



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES A BASE DE ARCILLAS
PILAREADAS PARA LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA DE n-BUTANO**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS
FISICOQUÍMICA (MÉTODOS Y METODOLOGÍA)**

P R E S E N T A:

ING. ALFONSO LÓPEZ ORTEGA

ASESOR:

DR. JOSE MANUEL DOMINGUEZ ESQUIVEL

AÑO: 2005



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

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

NOMBRE: Antonio LEPE ORTEGA

FECHA: 15. Febrero 2005

FIRMA: 

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en especial a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-I (FESC-I), académicos y personal administrativo por haber participado en la especialización de mi formación académica.

De manera muy especial al Dr. José Manuel Domínguez por compartir sus conocimientos, tiempo y experiencia profesional para realizar este trabajo.

Al Dr. Manuel Salmón Salazar quien creyó y confió en mí para la realización de mis estudios de posgrado, por ofrecerme algo más que una formación académica a usted mi admiración.

Agradezco a todos los sinodales asignados a este trabajo por sus comentarios y correcciones realizadas, sus contribuciones enriquecieron esta modesta aportación y la hicieron posible.

Finalmente sería muy injusto no expresar mi gratitud a quienes de una u otra manera participaron en la realización del presente trabajo, a ustedes que compartieron conmigo las agonías y apuros: gracias.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico durante mis estudios de Maestría.

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por su apoyo al permitirme la estancia en sus instalaciones para la realización de este trabajo. Al coordinador del programa de Tratamiento de Crudo Maya, Ing José Luis Cano Domínguez, al Dr. Alberto Rojas Hernández y al programa FIES-96-31-III por su apoyo económico.

DEDICATORIA

Al alquimista que siempre se divierte junto conmigo... como ves las segundas partes si son divertidas.

Este trabajo de investigación fue realizado en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo en el Programa de Tratamiento en Crudo Maya perteneciente a la competencia de Catálisis con la dirección del Dr. José Manuel Domínguez Esquivel.

INDICE

1 GENERALIDADES	1
2 OBJETIVOS	3
3 ANTECEDENTES	
3.1 Análisis Retrospectivo de la Reacción de Deshidrogenación de Parafinas	4
3.2 Consideraciones Termodinámicas de la reacción de deshidrogenación Catalítica	6
3.3 Otras Tecnologías de Deshidrogenación	11
4 LAS ARCILLAS	
4.1 Conceptos Generales	15
4.2 Naturaleza y Estructura de las Arcillas Minerales	15
4.3 Clasificación	21
4.4 Arcillas Pilareadas	21
4.5 Aplicaciones Catalíticas de las Arcillas	23
5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
5.1 Intercambio Iónico	25
5.2 Preparación de Soluciones Precursoras para Pilarear	26
5.3 Preparación de Arcillas Pilareadas	26
5.4 Depósito de Fases Activas	27
5.5 Depósito de Iones Litio	29
6 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	
6.1 Absorción Atómica	30
6.2 Difracción de Rayos X	31
6.3 Fisisorción de Nitrógeno	33
6.4 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible	38
6.5 Espectroscopia de Infrarrojo	38
6.6 Reducción Programada con Temperatura	40
6.7 Prueba de Actividad Catalítica	41

7	RESULTADOS Y DISCUSIONES	
7.1	Composición Química	44
7.2	Difracción de Rayos X	45
7.3	Propiedades Texturales	47
7.4	Ultravioleta Visible	52
7.5	Infrarrojo	55
7.6	Reducción Programada con Temperatura	59
7.7	Estudio de la Actividad Catalítica	61
8	CONCLUSIONES	66
9	BIBLIOGRAFÍA	70

1 INTRODUCCIÓN

Las olefinas son la materia prima y en algunos casos los intermediarios básicos en la industria de la refinación y petroquímica. Las principales fuentes en olefinas son: a) las corrientes del proceso FCC (Fluid Catalytic Cracking), un proceso orientado principalmente a la producción de gasolinas; y b) la corriente de Steam Cracking (ruptura térmica asistida con vapor) de donde se obtiene etileno, propileno, buteno y butadieno moléculas fundamentales para la producción de fibras, plásticos y polímeros de alta pureza.^{1,2} En la actualidad la demanda por olefinas específicas tiende a incrementarse haciendo de ambos procesos mencionados limitados en cuanto a la disponibilidad;³ por lo tanto, los procesos directos para obtener un producto olefinico específico, serán de gran importancia para cumplir con las demandas del mercado.⁴

Por otro lado, la reglamentación ambiental ha provocado un incremento de la demanda de productos oxigenados como aditivos para la formulación de gasolinas sin plomo: MTBE/ETBE (metilterbutil éter/ etiliterbutil éter), los cuales se producen a partir del isobutileno y metanol, generando una demanda mayor que la disponible de las fuentes existentes.⁵ Aunque, si bien es cierto que existe una preocupación sobre los efectos nocivos del MTBE en la salud humana, no hay restricciones legales sobre el uso de estos aditivos. En México, no existen especificaciones oficiales o restricciones para el uso de estos aditivos y a la fecha no hay estudios publicados sobre los efectos en los mantos freáticos provocados por estos aditivos.

Ante este panorama, las parafinas de bajo peso molecular (etano, propano y butano) y menor costo respecto a olefinas (menos de la mitad) que provienen del LPG (Liquefied Petroleum Gas) y LNG (Liquefied Natural Gas), ha motivado el interés como alternativas para la producción directa de olefinas mediante reacciones de deshidrogenación.^{6,7}

Así, el propileno, buteno, butadieno, estireno y otras moléculas de cadenas largas de olefinas, son los típicos productos químicos obtenidos por esta reacción.

A partir de la década de 1980, existe un gran interés por el estudio de la reacción de deshidrogenación, debido a que responde a ambos planteamientos, p.ej. la producción selectiva de olefinas específicas y la explotación de abundantes fuentes de LNG o LPG.

Sin embargo, las reacciones de deshidrogenación catalítica requieren una fuerte inversión económica y tecnológica a nivel de la operación para satisfacer la conversión y selectividad en condiciones específicas como son: altas temperaturas y baja presión; así como la recuperación y regeneración del catalizador, entre otras.

La solución de estos problemas ha motivado el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales catalíticos a fin de optimizar los rendimientos en olefinas.

2 OBJETIVOS

Objetivo General

Explorar las propiedades fisicoquímicas de materiales a base de arcillas pilareadas, a partir de la modificación de silicoaluminatos naturales que permitan obtener soportes con elevada área específica, estructura microporosa y acidez específica, a fin de desarrollar catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de parafinas, en particular del *n*-butano.

Objetivos Particulares:

Sintetizar soportes a partir de arcillas naturales mediante el intercambio iónico de especies hidrolizadas de sales de aluminio.

Caracterizar sus principales propiedades fisicoquímicas: composición química, orden de estructura laminar, área específica, acidez superficial.

Modificar las propiedades fisicoquímicas de los soportes a base de arcillas pilareadas con aluminio, mediante la incorporación de especies catiónicas de vanadio y litio, a fin de obtener catalizadores activos para la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano.

Establecer una posible correlación entre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados y la distribución de productos obtenidos, con el fin de tener un control sobre la selectividad de la reacción de deshidrogenación oxidativa de *n*-butano.

3 ANTECEDENTES

3.1 Análisis Retrospectivo de la Reacción de Deshidrogenación de Parafinas

El primer proceso de deshidrogenación catalítica para la producción de butenos a partir de butanos, se desarrolló y comercializó a finales de la década de 1940 en Leuna, Alemania: un catalizador de cromo soportado sobre alúmina, con tiempo de contacto de 4 h⁻¹, en un arreglo de 7 reactores, donde 5 de ellos operaban al mismo tiempo, la temperatura de operación era de 570 °C con conversiones de butano entre 20 – 25 % p.⁸

Paralelamente, UOP (Universal Oil Products) e ICI (Imperial Chemical Industries), desarrollaron sus propias tecnologías de deshidrogenación, operando con un catalizador de cromo sobre alúmina (10-20 %p), el cual incrementó su actividad y estabilidad durante 6 meses. Las condiciones de operación reportadas fueron T = 560 °C, P = 1-6 atm, conversión de 20-30 % p.⁸ Phillips Petroleum, en 1943, desarrolló un reactor multitubular isotérmico para el proceso de deshidrogenación en dos pasos, a T = 590 °C y presión ligeramente por arriba de 1 atm; la vida de operación del catalizador fue 100 días, con una conversión aproximada del 30 % p.

Sin embargo, la aportación más significativa fue realizada por Eugene Houdry, quien realizó la deshidrogenación catalítica a presiones sub atmosféricas (0.3 – 0.5 atm), obteniendo altas conversiones por paso, de 48-65 % p, para el propano y 60-65 % p, para el butano. El propósito principal de estos procesos fue la producción de butenos, para dimerizarlos a octenos mediante el uso de catalizadores sólidos impregnados de ácido fosfórico, e hidrogenarlos posteriormente para la producción de combustibles.⁹

Después de la segunda guerra mundial, Houdry desarrolló y comercializó un sistema de deshidrogenación, utilizando un catalizador de cromo/ alúmina el cual extendió hacia la producción de butadieno (proceso CatadieneTM). Otras compañías como Shell, Gulf y Dow, también participaron en el desarrollo de tecnologías similares para la deshidrogenación catalítica.¹⁰

En 1959, un proceso alternativo fue desarrollado en la ex-Unión Soviética en un reactor de lecho fluidizado, con catalizadores de microesferas (<0.1 mm de diámetro) a base de cromo soportado sobre alúmina (con mezcla de fases: δ , θ y α), con 1-2 % p de K_2O y 1-2 % p de SiO_2 . Las condiciones de operación fueron $T = 550 - 600$ °C, $P = 1.0-1.5$ atm LHSV $0.4-2.0$ h^{-1} , la conversión fue de 40 % p para propano y 50 % p para isobutano.¹¹

Finalmente, en la década de 1980 - 1990, los catalizadores de cromo soportado sobre alúmina con aditivos (metales alcalinos) fueron introducidos por Houdry para la deshidrogenación de propano a propileno y de isobutano a isobutileno (proceso CatofinTM) el cual opera por ciclos similarmente al proceso "Catadien", $T = 587- 647$ °C, $P: 0.3-0.5$ atm, LHSV: $0.4 - 2.0$ h^{-1} , las selectividades son de 82-87 y 93 % p, la conversión: 48-65 y 60-65 %p, respectivamente.

Por otro lado, además del uso de catalizadores de Cr/Al_2O_3 , otros catalizadores fueron usados para la obtención de olefinas de cadena larga lineales, a fin de producir detergentes biodegradables. Los detergentes sintéticos, basados en el uso de sulfonatos de alquil benceno ramificados, derivados del tetrámero de propileno y benceno, fueron empleados en el período de 1940 a 1959. A principios del año 1960 el uso de estos detergentes, aunque ofrecían un excelente desempeño y actividad, no eran fácilmente biodegradables, sino que empezaron a acumularse en el medio ambiente. Por lo tanto, la necesidad de tener detergentes biodegradables impulsó el desarrollo de la deshidrogenación catalítica de cadenas lineales largas de parafinas a olefinas.

Los antecedentes sobre reformación catalítica señalan que el uso de catalizadores con metales nobles p.ej. Pt, tienen una alta actividad y selectividad para la deshidrogenación de parafinas de cadena larga.¹² En 1960 Bloch et al. extendieron estas ideas para el desarrollo de catalizadores basados en platino sobre alúmina con alta estabilidad y actividad.¹³

A partir de 1969 UOP, consolida estas bases para comercializar el proceso Pacol-Olex, para la deshidrogenación de cadenas largas de parafinas lineales. Proceso que supera las limitaciones termodinámicas sobre la energía de ruptura del enlace C-C (245 kJ/mol) menor a C-H (365kJ/mol) y por ello, las reacciones de craking son favorecidas sobre la deshidrogenación a $T \geq 500$ °C.¹⁴ Por lo tanto, los procesos catalíticos permiten que la reacción ocurra a baja temperatura, minimizando la formación de subproductos, con una conversión y selectividad que justifican el proceso.

En el proceso Pacol-Olex la reacción se lleva a cabo en un reactor que opera en un amplio intervalo de condiciones, de acuerdo a la carga y conversión deseada. Las principales condiciones del proceso son $T = 300 - 547$ °C; $P = 0.1-0.3$ atm; conversión de 10-15 % p y selectividad de 90-94 % p con un catalizador de Pt sobre alúmina promovido con estaño, indio etc.¹⁵

3.2 Consideraciones Termodinámicas de la Reacción de Deshidrogenación Catalítica

La deshidrogenación catalítica, a pesar de su aparente simplicidad química, es uno de los procesos más complejos debido a dos características básicas de tipo tecnológico: (1) los límites de la conversión en el equilibrio termodinámico por paso y (2) la reacción es excesivamente endotérmica.

Las reacciones de deshidrogenación de parafinas, $C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$ requieren altas temperaturas (>350 °C) y/o bajas presiones (sub-atmosféricas) para obtener conversiones significativas.¹⁶ Una forma simplificada de expresar lo anterior es a partir del cálculo de la constante de equilibrio de la reacción de deshidrogenación, mediante la siguiente ecuación:

$$K_e = \frac{C_B C_C}{C_A}$$

Expresando las concentraciones en función de las presiones parciales de los componentes tenemos:

$$K_e = \frac{P_B P_C}{P_A}$$

Sustituyendo la presión parcial de los componentes, por su fracción mol presente (al equilibrio) multiplicada por la presión total del sistema tenemos:

$$K_e = \frac{y_B P_T y_C P_T}{y_A P_T}$$

Sustituyendo los valores al equilibrio para las fracciones mol de los componentes y realizando el álgebra correspondiente obtenemos:

$$K_e = \frac{(X_e^2 * P_T)}{(1 - X_e^2)}$$

Despejando X_e^2 ;

$$X_e^2 = \frac{K_e}{(K_e + P_T)}$$

Donde: X_e es la conversión al equilibrio, P_T es la presión absoluta total y K_e es la constante de equilibrio. Las Figuras 1 y 2, ilustran la conversión al equilibrio para deshidrogenación térmica del propano a 1 y 0.23 atm, respectivamente.

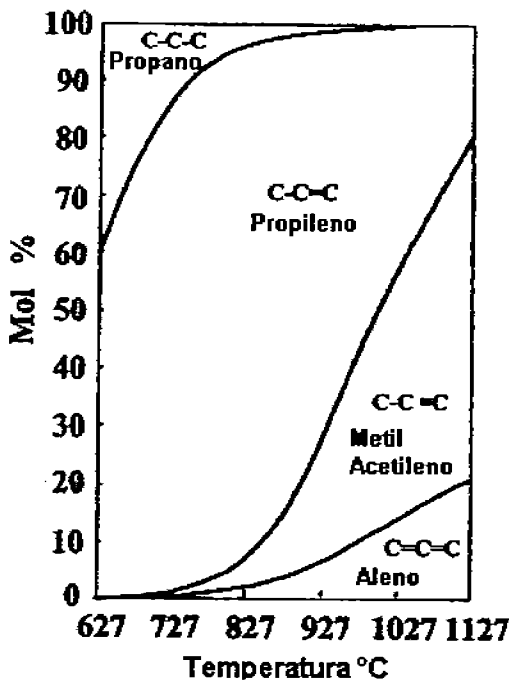


Figura 1. Equilibrio de deshidrogenación a P = 1 atm

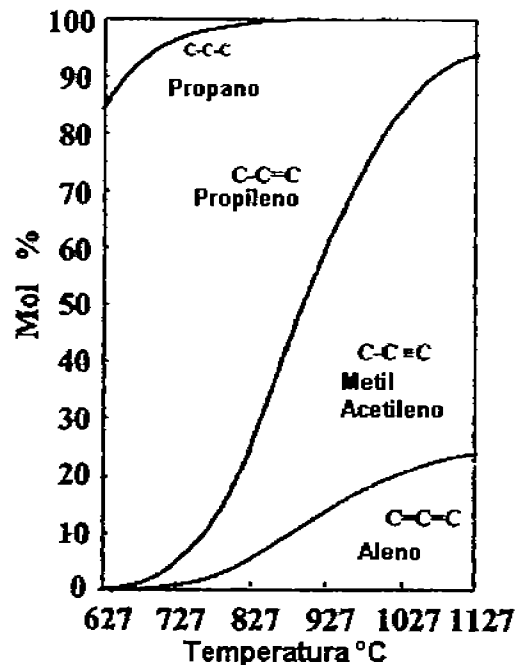


Figura 2. Equilibrio de deshidrogenación a P = 0.23 atm

En estas figuras es posible apreciar que las bajas presiones implican mayor conversión de propano a propileno. Sin embargo, el empleo de catalizadores permite una orientación de la selectividad y aumento de la rapidez de reacción, que dependerán de las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

La constante de equilibrio para la deshidrogenación de parafinas se incrementa significativamente conforme aumenta el número de carbonos de la molécula a una presión dada. La Figura 3 muestra las constantes de equilibrio para la deshidrogenación de *n*-parafinas en el intervalo de C₂ (etano) a C₁₄ (tetradecano).

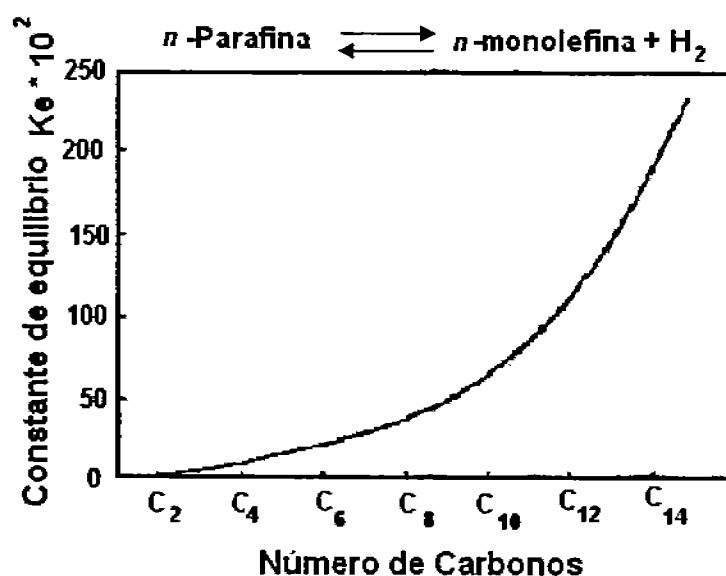


Figura 3. Constantes de equilibrio para la deshidrogenación de *n*-parafina (T = 500 °C)

Los resultados experimentales demuestran que las cadenas de mayor peso molecular tienen un requerimiento energético menor para reaccionar y, por tanto, la conversión de la parafina se favorecerá en las mismas condiciones de operación Figura 3.

La Figura 4 muestra la temperatura requerida para obtener conversiones al equilibrio del 10% y 40%, respectivamente basándose en las constantes de equilibrio estimadas en la Figura 3.

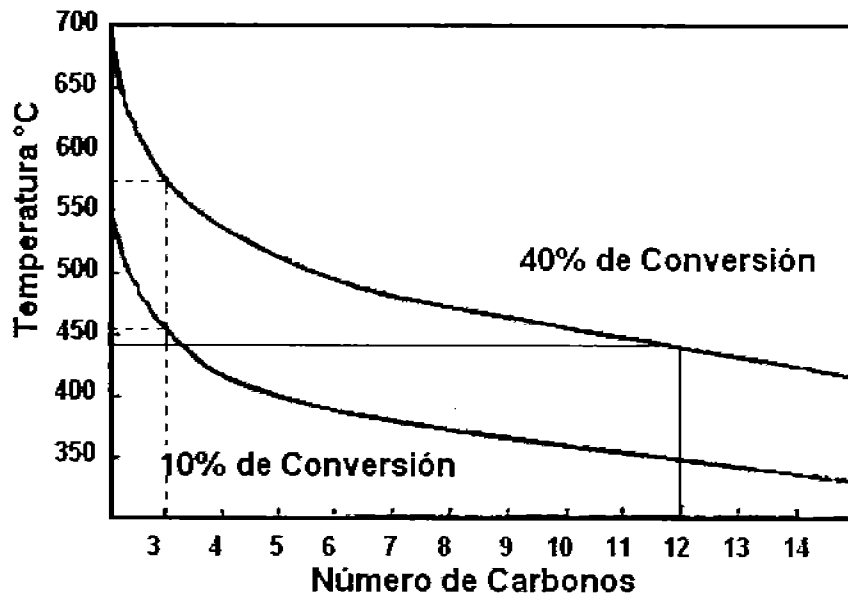


Figura 4. Temperatura requerida para alcanzar 10 y 40 % de conversión de parafinas $C_2 - C_{14}$

La figura anterior indica que la temperatura requerida para la deshidrogenación de parafinas ligeras etano-propano ($>550\text{ }^\circ\text{C}$) es mayor que en parafinas de peso molecular superior p.ej. C_{12} ($<450\text{ }^\circ\text{C}$). Es claro que para tener conversión del 40%, la deshidrogenación del propano se lleva a cabo al menos a $575\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la reacción del dodecano a la misma conversión solo requiere $440\text{ }^\circ\text{C}$.

El manejo de altas temperaturas de reacción, favorecen reacciones indeseables de ruptura térmica con un impacto negativo sobre las parafinas y las olefinas. Estas reacciones de ruptura junto con las de isomerización, oligomerización y aromatización se presentan con la consecuente formación de subproductos de bajo y alto peso molecular, donde el coque es también producido y depositado sobre el catalizador de deshidrogenación, reduciendo su actividad haciendo necesaria la regeneración del catalizador.

Como ejemplo, la Figura 5 muestra las probables reacciones de deshidrogenación catalítica para el isobutano. La formación de butanos y butenos se realiza a través de la isomerización, los cuales son nocivos al acumularse en la corriente de recirculación ya que desactivan el catalizador por la formación de butadieno, precursor de la formación de coque. Este, así como oligómeros y aromáticos pesados, permanecerán adsorbidos irreversiblemente en el catalizador y serán los subproductos indeseables de la reacción.

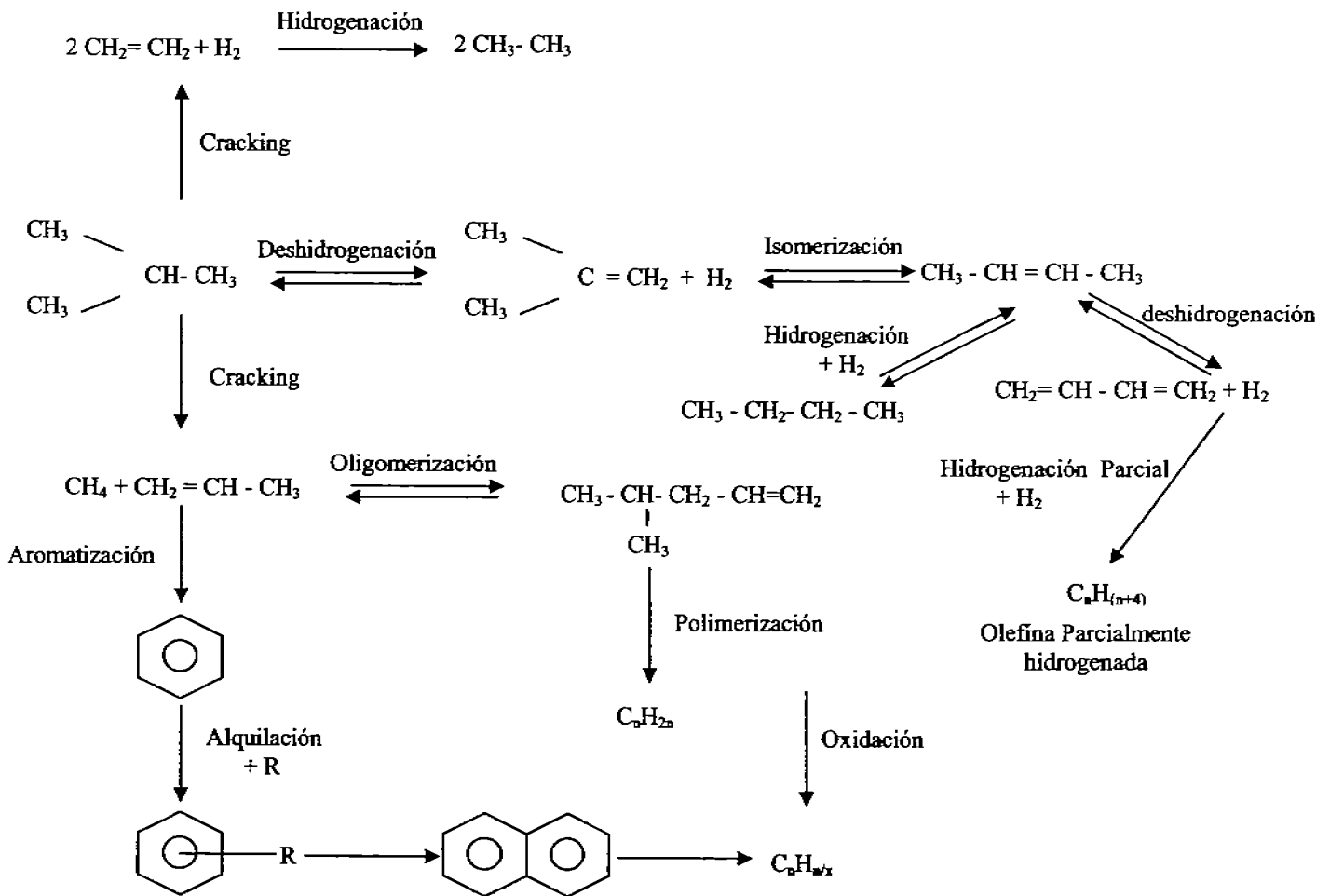


Figura 5. Esquema de la deshidrogenación de isobutano⁴

Las reacciones de degradación provocan un incremento de H_2 a partir del alqueno, y por lo tanto una apropiada selección de la rapidez de alimentación y control de la temperatura son necesarias para lograr un proceso industrial óptimo en selectividad.

Desde el descubrimiento del catalizador $Cr-Al_2O_3$, se han hecho investigaciones para desarrollar nuevos procesos y catalizadores de deshidrogenación de parafinas ligeras, donde los principales problemas tecnológicos para operar como un proceso continuo son:

- 1) Abastecer de suficiente calor al reactor.
- 2) Cuidado en el control de la temperatura para minimizar la degradación y maximizar los productos.
- 3) Regeneración del catalizador.

3.3 Otras Tecnologías de Deshidrogenación

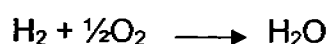
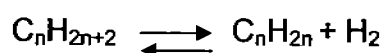
Los procesos discutidos hasta ahora comprenden la deshidrogenación catalítica directa de parafinas para producir olefinas o bien dienos. Otras tecnologías han sido consideradas como futuros desarrollos, aunque ninguna ha alcanzado el nivel de comercialización. Entre ellas se consideran como las más importantes las siguientes:

a) El uso de halógenos para la deshidrogenación de parafinas ha sido propuesto; por ejemplo Shell y Huls desarrollaron procesos para parafinas pesadas donde primero eran cloradas y entonces deshidrocloradas a la olefina correspondiente.¹⁷ La pirólisis del metano en presencia de cloro fue propuesta para la producción de acetileno y etileno por Benson et al.¹⁸ La deshidrogenación de propano en presencia de iodo, vía un intermediario de ioduro de propilo, también ha sido propuesta.¹⁸ Sin embargo, aparte de los aparentes problemas de corrosión asociados con el uso de halógenos, otras dificultades han impedido su comercialización, relativas al costo prohibitivo principalmente del iodo, y la necesidad de confinamiento o reciclado de grandes cantidades de halógenos.¹⁶

b) El empleo de reactores de membrana tiene como fin aumentar la conversión y operar a temperatura más baja, con lo cual la selectividad de la reacción se favorece y evita la formación de coque.¹⁹ Este objetivo se logra mediante la separación del hidrógeno producido en la zona de reacción mediante la permeación de este a través de las paredes de la membrana desplazando el equilibrio y con ello la conversión de la reacción.²⁰

c) La oxideshidrogenación (ODH) o deshidrogenación oxidativa²¹ (DHO) pueden ser consideradas en dos caminos diferentes.

c.1) El primero de ellos es facilitar la reacción única de deshidrogenación, transformando el hidrógeno molecular en agua y desplazando el equilibrio hacia la formación de hidrocarburos deshidrogenados. En este caso, el proceso consiste de dos reacciones que ocurren en secuencia, ya sea en sitios diferentes de un mismo catalizador o en dos catalizadores diferentes:



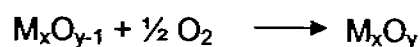
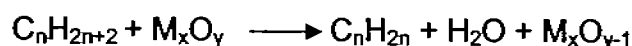
Además de que el oxígeno molecular puede combinarse con el coque depositado sobre la superficie y por tanto, prevenir la pérdida de la actividad catalítica. Es evidente que en este tipo de reacción, considerada como una deshidrogenación asistida por oxígeno, requiere que la rapidez de reacción para la oxidación de la molécula del hidrógeno no sea menor que la de rapidez de deshidrogenación de los hidrocarburos.

c.2) El otro camino de la DHO consiste en la reacción del oxígeno con el hidrocarburo sobre la superficie del catalizador, obteniéndose los productos de deshidrogenación oxidativa (olefina + agua).

La desorción del hidrógeno a la fase gaseosa no estará presente, en este caso la reacción ocurrirá sobre el catalizador con la oxidación de hidrógeno en una sola etapa.

Con la presencia del oxígeno, otras reacciones de oxidación, tales como la formación de alcoholes, cetonas, aldehídos, ácidos y dióxido de carbono, usualmente reducen la selectividad de la deshidrogenación. La oxidación total de los hidrocarburos será la reacción indeseable, ya que disminuye el periodo de operación del reactor que emplea un óxido metálico como agente de transferencia de oxígeno.

En este tipo de reacciones el óxido metálico es primero contactado por el hidrocarburo (frecuentemente alimentado con vapor), resultando en una deshidrogenación oxidativa del hidrocarburo y la reducción parcial del óxido metálico; el óxido metálico reducido es por tanto transformado a un estado de oxidación total a través de la reacción con oxígeno, como se muestra a continuación:



La formación de un producto muy estable como es el agua hace de esta reacción favorable termodinámicamente. Por tanto, una conversión completa puede ser obtenida a bajas temperaturas y altas presiones; además de que la reacción es prácticamente irreversible y exotérmica, la formación de coque y de productos de ruptura son insignificantes.

Debe ser enfatizado que el proceso de deshidrogenación oxidativa de parafinas puede transformar a la correspondiente olefina a temperaturas menores de 200 °C, que las utilizadas en deshidrogenación catalítica.

Sin embargo, debido a su carácter exotérmico debe cuidarse la operación del reactor, debido a que algunos intervalos en la composición de la alimentación pueden ser explosivos (conduciendo a limitaciones en la composición de la alimentación o a múltiples admisiones de aire). Por otro lado, el producto deseable (olefina) debe ser suficientemente

estable en las condiciones de reacción a fin de ser removido de la corriente de producto antes de descomponer o experimentar otras reacciones subsecuentes.

En resumen, la deshidrogenación oxidativa con relación a la deshidrogenación catalítica debe ser revisada en dos términos: El de seguridad y contexto económico, en este último, aunque la deshidrogenación oxidativa, ofrece ventajas como un medio de sobreponer las limitaciones del equilibrio termodinámico, también conduce a una total o parcial pérdida del hidrogeno, el cual en algunos casos puede tener un impacto económico significativo.¹¹

4 LAS ARCILLAS

4.1 Conceptos Generales de las Arcillas

La formación de las arcillas naturales tiene lugar en ambientes hidrotérmicos mediante el depósito de sedimentos minerales, con composición y formación peculiares. Los granos finos del material (partículas con un diámetro equivalente de 0.2 micras) están compuestos químicamente en mayor parte por silicio, aluminio y cationes intercambiables. Estos presentan plasticidad cuando se mezclan con una cantidad limitada de agua, es decir que se deforman bajo la aplicación de cierta presión, y esa deformación se mantiene una vez que el esfuerzo deja de aplicarse. La adsorción-desorción de agua en los espacios interiores de las láminas que componen a la arcilla, es el fenómeno responsable de las características dinámicas de tixotropía, expansión y contracción.²²

4.2 Naturaleza y Estructura de las Arcillas Minerales

Las arcillas minerales, presentan dos unidades estructurales básicas. La primera se compone con átomos de oxígeno y/o iones hidróxilos equidistantes de un átomo central, el cual puede ser aluminio, hierro o magnesio; arreglados en una coordinación octaédrica, formando laminas en dos dimensiones por medio del enlace de átomos de oxígeno, dejando desunidos a dos átomos en la estructura, que apuntan hacia arriba y abajo de la lámina y dan como resultado una carga negativa de dos, neutralizadas por cationes de compensación. De tal manera que el aluminio trivalente ocupa dos terceras partes de los espacios disponibles en la posición central de los octaédros formando minerales dioctaédricos. En cambio, la presencia de magnesio divalente ocupa el total de las posiciones centrales de los octaedros (minerales trioctaedricos). La distancia interatómica entre átomos de oxígeno, en el octaedro es 2.60 Å, mientras que la distancia entre iones (OH)⁻ es de 2.94 Å. Finalmente, el espacio disponible para el átomo central en coordinación octaedrica es de 0.61 Å y el espesor total de la lámina es de 5.05 Å, Figura 6.

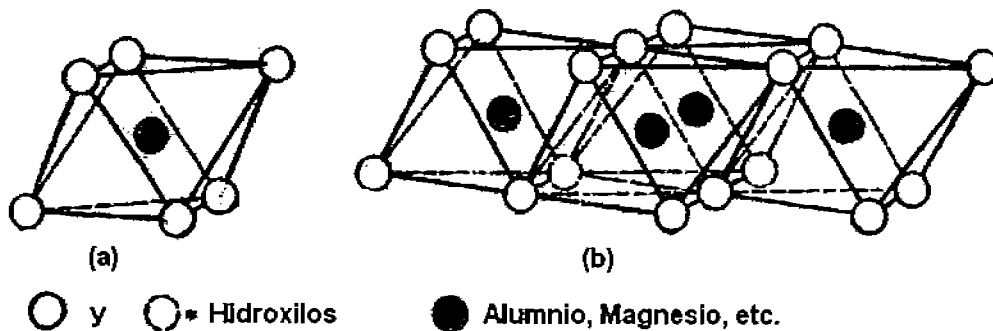


Figura 6. Arreglo espacial de (a) unidad octaédrica sencilla (b) estructura de una hoja octaédrica en minerales naturales arcillosos²²

La segunda unidad estructural son los silicatos, estos tienen un átomo central de silicio equidistante de cuatro átomos de oxígeno, en una coordinación tetraédrica. Estas unidades pueden enlazarse para formar redes hexagonales regulares de dos dimensiones que se repiten indefinidamente, formando hojas bidimensionales con una composición $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$, Figura 7.

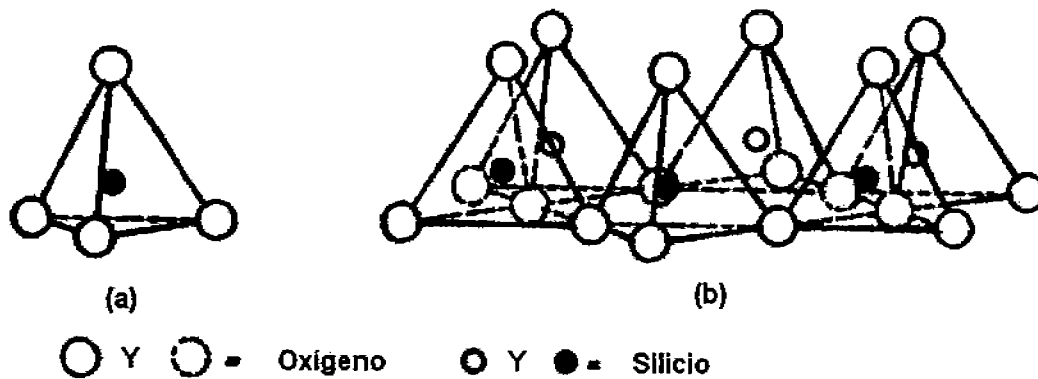


Figura 7. Arreglo espacial de (a) tetraédro de silicio (b) la lámina tetraédrica en minerales naturales arcillosos²²

El arreglo de los tetraedros es tal que todos los vértices (apicales) apuntan en la misma dirección, y la base de ellos está en el mismo plano, de tal forma que la formación de las hojas es a través de la unión de estos oxígenos (basales). El espesor del plano así formado es de 4.93 Å (altura del tetraedro).

El diseño de panal de estas estructuras, tiene la apariencia de una hoja de grafito. Al observar figuras como la anterior, se pueden tener conclusiones falsas en un importante aspecto. La distancia entre oxígenos en el silicato es de 2.55 Å, y el diámetro disponible para el ion coordinado tetraédricamente es de 0.55 Å. En realidad, el ion Si^{4+} (radio = 0.41 Å) ajusta dentro del espacio tetraédrico entre los iones O^{2-} (radio = 0.14 nm), tal que el espacio en el centro del hexágono es mucho menor que el indicado: es alrededor del tamaño de un ion de oxígeno, y será evidente después que las dimensiones de este espacio serán importantes en la química de superficie de la arcilla.²³

Los silicatos polimerizan en una dirección preferente mediante dos iones de oxígeno, para formar cadenas y lazos como en los piroxenos, y la unión de todos los átomos de oxígeno formaran estructuras tridimensionales como las del cuarzo (un tectosilicato). Los silicatos tienen un átomo de oxígeno disponible en las esquinas, el cual es importante para la formación de nuevos arreglos estructurales que conducen a la formación del cristal.

Las unidades tetraédricas y las octaédricas polimerizadas, son los bloques básicos de construcción de las arcillas minerales. Geométricamente es posible que los oxígenos estén unidos entre dos tipos de hojas, encontrándose una encima de la otra, aunque la distancia entre iones $(\text{OH})^-$ en la hoja de octaedros es menor que la distancia de la configuración tetraédrica, lo cual dará un grado de distorsión y tensión a la red.

Los oxígenos involucrados son los apicales del tetraedro y aquellos desunidos de la hoja octaédrica. El resultado es que el oxígeno del enlace Si-O llega ser el oxígeno del enlace Al-OH, produciendo el enlace Si-O-Al como muestra la Figura 8.

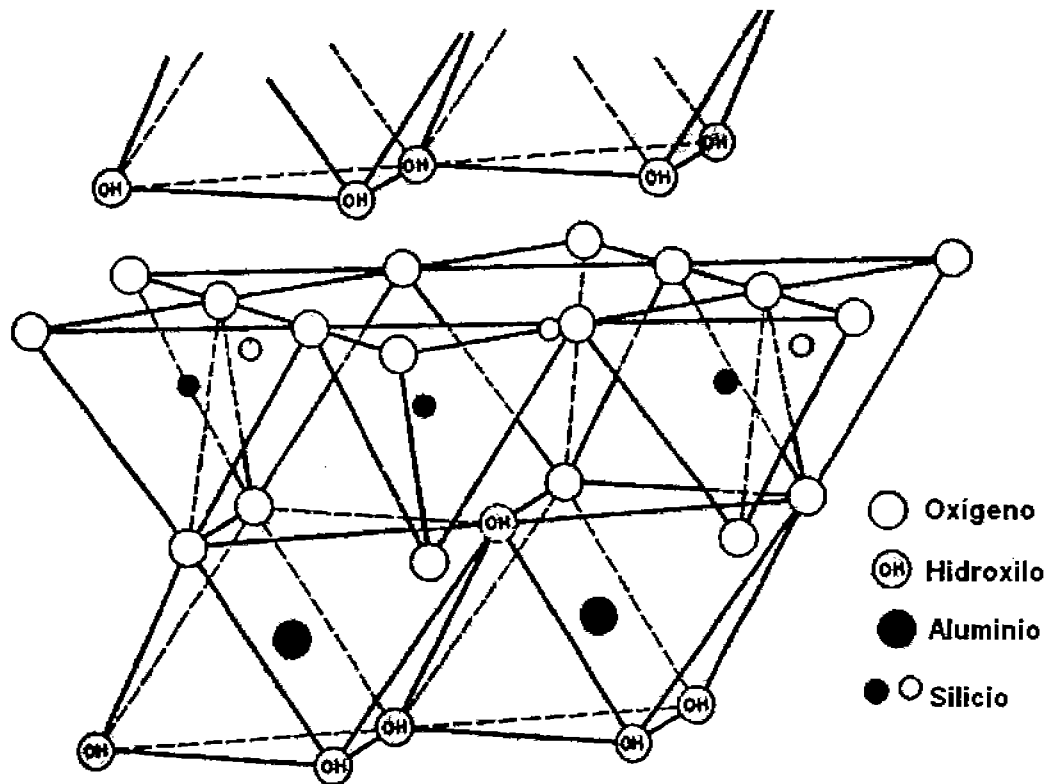


Figura 8. Representación de la estructura tipo 1:1²²

La Figura anterior representa la estructura "ideal" (sin sustituciones ni distorsiones) del mineral arcilloso Kaolinita (capa T-O básica). Cada lámina se compone de una hoja tetraédrica y una octaédrica (T-O) y en conjunto tiene un espesor de 0.7 nm, y son los minerales del grupo 1:1 (1T, 1O). Si la hoja tetraédrica, no tiene más iones de oxígenos disponibles, no es posible que otra hoja octaédrica pueda condensar en el lado opuesto, por lo que no forma un sándwich tipo O-T-O. Esto no ocurre sin embargo, es claramente posible formar láminas de forma T-O-T debido a que la hoja octaédrica presenta 2 grupos (OH) Figura 9.²²

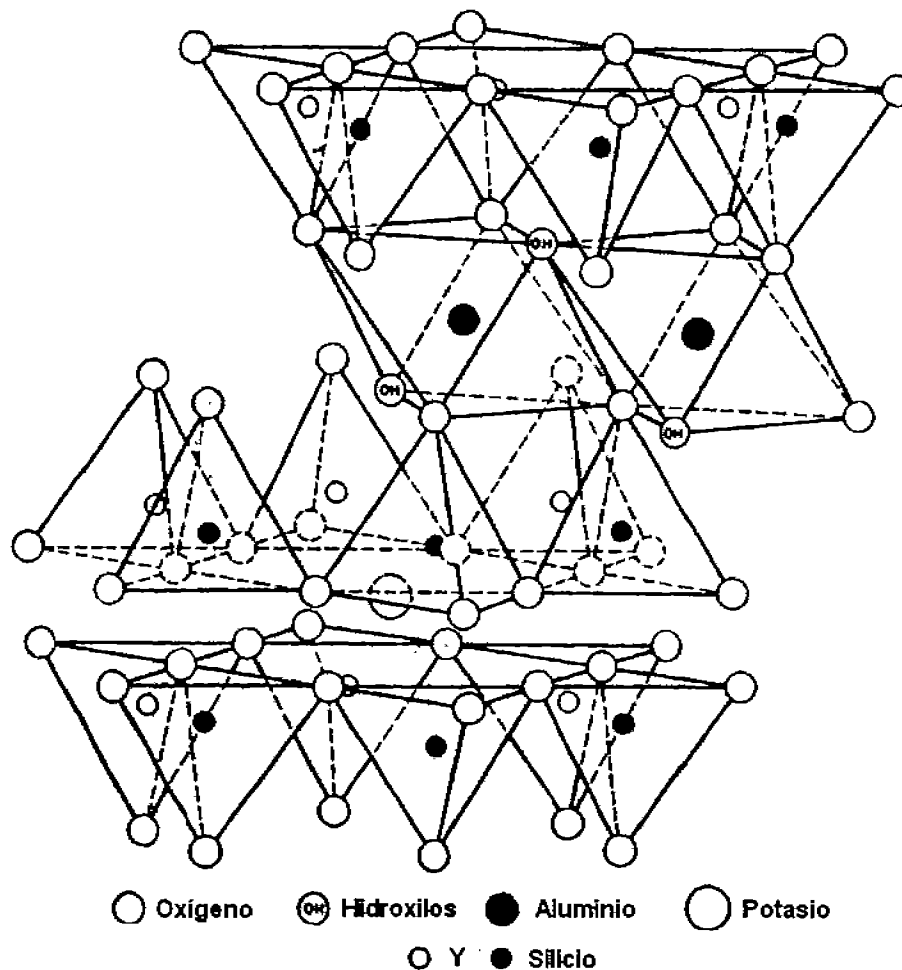
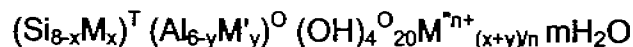
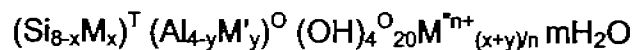


Figura 9. Representación Esquemática de la Estructura Tipo 2:1²²

La Figura anterior representa la estructura ideal de los minerales tipo 2:1 (T-O-T), estos incluyen a la mica, vermiculita, esmectita, pirofilita, y talco. Los iones de oxígeno ubicados en el plano superior de la hoja están relativamente desplazados respecto a los que se ubican debajo de este, debido a la distorsión octaédrica. Los anillos hexagonales de la hoja tetraédrica superior, están desplazados a una cierta distancia con respecto al anillo inferior.

Aunque el arreglo T-O-T es descrito como una lámina eléctricamente neutra, la superficie laminar presenta un exceso de carga negativa y junto con los iones de compensación (p.ej. Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ entre otros), son los responsables de la unión de laminas independientes a través de fuerzas electrostáticas y de Van der Walls formando un cristal.

Por otro lado, algunas arcillas tienen una carga negativa adicional debido a sustituciones isomórficas de cationes de alta valencia por otros de valencia menor dentro de su estructura. Cuando el catión sustituyente tiene una menor valencia que el catión sustituido, la red laminar se transforma en una red laminar negativa, manteniéndose neutra mediante la fijación de cationes intercambiables. La fórmula general que puede ser adoptada para las arcillas dioctaédricas y trioctaédricas es:



donde T y O se refieren a las hojas tetraédricas y octaédricas, respectivamente, M y M' son cationes metálicos con unidades de carga menores que los cationes sustituidos (Si⁴⁺, Al³⁺) y Mⁿ son los cationes intercambiables a nivel superficial con valencia n. Por ejemplo, en el grupo de las esmécticas la sustitución isomórfica puede ocurrir en las hojas octaédricas (Al³⁺ por parte de Mg²⁺ en la montmorillonita dioctaédrica y Mg²⁺ por Li⁺ en la hectorita trioctaédrica); mientras que en la beidellita dioctaédrica y saponita trioctaédrica, la carga negativa es debida a la sustitución isomórfica de Si⁴⁺ por algunos iones Al³⁺ en las hojas tetraédricas.

La sustitución isomórfica se lleva a cabo durante la formación geoquímica de la arcilla natural, cuando el tamaño del ión (más que la valencia o la identidad química) determina la probabilidad de sustitución, ya sea en los huecos octaédricos o tetraédricos dentro de la red de iones oxígeno. La carga negativa resultante de la red es balanceada

eléctricamente por la adsorción superficial de varias especies cargadas positivamente tales como los cationes.

Cualquiera de estas especies cargadas positivamente, promueve la unión entre láminas individuales cara con cara, que mantienen unidas las láminas. Por lo tanto, aún en suspensión en agua una arcilla mineral puede tener un amplio intervalo de tamaños de partícula, dependiendo de la historia de la muestra y la fuerza de los enlaces provista por el catión.

4.3 Clasificación

Los filosilicatos pueden clasificarse con base en el tipo de lámina (1:1 o 2:1), la carga de la lámina por unidad de celda y el tipo de lámina intermedia (si existe o no una lamina de hidroxilos). Una subdivisión en grupos considera el tipo de hoja octaédrica presente (di o tri) y, finalmente en especies de acuerdo a su composición química (p.ej. la esmectita rica en Li; hectorita) o de acuerdo a la geometría de superposición de las láminas individuales o interlaminares. En base a lo anterior encontramos que la arcilla empleada en este trabajo pertenece al grupo de las esmécticas, con un tipo de lámina 2:1, carga laminar entre $0.6 < x < 1.2$, una ocupación dioctaédrica, perteneciente al subgrupo de las montmorillonitas de la especie montmorillonita.

4.4 Arcillas Pilareadas

Las arcillas pilareadas, (PILC's, por sus siglas en ingles de Pillared Interlayer Laminar Clay), son el resultado de la intercalación interlaminar de complejos iónicos metálicos, entre las hojas (T-O-T) de la arcilla. Al someterse a un tratamiento térmico el complejo metálico intercalado se transforma al óxido correspondiente, formando pilares estables; por ejemplo, la Al_2O_3 se forma a partir de especies $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. El espacio interplanar entre láminas de la arcilla, así como sus propiedades de acidez, resistencia mecánica y térmica, dependen del metal elegido como precursor y de las condiciones del proceso.

La modificación de los materiales arcillosos se fundamenta en 2 propiedades: la expansión interlaminar y el intercambio iónico. Estas son propiedades representativas del grupo de las esmécticas. La primera se debe a las capas T-O-T paralelas en donde las fuerzas electrostáticas provocan la cohesión interlaminar y mediante la introducción de especies polares entre las hojas (p. ej el agua) provocan la expansión láminar. La segunda propiedad permite el intercambio de iones por especies iónicas voluminosas y térmicamente estables (p. ej. $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$), las cuales actúan como pilares, formando edificios laminares con una distribución homogénea de microporos rectangulares en el intervalo entre 0.4 a 1.8 nm, según el tipo de agente pilareante. Existen un sinnúmero de especies reportadas en la síntesis de PILCS, p. ej. óxidos de Al, Zr, Ti, Si, Cr, Fe entre otros.²⁴⁻²⁹ Figura 10

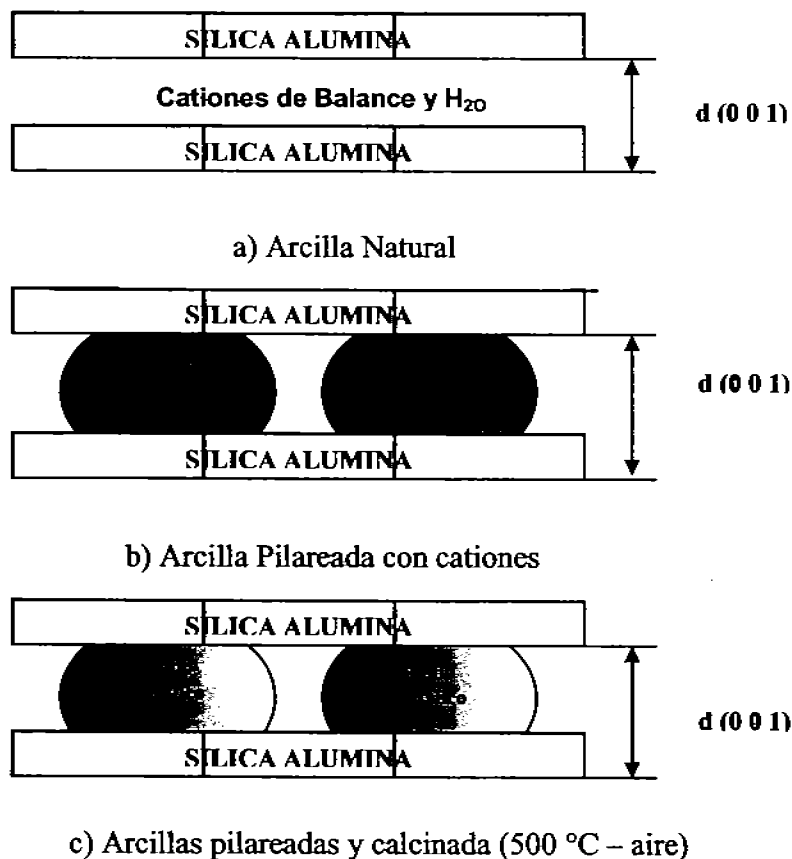


Figura 10. Descripción Esquemática de la Modificación de una Arcilla Mediante el Pilareo²⁹

4.5 Aplicaciones Catalíticas de las Arcillas

La primera aplicación industrial de las arcillas naturales como catalizadores de reacciones químicas data del año 1915: una esméctica tratada con ácido fue utilizada como catalizador de cracking de petróleo (proceso Houdry); posteriormente el catalizador fue sustituido por aluminosilicatos amorfos y por las zeolitas en 1964, debido a la actividad superior, selectividad a gasolina y alta estabilidad hidrotérmica a las condiciones de operación del proceso.

Hoy en día las aplicaciones catalíticas más prometedoras de las arcillas naturales y modificadas, se enfocan hacia la química fina reacciones de: Diles-Alder, cicloadición, adiciones de Michael, protección-regeneración de grupos carbonilo, sustituciones electrofílicas aromáticas como la nitración y cloración, además de alquilación y acilaciones de Friedel-Crafts, entre otras.²⁴⁻³⁰ Las arcillas en general presentan características específicas, tales como fácil regeneración del catalizador, facilidad para establecer y trabajar en condiciones experimentales moderadas, ganancia en el rendimiento y/o selectividad etc, las cuales son herramientas útiles para establecer tecnologías amigables con el medio ambiente.

Por otro lado, a partir de la década de los 70's y principios de los 80's, el incremento del precio del petróleo y el advenimiento de fracciones más pesadas, actuaron como un detonador para la investigación y desarrollo en nuevos materiales catalíticos con áreas y tamaños de poro más grandes, alta selectividad, actividad y resistencia a la desactivación, entre las cuales se encontró como una línea de investigación a las arcillas pilareadas.

Los primeros trabajos usaron iones orgánicos para provocar la expansión interlamilar, entre los cuales el tetra alquilo de amonio (Barrery et al en 1955),³¹ se uso para producir arcillas expandidas que actuaron como mallas moleculares para la adsorción de moléculas orgánicas (Barrer et al en 1977).³² La intercalación con trietilen diamina proporcionó propiedades de malla molecular y una actividad catalítica para la esterificación

de ácidos carboxílicos (Mortland et al en 1976).³³ Sin embargo, la estabilidad térmica de esas arcillas orgánicas fue menor a 300 °C, limitando las aplicaciones catalíticas. Por el contrario, la introducción de pilares inorgánicos voluminosos entre las láminas (p.e. Al, Cr, Ti, entre otros), confirieron estructuras porosas con diámetros de poro mayores que las zeolitas y con una acidez comparable a la de una zeolita tipo Y. Estos materiales demostraron alta actividad y selectividad en procesos de cracking.³⁴⁻³⁵

Sin embargo, el objetivo original para el uso como catalizadores del proceso FCC no fue exitoso debido a su baja estabilidad hidrotérmica. No obstante, la investigación sobre arcillas pilareadas ha continuado, especialmente para sus aplicaciones a reacciones orgánicas. Más aún, la técnica de pilareo también ha sido empleada en muchos otros compuestos laminares, con cargas positivas o negativas, que proveen una ruta para preparar materiales microporosos con propiedades químicas específicas mediante la variación de la composición química de las hojas de las láminas y/o de los pilares. El objetivo final consiste en la posibilidad de transformar compuestos laminares en estructuras ordenadas de microporos y mesoporos, por medio de la incorporación de especies químicas voluminosas.

5 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente capítulo tiene por objeto presentar las principales etapas de la síntesis de catalizadores a partir de arcillas pilareadas, la impregnación de fases activas y pruebas de la actividad catalítica en la reacción de Deshidrogenación Oxidativa (DHO) de *n*-butano.

La arcilla fue seleccionada en base a cuatro factores: a) Escalamiento (disponibilidad y costo), b) Capacidad de intercambio catiónico (CIC), c) Adsorción de agua y expandibilidad y d) Composición química.

Su estructura fue analizada por medio de difracción rayos X y su composición química fue determinada por absorción atómica.

La arcilla seleccionada (tipo esméctica) proveniente de la región de Cuencame, Durango; presentó impurezas, tales como cuarzo y cristobalita en su forma natural, las cuales fueron eliminadas mediante el siguiente procedimiento de purificación:³⁶

Se preparó una suspensión de arcilla natural (Arc-Nat) en agua bidestilada al 10% p/v en un recipiente de 10 litros con agitación vigorosa y constante, después de formada una suspensión homogénea, se mantuvo durante 24 horas en un proceso de decantación, se eliminó el fondo de la suspensión que contenía las partículas más pesadas (impurezas). El sobrenadante de la suspensión se centrifugó y recuperó en base húmeda para su uso posterior.

5.1 Intercambio Catiónico

El análisis por absorción atómica de Arc-Nat, indicó la presencia de cationes intercambiables tales como sodio, potasio, calcio, magnesio, etc. Estos al sustituirse por especies poliméricas inorgánicas, presentan una distribución heterogénea de precursores de pilares dentro de las laminas, lo cual no resulta práctico en la síntesis de soportes.³⁷

Para lograr una distribución homogénea, se requiere tener una sola especie intercambiable, por ello se aplicó el siguiente procedimiento:³⁶

Se preparó una suspensión de Arc-Nat purificada en agua desmineralizada (10 % p/v) a la que se le adicionó una solución de cloruro de sodio en una proporción de 5 meq de Na/ g de arcilla, a temperatura de 30 °C en agitación constante por 12 horas. Se lavó y centrifugó con agua desmineralizada a fin de eliminar los iones cloruros y de intercambio, se recuperó como una pasta limpia y en base húmeda para su posteriormente realizar otros 4 intercambios, a fin de agotar su capacidad de intercambio iónico. La arcilla obtenida fue etiquetada como Arc-Nat-Na.

5.2 Preparación de Soluciones Precursoras para Pilarear

En la literatura científica y de patente, se han publicado pocos casos bien comprendidos desde el punto de vista de la química de disoluciones para la formación de complejos inorgánicos. La hidrólisis de sales de aluminio, como disolución precursora de pilares para arcillas pilareadas, es un ejemplo del amplio conocimiento que se tiene al respecto.³⁶⁻³⁹

En este trabajo se prepararon soluciones de cloruro de aluminio (0.25 M) e hidróxido de sodio (0.5M) en agua desmineralizada. La disolución de NaOH fue agregada gota a gota a la de $AlCl_3$, hasta obtener a una relación molar $OH/Al = 2.3$, como fue publicado previamente por Wallace et al.³⁹ La mezcla de disoluciones se mantuvo en constante agitación a temperatura de 30 °C, durante 36 horas de añejamiento, en donde se formaron diferentes equilibrios de especies de Aluminio, con predominio de la especie $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

5.3 Preparación de Arcillas Pilareadas

Se preparó una suspensión de Arc-Nat-Na al 5% p/v en agua desmineralizada, con agitación constante y temperatura de 30 °C. Antes de agregar la disolución del complejo

inorgánico, el pH fue ajustado con una disolución diluida de HCl al valor inicial de la solución precursora de pilares ($\text{pH} \cong 4.0$).³⁷ El complejo fue agregado gota a gota con agitación vigorosa, cuidando los parámetros de temperatura y pH. Una vez agregado el complejo, se dejó en agitación suave durante 36 h, tiempo suficiente para desplazar los cationes de Na^+ presentes en la arcilla.

La suspensión se centrifugó y lavó con agua desmineralizada para obtener una pasta plástica limpia de exceso de iones, que fue secada en una estufa de vacío a 50 °C. Al material obtenido, se le realizó una cuidadosa molienda hasta obtener un tamizado de malla 100 (0.073 mm); este se calcinó en un horno horizontal con flujo de 60 cm^3/min de aire extraseco, a una velocidad de calentamiento de 2.5 °C hasta 500 °C durante 4 horas. El soporte obtenido fue etiquetado como Pilc-Al y fue caracterizado por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Absorción Atómica (AA), Adsorción de N_2 , Espectrofotometría de absorción Infrarroja (IR) y Reducción a temperatura programada (TPR).

5.4 Depósito de Fases Activas

El depósito de iones, como fase activa, en arcillas pilareadas ha tenido un gran interés en la academia e industria, diversos grupos de investigación han encontrado que el desempeño catalítico de las arcillas mejora su actividad, selectividad y estabilidad.⁴⁰⁻⁴²

Por otro lado, la investigación sobre catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de parafinas presenta una amplia variedad de sistemas catalíticos clasificados desde óxidos súper básicos como Li/MgO ⁴³⁻⁴⁴ a zeolitas altamente ácidas⁴⁵⁻⁴⁶, que han sido propuestos para esta reacción. Existen además, un número considerable de publicaciones que buscan relacionar la estructura molecular del catalizador con la actividad catalítica y/o selectividad; o bien realizan comparaciones entre sistemas catalíticos a fin de demostrar que la fase activa de los catalizadores y/o su estructura, puede ser controlada en un amplio grado por el método de preparación.⁴³⁻⁴⁶

Los fases activas más comunes que han sido probadas para la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras (de etano a butano) son óxidos de Mo, Co-Mo, Ni-Mo, Zn, Fe, Fe-Zn, Cr, V, entre otros. De estos, el óxido de vanadio (másico o soportado) es un catalizador bien estudiado para la oxidación parcial de hidrocarburos.⁴⁷⁻⁴⁹ Su comportamiento catalítico respecto a la selectividad y velocidad de reacción son usualmente modificados cuando se deposita sobre un soporte con características específicas de superficie (p.ej acidez).

Considerando lo anteriormente expuesto, se estimó conveniente utilizar como fase activa el ion vanadilo VO^+ para integrarlo a la arcilla pilareada. A fin de conseguir este objetivo diversas metodologías se han publicado entre las que destacan: impregnación (vía humedad incipiente o impregnación por inmersión), precipitación, coprecipitación, injertado (grafted) e intercambio iónico, entre otras. Esta última en particular ha presentado modificaciones en su método, para optimizar y controlar las cantidades de fase activa que se depositan sobre soportes de PILC's.⁴¹⁻⁴²

El depósito de la fase activa (ion VO^+) se realizó según lo publicado por Zhu y col.⁴² Se pesaron 10 gramos de Pilc-Al que fueron dispersados en una solución acuosa de nitrato de sodio (0.1M), la suspensión fue agitada por 12 horas, manteniendo el valor del pH \cong 9.5 del sistema por la adición de una solución diluida de NaOH (0.02M). El sólido fue separado por filtración, lavado con agua desionizada, y secado a 50 °C. La muestra fue identificada como Pilc-Al-Na.

Posteriormente, 5 gramos de la arcilla Pilc-Al-Na, fueron dispersados en 50 ml de 0.2M de sulfato de vanadilo y agitados por toda la noche. El valor del pH en esta etapa fue ajustado al pH de la solución inicial del metal de transición (pH \cong 3.5). El exceso de iones fue separado por medio del filtrado y lavado con agua desmineralizada. Finalmente el catalizador se calcinó a 550 °C. La muestra se identificó como Pilc-Al-V y se caracterizó mediante AA, DRX, IR, determinación de área específica, UV-Vis, TPR y prueba de actividad catalítica en la deshidrogenación de *n*-butano.

5.5 Deposito de Iones Litio

Los reportes de la literatura señalan a los metales alcalinos y alcalinos térreos como modificadores del carácter ácido-base de soportes y catalizadores. El rol de estos sobre la estructura y propiedades, en el caso particular para catalizadores de vanadio soportado sobre diferentes materiales, presenta una fuerte dependencia de la secuencia de preparación.⁵⁰⁻⁵²

En este trabajo de investigación, se emplearon sales de nitrato de litio, para la modificación de propiedades ácido-base del catalizador. Un primer procedimiento consistió en pesar 5 g de arcilla pilareada Pilc-Al-V que fueron suspendidos en una solución de nitrato de litio 0.1% p, por un periodo de 12 horas a temperatura ambiente. El catalizador fue lavado, filtrado y secado a 50° C durante 12 horas y calcinado a 550° C en una rampa de calentamiento de 1°C/min durante 4h. La muestra fue identificada como Pilc-Al-V-Li.

Un segundo procedimiento tuvo como objetivo modificar las propiedades ácido-base del soporte Pilc-Al previo a la incorporación de la fase activa (vanadio). Los iones de litio fueron depositados mediante el uso de una solución de nitrato de litio 0.1% p que fue empleada en lugar de NaNO₃, con un ajuste de pH \cong 9.5 con NH₄OH diluido. La muestra se filtró, lavó (a fin de eliminar los excesos de iones) y fue secada a temperatura de 50 °C. El proceso de adición de la fase activa de sulfato de vanadilo fue en cantidad y condiciones previamente indicadas. La muestra fue etiquetada con la clave Pilc-Al-Li-V; se hace notar que en claves representan la secuencia de preparación del catalizador. Ambos catalizadores fueron caracterizados por AA, DRX, IR, UV-Vis, TPR y Prueba de Actividad Catalítica en la deshidrogenación de *n*-Butano.

6 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

La caracterización y conocimiento de las propiedades de los catalizadores, es muy importante para comprender la interrelación entre la actividad y selectividad con sus propiedades fisicoquímicas, a fin de lograr la optimización de los procesos catalíticos en todos los niveles. Para modificar en el sentido apropiado las propiedades, debemos conocer la estructura y características de nuestros materiales. Para ello debemos emplear todo lo que este a nuestro alcance para caracterizarlos y evaluar sus capacidades como catalizadores. En este sentido, se emplearon las siguientes técnicas de caracterización:

- *Absorción Atómica (AA).
- *Difracción de Rayos-X (DRX).
- *Fisisorción de nitrógeno.
- *Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).
- * IR de piridina adsorbida (IR).
- * Reducción a temperatura programada (TPR).
- * Evaluación catalítica de la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano.

6.1 Absorción Atómica (AA)

En general los métodos basados en la absorción de energía utilizan la dispersión de la solución problema, la cual pasa a través de una flama, produciendo su desolvatación, vaporización y atomización. El uso de una nube de solución permite una distribución uniforme de la muestra en todo el cuerpo de la flama y, a través de esta, se hace pasar la radiación de una fuente externa de luz, que emite la(s) línea(s) espectral(es) correspondiente(s) a la energía necesaria para una transición electrónica del estado basal a un estado excitado. Los gases de la flama se consideran como un medio de átomos libres no excitados, capaces de absorber radiación de una fuente externa cuando dicha radiación corresponde exactamente a la energía requerida para provocar la transición electrónica del elemento investigado. Este pasa de un estado electrónico basal a un estado de excitación y la radiación no absorbida pasa entonces a través del

monocromador, el cual aísla la línea espectral excitada de la fuente de luz y la envía hacia el detector. La absorción de la radiación proveniente de la fuente de luz depende de la población del estado normal, la cual es proporcional a la concentración de la solución de la solución rociada en la flama. La absorción se mide entonces mediante la diferencia entre las señales transmitidas en presencia y ausencia del elemento utilizado.

En las muestras de este estudio (Arc-Nat, Arc-Nat-Na, Pilc-Al, Pilc-Al-Na, Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V) se utilizó la técnica de AA con el fin de conocer la composición química elemental, para lo cual se realizó una digestión ácida del material para el análisis de Si, Al, Fe, Mg, Mn, Na, K, Ca, Li y V mediante un equipo Perkin Elmer 1700.

6.2 Difracción de Rayos-X (DRX)

El método de DRX se basa en la incidencia de un haz de rayos X sobre un material a un cierto ángulo (2θ), una parte del haz es reflejada por la capa de átomos superficiales, sin embargo, una parte no dispersada del haz que penetra en la segunda capa de átomos, donde nuevamente una fracción del haz es dispersada. El efecto acumulativo de los haces dispersados por un cristal en una dirección específica refuerza un haz difractado (interferencia constructiva). Esta radiación difractada produce un difractograma de rayos X que contiene la información estructural del material.

Para que se produzca el fenómeno de la difracción, la longitud de onda del rayo incidente debe ser aproximadamente de la misma magnitud que el espaciamiento entre capas de los átomos en el material (distancia interplanar).

En 1912 W.L. Bragg estudió la difracción de rayos X por cristales llegando a la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

donde :

n: es el orden de la difracción de los Rayos X

λ : longitud de onda (Å)

d: distancia entre planos cristalográficos (a escala atómica)

θ : ángulo de incidencia entre el haz de incidencia de los rayos X y el plano cristalino reflectante.

Experimentalmente la técnica de polvos utiliza un haz de rayos X de longitud de onda (λ) conocida que incide sobre la muestra pulverizada. Por definición un polvo contiene todas las orientaciones de los cristales y de esta forma se asegura una población de planos de reflexión que estarán paralelos a la superficie de la muestra.

La identificación de un componente químico por su patrón de difracción se basa en la posición de los picos (θ) y sus intensidades relativas (I). El ángulo de difracción (θ) esta determinado por la distancia interlaminar y con la ayuda de la ecuación de Bragg se calcula la distancia $d = \lambda / 2 \text{ Sen}\theta$

Una muestra con varios compuestos presentará los picos de difracción de cada una de los compuestos en forma separada, por lo que puede identificarse cada uno de los compuestos y establecer así la composición de la muestra.

Las arcillas que presentan una estructura cristalina pueden identificarse mediante esta técnica. Las arcillas presentan picos de difracción muy intensos en ángulos muy pequeños (ángulos $2\theta \approx 3 - 10$). La línea (001) es una característica de este tipo de materiales, por lo que es posible cuantificar el espacio entre las láminas de la arcilla (d) y conocer así diversos parámetros del apilamiento y orden estructural del material.

Para la obtención de los difractogramas de Rayos X se utilizó un Difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8000 ADVANCE, con un contador de centello y un monocromador de haz incidente, a partir de una fuente de excitación de Rayos-X de $\text{Cu K}\alpha_1$ (1.5406 Å) obtenida a 35 kV y 25 miliamperes, la incidencia del haz de Rayos-X sobre la muestra tuvo un intervalo de 4.5 segundos y una velocidad de barrido de 0.03° por minuto en la escala 2θ . Las muestras se analizaron entre 2 y 70 grados en la escala de 2θ .

6.3 Propiedades Texturales (PT)

La medición del área total de un sólido y su estructura porosa son fundamentales en la caracterización de catalizadores, debido a que las reacciones catalíticas son fenómenos superficiales y por tanto, se esperaría que al presentar una mayor área de contacto se favorecerán las reacciones químicas; por lo que respecta al tamaño de poros, este debe permitir la libre difusión de los reactivos hacia los centros de actividad catalítica y posteriormente permitir la salida de los productos de reacción.

El uso del fenómeno de adsorción de un fluido (gas o líquido) sobre la superficie de un sólido ha llegado a ser uno de los procedimientos más ampliamente usados para la determinación del área específica, volumen y distribución de poros de diferentes materiales porosos y polvos. Así, cuando un sólido se expone dentro de un espacio cerrado a un gas o vapor a una presión y temperatura definidas, el sólido comienza a adsorber el gas demostrado por una reducción de la presión del gas en el sistema.

Mediante la gráfica del volumen adsorbido del fluido (V_a) a la temperatura de licuefacción del gas (adsorbato) en función de la presión relativa (P/P_0) es posible obtener una isoterma de adsorción experimental del sólido analizado, y en consecuencia la simple observación de la isoterma sobre su forma que desarrolla en el intervalo de presiones, hará posible identificar de forma cualitativa la naturaleza de la superficie y el mecanismo mediante el cual se llenan los poros del sólido.

Los diferentes tipos de isotermas de adsorción que se conocen hasta ahora ubicaran al material en cuestión en un cierto grupo de materiales: microporoso, mesoporoso o macroporoso,⁵³ los cuales se pueden encontrar agrupados en seis tipos de isotermas de adsorción de acuerdo a la clasificación de la IUPAC,⁵⁴⁻⁵⁵ como se muestra en la Figura 11:

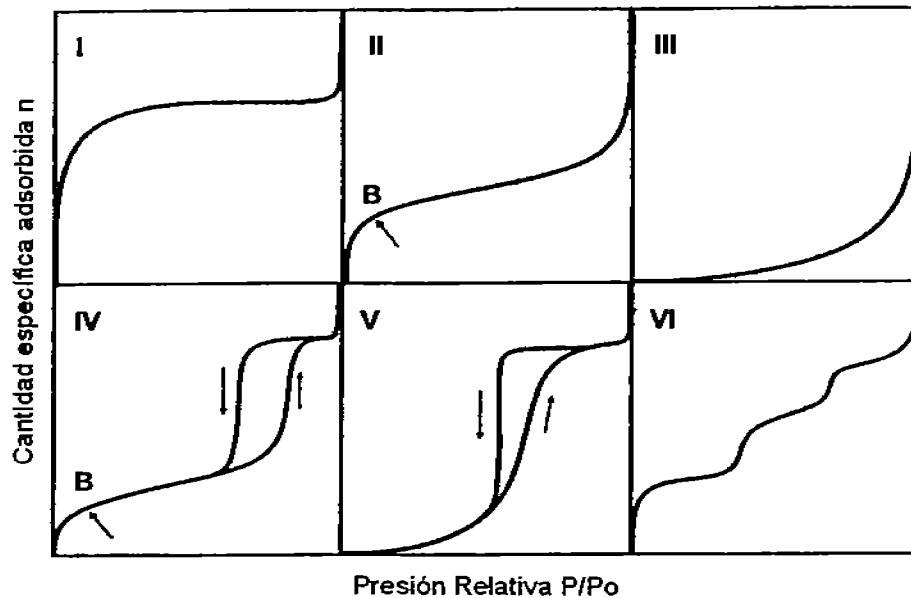


Figura 11. Tipos de isotermas de adsorción⁵³

Se observa en la figura anterior que para algunas isotermas de adsorción (Tipo IV y V) se presenta una línea superior que corresponde a la línea de desorción o histéresis, designado así al fenómeno de desorción que no sigue el mismo camino o trayectoria de la adsorción del adsorbato, ya que al condensarse, se forman meniscos en los poros del catalizador que impiden la rápida salida de las moléculas.⁵⁴⁻⁵⁶ Los diferentes tipos de histéresis se encuentran clasificados por la IUPAC y consisten de 4 tipos designadas como H1,H2,H3 y H4. Figura 12

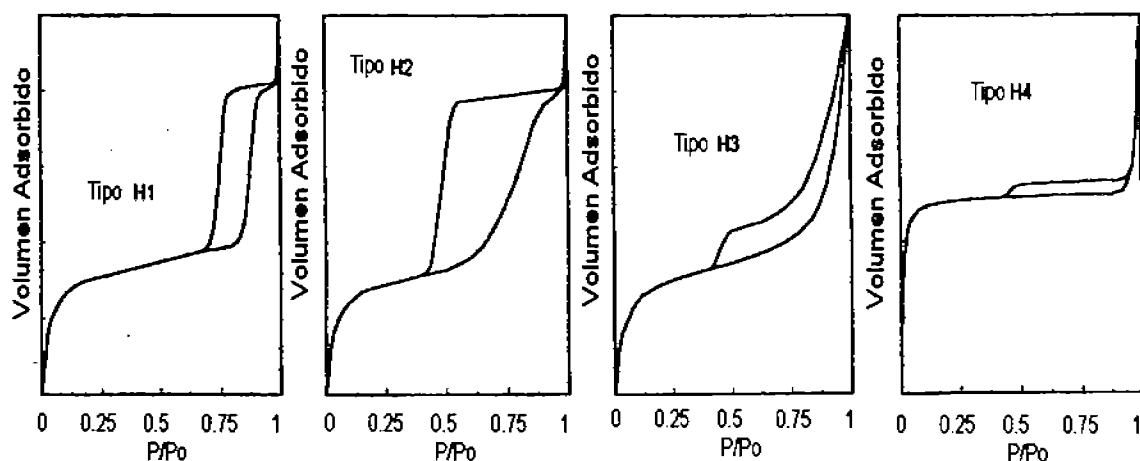


Figura 12. Histéresis de isotermas de adsorción encontradas por adsorción de N₂⁵⁵

Los tipos de histéresis H1 y H2, son característicos de sólidos que consisten de partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados (consolidados) o aglomerados (sin consolidar) de partículas esféricas. En ambos casos los poros pueden tener un tamaño y forma uniforme (tipo H1) o no uniforme (tipo H2)

Tipos de histéresis H3 y H4, estas histéresis son usualmente encontradas en sólidos que consisten de agregados o aglomeraos de partículas formando poros de forma slip (platos o caras de partículas como cubos) con una forma y/o tamaño uniforme (H4) o no uniforme (H3).

Existen varios métodos publicados que tratan sobre la determinación de los parámetros texturales de la superficie de sólidos. Algunos de estos métodos proponen separar el área y volumen correspondiente a los microporos del área y volumen total de poros, en el caso de que ambos tipos de poros (micro-meso o micro-macro poros) estén presentes en el mismo sólido (sólidos bimodales).⁵⁶ En el método *t*-plot, el espesor de las capas de adsorbato en los microporos denominado *t*, se determina mediante la ecuación de Harkins y Jura:⁵⁷

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log(P_0/P)} \right]^{1/2}$$

o bien mediante la ecuación de Halsey,⁵⁸ en la cual el calculo de la ecuación se basa en el hecho de que la densidad de empaquetamiento de la película adsorbida es la misma que la del líquido puro:

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{\log(P_0/P)} \right]^{1/3}$$

En el análisis de las curvas que resultan de graficar el volumen adsorbido en función de *t* (Å) para diferentes materiales, se pueden presentarse diferentes casos: p.ej. la Figura 13 muestra una línea (a) que representa a un sólido que no contiene microporos cuya línea pasa por el origen indicando la ausencia de poros. Por otro lado, la curva (b) pertenece a un sólido microporoso en donde la extrapolación de la parte lineal de la curva

t determina el volumen de microporos (como se indica en la Figura 13), y el área externa del sólido que corresponde al área de todos aquellos poros que no son considerados como microporos, se determina a partir de la pendiente de la parte lineal de la curva t .^{56,59}

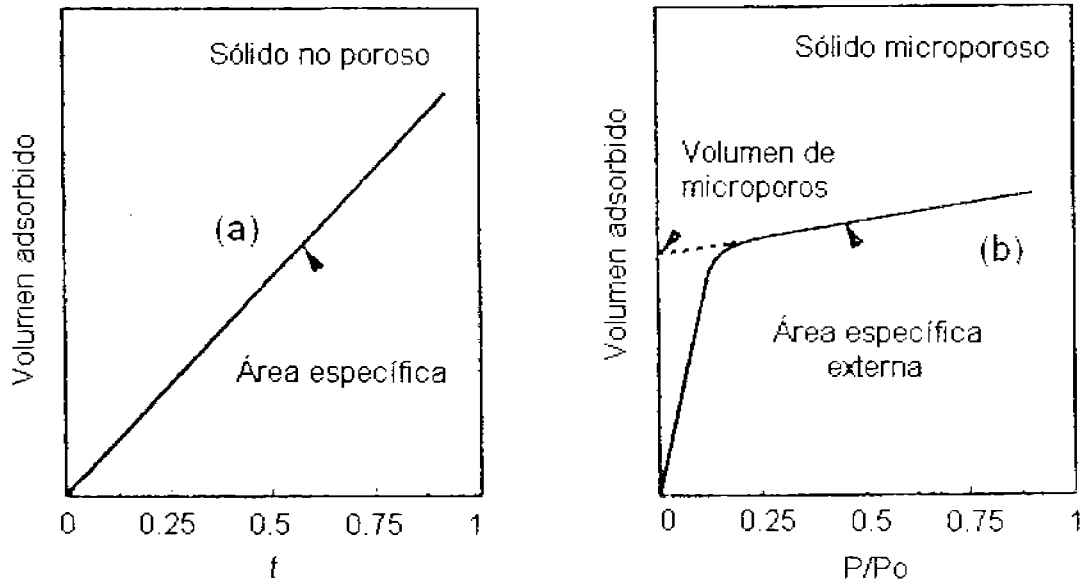


Figura 13. Isotermas de adsorción usualmente encontradas para el método t -plot

Para obtener el área correspondiente a los microporos solo hay que restar el área total específica menos el área externa obtenida de la gráfica t .

$$A_{mic} (m^2 / g) = A_{BET} - A_{ext} \quad 56,59-60$$

Siendo A_{mic} el área de microporos, A_{ext} el área externa de los microporos del sólido y A_{BET} el área total determinada mediante la ecuación de BET:⁶¹

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

donde

P = presión del gas adsorbido (adsorbato)

P_o = Presión de saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión

V_m = Volumen del gas que corresponde a la formación de una monocapa adsorbida

C = Constante [K₁/K]

K = Constante de equilibrio (del gas con su líquido) y

K₁ = constante de equilibrio de la formación de una monocapa adsorbida

El cálculo del área total (A_{BET}) se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m) obtenida a partir del gráfico de los valores de la ecuación de BET en función de la presión relativa (P/P_o) en la región de linealidad de la ecuación (en el intervalo de P/P_o = 0.05 a 0.3). De la gráfica resultante se obtiene el valor de la ordenada al origen (I) junto con la pendiente de la línea recta (m); de las cuales se obtiene las relaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} ; \quad m = \frac{C-1}{V_m C}$$

relacionando ambas ecuaciones se obtiene una expresión para calcular el valor V_m

$$V_m = \frac{1}{I + m}$$

el valor calculado de V_m se sustituye para calcular el área específica total del sólido por medio de la siguiente ecuación:

$$A_{BET} = \sigma * N_a * \frac{V_m}{V}$$

donde:

A_{BET} = área específica total (m²/g)

σ = área transversal de la molécula adsorbida (para N₂ = 16.2 X 10⁻²⁰ m²/molécula)

N_a = número de Avogadro (6.22 X 10²³ moléculas / mol)

V_m = volumen de una monocapa completa a condiciones estándar

V = volumen molar de gas adsorbido a condiciones estándar (22 414 ml/mol)

En este caso la aplicación de la ecuación de BET a sólidos que contienen microporos daría una ordenada al origen negativa y un aumento brusco de la pendiente, esto resultaría en valores muy inferiores al área de microporos y a veces solo se reportan así, valores menores al 50 % del valor real. Sin embargo, en el caso de utilizar la ecuación de BET para determinar áreas de sólidos microporosos, se tienen que modificar los límites de las presiones relativas tomados normalmente de la ecuación de BET a valores entre

$P/P_0 = 0.01$ y 0.03 u otros, siempre y cuando la ordenada al origen tienda a cero o ligeramente superior a cero. Eso resultaría en una aproximación más adecuada al valor del área real del sólido.^{59,61}

El área y otras propiedades texturales fueron obtenidas mediante el método de Fisisorción de nitrógeno a 77 K, utilizando el equipo QUANTACHROME, modelo AUTOSORB-1, (completamente automatizado).

6.4 Espectrofotometría de Ultravioleta y Visible (UV-Vis)

A partir de los espectros UV-Vis correspondientes a transiciones electrónicas p.ej de un metal de transición; es posible definir el grado de oxidación de un metal en un soporte catalítico y/o la coordinación de un catión en particular, contribuyendo de esta manera a la definición de la estructura del sólido.

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos en un espectrofotómetro Varian Cary 3E, en la región de 200 a 800 nm de longitud de onda.

6.5 Espectrofotometría de Infrarrojo (IR)

Esta técnica se basa en la excitación de las moléculas con radiación incidente ($\lambda \geq 7800$ Å). La absorción de la radiación infrarroja provoca que los núcleos de los átomos enlazados por uniones covalentes, experimenten vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos pelotas unidas por un resorte, cuando las moléculas reciben radiación infrarroja, la energía adquirida provoca un aumento de la amplitud de las vibraciones de los átomos enlazados y las moléculas, que se sitúan en un estado vibracional excitado. Esta energía absorbida se disipa posteriormente en forma de calor al regresar a su estado basal. La longitud de onda a la que cierto tipo de enlaces absorben energía dependen del tipo de vibración de ese enlace, por lo tanto diferentes tipos de enlace absorben radiación infrarroja a diferente longitud de onda, permitiendo identificar los enlaces en función de la frecuencia (cm^{-1}) o longitud de onda.

Una de las aplicaciones derivadas del principio de la espectroscopia de IR, es utilizada en la caracterización de sitios ácidos sobre una superficie. En la que, el espectro del sólido mismo así como el espectro de las moléculas adsorbidas (particularmente bases débiles) sobre la superficie del sólido, pueden proporcionar información sobre el tipo de sitios ácidos presentes (cuantitativamente y cualitativamente). La piridina y el amoniaco son las bases comúnmente usadas en los estudios por infrarrojo. La técnica fue propuesta por Hughes y White en 1967, basada en la ley de Lambert-Beer:

$$A_I = C_{\text{sup}} \epsilon l;$$

Donde A_I (cm^{-1}) es el área bajo la curva de absorbancia para la banda de la molécula sonda adsorbida; C_{sup} ($\mu\text{equiv}/\text{cm}^2$) es la concentración molar de la molécula sonda adsorbida sobre la superficie del catalizador y ϵl (cm.equiv^{-1}) es el área bajo la curva de la absorción molar.

La estimación del tipo de sitio ácido (Brønsted y/o Lewis), va de acuerdo con la transformación de la base en su ácido conjugado, es decir, si la reacción involucra la transferencia de un protón de la superficie a las especies adsorbidas la acidez es del tipo Brønsted, y si la superficie actúa como un aceptor de electrones de las especies adsorbidas, la acidez es del tipo Lewis. La piridina permite estudiar separadamente la acidez tipo Brønsted y Lewis de un sólido, puesto que los sitios ácidos reaccionan con la piridina fácilmente lográndose distinguir el tipo de sitios en el espectro IR. Las bandas correspondientes a sitios ácidos fuertes de Lewis (1470 y 1450 cm^{-1}) y de Brønsted (1485 y 1500 cm^{-1}) se pueden observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Posiciones Principales de las Bandas de Absorción Infrarroja para la Piridina sobre Sitios Ácidos Brønsted y Lewis.

Sitios Lewis	1450-1470 (MF) ^a , 1448-1503 (V) ^a , 1580, 1585 (V) ^a 1600 1630 (F) ^A ≈3090 (D) ^C ≈ 3115 (D) ^C ≈ 3150 (D) ^C
Sitios Brønsted	1485-1500 (Mf) ^d ≈ 1540 (F) ^d 1610, 1620 (F) ^d ≈ 1640 (F) ^d ≈3090 (D) ^d ≈ 3115 ≈ 3150 (D) ^d ≈ 3190 (D) ^d ≈ 3260 (D) ^d

Mf = Muy fuerte F = Fuerte D = Débil MD = Muy débil, V = Variable MP = Muy pronunciado.

^a Modos de combinación acortamiento C-C

^b N-H Modo acortamiento

^c Modos de enlace N-H no simétrico

La caracterización de PILC's se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, marca Nicolet modelo 7000, desde 50 a 450 °C.

6.6 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica de TPR permite encontrar las condiciones más eficientes donde se presenta la reducción de óxidos metálicos. Las fases del precursor soportado y sus interacciones con el soporte pueden ser identificadas. Estos experimentos son particularmente útiles en el caso de sistemas multimetálicos, para la evaluación del rol de la adición de compuestos o agentes dopantes. En la técnica de TPR un precursor de catalizador oxidado es sometido a un incremento de temperatura, mientras una mezcla de gases es alimentada sobre él, usualmente H₂ diluido en algún gas inerte como argón. El

índice de reducción es continuamente medido monitoreando el cambio de la composición de la mezcla de reacción a la salida del reactor. El decremento en la concentración de H_2 en el gas effluente con respecto al porcentaje inicial monitorea el progreso de la reacción. Una aplicación interesante de esta técnica es que el análisis de TPR puede ser usado para obtener evidencia de la interacción entre átomos de dos componentes metálicos, en el caso de sistemas bimetálicos o aleaciones ya mencionadas.

En general los estudios de TPR son llevados a cabo a presión parcial baja del gas reactante, de este modo es posible observar las reacciones intermediarias, dependiendo de las condiciones tales como rapidez de calentamiento, flujo y concentración del gas reactivo.

El método de TPR es empleado para análisis cuantitativos como cualitativos. De hecho, el espectro obtenido es característico de cada sólido dado.

Los análisis de TPR con H_2 se llevaron a cabo en un equipo automático Zeton-Altamira, modelo AMI-3. Las condiciones de operación fueron: $T = 30^\circ$ a $760^\circ C$ a una rapidez de calentamiento de $20^\circ C/min$, empleando una mezcla de 5% v de H_2 en argón. Peso de la muestra 50 mg. El grado de reducción fue calculado por el consumo de H_2 que fue medido por un detector de conductivita térmica (TCD).

6.7 Pruebas de Actividad Catalítica

La deshidrogenación oxidativa de *n*-butano fue realizada en un reactor tubular de cuarzo de flujo continuo (16 cm^3 de volumen total), operado a presión atmosférica, las partículas del catalizador $0.315 - 0.4\text{ mm}$ (0.4 g), fueron mezcladas con 1 cm^3 de esferas de cuarzo ($0.4-0.63\text{ mm}$) y colocados en el reactor. La DOH de *n*-butano fue estudiada usando helio (99.999%), *n*-butano (>99%) y oxígeno (99.7%) en una relación de 75:05:20 volumen con tiempos de contacto (W/F) = 15, 30 y 60 g de catalizador h/mol de *n*- C_4 . Una prueba en blanco fue realizada sin el catalizador para confirmar que la reacción en fase homogénea fuera despreciable a las condiciones de temperatura y W/F utilizadas en la

DHO de *n*-butano. El catalizador fue pre-tratado a 450 °C por una hora con flujo de He (40 cm³/min). La conversión de *n*-butano fue seguida desde 475 a 525 °C. El sustrato y productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases en un cromatógrafo Varian 3800 con un adaptación de columna capilar (20% BMEA sobre Chromosorb P-AW 60/80) usando un detector de conductividad térmica (TCD). 1-buteno, 2-buteno (cis/trans), butadieno, CO, CO₂ y productos de cracking (metano, etano, etileno, propeno) fueron los productos principales de la reacción.

La obtención del grado de conversión y selectividad a productos de la reacción de DHO, fueron calculados a partir de datos cromatográficos, para lo cual es necesario primero que nada, realizar una calibración del detector, esto se hace inyectando al cromatógrafo diferentes cantidades conocidas de reactivos y productos de la reacción. Con estos datos se realiza una gráfica del número de moles inyectados contra la respectiva área cromatográfica reportada por el integrador de picos, la pendiente de la zona recta de estas gráficas representa la constante cromatográfica del compuesto en cuestión, lográndose una familia de rectas del tipo:

$$A_i = k_i (N_i)$$

A_i = área del pico cromatográfico del componente i (U.A) ($i = A, B, C$, etc.)

k_i = constante cromatográfica del componente i (U.A / mol i)

N_i = número de moles del componente i

Finalmente haciendo uso de la ecuación de calibración se obtiene el número de moles de cada compuesto a partir de las áreas cromatográficas correspondientes. En este punto se debe elegir un componente del sistema de reacción como referencia y normalizar todas las constantes cromatográficas a la escogida como patrón. Esto último tiene como objetivo el adsorber pequeñas variaciones de las constantes cromatográficas, dado que al variar todas en la misma proporción, la relación de las mismas permanecerá constante.

La conversión de *n*-butano (X_A) esta expresada en % mol y se define mediante la relación entre el número de moles transformadas y el número de moles alimentadas, es decir, para un cierto compuesto A se tendría:

$$X_A = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}}$$

Donde N_{A0} , N_A = número de moles de A a la entrada y salida del reactor

Las selectividades de los productos de reacción para la DHO de *n*-butano (expresada en % mol) fueron calculadas como la relación de moles de producto obtenido (N_x) entre el número de moles del reactivo limitante transformadas. Así, la selectividad hacia un cierto producto x con respecto a un reactivo A ($S_{x/A}$), estará definida por:

$$\frac{S_x}{A} = \frac{N_x}{N_{A0} - N_A}$$

Cuando se trata de calcular los parámetros anteriores a partir de resultados del análisis cromatográficos, es necesario expresar las cantidades que intervienen en ellos en términos del conjunto de productos y reactivos sin reaccionar. Es decir, se tiene que utilizar preferentemente datos de la salida del reactor.

7 RESULTADOS Y DISCUSION

7.1 Composición Química

La composición química de los materiales sintetizados y modificados está presentada en la Tabla 2. Para fines de comparación, la composición química de los soportes y catalizadores están referidos a muestras libres de agua y materia orgánica presente.

Las diferencias de composición entre la Arc-Nat, Arc-Nat-Na y Pilc-Al son aquellas que se presentan normalmente en un proceso de intercambio iónico;³⁶⁻³⁷ por ejemplo, la remoción de cationes intercambiables principalmente Na^+ y Ca^{2+} , el contenido de Al se incrementó debido a la incorporación de polioxocaciones, por lo que el contenido relativo de otros elementos disminuye.

Las condiciones de pH y temperatura de pilareo no provocan modificaciones en la composición de la estructura laminar, evidenciado por los valores constantes del SiO_2 , MgO y Fe_2O_3 en la muestra Pilc-Al.

Para la muestra Pilc-Al-Na se observó la recuperación de la capacidad de intercambio iónico respecto a Pilc-Al, evidenciado por un incremento significativo de Na^+ , el cual fue desplazado por el ión vanadilo como resultado del intercambio iónico al depositar la fase activa (Pilc-Al-V).

Al modificar el orden de adición de los cationes una cantidad adicional de litio penetra en Pilc-Al-Li-V respecto a su contraparte Pilc-Al-V-Li, probablemente debido a el radio iónico que permite su difusión hacia los intersticios octaédricos de la arcilla, siendo desplazados los protones durante el proceso de intercambio de Pilc-Al. La muestra Pilc-Al-Li-V presentó un 15% p de V_2O_5 menos respecto a Pilc-Al-Li-V y Pilc-Al-V, posiblemente por la dificultad de desplazar iones Li^+ de menor tamaño que no son favorables para el intercambio iónico.

Tabla 2. Composición química para arcilla natural, soportes y catalizadores

	SiO ₂ (% p)	Al ₂ O ₃ (% p)	Fe ₂ O ₃ (% p)	MgO (% p)	MnO (% p)	CaO (% p)	Na ₂ O (% p)	K ₂ O (% p)	V ₂ O ₅ (% p)	Li ₂ O (% p)
<i>Arc-Nat</i>	62.8	21.2	3.3	5.1	0.02	0.7	6.0	0.8	n.d.	n.d
<i>Arc-Nat-Na</i>	60.6	23.0	3.4	5.2	0.02	0.05	7.6	0.2	n.d	n.d
<i>Pilc-Al</i>	60.7	31.5	3.0	4.6	0.02	0.04	0.02	0.1	n.d	n.d
<i>Pilc-Al-Na</i>	60.3	31.0	3.0	4.6	0.02	0.04	0.9	0.1	n.d	n.d
<i>Pilc-Al-V</i>	60.3	31.4	2.9	4.6	0.02	0.03	>0.01	0.1	0.6	n.d
<i>Pilc-Al-V-Li</i>	60.4	30.7	3.0	4.6	0.02	0.04	>0.01	0.1	0.6	0.5
<i>Pilc-Al-Li-V</i>	60.3	30.7	3.0	4.6	0.02	0.04	>0.01	0.1	0.5	0.7

n.d: no determinado

7.2 Difracción de Rayos X

El patrón de difracción de rayos X para la muestra Arc-Nat (Figura 14) representa a un material ordenado con una señal intensa y definida de difracción a un ángulo 2θ en 7.5° , correspondiente a reflexiones del plano basal, característica de un arreglo laminar con hojas paralelas (001) unidas cara con cara. Otras señales de difracción se ubicaron en $2\theta \cong 22$ & 36.5° correspondientes a cristobalita y $26.8, 50.3, 60$ y 68.2° asignadas a cuarzo, siendo todas estas representativas de impurezas.

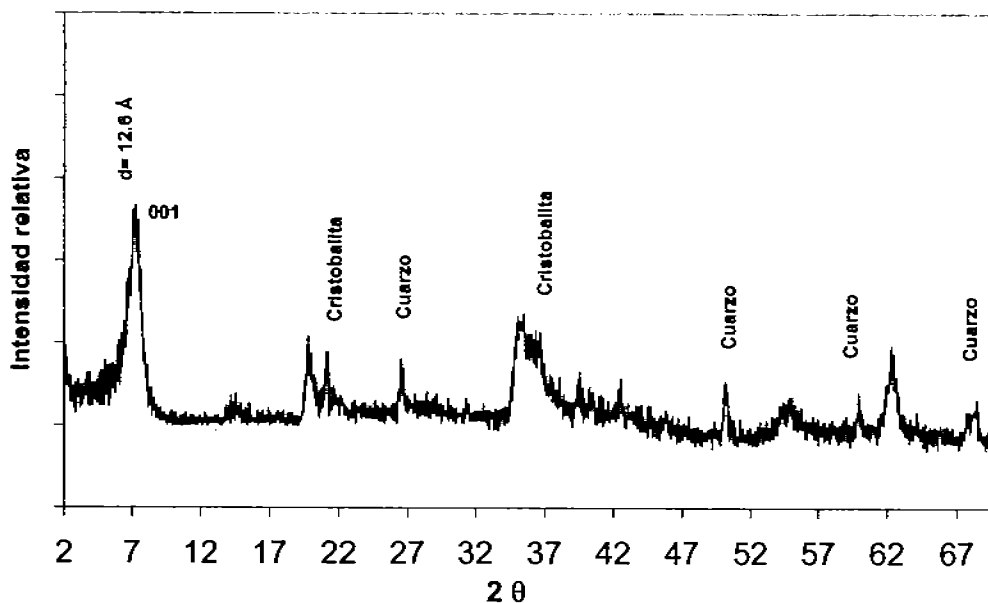


Figura 14. Patrón de DRX de Esmeclita Natural

La difracción de rayos X para la muestra pilareada y calcinada Pilc-Al (Figura 15) presentó un desplazamiento de la señal basal (001) a bajo ángulo ($2\theta \cong 5^\circ$), asignado a la una distribución de especies precursoras de pilares de aluminio dentro de la estructura laminar de la arcilla, como resultado del proceso de pilareo; con la consecuente expansión de las láminas y una nueva formación de estructuras porosas regulares. La expansión interlaminar final del proceso, fue de 18.9 Å para la Pilc-Al.

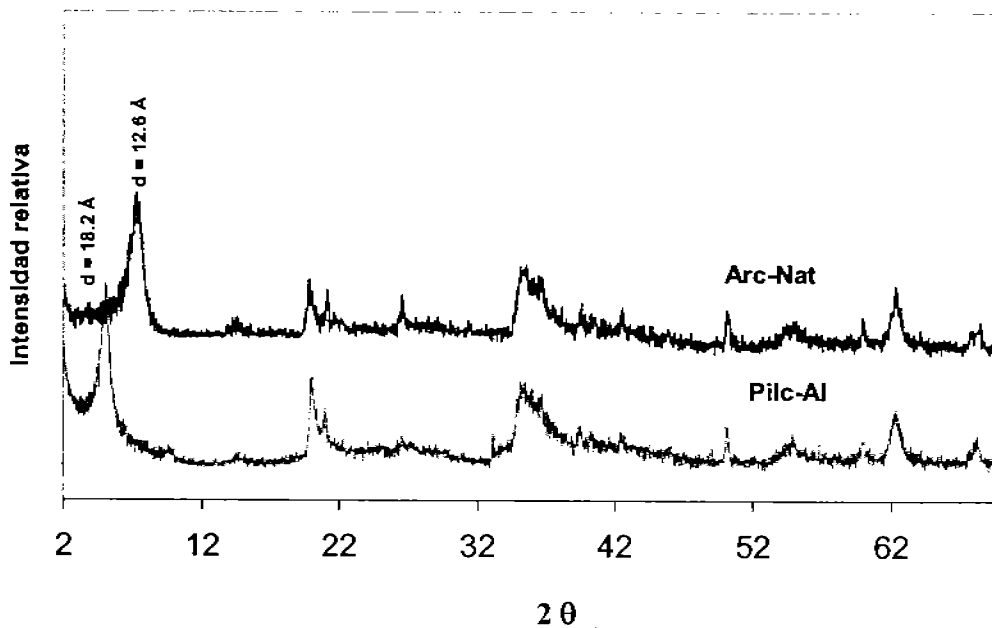


Figura 15. Patrones de DRX de Arcilla Natural vs Arcilla Pilareada

Por otro lado, la Figura 16 presenta los difractogramas de las muestras Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li, Pilc-Al-Li y Pilc-Al-Li-V, que fueron sintetizados mediante un intercambio iónico con cationes de vanadio y litio a partir de la muestra Pilc-Al-Na. La difracción de rayos X no presentó alteraciones del orden laminar como consecuencia de las condiciones del intercambio iónico ($\text{pH} \cong 8.5$), la estructura permaneció con un arreglo de microporos.

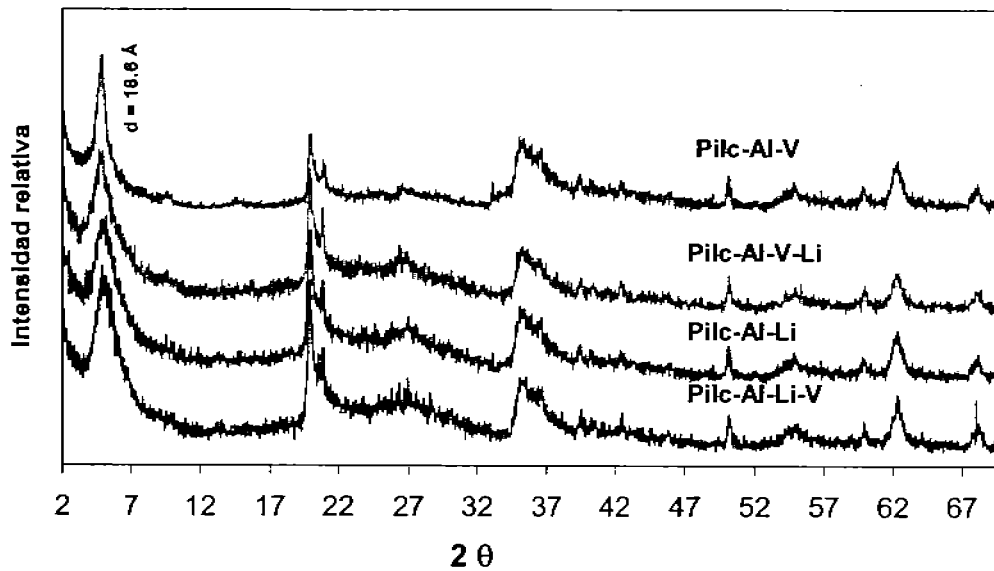


Figura 16. Patrones de DRX para Arcillas Pilareadas con Aluminio (intercambiadas con V-Li y Li-V)

7.3 Propiedades Texturales (PT)

Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 a 77 K obtenidas de cada material se presentan en Figuras 17-20

Figura 17. Isothermas de Adsorción - Desorción de N_2 para Pilc-Al

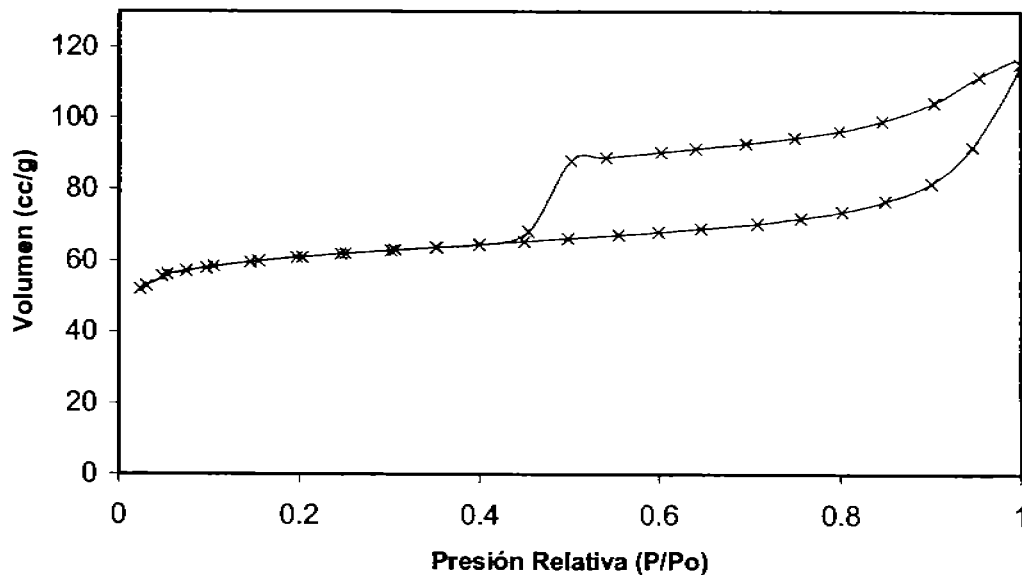


Figura 18. Isotermas de Adsorción - Desorción de N₂ para Pilc-Al-V

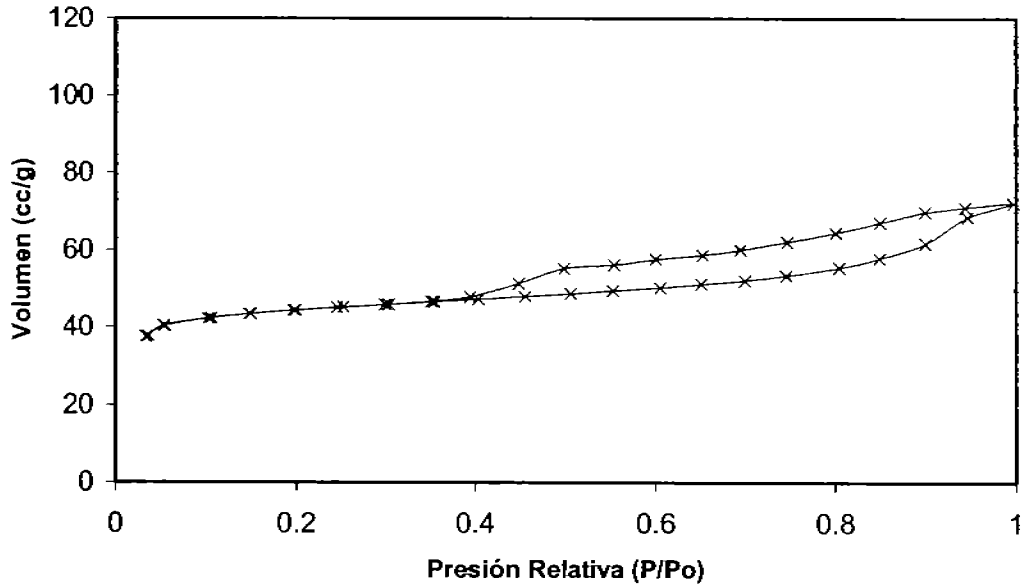


Figura 19. Isotermas de Adsorción - Desorción de N₂ para Pilc-Al-V-Li

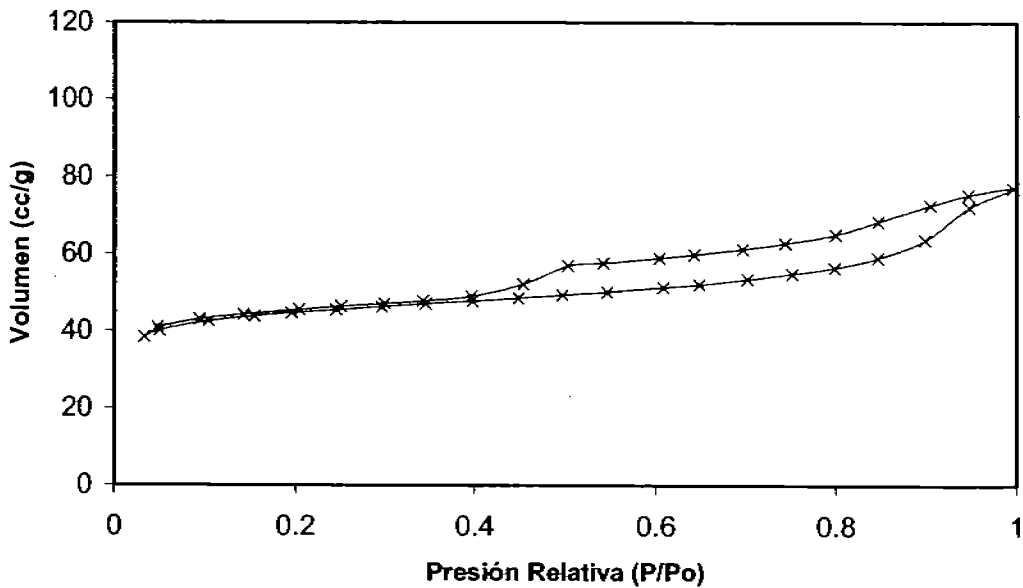
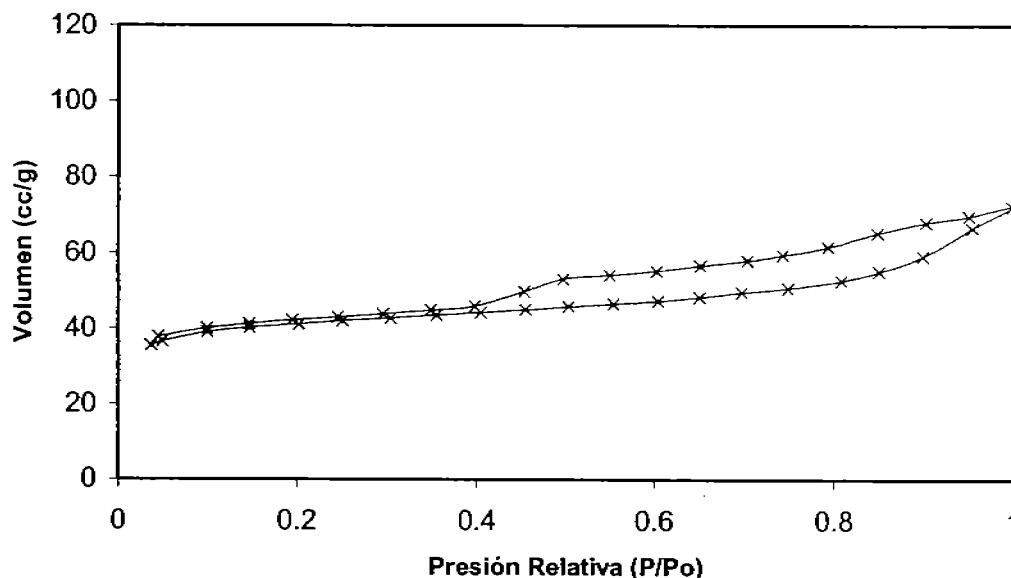


Figura 20. Isotermas de Adsorción - Desorción de N_2 para Pilc-Al-Li-V



Un análisis cualitativo de las isotermas presentadas, indica la presencia de una combinación de isotermas del tipo I y IV de acuerdo a la clasificación IUPAC y que corresponde a sólidos que contienen tanto microporos como mesoporos.⁵⁴ Las isotermas de adsorción alcanzan una meseta a bajas presiones relativas $P/P_o \cong 0.15$, lo que permite concluir que la porosidad de estos materiales se componen en su mayor parte de microporos,⁵⁵ en este caso el mecanismo de adsorción ocurre por llenado de poros, es decir por condensación capilar del adsorbato (N_2) y no por recubrimiento superficial por capas como ocurre para la región mesoporosa. Se observó que la incorporación de cationes vanadio y litio en las arcillas pilareadas provoca una disminución de adsorción de nitrógeno respecto al soporte Pilc-Al. La desorción del N_2 (adsorbato) generó una histéresis del tipo H3 según la clasificación de la IUPAC⁵³ para cada material evaluado, lo cual indicó la presencia poros de forma laminar en un arreglo desordenado formado por partículas agregadas o aglomeradas.⁵⁶

Por otro lado los datos cuantitativos del área total específica, volumen total de poro y diámetro promedio de mesoporo de las muestras evaluadas, fueron derivadas a partir de las isothermas de adsorción – desorción de N₂ y se presentan en la Tabla 3

Tabla 3. Principales propiedades texturales de los materiales sintetizados

Clave de Muestra	Área total Específica (m ² /g)	Volumen Total de Poro (cm ³ /g)	Diámetro Promedio de mesoporo (Å)
Arc-Nat	26	0.14	22
Pilc-Al	345	0.25	40
Pilc-Al-V	259	0.22	38
Pilc-Al-V-Li	250	0.20	35
Pilc-Al-Li-V	243	0.21	37

La incorporación de polioxocaciones de aluminio dentro de la estructura laminar de la arcilla natural (Arc-Nat) causó un notable incremento del área específica y del volumen total de poro para las muestras Pilc-Al, Pilc-Al-V, Pilc-Al-Li-V y Pilc-Al-V-Li. Sin embargo, la incorporación de cationes vanadio y litio al soporte Pilc-Al disminuye el valor del área específica total en las muestras Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V.

A fin de obtener información sobre la probable localización de los cationes incorporados en Pilc-Al, se estimó el área específica de mesoporos A_{mes} a partir del “método t” de Lippens y De Boer, con los datos de volumen adsorbido a presiones relativas entre 0.5 y 0.8. Los resultados se presentan en la Tabla 4;

Tabla 4 Propiedades Texturales para el Análisis de la Incorporación de Cationes

Clave de Muestra	Área de Microporos (m ² /g) ^b	Área de Mesoporos (m ² /g) ^a
PILC-Al	264	68
PILC-Al-V	190	58
PILC-Al-V-Li	172	50
PILC-Al-Li-V	180	48

^a Calculada a partir del método - t

^b Calculada a partir de la resta de Área total menos el Área de mesoporos calculada a partir del método-t

Los valores de las áreas de microporos indican que el área específica total de las arcillas pilareadas están constituidas en su mayoría por microporos Tabla 3 y 4 ($\cong 76\%$). La disminución del área de microporos en los sólidos intercambiados (Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V) respecto a los datos de área específica total Pilc-Al, evidencia que los cationes intercambiados se localizaron preferentemente en la región microporosa.⁵³

7.4 UV-VIS

Los espectros de UV-Vis de los óxidos de vanadio soportados, están caracterizados por transiciones de transferencia de carga del tipo $O \rightarrow V^{n+}$ y transiciones de los orbitales $d-d$ del V^{n+} ; las energías de estas transiciones son dependientes del estado de oxidación y del ambiente de coordinación.⁶² Para algunos catalizadores las especies, p. ej oxígeno, son gradualmente enriquecidas o empobrecidas en electrones por la interacción con la superficie, hasta que un estado de oxidación es alcanzado. En el proceso, las características de las especies formadas varían desde el extremo electrofílico al nucleofílico, dependiendo de la magnitud de transferencia de carga entre el sitio reducido y el oxidante adsorbido lo que afecta su reactividad hacia una determinada reacción.^{21,62-63}

La muestra PILC-Al-V (Figura 21), presentó en la región de UV bandas de transferencia de carga fuerte entre los O ligantes y el ión del átomo central, entre 200 y 400 nm, con tres señales localizadas en 208, 248, y 360 nm.

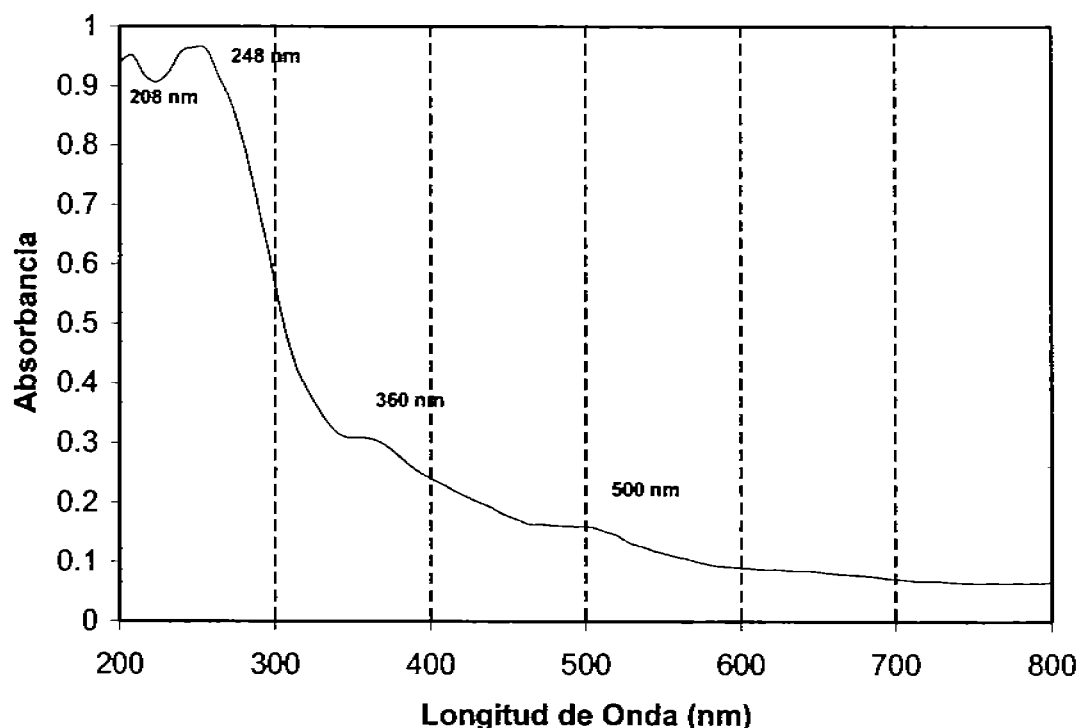


Figura 21. Espectro de UV-Vis para la muestra Pilc-Al-V

Las dos primeras bandas ubicadas en 208 y 248 nm están asociadas a transferencias de carga entre el soporte y el V^{+n} . La banda ubicada en 360 nm fue asignada a la presencia de V^{+5} en una posible coordinación tetraédrica.⁶³⁻⁶⁴ Otra banda ancha y poco definida en 500 nm fue observada y designada a procesos de transferencia de carga del tipo $O \rightarrow V^{n+}$.

Sin embargo, las muestras Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V Figuras 22-23, presentaron un cambios en forma del espectro, el primero fue el desplazamiento y ancho de las bandas iniciales de la muestra Pilc-Al-V (360 a 384 y 500 a 527 nm) lo que sugiere una modificación en la dispersión de la fase activa (vanadio-Litio), el desplazamiento de las bandas a longitudes de onda superiores (360 a 385nm y de 500 a 527nm), hace suponer que la energía involucrada en los procesos de transferencia de carga es menor en relación al catalizador Pilc-Al-V.⁶⁵ Sobresale la presencia de dos nuevas bandas ubicadas en 312 nm y 635 nm asociadas a especies de V^{4+} en una probable coordinación octaédrica, esta última asociada a transiciones del tipo d-d.⁶⁶

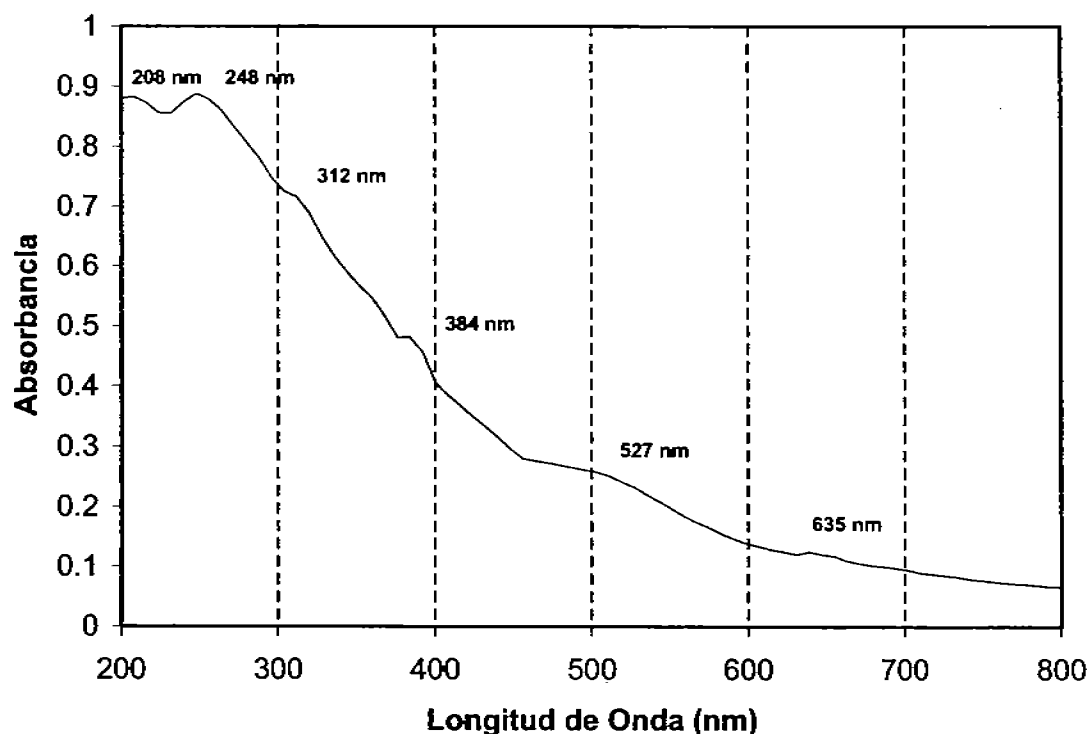


Figura 22. Espectro de UV-Vis para la muestra Pilc-Al-V-Li

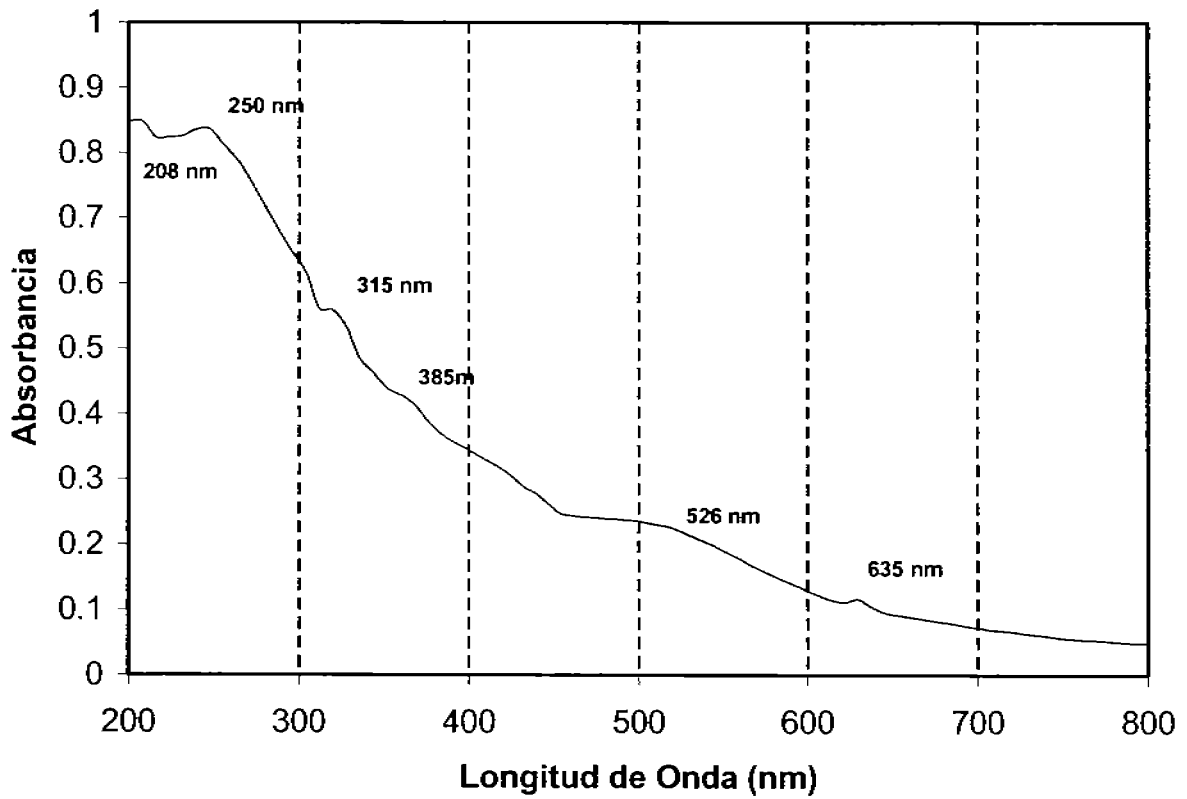


Figura 23. Espectro de UV-Vis para la muestra Pilc-Al- Li -V

7.5 FTIR

Las Figuras 24 a 28 muestran los espectros de infrarrojo para los catalizadores sintetizados de acuerdo a la secuencia de preparación; en estos fue posible identificar el tipo de acidez (Brönsted – Lewis) mediante la adsorción – desorción de piridina. La integración del área bajo la curva nos proporcionó un análisis cuantitativo de los sitios ácidos presentes. La Figura 24 presenta los espectros de FTIR para el soporte a base de arcilla pilareada con aluminio, en la cual se observaron bandas intensas a 1442 cm^{-1} y 1488 cm^{-1} correspondientes a sitios ácidos fuertes tipo Lewis que se mantienen presentes aún a altas temperaturas (450°C), por otro lado las bandas correspondientes a 1556 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} de menor intensidad respecto a las anteriores, corresponden a sitios ácidos tipo Brönsted. Estas bandas desaparecen por completo a temperaturas superiores a 400°C .

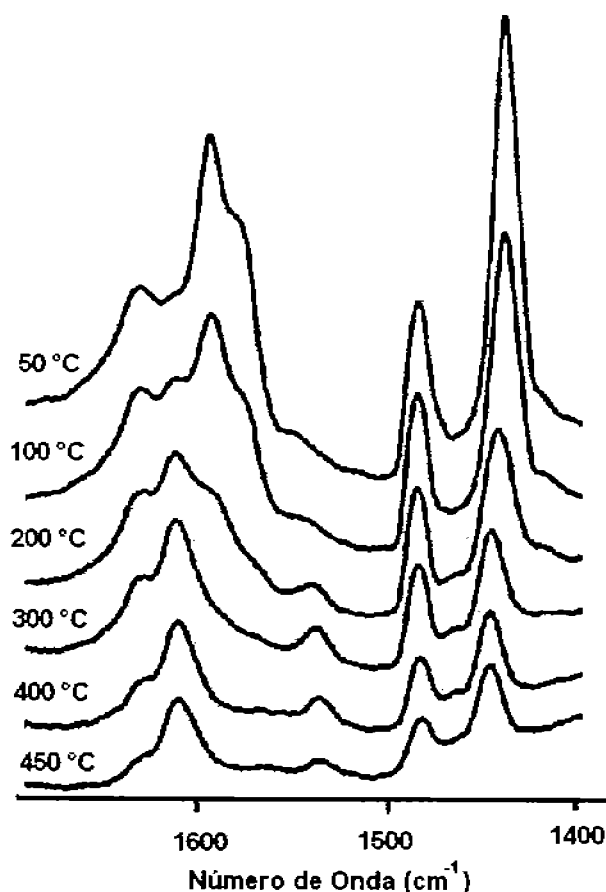
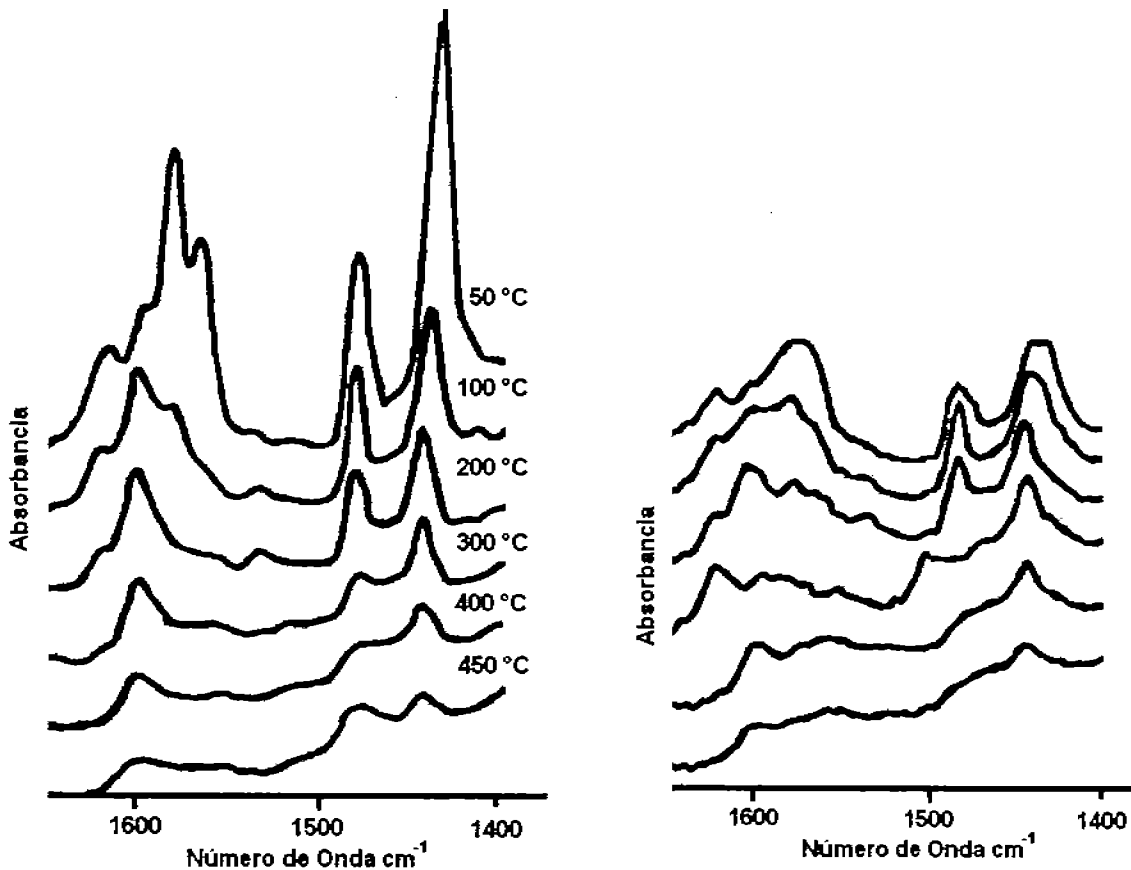


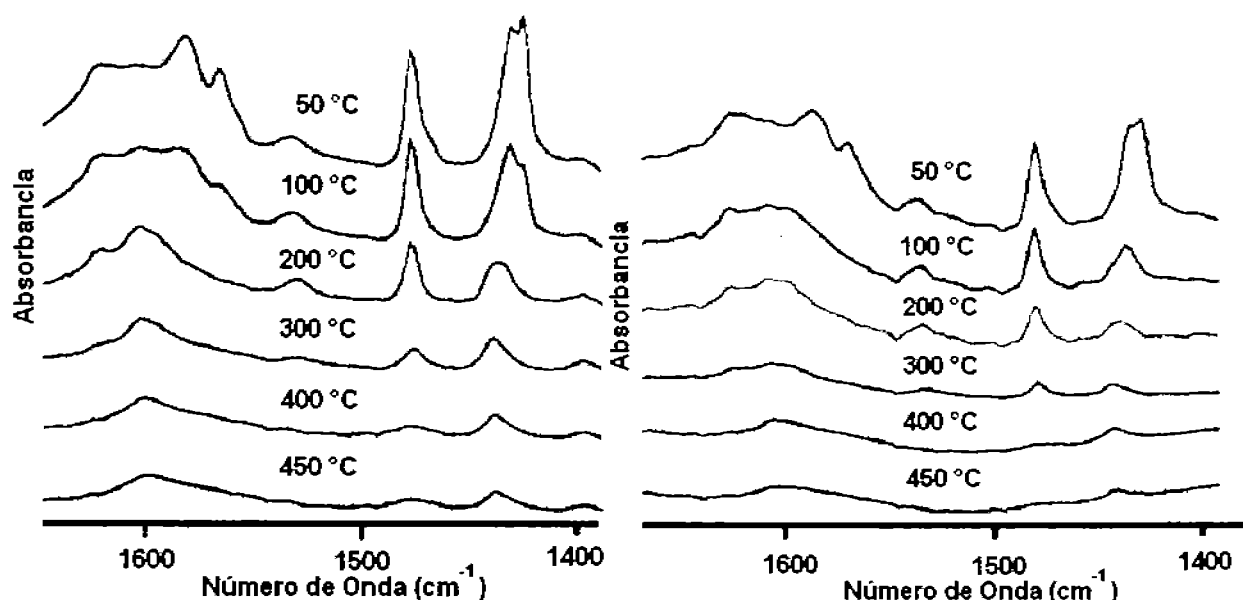
Figura 24. Espectros de infrarrojo de piridina adsorbida sobre Pilc-Al

Las Figuras 25 y 26 presentan los espectros obtenidos de Pilc-Al-V y Pilc-Al-V-Li, respectivamente. En la primera se aprecia un espectro similar al soporte de arcilla pilareada, con una disminución en la región de sitios Lewis (bandas 1442cm^{-1} y 1488cm^{-1}), este efecto es favorecido por la presencia de litio en la muestra Pilc-Al-V-Li presentando en el espectro bandas menos intensas, con una tendencia a perder la banda de 1488cm^{-1} a 300°C . Se concluye que las propiedades ácidas del soporte fueron modificadas, con un efecto mayor al agregarse un metal tipo alcalino (Li^+).



Figuras 25-26. Espectros de FT-IR para muestras Pilc-Al-V y Pilc-Al-V-Li

Finalmente, en las Figuras 27 y 28 (muestras Pilc-Al-Li y Pilc-Al-Li-V) se presentó un cambio importante de la intensidad de esas bandas, al cambiar el orden de adición del vanadio. El número total de los sitios Bronsted y Lewis, (presentados en la Tabla 5) disminuyó de manera importante para PILC-Al-Li respecto a PILC-Al-V; esto significa que la superficie tiene diferentes características ácidas para depositar la fase activa (Vanadio). La Figura 28 presenta el intercambio con vanadio en PILC-Al-Li-V y, en comparación con su contraparte PILC-Al-V-Li, observamos una superficie menos ácida con lo cual se prevé que la selectividad de la reacción de deshidrogenación pueda ser favorecida.



Figuras 27-28. Espectros de FT-IR para muestras Pilc-Al-Li y Pilc-Al-Li-V

Tabla 5. Resultados cuantitativos de FTIR de piridina adsorbida en los catalizadores

Muestra	Temperatura (°C)	Acidez Brønsted ($\mu\text{mol Py/g cat}$)	Acidez Lewis ($\mu\text{mol Py/g cat}$)	Acidez Total ($\mu\text{mol Py/g cat}$)
<i>Pilc-Al</i>	50	5	739	744
	200	12	273	285
	450	12	111	123
<i>Pilc-Al-V</i>	50	42	512	554
	200	43	131	174
	450	0	34	34
<i>Pilc-Al-V-Li</i>	50	30	430	460
	200	20	100	120
	450	0	30	30
<i>Pilc-Al-Li</i>	50	5	180	185
	200	11	35	46
	450	0	0	0
<i>Pilc-Al-Li-V</i>	50	39	264	303
	200	34	48	82
	450	0	6	6

7.6 TPR

El comportamiento de la reducción a temperatura programada de la serie Pilc-Al, Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V fue estudiado desde 25 hasta 760 °C. Las curvas de reducción están mostradas en la Figura 29.

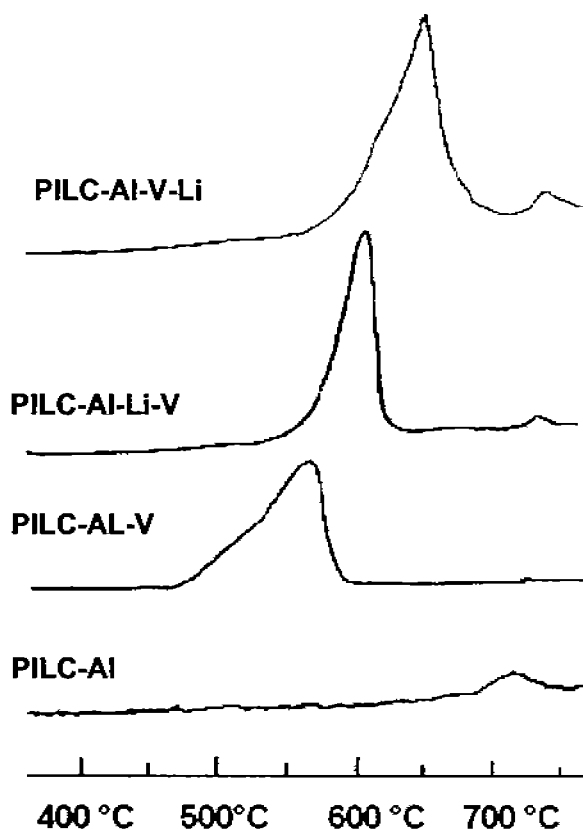


Figura 29. Patrones de TPR de los catalizadores

En las condiciones de experimentación empleadas, el soporte Pilc-Al no presentó una señal representativa del fenómeno de reducción en el intervalo de temperatura de 350 a 650 °C, sin embargo a 720° C se aprecia una señal asociada a la reducción de Fe^{3+} ubicado en las láminas octaédricas de la arcilla según lo publicado por M.A. Vicente et al.⁶⁷

No obstante, para los demás catalizadores la reducción de las especies de vanadio se observó como un efecto fuerte en función de la temperatura, iniciando alrededor de 465,

525 y 560 °C para las muestras Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V respectivamente; el máximo de la señal correspondió a temperaturas de 555, 595 y 645 °C. La señal correspondiente a cada uno de los sólidos preparados, sugiere un acceso fácil de la molécula de hidrógeno a las especies de vanadio, cuando se usan arcillas pilareadas como soportes. Se observó que para las muestras Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V existe un pequeño efecto de reducción adicional observado a 740 °C, el cual fue asignado nuevamente a la reducción de cationes octaédricos de la arcilla (Fe^{+3}).⁶⁷

La relación molar entre la cantidad de H_2 consumido en el proceso de reducción y la cantidad de vanadio presente en los sólidos esta incluida en la *Tabla 6*. A fin de solo obtener la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir el vanadio presente, se tomó en cuenta la primera señal de integración del TPR, el resultado fue una relación cercana a 1, y por lo tanto, se sugiere que ocurre un proceso de reducción de V^{5+} a V^{3+} . Sin embargo, esta relación disminuye cuando se toma en cuenta la contribución de la señal obtenida por el Fe^{+3} . Por consiguiente la composición de la arcilla debe ser tomada en cuenta cuando se analizan los resultados de TPR. En resumen, aunque existen algunas diferencias entre las muestras, la reducción de V^{5+} a V^{3+} puede ser propuesta como el fenómeno sobresaliente en los tres casos (Pilc-Al-V, Pilc-Al-V-Li y Pilc-Al-Li-V).

Tabla 6. Datos de TPR para catalizadores sintetizados en función del orden de preparación

<i>Muestra</i>	<i>T_{inic.} de reducción (°C)</i>	<i>T_{max.} de reducción (°C)</i>	<i>Relación molar de V^{+3}/H_2</i>
Pilc-Al-V	465	555	0.97
Pilc-Al-V-Li	525	595	1.11
Pilc-Al-Li-V	595	645	1.07

7.7 Estudio de la actividad Catalítica

Los resultados de la evaluación catalítica para la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano de vanadio soportado sobre arcillas pilareadas se presentan en las Figuras 30-32. La evaluación catalítica se realizó variando el tiempo de contacto $W/F = 5, 15, 30$ y 60 (g de catalizador h/ mol de C_4), a temperatura constante ($475, 500$ y 525 °C) presión atmosférica y una relación de volumen de alimentación: 5:20:75 Butano:Oxígeno:Helio. En los gráficos se presenta la conversión del *n*-butano y la selectividad hacia la producción de olefinas totales (1-buteno, cis-buteno, trans buteno y butadieno) como función del tiempo de contacto a una temperatura constante. Debe señalarse que no se observó actividad catalítica de DHO de *n*-butano en fase homogénea (reacción sin catalizador) en las condiciones de evaluación; de igual manera el soporte Pilc-Al no presentó actividad catalítica a temperaturas <500 °C aunque a 525 °C se presentó conversión del *n*-butano con una selectividad orientada a productos de ruptura y CO_x sin la formación de olefinas.

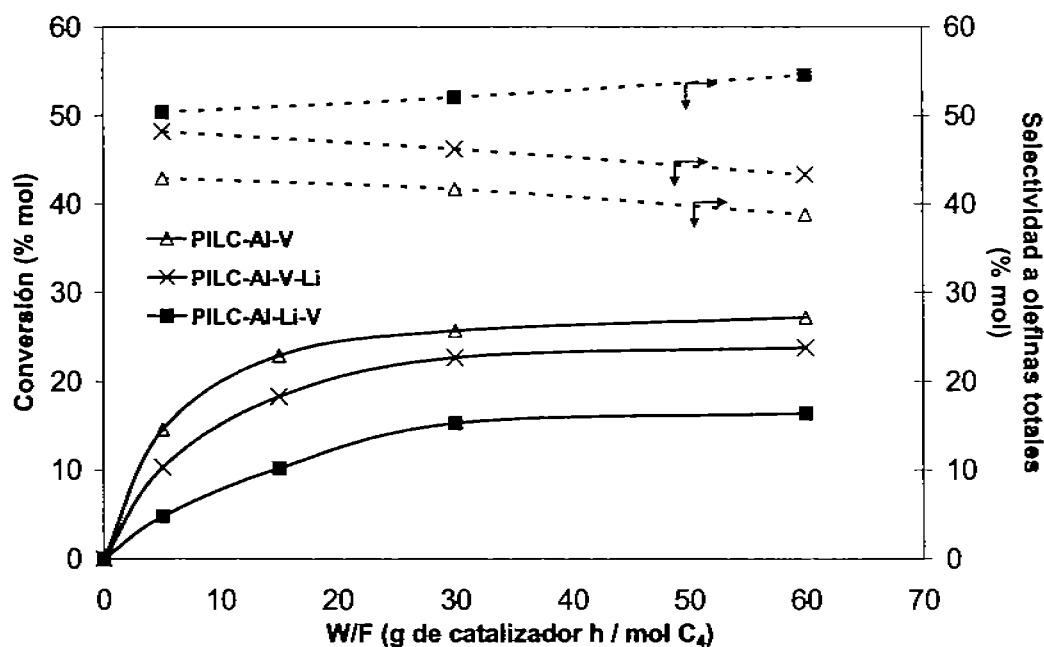


Figura 30. Conversión vs. W/F a 475°C

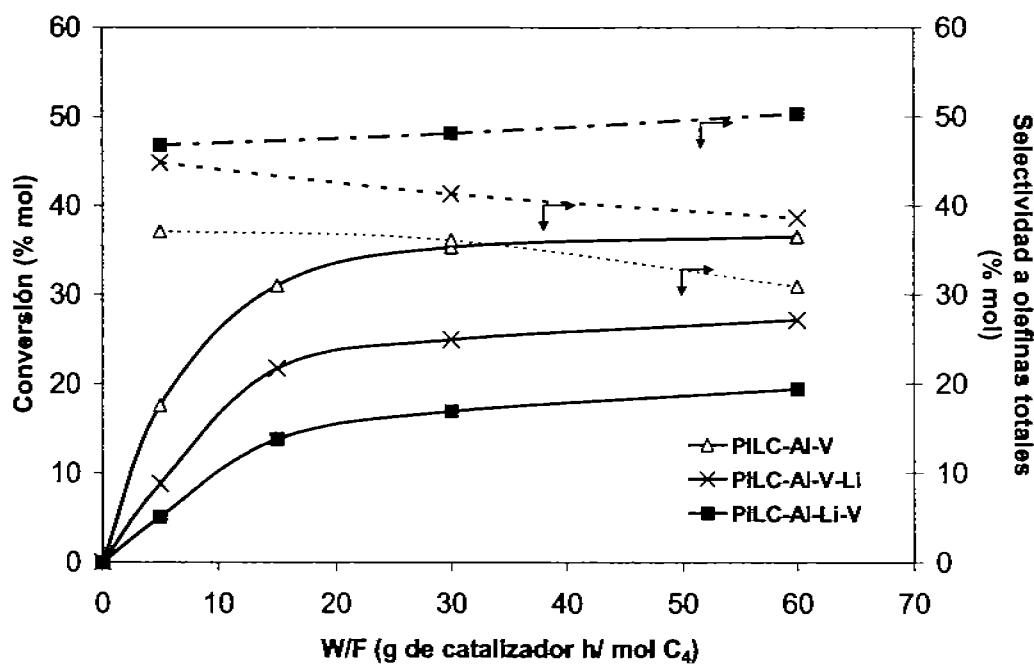


Figura 31. Conversión vs. W/F a 500°C

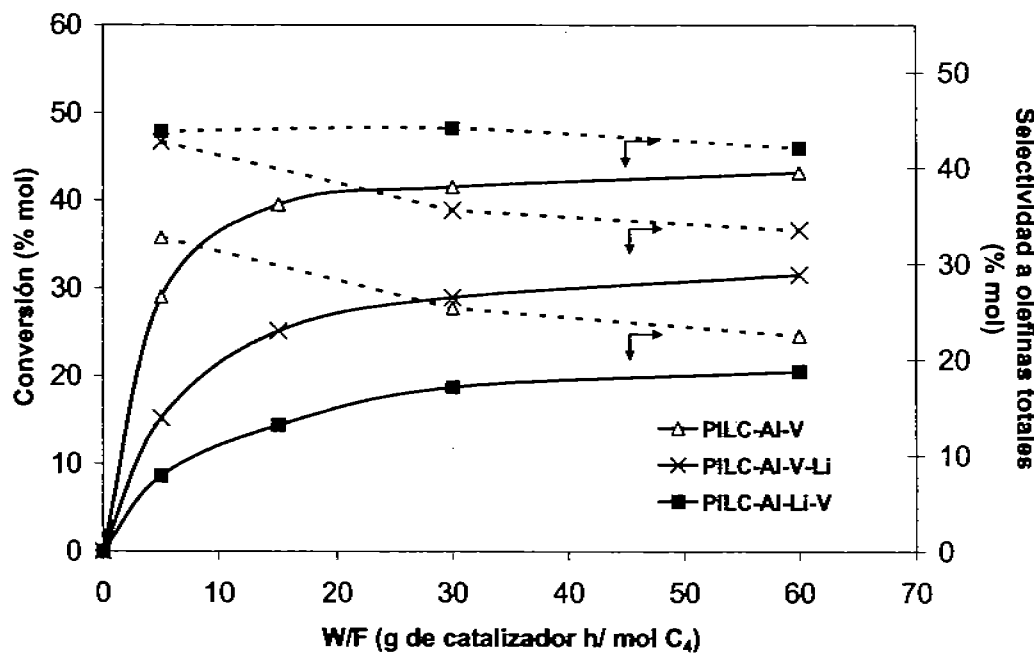


Figura 32. Conversión vs. W/F a 525°C

Los gráficos 30-32 indicaron que la conversión del *n*-butano en la DHO, para cada catalizador probado aumentó en el siguiente orden Pilc-Al-V > Pilc-Al-V-Li > Pilc-Al-Li-V, manteniendo este orden independientemente de temperatura. Por otro lado existe una tendencia general a disminuir la selectividad hacia olefinas por efecto de esta misma variable.

A partir de las figuras mostradas se realizó un análisis de la actividad catalítica y selectividad hacia olefinas totales presentado por cada uno de los catalizadores a una conversión constante del 10 %, a temperatura de 475, 500 y 525 °C. Los resultados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis de la actividad catalítica y selectividad para una conversión del 10% en la DHO de *n*-butano

Catalizador	Temperatura °C	W/F (g _{cat} h / mol C ₄)	Conversión de <i>n</i> -butano (% mol)	Actividad Catalítica (mol C ₄ h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	Selectividad a olefinas totales (% mol)
Pilc-Al-V	475	2.9	10	4.58	42.8
Pilc-Al-V-Li	475	8.5	10	2.63	52.0
Pilc-Al-Li-V	475	15	10	0.88	55.8
Pilc-Al-V	500	2.4	10	5.54	37.0
Pilc-Al-V-Li	500	4.7	10	2.83	44.0
Pilc-Al-Li-V	500	9.7	10	1.37	47.5
Pilc-Al-V	525	1.5	10	8.84	32.5
Pilc-Al-V-Li	525	2.8	10	4.75	42.0
Pilc-Al-Li-V	525	6.4	10	2.08	44.0

Los resultados de la Tabla 7 indican que la magnitud de la actividad catalítica de cada catalizador aumentó en el siguiente orden PILC-Al-V > PILC-Al-V-Li > PILC-Al-Li-V, este orden de actividad se mantiene independientemente de la temperatura.

La correlación entre estos resultados y la caracterización fisicoquímica realizada por TPR, permitió establecer una dependencia entre la actividad catalítica y la temperatura de reducción del vanadio presente en cada catalizador; observamos que la facilidad a reducir el vanadio aumentó en el siguiente orden: PILC-Al-V > PILC-Al-V-Li > PILC-Al-Li-V; así mismo, la actividad catalítica mantiene este mismo orden, por lo tanto fue posible predecir la actividad catalítica de un catalizador en función de su temperatura de reducción, a mayor facilidad de reducción del vanadio mayor será la actividad catalítica presente.

Estos resultados estuvieron de acuerdo a los presentados por otros grupos de investigación para catalizadores de vanadio soportados sobre Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 .^{21,68-71} En general la disponibilidad de los oxígenos de la red están en función de la facilidad del átomo central a reducir, y esto dará lugar a una mayor o menor actividad catalítica del catalizador en la DHO, como se puede apreciar en la Figura 33 .

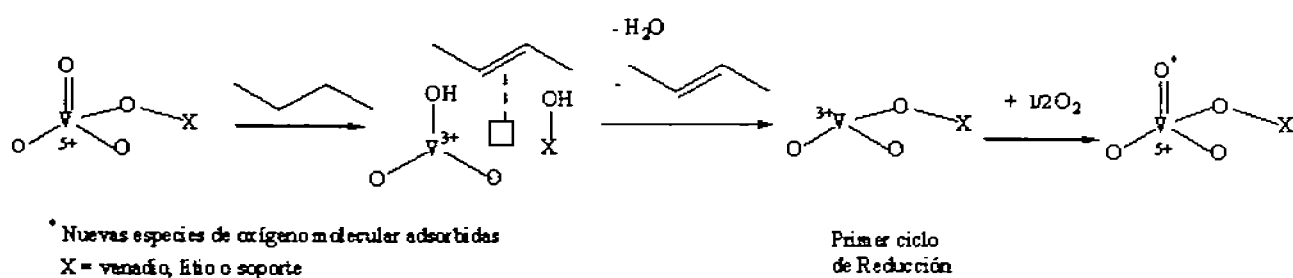


Figura 33. Mecanismo sugerido para un ciclo REDOX de especies de vanadio en DHO de *n*-butano⁷¹

Finalmente, si bien es cierto que la tendencia a los procesos de transferencia de carga que se observaron en la espectroscopia de UV-Vis indicaron que el catalizador con mayor dificultad a estos procesos fue *Pilc-Al-V* y que por tanto se esperaría una menor actividad catalítica; debe tomarse en cuenta que el este catalizador después de presentar su primer ciclo de reducción (transferencia de carga) la nueva adsorción de especies de oxígeno molecular para reestablecer el estado de oxidación original, puede estar en un ciclo "incompleto" y generar especies más reactivas que ocasionará un cambio de comportamiento en la reacción, como puede deducirse de la Figura 33.^{6,21,64}

A fin de establecer una posible relación entre el tipo de catalizador y la selectividad en la ODH de *n*-butano a condiciones de operación establecidas, se presenta la Tabla 8 con resultados de la deshidrogenación oxidativa de *n*-butano.

**Tabla 8. Resultados de la distribución de productos de DOH
(conversión 10% de *n*-butano y T= 475 °C)**

Catalizador	W/F (g _{cat} h / mol C ₄)	%Conv. n-butano	1-C ₄ H ₈ % mol	t-2- C ₄ H ₈ % mol	c-2- C ₄ H ₈ % mol	C ₄ H ₆ % mol	COx % mol	Produc. Cracking % mol	% mol Selec. Olefinas totales
<i>Pilc-Al-V</i>	2.9	10.0	11.9	11.7	11.0	8.2	54.5	2.7	42.8
<i>Pilc-Al-V-Li</i>	8.5	10.0	16.5	12.1	11.5	11.9	45.1	2.9	52.0
<i>Pilc-Al-Li-V</i>	15	10.0	22.2	6.5	7.3	19.8	41.0	3.2	55.8

Los datos indicaron que el catalizador *PILC-Al-V* presentó una distribución cercana a la equimolar en olefinas: 1-buteno : trans-buteno : cis-buteno. Para el catalizador *PILC-Al-V-Li* la relación equimolar se presentó para los productos en trans-cis butenos y formación de dienos, con una ligera mayoría en la formación de 1-buteno.

Finalmente el catalizador PILC-Al-Li-V tiene una distribución de productos preferencial a 1-buteno y butadieno, las relaciones de selectividad encontradas para el 1-buteno respecto a los isómeros trans-cis butenos fueron 3.4: 1: 1.1.

Los resultados de la evaluación catalítica a 525 °C se presentan en la *Tabla 9*

**Tabla 9. Resultados de la distribución de productos de DOH
(conversión 10% de *n*-butano y T= 525 °C)**

Catalizador	W/F (g _{cat} h / mol C ₄)	%Conv. n-butano	1-C ₄ H ₈ % mol	t-2- C ₄ H ₈ % mol	c-2- C ₄ H ₈ % mol	C ₄ H ₆ % mol	CO _x % mol	Produc. Cracking % mol	% mol Selec. Olefinas totales
<i>Pilc-Al-V</i>	1.5	10.0	8.6	6.0	5.4	12.5	65.5	2.0	32.5
<i>Pilc-Al-V-Li</i>	2.8	10.0	8.3	11.9	11.1	10.7	56.1	1.9	42.0
<i>Pilc-Al-Li-V</i>	6.4	10.0	14.3	5.5	5.8	18.4	53.2	2.8	44.0

La distribución de productos para el catalizador Pilc-Al-V presentó mayor selectividad a la formación de butadieno, la relación de los isómeros trans/ cis butenos fue mayor a uno (1.1). La selectividad del catalizador Pilc-Al-V-Li a la formación de los isómeros trans:cis mantuvo una relación por arriba de 1, para el catalizador Pilc-Al-Li-V la relación de selectividades se mantiene cercana a valores de 3:1:1 observándose un incremento en la selectividad a butadieno.

Las Tablas 8 y 9, además de presentar los valores de selectividad a olefinas en C₄ presentan la selectividad a la formación de CO_x y productos de ruptura (cracking). La tendencia generalizada fue disminuir la producción de olefinas para dar lugar a la producción de CO/CO₂, No existe, al menos en estos resultados alguna tendencia a la formación de productos de ruptura.

Un análisis global de la selectividad a los productos de deshidrogenación a baja temperatura (475 °C) presentó una tendencia a la producción de 1-buteno y butadieno, en el siguiente orden Pilc-Al-Li-V (42 %) > Pilc-Al-V-Li (28.4 %) > Pilc-Al-V (19.1 %), mientras una tendencia opuesta fue observada para las selectividades a 2-buteno y óxidos de carbono (Pilc-Al-V (78.1 %) > Pilc-Al-V-Li (68.7 %) > Pilc-Al-Li-V (54.8 %)). Parece razonable poder relacionar la distribución de selectividad hacia olefinas con el número y fuerza de sitios ácidos presentes en cada catalizador. De acuerdo a los datos presentados por la espectroscopia de infrarrojo (Tabla 5), el número y fuerza de sitios ácidos (Lewis) presentó un incremento en el siguiente orden Pilc-Al-V > Pilc-Al-V-Li > Pilc-Al-Li-V , por lo tanto la contribución a olefinas en C_4 , puede ser función de las propiedades de acidez de la superficie.

Respecto a las evaluaciones realizadas a 525 °C, no existe un comportamiento claro acerca de la selectividad, sin embargo para catalizadores con características ácidas Pilc-Al-V la tendencia es a formar productos en dienos y CO_x , para catalizadores Pilc-Al-V-Li la tendencia es a formar productos trans:cis 2 butenos provenientes de reacciones de isomerización en una relación por arriba de 1, finalmente observamos que para catalizadores con tendencias menos ácidas Pilc-Al-Li-V existe una preferencia a la formación de 1-buteno.

En consecuencia, los sitios ácidos son los responsables de reacciones de isomerización a baja temperatura o bien de una extensiva oxidación a alta temperatura que se presentó en el catalizador Pilc-Al-V . La mejor selectividad de productos de deshidrogenación oxidativa (1-buteno) que se obtuvieron en el catalizador Pilc-Al-Li-V es explicada en base a su baja actividad en la transformación de olefinas y dienos. Los valores de selectividad presentados en el catalizador Pilc-Al-V-Li , relaciones iguales o cercanas a las equimolares en los isómeros cis : trans, son el resultado de una superficie con características ácidas intermedias.

8 CONCLUSIONES

Se realizaron modificaciones importantes en las propiedades fisicoquímicas de arcillas naturales (ARC-NAT), mediante el intercambio iónico de especies inorgánicas provenientes de la hidrólisis de sales de aluminio, logrando una nueva configuración de soportes pilareados (PILC-AI) que presentaron las siguientes características: estructuras laminares ordenadas con distancias interplanares de 18.6 Å (DRX), alta área específica > 300 m²/g e incremento del volumen de poros 0.14 cm³/g a 0.25 cm³/g (PT), mayor acidez principalmente del tipo Lewis p.ej. 744 μmol Py/g cat (IR), no se observó evidencia de una señal representativa que demuestre que estos materiales son susceptibles a presentar fenómenos de reducción (TPR-H₂).

Respecto a la incorporación de los cationes de vanadio y litio sobre las arcillas pilareadas (PILC-AI), los resultados de AA no presentaron una variación importante en las cantidades de Al, Si, Mg, Fe, principales átomos centrales de las láminas que componen las arcillas, que sugirieran una disolución de láminas T-O-T por las condiciones del intercambio iónico; así mismo, los patrones de difracción de rayos X no presentaron alteración de la señal del plano (001), por lo tanto las condiciones de pH empleadas para el intercambio iónico no alteran la distribución de pilares dentro de la estructura laminar.

Sin embargo, la incorporación de los cationes de vanadio y litio en PILC-AI representó una disminución del área específica total de su valor inicial 345 m²/g a 259, 250 y 243 m²/g para los catalizadores PILC-AI-V, PILC-AI-V-Li y PILC-AI-Li-V respectivamente (Tabla 3). La determinación del área específica de microporos mediante el método t-plot (Tabla 4) nos permitió establecer que la contribución al área específica total (calculada por el método de BET) pertenece en su mayoría a microporos (70-75%). Por lo tanto, la disminución del área de microporos ocurre por la incorporación de cationes de vanadio y litio, e indicó que la ubicación de estos cationes se encuentran en mayor parte dentro del arreglo de microporos de los soportes pilareados.

Los resultados de FTIR para la adsorción de piridina indicaron que la acidez total y fuerza de los sitios ácidos del soporte de PILC-Al disminuyó con la adición de los cationes de vanadio y litio. El resultado final sobre las propiedades de acidez de la superficie tiene una dependencia con el orden de adición de estos cationes; se encontró que la fuerza y número de sitios ácidos disminuye en el siguiente orden: Pilc-Al-V > Pilc-Al-V-Li > Pilc-Al-Li-V.

Los resultados de la reducción a temperatura programada mostraron que la temperatura de reducción del vanadio aumentó en el siguiente orden Pilc-Al-V (555 °C) < Pilc-Al-V-Li (595 °C) < Pilc-Al-Li-V (645 °C). Por lo tanto la facilidad de reducir el átomo de vanadio fue el siguiente: Pilc-Al-V (555 °C) > Pilc-Al-V-Li (595 °C) > Pilc-Al-Li-V (645 °C).

El análisis de la actividad catalítica a una conversión del 10% en la DHO de *n*-butano (en un intervalo de temperatura de 475 a 525 °C y P= atm), presentó un aumento de la actividad en el siguiente orden: Pilc-Al-V > Pilc-Al-V-Li > Pilc-Al-Li-V. A través de la relación de este orden de actividad con los resultados presentados en TPR-H₂, concluimos que a mayor facilidad de reducción de las especies metálicas activas depositadas en el catalizador mayor fue la actividad catalítica.

La selectividad a la formación de olefinas totales en la reacción DHO de *n*-butano, evaluada a una conversión del 10 % y temperatura de 475 °C, aumentó en el siguiente orden Pilc-Al-Li-V > Pilc-Al-V-Li > Pilc-Al-V; nuevamente la relación de este orden de selectividad a formar olefinas con respecto a la fuerza y números de sitios ácidos de cada catalizador, nos indicó que a menor número y fuerza de sitios ácidos presentes en el catalizador se favoreció la selectividad de formar olefinas. La distribución de olefinas obtenido en la DHO, indicó que para el catalizador Pilc-Al-Li-V favorece la producción de 1-buteno, mientras que el catalizador Pilc-Al-V-Li la selectividad cambia a la formación de los isómeros cis-trans butano y finalmente para el catalizador Pilc-Al-V se orienta a la formación de diolefinas y CO_x. Por lo tanto la selectividad de la reacción de DHO estuvo relacionada al carácter ácido que cada catalizador presentó.

9 BIBLIOGRAFIA

- 1.- M. Bohnet. Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Ed. Wiley-VCH 1999
2. - S. Matar, M.J. Mirbach, H.A. Tayim. *Catálisis in Petrochemical Processes*. Kluwer Academic Publishers. 1989
3. - Environmental Protection Agency, EPA-454R-96-008; November 1996
4. - G. Ertl, H. Knozinger. Handbook of Heterogeneous Catalysis **Vol 5** (1997)
- 5- M. Roberson, *Hydroc. Proc. Sep*, **27** (1994)
6. - E.A. Mamedov, V.C. Corberá. *Appl. Catal. A: Gen.* **127**, 1 (1995)
7. - H.A. Wittcoff, *Chemtech* **20**, 48 (1990)
- 8.- G.F. Hornaday, F.M. Ferrel, G.A. Mills, Manufacture of mono- and diolefins from paraffins by catalytic dehydrogenation in *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, **Vol. 4**, Interscience, Paris, 1961.
9. - V. N. Ipatieff, R.E. Schaad, Mixed polymerization of butenes by phosphoric acid catalyst. *Ind. Eng. Chem.* **30**, 596 (1983)
- 10.- A. H. Weiss, The manufacture of propylene (15th Meeting of the American Chemical Society, 10-12 September 1969), in: *Refining Petroleum for Chemicals*, Advances in Chemistry Series, Vol. 97 American Chemical Society, Washington, DC, 1970
11. - G. Ertl, H. Knozinger. Handbook of Heterogeneous Catalysis. **Vol 5** Wiley-VCH. pp 2140-2151 (1997)
12. - V. Haensel, U.S. Patent 2,602,772 (8 julio 1952)
13. - H.S. Bloch, *Oil Gas J.* **65**, 79 (1967)
- 14.- R.G. Craig, D.C. Spence, Catalytic Dehydrogenation of liquefied petroleum gas by Houdry Catofin and Catadiene process, in: R.A. Meyers (ed), *Handbook of Petroleum Refining Process*, McGraw-Hill, New York, 1986 (chapter 4.1)
15. - R.C. Berg B.V. Bora, Detergent Alkylate, *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, **Vol. 15**, Marcel Dekker N.Y. 1992, pp. 266
16. - M.M. Bhasin, J.H. McCain, B.V. Vora, T. Imai, P.R. Pujadó. *Applied Catalysis A: General.* **221**, 397 (2001)
17. - A.H. Weiss. Which propylene process is the best? *Hydrocarbon Process* **47**, 123 (1968)

18. - S. Benson, *US. Patent* 4,199,533 (22 abril 1996)
- 19.- Trifiro, F. Cavan, F. "Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Process", Catalytic Studies Division, Mountain View, Cal. USA, Study number 4192 OD (1993)
20. - G.Saracco, V. Specchia. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **36**, 305 (1999)
21. - L. M. Madeira and M. F. Portela. *Catalysis Reviews* **44**, 247 (2002)
22. - R. E. Grim. *Clay mineralogy*. Mc Graw-Hill, 384 (1953)
23. - C.J.B. Mott. *Catalysis Today* **2**, 199 (1988)
24. - S.L. Jones. *Catal. Today*, **2**, 209 (1988)
25. - M.L. Occelli and D.H. Finseth. *J. Catal.* **99** 316 (1986)
26. - J. Shabtai, M. Rosell and M. Tokarz. *Clays Clay Miner.* **32**, 99 (1984)
27. - T. Endo, M. M. Mortlend and T.J. Pinnavaia. *Clay Miner.* **28**, 105 (1980)
28. - M.S. Tzou and T.J. T.J. Pinnavaia, *Catal. Today.* **2**, 243 (1988)
29. - C.I. Warburton. *Catal Today* **2**, 271 (1988)
- 30.- F. Cavani, M. Koutyrev, F. trifiro, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Lezzi, A. Santucci, G. del Piero., *J Catal.* **158**, 236 (1996)
31. - Barrery, R.M. and Mc Leod, D.M., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1290 (1955)
32. - Barrer, R. M. , *Zeolites and Clay Minerals as Sorbermts and Molecular Sieves*, Academic Press, London, 660, (1977)
33. - Mortland M.M. and Berkheiser, V.E. *Clays Clay Miner.* **24**, 60 (1976)
34. - F. Figueras. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **30**, 457 (1988)
35. - A. Gil and L.M. Gandía. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **42**, 145 (2000)
- 36.- M. Perez-Luna, M. Salmon, C. Lopez-Franco, E. Hernandez, R.A Alvarez-Ramirez, A. Lopez-Ortega, J.M. Domínguez. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **122**, 169 (1997)
- 37.- Alfonso Lopez. Ortega. Tesis de Licenciatura. "Síntesis y Caracterización de Arcillas Pilreadas con Polioxocaciones Ln/Al". UNAM (1998)
- 38.- Leone Caballero Pascua, "Proyecto Terminal I y II Ingeniería Física" Universidad Autónoma Metropolitana. (1995)
39. - O. Wallace, Jr. Parker, K. Imre. *Applied Catalysis A: General* **121**, 7 (1995)
40. - H. Y. Zhu, Z. H. Zhu and G.Q. Lu. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5676 (2000)

-
41. - H. Y. Zhu, W.H. Gao, E.F. Vansant. *J. Colloid Interfase Sci.* **171**, 377 (1995)
 42. - H.Y. Zhu, S. Yamanaka. *Faraday Transactions* **93**, 477 (1997)
 43. - Wainwright, M.S. Foster, N.R. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **19**, 211 (1979)
 - 44.- Bielanski, A. Haber, J. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **19**, 1 (1979)
 - 45.- Dadyburjor, D.B. Jewur, S.S. Ruckenstein, E. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **19**, 293 (1979)
 - 46.- Bond, G.C. Tahir, S.F. *Appl. Catal.* **71**, 1 (1991)
 47. - Deo, G. Wachs, I.E. *J. Phys. Chem.* **95**, 5889 (1991)
 48. - López Nieto, J.M. Kremenec, G. Fierro, J.L. *Appl. Catal.* **61**, 235 (1990)
 - 49.- Le Bars, J. Vedrine, J.C. Auroux, A. Trautmann, S. Baers, M., *Appl. Catal: A.* **97**, 159 (1993)
 - 50.- S. Anniballi; F. Cavan; A. Guerrini; B. Panzacchi; F. Trifiro; C. Fumagalli; R. Leanza; G. Masón. *Catálisis Today* **78**, 117 (2003)
 51. - L. Lietti, P. Forzatti, G. Ramis, G. Busca, F. Bregan, *Appl. Catal. B : Environmental* **3**, 13 (1993)
 - 52.- D. Courcot, A. ponchel, B. Grzybowska, Y. Barbaux, M. Rigole, M. Guelton, J.P. Bonnelle, *Catal. Today.* **33**, 109 (1997)
 - 53.- A. Molinard, A. Clearfield, H. Y Zhu, E. F. Vansant, *Microporous Mater.* **109**, 3 (1994)
 54. - K. Kaneko, J. *Membr. Sci* **96**, 59 (1994)
 55. - S.J.Gregg. K.S.W. Sing, Adsorption, Surface area and porosity, Academia press. London, 1982
 56. - G. Leofant, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. *Catalysis Totay* **41**, 207 (1998)
 - 57.- W.D. Harkinsand G. Jura. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938)
 - 58.- G.D. Halsey. *J. Chem. Phys.* **16**, 931 (1948)
 - 59.- K.S.W. Sing et al. *Pure Appl. Chem* **57**, 603 (1985)
 60. - F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Adsorption by Powders and porous solids. Academic Press. 467 (1999)
 - 61.- S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1723 (1940)
 62. - B.M. Weckhuysen, D.E. Keller. *Catalysis Today.* **78**, 25 (2003)
 63. - C.J. Ballhausen, B.H. Gray. *Inor. Chem* **1**, 111 (1962)

-
64. - I.E. Wachs, B.M. Weckhuysen. *Applied Catalysis A: General* **157**, 67 (1997)
 65. - V.V. Guliants. *Catalysis Today* **51**, 255 (1999)
 66. - I. Khedher, A. Ghorbel, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **141**, 510 (1993)
 - 67.- L.M. Gandía, A. Gil, M.A. Vicente. *Appl. Catal. A* **196**, 281 (2000)
 68. - J.G. Eon, R. Olier and J.C. Volta. *J. Catal.* **145**, 318 (1994)
 69. - G. Bellussi, G. Centi, S. Perathoner and F. Trifiro in "Catalytic Selective Oxidation" ACS Symp. Series, Vol 523, p 281 Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1993.
 - 70.- M.A. Vicente, C. Belver, R. Trujillano, M.A. Bañares-Muñoz, V. Rives, S.A. Korili, A. Gil, L.M. Gandía, J.-F. Lambert. *Catal Today* **78**, 181 (2003)
 - 71.- T. Blasco, J.M. López Nieto. *Applied Catálisis A: General* **157**,117(1997)