30C550 tuvo valores de rapidez intrínseca muy similares a los de la zeolita. Las alúminas ASO4P manifestaron una gran actividad catalítica con respecto a la de la γ -alúmina comercial. Se observó una correlación directa entre la actividad catalítica de las alúminas ASO4P con la concentración de los sitios ácidos fuertes, obtenida en la desorción de Py a 400°C. Ambos parámetros, concentración de sitios ácidos fuertes y actividad catalítica, a su vez pueden ser relacionados con el tiempo de envejecimiento. Las alúminas ASO4P exhibieron mejor estabilidad al envenenamiento por coque que la zeolita protónica y la γ -alúmina comercial.

La selectividad en las alúminas ASOP4 fue principalmente hacia los productos de ISO esqueletal (MCPEs); lo que indicó, que estas alúminas deben de contener sitios ácido fuertes. La fuerza relativa de estos sitios ácidos se vinculó con la selectividad hacia el 1-MCPE por medio del relación $\sigma_{1,3}$. La zeolita protónica presentó selectividad hacia la ISO esqueletal. y hacia la TH (rendimiento hacia MCPA); la cual, fue atribuida a la concentración de sitios ácidos apareados o vecinos. La γ -alúmina comercial tuvo selectividad hacia la ISO esqueletal y hacia la dismutación de CHE (formación de CHA y C₆H₆). Este tipo de reacción se relacionó con la posible formación de carbaniones creados a partir de los sitios básicos existente en la alúmina. Al no existir selectividad

hacia la dismutación de CHE en las alúminas ASO4P se supuso que estas alúminas no contienen sitios básicos. Es posible que la eliminación de los sitios básicos se deba a que estos reaccionan con los grupos sulfato para formar sitios con características ácidas.

Con respecto a las alúminas sintetizadas por el método sol-gel, en general, se puede concluir que el tiempo de envejecimiento actuó como un factor de control en las propiedades texturales, cristalinas, ácidas y catalíticas.

La alúmina ASO4P1C550 y la ASO4P30C550 presentaron energías de activación menores que la zeolita protónica y que la γ -alúmina. Sin embargo, los valores del factor preexponencial en las dos primeras alúminas fueron muy pequeños; por este motivo, no mostraron mayor actividad catalítica.

La zeolita protónica manifestó mayor actividad catalítica específica que los HPAs soportados (30WP/Z y 30WP/Z*); pero, menor actividad específica. El 30WP/Z fue ligeramente más activo que el 30WP/Z*. Ambos sólidos fueron menos estables a la desactivación por coque que la zeolita protónica. Sin embargo, el ZrO_2 presentó gran desactivación; por lo que, la incorporación de WP puro dio mayor resistencia a la desactivación por coque.

La selectividad hacia la ISO esquelética predominó en los HPAs soportados y la selectividad hacia la dismutación de CHE en el ZrO_2 . Por lo que, la selectividad hacia la dismutación de CHE se vio disminuida al impregnar el WP en el ZrO_2 . El 30WP/Z exhibió rendimientos hacia el MCPA (TH) y el 30WP/Z* hacia la deshidrogenación del CHE.

A lo largo de este trabajo se observó que la conversión de CHE, como reacción modelo (test), es muy amplia; debido a los diferentes tipos de reacciones que son posibles: reacciones de ISO, de TH, de oligomerización, de desintegración, de

deshidrogenación, de dismutación y de formación de coque. Esta característica hace de la conversión de CHE sea una técnica muy versátil en la evaluación, no sólo de catalizadores con propiedades ácidas, sino también, de catalizadores con propiedades básicas y ácido-básicas (bifuncionales).

7. Bibliografía.

-
- [1] Levespiel, O. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed. Reverté S.A., México, 1995.
- [2] Smith, J. M. *Ingeniería de la cinética química*. CECSA, México, 1980.
- [3] J. Blanco, R. Linarte. *Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales*. México, 1976, Trillas
- [4] J. Miquel, M. Hernández Luna, J. L. Herce Vigil. *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. México, 1983, UNAM.
- [5] Aguilar Ríos, G. *Fundamentos de catálisis heterogénea*. Serie IMP No. 21, México, 1988.
- [6] Sergio Fuentes y Gabriela Díaz. *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?* Colección "La ciencia desde México", Num. . SEP-FCE-CONACY, México, 1999.
- [7] Sadeghbeigt, R. *Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities*. Gulf Publishing Company, Houston, 2000.
- [8] P. Bosch e I. Schifter. *La zeolita. Una piedra que hierve*. Colección La ciencia desde México, Num. 55. SEP-FCE-CONACY, México, 1989.
- [9] K. Tanabe y W. Hölderich. *Appl. Catal A*, 181 (1999) 399-434.
- [10] J. E. Germain. *Conversión catalítica de hidrocarburos*. Trillas, 1980, México.
- [11] K. Tanabe. *Solid Acids and Bases*. Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [12] L. P. Hammett, y A. J. Duyrup. *J. Am. Soc. Chem.* 54 (1932) 2721.
- [13] A. Zecchina, C. Lamberti y S. Bordiga. *General concepts*. *Catal. Today*, 41 (1998) 169-177.
- [14] J. Sánchez-Valente, X. Bokhimi y J. A. Toledo. *Appl. Catal. A*, 264 (2004) 175-181

-
- [15] S. J. Falcón Perez. Síntesis y caracterización de alúminas y alúminas modificadas por medio del método Sol-Gel. Tesis, Instituto Tecnológico de Pachuca, 2002.
- [16] W. N. Martens, R. L. Frost, J. Bartlett y J. T. Klopogge. *Thermochimica Acta*, 374, (2001) 31-43.
- [17] J. Trawczynski. *Appl. Catal. A*, 144 (1996) 195-203
- [18] J. M. Campelo, A. García, D. Luna y J. M. Marinas. *J. Catal.* 111, (1988) 106-119.
- [19] J. Trawczynski. *Ing. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 241-244.
- [20] H. Knözinger, y P. Ratnasamy. *Catal Rev.-Sci. Eng.* 17, (1978) 31
- [21] M. L. Hair. *Infrared Spectroscopy in surface chemistry*. M. Dekker, 1967, New York.
- [22] H. Pines y W. O. Haag. *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2471-2483.
- [23] E. P. Parry. *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
- [24] J. B. Peri. *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 231-239.
- [25] A. N. Webb. *Ind. and Eng. Chem.* 49, (1957) 261-263.
- [26] J. M. Campelo, A. García, D. Luna y J. M. Marinas. *J. Catal.* 102, (1986) 299-308.
- [27] K. Tanabe, M. Itoh, K. Morishigue y H. Hattori. *Preparation of Catalysts*. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [28] M. Hino y K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1979) 1148.
- [29] M. Hino y K. Arata, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1980) 851.

- [30] K. Tanabe, A. Kayo y T. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Commun.*, (1981) 602.
- [31] M Bensitel, O. Saur, J.-C. Lavalley y B. A. Morrow, *Mater. Chem. Phys.*, 19 (1988) 147.
- [32] J. C. Yori, J. C. Luy y J. M. Parera, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 103.
- [33] C. Morterra, G. Cerrato, C. Emanuel y V. Bolis, *J. Catal.* 142 (1993) 349.
- [34] A. Corma, V. Fomes, M. I. Juan-Rajadell y J. M. López. *Appl. Catal. A: General*, 116 (1994) 151.
- [35] F. Hernández-Beltrán, M L. Gúzman-Castillo, E. López-Salinas, J. J. Fripiat, J. Sánchez-Valente, A. Rodríguez-Hernández y J. Navarrete-Bolaños. *J. Catal.*, 220 (2003) 317.
- [36] K. Arata y M. Hino, *Appl. Catal.*, 59 (1990)197.
- [37] Chuin-tih Yeh, Tien-syh Yang y Tsong-huei Chang. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 123 (1997) 163.
- [38] O. Saur, M. Bensitel, A. B. Mohammed Saad, J. C. Lavalley, C. P. Tripp y B. A. Morrow. *J. Catal.*, 99 (1986) 104.
- [39] W. Pryzstajko, R Fiedorow, I. G. Dalla Lana. *Appl. Catal.*, 15 (1985) 265.
- [40] Chuin-tih Yeh, Tien-syh Yang y Tsong-huei Chang. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 115 (1997) 339.
- [41] E. H. Rueda y M. Luján-Ferreira. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 178 (2002) 147.
- [42] Y. Inzumi, K Urabe y M. Onaka. *Zeolites, Clay and heteropoly acid in organic reactions*. Kodansha, Tokio-VCH Publishers, N.Y, 1992.

-
- [43] M. Misono, N. Mizuko, Y., Konishi, K. Katamura, A. Kasai, K. Sakata, T. Okahura y Y. Yoneda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, (1982), 400.
- [44] M. Furata, K. Sakata, M. Misono y Y. Yoneda, *Chem Lett.*, (1979) 31.
- [45] M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 29 (1987) 269; 30 (1988) 339.
- [46] G. A Tsigdinos y C. J. Hallada, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 437.
- [47] D. P. Smith y M. T. Pope. *Inorg. Chem.* 12 (1973) 331.
- [48] G. A Tsigdinos, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 13 (1974) 267
- [49] M. Misono. *Materials Chem. Phys.* 17 (1987) 103
- [50] Barzca, M. T. Pope, *J. Phys. Chem.*, 79 (1975) 92
- [51] Y. Izumi, K. Matsuo, K Urabe, *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 299
- [52] Y. Izumi, R. Hasabe, y K. Urabe. *J. Catal.*, 84 (1983) 402.
- [53] T. Baba, J. Sakai, H. Watnabe, Y. Ono. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55 (1982) 2555.
- [54] K. Nowinska, R. Fiedorow y J. Adamiec. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 87 (1991) 749-753.
- [55] S. Damyanova y J. L. G. Fierro. *Appl. Catal.*, 144 (1996) 59.
- [56] Y. Izumi y K. Urabe. *Chem. Lett.* (1981) 663.
- [57] M. A. Schwegler, H. van Bekkum y N. A. De Munck. *Appl. Catal.*, 74 (1991) 191.
- [58] T. Baba, y Y. Ono. *Appl. Catal.* 22 (1986) 321.

- [59] J. G. Espinosa García. *Implementación de un procedimiento de deshidratación de 4-metil, 2-pentanol como reacción modelo para catalizadores sólidos ácidos*. Tesis, UNAM, 2002.
- [60] W. Chu, X. Yang, X. Ye, y Y. Wu. *Appl. Catal.*, 145 (1996) 125.
- [61] B. C. Gates, J. R. Katzer, y G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic*, McGraw-Hill, New York, 1979
- [62] D. Barthomeuf. *Am. Chem. Soc.*, 83, (1979), 249-256.
- [63] J. Scherzer. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 31 (1989) 215-354.
- [64] J. Scherzer. *Appl. Catal.*, 75 (1991) 1-32.
- [65] U. Sedran y G. de la Puente. *Chem Eng. Sci.* 55, (2000), 759-756
- [66] U. Sedran, G. de la Puente, E. F. Souza-Aguiar y A F. Costa. *Appl. Catal. A: General*, 242 (2003) 381-391.
- [67] U. Sedran, G. de la Puente, E. F. Souza-Aguiar, F. M. Zanon Zotin y V. L. D. Camorim. *Appl. Catal. A: General*. 197, (2000), 41-46.
- [68] J. M. Campelo, A. Blanco, A. García, D. Luna, J. M Marinas y M. S. Moreno. *Appl. Catal.*, 53 (1989) 135-156.
- [69] J. M. Campelo, F. M. Bautista, A. García, D. Luna, J. M Marinas, A. A. Romero, G. Colon, J. A. Navio y M. Macías. *J. Catal.* 179, (1998), 483-494.
- [70] J. M. Campelo, F. M. Bautista, A. García, D. Luna, J. M Marinas, A. A. Romero. *Appl. Catal. A: General*, 104, (1993), 109-135.
- [71] J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M Marinas. *J. Catal.* 102, (1986) 447-451.

- [72] C. Wesdemiotis, R. Wolfschutz and H. Schwarz. *Tetrahedron*, 36 (1980) 275.
- [73] A. Maquestiau, et al. *Nouv. J. Chim.*, 3 (1979) 517.
- [74] M. Attina, Fulvio Cacace y Pierluigi Giacomello. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 991.
- [75] B. Mercier des Rochettes, C. Marcilly, C. Gueguen y J. Bousquet. *Appl. Catal.*, 58, (1990), 35-52.
- [76] W. Suarez, W-C Cheng, K. Rajagopalan y A. W. Peters. *Chem. Eng. Sci.*, 45 (8), (1990), 2581-2588.
- [77] W-C Cheng y K. Rajagopalan. *J. Catal.*, 119, (1989) 354-358.
- [78] E. Jaquinot, A. Mendes, F Raatz, C. Marcilly, F. R. Ribeiro y J. Caeiro. *Appl. Catal.* 60 (1990) 101-117
- [79] L.A. Pine, P.J. Maher y W. A. Wachter. *J. Catal.* 85, (1984) 466-476
- [80] J. Dwyer, K. Karim y A. F. Ojo. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, (1991), 783-786.
- [81] W. Kania y K. Jurczyk. *Appl. Catal.* 34 (1987) 1-12.
- [82] U. A. Sedran. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 36, (1994), 405-431.
- [83] A. Corma, F. Mocholi, V. Orchilles, G. S. Koerner y R. J. Madon. *Appl. Catal.* 67 (1991) 307-324.
- [84] P Magnoux, A. Gallet y M. Guisnet. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 5, (1987), 810-814.
- [85] S. Ordóñez. *Catal. Lett.* 96 (2004) 169-175.

-
- [86] B. C. Gates, J. R. Katzer, y G. C. A. Schuit, *Chemistry of Catalytic*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [87] D. W. Bassett y H. W. Habgood. *J. Phys. Chem.*, 64 (1960)769
- [88] W. Zuo y R. D. González. *J. Catal.* 152 (1995) 291.
- [89] R. D. González, T. López y R. Gómez. *Catal. Today*, 35 (1997), 293-317.
- [90] L. L. Hench y J. K. West. *Chem. Rev.*, 90 (1990) 33-72
- [91] B. E. Yoldas. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1 (1993) 65-77.
- [92] S. Sakka. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 1463-1466.
- [93] S. Brunauer, P. H. Emmet y E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
- [94] S. Brunauer, L. S. Demming W. E. Demming y E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1743.
- [95] D. A. Skoog y J. J. Leary. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, México, 2000 (4a. Ed).
- [96] Perry. *Chemical Engineering Handbook*. 7ma. Ed., McGraw Hill, New York, 2001.
- [97] E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortez, I. Schiffer, E Torres-García, J. Navarrete, A. Gutiérrez-Carrillo, T. López, P. P. Lottici y D. Bernasi. *Appl. Catal.* 193 (2000) 215-225.
- [98] E. López-Salinas, J. G. Hernández-Cortez, M. A. Cortés-Jacomé, J. Navarrete, M. A. Llanos, A. Vázquez, H. Armendáriz, T. López. *Appl. Catal A: General*. 175 (1998) 49.
- [99] R. Gómez, T. López, J. A. Wang, X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 299-303.