

00521
77

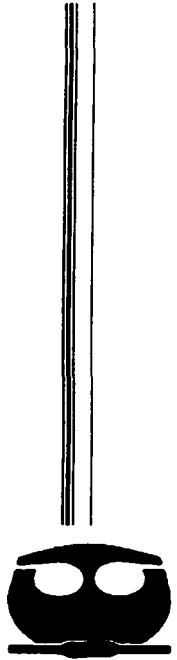


**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ÁCIDOS DE LEWIS SOPORTADOS: SÍNTESIS,
CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD EN LA
OLIGOMERIZACIÓN DE PROPILENO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
FEDERICO LEYVA SÁNCHEZ



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

2003

MÉXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

PAGINACION

DISCONTINUA



Jurado asignado:

Presidente: Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Vocal: Rafael Herrera Najera.

Secretario: María Cristina Torres Lomeli.

1er. Suplente: Ma. de los Ángeles Vargas Hernández.


2do. Suplente: Juvenal Flores de la Rosa.

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio 223, conjunto E, Departamento de Ingeniería Química,

Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema:



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Sustentante:



Federico Leyva Sánchez

*Dedico esta tesis a mi madre.
Por todo el esfuerzo que a realizado por sus hijos
y el cariño que nos da.
Gracias*

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

NOMBRE: LEYVA SANCHEZ

FEDERICO

FECHA: 13/03/2003

FIRMA: [Firma]

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mi madre..

*No hay palabras para agradecer
todo lo que haces por mí,
solo quiero que sepas
que siempre estaré orgulloso de ser tu hijo.*

Índice

Introducción	1
Objetivos	3
Parte I. Antecedentes	
Capítulo 1. Catalizadores Sólidos Ácidos	
1.1.0. Aspectos Generales	5
1.2.0. Química de la Reacción de Oligomerización	5
1.3.0. Clasificación de sólidos	7
1.3.1.0. Propiedades Ácidas de los Sólidos	9
1.3.1.1. Acidez de un Sólido	9
1.3.1.2. Sitios Brønsted y Lewis en Sólidos Ácidos	10
1.3.1.3. Fuerza Ácida de un Sólido	11
1.3.1.3.1. Determinación por Indicadores Hammett	11
1.3.1.3.2. Determinación por Desorción por Temperatura Programada	12
1.4.0. Preparación de Catalizadores Sólidos Ácidos	13
Capítulo 2. Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos	
2.1.0. Técnicas de Caracterización de Sólidos	18
2.2.0. Técnicas Espectroscópicas	21
2.2.1. Espectroscopía Infrarroja	21
2.2.2. Espectroscopía de Rayos X	22
2.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva	24
2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido	25
2.3.0. Técnicas Físicas y Químicas	26
2.3.1.0. Técnicas Físicas	28
2.3.1.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	28
2.3.1.1.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con Múltiples Puntos	28
2.3.1.1.2. Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con un Solo Punto	30
2.3.1.1.3. Comparación de los Métodos BET de Múltiples Puntos y un Solo Punto	31
2.3.2.0. Porosidad por Adsorción de Gas	32
2.3.2.1. Método BJH	33
2.3.2.2. Método DFT	36
2.4.0. Técnicas Químicas	37
2.4.1. Quimisorción	37
2.4.1.1. Método de Extrapolación a P=0	40
2.4.2. Desorción por Temperatura Programada	41
2.4.2.1. Bases Teóricas para la Interpretación del Modelo de TPD	41

Parte II. Experimentación

Capítulo 3. Síntesis de Catalizadores Sólidos Ácidos y Pruebas de Reactividad

3.1.0. Síntesis	52
3.1.1. Descripción del Equipo	52
3.1.2. Procedimiento para la Preparación de Catalizadores	53
3.2.0. Caracterización de catalizadores	55
3.2.1. Caracterización por adsorción Física	55
3.2.1.1. Análisis de las Propiedades Texturales	55
3.2.3. Caracterización por adsorción Química	58
3.2.3.1. Análisis de Densidad de Sitios Ácidos	58
3.2.3.2. Análisis de la Fuerza Ácida	61
3.3.0. Sistema de Reacción	62
3.3.1. Condiciones de Operación	64
3.4.0. Método Analítico para la Determinación Cualitativa y Cuantitativa de Reactivos y productos	65
3.4.1. Análisis Cualitativo	65
3.4.2. Análisis Cuantitativo	66

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1.1. Pruebas de Reactividad y Caracterización de los Catalizadores	69
4.1.2. Conversión de Propileno Sobre el Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$	70
4.1.3. Selectividad del catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$	72
4.1.4. Espectroscopia Infrarroja	76
4.1.5. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	78
4.1.6. Espectroscopia de Rayos X	79
4.1.7. Análisis Elemental EDS	81
4.1.8. Fisisorción	82
4.1.9. Quimisorción	84
4.1.10. Fuerza Ácida	85

Capítulo 5. Conclusiones

5.0 Conclusiones	87
------------------	----

Bibliografía	I
--------------	---

Apéndice A. Espectros de Infrarrojo	V
-------------------------------------	---

Apéndice B. Análisis de Espectroscopia de Energía Dispersiva	IX
--	----

Apéndice C. Cálculos	X
----------------------	---

Introducción

La transformación de oleofinas primarias (tales como etileno, propileno, isobutileno,...etc.) en oligómeros, tiene significativa importancia, puesto que se producen hidrocarburos de mayor peso molecular sin la presencia de compuestos contaminantes tales como mercaptanos, sulfuros o nitrogenados, presentes en las corrientes de refinería. Estos compuestos oligoméricos pueden contribuir al mejoramiento del octanaje en las gasolinas o del índice de cetanos en los Diesel, también puede convertirse en una fuente de α -oleofinas utilizadas en el mercado petroquímico y de polímeros.

Debido al difícil manejo de los catalizadores de los sistemas homogéneos, por que estos corroen los equipos y son tóxicos; el costo para separar los productos es alto, aunado a lo oneroso que resulta el automatizar los procesos para que sean más seguros. A partir de los años 70's a la fecha el área de la catálisis se ha abocado al estudio de la catálisis ácida heterogénea, sólido-gas. Por lo anterior un caso muy estudiado es la catálisis con sólidos ácidos, donde se buscan sólidos con propiedades similares a la de los ácidos minerales tales como, el clorhídrico, sulfúrico ó el fluorhídrico, que fueron utilizados en procesos de la industria petroquímica, como la isomerización y oligomerización, para sintetizar gasolinas de alto octanaje entre otros procesos que ahora se llevan a cabo en presencia de catalizadores sólidos ácidos.

La heterogenización de procesos a partir de catalizadores inorgánicos que son utilizados en reacciones orgánicas son un importante objetivo de la tecnología de bajo o nulo impacto ambiental. El cloruro de aluminio es uno de los reactivos inorgánicos más ampliamente utilizados como catalizador en química orgánica, pero tiene muchas desventajas: como su naturaleza corrosiva, dificultades en su separación y recuperación, y los grandes volúmenes de efluentes ambientalmente peligrosos asociados con su uso, de aquí el principal objetivo de la heterogenización de los procesos. Se han hecho varios intentos para lograr esta meta, pero con logros limitados especialmente para aplicaciones en fase líquida.

La inmovilización de cloruro de aluminio sobre soportes inorgánicos se ha logrado en fase gas y usando solventes clorados, pero las aplicaciones exitosas de los reactivos soportados resultantes están ampliamente limitados para reacciones en fase gas, incluyendo isomerizaciones de alcanos y reacciones de cracking. ⁽¹⁾

De las reacciones de oligomerización con olefinas la que ha recibido más atención en la literatura es la dimerización de propileno. Desafortunadamente una gran cantidad de trabajos reportados se han llevado a cabo utilizando condiciones extremas de reacción y da la impresión de que la reacción es lenta y que el sistema es generalmente inestable, además de que dicha reacción es compleja, ya que depende, tanto de la fuerza como de la densidad de sitios ácidos de los catalizadores empleados. ⁽²⁾ De aquí el interés por obtener un catalizador con buenas características para llevar a cabo esta reacción buscando en todos los casos conversión y selectividad máximas, en condiciones de operación más favorables.

Objetivo.

Para el presente trabajo se trazó el siguiente objetivo:

- Inmovilizar ácidos de Lewis (AlCl_3 , SbF_5 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, CuCl_2) sobre soportes que sean o no catalizadores por naturaleza (Al_2O_3 , SiO_2 , Carbón). Se busca que estos catalizadores tengan una alta selectividad y una buena conversión, hacia los productos deseados, así como una larga vida útil. Por lo que, de los catalizadores que presenten actividad, se buscará aquel que cumpla mejor con estas características. En este trabajo se tiene un interés particular en la producción del 4-Metil-1-Penteno, que es un importante monómero en la industria de los plásticos termoestables, ya que el producto de su polimerización presenta buenas propiedades, dieléctricas, de aislamiento térmico, dureza, etc. por lo que resulta económicamente atractiva su producción. Para los catalizadores sólidos ácidos seleccionados se realizarán las siguientes pruebas de caracterización: fuerza ácida, concentración de sitios ácidos, su composición, propiedades texturales, y otras que se consideren necesarias. Además de relacionar estas propiedades con su actividad catalítica, para conocer estas propiedades se emplearán diferentes técnicas analíticas (espectroscópicas, físicas, químicas y fisicoquímicas).

PARTE I
ANTECEDENTES

Parte I. Antecedentes

Capítulo 1

Catalizadores Sólidos Ácidos

1.1.0. Aspectos Generales

En términos generales, un sólido ácido puede entenderse como un sólido sobre el que una base es químicamente adsorbida. Más estrictamente, siguiendo ambas definiciones de Brønsted y Lewis, un sólido ácido tiene una tendencia a donar un protón o a aceptar un par de electrones, mientras que un sólido básico tiende a aceptar un protón o donar un par de electrones, estas definiciones son adecuadas para una comprensión del fenómeno ácido-base mostrado por varios sólidos, y son convenientes para una clara descripción de catalizadores sólidos ácidos y básicos.

1.2.0. Química de la Reacción de Oligomerización

La reacción de oligomerización de propileno en un proceso heterogéneo es complicada, ya que los productos de reacción pueden ser muy variados, pues en estudios realizados con otros catalizadores como la zeolita ZSM-5, se describe la selectividad que esta presenta en la conversión de oleofinas, donde se ha observado que los productos contienen cadenas que van de C_5 a C_{16} o más. Por lo anterior es importante que nuestro catalizador tenga preferencia por algún producto en particular. Para mostrar los posibles productos de reacción se presenta a continuación un esquema de las posibles reacciones de oligomerización de propileno. Fig. 1.1.

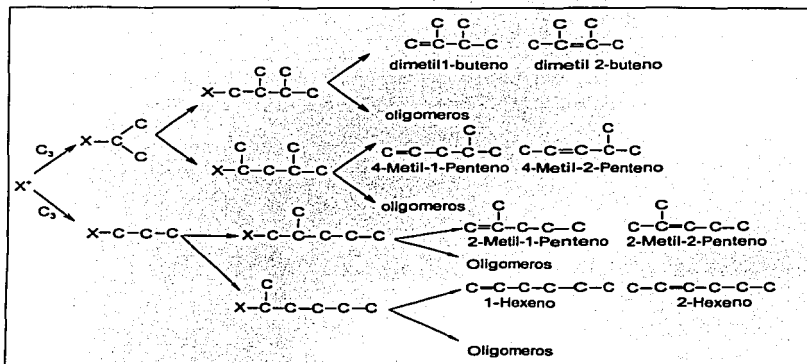


Fig. 1.1 Esquema de la Reacción de Oligomerización de Propileno

Donde X representa un sitio activo en donde se lleva a cabo la reacción. Como podemos observar además de los diferentes dímeros, la reacción da lugar a oligómeros de mayor peso molecular, esto dificulta tener un solo producto de reacción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4.0. Clasificación de sólidos

De acuerdo con la definición anterior, unas listas de sólidos ácidos y básicos son mostradas en las tablas 1.1 y 1.2. El primer grupo de sólidos ácidos en la tabla 1.1 incluye tierras minerales naturales., los principales componentes son sílica y alúmina. Varios tipos de zeolitas sintéticas, como zeolitas X, Y, A, ZMS-5, ZSM-11, etc. Se ha reportado que muestran actividad catalítica y selectividad características. El conocido sólido ácido, sílica-alúmina, es listado en el séptimo grupo, que también incluye muchas mezclas de óxidos que recientemente se ha encontrado presentan propiedades ácidas y actividad catalítica. En el quinto y sexto grupo son incluidos muchos compuestos inorgánicos, como óxidos metálicos, sulfuros, sulfatos, nitratos, fosfatos y haluros. Muchos han mostrado características catalíticas.

De los sólidos básicos listados en la tabla 1.2, se debe hacer mención especial de los óxidos de metales alcalinotérreos del cuarto grupo y de las mezclas de óxidos metálicos en el sexto grupo, de quienes las propiedades básicas, y acción catalítica han sido encontradas sorprendentes e interesantes.

Los ejemplos de sólidos superácidos se muestran en la tabla 1.3. Los grupos del 1 al 6 incluyen ácidos soportados sobre varios sólidos.⁽³⁾

Tabla 1.1 Sólidos Ácidos

1	Arcillas minerales naturales: kaolinita, bentonita, atapulgita, montmorillonita, clarita, tierras de Fuller, zeolitas (X, Y, A, H-ZSM, etc.), zeolitas de intercambio catiónico y arcillas.
2	Ácidos soportados: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $CH_2(COOH)_2$, soportados sobre sílica, arena de cuarzo, alúmina y tierra diatomácea.
3	Resinas de intercambio catiónico
4	Carbón vegetal tratado con calor a 573 K
5	Oxidos metálicos y sulfuros: ZnO, CdO, Al_2O_3 , CeO_2 , ThO_2 , TiO_2 , ZrO ₂ , SnO ₂ , PbO, As_2O_3 , BiO ₃ , Sb ₂ O ₅ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WO ₃ , CdO, ZnS
6	Salces metálicas: $MgSO_4$, $CaSO_4$, $BaSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $Al(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $KHSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Fe(NO_3)_3$, $CaCO_3$, BPO ₄ , AlPO ₄ , CrPO ₄ , FePO ₄ , $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn(PO_4)_2$, $Mg(PO_4)_2$, $Ti(PO_4)_4$, $Ni_3(PO_4)_2$, AgCl, CuCl, CaCl ₂ , AlCl ₃ , TiCl ₃ , SnCl ₂ , CaF_2 , BaF ₂ , AgClO ₄ , $Mg(ClO_4)_2$
7	Mezclas de óxidos: $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-TiO_2 , SiO_2-SnO_2 , SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-BcO , SiO_2-MgO , SiO_2-CaO , SiO_2-SrO , SiO_2-ZnO , $SiO_2-Ga_2O_3$, $SiO_2-Y_2O_3$, $SiO_2-La_2O_3$, SiO_2-MoO_3 , SiO_2-WO_3 , $SiO_2-V_2O_5$, SiO_2-ThO_2 , Al_2O_3-MgO , Al_2O_3-ZnO , Al_2O_3-CdO , $Al_2O_3-B_2O_3$, $Al_2O_3-ThO_2$, $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-V_2O_5$, $Al_2O_3-MoO_3$, $Al_2O_3-WO_3$, $Al_2O_3-Cr_2O_3$, $Al_2O_3-Mn_2O_3$, $Al_2O_3-Fe_2O_3$, $Al_2O_3-Co_3O_4$, Al_2O_3-NiO , TiO_2-CuO , TiO_2-MgO , TiO_2-ZnO , TiO_2-CdO , TiO_2-ZrO_2 , TiO_2-SnO_2 , $TiO_2-Bi_2O_3$, $TiO_2-Sb_2O_5$, $TiO_2-V_2O_5$, $TiO_2-Cr_2O_3$, TiO_2-MoO_3 , TiO_2-WO_3 , TiO_2-MnO_3 , $TiO_2-Co_3O_4$, TiO_2-NiO , ZrO_2-CdO , ZnO-MgO, ZnO-Fe ₂ O ₃ , MoO ₃ -CoO-Al ₂ O ₃ , MoO ₃ -NiO-Al ₂ O ₃ , TiO_2-SiO_2-MgO , MoO ₃ -Al ₂ O ₃ -MgO, heteropoliacidos

Tabla 1.2 Sólidos Básicos

1	Bases soportadas: NaOH, KOH, soportadas sobre sílica o alúmina; Metales alcalinos y metales alcalinotérreos dispersos sobre sílica, alúmina, carbón, K_2CO_3 o en aceite; NR ₃ , NH ₃ , KNH ₂ sobre alúmina; LiCO ₃ , sobre sílica; t-BuOK sobre xenotolita
2	Resinas de intercambio aniónico
3	Carbón vegetal tratado con calor a 1173 K o activado con N ₂ O, NH ₃ , o ZnCl ₂ -NH ₄ Cl-CO ₂
4	Oxidos metálicos: BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , ThO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂ , SnO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O
5	Salces metálicas: Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃ , BaCO ₃ , $(NH_4)_2CO_3$, Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O, KCN
6	Mezclas de óxidos: SiO_2-MgO , SiO_2-CaO , SiO_2-SrO , SiO_2-BaO , SiO_2-ZnO , $SiO_2-Al_2O_3$, SiO_2-ThO_2 , SiO_2-TiO_2 , SiO_2-ZrO_2 , SiO_2-MoO_3 , SiO_2-WO_3 , Al_2O_3-MgO , $Al_2O_3-ThO_2$, $Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-ZrO_2$, $Al_2O_3-MoO_3$, $Al_2O_3-WO_3$, ZrO_2-ZnO , ZrO_2-TiO_2 , TiO_2-MgO , ZrO_2-SnO_2
7	Varios tipos de zeolitas intercambiadas con metales alcalinos o metales alcalinotérreos

Tabla 1.3 Sólidos Superácidos

Grupo	ácido	Soporte
1 ^a	SbF ₅	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂
1b	SbF ₅	Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiO ₂ -WO ₃ , HF-Al ₂ O ₃
2	SbF ₅ , TaF ₅	Al ₂ O ₃ , MoO ₃ , ThO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -WB
3	SbF ₅ , BF ₃	Grafito, Pt-grafito
4	BF ₃ , AlCl ₃ , AlBr ₃	Resinas de intercambio iónico, sulfato, cloruro
5	SbF ₅ -HF, SbF ₅ -FSO ₃ H	Metal (Pt, Al), aleaciones (Pt-Au, Ni-Mo, Al-Mg), poliestireno, SbF ₃ , AlF ₃ , sustancias porosas (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , caolín, carbón activado, grafito).
6	SbF ₅ -CF ₃ SO ₃ H	F-Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ , carbón de leña
7	Nafión	
8	TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ , ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ , Fe ₂ O ₃ -SO ₄ ²⁻	
9	Zeólita H-ZSM-5	

Tabla 1.4 Sólidos Superbásicos

Material inicial	Método de preparación	dc	Pretratamiento Temp. K	H ₋ (función de basicidad)
CaO	CaCO ₃		1173	26.5
SrO	Sr(OH) ₂		1123	26.5
MgO-NaOH	(NaOH impregnado)		823	26.5
MgO-Na	(Na vaporizado)		923	35
Al ₂ O ₃ -Na	(Na vaporizado)		823	35
Al ₂ O ₃ -NaOH-Na	(NaOH, impregnado)	Na	773	37

1.4.1.0. Propiedades Ácidas de los Sólidos

1.4.1.1. Acidez en un sólido

La cantidad de ácido en un sólido es usualmente expresada como el número o mmol de sitios ácidos por unidad de peso o por unidad de área superficial del sólido, y es obtenida por la cuantificación de la cantidad de una base que reacciona con el sólido ácido. Esto también es llamado "acidez".

Capítulo 1 Catalizadores Sólidos Ácidos

La acidez de un sólido se explica porque sobre su superficie existen grupos funcionales capaces de reaccionar con bases, aceptar un par de electrones, como lo hace un ácido en solución, de tal manera que se observan sitios del tipo Brønsted y Lewis. Los sitios ácidos de tipo Brønsted se caracterizan por tener en su estructura un protón factible de desprenderse, los sitios de tipo Lewis son aquellos receptores de electrones. Es incierto en la mayoría de los casos, cuales de estos sitios participan en las reacciones de interés, para poder favorecer su formación al momento de sintetizar un catalizador. ⁽³⁾

1.4.1.2. Sitios Brønsted y Lewis en Sólidos Ácidos.

Los métodos para determinar la fuerza y cantidad de ácido en sólidos antes mencionados, no distinguen entre sitios ácidos del tipo Brønsted o Lewis. La cantidad de sitios ácidos medida es la suma de los sitios Brønsted y Lewis a una cierta fuerza ácida. Para aclarar la acción catalítica de los sólidos ácidos, es necesario frecuentemente distinguir entre sitios de acidez Brønsted o Lewis.

Estudios de espectroscopía infrarroja sobre amoníaco y piridina adsorbidas sobre superficies sólidas hacen posible distinguir entre ácidos de Brønsted y Lewis y evaluar la cantidad de cada uno independientemente. Recientemente se han creado nuevos métodos para la determinación cuantitativa de sitios Brønsted y Lewis en determinados sólidos ácidos. ⁽⁴⁾

1.4.1.3 .Fuerza Ácida de un Sólido

1.4.1.3.1. Determinación por Indicadores Hammett

La fuerza ácida de un sólido es definida como la habilidad de la superficie para convertir una base adsorbida en su ácido conjugado. Si la reacción procede por medio de la transferencia de un protón de la superficie al adsorbato, la fuerza ácida es expresada por la función de acidez de Hammett H_0 ,

$$H_0 = pK_a + \log [B] / [BH^+],$$

Donde $[B]$ y $[BH^+]$ son, respectivamente, las concentraciones de la base (indicador básico) 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 por el adsorbato a la superficie, H_0 es expresada por

$$H_0 = pK_a + \log [B] / [AB],$$

Donde $[AB]$ es la concentración de la base que reaccionó con el sitio ácido.⁽³⁾

Un inconveniente de medir la fuerza ácida de los sólidos con indicadores es que es aplicable a sólidos blancos en su forma inicial, así por ejemplo para amberlyst-15 (resina de color café), XN1010 (resina de color negro), o catalizadores superácidos de Fe_2O_3 / SO_4 , su fuerza ácida se debe obtener por otros métodos.⁽⁵⁾

1.4.1.3.2. Determinación por Desorción por Temperatura Programada (TPD)

Los métodos basados en la Desorción por Temperatura Programada (TPD) de una base adsorbida son utilizados para la caracterización de la fuerza y cantidad de sitios ácidos en los catalizadores sólidos ácidos. Algunas de las bases utilizadas son NH_3 , piridina y benceno.⁽⁶⁾

La técnica de desorción temperatura programada es muy útil para la caracterización cuantitativa de catalizadores sólidos, que por medio de correlaciones de temperatura de desorción, nos permite obtener una medida de la fuerza ácida de los catalizadores. Esta técnica consiste en ir removiendo de forma continua mediante un programa de temperatura moléculas de prueba (adsorbatos generales) químicamente adsorbidas sobre el sólido, ya sea que el análisis se lleve a cabo con vacío o con un gas acarreador.

Durante este incremento de temperatura las moléculas de prueba desorben a diferentes temperaturas de acuerdo a la energía que une a esta especie con el sólido (energía de desorción).

A grandes rasgos un análisis TPD brinda información acerca del número de sitios activos, sus distribuciones respectivas, la energía de activación y otras funciones de estado relacionadas con el proceso de desorción.

1.5.0. Preparación de Catalizadores sólidos

Un catalizador es un agente que modifica la rapidez de reacción, selectividad y/o los mecanismos que se encuentran involucrados en un sistema reactivo a ciertas condiciones de operación, sin alterar el equilibrio termodinámico; debemos mencionar que durante el tiempo de uso, el catalizador en principio no sufre alteraciones y sólo a través de un mecanismo de envenenamiento, este deja de ser activo.

Cuando se habla de catalizadores de uso industrial, debemos tener en cuenta que los requerimientos en cuanto a las propiedades de un catalizador pueden ser de diferente tipo: catalíticas, texturales, estructurales, mecánicas y económicas por lo que el catalizador finalmente preparado deberá presentar las mejores cualidades entre todos estos factores.⁽⁷⁾

Una amplia variedad de materiales son utilizados en la preparación de catalizadores industriales. Estos materiales se dividen en tres grandes componentes: el agente catalítico activo, el soporte, y los promotores:

- Agente catalítico activo. Este es el principal componente responsable de la función catalítica y esta incluye metales, semiconductores y aislantes.
- Soporte o portador. Los materiales frecuentemente utilizados como soportes catalíticos son sólidos porosos con áreas superficiales muy altas (externa e interna), que provee una alta área superficial para el componente activo.
- Promotor. Componentes agregados para mejorar funciones físicas o químicas de catalizadores. Aunque los promotores son agregados relativamente en pequeñas cantidades su elección es a menudo decisiva en las propiedades catalíticas.

Capítulo 1 Catalizadores Sólidos Ácidos

Para muchos catalizadores, el componente mayoritario es el material activo. Ejemplos de estos catalizadores soportados son los aluminio silicatos y zeolitas utilizadas para el cracking de fracciones de petróleo.

En otro gran número de catalizadores, el material activo es el componente minoritario, que es soportado sobre un material poroso mas o menos inerte. Los soportes ampliamente utilizados incluyen:

- Alúmina
- Sílica gel
- Carbón activado
- Zeolitas
- Carburo de silicio
- Titania
- Magnesita
- Varios silicatos

Muchos catalizadores donde un metal es un componente activo, son catalizadores soportados, un primer requerimiento aquí es el uso de una superficie metálica grande. Ejemplos de catalizadores soportados son el carbón activado soportando Pt y Pd, y Ni sobre alúmina.

Los catalizadores industriales son fabricados por una variedad de métodos que implican uno o más pasos, tales como:

- Precipitación
- Lavado
- Secado
- Calcinación
- Impregnación
- Lixiviado
- Formación por fusión térmica

Catalizadores Precipitados

La precipitación se entiende como la obtención de un sólido a partir de una solución líquida. En la producción de catalizadores precipitados, el primer paso es mezclar dos o más soluciones o suspensiones de materiales, causando la precipitación de un gel o precipitado amorfo o cristalino. El sólido mojado se transforma finalmente en el catalizador por: filtración, lavado, secado, formación, calcinación y activación.

Catalizadores Impregnados

Uno de los métodos más ampliamente usados en la preparación de catalizadores, es la impregnación de un soporte poroso con una solución del componente activo. En la ausencia de interacciones específicas entre el soporte y los componentes de la solución, los pasos del proceso de impregnación son muy simples. Una solución es elaborada conteniendo el componente que será puesto sobre el catalizador. En la siguiente etapa o el soporte se sumerge dentro de esta solución o la solución se rocía sobre el soporte.

Catalizadores de Esqueleto

Los catalizadores de esqueleto consisten de un esqueleto metálico restando antes los componentes menos nobles de una aleación han sido removidos por lixiviado con un ácido o una base. Los esqueletos metálicos corresponden casi exclusivamente los grupos IB y VIII de la tabla periódica (Fe, Co, Ni, Cu, y Ag), mientras que Al, Zn, Si, y Mg son los componentes de la aleación más comúnmente utilizados. Las aleaciones son preparadas por fusión de los componentes en las proporciones adecuadas.

El catalizador para la síntesis industrial de amoníaco es producido por fusión de magnetita, Fe_3O_4 , conteniendo pequeñas cantidades de Al_2O_3 , K_2O , y CaO . En la reducción, el Al_2O_3 y CaO ocupan regiones separadas y sirve como promotores estructurales para prevenir la aglomeración de Fe. El Fe reducido es cubierto por la adsorción de una capa de átomos de K y O, que actúan como un promotor electrónico facilitando la quimisorción de N_2 durante la síntesis de amoníaco.

Calcinación.

La calcinación es un tratamiento que se lleva a cabo en una atmósfera oxidante a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de operación proyectada del catalizador. El objetivo de la calcinación es estabilizar las propiedades físicas, químicas y catalíticas del catalizador.

Reducción.

Los catalizadores metálicos son frecuentemente preparados por reducción de precursores que contienen el componente activo como un óxido o un cloruro. En la reducción con H_2 u otros gases reductores a temperaturas elevadas, el núcleo metálico normalmente se forma durante un periodo de inducción.⁽⁸⁾

Además de estos métodos de preparación existen muchos otros a nivel de laboratorio, que son reportados en la literatura, y en base a todos, se pueden crear nuevos métodos de preparación en base a los resultados obtenidos por los diferentes autores.

Capítulo 2

Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

2.1.0. Técnicas de Caracterización de sólidos

Una vez que se ha sintetizado o modificado el catalizador, se determinan las propiedades y características que nos interesan de él, tales como el área superficial, el tamaño de poro, la distribución de tamaño de poro, la densidad de sitios ácidos, fuerza ácida, etc.

Este tipo de mediciones también nos sirve para evaluar los catalizadores que han sido sometidos a una reacción química, lo que es de gran importancia, ya que esto nos proporciona información que podría explicar el proceso de desactivación de los catalizadores.

Existen diferentes técnicas para la caracterización de catalizadores sólidos ácidos. En general las técnicas de caracterización de catalizadores sólidos ácidos se agrupan en las siguientes categorías:

- a) Técnicas Físicas
- b) Técnicas Químicas
- c) Técnicas Fisicoquímicas
- d) Técnicas Espectroscópicas

La tabla 2.1 muestra las características de cada grupo, según el fundamento particular, y cuales son las técnicas más utilizadas en cada caso. ⁽⁹⁾

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Tabla 2.1 Técnicas de Caracterización

Tipo de Técnicas	Fundamento	Ejemplos
Técnicas Físicas	Experimentos basados en la Adsorción y/o Desorción de gases	Fisisorción*
	Experimentos basados en adsorción de gases	Termogravimetría
Técnicas Químicas	Experimentos basados en la adsorción de gases	Fisisorción
	Experimentos basados en la medición de reactividad de los sólidos	Quimisorción*
		Análisis Térmico
		Desorción por Temperatura Programada*
Técnicas Físicoquímicas	Sólido sometido a Fuerza Mecánica	Porosimetría de Mercurio
		Propiedades de Transporte
	Sólido sometido a Campos Electromagnéticos Estáticos	Susceptibilidad Magnética
		Mediciones de Diferencia de Potencial de Contacto
Técnicas Espectroscópicas	Fotón / Fotón	Microscopía de Emisión de Campo
		Resonancia Magnética Nuclear
		Espectroscopía de Infrarrojo*
	Fotón / Electrón	Espectroscopía de Rayos X*
		Espectroscopía Láser de Masas
		Espectroscopía por Energía Dispersiva*
	Fotón / Ión	Microscopía de Barrido Electrónico*
	Electrón / Electrón	Espectrometría de Rayos X
	Electrón / Fotón	Espectrometría de Dispersión de Iones
Ión / Ión	Emisión de Rayos X por Inducción Protónica	
Ión / Fotón	Dispersión Atómica	
Partícula / Partícula		

* Técnicas empleadas en este trabajo.

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Técnicas Físicas. Las de adsorción, exponen a un sólido a un gas a temperatura constante, se modifica la presión de gas y se registra la cantidad adsorbida, el gas a adsorber cubre la superficie del sólido sin reaccionar con ella. Por su lado la Termogravimetría ofrece datos sobre la pérdida de peso de una muestra en función de la temperatura.

Técnicas Químicas. Dentro de estas, las de adsorción, exponen a un sólido a un gas a temperatura constante, se modifica la presión de gas y se registra la cantidad adsorbida, el gas a adsorber cubre la superficie del sólido reaccionando con esta, por lo tanto se trata de un proceso de adsorción química. Por otro lado las Técnicas de reactividad funcionan detectando lo que desorbe al ir cambiando la temperatura, ya sea descomponiéndolo o añadiéndole una especie que reaccione selectivamente con la superficie del sólido.

Técnicas Fisicoquímicas. Evalúan Propiedades del catalizador, como la conductividad térmica, algunas propiedades volumétricas (densidad real, densidad aparente), susceptibilidad magnética, entre otras.

Técnicas Espectroscópicas. En estas se hace incidir un tipo de radiación y se detecta la respuesta que emite el sólido que no necesariamente debe ser la misma que la radiación incidente.

2.2.0. Técnicas Espectroscópicas

2.2.1. Espectroscopía Infrarroja.

Tras casi 50 años de aplicación intensiva, la espectroscopía infrarroja (IR) es el método espectroscópico más extensamente usado, y usualmente el más efectivo método para caracterización de las superficies químicas de catalizadores heterogéneos. La espectroscopía infrarroja siempre ha jugado un importante papel en la caracterización de catalizadores heterogéneos, como permitir supervisar directamente la interacción entre moléculas adsorbidas y el catalizador.⁽¹⁰⁾

Las metas del estudio catalítico son variadas. La comprensión completa de los mecanismos de la reacción catalítica, incluyendo la naturaleza de los intermediarios adsorbidos es claro, sumamente considerable. La catálisis es principalmente una ciencia aplicada, sin embargo, y como tal debe esperarse razonablemente que proporcione la mayor ayuda en alcanzar las metas de buenos catalizadores y procesos catalíticos mejorados, para una buena comprensión de la superficie química del catalizador. Ésta es un área en la cual la espectroscopía infrarroja puede indudablemente realizar mayores contribuciones.

El examen del espectro puede conducir, por comparación con muestras conocidas, a la identificación de aniones poliatómicos presentes como materiales puros cristalinos o, a veces, en algunas mezclas.⁽¹¹⁾

2.2.2. Espectroscopía de Rayos X.

Esta técnica de caracterización espectroscópica de sólidos empleados en catálisis heterogénea destaca por su versatilidad.

Los rayos X tienen longitudes de onda del rango de Amstrongs, son suficientemente potentes para penetrar sólidos y son ampliamente utilizados para identificar la estructura. Los rayos X son utilizados para identificar fases cristalinas, para monitorear la cinética (en sólidos) y la estimación del tamaño de partícula y determinación de especies.

En común con otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X los electrones de la materia por la que pasa provoca dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, hay interferencia (constructiva y destructiva) entre los rayos dispersados debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la onda de la radiación. El resultado es difracción.

El difractómetro de polvo de rayos X utiliza la radiación monocromática y una muestra en polvo y registra la información de las reflexiones mediante una traza de tinta sobre una cinta de papel o mediante recuento electrónico que puede ser almacenado en una computadora. La muestra finamente pulverizada se extiende sobre un porta objetos de vidrio y se aglomera. El porta objetos gira según la trayectoria del haz de rayos X al mismo tiempo que el detector gira a su alrededor para captar las señales de los haces difractados. El detector no registra todas las reflexiones a la vez en una película, sino que mantiene un orden para recibir por separado cada máximo de difracción.⁽¹²⁾

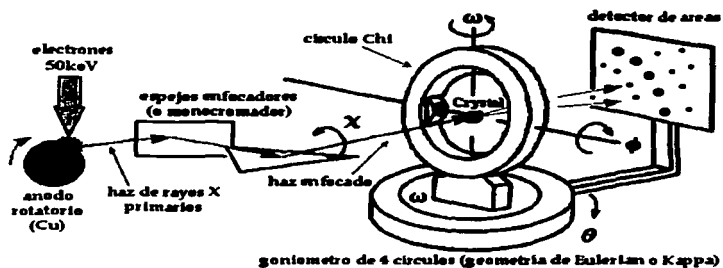


Fig. 2.1 Esquema de un Equipo de Difracción de Rayos X

El resultado es un diagrama de picos registrados en un papel en el que se puede leer el ángulo 2θ . Fig. 2.2

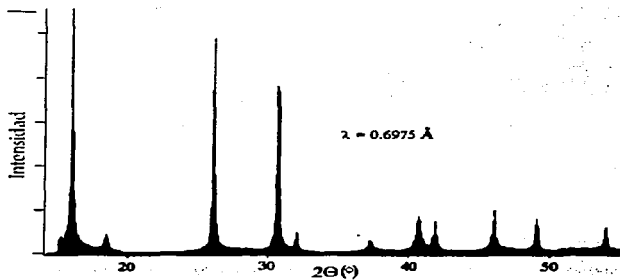


Fig. 2.2 Espectro Típico de un Análisis de Difracción de Rayos X

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.3. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

El espectro de emisión de rayos-x es registrado con un detector Si/Li en estado sólido instalado la columna del microscopio cerca de la reja de la muestra. En muchos casos, estos detectores tienen una ventana de berilio que absorben fotones de rayos X de energías más pequeñas que 1 keV y así nos permite el análisis de elementos tan ligeros como el sodio. La detección de elementos ligeros (C;N;O) es posible con detectores sin ventana.

El análisis cuantitativo EDS de la composición local de muestras delgadas está bien estudiado. Las fases sólidas pueden ser tan delgadas como sea posible para minimizar las correcciones de absorción. Puesto que estos son compuestos de referencia no confiables en una escala de unos pocos nanómetros, es realizado un análisis menos estándar. La relación C_A/C_B de la concentración de dos elementos está dada por $C_A/C_B = (K_A/K_B)(I_A/I_B)$, donde I_A e I_B son las intensidades de las líneas de emisión K o L antes de la sustracción de fondo, K_A y K_B son calculadas para los valores teóricos de la sección transversal de ionización, el rendimiento fluorescente, las intensidades relativas de las líneas de emisión, y el rendimiento del detector para los elementos A y B.

El análisis EDS se realiza bajo las siguientes condiciones: columna JEOL 6300 Pioneer, Carga 100, ángulo de incidencia 30, aceleración de voltaje 15, amplificación 8000, detector silicio/litio, material de contacto Au, espesor de cristal 3.⁽¹³⁾

2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En un microscopio de barrido, un haz de electrones con una energía entre 1 y 50 eV y un vacío de 10^{-7} bars se hace incidir sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz electrónico se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas. Como resultado de la interacción de los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar aquí, la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón volts y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía. La intensidad de la emisión de estos dos haces depende altamente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material. Esto es, de la topografía de la muestra. La corriente electrónica emitida por la muestra se recoge y amplifica; las variaciones en su intensidad, a medida que el haz incidente barre la superficie, se utilizan para variar la intensidad de la traza en un tubo de rayos catódicos que barre en sincronía con la sonda. De este modo, se establece una correspondencia directa entre las posiciones de la sonda en la superficie de la muestra y la imagen fluorescente en el tubo de rayos catódicos.

El aumento M se define, independientemente de la intensidad de las lentes, como el cociente entre la longitud L de una línea dibujada en la pantalla de rayos catódicos y la correspondiente línea de longitud l en la muestra; $M=L/l$. Los cambios en el aumento se consiguen variando el tamaño del área barrida en la muestra, del orden de 10×10 cm. En general, los aumentos pueden variar entre $\times 10$ y $\times 200000$.⁽¹⁴⁾

Componentes del Microscopio de Barrido

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Los elementos de la configuración básica de los microscopios comerciales son:

1. Sistema de iluminación: formado por el cañón de electrones, un conjunto de lentes condensadoras y el sistema de deflexión responsable del barrido del haz electrónico.
2. Portamuestras.
3. Sistemas de detección de las diferentes emisiones.
4. Sistema de visualización de la imagen.

2.3.0 Técnicas Físicas y Químicas

Es importante para una mejor comprensión de las técnicas de adsorción, tener claras las diferencias entre los procesos de adsorción física y química. Por lo que se presenta una breve descripción de dichos procesos.

Si la adsorción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente se debe solo a las fuerzas de Van der Waals, se trata de adsorción física o de Van der Waals. Las moléculas adsorbidas están ligadas débilmente a la superficie y los calores de adsorción son bajos (unos cuantos KJ) y comparables al calor de vaporización del adsorbato. El aumento de temperatura disminuye considerablemente la adsorción.

Como las fuerzas de Van der Waals son las mismas que producen la licuefacción, no se produce adsorción a temperaturas muy superiores a la temperatura crítica del adsorbato

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

gaseoso. Por tanto, si la presión de gas tiene valores cercanos a la presión de vapor de equilibrio para el adsorbato líquido, se producirá una adsorción más extensa, adsorción en capas múltiples.

Si las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie, el fenómeno se denomina adsorción química. Como en este caso se rompen y forman enlaces, el calor de adsorción tiene intervalos de valores análogos a los de una reacción química, desde unos pocos hasta 400KJ. La adsorción química no va más allá de la formación de una monocapa en la superficie, por esta razón una isoterma tipo Langmuir que predice una monocapa y nada más, es apropiada para interpretar los datos.

La isoterma de Langmuir predice un calor de adsorción independiente de θ , la fracción cubierta en el equilibrio. Se ha observado que para muchos sistemas, el calor de adsorción disminuye con el aumento de superficie cubierta. Si el calor de adsorción depende de la superficie cubierta, tendremos que emplear una isoterma más elaborada que la de Langmuir. ⁽¹⁵⁾

2.3.1.0. Técnicas Físicas

2.3.1.1. Método de Brunauer-Emmett-Teller

El método de BET es el procedimiento más utilizado para la determinación del área superficial de materiales sólidos e involucra el uso de la ecuación de BET.

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (1)$$

En donde W es el peso del gas adsorbido a una presión relativa P_0 y W_m es el peso del adsorbato que forma una monocapa que cubre la superficie. El término C, es la constante de BET, es relacionada a la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente este valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente / adsorbato.⁽¹⁶⁾

2.3.1.1.1. Método BET con Múltiples Puntos

La ecuación de BET requiere de una gráfica lineal de $1/[W(P_0/P)-1]$ vs. P/P_0 que para la mayoría de los sólidos, usando nitrógeno como adsorbato, es restringida a una región limitada de la isoterma de adsorción, usualmente en el rango P/P_0 de 0.05 a 0.35. Esta región lineal cambia a bajas presiones relativas para materiales microporosos.

El procedimiento normal de multipuntos de BET requiere de un mínimo de tres puntos en el rango apropiado de presión relativa. El peso de una monocapa de adsorbato W_m puede obtenerse por la pendiente s y la intersección i de la gráfica de BET. Para la ecuación (1):

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

$$s = \frac{C-1}{W_m C} \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{W_m C} \quad (3)$$

De esta manera. El peso de la monocapa W_m puede obtenerse por combinación de las ecuaciones (2) y (3).

$$W_m = \frac{1}{s+i} \quad (4)$$

El segundo paso en la aplicación del método de BET es el cálculo del área superficial. Esto requiere un conocimiento del área del transversal de la molécula A_{es} del adsorbato. El área total de la superficie S_t de la muestra puede expresarse como:

$$S_t = \frac{W_m N A_{es}}{M} \quad (5)$$

Donde N es el número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas / mol) y M es el peso molecular del adsorbato. El nitrógeno es el gas más ampliamente usado para la determinación del área superficial, ya que exhibe valores intermedios de la constante C (50 – 250) en la mayoría de las superficies sólidas, evitando cualquier adsorción que se localice o comporte como un gas en dos dimensiones. Ya que ha sido establecido que la constante C ejerce influencia sobre el valor del área de cruce particular.

El área superficial específica S del sólido puede ser calculada por el área superficial total S_t y el peso de la muestra w , según la ecuación ⁽¹⁶⁾:

$$S = \frac{S_t}{w} \quad (6)$$

2.3.1.1.2. Método BET con un Solo Punto

Para la medición de áreas superficiales puede aplicarse un procedimiento simplificado, usando un solo punto en la isoterma de adsorción en la región lineal de la gráfica de BET. Para nitrógeno la constante C es lo suficientemente grande para garantizar la suposición de que la intersección de la ecuación de BET es cero. De esta manera la ecuación (1) se reduce a:

$$W_m = W \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (7)$$

Midiendo la cantidad de nitrógeno adsorbido a una presión relativa (de preferencia cerca de $P/P_0 = 0.3$) la capacidad de la monocapa W_m se puede calcular usando la ecuación (7) y la ecuación del gas ideal ⁽¹⁶⁾. Esto es:

$$W_m = \frac{PVM}{RT} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right) \quad (8)$$

El área superficial total se puede obtener por la ecuación (5).

$$S_t = \frac{PVNA_{ca} \left(1 - \frac{P}{P_0} \right)}{RT} \quad (9)$$

2.3.1.1.3. Comparación de los Métodos BET de Múltiples Puntos y un Solo Punto

El error relativo que introduce el método del punto único contra el de puntos múltiples para la determinación del área superficial es una función de la constante C de BET y la presión relativa usada. La magnitud del error en el método del punto único puede determinarse por la comparación del peso obtenido de la monocapa por la ecuación de BET (1) y la ecuación del punto único (7). Resolviendo la ecuación (1) para W_m dados:

$$W_m = W \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right) \left[\frac{1}{C} + \frac{C-1}{C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] \quad (10)$$

Rescribiendo la ecuación del punto único (7), dadas

$$W' = W \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right] \frac{P}{P_0} \quad (11)$$

El error relativo inherente en el método de un solo punto de BET, esta dado por:

$$\frac{W_m - W'_m}{W_m} = \frac{1 - \frac{P}{P_0}}{1 + \left[\frac{P}{P_0} (C-1) \right]} \quad (12)$$

Esta ecuación indica que para un valor dado de C, el error relativo disminuye con el incremento de la presión relativa. Por lo tanto, a una presión relativa tan alta como sea posible, aun todavía en la región lineal de la gráfica de BET, debe escogerse para las determinaciones de área superficial el método de un solo punto. Para todos, excepto para muestras microporosas, una P / P_0 arriba de 0.3 es preferible. Para determinaciones con un punto único en muestras microporosas debe elegirse una presión relativa tan alta como sea posible en la región lineal de la grafica de BET.

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

La siguiente tabla 2.2 muestra el error relativo para varios valores de C, calculadas con la ecuación (13) usando un valor de P / P_0 de 0.3. ⁽¹⁶⁾

Tabla 2.2. Comparación Punto Único / Puntos Múltiples
Comparación Punto Único / Puntos Múltiples

Constante C	Error Relativo
1	0.70
10	0.19
50	0.04
100	0.02
1000	0.002
	0

2.3.2.0. Porosidad por Adsorción de Gas

Es conveniente clasificar los poros de acuerdo a su tamaño.

- Los poros con aberturas mayores a 500 Å en su diámetro son llamados "macroporos".
- El término "microporos" describe los poros con diámetros no mayores a 20 Å.
- Los poros de tamaño intermedio son llamados "mesoporos"

La porosidad de polvos y otros sólidos porosos puede ser convenientemente caracterizada por estudios de adsorción de gases. Dos técnicas comunes para describir porosidad son la determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro. Para la evaluación de la porosidad de la mayoría de los materiales sólidos, el nitrógeno a 77 K es el adsorbato más recomendado. ⁽¹⁶⁾

2.3.2.1. Método BJH

Asumiendo que la presión relativa inicial $(P/P_0)_1$ es cercana a la unidad, todos los poros están llenos con líquido. El poro de mayor radio r_{p1} tiene adsorbido físicamente una capa de moléculas de nitrógeno de espesor t_1 . Dentro de este espesor hay un capilar interior con radio r_k en el que la evaporación se lleva a cabo mientras que P/P_0 disminuye. La relación entre el volumen de poro V_{p1} y en volumen del capilar interno (Kelvin) V_k esta dada por:

$$V_{p1} = V_{k1} r_{p1}^2 / r_k^2 \quad (1)$$

Cuando la presión relativa disminuye de $(P/P_0)_1$ a $(P/P_0)_2$ un volumen V_1 desorberá de la superficie. Este volumen de líquido V_1 representa no solo la evacuación del condensado del poro más grande sino también una reducción en el espesor de la capa físicamente adsorbida por una cantidad Δt_1 . Por este decremento de la presión relativa, el cambio promedio en el espesor es $\Delta t_1/2$. El volumen de poro del poro más grande será ahora expresado como:

$$V_{p1} = V_1 \left(\frac{r_{p1}}{r_{k1} + \Delta t_1 / 2} \right)^2 \quad (2)$$

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Cuando la presión relativa es nuevamente disminuida a $(P/P_0)_3$, el volumen del líquido desorbido incluye no solo el condensado de los poros de próximo tamaño mayor, sino también, el volumen de un segundo adelgazamiento de la de la capa físicamente adsorbida dejada antes en los poros de mayor tamaño. El volumen V_{p2} desorbido de los poros de menor tamaño esta dado por:

$$V_{p2} = V_1 \left(\frac{r_{p2}}{r_{k2} + \Delta t_2 / 2} \right)^2 (V_2 - V_{\Delta 2}) \quad (3)$$

Una expresión para $V_{\Delta 2}$ es

$$V_{\Delta 2} = \Delta t_2 A c_1 \quad (4)$$

Donde $A c_1$ es el área expuesta por los poros previamente evacuados por el gas físicamente adsorbido es desorbido. La ecuación (4) puede ser generalizada para representar cualquier paso de una desorción por escribirla en la forma:

$$V_{\Delta n} = \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \quad (5)$$

La sumatoria en la ecuación (24) es la suma del área promedio de los poros no llenados a lo largo, pero no incluyendo, el poro que fue vaciado en la desorción. Sustituyendo el valor general de $V_{\Delta 2}$ en la ecuación (3) resulta una expresión exacta para calcular volúmenes de poro a diversas presiones relativas.

$$V_{pn} = V_1 \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (6)$$

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Puesto que el área (A_c) para cualquier poro de tamaño uno no es constante, pero varía con cada decremento de P/P_0 , este término debe evaluarse.

El área de cada poro A_p es constante y puede ser calculado por el volumen de poro, asumiendo que la geometría del poro es cilíndrica.

$$A_p = \frac{2V_p}{r_p} \quad (7)$$

Entonces las áreas del poro pueden sumarse acumulativamente, que para cualquier paso en el proceso de desorción, es conocido.

El método BJH ofrece medios de calcular la $\sum A_c$ de A_p para cada decremento de a presión relativa de la siguiente manera:

Se supone que todos los poros desocupados de su condensado durante el decremento de la presión relativa tienen un radio promedio \bar{r}_p calculado con la ecuación de Kelvin (*) a los valores más altos y bajos de P/P_0 en la etapa de desorción. El promedio de radio capilar es expresado como:

$$r_c = r_p - t, \quad (8)$$

* Ecuación de Kelvin $r_k(\text{Å}) = \frac{-2\gamma V_m}{\log(P_0/P)}$

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Donde t_p es el espesor de la capa adsorbida del radio promedio en el intervalo del decremento de presión actual y es calculado por la ecuación.

$$r(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{\log(P_0/P) + .0.034} \right]$$

el termino "c" en la ecuación (5) esta dado por

$$c = \frac{r_c}{r_p} = \frac{r_p - t_p}{r_p} \quad (9)$$

La ecuación (6) puede ser usada en conjunto con la ecuación (9) como una expresión exacta del cálculo de la distribución de tamaño de poro. ⁽¹⁶⁾

2.3.2.2. Método de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT).

Otra alternativa para la interpretación de datos de adsorción de materiales porosos es mediante la teoría de la densidad funcional (DFT). Esta teoría responde del hecho de que las moléculas adsorbidas tienden a condensar dentro de los poros según ambas fuerzas, de superficie y de interacciones con otras moléculas. Esto es, las moléculas adsorbidas dentro de pequeños poros no pueden condensar eficazmente como aquellos dentro de poros grandes. Como resultado, su densidad molar varía como una función del tamaño de poro. Para aprovechar esta variación, la isoterma experimental sobre un sólido poroso es interpretada en una ecuación de Isoterma de Adsorción Generalizada (GAI):

$$N(P/P_0) = \int_{W_{\text{MAX}}}^{\infty} N(P/P_0, W) * f(W) * dW... \quad ()$$

donde:

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

$N(P/P_0)$ = Datos experimentales de la isoterma de adsorción

W = Diámetro de poro

$N(P/P_0, W)$ = Isoterma en un solo poro de diámetro W

$F(W)$ = Función de distribución de tamaño de poro

La ecuación GAI simplemente manifiesta que la isoterma total es la suma de un número de isotermas individuales de “poros individuales” multiplicada por su distribución relativa, $f(W)$, por encima de un rango de tamaños de poro. El método DFT deriva grupos de isotermas $N(P/P_0, W)$ utilizando la aproximación de densidad molar de campo medio local. Ahora, la función de distribución de tamaño de poro $f(W)$ puede ser obtenida resolviendo la ecuación de GAI numéricamente.

El método DFT es ampliamente aplicado para la caracterización de carbones microporosos vía adsorción de nitrógeno a 77 K.⁽¹⁶⁾

2.4.0. Técnicas Químicas

2.4.1. Quimisorción

El objetivo en los experimentos de quimisorción es determinar el número de sitios activos accesibles, D y d presentes en una muestra determinada. En la práctica, lo que se mide es la capacidad de quimisorción de las muestras a diferentes presiones del adsorbato. Por esto, uno puede estimar la cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). Basado en suposiciones razonables, V_m puede ser usado en el cálculo de parámetros estrechamente relacionados al número de sitios activos, como el área superficial activa (ASA), el porcentaje de dispersión (D) y el tamaño promedio de cristal (d).

Hay una amplia variedad de técnicas para medir la capacidad de quimisorción. Todas ellas involucran los siguientes pasos: (i) Preparación de la muestra, (ii) Generación de la isoterma; y (iii) Resta de la contribución por adsorción física.

Preparación de la muestra (o tratamiento). Consiste en la estabilización y limpieza de la superficie antes del análisis. Esto se logra generalmente sometiendo las muestras a tratamientos a una alta temperatura bajo el flujo de un gas seco. Si el gas es o contiene hidrógeno, el proceso es llamado *reducción*. La reducción de la muestra es usualmente el último paso de preparación antes del análisis de la muestra.

Generación de la Isoterma. Siguiendo un patrón similar al de las isotermas de adsorción física. Una vez que la preparación de la muestra es concluida, la muestra es enfriada a la temperatura de adsorción deseada. Entonces, ya preseleccionadas de cantidades de gas químicamente adsorbible son subsecuentemente agregados a la

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

muestra. Las isotermas; volumen adsorbido (V) vs. Presión de equilibrio (P), son generadas de esta manera. La primera isoterma recopilada antes de la preparación de la muestra representa las contribuciones combinadas de la quimisorción y la adsorción física sobre la muestra.

Correcciones por adsorción física. Se necesitan para eliminar su contribución a la captación total de gas de la muestra. Ambos, adsorción física y química varían como una función de la temperatura de adsorción. Ambas adsorción física y química tienden a disminuir al aumentar la temperatura.

A temperaturas muy altas la quimisorción disminuye. Debido a esto es necesario elegir una temperatura que minimice la adsorción física sin suprimir la adsorción química. En el equipo disponible en el laboratorio la quimisorción se lleva a cabo a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente hasta 500°C. Entonces ahora, los cambios serán de presión y a temperatura constante, por lo tanto trabajaremos con isotermas.

Existen diferentes tipos de isotermas:

Adsorción física (ó débil) W..

Adsorción química (ó fuerte) S.

Adsorción total (ó combinada) C.

En la Fig. 2.3 Se presentan las isotermas de adsorción típicas. ⁽¹⁶⁾

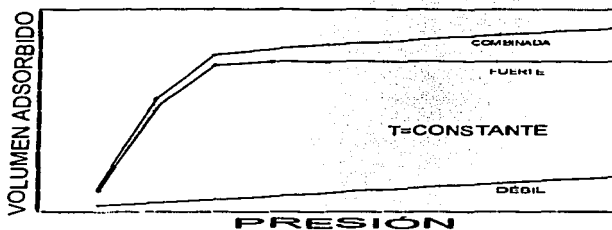


Fig. 2.3. Isotermas de adsorción Típicas.

2.4.1.1. Método de Extrapolación a $P=0$

Este método involucra recolectar tres o más puntos de una isoterma tipo C. Los puntos deben ser colectados a una presión bastante alta para que el “altiplano” o la región de baja pendiente de la isoterma C se alcance. En esta región la superficie ha sido ya saturada con quimisorbato; ahora, un incremento más allá de la presión conduce solo a una adsorción física adicional. Generalmente, esta fisisorción adicional aumenta linealmente como una función de la presión del gas. Una forma de restar esta contribución para la isoterma C, es asumiendo que a presión del gas cero ($P=0$), la cantidad de gas físicamente adsorbido es también igual a cero. El valor de V_m es leído de la intersección Y de la mejor línea recta (obtenida por una regresión lineal) seleccionada a través de puntos de alta presión. Como se muestra en la siguiente gráfica. ⁽¹⁶⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

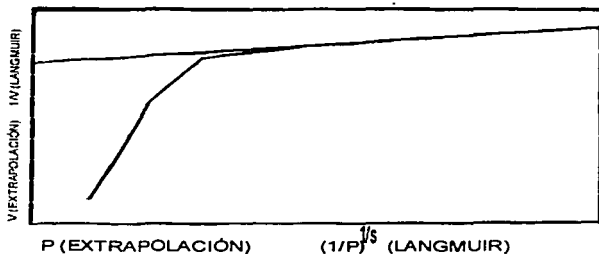


Fig. 2.4. Gráfica Típica de Extrapolación a $P=0$

2.4.2. Desorción por Temperatura Programada (TPD)

Esta técnica fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic y efectivamente es una extensión de la técnica de los sólidos pulverizados "flash desorption" desarrollada por Ehrlich para el estudio de la desorción de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío. En estudios de TPD un sólido es previamente llevado al equilibrio con un gas adsorbente en condiciones bien definidas, es sometido a un aumento de temperatura programado y la cantidad de gas desorbido es continuamente monitoreado.

2.4.2.1. Bases teóricas para la interpretación del modelo de TPD

Teoría del TPD: Modelo de adsorción de Langmiur

El modelo teórico más simple que describe la adsorción gas-sólido es la conocida isoterma de adsorción de Langmiur. Este modelo se describirá brevemente a ambos casos, adsorción no-disociativa y disociativa. En cada caso, el conjunto de curvas teóricas de TPD, es obtenido por simulación en computadora, será presentado de tal manera que se visualice el efecto cualitativo de los parámetros cinéticos del fenómeno de desorción. El efecto de las variables instrumentales, como la relación de calentamiento y la relación del flujo del gas acarreador, también se mostrará. Finalmente, el efecto de las limitaciones difusionales se enfatizará.

1. Adsorción No-disociativa

El proceso de adsorción de un gas G sobre un sólido S, puede ser considerado como una reacción química entre un átomo o molécula gaseosa, con algún sitio de adsorción S* presente en la superficie sólida.



El modelo de Langmiur esta basado en la hipótesis de que un número fijo de sitios N están presentes en el sólido y que la entalpía de adsorción H_a es independiente de la fracción de sitios de adsorción ocupados. También es supuesto que ambos N y H_a son independientes de la temperatura.

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Si N es el número de sitios ocupado en el tiempo dado t , la relación de adsorción esta dada por

$$\frac{dN}{dt} = pkn_a(N^* - N) - k_d N \quad (2)$$

Donde p es la presión del adsorbato sobre el sólido, kn_a y k_d son, respectivamente, la constante cinética de adsorción y desorción. La constante k es derivada de la teoría cinética de los gases:

$$k = \sigma(2\pi MRT)^{1/2} \quad (3)$$

Donde σ el área superficial ocupada por un sitio de adsorción (cm^2/mol), M el peso molecular del adsorbato (g/mol), R la constante del gas [$\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$], y T la temperatura absoluta (K). Si C es la concentración de adsorbato en la fase gas (mol/cm^3), entonces

$$p = CTR \quad (4)$$

La constante n_a es la fracción de moléculas de adsorbato reaccionando con un sitio de adsorción en su colisión con el adsorbente. Si el proceso de adsorción térmicamente activado, n_a obedecerá a una ecuación de Arrhenius:

$$n_a = A_a \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Donde A_a es el factor de entropía, E_a la energía de activación del proceso de adsorción, y los otros símbolos tienen sus significados usuales. Similaramente, la constante cinética k_d (s^{-1}) se relaciona con la temperatura de la siguiente manera:

$$k_d = A_d \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (6)$$

Donde A_d (s^{-1}) es el factor de frecuencia y E_d es la energía de activación del proceso de desorción. Descrito por

$$H_a = E_a - E_d \quad (7)$$

La ecuación:

$$\frac{dN}{dt} = pkn_a(N^* - N) - k_dN$$

Expresa la proporción global de adsorción como un balance entre dos procesos competitivos: el proceso de adsorción, que es aquí supuesto para ser proporcional al número de sitios libres ($N^* - N$) (adsorción de primer orden), y el proceso de desorción, supuesto para ser proporcional al número de moléculas adsorbidas N (desorción de primer orden). La adsorción de primer orden corresponde generalmente a una desorción no-disociativa. El caso de la desorción disociativa, resulta en una adsorción de segundo orden, que será considerada más adelante.

En el caso de un reactor ideal, C es relacionada a la relación de adsorción mediante la ecuación:

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

$$C = -\frac{S}{F} \frac{dN}{dt} \quad (8)$$

Donde S es el área superficial específica del catalizador (cm^2 / g), y F el flujo específico del gas acarreador [$\text{cm}^3 \text{ STP} / (\text{s} \cdot \text{g})$]. Combinando las ecuaciones (2) y (8) se obtiene:

$$C(t) = \frac{SNk_d}{F + S\sigma(RT/2\pi M)^{1/2} n_s (N^* - N)} \quad (9)$$

Si el experimento de TPD es llevado a cabo usando un programa de calentamiento lineal, la temperatura actual T esta dada por:

$$T = T_0 + \beta t \quad (10)$$

Donde β es la rapidez de calentamiento (K/s) y T_0 es la temperatura inicial de la corrida.

Se acostumbra expresar el grado de ocupación de sitios de adsorción en términos de superficie cubierta θ :

$$\theta = \frac{N}{N^*} \quad (11)$$

Combinando las ecuaciones (8) a (11) y expresando el resultado como una función de la temperatura, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$C(T) = \frac{SN^*\theta A_d \exp(-E_d / RT)}{F + SN^*(1-\theta)\sigma(RT/2\pi M)^{1/2} A_s \exp(-E_s / RT)} \quad (12)$$

$$\frac{d\theta}{dT} = -\frac{F}{S\theta N^*} C(T) \quad (13)$$

Estas ecuaciones son básicamente equivalentes a aquellas derivadas previamente por Cvetanovic y Amenomiya.

De la ecuación (12) se desprenden varios casos, al realizar ciertas suposiciones, podremos calcular E_D , E_A y H , entre otras condiciones y variables. Tres casos límite son los siguientes:

a) Ausencia de re-adsorción

$$\left[F \gg S \cdot N \cdot \sigma \cdot \left[\frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2} \cdot n_A \cdot (1 - \theta) \right]$$

Al hacer esta consideración la expresión de la concentración en función de la temperatura queda como sigue:

$$C(T) = \frac{S \cdot (N) \cdot \theta \cdot k_D}{F} \quad (14)$$

Si esta ecuación se incorpora a la ecuación (13), obtenemos una expresión de la variación de la fracción de sitios activos cubiertos con respecto a la temperatura $\left[\frac{d\theta}{dT} \right]$.

Ahora al derivar $C(T)$, de la ecuación (12), con respecto a la temperatura tenemos:

$$\frac{dC(T)}{dT} = \frac{S \cdot (N^*)}{F} \left[k_D \frac{d\theta}{dT} + \theta A_D \left[-\frac{E_D}{RT^2} \right] e^{\left[\frac{E_D}{RT} \right]} \right] \quad (15)$$

Como se ve el término $\left[\frac{d\theta}{dT} \right]$ está dentro de la ecuación (16) pero ya es conocido, y sustituyendo queda:

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

$$\frac{dC(T)}{dT} = \frac{S \cdot (N^*)}{F} \left[-\frac{\partial k_D}{\partial \beta} + \theta A_D \left[-\frac{E_D}{RT^2} \right] e^{\left[-\frac{E_D}{RT} \right]} \right] \quad (16)$$

La máxima concentración de adsorbato en la fase gaseosa (C_M), se da a una cierta temperatura (T_M), a esta condición se expresa como: $\frac{dC(T)}{dT} = 0$, así obtenemos:

$$(k_D)_M = \frac{\beta \cdot E_D}{R(T_M)^2} \quad (17)$$

Esta ecuación se puede linearizar aplicando logaritmos y desarrollando k_D como una función de Arrhenius:

$$2 \ln(T_M) - \ln(\beta) = \frac{E_D}{R \cdot T_M} + \ln \left(\frac{E_D}{A_D \cdot R} \right) \quad (18)$$

Con esta ecuación (19) es posible calcular los valores de E_D y A_D al realizar varios experimentos con el TPD para un mismo tipo de sólido cambiando la rapidez de calentamiento β , registrando la temperatura de máxima desorción para cada β y graficando $2 \ln(T_M) - \ln \beta$ v $1/T_M$.

b) Libre re-adsorción

$$\left[F \ll S \cdot N \cdot \sigma \cdot \left[\frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2} \cdot n_A \cdot (1 - \theta) \right]$$

Definamos $K = \frac{k_D}{n_A}$, $A^* = \frac{(\Delta S)}{R}$ Si aplicamos la nueva restricción del modelo a la ecuación (12) obtenemos:

$$C = \frac{\theta \cdot K}{\sigma \cdot \left[\frac{RT}{2\pi M} \right]^{1/2} \cdot (1-\theta)} \quad (19)$$

Esta es una ecuación análoga a (14). Desarrollando la ecuación (19) y evaluando la derivada $\frac{dC(T)}{dT} = 0$, en T_M y K_M obtenemos la expresión:

$$K_M = \frac{\beta \cdot S \cdot N \cdot \sigma \cdot \left(\frac{RT_M}{2\pi M} \right)^{1/2}}{F} (1-\theta)^2 \frac{\Delta H}{R(T_M)^2} \quad (20)$$

Esta ecuación es análoga a (17). Linearizando (20) y sustituyendo $K_M = (A^*)e^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)}$ la ecuación se expresa como:

$$2 \ln(T_M) - \ln(\beta) = \frac{\Delta H}{RT_M} + \ln \left(\frac{(1-\theta_M)^2 \Delta HS(N^*) \sigma \left(\frac{RT_M}{2\pi M} \right)^{1/2}}{F(A^*)R} \right) \quad (21)$$

Esta ecuación nos permite calcular el cambio en la entalpía por el proceso de adsorción-desorción al graficar $2 \ln(T_M) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_M$. El término θ_M depende prácticamente de 0 al inicio del experimento, y se determina experimentalmente al conocer la cantidad de sitios aún no desorbidos.

c) La difusión en la partícula controla la desorción.

Este modelo fue diseñado como una primera aproximación para obtener ecuaciones análogas a (16) y (19) pero para un catalizador poroso; pero para simplificar los cálculos

Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

se aplican ciertas restricciones al modelo de la partícula del catalizador: Los poros son cilíndricos de radio "r" y longitud "l", y la concentración del adsorbente a lo largo de los poros (z) se expresa como:

$$C = \frac{K\theta}{\sigma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}} \quad (22)$$

La ecuación de rapidez de difusión (Vdr) se expresa como:

$$Vdr = \pi r^2 D_e \frac{dC}{dz} = \frac{\pi r^2 D_e K}{\sigma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{S_v \sigma \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2}} \int_0^l 2\pi r \frac{d\theta}{dt} dz \quad (23)$$

Donde D_e es la difusividad efectiva, z es la distancia a lo largo del poro (viendo el cilindro longitudinalmente), y r el radio del poro, S_v es el área específica por volumen de catalizador ($S_v = 2 \pi l n_p$) y n_p el número de poros dentro del catalizador por unidad de volumen. Estableciendo una ecuación que nos permita evaluar la derivada de la fracción cubierta con respecto a z y desarrollando las expresiones se llega a la siguiente ecuación:

$$K_M = \frac{\beta l^2 \Delta H}{\pi^2 D_e R (T_M)^{(2+\alpha)}} \quad (24)$$

que es la ecuación análoga a (17) y (20), y queda de la forma linealizada:

$$(2 + \alpha) \ln(T_M) - \ln \beta = \frac{\Delta H}{RT_M} + \left(\frac{l^2 \Delta H}{\pi R (A^*) D_e} \right) \quad (25)$$

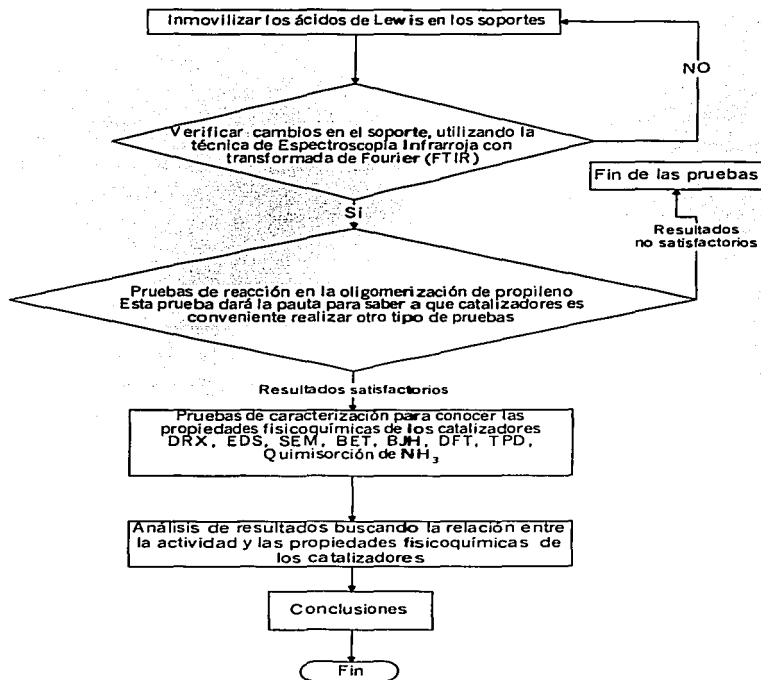
Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

La difusividad (D_e) se puede calcular a partir de la difusividad de Knudsen. El coeficiente α es un coeficiente que vale en muchos casos cero, esto comprobado experimentalmente y esto se da en los casos donde las variaciones de concentración de la molécula de prueba a lo largo de un poro en la partícula son pequeñas, para el caso en donde los poro provocan gradientes de concentración, el coeficiente toma un valor $\alpha = 0.5$. Este coeficiente es resultado del derivar la expresión de la constante K en función de la temperatura, y en cierta forma la que indica la contribución de los fenómenos difusionales sobre la desorción de la molécula de prueba desde los poros del catalizador hasta la interfase del mismo.

La importancia de obtener los calores de adsorción lo mismo que las energías de adsorción y desorción, es que con una misma técnica de caracterización es posible no solo cuantificar la cantidad de sitios activos y su distribución, sino también su estado energético y esto resulta ventajoso al proponer cinéticas de reacción, sobre todo al utilizar como molécula de prueba alguno de los reactivos, ventajas que no presentan en su conjunto otras técnicas como la quimisorción.⁽¹⁷⁾

Parte II. Experimentación

El los siguientes capítulos se expone el trabajo experimental realizado en el laboratorio, así como los resultados obtenidos. En general la parte experimental de este trabajo se puede resumir en el siguiente esquema:



Capítulo 3.

Síntesis y Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

3.1 Síntesis

3.1.1. Descripción del Equipo para la Preparación de Catalizadores

En base a procedimientos convencionales para la preparación de catalizadores soportados, se implementó un dispositivo para la preparación de los catalizadores sólidos empleados en este trabajo, este consta de un tubo de vidrio en forma de “U” que contiene una placa porosa en la que se coloca el soporte que será modificado. Los ácidos de Lewis a soportar son colocados en la parte inferior del tubo. El tubo se coloca dentro de un horno de resistencias eléctricas que se controla con reguladores de voltaje para mantener la temperatura deseada.

Un extremo del tubo se conecta a un tanque de nitrógeno, que se utiliza como gas de arrastre para los ácidos de Lewis que se desean soportar. A continuación se presenta un esquema del equipo, Fig. 3.1:

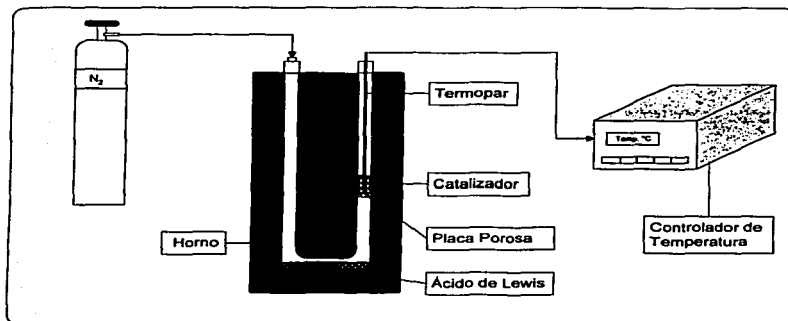


Fig. 3.1 Esquema del Equipo para la Síntesis de Catalizadores

3.1.2. Procedimiento de Preparación de los Catalizadores

En este trabajo se prepararon diferentes catalizadores, utilizando ácidos de Lewis y diferentes soportes, la siguiente tabla 3.1 contiene los catalizadores sintetizados:

Tabla 3.1 Catalizadores Sintetizados

Catalizador	Compuestos soportados	Soporte
AlCl_3/CF	AlCl_3 , Flúor	C-F
$\text{AlCl}_3/\text{A-15}$	AlCl_3 , Flúor	A-15
SbF_5/CF	SbF_5 , Flúor	C-F
CuAl/CF	CuCl_2 , AlCl_3 , Flúor	C-F
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Silica}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	SiO_2
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, Flúor	C-F
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{Alúmina Fluorada}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Al_2O_3
$\text{CF}_3\text{COOH}/\text{Silica}$	CF_3COOH	SiO_2

Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

El carbón utilizado como soporte fue fluorado con una disolución al 15% en peso de fluoruro de amonio, en la que se introducen 10 gramos de carbón y se mantiene en agitación durante 6 hrs. en el autoclave. Posteriormente es filtrado, lavado y calcinado a una temperatura de 600°C durante 4 hrs. Este procedimiento se lleva a cabo con el propósito de que el flúor inmovilice los compuestos (AlCl_3 , CuCl_2 , SbF_5 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) que se adicionan posteriormente.⁽³⁾

La impregnación de los ácidos de Lewis se lleva a cabo por la sublimación si es sólido o vaporización en caso de líquidos, bajo una corriente de nitrógeno con un flujo aproximado de 5ml por minuto, a la temperatura de ebullición o en su caso de sublimación de los ácidos de Lewis, por un tiempo suficiente para que el total del ácido a impregnar sea consumido, en el caso del AlCl_3 por espacio de 6 horas. Estos vapores pasan a través de un gramo de soporte que se encuentra sostenido en la placa porosa. Al término de las 6 hrs a los catalizadores preparados con cloruros de cobre y aluminio se les hace pasar un flujo de nitrógeno (5ml/min) durante 80 min. a una temperatura de 350°C para eliminar los sitios débilmente adheridos.

En el caso del cloruro de cobre (CuCl_2), este es impregnado sublimando sobre el carbón fluorado 0,4gr. del cloruro a 600°C en atmósfera oxidante y posteriormente se impregna el cloruro de aluminio.

Este procedimiento se lleva a cabo con el fin de aumentar la fuerza ácida y la densidad de sitios ácidos de los catalizadores, ya que se ha observado que este tipo de mezclas de sales u óxidos metálicos además de modificar la densidad y fuerza ácida de los catalizadores tienen efectos en su actividad.⁽¹⁸⁾

3.2.0. Caracterización de los Catalizadores

Los análisis de difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja (FIR), fueron realizados por la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación USAI, Facultad de Química de la U.N.A.M. El análisis de DRX se realizó en un difractómetro Siemens D 5000 con ánodo de Cu K_α , usando una potencia de 35 kv y 30 mA y el de FTIR en un espectrómetro FTIR PERKIN ELMER Mod. 1720X, estos espectros obtenidos se comparan contra una base de datos disponible. De igual forma se realizaron análisis de EDS y Microscopía Electrónica en un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca JEOL.

3.2.1. Caracterización por Adsorción Física

3.2.1.1. Análisis de las Propiedades Texturales

Se realizaron análisis de adsorción física en un equipo marca Quantachrome Modelo autosorb 1C. Que consta de las siguientes partes principales:

- a) Baño a temperatura constante y sensor de nivel de nitrógeno líquido
- b) Termopar
- c) Celda de muestra
- d) Celda de referencia
- e) Tubo de distribución (volumen constante)
- f) Trampa fría para capturar condensados
- g) Estaciones de pretratamiento de las muestras
- h) Sistema de alto vacío
- i) Programa de computo para control automático del equipo, adquisición de datos y cálculo de resultados

Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

El análisis se realiza colocando una muestra del adsorbente con peso conocido en una celda de cuarzo, junto a ella otra celda que contiene el adsorbato (Nitrógeno en este caso) en fase gas a presión constante. Ambas celdas se sumergen en un baño a temperatura constante que contiene nitrógeno líquido, ya que el análisis se lleva a cabo a la temperatura de este (77 K), se mide la presión en ambas celdas, y posteriormente se agrega de manera dosificada nitrógeno en fase gas (adsorbato) a la celda que contiene la muestra.

Al adicionar nitrógeno a un volumen constante y conocer las condiciones de presión y temperatura después de que se ha estabilizado, podemos conocer las moles de nitrógeno adsorbidas. (Durante el análisis la celda de referencia debe permanecer constante). Una vez estabilizado el sistema, se adiciona otro volumen de nitrógeno, con lo que la presión en la celda aumentará, nuevamente se deja estabilizar el sistema y se calculan las moles adsorbidas. Ahora la presión del gas aumenta hasta alcanzar la presión de la celda de referencia, generando de esta manera una isoterma de adsorción.

Estos datos son recopilados y procesados por un programa de computadora (Autosorb 1), que a partir de diferentes modelos calcula las propiedades superficiales de los sólidos.

Los modelos que se utilizaron para el cálculo de las propiedades texturales son los siguientes:

Tabla 3.1 Modelos para el cálculo de Propiedades Texturales.

Método	Fundamento	Ecuaciones	Limitaciones
BET Braunauer/Emmett/ Teller	Considera el llenado del sólido en capas sucesivas en zonas bajas de P/Po	$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_a C} + \frac{C-1}{W_a C} \left(\frac{P_0}{P} \right)$	Valida para sólidos no microporosos, aplica en el intervalo de $0.05 < (P/P_0) < 0.3$
BJH Barrett/joyner/ Halenda (Distribución de Tamaño de Poro) N ₂	Al ir acumulando capas de gas, el radio de poros disminuye en función de (P/Po), en cada punto es factible conocer el volumen adsorbido	$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)}; r_p = r_k + t$ $V_{np} = \left[\frac{r_p}{r_{nk} + (\Delta t_n / 2)} \right]^2 \left[\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right]$	Recomendable tomar datos de la desorción, aplica en sólidos mesoporosos. Asume geometría cilíndrica

Donde para cada método:

1) Método BET

P₀=Presión de referencia
P=Presión en la celda de la muestra
W=Masa adsorbida de gas a la presión P₀
W_a=Masa adsorbida de gas que constituirá una monocapa
C=Constante BET (energía de adsorción de la monocapa)

2) Método BJH

R_k= Radio de Kelvin del poro
γ= Tensión superficial del gas a la temperatura de ebullición
V_m=Volumen molar del gas condensado
T=Temperatura de ebullición del gas
P/P₀=Presión relativa del gas
V_{np}=Volumen de poro libre al tener "n" capas de gas adsorbidos
r_p= Radio de poro
t=Espesor de la capa de gas adsorbido
Δt_n/2= El cambio promedio en el espesor de la capa adsorbida
ΔV_n= Cambio de volumen adsorbido al tener "n" capas de gas
A_{cj}=Área expuesta por los poros vaciados en pasos previos de la desorción

3.2.1. Adsorción Química

3.2.3.1. Análisis de Densidad de Sitios Ácidos

El análisis de la densidad de sitios ácidos o número total de sitios ácidos al igual que el análisis de fisisorción se lleva a cabo en el equipo marca Quantachrome Modelo autosorb 1C. El que se puede adaptar para realizar este tipo de análisis. Para utilizar el autosorb-1-C para estudios de quimisorción es necesario configurar la estación de la muestra de la siguiente manera:

- a) El sensor de temperatura utilizado para detectar el nivel de nitrógeno líquido, es removido de la estación para análisis de quimisorción.
- b) La celda de Po es removida y esta estación debe ser sellada utilizando el tapón de acero inoxidable.
- c) Cuando se pasa de fisisorción a quimisorción, debe asegurarse de remover cualquier empaque que pudiera quedar en la estación de la muestra. Se deben utilizar solo empaques y ferrules requeridos para la celda de quimisorción.

Procedimiento

Una cantidad conocida del sólido ácido previamente tratado a 300 °C y vacío, se introduce a la celda de cuarzo para quimisorción, que permanecerá a temperatura constante durante el análisis (40°C) dentro del horno de calentamiento, posteriormente un volumen conocido de amoníaco (NH₃), es introducido a la celda y se toma la lectura de la presión con se realiza el cálculo de las moles adsorbidas químicamente adsorbidas, estas moles corresponden a la adsorción combinada, para obtener datos de la adsorción fuerte que es la de interés en nuestro caso, la muestra se somete a vacío con el fin de eliminar el

amoníaco débilmente adsorbido, entonces se repite la operación anterior de introducir amoníaco, con lo que ahora solo existirá adsorción en los sitios que fueron evacuados anteriormente, es decir solo existirá adsorción débil.

Con la diferencia de la adsorción combinada y la adsorción débil se generará el cálculo de la adsorción fuerte. Este procedimiento se repite a diferentes presiones según se establezca en el análisis, este caso en el intervalo de 0 a 841.10 mmHg. Con los datos obtenidos de volumen de amoníaco químicamente adsorbido se genera una curva de P vs. V en donde P es la Presión y V el volumen de amoníaco adsorbido, con el método de extrapolación a $P=0$ se realiza el cálculo de las moles de amoníaco adsorbidas fuertemente en el sólido, que corresponden en este caso en que la estequiometría es 1:1 a la cantidad de sitios ácidos presentes en el sólido.

El método de $P=0$ consiste en generar una grafica P vs V .⁽¹⁶⁾ Como se muestra en la Fig. 3.2

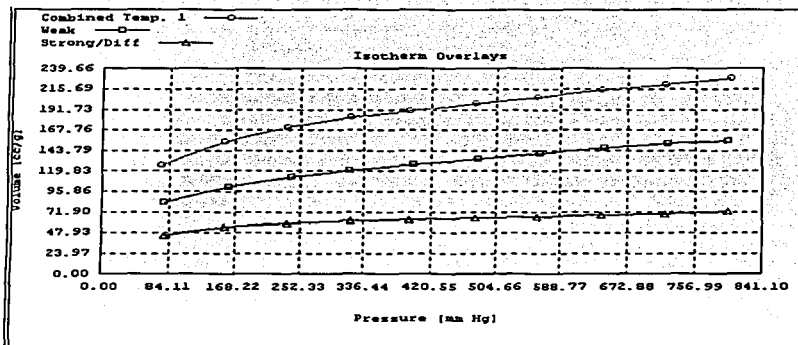


Fig. 3.2 Representación Gráfica de la Curva de Adsorción a $T=40^{\circ}\text{C}$ para el catalizador

Adsorción Combinada —○— Adsorción Fuerte —△— Adsorción Débil —□—

Donde este método sugiere que los primeros puntos corresponden a la adsorción física, debido a que aumenta como una función de la presión del gas, para eliminar esta contribución solo se consideran los puntos que se encuentran después del cambio de pendiente y con estos valores se realiza una regresión lineal extrapolada a $P=0$, este valor de volumen adsorbido corresponde a las moles de amoníaco que se adsorben químicamente a una presión cero.⁽¹⁶⁾

3.2.3.2. Análisis de la Fuerza de los Sitios Ácidos

El análisis de la fuerza ácida de los catalizadores se realizó por el método de desorción a temperatura programada (TPD), en un equipo construido en el laboratorio.

Procedimiento para realizar el análisis de Desorción a Temperatura Programada.

En primer lugar se toma una pequeña muestra del sólido a caracterizar, de un peso aproximado de 30 a 70 mg. Esta es colocada dentro de un reactor tubular con forma de “U”, de manera que forme una cama.

Después se siguen los siguientes pasos para llevar a cabo la adsorción de amoníaco.

1. Un flujo constante de Helio pasa a través del reactor con la finalidad de limpiar la muestra, para esto la celda se introduce a un horno que mantendrá la temperatura a 400°C, esta etapa se denomina de pretratamiento y se lleva a cabo durante un periodo de 90 minutos.
2. A continuación la muestra se somete a una corriente de amoníaco por un tiempo de 30 minutos, con la intención de que este se adsorba químicamente en los sitios ácidos del sólido.
3. Inmediatamente sigue la etapa de limpieza de la muestra, en la que el amoníaco que se adsorbió físicamente será removido con un flujo de helio de 100 ml/min durante 90 minutos.

Pasos para la obtención del termograma de desorción de amoníaco.

1. Se verifica el área de señal que ocupa un determinado volumen de amoníaco.
2. Se acondiciona el horno de tal forma que aumente la temperatura a una velocidad de 10°C por minuto. Desde la temperatura ambiente hasta 550°C.

3. La señal será registrada por un detector binario de gases.
4. Los datos de temperatura y señal son registrados por una tarjeta de adquisición de datos, y así entonces estos son procesados por un programa de cómputo que nos permitirá obtener el valor del número de sitios ácidos por regiones de temperatura, así como el resumen de las condiciones de trabajo.⁽¹⁹⁾

3.3.0. Sistema de Reacción (Fig. 3.3)

Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor continuo de lecho fijo en fase gas marca "In Situ Research Instruments" (ISR1), con las siguientes dimensiones: 43 cm de longitud y 1 cm de diámetro. El catalizador se coloca sobre una placa porosa de 150 mesh soldada en el interior del reactor. Durante las pruebas el reactor se mantiene a temperatura constante mediante un horno de resistencias eléctricas conectado a un controlador. La presión del sistema es regulada manualmente con una válvula de control tipo bonete y se mantiene constante durante la reacción. La alimentación de los gases se regula a través de los controladores de flujo másico en el equipo, que son controlados desde una computadora.

A la salida del reactor se encuentra un cromatógrafo Agilent Technologies modelo HP6890, que mediante un detector FID analiza en línea las corrientes de salida del mismo. Las muestras se inyectan automáticamente mediante una válvula de 10 pasos. Para la separación de compuestos se utilizó una columna capilar HP-5 5% Fenil Metil Siloxano de 30 metros de longitud.

Todos los flujos, presiones, y temperaturas que el cromatógrafo requiere para el análisis son controlados automáticamente por computadora a través de software Chemstation. (Software de Agilent para trabajar con este equipo)

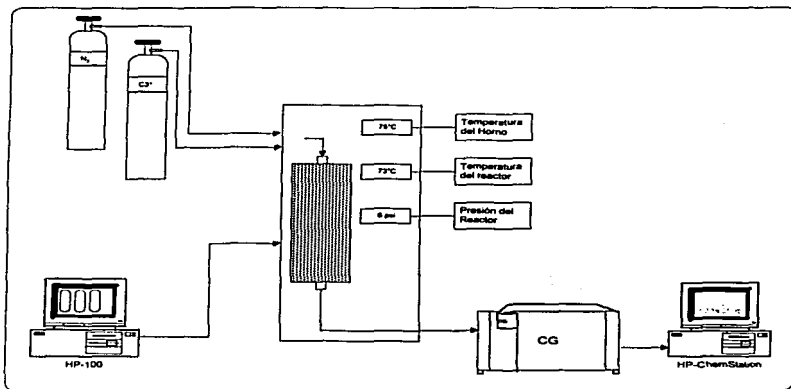


Fig. 3.3 Esquema del Equipo de Reacción

Además al reactor están conectados unos controladores de flujo que permiten el control de los gases de reacción, estos controladores se manejan por medio de un software llamado HP-100.

Los reactivos son alimentados en fase gas, los productos que se obtienen están en fase gas y son analizados por un cromatógrafo de gases que está conectado en línea con la salida del reactor.

Reactivos

En la reacción se utiliza una mezcla de nitrógeno y propileno al 5%, además de Nitrógeno puro para diluir la mezcla anterior.

Esta mezcla presenta una ventaja muy importante desde el punto de vista de operación, ya que permite realizar reacciones a altas presiones y bajas temperaturas, comparada por ejemplo con la del propileno puro.

Las características de los reactivos utilizados en este trabajo son:

Compuesto	Pureza	Proveedor
Mezcla propileno-nitrógeno	Grado estándar 5/95	Praxair
Nitrógeno	99.99	Praxair

3.3.1. Condiciones de Operación

Temperatura en el reactor	75°C
Presión en el reactor	6 psi
Flujo de la mezcla nitrógeno-propileno	5 ml/min
Flujo de nitrógeno	50 ml/min

3.4.0. Método Analítico para la Determinación Cualitativa y Cuantitativa de Reactivos y productos

Para determinar la actividad catalítica de un catalizador, es necesario cuantificar tanto el consumo de reactivos en la reacción, como la aparición de los productos. Con este fin, empleamos un cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo utilizado en la experimentación es un Hewlett Packard 6890 con detector FID y columna de 30 m de longitud por 0.3 mm de diámetro, equipado con estación de trabajo para la adquisición y procesamiento de datos cromatográficos.

3.4.1. Análisis cualitativo

En primera instancia el cromatógrafo nos da información del tiempo de retención en la columna de los compuestos que entran a él a las condiciones de operación establecidas, con este tiempo de retención es posible identificar los compuestos realizando inyecciones de estándares, ya que cada compuesto tiene un tiempo de retención es característico.

Para la identificación del producto de reacción se realizaron inyecciones de diluciones de los siguientes hexenos como estándares.

- 1-Hexeno
- 2, 3-Dimetil-2-Buteno
- Ciclohexeno
- 4-Metil-2-Penteno
- 4-Metil-1-Penteno

Identificando el 4-Metil-1-Penteno como el producto principal de la reacción con un tiempo de residencia de 1.957 min. Ahora ya se puede realizar el análisis cuantitativo de reactivo y producto.

3.4.2. Análisis Cuantitativo

Existen varios métodos para cuantificar un pico cromatográfico:

Normalización de Área
Factor de Respuesta
Calibración por Estándar Externo
Estándar Interno

En nuestro caso se empleó el método de calibración por estándar externo, debido a que este método es recomendable cuando el número de componentes de la muestra es pequeño, ya que se requiere de la preparación de disoluciones de estándares de los dichos compuestos a diferentes concentraciones con el fin de obtener una curva de calibración para cada uno de ellos.

La inyección del reactivo se llevó a cabo utilizando la válvula neumática con la que cuenta el cromatógrafo, el cual tiene un volumen de calibración (0.25 ml) y las condiciones de presión y temperatura son conocidas, con estos datos se realiza el cálculo de las moles de reactivo y se asocian al área del pico cromatográfico correspondiente,

Para el 4-Metil-1-Penteno la inyección se lleva a cabo con una micro jeringa de 10 μ l, con la que dos microlitros de una disolución de concentración conocida es inyectado, y de igual manera que el caso anterior se realiza una relación entre el área y el número de moles del producto.⁽²⁰⁾

Capítulo 3. Síntesis y Caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos

Con los datos de área y número de moles obtenidos, se realizan gráficas de área vs número de moles, que son las curvas de calibración correspondientes. Estas curvas de calibración se presentan en el apéndice C.

Las condiciones de operación del cromatógrafo para el análisis fueron las siguientes:

Tabla 3.4.2. Condiciones del Análisis Cromatográfico

Variables de Operación	
Temperatura del Inyector	150 °C
Relación de "split"	50:1
Temperatura del Horno (°C)	30
Gas acarreador Utilizado	Nitrógeno
Flujo del Gas Acarreador	102 ml/min
Tipo de Detector	FID
Temperatura del Detector	250 °C

Capítulo 4. Resultados

Análisis y Discusión

En este capítulo se presentan las propiedades de los catalizadores preparados y caracterizados en el laboratorio, en general sus propiedades texturales y fisicoquímicas. Basados en los resultados obtenidos se intentará explicar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de oligomerización de propileno y de esta manera comprender el efecto de estas propiedades sobre la conversión y selectividad de los catalizadores sobre la reacción de dimerización de propileno.

Los resultados se enfocan hacia los catalizadores preparados que mostraron actividad, con énfasis en los preparados a partir de una mezcla de cloruros de cobre y aluminio ($\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}$), los cuales presentaron mejores cualidades de selectividad hacia la formación de 4-Metil-1-Penteno.

Técnicas de caracterización empleadas en este trabajo fueron las siguientes.

La caracterización por actividad da la pauta para realizar la selección de catalizadores.

- Espectroscópicas: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica (SEM), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
- Físicas: Área Específica (BET), Volumen de poro, Distribución de Tamaño de Poro, Diámetro promedio de Poro.
- Químicas: Análisis Elemental por Espectroscopía de energía Dispersiva (EDS), Quimisorción Selectiva de amoníaco, Desorción por Temperatura Programada de Amoníaco (TPD).
- Actividad Catalítica.

4.1.1. Pruebas de Reactividad de los catalizadores.

Una vez que tenemos información de que el soporte fue modificado con éxito, se realizan pruebas de reactividad para los catalizadores preparados, de los cuales no todos presentaron actividad en la reacción de oligomerización de propileno. En la tabla 4.1, se muestran los catalizadores y su reactividad.

Tabla 4.1 Pruebas de Actividad de los Catalizadores en la Oligomerización de Propileno

Catalizador	Compuestos soportados	Soporte	Actividad	Conversión % t=1	Selectividad t=1
AlCl ₃ /CF	AlCl ₃ , Flúor	C-F	+	10	0.11
AlCl ₃ /A-15	AlCl ₃ , Flúor	A-15	+	20	0.03
SbF ₅ /CF	SbF ₅ , Flúor	C-F	+	25	0.43
CuCl ₂ , AlCl ₃ /CF	CuCl ₂ , AlCl ₃ , Flúor	C-F	+	20 (t=5)	0.95 (t=5)
CF ₃ SO ₃ H/Silica	CF ₃ SO ₃ H	SiO ₂	-	-	-
CF ₃ SO ₃ H/CF	CF ₃ SO ₃ H, Flúor	C-F	-	-	-
CF ₃ SO ₃ H/Alúmina Fluorada	CF ₃ SO ₃ H	Al ₂ O ₃	-	-	-
CF ₃ COOH/Silica	CF ₃ COOH	SiO ₂	-	-	-

CF: Carbón Fluorado.
A-15: Resina Amberlyst 15.

t= tiempo (hr)

En la tabla anterior se marcan con un signo (+) a los catalizadores que mostraron llevar a cabo algún tipo reacción aunque no fuese solo la reacción de interés. Para esto se utilizó la información del análisis cromatográfico, que indica el número de compuestos presentes en la corriente de salida del reactor. En caso contrario se marcan con un signo (-).

De los catalizadores se seleccionó el catalizador que en el análisis cromatográfico presentó un menor número de productos y este fue el preparado a partir de cloruros de cobre y aluminio ($\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$), y presentó una selectividad hacia el producto de interés 4-Metil-1-Penteno. A continuación se presentan los resultados de la actividad del catalizador en la reacción de oligomerización de propileno.

4.1.2. Conversión de Propileno Sobre el Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$

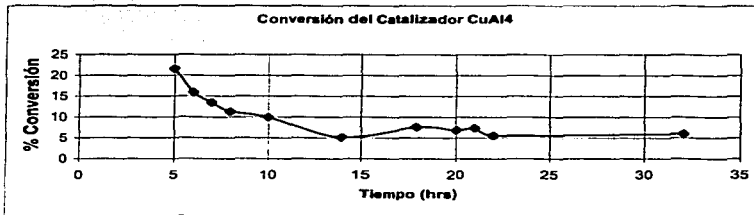


Fig. 4.1 Conversión de Propileno Sobre el Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$ Durante la Reacción

En la gráfica anterior Fig. 4.1, se puede observar que el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$ se desactiva rápidamente hasta alcanzar cierta estabilidad alrededor de un 7% de conversión, sin embargo esto podría mejorarse si se realiza un estudio de la fase activa del catalizador, ya que podría ser que el soporte utilizado (carbón activado) no sea el adecuado. Esta desactivación no puede deberse a la reducción en el área superficial del catalizador, es decir que exista una pérdida de porosidad en el catalizador, ya que se realizaron análisis de área y porosidad para el catalizador usado y encontramos que no

existe una modificación en estas propiedades entre el catalizador nuevo y el agotado, por lo cual podemos desechar esta posibilidad. La comparación de la distribución de tamaño de poros se muestra en la Fig.4.2. Otra posibilidad es que en los sitios activos del catalizador, el reactivo o algún producto quede adsorbido químicamente de manera irreversible e inhabilite estos sitios para la reacción catalítica principal, lo que puede ser comprobado mediante la medición del número total de sitios ácidos.

Los cálculos de la conversión del catalizador se presentan en el apéndice C.

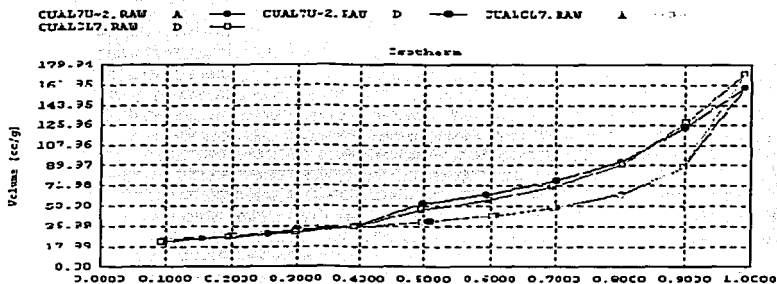


Fig. 4.2 Isotermas de Adsorción del Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF } 7$

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.1.3. Selectividad del Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$.

Un buen catalizador debe poseer una alta estabilidad y una larga estabilidad térmica. Pero su más importante atributo es la selectividad, S. Que refleja directamente la habilidad para convertir directamente el reactivo a lo largo de un camino específico. De aquí el interés en que el catalizador tenga una alta selectividad hacia el producto principal.⁽²²⁾

El comportamiento de la selectividad durante el tiempo de reacción varía como lo muestra la siguiente gráfica 4.3.

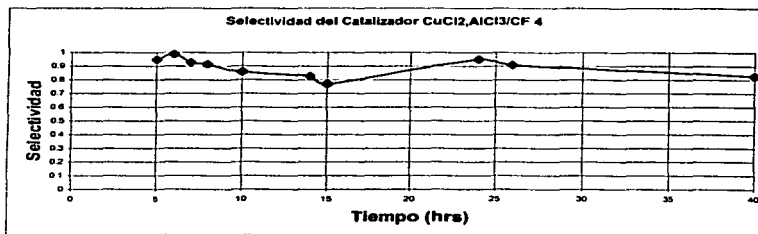


Fig. 4.3 Estabilidad Catalítica del Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF 4}$

La gráfica anterior Fig. 4.3, muestra el comportamiento de la selectividad hacia el producto identificado como 4-Metil-1-Penteno, con respecto al tiempo de reacción. La selectividad como podemos observar se mantiene en un valor aproximado entre el 80 y 90%. Los cálculos correspondientes se presentan en el apéndice C.

La variación en la selectividad se podría explicar por la siguiente razón: Existe la posibilidad de que se estén formando productos de mayor peso molecular y estén quedando adsorbidos en el catalizador, ya que en el análisis cromatográfico no se observa un aumento en la producción de otros compuestos.

Con los resultados del análisis de difracción de rayos X, podemos realizar la hipótesis de que la interacción entre las especies (tricloruro de aluminio, paratacamita y CuCl) es la causante del cambio en la reactividad del catalizador. Que como se muestra en los siguientes cromatogramas mejora la selectividad hacia el 4-Metil-1-Penteno. Los cálculos se presentan en el apéndice C.

Esto se puede comprobar realizando pruebas con cada una de estas especies por separado y observando si alguna de ellas presenta las mismas propiedades de reactividad que presenta el catalizador.

En las Figs. 4.4-a y 4.4-b, se observa claramente, una diferencia en la selectividad entre el catalizador que se preparo con CuCl_2 y AlCl_3 ($\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF} 4$), y el que contiene solamente AlCl_3 (AlCl_3/CF), ya que en este último catalizador se detectan por lo menos ocho productos diferentes, en tanto que en el otro, como se muestra, en la reacción con el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF} 4$ el compuesto mayoritario es 4-Metil-1-Penteno.

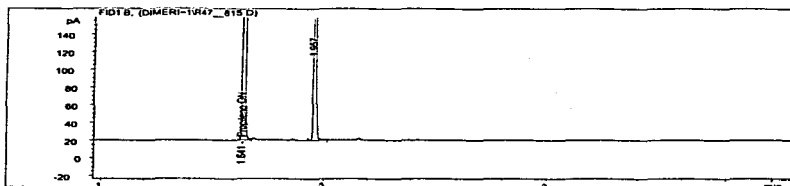


Fig. 4.4-a Cromatograma de la reacción de dimerización de propileno con el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$

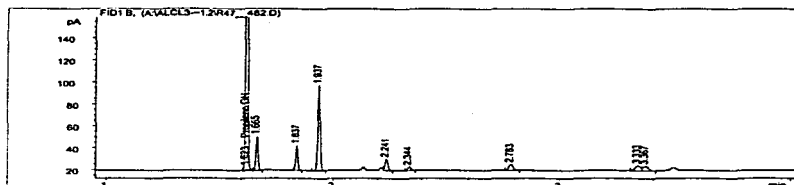


Fig. 4.4-b Cromatograma de la reacción de dimerización de propileno con el catalizador AlCl_3/CF

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es importante hacer notar que se probó el catalizador tratado solo con cloruro de cobre (CuCl_2) en la reacción de propileno, y en este caso no se detectó que hubiese actividad catalítica alguna, lo que cambia al agregar el tricloruro de aluminio.

Por otra parte al solo soportar tricloruro de aluminio en el carbón fluorado, la conversión y selectividad disminuyen considerablemente, además de que el tiempo en el que el catalizador permanece activo es de 30 min. aproximadamente, en cambio al realizar la impregnación de ambos compuestos esta actividad catalítica se prolonga a 30 o 40 Hrs. aproximadamente, por lo que esta prueba nos permite mantener la hipótesis de que la interacción entre las especies CuCl , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y AlCl_3 , modifican las propiedades catalíticas de nuestro catalizador.

Adicionamos el cromatograma de la reacción del catalizador SbF_3/CF (Fig. 4.5), pues aunque no es selectivo hacia un solo producto también encontramos entre los productos de reacción al 4-Metil-1-Penteno. Este catalizador forma compuestos de alto peso molecular promovidos posiblemente por una reacción de polimerización, los cuales se acumulan en la superficie del catalizador provocando su desactivación en pocos minutos. Esto se puede evitar realizando la reacción a una temperatura mayor con los consecuentes cambios que esto trae en la conversión y selectividad del mismo.

Estas pruebas no se realizaron debido a lo complicado que resulta el manejo del pentafluoruro de antimonio para la preparación del catalizador, además de que entre los reactivos utilizados es el de mayor costo.

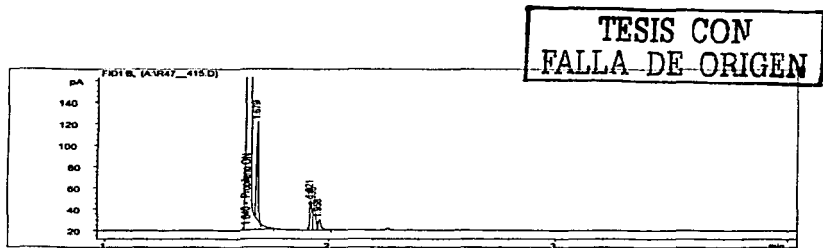


Fig. 4.5 Cromatograma de la reacción de dimerización de propileno con el catalizador SbF_5/CF_4

4.1.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Las pruebas realizadas con espectroscopía infrarroja (FTIR por sus siglas en inglés), como una primera prueba, nos permitió tener información sobre los cambios en la muestra por presencia de especies soportadas después de la impregnación de los ácidos inorgánicos, esto realizando una comparación de los espectros obtenidos del soporte sin modificar y los que fueron modificados con los diferentes ácidos inorgánicos. La aparición de bandas en diferentes regiones del espectro infrarrojo nos indica la existencia nuevas especies en el soporte, por ejemplo en la banda 666.30 Fig. 4.6, con lo que podemos deducir que el proceso de impregnación fue exitoso. Ahora que tenemos

conocimiento de que existe una modificación en el soporte, se pueden realizar otro tipo de análisis que permitan conocer las modificaciones en las propiedades físicas y químicas en los soportes que han sido modificados.

En la Fig. 4.6 se presenta una comparación de los análisis FTIR del carbón fluorado (soporte) y el que se ha modificado con SbF_5 . Aquí se observa la aparición de un nuevo pico en la longitud de onda de 666.9 cm^{-1} , que es una evidencia de la modificación del soporte.

Los espectros de infrarrojo correspondientes a los otros catalizadores preparados se muestran en el apéndice A.

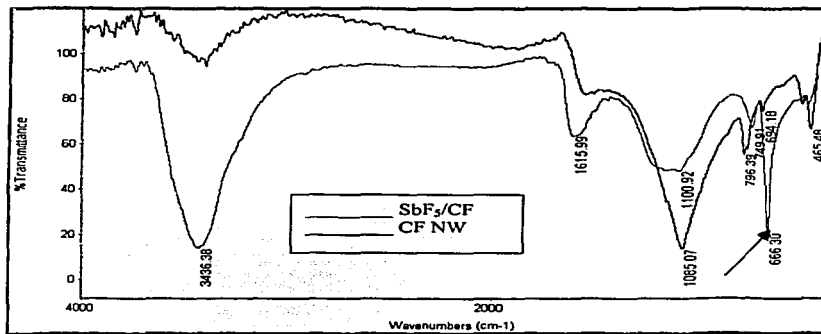


Fig.4.6. Comparación de Espectros de Infrarrojo de Carbón Fluorado y Carbón Fluorado Modificado con SbF_5 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las fotografías de microscopía de rayos X de las Figs. 4.7-a y 4.7-b, muestran las diferencias que existen en la dispersión de los compuestos de cobre y aluminio de los catalizadores $\text{CuCl}_2\cdot\text{AlCl}_3/\text{CF-4}$ y $\text{CuCl}_2\cdot\text{AlCl}_3/\text{CF-10}$, en donde observamos una distribución más homogénea de los compuestos en el catalizador $\text{CuCl}_2\cdot\text{AlCl}_3/\text{CF-4}$, catalizador preparado con una cantidad mayor de cloruro de cobre (CuCl_2). En la foto se señalan las zonas donde aparecen los compuestos de cobre.

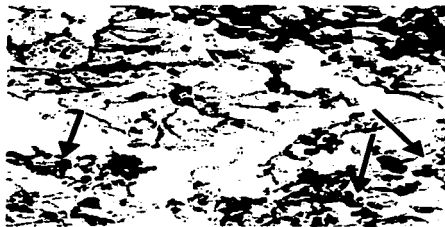


Fig. 4.7-a Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido del Catalizador $\text{CuCl}_2\cdot\text{AlCl}_3/\text{CF-10}$



Fig. 4.7-b Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido del Catalizador $\text{CuCl}_2\cdot\text{AlCl}_3/\text{CF-4}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las zonas más oscuras pertenecen a los compuestos de cobre y aluminio presentes en el catalizador ya que no están presentes en el carbón solo.

4.1.6. Espectroscopia de Difracción de Rayos X.

Una técnica que nos permite la identificación de los compuestos presentes en los catalizadores es la Difracción de Rayos X (XRD), con este fin se realizaron los análisis correspondientes obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 4.2 Resultados del Análisis de DRX del Catalizador $\text{CuCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 / \text{CF} - 4$.

<i>Especies Detectadas</i>
AlCl_3
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
CuCl

En el análisis de difracción de rayos X se detectaron tres especies químicas, de las cuales una es el tricloruro de aluminio, compuesto que aparece en el catalizador en la forma en que se impregnó originalmente, otra especie identificada es $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, también nombrada paratacamita, compuesto que se formó durante el proceso de impregnación del cloruro de cobre (CuCl_2) y tricloruro de aluminio, lo mismo que el tercer compuesto identificado como Cloruro de cobre (CuCl). Esta información nos permite suponer que es muy probable que los grupos OH^- de la especie $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ le den un carácter ácido del tipo Brønsted al catalizador. El análisis de DRX del catalizador $\text{CuCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 / \text{CF} 4$, se presenta en la Fig. 4.8.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

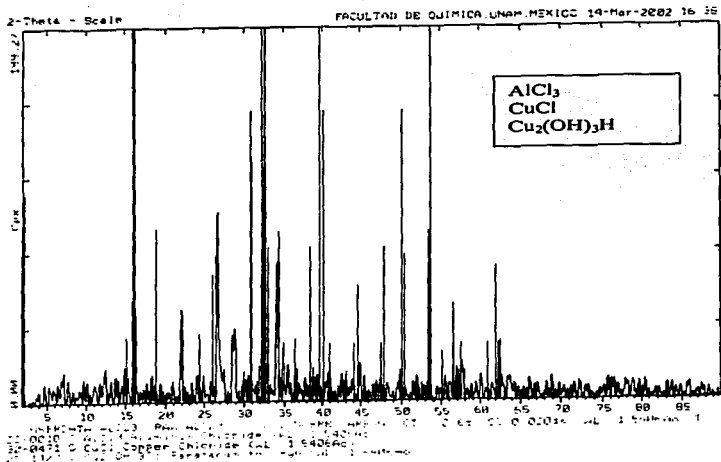


Fig. 4.8 Espectro de Difracción de Rayos X del Catalizador CuCl₂.AlCl₃/CF-4.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.1.7. Análisis Elemental por Espectroscopía de Energía dispersiva.

Con el propósito de conocer el porcentaje de los metales y otros compuestos presentes en los catalizadores, se realizó un análisis elemental de espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Con estos resultados podemos tener una idea de que relación entre los compuestos fue la más adecuada para llevar a cabo la reacción de dimerización de propileno, y posteriormente buscar la relación de compuestos que pueda proporcionar mejores resultados en dicha reacción.

Estos resultados se presentan a continuación en la Tabla 4.4

Tabla 4.3 Análisis de Cu y Al.

Catalizador	% Peso F	% Peso Cu	% Peso Al	% Peso Cl	% Peso O	Relación Cu/Al	NTSA mmol/g	Conversión % t=5	Selectividad t=5
CuCl ₂ .AlCl ₃ /CF 4	0.9	43.57	9.10	32.47	9.56	4.78	2.48	20	0.95
CuCl ₂ .AlCl ₃ /CF 10	0.48	10.40	21.06	38.27	26.33	0.49	1.9	15	0.38

t= tiempo (hr)

Mediante las pruebas de actividad catalítica de ambos catalizadores se logró establecer que la relación entre estos compuestos afecta las propiedades catalíticas, ya que en las pruebas de actividad el catalizador CuCl₂.AlCl₃/CF 4 dio mejores resultados en cuanto a selectividad se refiere. Esto sugiere realizar pruebas variando las cantidades de los metales, para de esta forma encontrar la relación ideal para que se lleve a cabo la reacción de dimerización de propileno. En el apéndice B se presenta la gráfica de la distribución de los elementos resultantes del análisis EDS.

4.1.8. Pruebas de Adsorción Física

La catálisis heterogénea es un fenómeno de superficie, por lo que no basta con una composición química adecuada para lograr cierta transformación. Para una masa determinada de catalizador es preciso contar con la mayor superficie posible; siendo evidente que el acceso a estos sitios activos debe ser favorecida por la distribución de poros, con la finalidad de facilitar la entrada de los reactivos y la salida de los productos.⁽²³⁾

En las pruebas de adsorción física para conocer el área específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla. 4.4 Pruebas de Adsorción Física

Catalizador	Área BET (m ² /g)	Vol. de Poro BJH Cumulative Desorption (cc/g)	Tamaño de Poro Método BJH (Å)
CuCl ₂ .AlCl ₃ /CF ₄	197.3	0.3149	36.31
AlCl ₃ -CF	245	0.3940	36.26
SbF ₅ -CF	99.93	0.2349	36.12
Carbón Fluorado	582	0.4924	36.86

En la tabla 4.3. resulta interesante realizar una comparación entre el catalizador que contiene solamente tricloruro de aluminio, con el que además contiene cobre. Es notorio el cambio del área superficial y el volumen de poro, en cuanto al tamaño de poro este no cambia.

Un método práctico para entender fácilmente el cambio en la distribución del tamaño de poro es el modelo de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT), que nos permite crear histogramas que muestran de manera gráfica el este cambio, además nos permite realizar comparaciones entre uno o varios catalizadores en una misma gráfica. En la Fig. 4.9 se presenta una comparación de la distribución de tamaño de poro de los catalizadores $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$ y $\text{AlCl}_3/\text{CF}_4$.

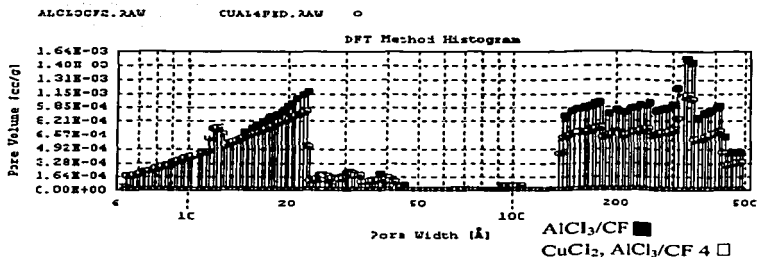


Fig. 4.9 Distribución de Tamaño de Poro de los Catalizadores $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$ y $\text{AlCl}_3/\text{CF}_4$

La Fig. 4.9 muestra que el catalizador que contiene cobre ($\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$) presenta una disminución en el volumen de poro mayor a la del $\text{AlCl}_3/\text{CF}_4$, lo que de cierta podría ser causa de posibles cambios en la actividad del catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.9. Pruebas de Adsorción Química

Cuando se trabaja con catalizadores soportados es necesario conocer no solo la superficie específica, sino la superficie catalítica disponible o accesible, que representa el número de centros o sitios activos sobre los que se ha de llevar a cabo la reacción, ya que la reacción de oligomerización de propileno depende tanto de la densidad de sitios ácidos, como de la fuerza ácida de los mismos.⁽²⁾

Las pruebas de quimisorción realizadas para determinar la cantidad de sitios ácidos en el catalizador arrojaron los siguientes resultados (tabla 4.5):

Tabla. 4.5 Densidad de sitios ácidos en diferentes catalizadores.

Catalizador	Número total de sitios ácidos (mmol/g)
CuCl ₂ ,AlCl ₃ /CF 4-Carbón	2.480
AlCl ₃ -Carbón	0.9312
SbF ₃ -Carbón	2.079
Carbón Soporte	-

La cantidad de sitios ácidos cambia al adicionar cloruro de cobre (CuCl₂) a nuestros catalizadores preparados con tricloruro de aluminio, en la Tabla 4.5 observamos que el catalizador CuCl₂,AlCl₃/CF4, contiene una mayor cantidad de sitios ácidos que el catalizador AlCl₃/CF.

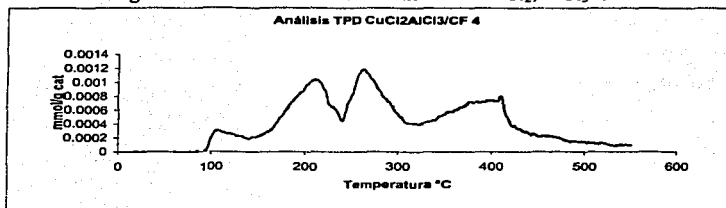
4.1.10. Pruebas de Fuerza Ácida. (Desorción por Temperatura Programada (TPD))

Para el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$ se efectuó una análisis de desorción por temperatura programada, con el propósito de obtener datos de las moles de adsorbato (NH_3) que se desorben en función de un aumento en la temperatura, lo cual se puede relacionar con la fuerza ácida que tienen los sitios del catalizador, algunos autores ⁽²¹⁾ han propuesto relaciones entre regiones de temperatura y la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores.

Con fin de clasificar la fuerza ácida de nuestros catalizadores utilizaremos las siguientes relaciones de fuerza ácida y temperatura de desorción:

- a) Región del TPD comprendida entre 20°C y 200°C , es llamada *Zona de Acidez Baja o Débil*.
- b) Región del TPD comprendida entre 200°C y 400°C , es llamada *Zona de Acidez Media*.
- c) Zona de desorción comprendida arriba de 400°C , es llamada *Zona de Acidez Alta o Fuerte*.

El análisis de TPD correspondiente al catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$ se presenta en la Fig. 4.10. donde se encuentran representadas las moles de NH_3 por gramo de catalizador en función de un aumento de temperatura.

Fig. 4.10 Análisis TPD del Catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$ 

El resultado de integrar la curva del TPD nos da la cantidad de mmol/g cat. adsorbidas en una región de temperatura, estos resultados se presentan en la tabla 4.6.

Tabla. 4.6 Fuerza Ácida del catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$.

Región de temperatura °C.	mmol/g cat.	% de sitios Ácidos
21 °C < 200 °C	0.8219	33.1812
200 < 400 °C	1.5720	61.6471
T > 400 °C	0.1281	5.1715

El análisis de desorción por Temperatura Programada muestra tres zonas de acidez para el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3/\text{CF}_4$, siendo la región de acidez media la que contiene el mayor número de sitios ácidos. La reacción de oligomerización de propileno depende de la fuerza ácida de los sitios activos, por lo que resulta importante saber cuales de los diferentes sitios presentes en el catalizador, son los que favorecen producción de 4-M-1-Penteno.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Capítulo 5. Conclusiones

Se logró establecer un procedimiento para la preparación de catalizadores, por el que los ácidos de Lewis (AlCl_3 , CuCl_2 , SbF_5 , CF_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) fueron inmovilizados.

Se implementaron una serie de técnicas de caracterización, las cuales permiten conocer los cambios físicos y químicos que sufren los catalizadores, con estos datos se propone explicar el comportamiento de los catalizadores en la reacción de oligomerización de propileno.

La actividad catalítica en la transformación de propileno depende de la densidad de sitios ácidos. Puesto que al someter a reacción catalizadores con una menor densidad de sitios ácidos, se obtienen diferentes productos de reacción y los catalizadores son menos activos.

Según las pruebas realizadas a diferentes temperaturas la reacción de dimerización de propileno es dependiente de la temperatura, como se indica en la literatura. Pues al aumentar la temperatura a $125\text{ }^\circ\text{C}$ se forman productos diferentes al 4-Metil-1-Penteno, en cambio al disminuir la temperatura a $50\text{ }^\circ\text{C}$ la reacción no se lleva a cabo.

Los catalizadores preparados a partir de cloruros de cobre y aluminio son los que presentan mejores resultados en cuanto a selectividad se refiere, no así en cuanto a la conversión y tiempo de vida útil del catalizador, por otra parte se pueden hacer modificaciones en la preparación de estos catalizadores buscando mejorar la conversión y el tiempo de vida del catalizador. Es importante hacer notar que el aumento en la selectividad se logra por la presencia de los cloruros de cobre y aluminio, ya que de manera individual, el catalizador que contiene solo tricloruro de aluminio da como resultado varios productos de reacción, por otra parte el que solo contienen cloruro de cobre no presenta actividad para la reacción de oligomerización de propileno.

En general el catalizador $\text{CuCl}_2, \text{AlCl}_3 / \text{CF 4}$ presenta las mejores propiedades para la producción de 4-Metil-1-Penteno, pues aunque no tiene una alta conversión, su alta selectividad hacia el 4-Metil-1-Penteno lo hacen atractivo para este proceso.

El trabajo realizado da pie a buscar mejoras en este catalizador, ya que sería de gran importancia mejorar los aspectos antes mencionados (conversión y tiempo de vida) para así obtener una buena alternativa para la producción de 4-Metil-1-Penteno. Con el fin de buscar mejorar las propiedades de estos catalizadores, se presentan las siguientes propuestas:

Cambiar el método de impregnación del cloruro de cobre, ya que la sublimación sobre el soporte no asegura una distribución uniforme en el mismo, por lo que se propone realizar la impregnación en solución y posterior calcinación, a fin de realizar las pruebas de actividad para examinar si este cambio en la preparación modifica las propiedades catalíticas.

Buscar otro tipo de soporte, ya que el carbón presenta la desventaja de que al calcar en atmósfera oxidante parte de este se transforma en cenizas.

Buscar un método por el que el catalizador pueda ser regenerado, haciendo notar que se realizó un tratamiento térmico con un flujo de nitrógeno el cual no tuvo éxito.

Bibliografía

1. "Environmentally Friendly Catalysis Using Supported Reagents: Evolution of a Highly Active From Immobilised Aluminium Chloride"
James H. Clark.
J. Chem. Soc., Commun., 1995, pags. 2037.
2. "Transformación de Propileno a Hidrocarburo de Alto Peso Molecular Sobre Zcolitas H-[Al]-ZSM-5. Influencia de la Densidad de Sitios Ácidos". F Yánez, J. Papa, G. Giannetto. Esc. de Ingeniería Química, Fac. de Ing. U.C.V., APD. 47100, Caracas 1041-A, Venezuela.
3. "New Solid Acids and Bases".
K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Attori
Studies in Surface Science and Catalysis, Advisory Editors: B. Delmon and J.T. Yates, Vol. 51, (1989) Cap. 1,2,4.
4. "New Methods for Quantitative Determination of Brønsted Acid Sites on Solid Acids: Applicability and Limits for Al₂O₃-Promoted SO₄²⁻ / ZrO₂ Catalysts"
Roberta Olindo, Alain Goepert, David Habermacher
Journal of Catalysis 197, 344-349 (2001).
5. "Detection of Superacidity on Solids Superacids; a New Approach"
Chiu-Hsun Lin, Chao-Yang Hsu.
J. Chem. Comun. 1992, No. 20, pags. 1479-1480.
6. "Sulfated Zirconia Based Strong Solid-Acid Catalysts: Recent Progress"
Xuemin song and Abdelhamid Sayari.
Cat. Rev. SCI. Eng., 38(3), 344-349 (1996).

7. "Making Industrial Catalysts".

G.Berribi and Ph. Bernusset.

Preparation of catalysts, Edited by B. Delmon. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, (1976).

8. "Industrial Catalysis"

R.J. Wijngaarden, A. Kronberg, K.R. Westerterp.

Wiley-VCH, Germany. pags. 29-35 (1998).

9. "Characterization of heterogeneous Catalysts"

F. Delannay

Marcel Dekker Inc. Vol. 15. (1991), Cap. 1,7.

10. "IR Spectroscopy in Catalysis"

Janusz Ryczkowski

Catalysis Today., 68(2001) 263-265, pags. 1-3.

11. "Espectroscopía Infrarroja"

R.T. Conley

España, Editorial Alambra, 1979, pags. 200-201.

12. . <http://omega.ilcc.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/26/htm/arquitec.htm>

13. "Catalyst Characterization Fisical Techniques for solid Materials"

Boris Imelik And Jaques C. Vedine.

Edit Plenum Press, New York 1994, pags. 518-519.

14. "Microscopía Electrónica"

Roberto Gonzáles, Ramiro Pareja, Carmen Ballesteros

Eudema S.R. 1991. pp. 70-73

15. "Fisicoquímica"
Castellan Gilbert William
Segunda Edición Addison-Wesley Iberoamericana, 1924, pags. 452-455.
16. "Manual del Usuario del Equipo Autosorb I-C (Gas Sorption/Chemisorption System)
de Quantachrome Co."
Bases teóricas recopiladas de varios artículos.
17. "Characterization of Heterogeneous Catalysts"
F. Delannay.
Marcel Dekker Inc. Vol. 15. (1991). Cap.2.
18. "The Synergism of AlCl_3 - CuCl_2 Mixtures in the Low Temperature Conversion of
Pentane"
Yoshio Ono, Tadashi Tanabe, and Nobumasa Kitajima
Journal of Catalysis. 56,47-56 (1977).
19. "Diseño y construcción de un equipo de Desorción por Temperatura Programada
(TPD), para la caracterización de Catalizadores Sólidos Ácidos"
Alberto Rosas Aburto
20. "The Determination of Individual Components and Groups of Components in
Gasoline by High Efficiency Open Tubular Column Gas Chromatography"
N. G. Johansen. Neil G.
Johansen. Inc., 4a ed. U.S.A. 1994.

21. "Modified Aluminas: Relation Ship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and acidity Measured by NH_3 TPD"

P. Berteau, B. Delmon.

Catalysis Today, 5 , 121-137 (1989).

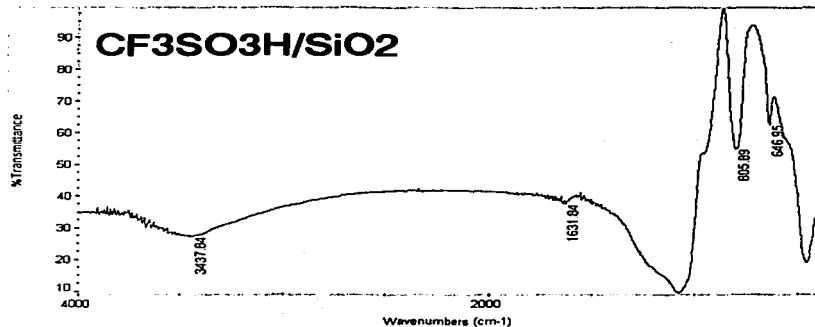
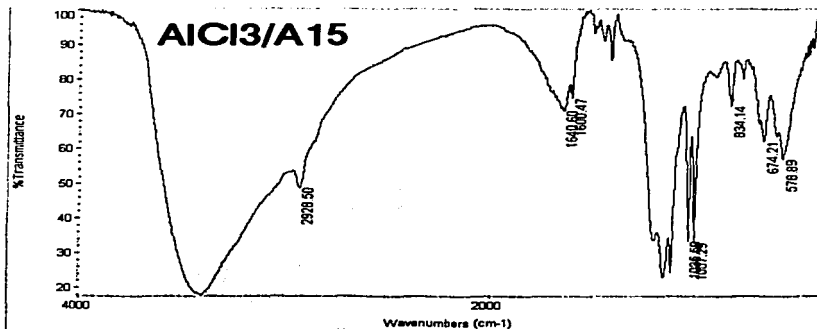
22. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysts"

J. M. Thomas.

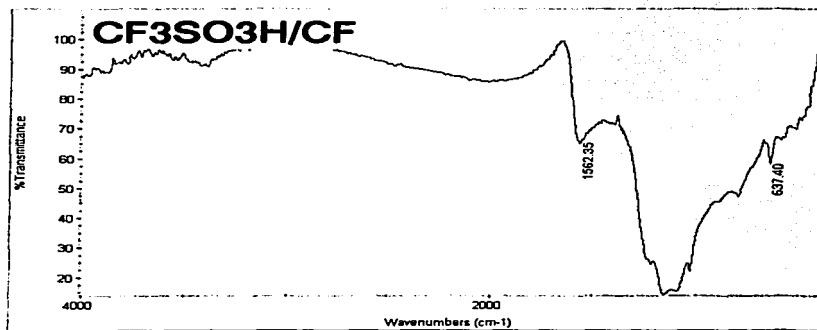
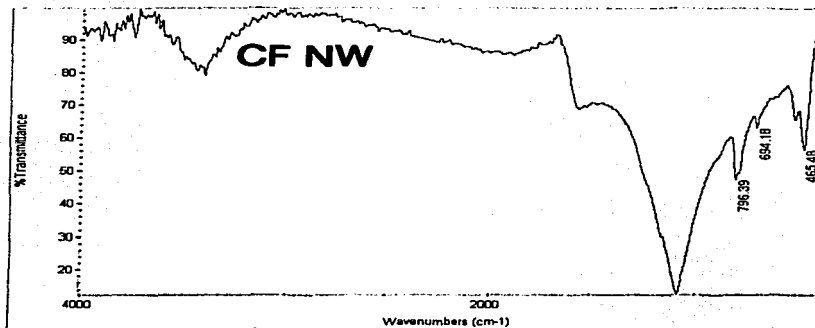
VCH Germany 1997. pp. 2,3

Apéndice A.

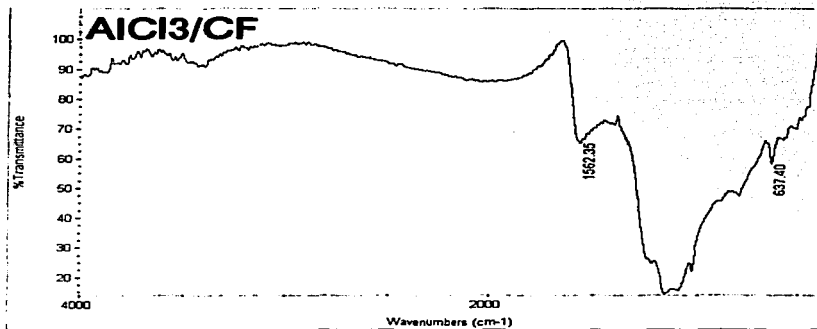
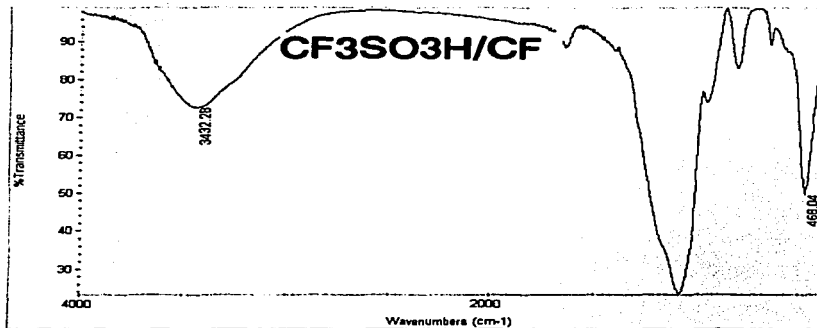
Espectros de Infrarrojo



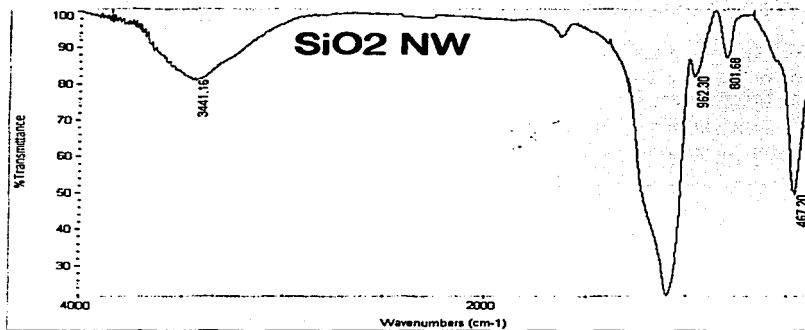
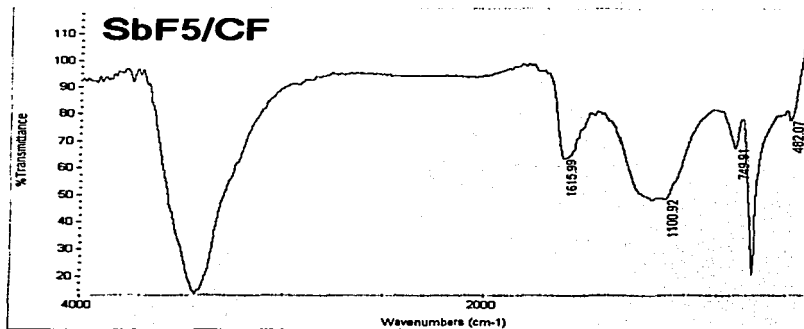
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN VI**



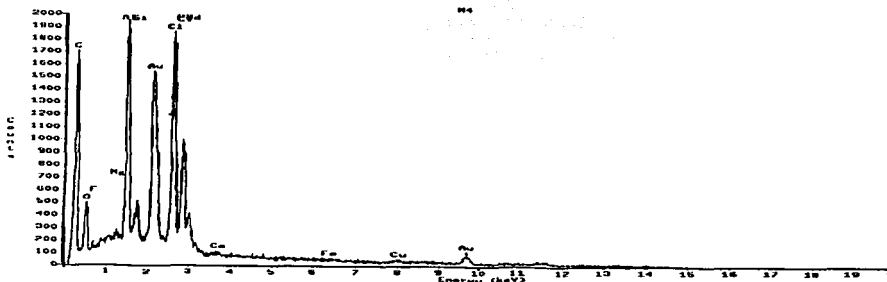
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



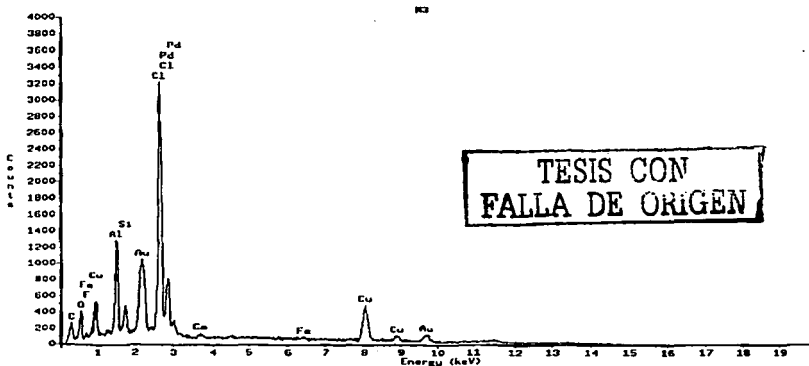
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice B.

Análisis de Espectroscopía de Energía Dispersiva



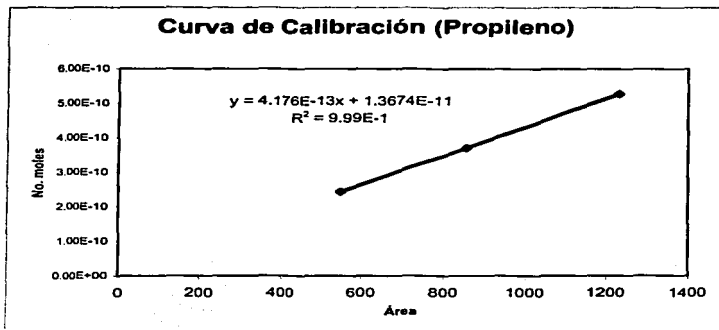
Análisis EDS del Catalizador $\text{CuCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{CF} 10$



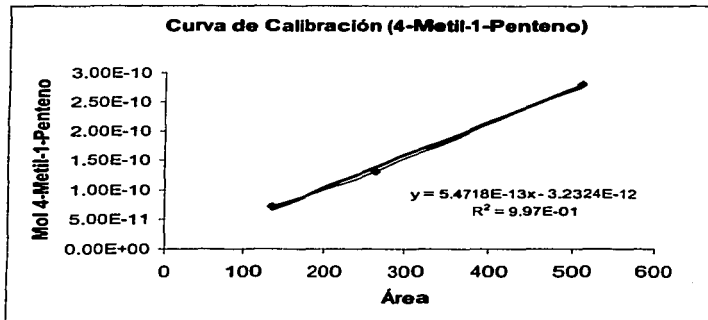
Análisis EDS del Catalizador $\text{CuCl}_2 \cdot \text{AlCl}_3 \cdot \text{CF} 4$

Apéndice C.**Cálculos.**

Los cálculos de selectividad y conversión se realizaron de la siguiente manera: mediante las ecuaciones obtenidas de las siguientes curvas de calibración, se calcularon las moles de reactivos y productos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Así para las primeras catorce horas tenemos:

Tiempo (hrs)	Moles totales de propileno	Mol 4-Metil-1-Penteno	Moles que reaccionan de propileno
5	4.12543E-10	4.2171E-11	8.8573E-11
6	4.12543E-10	3.2325E-11	6.55695E-11
7	4.12543E-10	2.5761E-11	5.55461E-11
8	4.12543E-10	2.1385E-11	4.67757E-11
10	4.12543E-10	1.7556E-11	4.09287E-11
11	4.12543E-10	1.3180E-11	3.50818E-11
14	4.12543E-10	8.8040E-12	2.12996E-11

Conversión

% conversión = (moles de C_3^- que reaccionan / moles totales de C_3^- que entran) * 100

Así para

t=5

% conversión = $(8.85730E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 21.56$

t=6

% conversión = $(6.55695E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 15.89$

t=7

% conversión = $(5.55461E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 13.46$

t=8

% conversión = $(4.67757E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 11.33$

t=10

% conversión = $(4.09287E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 9.92$

t=11

% conversión = $(3.50818E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 8.50$

t=14

% conversión = $(2.12996E-11 / 4.12543E-10) * 100 = 5.16$

La selectividad hacia el producto 4 -Metil-1-Penteno se calculó de la siguiente manera:

Selectividad $_{4MIP}$ = (moles que se transforman a 4 -Metil-1-Penteno / moles de propileno que reaccionan)

t=5

Selectividad $_{4MIP}$ = $(4.2171E-11 / 8.8573E-11) = 0.948$

t=6

Selectividad $_{4MIP}$ = $(3.2325E-11 / 6.55695E-11) = 0.986$

t=7

Selectividad $_{4MIP}$ = $(2.5761E-11 / 5.55461E-11) = 0.927$

t=8

Selectividad $_{4MIP}$ = $(2.1385E-11 / 4.67757E-11) = 0.914$

t=10

Selectividad $_{4MIP}$ = $(1.7556E-11 / 4.09287E-11) = 0.857$

t=11

Selectividad $_{4MIP}$ = $(1.3180E-11 / 3.50818E-11) = 0.751$

t=14

Selectividad $_{4MIP}$ = $(8.8040E-12 / 2.12996E-11) = 0.826$

Balance de materia

moles de propileno iniciales = moles de propileno que no reaccionan + moles de propileno transformados a 4-Metil-1-Penteno + productos desconocidos para t=5

$$4.12543E-10 = 3.23586E-10 + 8.4342E-11 + \text{desconocidos}$$

$$4.12543E-10 = 4.07928E-10 + \text{desconocidos}$$

$$\% \text{ Error} = [(\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}) / \text{Valor teórico}] * 100$$

$$\% \text{ Error} = [(4.12543E-10 - 4.07928E-10) / 4.12543E-10] * 100$$

$$\% \text{ Error} = 1.118\%$$

t=6

$$4.12543E-10 = 3.46974E-10 + 6.465E-11 + \text{desconocidos}$$

$$4.12543E-10 = 4.11624E-10 + \text{desconocidos}$$

$$\% \text{ Error} = 0.2228\%$$

t=7

$$4.12543E-10 = 3.5699E-10 + 5.1522E-11 + \text{desconocidos}$$

$$4.12543E-10 = 4.08519E-10 + \text{desconocidos}$$

$$\% \text{ Error} = 0.97544\%$$

t=8

$$4.12543E-10 = 3.65768E-10 + 4.2770E-11 + \text{desconocidos}$$

$$4.12543E-10 = 4.08538E-10 + \text{desconocidos}$$

$$\% \text{ Error} = 0.9709\%$$

t=10

4.12543E-10 = 3.71615E-10 + 3.5112E-11+ desconocidos

4.12543E-10 =4.06727E-10 + desconocidos

% Error = 1.4099%

t=11

4.12543E-10 = 3.77462E-10 + 2.6360E-11+ desconocidos

4.12543E-10 =4.03822E-10 + desconocidos

% Error = 2.114%

t=14

4.12543E-10 = 3.91244E-10 + 1.7608E-11+ desconocidos

4.12543E-10 =4.08852E-10 + desconocidos

% Error = 0.8948%