



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESHIDROGENACIÓN DE PENTANOS CATALIZADA POR
ÓXIDOS DE CROMO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA - INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

SELENE INÉS SEGOVIANO MURILLO

TUTOR:

DR. MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA



2009



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

Secretario: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

Vocal: DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA

1er. Suplente: M. C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

2do. Suplente: DR. MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS, E-223

FACULTAD DE QUÍMICA, CONJUNTO E

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. MARTÍN HERNÁNDEZ LUNA

FIRMA

RECONOCIMIENTOS

Gracias a los profesores que hicieron posible esta tesis

A mi tutor Dr. Martín Hernández Luna por dirigir esta tesis

Al Dr. Jorge Alcaraz por su asesoría

A mis sinodales, por sus aportaciones

Se reconoce el apoyo de CONACyT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a mi mamá y a mi papá por estar siempre conmigo, los quiero mucho.

A mis hermanas Saby y Sici por apoyarme, las quiero mucho.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, es un orgullo para mí pertenecer a esta escuela, la mejor.

Y por supuesto a mi querida Facultad de Química.

Lista de abreviaciones

a	Avance de reacción (1) [mol]
b	Avance de reacción (2) [mol]
c	Avance de reacción (3) [mol]
C	Concentración
cis-O5	cis-2-penteno
Cp	Capacidad calorífica molar o específica a presión constante
ΔC_p°	Cambio en la capacidad calorífica estándar de reacción
d	Avance de reacción (4) [mol]
D	Porcentaje de dispersión del metal
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
e	Avance de reacción (5) [mol]
EPR ó ESR	Resonancia Paramagnética Electrónica (Electron paramagnetic resonance), Resonancia de Espín Electrónico (Electron spin resonance)
f	Avance de reacción (6) [mol]
FCC	Desintegración catalítica fluidizada (Fluidized Catalytic Cracking)
FID	Detector de ionización de flama
g	Avance de reacción (7) [mol]
GC	Cromatógrafo de gases
g cat	Gramos de catalizador
ΔG°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción
ΔG_0°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de reacción a temperatura de referencia T_0
ΔG_f°	Cambio en la energía de Gibbs estándar de formación a 298 K, para gas ideal a 1 atm
h	Avance de reacción (8) [mol]
H ₂ /HC	Relación Hidrógeno/Hidrocarburo

ΔH°	Cambio en la entalpía estándar de reacción
ΔH_0°	Calor de reacción estándar a temperatura de referencia T_0
ΔH_f°	Cambio en la entalpía estándar de formación a 298 K
i-P5, iP5	Isopentano
IR	Espectroscopía infrarroja
j	Avance de reacción (10) [mol]
k	Avance de reacción (11) [mol]
K	Constante de equilibrio de una reacción química
l	Avance de reacción (12) [mol]
L	Porcentaje de contenido de metal soportado
m	Avance de reacción (13) [mol]
2-me-1-O4	2-metil-1-buteno
2-me-2-O4	2-metil-2-buteno
3-me-1-O4	3-metil-1-buteno
M, PM	Peso molecular
MSD	Detector selectivo de masas
MTBE	t-butil-metil-éter (methyl tertiary butyl ether)
n	Número de moles
n	Avance de reacción (14) [mol]
N_m	Adsorción de la monocapa
n-P5, nP5	Pentano lineal
o	Avance de reacción (15) [mol]
O5, O5 tot	Mono olefinas de cinco carbonos
1-O5	1-penteno
p	Avance de reacción (16) [mol]
P	Presión de equilibrio
P5's	Mezcla de pentano e isopentano
P_r	Presión en el sistema de reacción
P_{sat}	Presión de saturación
Q_c	Flujo volumétrico de la columna del cromatógrafo de gases
Q_v	Flujo volumétrico de salida
r	Avance de reacción (9) [mol]
RS	Espectroscopía Raman

S	Estequiometría de adsorción
T	Temperatura absoluta
T ₀	Temperatura de referencia
TOS	Tiempo continuo de reacción (Time On Stream)
T _r	Temperatura de reacción
trans-O5	trans-2-penteno
T _{sat}	Temperatura de saturación
U.A., u.a.	Unidades de área
UOP	Universal Oil Products
V	Volumen adsorbido
V _m	Volumen de gas quimisorbido que forma una monocapa
W/F	Peso del catalizador entre el flujo másico de alimentación
WHSV	Espacio velocidad, flujo másico de la alimentación por peso del catalizador (Weight hour space velocity)
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Difracción de rayos X

ÍNDICE

Resumen	1
Introducción	3
Objetivos	5
Justificación	6
Capítulo 1. Antecedentes	7
1.1 Deshidrogenación de alcanos	7
1.1.1 Deshidrogenación catalítica de alcanos	9
1.1.1.1 Deshidrogenación catalítica de pentanos	11
1.2 Catalizadores de cromo-alúmina	13
1.2.1 Preparaciones de catalizadores de cromo-alúmina	14
1.2.2 Caracterización de catalizadores de cromo-alúmina	16
1.2.2.1 Catalizadores frescos	16
1.2.2.2 Catalizadores activos	17
1.2.2.3 Catalizadores desactivados	18
1.3 Procesos de deshidrogenación catalítica de alcanos en la industria ...	19
Capítulo 2. Estudio Termodinámico	23
Capítulo 3. Estudios experimentales	35
3.1 Preparación del catalizador	35
3.1.1 Método de impregnación incipiente húmeda	35
3.1.2 Método de impregnación en exceso	36
3.2 Sistema de reacción	38
3.2.1 Descripción del sistema de reacción	38
3.2.2 Método cromatográfico	39

3.2.3 Procedimiento experimental para las pruebas de actividad	42
3.2.4 Análisis de datos obtenidos del cromatograma generado	43
3.2.4.1 Curvas de calibración	43
3.2.4.2 Análisis de datos de una corrida típica	46
3.3 Caracterización de los catalizadores preparados	54
3.3.1 Fisisorción	54
3.3.2 Quimisorción	55
3.3.2.1 Volumen quimisorbido de la monocapa (V_m)	57
3.3.2.1.1 Método Bracketing (o Isoterma Dual)	58
3.3.2.2 Acidez total por quimisorción selectiva de NH_3	59
3.3.2.3 Dispersión de cromo por quimisorción de H_2	59
3.3.2.3.1 Adsorción de la monocapa (N_m)	59
3.3.2.3.2 Porcentaje de dispersión del metal (D)	60
Capítulo 4. Resultados y discusión	61
4.1 Preparaciones del catalizador	62
4.1.1 Soporte	62
4.1.2 Concentración de cromo	65
4.1.3 Tipo de impregnación	71
4.1.4 Precursor de cromo	73
4.2 Variables de operación	75
4.2.1 Efecto de la temperatura de reacción	75
4.2.2 Efecto de la relación de alimentación H_2/HC	80
4.2.3 Efecto del tiempo de residencia	81
4.3 Resultados de caracterización de catalizadores	85
4.4 Comparación con catalizador comercial Pt/Al_2O_3	87
4.5 Discusión	88
Capítulo 5. Conclusiones	91
Bibliografía	94

RESUMEN

De las refinerías de petróleo se obtiene una corriente de pentanos (pentano lineal e isopentano) a la cual se le puede dar mayor valor agregado mediante su deshidrogenación empleando catalizadores de bajo costo como los son los catalizadores de óxido de cromo, ya que de esta manera se obtiene materia prima para producir alcoholes, polímeros, etc. En este trabajo se estudiaron las condiciones de operación necesarias para llevar a cabo la deshidrogenación de pentanos mediante un catalizador de óxido de cromo, así como un método de preparación de este catalizador. Los catalizadores empleados industrialmente para la producción de propeno y butenos son catalizadores de óxidos de cromo soportados en alúmina. En este trabajo se propone el uso del carbón como soporte debido a su baja acidez, además de tener una gran área superficial y bajo costo. Al comparar catalizadores soportados en carbón y alúmina se observó una selectividad hacia productos ligeros 60% mayor con el catalizador soportado en alúmina. El cromo se impregnó en el soporte utilizando un exceso de solución (impregnación en exceso) que contiene la sustancia precursora del cromo, logrando una mejor dispersión del cromo que mediante una impregnación incipiente húmeda, lo que nos permitió obtener mejores resultados en cuanto a la producción de olefinas. Asimismo, se prepararon catalizadores con diferente contenido de cromo: 0.3, 0.6 y 1.3%, observándose una ligera tendencia de aumento de actividad con una mayor concentración de cromo en el catalizador. La solución con la cual se impregna el soporte se puede preparar con varias sustancias precursoras de cromo; sin embargo, se observó que utilizando soluciones de K_2CrO_4 se obtiene menor selectividad hacia ligeros, debido a que este compuesto forma soluciones básicas.

La deshidrogenación de pentanos es una reacción endotérmica, obteniendo mayores conversiones a mayor temperatura; sin embargo, a altas temperaturas también se produce la desintegración, por lo que se recomienda trabajar a una temperatura de 550 °C para no elevar tanto la selectividad hacia productos ligeros y obtener una conversión aceptable. Las pruebas de actividad se realizaron en un reactor tubular de flujo continuo de cama fija, alimentado con una corriente de pentanos en fase líquida contenida en un saturador, que es arrastrada por un flujo de hidrógeno en fase gas. Al alimentar una mayor cantidad de hidrógeno al reactor, se observó que a una temperatura de reacción de 500 °C se logra disminuir la

selectividad hacia ligeros; sin embargo, este efecto no fue muy marcado a una temperatura de 550 °C, por lo que se propone utilizar una relación de $H_2/HC = 0.2$ para esta temperatura. En cuanto al tiempo de residencia, se observó de acuerdo a los resultados obtenidos, que éste debe encontrarse en un rango de 0.3 - 0.4 min aproximadamente, para evitar que al estar mayor tiempo en contacto la mezcla de reactivos y productos con el catalizador, las olefinas se sigan deshidrogenando a diolefinas y triolefinas y se forme finalmente el carbón, y se eleve la formación de ligeros. Una desventaja observada en los catalizadores fue su rápida desactivación, provocada por el carbón depositado debido a las reacciones de desintegración. Es necesario realizar más estudios acerca de este fenómeno y verificar hasta qué punto se puede disminuir la carbonización utilizando el hidrógeno como medio para evitarla. Otra propuesta es someter el catalizador a regeneraciones continuas durante el periodo de reacción.

DESHIDROGENACIÓN DE PENTANOS CATALIZADA POR ÓXIDOS DE CROMO

INTRODUCCIÓN

Actualmente la corriente de pentanos que se obtiene de las refinерías de petróleo, proveniente principalmente de las plantas FCC (Desintegración Catalítica Fluidizada), tiene poca utilidad. Esta corriente generalmente se usa para obtener isopentano que se utiliza para elevar el octanaje de las gasolinas; sin embargo, su aporte final al octanaje de las gasolinas es muy bajo. Debido a esto, se ha propuesto utilizar esta corriente (pentanos) como materia prima para obtener productos de mayor valor agregado. De esta manera, mediante la deshidrogenación de pentanos se obtiene el penteno, que al hidratarse forma alcoholes, o que al dimerizarse obtenemos intermediarios para producir detergentes, polímeros, pinturas, adhesivos, productos farmacéuticos, etc.

En general, la deshidrogenación de alcanos es un proceso endotérmico, que requiere altas temperaturas y baja presión para obtener rendimientos significativos hacia alquenos. Debido a que todos los enlaces C-H de las moléculas de alcanos son equivalentes, éstos tienen la misma posibilidad de reaccionar, por lo que se espera que la reacción de deshidrogenación sea no selectiva. Además, las altas temperaturas requeridas favorecen las reacciones de desintegración térmica hacia alcanos ligeros y coque. Por lo tanto, se buscan catalizadores adecuados que no solo posean buena actividad y alta selectividad, sino que también supriman las reacciones de desintegración.

En el proceso de deshidrogenación de alcanos se emplean catalizadores de cromo y más recientemente catalizadores de platino o de platino modificados. La deshidrogenación de alcanos con catalizadores de óxidos de cromo soportados ha

sido utilizada en la producción industrial de propeno e isobuteno. Los catalizadores de deshidrogenación comerciales de cromo están compuestos generalmente de óxidos de cromo dispersos en un soporte poroso.

Un aspecto importante de las reacciones de deshidrogenación es que la conversión está limitada por el equilibrio. El equilibrio de deshidrogenación teórico de alcanos a alquenos indica que las cadenas más largas se deshidrogenan a menores temperaturas, y los alcanos más ligeros requieren mayores temperaturas.

En este trabajo se estudian las condiciones de operación necesarias para llevar a cabo la deshidrogenación de pentanos mediante un catalizador de óxido de cromo, así como un método de preparación de este catalizador.

OBJETIVOS

- Establecer las condiciones de operación óptimas para llevar a cabo la deshidrogenación de pentanos utilizando catalizadores de óxido de cromo.
- Estudiar el efecto de la temperatura, relación de alimentación Hidrógeno/Hidrocarburo (H_2/HC) y tiempo de residencia en el proceso de deshidrogenación catalítica de pentanos.
- Estudiar el efecto de las variables: soporte, tipo de impregnación, sustancia precursora y contenido de cromo, en la preparación de los catalizadores de cromo.
- Realizar un estudio termodinámico de la reacción de deshidrogenación de pentanos.

JUSTIFICACIÓN

Se requiere dar mayor utilidad a una corriente de pentanos (nP5, iP5) proveniente de refinerías que es desperdiciada actualmente. A esta corriente se le puede dar un mayor valor agregado mediante su deshidrogenación empleando catalizadores de bajo costo, como lo son los catalizadores de óxido de cromo, para obtener intermediarios que nos permitan producir alcoholes, polímeros, etc. De esta manera se extiende el uso de los catalizadores empleados industrialmente en la deshidrogenación de propano y butanos, para desarrollar la petroquímica de los pentanos. La industria petroquímica ofrece mayor rentabilidad a la industria del petróleo.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Deshidrogenación de alcanos

La deshidrogenación de alcanos es una reacción endotérmica que está limitada por el equilibrio termodinámico. Se requieren altas temperaturas y bajas presiones para obtener rendimientos significativos hacia alquenos.

Las reacciones de deshidrogenación son no selectivas debido a que todos los enlaces equivalentes C-H tienen la misma energía de enlace, por lo que presentan la misma probabilidad de reaccionar. Cuando dos enlaces C-H de carbonos vecinos se rompen, se forma un doble enlace, produciéndose alquenos, dienos o polienos (Weckhuysen, 1999).

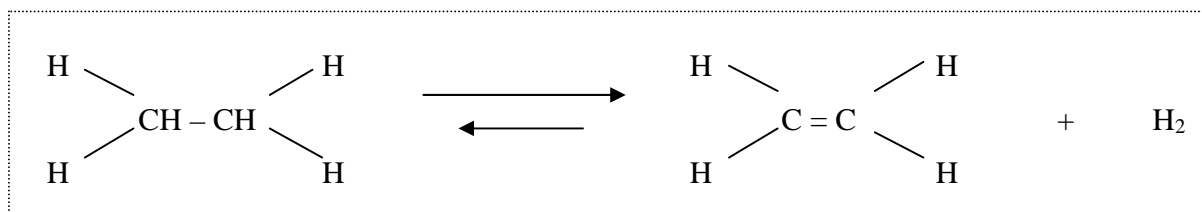


Figura 1.1.1 Deshidrogenación de etano.

Sin embargo, cuando los dos enlaces C-H pertenecen a dos átomos de carbono no vecinos puede ocurrir la deshidrociclización y probablemente también la aromatización. Esta última reacción se da en alcanos de cadenas de por lo menos seis carbonos. La termodinámica muestra que el equilibrio de aromatización sobrepasa el equilibrio de deshidrogenación a altas temperaturas. Así, el n-hexano se convierte principalmente a benceno, mientras que el n-heptano a tolueno.

Por otro lado, si dos enlaces C-H forman parte de dos moléculas de alcano diferentes, se formarán hidrocarburos de alto peso molecular (Germain, 1980).

El rompimiento de un enlace C-H y la formación de un enlace C-C puede provocar la liberación de gas hidrógeno y la formación de coque. Por mecanismos en los que intervienen radicales libres, los alcanos superiores experimentan esta degradación pirolítica a consecuencia de una ruptura de la cadena, de transposiciones moleculares, de deshidrogenación y hasta de carbonización. La desintegración supone la formación de mezclas de alcanos y alquenos más ligeros, de hidrógeno y de un residuo de carbón.

El craqueo o desintegración propiamente dicho puede venir acompañado, en mayor o menor grado, de la formación de isómeros ramificados (isomerización) e incluso de ciclizaciones (aromatización) a partir de los alquenos formados.

Las posibilidades de desintegración son tanto más variadas cuanto más larga es la cadena de hidrocarburo. La elevación de la presión favorece las rupturas hacia el medio de las moléculas. La desintegración térmica se efectúa a una temperatura de 500 o 600 °C, a presiones más o menos elevadas (desde 1 atm).

Un alcano normal también puede ser transformado en un isómero ramificado por una reacción lenta y reversible, reacción que no es ya una degradación, como la desintegración, sino una isomerización. El descenso de temperatura favorece la isomerización, así como una alta presión (Devore, 1999).

1.1.1 Deshidrogenación catalítica de alcanos

La deshidrogenación de alcanos es catalizada generalmente por óxidos de metales, principalmente por óxidos de cromo en soportes tales como la alúmina.

La principal reacción en la deshidrogenación catalítica es la formación de mono-olefinas a partir de la correspondiente parafina de alimentación. Otras reacciones incluyen reacciones consecutivas y laterales (Figura 1.1.1.1). Las rutas de reacción comprendidas en la deshidrogenación de parafinas pesadas (como las n-parafinas del rango de los detergentes C₁₀ – C₁₄) son más complicadas que las de las parafinas ligeras (como propano e isobutano, en la Figura 1.1.1.1 presentadas en café). La principal diferencia es que se puede formar una cantidad significativa de compuestos cíclicos vía deshidrociclización de parafinas pesadas, que no se da en el caso de las parafinas ligeras (Bhasin et al., 2001).

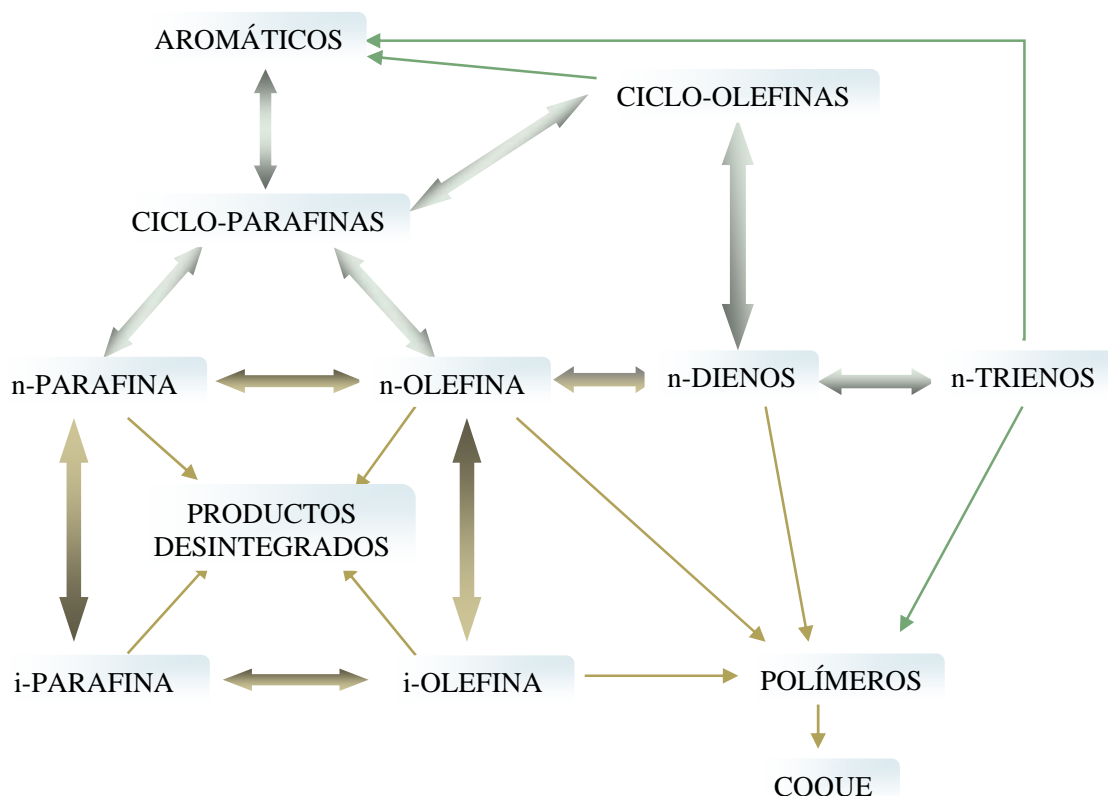


Figura 1.1.1.1 Reacciones que se llevan a cabo en la deshidrogenación de alcanos (Bhasin et al., 2001).

Las reacciones consecutivas, la deshidrogenación de mono-olefinas a diolefinas y triolefinas, son catalizadas en los mismos sitios activos de la deshidrogenación de las parafinas a mono-olefinas.

Los soportes típicos de alúmina de alta área superficial que se emplean tienen sitios ácidos, principalmente tipo Lewis, que aceleran la isomerización esquelética, la desintegración, la oligomerización y la polimerización de materiales olefinicos y aumenta la formación de coque, provocando la desactivación del catalizador. Debido a esto los catalizadores generalmente se dopan con iones álcalis como el potasio (Bhasin et al., 2001).

A continuación se muestra un posible mecanismo catalítico de la deshidrogenación de alcanos sobre un catalizador de Cr/Al₂O₃ (Germain, 1980).

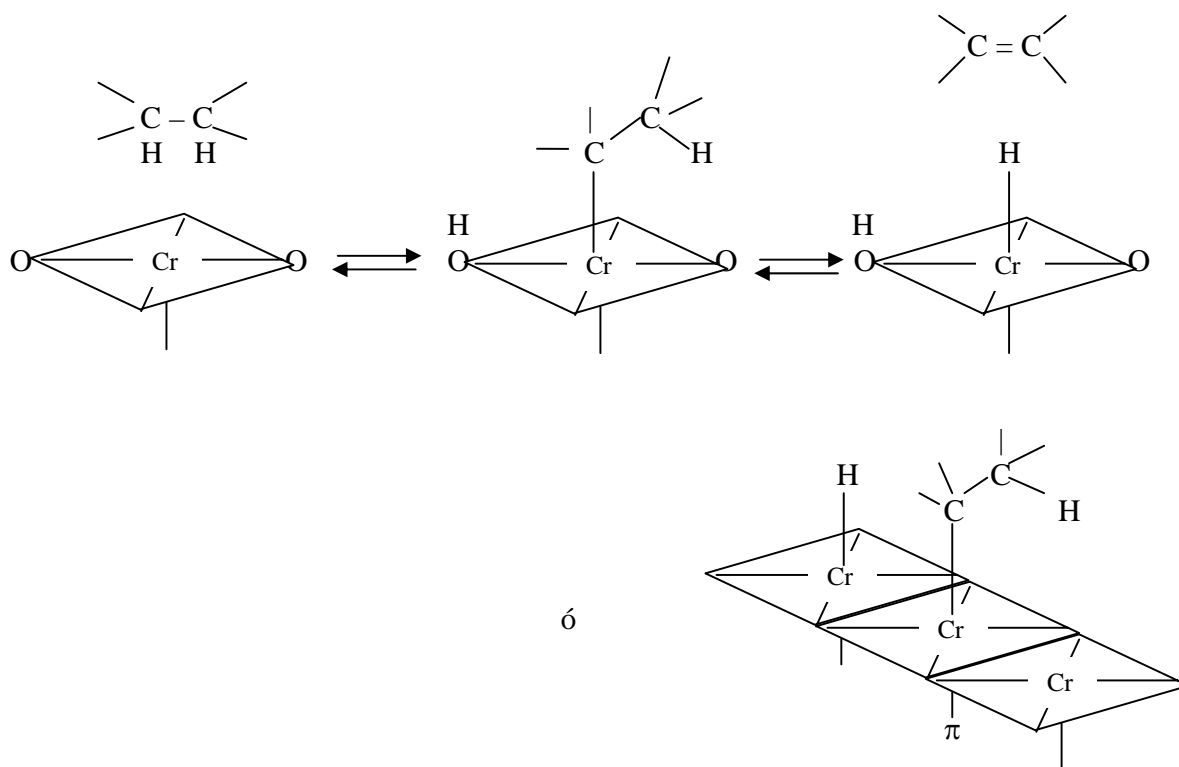


Figura 1.1.1.2 Posible mecanismo de reacción de la deshidrogenación de alcanos sobre catalizadores de Cr/Al₂O₃ (Germain, 1980).

Este mecanismo consiste en la adsorción de un alcano en un centro Cr^{3+} coordinativamente insaturado, que puede ser aislado o agrupado. Después se rompe el enlace C-H del alcano, y se forman los enlaces OH y Cr-C. Por último, se forma el alqueno el cual es liberado de la superficie, y la superficie catalítica se regenera mediante la formación de H_2 .

La formación del dieno a partir de la olefina puede realizarse a través de una olefina π -adsorbida y un radical alílico:

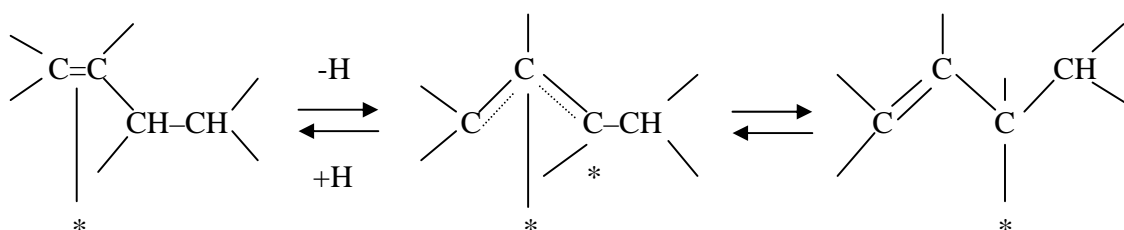

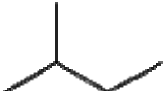



Figura 1.1.1.3 Posible mecanismo de reacción de la formación de diolefinas a partir de olefinas sobre catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Germain, 1980).

1.1.1.1 Deshidrogenación catalítica de pentanos



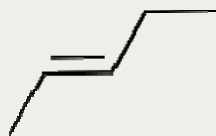
El pentano es un hidrocarburo saturado (C_5H_{12}) que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente, es incoloro y poco soluble en agua, y se encuentra en las fracciones de petróleo. Presenta dos isómeros estructurales, el 2-metilbutano y el 2,2-dimetilpropano. A continuación se presentan algunas de las propiedades físicas de estos compuestos (Tabla 1.1.1.1.1).

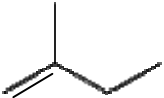
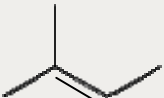
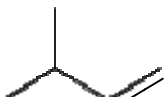
Tabla 1.1.1.1.1 Propiedades físicas del pentano y sus isómeros (Reid et al., 1977).

Nombre		Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³) a 20 °C
n-pentano		-129.75	36.05	0.626
2-metilbutano		-159.85	27.85	0.620
2,2-dimetilpropano		-16.55	9.45	0.591

De acuerdo al esquema de reacción de la Figura 1.1.1.1, la deshidrogenación del n-pentano dará lugar principalmente a pentenos lineales, mientras que el i-pentano producirá iso-pentenos. De esta manera, al deshidrogenar una mezcla de pentanos, lineal e isopentano, se obtienen seis olefinas de cinco carbonos, tres olefinas que son lineales y tres ramificadas. En la siguiente tabla se muestra la estructura de estas olefinas, así como sus propiedades físicas (Tabla 1.1.1.1.2).

Tabla 1.1.1.1.2 Propiedades físicas del penteno y sus isómeros (Reid et al., 1977).

Nombre		Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/cm ³) a 20 °C
1-penteno		-165.25	29.95	0.640
cis-2-penteno		-151.35	36.95	0.656
trans-2-penteno		-140.25	36.35	0.649

2-metil-1-buteno		-137.55	31.15	0.650
2-metil-2-buteno		-133.75	38.55	0.662
3-metil-1-buteno		-168.45	20.15	0.627

1.2 Catalizadores de cromo-alúmina

Los catalizadores de cromo-alúmina comenzaron a tener un gran interés durante la década de 1930, cuando se descubrió que ciertos óxidos del 5° y 6° subgrupo de la tabla periódica eran catalizadores activos y selectivos para la deshidrociclización de alcanos y alquenos. Se encontró que el cromo soportado en la alúmina de gran área superficial era una de las mejores composiciones para este propósito, llevándose a cabo numerosas investigaciones acerca de este sistema catalítico. Muchos de estos trabajos estuvieron estimulados por el desarrollo de procesos para la reformación catalítica de naftas vírgenes y desintegradas para obtener gasolinas de alto octanaje. No obstante, a pesar de que posteriormente los catalizadores de cromo-alúmina fueron reemplazados en esta aplicación por otros catalizadores como molibdeno-alúmina y platino-alúmina, los catalizadores de cromo-alúmina probaron su importancia en la deshidrogenación catalítica a nivel laboratorio. Los catalizadores de cromo-alúmina tuvieron un mayor interés al surgir la industria del caucho sintético, que demanda grandes volúmenes de butadieno y estireno; actualmente estos catalizadores se utilizan principalmente para producir butadieno a partir de butano. Más recientemente se ha descubierto que los catalizadores de cromo soportados en alúmina son activos para la polimerización de etileno, para formar polímeros cristalinos orientados. De esta manera, los catalizadores de cromo-alúmina han sido considerados en aplicaciones industriales.

Si bien los catalizadores de cromo soportados son activos al menos en cierto grado en una gran variedad de reacciones, son más notables en la catálisis de la

deshidrociclización, deshidrogenación y deshidroisomerización de parafinas, olefinas y naftenos, la polimerización de olefinas, el intercambio hidrógeno-deuterio y la conversión de hidrógeno orto-para. Numerosos estudios de las reacciones de hidrocarburos sobre catalizadores de cromo-alúmina indican que, en una primera aproximación, estos se pueden considerar como catalizadores de doble función, teniendo una función ácida la cual está asociada principalmente a la fase de la alúmina, y una función de deshidrogenación que reside en la fase del cromo. La primera es responsable de reacciones como la isomerización y la desintegración, que se considera proceden mediante intermediarios de iones carbonio, mientras que la segunda cataliza las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación y aromatización (Poole Jr., Mac Iver).

1.2.1 Preparaciones de catalizadores de cromo-alúmina

Los catalizadores comerciales de deshidrogenación basados en cromo están compuestos típicamente por óxidos de cromo dispersos en un soporte poroso incluyendo dopantes para regular la desactivación y mejorar la selectividad. El contenido de cromo es generalmente de alrededor del 13% peso de cromo, pero la actividad de deshidrogenación ha sido observada en todo el rango de entre 0 y 20% peso de cromo. Si bien la alúmina con un área superficial de 50–300 m²/g es el soporte más usado para aplicaciones industriales, otros soportes como la zirconia, la sílica y el óxido de magnesio también han sido estudiados en gran detalle. La alúmina posee la característica indeseable de catalizar reacciones de degradación, desintegración y coquización, provocando la desactivación del catalizador. Para resolver este problema, los sitios ácidos responsables de estas reacciones, frecuentemente son envenenados con un ión álcali dopante, generalmente potasio, en una concentración arriba del 2% peso. Con respecto a esto, la zirconia presenta algunas ventajas sobre la alúmina, debido a su alta estabilidad térmica y baja acidez superficial (Weckhuysen, Schoonheydt, 1999).

Los primeros catalizadores de deshidrogenación basados en cromo reportados por Frey y Huppke se preparaban mediante coprecipitación de nitratos de aluminio y de cromo con hidróxido de amonio. Posteriormente se desarrollaron numerosos métodos de preparación modificados, los cuales pueden diferir en el contenido de cromo y el tipo de ión álcali. En general, los catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se pueden preparar mediante tres técnicas:

1. Impregnación. Una sal de cromo es depositada en el soporte de alúmina proveniente de un solvente adecuado que después se descompone en óxidos de cromo. La impregnación del soporte puede ser incipiente o en exceso. Generalmente, los catalizadores de óxido de cromo soportados se preparan mediante impregnación incipiente de una alúmina porosa de gran área superficial con una solución acuosa que contiene trióxido de cromo (VI) o nitrato de cromo (III). Si se necesita un ion álcali, como el potasio, se utiliza una solución acuosa que contiene K_2CrO_4 (Weckhuysen, Schoonheydt, 1999).
2. Coprecipitación. En este método las especies de cromo y aluminio se precipitan más o menos simultáneamente. Se mezclan soluciones acuosas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, para después formar un gel vertiendo esta mezcla lentamente en NH_4OH acuoso, de manera que el pH será siempre mayor a 8. La fase líquida se remueve mediante la filtración y el gel se seca y posteriormente se calcina (Poole Jr. et al., 1962).
3. Capa epitaxial atómica. Una sal de cromo, como el $\text{Cr}(\text{acac})_3$, reacciona con la superficie de la alúmina en fase vapor. La alúmina primero se precalienta a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h y posteriormente a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h en un reactor de cama fija a una presión de 5-10 kPa con un flujo de nitrógeno. El acil acetato de cromo sólido, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3$ se vaporiza a $190\text{ }^\circ\text{C}$ y después se transporta con nitrógeno hacia la cama de alúmina. La reacción del $\text{Cr}(\text{acac})_3$ se lleva a cabo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ seguida por una purga de nitrógeno de al menos 2 h a la temperatura de reacción. La cantidad de vapor de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ se mantiene lo suficientemente alta para asegurar la saturación de la superficie. Para remover los residuos se somete a un tratamiento de aire que empieza a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y

continúa a 600 °C por 3-4 h. Para aumentar la concentración de cromo se repite el procedimiento varias veces, y para disminuir el contenido de cromo, se hace reaccionar la alúmina con dipivaloilmetano ($C_{11}H_{20}O_2$) a 200 °C antes de la introducción del $Cr(acac)_3$ al reactor (Hakuli et al., 2000).

1.2.2 Caracterización de catalizadores de cromo-alúmina

En varios artículos se ha publicado acerca de la caracterización de óxidos de cromo soportados en diferentes óxidos inorgánicos, y en algunos de ellos se ha citado el uso de técnicas espectroscópicas específicas, tales como:

- Resonancia de Espin Electrónico (ESR)
- Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS)
- Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)
- Espectroscopía infrarroja (IR)
- Espectroscopía Raman (RS)

Con dichas técnicas se ha estudiado la composición de la superficie de los catalizadores de Cr/Al_2O_3 calcinados frescos, catalíticamente activos y desactivados.

1.2.2.1 Catalizadores frescos

En la superficie de los catalizadores frescos se han observado diferentes especies de cromo, cuya concentración relativa depende principalmente del contenido total de cromo en el catalizador, el área superficial de la alúmina y del tratamiento de calcinación.

En los catalizadores con bajo contenido de cromo (debajo del 1% peso), solo se ha detectado la presencia de Cr^{6+} y Cr^{5+} . XPS solo detecta Cr^{6+} , mientras que con DRS y RS se puede distinguir entre cromatos y policromatos (dicromato, tricromato, etc.), siendo el monocromato la especie dominante. Esta especie interactúa fuertemente

con el soporte de alúmina vía sus grupos hidroxilo más básicos, y no pueden ser removidos mediante el lavado del catalizador. Además del Cr^{6+} , EPR detecta Cr^{5+} . Este Cr^{5+} está en coordinación piramidal cuadrada, y representa solo una pequeña fracción de la superficie, generalmente menor al 3% del contenido total de cromo.

A contenidos intermedios de cromo, entre 1% peso hasta llegar a cubrir con una monocapa (alrededor del 7% peso), se detecta $\text{Cr}^{6+/5+}$ y Cr^{3+} , disminuyendo la cantidad de $\text{Cr}^{6+/5+}$ cuando se incrementa el contenido de óxido de cromo en el catalizador. Además la relación policromato/cromato se incrementa con el aumento del contenido de cromo, lo que indica que existen menos grupos hidroxilos (reactivos) disponibles para estabilizar el óxido de cromo de la superficie como una especie cromato anclada. Esto da como resultado policromatos débilmente enlazados, los cuales son más fácilmente removidos cuando el catalizador se lava. Además del $\text{Cr}^{6+/5+}$, XPS, DRS y EPR también detectan Cr^{3+} . Esta especie Cr^{3+} está presente como especie superficial aislada (señal δ en EPR) y/o agrupaciones de óxidos amorfos (señal β en EPR) de tamaño pequeño, los cuales son invisibles en XRD.

En catalizadores de mayores contenidos de cromo (> 7% peso), el Cr^{3+} es la especie dominante y la fracción de Cr^{6+} es menor. Se observan dos tipos de Cr^{3+} , aislado y agrupado. Este último puede estar presente en forma de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, el cual es detectable por XRD, y Cr_2O_3 amorfo. La fracción restante de Cr^{6+} está generalmente alrededor del 2% peso (Weckhuysen, Schoonheydt, 1999).

De acuerdo a lo reportado por Gaspar et al., 2003, independientemente del precursor, no hay una diferencia en el estado de oxidación del cromo con contenidos bajos de cromo después de la calcinación, observándose principalmente Cr^{6+} .

1.2.2.2 Catalizadores activos

Existe un número limitado de estudios de caracterización *in situ* disponibles en la literatura, debido a que hay pocas técnicas disponibles para realizar este tipo de estudios. Las técnicas más prometedoras en este aspecto son la espectroscopía

Raman y la espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible, que son aptas para monitorear las especies de cromo en la superficie durante la deshidrogenación de alcanos.

La espectroscopía Raman *in situ* ha sido utilizada para estudiar el proceso de reducción de las especies Cr^{6+} en la superficie de catalizadores 5% peso $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en presencia de n-butano, y se concluyó que el policromato era más fácilmente reducible que el monocromato. Sin embargo, arriba de los 350 °C el espectro Raman *in situ* nos proporciona menos información debido a la formación de coque.

En estudios *in situ* con espectroscopía DRS en catalizadores de 0.1 – 8.0% peso $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran que la especie Cr^{6+} es reducida a altas temperaturas en presencia de n-butano o isobutano, a Cr^{3+} principalmente pseudo-octaédrico. Así, la especie Cr^{3+} se forma bajo condiciones de reacción a expensas del Cr^{6+} . La celda DRS *in situ* se acopló a un GC con el propósito de monitorear en línea la actividad y selectividad de los catalizadores a estudiar, y se encontró que existe una relación más o menos cuantitativa entre la cantidad de Cr^{3+} pseudo-octaédrico formado por reducción y la actividad de deshidrogenación. La naturaleza de esta especie Cr^{3+} en la superficie fue después estudiada por espectroscopía infrarroja con moléculas sonda adsorbidas (CO/NO), y se concluyó que en catalizadores de 0.16 – 1.55% peso $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se forman sitios aislados de Cr^{3+} con dos vacancias coordinativas en presencia de n-propano. En conclusión, los catalizadores $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ contienen la especie Cr^{3+} coordinativamente insaturada bajo condiciones de reacción (Weckhuysen, Schoonheydt, 1999).

La literatura reporta que los sitios activos de deshidrogenación son las especies de Cr^{3+} coordinadas a los hidroxilos, coordinativamente insaturados.

1.2.2.3 Catalizadores desactivados

Los ciclos industriales de los catalizadores de $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de oxidación y reducción afectan fuertemente su estructura fisicoquímica, y conducen por último a la desactivación.

El área específica de la superficie del catalizador decrece con el aumento del tiempo de corrida, al incrementar la temperatura de reacción y con mayor número de ciclos catalíticos. Además, la cantidad de Cr^{6+} en la superficie decrece con el aumento de números de ciclos. En un estudio se observó que en catalizadores frescos de 13% peso $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 15% del cromo está presente como Cr^{6+} , mientras que después de 25 ciclos se tiene un 12.7% de Cr^{6+} . Por lo tanto, parte del Cr^{6+} fue irreversiblemente reducido a un estado de oxidación menor. También se encontró que existe una relación casi lineal entre la actividad de deshidrogenación inicial y la cantidad de Cr^{6+} determinada por XPS en el catalizador gastado.

1.3 Procesos de deshidrogenación catalítica de alcanos en la industria

La deshidrogenación catalítica de alcanos ha tenido un gran impacto industrial, ya que representa una ruta para obtener alquenos a partir de una alimentación de bajo costo como lo son los hidrocarburos saturados. Una de las reacciones de deshidrogenación de mayor interés comercial es la deshidrogenación de isobutano para obtener isobuteno, el cual es un intermediario para la producción del metil ter-butil éter (MTBE). El MTBE se agrega a la gasolina para mejorar el número de octano, obteniendo combustibles más limpios; sin embargo, se ha encontrado que este compuesto contamina el agua y los mantos freáticos, por lo que se ha tratado de eliminar su uso como aditivo de la gasolina. No obstante, una importante cantidad de isobuteno se utiliza para producir caucho, poliisobutileno y otros productos (Gaspar et al., 2003).

Existen dos procesos principales para la deshidrogenación catalítica de alcanos: la deshidrogenación no oxidativa y la oxideshidrogenación. La deshidrogenación catalítica de parafinas para la producción de olefinas ha sido usada en forma comercial desde finales de 1930, empleando catalizadores de cromo, mientras que la oxideshidrogenación catalítica aún no ha sido comercializada.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la deshidrogenación catalítica de butanos sobre catalizadores de cromo-alúmina fue utilizada para la producción de butenos que se dimerizaban para obtener octenos y después se hidrogenaban con el fin de obtener octanos y producir combustible para aviones de alto octanaje.

La deshidrogenación de butanos sobre catalizadores de cromo-alúmina fue primero desarrollada y comercializada por Leuna en Alemania y también se desarrolló independientemente por UOP (Universal Oil Products) en Estados Unidos, junto con ICI en Inglaterra. La primer planta diseñada por UOP se puso en funcionamiento en Billingham, Inglaterra, en 1940 y fue seguida inmediatamente por otras dos unidades en Heysham, Inglaterra, en 1941. El propósito fundamental de la deshidrogenación de butanos fue producir butenos, los cuales después se dimerizan para obtener octenos usando catalizadores sólidos de ácido fosfórico descubiertos por Schaad e Ipatieff.

Otras compañías pronto siguieron estos esfuerzos iniciales. Por ejemplo, Phillips Petroleum construyó un reactor multitubular de deshidrogenación cerca de Borger, TX, en 1943. Sin embargo, el desarrollo más significativo fue hecho por Houdry usando la deshidrogenación a una presión menor a la atmosférica para obtener mayores conversiones por paso. Este proceso, que fue puesto en operación hacia finales de la Segunda Guerra Mundial, también se utilizó para la producción de butenos. Después de la guerra, Houdry desarrolló y comercializó el sistema de deshidrogenación cromo-alúmina y lo extendió a la producción de butadieno que fue conocido como proceso Catadiene. Otras compañías, incluyendo Shell, Gulf y Dow, también practicaron tecnologías similares de deshidrogenación.

En el proceso de deshidrogenación en el que se usan catalizadores de cromo-alúmina, el catalizador está contenido en una cama fija dentro de un reactor que puede ser esférico, un cilindro colocado verticalmente o un cilindro horizontal. El diseño real refleja un compromiso entre la distribución del flujo del gas a través de la gran área de la sección transversal y la necesidad de mantener una caída de presión baja. Durante el paso de deshidrogenación se deposita una cantidad considerable de coque, por lo que se utiliza un cierto número de reactores en paralelo, para usar unos en la deshidrogenación mientras el resto son purgados o regenerados. Las

reacciones de deshidrogenación son fuertemente endotérmicas, y el calor se provee, al menos en parte, por el calor sensible almacenado en la cama catalítica durante la regeneración (quemado de carbón); el calor adicional se provee por combustible directo y también por el calor liberado en el ciclo redox del cromo. La duración del ciclo total del reactor está limitada por la cantidad de calor disponible, y puede ser tan corto como de 10-20 min.

A fines de 1980, la aplicación de los catalizadores cromo-alúmina fue extendida por Houdry a la deshidrogenación de propano a propileno y de isobutano a isobutileno. La nueva aplicación del proceso llamada Catofin opera bajo el mismo principio cíclico del proceso Catadiene. Actualmente la tecnología del proceso Catofin pertenece a Süd-Chemie y la licencia es ofrecida por ABB Lummus.

En 1959 se desarrolló en la Unión Soviética un proceso alternativo de deshidrogenación con catalizadores de cromo-alúmina. Este proceso evitó el uso de una operación cíclica utilizando una configuración de un reactor de cama fluidizada similar al proceso de desintegración catalítica (FCC) usado en las refinerías. Sin embargo, la operación en una cama fluidizada resulta en una pobre selectividad y un incremento en la formación de pesados. El catalizador regenerado que se circula es usado para proveer el calor a la reacción en el riser y el catalizador gastado se vuelve a calentar quemando el carbón en el regenerador. Durante la década de los 90's se comercializó una unidad de deshidrogenación de isobutano de cama fluidizada a gran escala de cerca de 450,000 MTA de isobutileno, por Snamprogetti en Arabia Saudita basado en la tecnología de Yarsintez en Rusia, pero esta unidad solo ha operado a menores capacidades que la de diseño.

Otro enfoque de la deshidrogenación catalítica fue introducido primero a mediados de los 60's para el suministro de olefinas lineales de cadena larga para la producción de detergentes biodegradables.

En los años 40's se introdujeron detergentes sintéticos basados en el uso de sulfonatos de alquilbenceno ramificados que se derivan del tetrámero de propileno y el benceno. A principios de los 60's, sin embargo, se hizo evidente que los detergentes

basados en dodecilbenceno ramificado, aunque es muy activo y ofrece excelente desempeño, no se biodegrada con facilidad acumulándose en el ambiente. La necesidad de detergentes biodegradables apuntó hacia el desarrollo de la deshidrogenación catalítica de parafinas lineales de cadena larga a olefinas lineales (Bhasin et al., 2001).

CAPÍTULO 2

ESTUDIO TERMODINÁMICO

La determinación de los cambios de energía libre de un proceso químico permite calcular la composición de la mezcla de equilibrio así como la amplitud de la conversión de los reactantes iniciales. Tales consideraciones son esenciales para determinar las condiciones más favorables de temperatura, presión, composición y relaciones de los reactantes para obtener la mejor conversión de éstos y el máximo rendimiento de los productos.

El cambio de la energía libre de Gibbs está relacionado con la constante de equilibrio mediante la siguiente ecuación (Smith, Van Ness, 2003).

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \dots\dots\dots(1)$$

donde

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \dots\dots\dots(2)$$

Con estas ecuaciones se puede observar la dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura y el calor de reacción (ΔH°), el cual indica si la reacción es endotérmica o exotérmica.

El valor numérico de la constante de equilibrio indica qué tanto ha avanzado una reacción o en qué porcentaje se ha llevado a cabo cuando alcanza el estado de equilibrio.

En este estudio se consideró la alimentación de una mezcla de n-pentano (40%) e isopentano (60%) con una corriente de hidrógeno. El esquema de reacción se simplificó, considerando sólo las reacciones de isomerización del n-pentano, las reacciones de deshidrogenación y la isomerización de los productos de la deshidrogenación, como se muestra en la Figura 2.1.

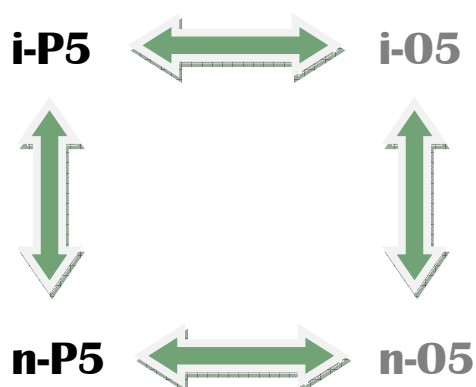


Figura 2.1 Esquema de reacción de la deshidrogenación de pentanos, considerado para este estudio.

El isopentano se convierte a iso-olefinas, mientras que el n-pentano produce olefinas lineales.

El n-pentano tiene dos isómeros, el 2-metilbutano y el 2,2-dimetilpropano; sin embargo, no se consideró en las reacciones el 2,2-dimetilpropano debido a que la mayor parte del isopentano alimentado fue del 2-metilbutano, además de que la isomerización hacia el 2,2-dimetilpropano se da a menores temperaturas.

Las olefinas que se obtienen son seis: 1-penteno, cis-penteno, trans-penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-1-buteno y 3-metil-1-buteno.

De acuerdo a esto, se calcularon las constantes de equilibrio para las reacciones de isomerización y de deshidrogenación a diferentes temperaturas, de la siguiente manera.

Con la ecuación (2) se calculó $\frac{\Delta G^\circ}{RT}$ a diferentes temperaturas. Para obtener los valores de ΔG_0° y ΔH_0° de cada reacción se utilizan los valores de las entalpías y energías de Gibbs estándar de formación de los compuestos involucrados en la reacción (ΔH_f° , ΔG_f°). En la Tabla 2.1 se muestran los valores de ΔH_f° y ΔG_f° utilizados del n-Pentano, isopentano (2-metilbutano) y las olefinas.

Tabla 2.1 Entalpías y energías de Gibbs estándar de formación (Reid et al., 1977).

Especie química	Fórmula condensada	ΔH_f° (kcal/mol)	ΔG_f° (kcal/mol)	ΔH_f° (J/mol)	ΔG_f° (J/mol)
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	-35.00	-2.00	-146,439.84	-8,367.99
2-metil butano	C ₅ H ₁₂	-36.92	-3.54	-154,473.11	-14,811.34
3-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	-6.92	17.87	-28,953.25	74,768.00
1-penteno	C ₅ H ₁₀	-5.00	18.91	-20,919.98	79,119.35
2-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	-8.68	15.68	-36,317.08	65,605.05
trans-penteno	C ₅ H ₁₀	-7.59	16.71	-31,756.52	69,914.56
cis-penteno	C ₅ H ₁₀	-6.71	17.17	-28,074.61	71,839.20
2-metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	-10.17	14.26	-42,551.23	59,663.77
Hidrógeno	H ₂	0	0	0	0

Por ejemplo, para la reacción de deshidrogenación del n-P5 en la que se obtiene 1-penteno (reacción 2, Tabla 2.3), se tiene:



$$\begin{aligned} \Delta H_0^\circ &= [(\Delta H_f^\circ)_{1\text{-penteno}} + (\Delta H_f^\circ)_{\text{H}_2}] - (\Delta H_f^\circ)_{\text{n-Pentano}} \\ &= (-20,919.98 + 0) \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-146,439.84 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \end{aligned}$$

$$\Delta H_0^\circ = 125,519.86 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ &= [(\Delta G_f^\circ)_{1\text{-penteno}} + (\Delta G_f^\circ)_{\text{H}_2}] - (\Delta G_f^\circ)_{\text{n-Pentano}} \\ &= (79,119.35 + 0) \frac{\text{J}}{\text{mol}} - \left(-8,367.99 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\right) \end{aligned}$$

$$\Delta G_0^\circ = 87,487.34 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

De esta manera se calcularon los términos de la ecuación (2):

$$\frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} = \frac{87,487.34 \frac{J}{mol} - 125,519.86 \frac{J}{mol}}{(8.314 \text{ J/mol K})(298.15 \text{ K})} = -15.34$$

Para una temperatura de T = 550 °C = 823.15 K, se tiene:

$$\frac{\Delta H_0^\circ}{RT} = \frac{125,519.86 \frac{J}{mol}}{(8.314 \text{ J/mol K})(823.15 \text{ K})} = 18.34$$

Para calcular los últimos dos términos de la ecuación (2), se utilizaron las expresiones del Cp de cada compuesto (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 Constantes de la ecuación de capacidad calorífica para gas ideal (Reid et al., 1977).

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad [=] \text{ cal/mol K}$$

T en Kelvin
R = 1.987 cal/mol K

Especie química	A	B	C	D	A/R = A'	B/R = B'	C/R = C'	D/R = D'
n-Pentano	-0.866	1.164E-01	-6.163E-05	1.267E-08	-0.435833	0.058581	-3.102E-05	6.376E-09
2-metil butano	-2.275	1.210E-01	-6.519E-05	1.367E-08	-1.144942	0.060896	-3.281E-05	6.880E-09
2,2-dimetil propano	-3.963	1.326E-01	-7.897E-05	1.823E-08	-1.994464	0.066734	-3.974E-05	9.175E-09
3-metil-1-buteno	5.193	9.290E-02	-4.794E-05	9.579E-09	2.613488	0.046754	-2.413E-05	4.821E-09
1-penteno	-0.032	1.034E-01	-5.534E-05	1.118E-08	-0.016105	0.052038	-2.785E-05	5.627E-09
2-metil-1-buteno	2.525	9.547E-02	-4.648E-05	7.915E-09	1.270760	0.048047	-2.339E-05	3.983E-09
trans-penteno	0.465	9.988E-02	-5.201E-05	1.052E-08	0.234021	0.050267	-2.618E-05	5.294E-09
cis-penteno	-3.414	1.099E-01	-6.068E-05	1.303E-08	-1.718168	0.055310	-3.054E-05	6.558E-09
2-metil-2-buteno	2.819	8.381E-02	-2.667E-05	-1.387E-09	1.418722	0.042179	-1.342E-05	-6.980E-10
Hidrógeno	6.483	2.215E-03	-3.298E-06	1.826E-09	3.262708	0.001115	-1.660E-06	9.190E-10

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT = \int_{T_0}^T \left\{ \left[\left(\frac{C_p}{R} \right)_{1-penteno} + \left(\frac{C_p}{R} \right)_{H_2} \right] - \left(\frac{C_p}{R} \right)_{n-Pentano} \right\} dT$$

$$= \Delta A'(T - T_0) + \frac{\Delta B'(T^2 - T_0^2)}{2} + \frac{\Delta C'(T^3 - T_0^3)}{3} + \frac{\Delta D'(T^4 - T_0^4)}{4}$$

donde

$$\begin{aligned}\Delta A' &= (A'_{1-penteno} + A'_{H_2}) - A'_{n-Pentano} \\ \Delta B' &= (B'_{1-penteno} + B'_{H_2}) - B'_{n-Pentano} \\ \Delta C' &= (C'_{1-penteno} + C'_{H_2}) - C'_{n-Pentano} \\ \Delta D' &= (D'_{1-penteno} + D'_{H_2}) - D'_{n-Pentano}\end{aligned}$$

por lo que

$$\begin{aligned}\Delta A' &= (-0.016105 + 3.262708) - (-0.435833) = 3.6824 \\ \Delta B' &= (0.052038 + 0.001115) - 0.058581 = -0.005428 \\ \Delta C' &= [(-2.785 \times 10^{-5}) + (-1.660 \times 10^{-6})] - (-3.102 \times 10^{-5}) = 1.5058 \times 10^{-6} \\ \Delta D' &= (5.627 \times 10^{-9} + 9.190 \times 10^{-10}) - 6.376 \times 10^{-9} = 1.6910 \times 10^{-10}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} dT &= \frac{1}{823.15 K} \left\{ (3.6824)(823.15 K - 298.15 K) \right. \\ &+ \frac{(-0.005428)[(823.15 K)^2 - (298.15 K)^2]}{2} \\ &+ \frac{(1.5058 \times 10^{-6})[(823.15 K)^3 - (298.15 K)^3]}{3} \\ &\left. + \frac{(1.6910 \times 10^{-10})[(823.15 K)^4 - (298.15 K)^4]}{4} \right\} = 0.75488\end{aligned}$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A'(\ln T - \ln T_0) + \Delta B'(T - T_0) + \frac{\Delta C'(T^2 - T_0^2)}{2} + \frac{\Delta D'(T^3 - T_0^3)}{3}$$

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^T \frac{\Delta C p^\circ}{R} \frac{dT}{T} &= (3.6824)[\ln(823.15 K) - \ln(298.15 K)] \\ &+ (-0.005428)(823.15 K - 298.15 K) \\ &+ \frac{(1.5058 \times 10^{-6})[(823.15 K)^2 - (298.15 K)^2]}{2} \\ &+ \frac{(1.6910 \times 10^{-10})[(823.15 K)^3 - (298.15 K)^3]}{3} = 1.36\end{aligned}$$

Por lo que

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -15.34 + 18.34 + 0.75488 - 1.36 = 2.39$$

Y empleando la ecuación (1) se tiene:

$$\ln K = -2.39$$

Por lo que el valor de la constante de equilibrio de la reacción $n\text{-P5} \rightleftharpoons 1\text{-O5} + \text{H}_2$ a $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ es:

$$K = e^{-2.39} = 0.0917$$

En la Tabla 2.3 se muestran las constantes de equilibrio obtenidas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$, para las reacciones de deshidrogenación e isomerización.

Tabla 2.3 Constantes de equilibrio a $550 \text{ }^\circ\text{C}$.

		Avance de reacción	$K_{550 \text{ }^\circ\text{C}}$	
			→	←
Isomerización de reactivos				
1)	$n\text{-P5} \rightleftharpoons i\text{-P5}$	a	1.6996	0.5884
Deshidrogenación				
2)	$n\text{-P5} \rightleftharpoons 1\text{-O5} + \text{H}_2$	b	0.0917	
3)	$n\text{-P5} \rightleftharpoons \text{cis-O5} + \text{H}_2$	c	0.2092	
4)	$n\text{-P5} \rightleftharpoons \text{trans-O5} + \text{H}_2$	d	0.2128	
5)	$i\text{-P5} \rightleftharpoons 2\text{-me-2-O4} + \text{H}_2$	e	0.4249	
6)	$i\text{-P5} \rightleftharpoons 2\text{-me-1-O4} + \text{H}_2$	f	0.2660	
7)	$i\text{-P5} \rightleftharpoons 3\text{-me-1-O4} + \text{H}_2$	g	0.0573	

Isomerización de productos						
8)	1-O5	↔	2-me-2-O4	h	7.8787	0.1269
9)	1-O5	↔	2-me-1-O4	r	4.9315	0.2028
10)	1-O5	↔	3-me-1-O4	j	1.0617	0.9419
11)	cis-O5	↔	2-me-2-O4	k	3.4520	0.2897
12)	cis-O5	↔	2-me-1-O4	l	2.1607	0.4628
13)	cis-O5	↔	3-me-1-O4	m	0.4652	2.1498
14)	trans-O5	↔	2-me-2-O4	n	3.3928	0.2947
15)	trans-O5	↔	2-me-1-O4	o	2.1236	0.4709
16)	trans-O5	↔	3-me-1-O4	p	0.4572	2.1873

En esta tabla se puede observar que la constante de mayor valor es la de la isomerización del 1-penteno hacia 2-metil-2-buteno ($k = 7.8787$), sin embargo la constante para la obtención del 1-penteno es una de las más pequeñas ($k = 0.0917$). Se puede observar que el producto que se obtendrá en menor cantidad es el 3-metil-1-buteno ya que el valor de la constante de equilibrio de la reacción que lleva a su formación es la más pequeña ($k = 0.0573$) y además este tiende a convertirse en trans-2-penteno ($k = 2.1873$) y cis-2-penteno ($k = 2.1498$). La mezcla alimentada contiene mayor cantidad de isopentano (60%), y la constante de equilibrio hacia la isomerización es mayor que en sentido contrario ($k_{\text{isom}} = 1.6996$, $k = 0.5884$), por lo que se tendrá mayor cantidad de isopentano para reaccionar. Cabe mencionar que la isomerización, al contrario de las reacciones de deshidrogenación, es una reacción endotérmica, por lo que su constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Las constantes de deshidrogenación del isopentano son mayores que las del n-pentano, siendo mayor la de la formación del 2-metil-2-buteno ($k = 0.4249$), por lo que se espera que éste sea el producto en mayor cantidad, además de que las constantes de equilibrio de isomerización del cis-penteno ($k = 3.4520$) y trans-penteno ($k = 3.3928$) también son altas. El siguiente compuesto que se obtendría en mayor cantidad sería el 2-metil-1-buteno, ya que es el siguiente valor más alto de la

constante de deshidrogenación ($k = 0.2660$) y también de la isomerización del cis-penteno ($k = 2.1607$) y trans-penteno ($k = 2.1236$).

Para calcular la composición de la mezcla de reactivos y productos que se obtiene en el equilibrio, se expresa el número de moles de cada compuesto como la cantidad de moles de ese compuesto en la alimentación más el avance de la reacción, es decir, la cantidad de moles que se producen (avance de reacción positivo) o que se consumen en cada reacción (avance de reacción negativo). Estos avances de reacción se designaron con una letra, para cada reacción, como se muestra en la Tabla 2.1. A continuación se muestran las expresiones de las cantidades de reactivos y productos que se obtienen en el equilibrio en función de estos avances de reacción.

$$n_{nP_5} = (n_{nP_5})_0 - a - b - c - d$$

$$n_{iP_5} = (n_{iP_5})_0 + a - e - f - g$$

$$n_{1-O_5} = b - h - r - j$$

$$n_{cis-O_5} = c - k - l - m$$

$$n_{trans-O_5} = d - n - o - p$$

$$n_{2-me-2-O_4} = e + h + k + n$$

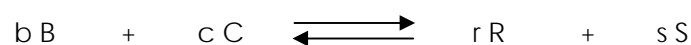
$$n_{2-me-1-O_4} = f + r + l + o$$

$$n_{3-me-1-O_4} = g + j + m + p$$

$$n_{H_2} = (n_{H_2})_0 + b + c + d + e + f + g$$

$$n_{Tot} = (n_{nP_5})_0 + (n_{iP_5})_0 + (n_{H_2})_0 + b + c + d + e + f + g$$

La expresión de la constante de equilibrio para una reacción dada es la siguiente (Hougen, 1954).



$$K = \left(\frac{n_R^r \cdot n_S^s \cdot \dots}{n_B^b \cdot n_C^c \cdot \dots} \right) \times K_v \left(\frac{P}{n_B + n_C + \dots + n_R + n_S + \dots + n_I} \right)^{(r+s+\dots)-(b+c+\dots)}$$

donde

B y C son reactivos, b y c sus coeficientes estequiométricos

R y S productos, r y s sus coeficientes estequiométricos

n, número de moles

P, presión total del sistema

K, constante de equilibrio

$$K_v = \frac{v_R^r \cdot v_S^s \cdot \dots}{v_B^b \cdot v_C^c \cdot \dots}$$

v, coeficiente de fugacidad

En las reacciones a bajas presiones, próximas o inferiores a la atmosférica, los coeficientes de fugacidad pueden considerarse iguales a la unidad y el término K_v puede despreciarse.

Por lo tanto, las expresiones de las constantes de equilibrio para las reacciones consideradas son las siguientes.

$$K_1 = \frac{n_{iP_5}}{n_{nP_5}}$$

$$K_2 = \frac{(n_{1-O_5})(n_{H_2})}{(n_{nP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_3 = \frac{(n_{cis-O_5})(n_{H_2})}{(n_{nP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_4 = \frac{(n_{trans-O_5})(n_{H_2})}{(n_{nP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_5 = \frac{(n_{2-me-2-O_4})(n_{H_2})}{(n_{iP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_6 = \frac{(n_{2-me-1-O_4})(n_{H_2})}{(n_{iP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_7 = \frac{(n_{3-me-1-O_4})(n_{H_2})}{(n_{iP_5})} \cdot \left(\frac{P}{n_{Tot}} \right)$$

$$K_8 = \frac{n_{2-me-2-O_4}}{n_{1-O_5}}$$

$$K_9 = \frac{n_{2-me-1-O_4}}{n_{1-O_5}}$$

$$K_{10} = \frac{n_{3-me-1-O_4}}{n_{1-O_5}}$$

$$K_{11} = \frac{n_{2-me-2-O_4}}{n_{cis-O_5}}$$

$$K_{12} = \frac{n_{2-me-1-O_4}}{n_{cis-O_5}}$$

$$K_{13} = \frac{n_{3-me-1-O_4}}{n_{cis-O_5}}$$

$$K_{14} = \frac{n_{2-me-2-O_4}}{n_{trans-O_5}}$$

$$K_{15} = \frac{n_{2-me-1-O_4}}{n_{trans-O_5}}$$

$$K_{16} = \frac{n_{3-me-1-O_4}}{n_{trans-O_5}}$$

Con las expresiones de las constantes de equilibrio en función del avance de cada una de las reacciones se puede calcular la composición de la mezcla de productos en el equilibrio, con lo cual se obtuvo la siguiente gráfica, para una relación $H_2/HC = 0.2$ (Figura 2.2).

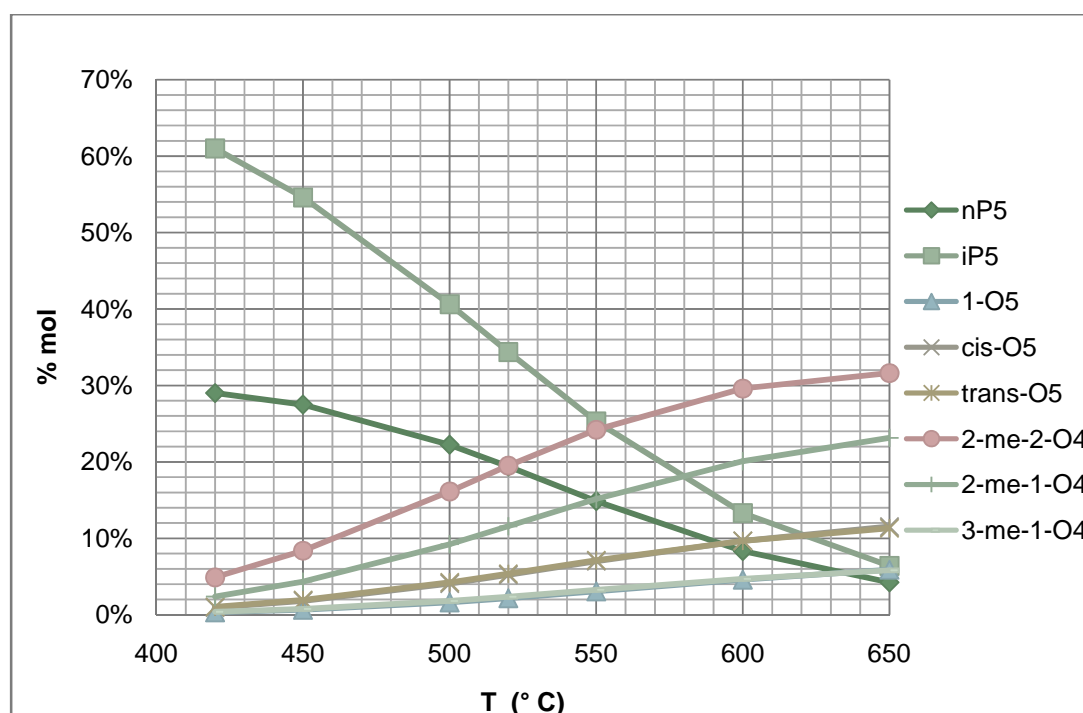


Figura 2.2 Gráfica Composición – Temperatura para una relación $H_2/HC = 0.2$.

En esta gráfica se puede observar que en efecto, se obtendrían menores cantidades de 3-metil-1-buteno y 1-penteno, y después le sigue el cis-O₅ y el trans-penteno, obteniendo prácticamente la misma cantidad de los dos, debido a que sus constantes de equilibrio son prácticamente iguales. La olefina que se obtiene en mayor cantidad es el 2-metil-2-buteno como se había supuesto, y le sigue el 2-metil-1-buteno. Las pendientes de las curvas de composición vs temperatura son mayores en este mismo orden, es mayor la del 2-metil-2-buteno que la del 3-metil-1-buteno y el 1-penteno. La pendiente de la curva del isopentano es más pronunciada que la del n-pentano debido a que como ya se había visto las constantes de equilibrio de deshidrogenación de isopentano son mayores que las de deshidrogenación del n-pentano. (Esta misma distribución de olefinas se observó experimentalmente, como se podrá observar en el cromatograma que se genera, Figura 3.2.2.2).

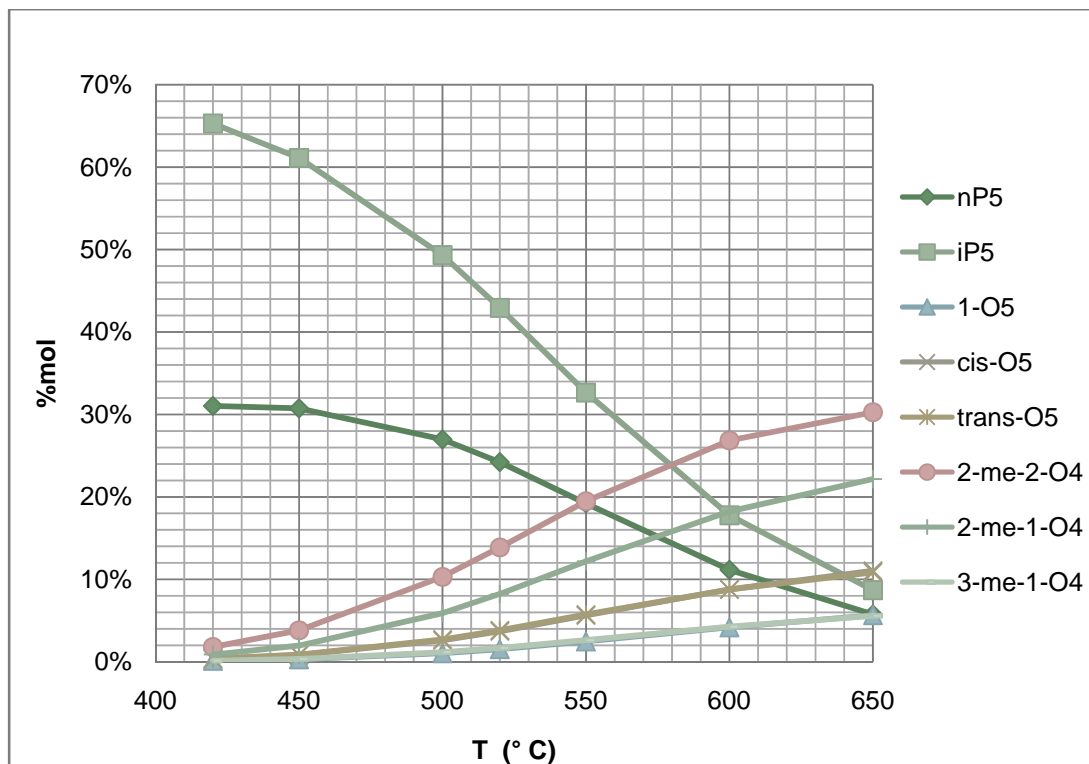


Figura 2.3 Gráfica Composición – Temperatura para una relación $H_2/HC = 2$.

Con una relación de alimentación de $H_2/HC = 2$ (Figura 2.3) se conserva la misma distribución de las olefinas. Sin embargo, se observa que, a diferencia del caso anterior en el que se alcanza la misma composición de isopenteno y 2-metil-2-buteno a 500 °C, con una relación de $H_2/HC = 2$ esta composición se obtiene a una mayor temperatura (~575 °C), lo que indica que se obtiene menor conversión cuando se alimenta una mayor cantidad de H_2 . Esto se debe a que el hidrógeno es uno de los productos de la deshidrogenación, por lo que al estar alimentando más de esta corriente el equilibrio de deshidrogenación se desplaza hacia el lado contrario.

CAPÍTULO 3

ESTUDIOS EXPERIMENTALES

Para llevar a cabo la deshidrogenación catalítica de pentanos se prepararon distintos catalizadores de cromo soportados. Estos catalizadores se prepararon modificando variables como el soporte, el tipo de impregnación del soporte, la sustancia precursora y el contenido de cromo. En las pruebas de actividad las variables de operación principales fueron la temperatura, la relación de alimentación Hidrógeno/Hidrocarburo (H_2/HC) y el tiempo de residencia.

3.1 Preparación del catalizador

En la preparación de los catalizadores de cromo soportados se modificaron distintas variables. Se utilizaron dos soportes: la alúmina, que es la comúnmente utilizada en la industria, y el carbón. Para la impregnación del soporte se emplearon las técnicas de impregnación incipiente húmeda y la impregnación en exceso. Como sustancias precursoras se utilizó el $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, que es el más reportado en la literatura, y el K_2CrO_4 y el $Cr_2(SO_4)_3$, que también han sido mencionados en artículos.

3.1.1 Método de impregnación incipiente húmeda

Mediante la técnica de impregnación incipiente húmeda se preparó el catalizador 3CrCKFI (soportado en carbón) utilizando como sustancia precursora el K_2CrO_4 . A continuación se presenta una breve descripción del procedimiento realizado.

1. El carbón se tamiza (malla 14).
2. Se pesa (se pesaron 12.51 g de carbón).
3. Se lava.
4. El compuesto K_2CrO_4 contiene un 26.78% peso de cromo, por lo que se pesaron 1.44 g de K_2CrO_4 , para obtener un catalizador con un contenido del 3% de cromo.

$$1.4447 \text{ g} \times 0.267761 = 0.3868 \text{ g Cr}$$

$$\frac{0.3868 \text{ g}}{12.5077 \text{ g} + 0.3868 \text{ g}} = 0.03$$

5. Se midió el volumen de poros del carbón ($0.769 \text{ cm}^3/\text{g}$) para conocer el volumen de la solución necesaria para impregnar la cantidad determinada de carbón.
6. Se agregó la solución al carbón poco a poco hasta humedecerlo.
7. Se dejó secar en la estufa de vacío.
8. Se calcinó con un flujo de aire de $48 \text{ mL}/\text{min}$, a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h.

De acuerdo a las mediciones de absorción atómica, este catalizador tuvo un contenido de cromo del 1.7% (3CrCKFI).

3.1.2 Método de impregnación en exceso

En el método de impregnación en exceso se utiliza un exceso de solución de la sustancia precursora donde se sumerge el soporte. Con este procedimiento se prepararon catalizadores con diferente contenido de cromo, variando la concentración de la solución con la cual se impregna el carbón. A continuación se resume dicho procedimiento.

1. El carbón se tamiza (malla 14).
2. Se pesa.
3. Se lava.

4. Se prepara una solución de cromo con la sustancia precursora. Se prepararon soluciones de 44, 73 y 178 mg Cr/L por gramo de carbón.
5. Se coloca el carbón en una canastilla y se sumerge en la solución de 700 mL aproximadamente, agitando y calentando a una temperatura de aproximadamente 40 °C.
6. En los casos en los que se utilizó como sustancia precursora el $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se agregó una solución de KOH para elevar el pH de la solución.
7. Después de 24 h, el catalizador se lava, se filtra y se seca en la estufa de vacío.
8. Por último el catalizador se calcina pasando un flujo de 50 mL/min de aire, a 600 °C por 3 h.

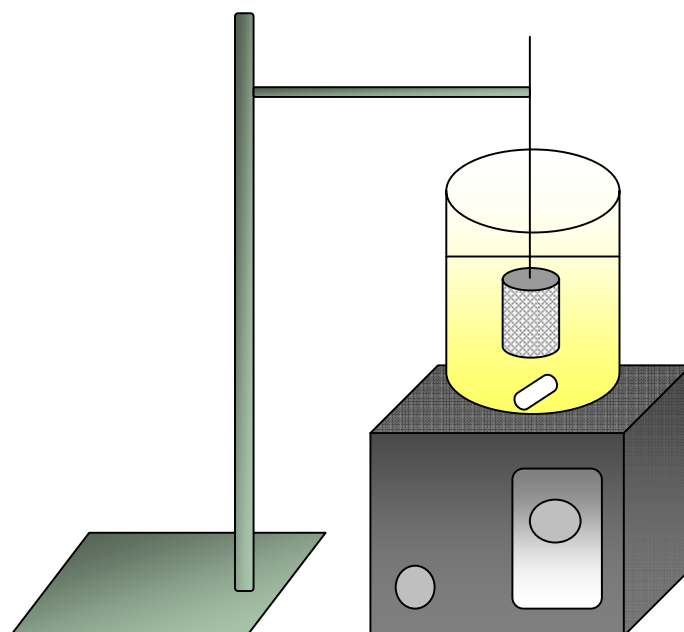


Figura 3.1.2.1 Impregnación en exceso.

En el caso del catalizador soportado en alúmina, ésta se somete primero a un pretratamiento. Se precalentó a 600 °C por 16 horas en una mufla y después se calentó a 200 °C por 2 horas con un flujo de aire de 50 mL/min. Este catalizador se preparó mediante impregnación en exceso.

A continuación se presenta una tabla (Tabla 3.1.2.1) con los nombres de los diferentes catalizadores preparados, el soporte y la sustancia precursora utilizada, así como el contenido final de cromo en el catalizador, de acuerdo a las mediciones de absorción atómica. El catalizador 3CrCKFI fue el único preparado mediante impregnación incipiente.

Tabla 3.1.2.1 Catalizadores preparados.

Nombre del catalizador	Soporte	Sustancia precursora	% Cromo
3CrAKF	alúmina	K_2CrO_4	0.3309
3CrCNF	carbón	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.3365
7CrCNF	carbón	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.6700
13CrCNF	carbón	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	1.2595
3CrCSF	carbón	$Cr_2(SO_4)_3$	0.6188
3CrCKFb	carbón	K_2CrO_4	0.4813
3CrCKFI	carbón	K_2CrO_4 , impreg. incip.	1.6972

3.2 Sistema de reacción

3.2.1 Descripción del sistema de reacción

El equipo utilizado para realizar las pruebas de actividad consistió en un reactor tubular de flujo continuo de cama fija, alimentado con una corriente de pentanos en fase líquida contenida en un saturador, que es arrastrada por un flujo de hidrógeno en fase gas. El saturador se mantiene a una temperatura de 22.5 – 23 °C y 1 psi de presión, sumergiéndolo en un contenedor con agua a temperatura ambiente. Por éste se pasa un flujo de hidrógeno de 2 mL/min aproximadamente. En algunos casos se alimentó más H_2 por otra línea que va directamente al reactor. El reactor se trabaja a presión atmosférica y se calienta con un horno a la temperatura deseada, conteniendo 2 g de catalizador. A la salida del reactor está conectado un

cromatógrafo de gases en el que está integrado un detector de flama y uno de masas. La mezcla de reactivos utilizada tiene un 95% de pureza y está compuesta de un 40% de n-pentano y 60% de isopentano.

En la Figura 3.2.1.1 se presenta un esquema del sistema de reacción.

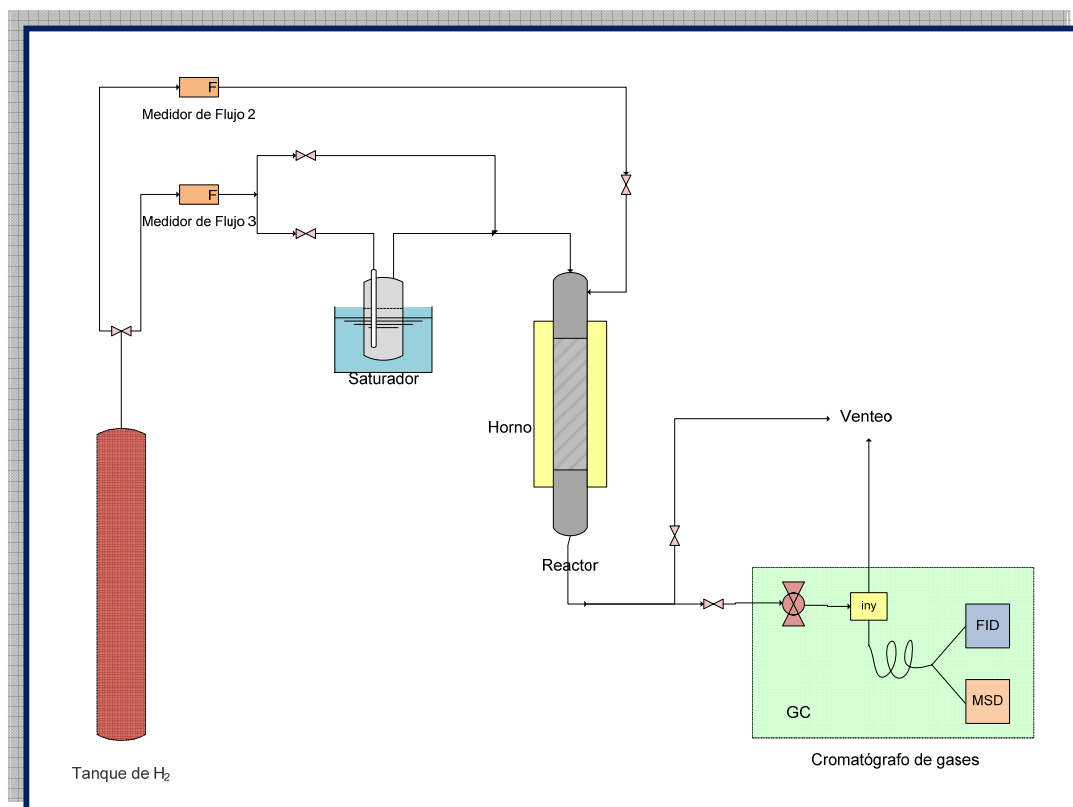


Figura 3.2.1.1 Sistema de reacción.

3.2.2 Método cromatográfico

Se utilizó un cromatógrafo de gases modelo HP 6890 (Figura 3.2.2.1) para la identificación y la cuantificación de los compuestos obtenidos a la salida del reactor que se observan mediante el cromatograma generado (Figura 3.2.2.2).



Figura 3.2.2.1 Cromatógrafo de gases modelo HP 6890.

El cromatógrafo tiene integrado un detector selectivo de masas (MSD) y un detector de ionización de flama (FID). Mediante el detector de masas podemos identificar los compuestos obtenidos a la salida del reactor mediante los espectros generados que son comparados con los datos de la biblioteca NIST, y con el detector de flama conocemos el área de cada pico del cromatograma, que está relacionado con la cantidad de moles de cada uno de los compuestos mediante una curva de calibración realizada para cada compuesto.

En el cromatógrafo se utilizó una columna de 99.9 m x 250 μm x 0.50 μm nominal, y el programa de rampas de calentamiento para el horno fue el siguiente (Tabla 3.2.2.1).

Tabla 3.2.2.1 Condiciones del horno del cromatógrafo de gases.

Rampa	Rapidez de calentamiento (°C/min)	T (°C)	Tiempo (min)	Tiempo de corrida (min)
Inicio		35	11.00	11.00
1	1.50	58	0.50	26.83
2	60.00	35	10.00	37.22
3	1.50	58	0.50	53.05
4	60.00	35	1.00	54.43
5	0.00	35	4.75	0.00
6	0.00	35	0.20	0.00
Post		35	1.00	55.43

File : D:\MSDCHEM\1\DATA\RG02\OCT23A1.D
 Operator : SSM
 Acquired : 23 Oct 2007 19:18 using AcqMethod P5-DH05
 Instrument : Instrument
 Sample Name: Cat3&Cr/CKb, T=500C, P=0.1, SPLIT=100, Qr=0
 Misc Info : Qv=22.56mL/min, Ts=22.5C, Ps=1psi, H2:1, TOS=26
 Vial Number: 1

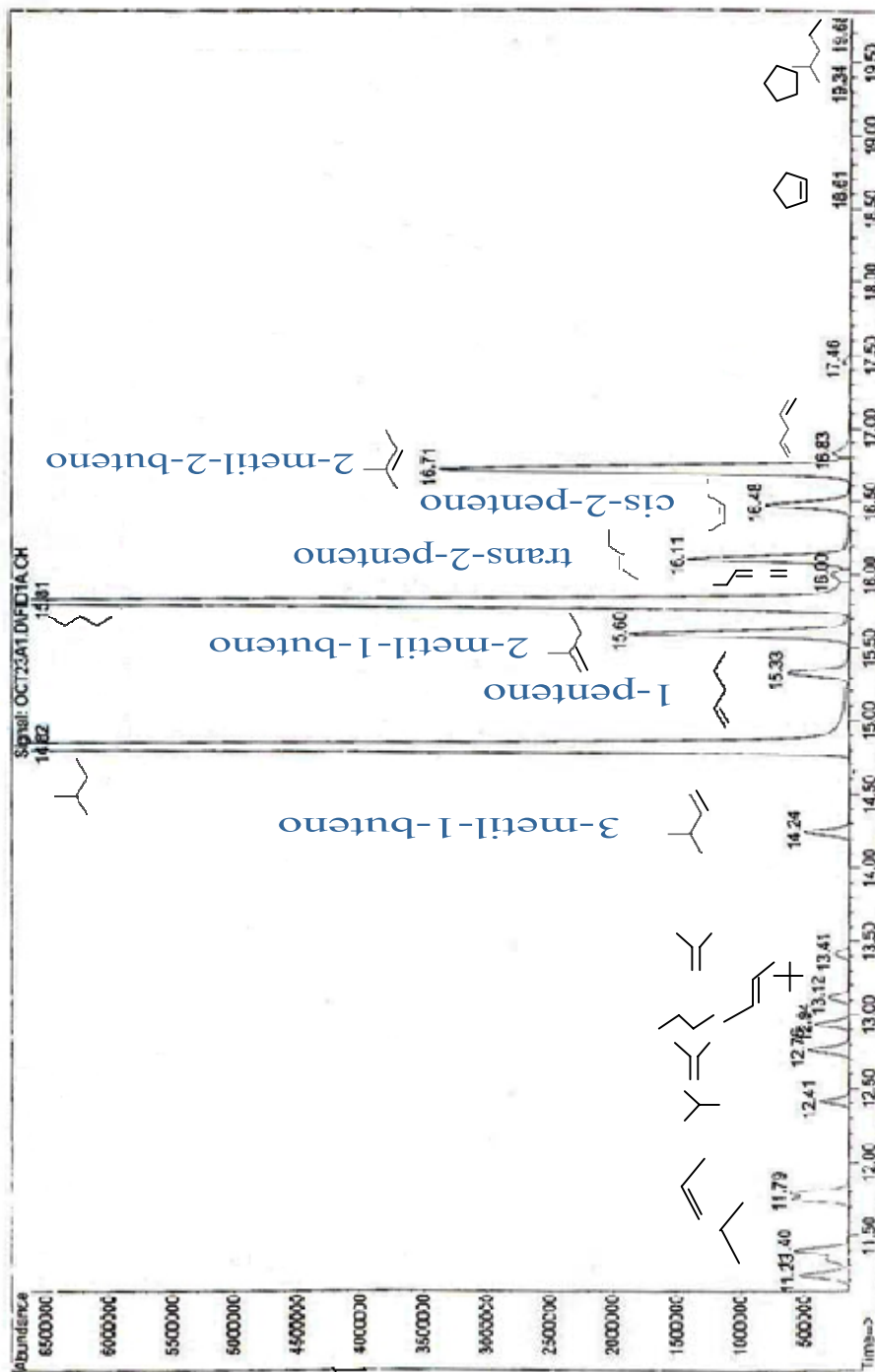


Figura 3.2.2.2 Ejemplo de un cromatograma obtenido.

3.2.3 Procedimiento experimental para las pruebas de actividad

A continuación se hace una breve descripción del procedimiento experimental que se llevó a cabo para realizar las pruebas de actividad.

1. Se abren los tanques del cromatógrafo y se enciende.
2. Se coloca el reactor en el horno.
3. Con un flujo de N_2 se verifica si hay fugas.
4. Se conecta el horno para alcanzar la temperatura deseada.
5. Con el programa HP100 se fija el flujo de H_2 (1.5 mL/min aproximadamente).
6. El saturador se llena hasta cierto nivel con la mezcla de pentanos y se pesa.
7. Se instala el saturador colocándose en un recipiente con agua a 22.5 °C.
8. Se alinea el flujo de H_2 con el saturador.
9. Se mide el flujo a la salida del cromatógrafo y se corre un blanco (sin catalizador).
10. Una vez finalizada la corrida del blanco se cargan 2 g de catalizador.
11. Después de 20 minutos de reacción aproximadamente se mide el flujo a la salida y se hace la primera inyección en el cromatógrafo.
12. El cromatógrafo hace otra inyección a los 25 minutos y termina a los 55 minutos aproximadamente, por lo que se pueden inyectar muestras cada hora.
13. Para realizar corridas más largas es necesario detener el flujo de H_2 y retirar el saturador para llenarlo y volverlo a instalar, registrando el peso del saturador.
14. Al finalizar un determinado número de horas de reacción se detiene el flujo de H_2 , se quita el saturador y se pesa.

3.2.4 Análisis de datos obtenidos del cromatograma generado

3.2.4.1 Curvas de calibración

Para conocer el número de moles que corresponde a las unidades de área que reporta el detector de flama del cromatógrafo, se hicieron curvas de calibración para los compuestos involucrados en la reacción mediante la inyección manual de muestras de concentración conocida.

Primero se preparó una mezcla de trimetilpentano y el compuesto deseado; por ejemplo, de isopentano.

Tabla 3.2.4.1.1 Mezcla preparada de 2,2,4-Trimetilpentano e iP5.

	Masa (g)	Densidad (g/mL)
2,2,4-Trimetilpentano	0.387	0.692
i-P5	0.1732	0.6343

De esta solución se toman 2 μL y se inyecta en el cromatógrafo, con un Split (razón de disolución) de 200.

Con la densidad de cada uno de los compuestos se puede obtener el volumen de cada uno de ellos y conocer la fracción volumen del isopentano contenido en los 2 μL que se inyectaron, para después calcular con la densidad la masa del isopentano y con el peso molecular el número de moles de isopentano que se están inyectando.

Tabla 3.2.4.1.2 Número de moles de los compuestos en la mezcla preparada.

	Volumen (μL)	Volumen (mL)	Masa (g)	PM (g/mol)	n (mol)
2,2,4-Trimetilpentano	0.134385	1.3439E-04	9.2995E-05	114.23	8.1410E-07
i-P5	0.065615	6.5615E-05	4.1619E-05	72.15	5.7684E-07

Para un Split de 200 el flujo total es de 304 mL/min (más los 2 µL que se inyectaron). El flujo de la columna es de 1.5 mL/min, el cual se divide en dos, una parte se va al detector de masas y la otra al detector de flama. De manera que el número de moles es:

$$n = \frac{5.77 \times 10^{-7} \text{ mol}}{304.0002 \text{ mL}/\text{min}} \times \frac{1.5 \text{ mL}}{2 \text{ min}} = 1.42 \times 10^{-9} \text{ mol}$$

Se hicieron dos inyecciones con este volumen y Split, obteniendo áreas de 52,222,695 u. a. (unidades de área) y 43,837,669 u. a. Haciendo un promedio tenemos un área de 48,030,182 correspondiente a 1.42×10^{-9} moles. De la misma manera se inyectaron otros volúmenes de mezcla a diferentes Split para abarcar un determinado rango de unidades de área. Posteriormente se grafican las unidades de área obtenidas contra el número de moles correspondiente, obteniendo una correlación entre ellos. Las curvas de calibración obtenidas para cada uno de los compuestos son las siguientes:

n-pentano	U. A. =	4.14E+16	mol	+	7.05E+05
i-pentano	U. A. =	4.81E+16	mol	+	-4.19E+06
3-metil-1-buteno	U. A. =	4.84E+16	mol	+	1.18E+04
1-penteno	U. A. =	7.10E+16	mol	+	-1.88E+07
2-metil-1-buteno	U. A. =	5.76E+16	mol	+	-1.42E+07
trans-penteno	U. A. =	4.75E+16	mol	+	-2.40E+06
cis-penteno	U. A. =	3.47E+16	mol	+	-1.08E+05
2-metil-2-buteno	U. A. =	4.53E+16	mol	+	-1.15E+06
Ciclopentano	U. A. =	5.47E+16	mol	+	-5.01E+06

Para los compuestos considerados como otros (diolefinas, cicloalcanos, hexanos) se utilizó la curva de calibración del ciclopentano.

Las curvas de calibración de los compuestos ligeros se elaboraron utilizando un tanque cuyo volumen es de 4000 L y su composición es la siguiente:

Tabla 3.2.4.1.3 Composición del tanque de compuestos ligeros.

Compuesto	% mol	C (mol/mL)
Propeno	0.2	5.00E-08
Propano	0.4	1.00E-07
i-buteno	0.3	7.50E-08
i-butano	0.3	7.50E-08
n-butano	0.3	7.50E-08
Nitrógeno	98.5	2.46E-05

El volumen del lazo (loop) del cual se inyecta al cromatógrafo es de 0.25 mL. Se utilizó un Split de 100, cuyo flujo total es de 154 mL/min, y siendo el flujo que va al detector de flama de 0.75 mL/min, el número de moles de cada compuesto es:

$$\text{Propeno: } \left(5 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{mL}}\right) \times 0.25 \text{ mL} = 1.25 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

$$n = \frac{1.25 \times 10^{-8} \text{ mol}}{154 \text{ mL}/\text{min}} \times 0.75 \frac{\text{mL}}{\text{min}} = 6.09 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

Tabla 3.2.4.1.4 Número de moles de compuestos ligeros del tanque.

Compuesto	n (mol)
Propeno	6.08766E-11
Propano	1.21753E-10
i-buteno	9.13149E-11
i-butano	9.13149E-11
n-butano	9.13149E-11
Nitrógeno	2.99817E-08

A este número de moles corresponde un cierto número de unidades de área. Posteriormente se hacen inyecciones a diferentes valores de Split, para graficar las unidades de área contra el número de moles y obtener las siguientes curvas de calibración.

Propeno	U. A. =	3.77E+16	mol	+	2.84E+05
Propano	U. A. =	4.20E+16	mol	+	-2.02E+05
i-buteno	U. A. =	5.15E+16	mol	+	1.58E+05
i-butano	U. A. =	4.81E+16	mol	+	-2.04E+05
n-butano	U. A. =	4.88E+16	mol	+	-1.70E+05

3.2.4.2 Análisis de datos de una corrida típica

A continuación se presentan los cálculos de una corrida típica, utilizando el catalizador 3CrCKFI a las condiciones siguientes:

T_r =	500	° C
P_r =	0 - 0.1	psi
T_{sat} =	22.5	° C
P_{sat} =	1	psi
H₂ :	1.5	mL/min
Split =	100	
Total Flow =	154	mL/min

Para conocer el flujo de alimentación el saturador se pesa antes y después de terminar la corrida. En este caso el saturador estuvo abierto 2516 min (42 h), y se consumieron 81.3 g de mezcla de pentanos.

$$81.3 \text{ g } P5's \times 0.95 \times \frac{1 \text{ mol}}{72.15 \text{ g}} \times \frac{1}{2516 \text{ min}} = 4.25 \times 10^{-4} \frac{\text{mol } P5's}{\text{min}}$$

La corrida del blanco arrojó los siguientes resultados:

Tabla 3.2.4.2.1 Ejemplo de unidades de área (U. A.) obtenidas en un blanco.

Compuesto	U. A.
Etano	359,763
Propeno	827,147
Buteno	848,017
n-butano	786,729
Buteno	220,098
Neopentano	1,240,056
i-pentano	1,033,281,494
O5 (1-penteno)	2,857,780
O5 (2-metil-1-buteno)	1,548,358
n-pentano	707,833,650
O5 (trans-penteno)	5,354,565
O5 (cis-penteno)	1,071,024
O5 (2-metil-2-buteno)	936,933
Ciclopentano	696,062

Al tiempo de 26.25 h, se obtuvieron las siguientes unidades de área:

Tabla 3.2.4.2.2 Ejemplo de unidades de área (U. A.) obtenidas en una corrida típica.

Compuesto	U. A.
Etano	2,303,913
Propeno	5,448,234
Buteno	2,015,312
n-Butano	821,393
Buteno	1,002,658
Neopentano	770,093
Buteno	747,590
O5 (3-metil,1-buteno)	2,745,693
i-pentano	839,881,810
O5 (1-penteno)	8,015,133
O5 (2-metil,1-buteno)	15,462,202
n-pentano	623,625,970
Diolefina	4,736,769
O5 (trans-penteno)	18,188,356
O5 (cis-penteno)	8,181,347
O5 (2-metil,2-buteno)	25,142,494
Diolefina	3,079,679
Triolefina	1,166,801
Ciclopentano	643,746

A estas unidades de área se les restan las del blanco (excepto el pentano e isopentano) y posteriormente con las curvas de calibración obtenemos el número de moles correspondiente. Por ejemplo, para el propeno tenemos:

$$\text{Propeno: } 5,448,234 - 827,147 = 4,621,087$$

$$\text{Propeno} \quad \text{U.A.} = 3.77\text{E}+16 \quad \text{mol} \quad + \quad 2.84\text{E}+05$$

$$\text{mol Propeno} = \frac{4,621,087 - (2.84 \times 10^5)}{3.77 \times 10^{16}} = 1.150 \times 10^{-10} \text{ mol}$$

Para obtener el flujo molar, utilizamos el flujo medido a la salida y el flujo total en el cromatógrafo correspondiente al Split utilizado, empleando la siguiente ecuación.

$$\text{Flujo molar} = \frac{\text{mol} \cdot Q_v}{\text{Vol. lazo} \cdot \frac{Q_c}{2}} \left[\frac{\text{mol} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{\frac{\text{mL}}{\text{min}} \cdot \frac{\text{mL}}{\text{min}}} \right] \left[\frac{\text{mol}}{\text{min}} \right]$$

Donde el volumen del lazo es de 0.25 mL y el flujo de la columna es de $Q_c = 1.5$ mL/min.

En este caso el flujo medido fue de $Q_v = 14.6$ mL/min y el Split utilizado fue de 100 (Total Flow = 154 mL/min).

$$\text{Flujo molar Propeno} = \frac{1.150 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot 14.6 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{\frac{0.25 \text{ mL}}{154 \frac{\text{mL}}{\text{min}}} \cdot \frac{1.5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}}{2}} = 1.379 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

De esta manera se obtienen los siguientes resultados.

Tabla 3.2.4.2.3 Balance de una corrida típica (26.25 h).

Compuesto	U. A.	U.A corrida – U.A. Blanco	n (mol)	Flujo molar (mol/min)
Etano	2,303,913	1,944,150	5.108E-11	6.125E-07
Propeno	5,448,234	4,621,087	1.150E-10	1.379E-06
Buteno	2,015,312	1,167,295	1.961E-11	2.352E-07
Butano	821,393	34,664	4.186E-12	5.019E-08
Buteno	1,002,658	782,560	1.214E-11	1.455E-07
Neopentano	770,093	0		
Buteno	747,590	747,590	1.146E-11	1.374E-07
O5 (3-metil,1-buteno)	2,745,693	2,745,693	5.645E-11	6.769E-07
i-pentano	839,881,810	839,881,810	1.755E-08	2.104E-04
O5 (1-penteno)	8,015,133	5,157,353	3.375E-10	4.047E-06
O5 (2-metil,1-buteno)	15,462,202	13,913,844	4.880E-10	5.852E-06
n-pentano	623,625,970	623,625,970	1.504E-08	1.803E-04
Diolefina	4,736,769	4,736,769		
O5 (trans-penteno)	18,188,356	12,833,791	3.211E-10	3.850E-06
O5 (cis-penteno)	8,181,347	7,110,323	2.081E-10	2.496E-06
O5 (2-metil,2-buteno)	25,142,494	24,205,561	5.598E-10	6.713E-06
Diolefina	3,079,679	3,079,679		
Triolefina	1,166,801	1,166,801		
Ciclopentano	643,746	0		
Tot. otros productos			2.558E-10	3.068E-06
			Salida	4.200E-04 mol/min
			Entrada	4.255E-04 mol/min 1.28%

La conversión global se calcula con la suma de los flujos molares del n-pentano y el i-pentano a la salida y el flujo molar de la mezcla de pentanos a la entrada, con la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(\text{mol } P5's/\text{min})_{\text{entrada}} - (\text{mol } P5's/\text{min})_{\text{salida}}}{(\text{mol } P5's/\text{min})_{\text{entrada}}} \times 100$$

Se calcularon selectividades hacia pentenos, compuestos ligeros y otros productos, de la siguiente manera.

$$\% \text{ Select. O5} = \frac{\text{mol O5}/\text{min}}{(\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{entrada}} - (\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{salida}}} \times 100$$

$$\% \text{ Select. Ligeros} = \frac{\text{mol Ligeros}/\text{min}}{(\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{entrada}} - (\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{salida}}} \times 100$$

$$\% \text{ Select. Otros productos} = \frac{\text{mol Otros productos}/\text{min}}{(\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{entrada}} - (\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{salida}}} \times 100$$

Los compuestos ligeros son el etano, propeno, butanos y butenos, y los productos considerados como otros son diolefinas, triolefinas, ciclopentano, hexanos y benceno.

También se calculó la producción de O5 y el rendimiento.

$$\text{Producción} = \frac{\text{mol O5}/\text{min}}{\text{g catalizador}}$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{mol O5}/\text{min}}{(\text{mol P5's}/\text{min})_{\text{entrada}}} \times 100$$

Empleando estas fórmulas se obtiene lo siguiente.

$$\begin{aligned} \% \text{ Conversión} &= \frac{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min}) - (1.803 \times 10^{-4} + 2.104 \times 10^{-4}) \text{ mol}/\text{min}}{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min})} \times 100 \\ &= 8.15\% \end{aligned}$$

$\% \text{ Select. O5}$

$$\begin{aligned} &= \frac{(6.769 \times 10^{-7} + 4.047 \times 10^{-6} + 5.852 \times 10^{-6} + 3.850 \times 10^{-6} + 2.496 \times 10^{-6} + 6.713 \times 10^{-6}) \text{ mol}/\text{min}}{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{min}) - (1.803 \times 10^{-4} + 2.104 \times 10^{-4}) \text{ mol}/\text{min}} \\ &\times 100 = 68.13\% \end{aligned}$$

% Select. Ligeros

$$= \frac{(6.125 \times 10^{-7} + 1.379 \times 10^{-6} + 2.352 \times 10^{-7} + 5.019 \times 10^{-8} + 1.455 \times 10^{-7} + 1.374 \times 10^{-7}) \text{ mol/min}}{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min}) - (1.803 \times 10^{-4} + 2.104 \times 10^{-4}) \text{ mol/min}}$$

$$\times 100 = 7.38\%$$

% Select. Otros productos

$$= \frac{3.068 \times 10^{-6} \text{ mol/min}}{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min}) - (1.803 \times 10^{-4} + 2.104 \times 10^{-4}) \text{ mol/min}} \times 100$$

$$= 8.84\%$$

Se utilizaron 2.0015 g de catalizador.

$$\text{Producción} = \frac{2.364 \times 10^{-5} \text{ mol/min}}{2.0015 \text{ g}} = 1.18 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min gcat}}$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{2.364 \times 10^{-5} \text{ mol/min}}{4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min}} \times 100 = 5.56\%$$

Para obtener la conversión y selectividades finales se hace un promedio de los resultados obtenidos en las dos o tres últimas corridas. Al tiempo 29.43 h se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 3.2.4.2.4 Balance de una corrida típica (29.43 h).

Compuesto	U. A.	U. A. corrida – U. A. Blanco	mol	mol/min
Etano	2,130,692	1,770,929	4.695E-11	5.604E-07
Propeno	4,978,749	4,151,602	1.026E-10	1.224E-06
Buteno	1,767,616	919,599	1.480E-11	1.766E-07
n- butano	652,999	0	0.000E+00	0.000E+00
Buteno	873,686	653,588	9.631E-12	1.149E-07
Neopentano	603,609	0		
Buteno	646,911	646,911	9.501E-12	1.134E-07
O5 (3-metil,1-buteno)	2,441,694	2,441,694	5.017E-11	5.988E-07
i-pentano	821,991,683	821,991,683	1.718E-08	2.050E-04
O5 (1-penteno)	7,755,466	4,897,686	3.338E-10	3.984E-06
O5 (2-metil,1-buteno)	13,876,046	12,327,688	4.605E-10	5.496E-06
n-pentano	652,330,160	652,330,160	1.573E-08	1.877E-04
Diolefina	4,379,616	4,379,616		
O5 (trans-penteno)	17,492,094	12,137,529	3.064E-10	3.657E-06
O5 (cis-penteno)	7,750,384	6,679,360	1.957E-10	2.336E-06
O5 (2-metil,2-buteno)	21,857,419	20,920,486	4.873E-10	5.816E-06
Diolefina	2,809,449	2,809,449		
Triolefina	1,056,487	1,056,487		
Ciclopentano	715,589	19,527		
Tot. otros productos			2.427E-10	2.896E-06
			Salida	4.197E-04 mol/min
			Entrada	4.255E-04 mol/min 1.35%

$$\% \text{ Conversión} = \frac{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min}) - (3.927 \times 10^{-4} \text{ mol/min})}{(4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min})} \times 100 = 7.69\%$$

$$\% \text{ Select. O5} = \frac{(2.189 \times 10^{-5}) \text{ mol/min}}{(4.255 \times 10^{-4} - 3.927 \times 10^{-4}) \text{ mol/min}} \times 100 = 66.86\%$$

$$\% \text{ Select. Ligeros} = \frac{(2.190 \times 10^{-6}) \text{ mol/min}}{(4.255 \times 10^{-4} - 3.927 \times 10^{-4}) \text{ mol/min}} \times 100 = 6.69\%$$

$$\% \text{ Select. Otros} = \frac{(2.896 \times 10^{-6}) \text{ mol/min}}{(4.255 \times 10^{-4} - 3.927 \times 10^{-4}) \text{ mol/min}} \times 100 = 8.85\%$$

$$\text{Producción} = \frac{2.189 \times 10^{-5} \text{ mol/min}}{2.0015 \text{ g}} = 1.09 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min gcat}}$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{2.189 \times 10^{-5} \text{ mol/min}}{4.255 \times 10^{-4} \text{ mol/min}} \times 100 = 5.14\%$$

Tabla 3.2.4.2.5 Conversión, selectividad, producción y rendimiento de una corrida típica.

TOS (h)	ENTRADA	SALIDA		% Conv. Global	% Selectividad				Produ- cción (molO5/ min gcat)	Rendi- miento (molO5/ molP5's)
	mol (iP5+nP5)/ min	mol Tot salida / min			O5 tot	Ligeros	Otros	Suma		
26.25	4.255E-04	4.200E-04	1.28%	8.15%	68.13%	7.38%	8.84%	84.35%	1.18E-05	5.56%
29.43	4.255E-04	4.197E-04	1.35%	7.69%	66.86%	6.69%	8.85%	82.39%	1.09E-05	5.14%
	Promedio	4.199E-04	1.32%	7.92%	67.49%	7.03%	8.85%	83.37%	1.14E-05	5.35%

3.3 Caracterización de los catalizadores preparados

Se realizaron distintas pruebas de caracterización a los catalizadores preparados. Se llevó a cabo la fisorción de nitrógeno para conocer el área, volumen total de poro y diámetro promedio de poro, así como pruebas de quimisorción para conocer la acidez del catalizador y la dispersión del cromo en el catalizador. Estas pruebas se realizaron en el equipo Autosorb-1C de Quantachrome (Figura 3.3.1).



Figura 3.3.1 Equipo Autosorb-1C de Quantachrome.

3.3.1 Fisorción

Para llevar a cabo la fisorción de N_2 , las muestras primero se someten a un pretratamiento (desgasificación) a vacío, en el cual el catalizador se calienta a $180\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. La fisorción se realiza con nitrógeno a 77.3 K , y en el cálculo del área se emplea el modelo BET Multipoint.

3.3.2 Quimisorción

El objetivo de los experimentos de quimisorción es determinar el número de sitios activos presentes en una muestra dada. En la práctica, lo que se mide es la capacidad de quimisorción de la muestra a diferentes presiones del adsorbato. A partir de esto, se puede estimar la cantidad de adsorbato que se necesita para formar una monocapa de gas quimisorbido (V_m). Basado en consideraciones razonables, V_m puede ser usado en el cálculo de parámetros estrechamente relacionados con el número de sitios activos, como el porcentaje de dispersión (D) y el tamaño promedio de cristalito (d).

Existe una amplia variedad de formas para medir la capacidad de quimisorción. Todas ellas involucran los siguientes pasos:

- i) Preparación de la muestra
- ii) Generación de la isoterma
- iii) Sustracción de la contribución de la adsorción física

La preparación de la muestra (o tratamiento) consiste en estabilizar y limpiar la superficie antes del análisis. Esto generalmente se realiza sometiendo las muestras a tratamientos térmicos a alta temperatura bajo un flujo de gas seco.

La generación de la isoterma sigue un patrón similar al de las isotermas de adsorción física. Una vez que la preparación de la muestra es completada, la muestra se enfría (generalmente a vacío) a la temperatura de adsorción deseada. Después, cantidades preseleccionadas de gas que se adsorbe químicamente es secuencialmente añadido a la muestra. De esta manera se generan las isotermas de volumen adsorbido (V) contra presión de equilibrio (P). La primer isoterma obtenida después de la preparación de la muestra representa las contribuciones combinadas de la adsorción química (en sitios fuertes) y la adsorción física (si la hay) en la muestra.

Las correcciones para la adsorción física son necesarias para eliminar su contribución a la adsorción total del gas en la muestra. Tanto la adsorción física como la química varían como una función de la temperatura de adsorción (como también de la presión, pretratamiento, etc.). Ambas tienden a decrecer con el incremento de la temperatura. A muy bajas temperaturas, la adsorción del gas físisorbido se sobrepone en la quimisorción, haciendo, por lo tanto, difícil de evaluar ésta última. Mientras la temperatura de adsorción se incrementa, la fisorción decrece dramáticamente en relación con la quimisorción. A temperaturas suficientemente altas, la fisorción es generalmente tan pequeña que la quimisorción cuenta para la mayoría del proceso de adsorción. De cualquier modo, la quimisorción a muy altas temperaturas también decrece. Por lo tanto, en los experimentos de quimisorción es conveniente seleccionar una temperatura de adsorción que minimice la fisorción sin suprimir la quimisorción.

En la Figura 3.3.2.1 se muestra la adsorción total del gas (C) para representar la suma de la adsorción física (W) y química (S). La curva C se obtiene llevando a cabo un análisis de adsorción en una muestra fresca pretratada. Si al final del análisis el sistema es evacuado, solo el gas físicamente adsorbido sería removido. El gas quimisorbido se une tan fuertemente a la superficie que solo puede ser evacuado a temperaturas mucho más altas que la temperatura de adsorción. Por lo tanto, si después de la evacuación el gas se vuelve a introducir en el sistema, solo tomaría lugar la adsorción física. La isoterma resultante (W) caería evidentemente debajo de la isoterma C.

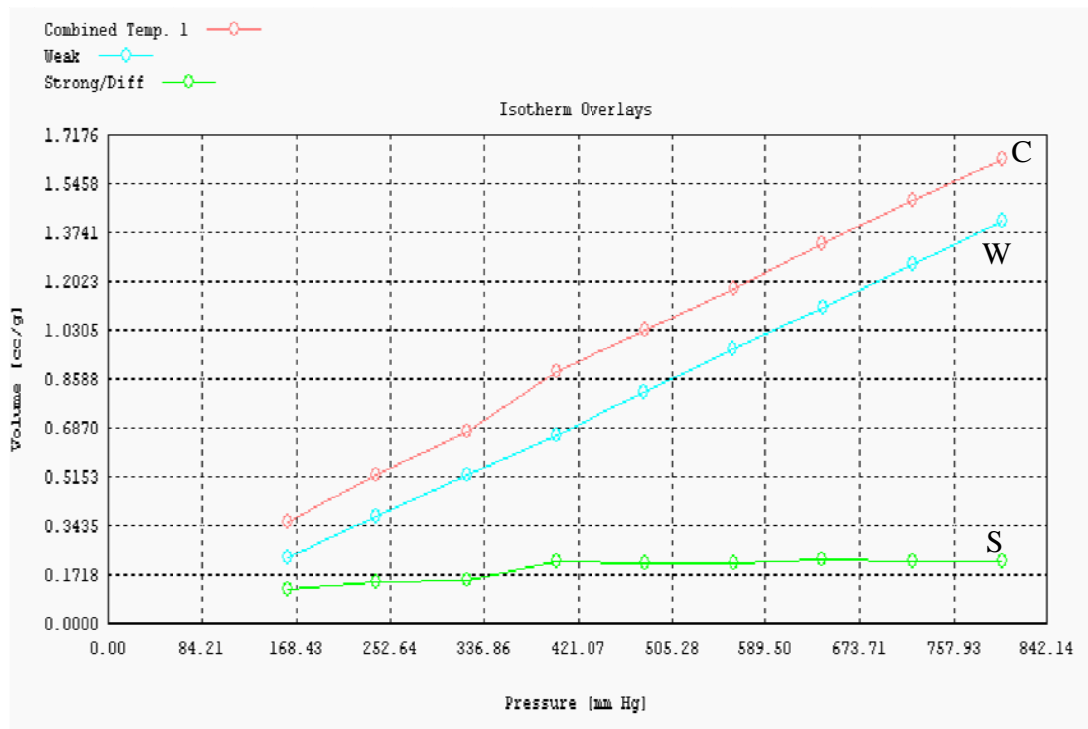


Figura 3.3.2.1 *Isotermas típicas de adsorción (quimisorción de H₂ del catalizador 13CrCNF).*

Cuando se elige una temperatura de adsorción adecuada, la magnitud de la curva W se vuelve muy pequeña en comparación con la curva C. En este caso, la diferencia C-W produce una curva S fácilmente medible, donde la curva S representa la cantidad de gas quimisorbida a las condiciones elegidas para el análisis.

3.3.2.1. Volumen quimisorbido de la monocapa (V_m)

En teoría, cualquier material dado debe tener un valor único de la cantidad de gas que se necesita para formar una monocapa quimisorbida. En la práctica, el valor real de V_m es en cierta medida dependiente de la aproximación utilizada para su estimación. Estas aproximaciones difieren en el tipo de datos que se requieren de los experimentos de adsorción. Por ejemplo, los métodos de Extrapolación a P = 0 y Langmuir requieren una única isoterma C; la técnica de Bracketing (o isoterma dual) requiere dos isotermas, C y W, obtenidas sucesivamente a una única temperatura; y

por otro lado, los métodos Temkin y Freundlich requieren dos isothermas a dos temperaturas de adsorción. A continuación se describe la forma en la que las isothermas pueden ser usadas para generar valores de V_m de acuerdo al método Bracketing, que fue el utilizado.

3.3.2.1.1. Método Bracketing (o Isotherma Dual)

Una manera de sustraer la contribución de la adsorción física de una isoterma combinada es mediante el llamado método bracketing. Este método implica, como primer paso, la evacuación de la celda de la muestra después de la obtención de la isoterma combinada. La evacuación a temperaturas debajo de la temperatura de tratamiento (comúnmente a la propia temperatura de adsorción) sólo logra la remoción de las moléculas débilmente adsorbidas de la muestra. Las moléculas más fuertemente adsorbidas (quimisorbidas) permanecen en la superficie después de la evacuación. Si en esta etapa se genera una segunda isoterma, sólo los sitios débilmente adsorbidos serán re-poblados con el adsorbato. Por lo tanto, la segunda isoterma (o débil, W) contará solo para la adsorción débil de la muestra. Asumiendo que todas las moléculas quimisorbidas fueron adsorbidas fuertemente a la superficie como para resistir su remoción por la evacuación, se puede sustraer la segunda isoterma (ó W) de la primera (ó C) con el fin de obtener una isoterma de "diferencia" (o fuerte, S). Esta isoterma de diferencia cuenta solo para la quimisorción de la muestra. Generalmente, las isothermas C y W corren paralelamente una de la otra a presiones que exceden a las necesarias para la cubierta de la monocapa de quimisorción. El valor de V_m puede ser entonces determinado por diferencia a cualquier presión seleccionada para el análisis (incluyendo $P = 0$).

3.3.2.2 Acidez total por quimisorción selectiva de NH₃

Para la medición de acidez de los catalizadores, se utilizó la técnica de quimisorción selectiva de amoníaco.

Las muestras fueron primero pretratadas como en el caso de la fisorción, y después se lleva a cabo la adsorción de amoníaco a 35 °C. Durante la obtención de datos el equipo genera una curva de volumen de gas adsorbido por gramo de catalizador contra la presión del gas del sistema. De esta curva generada se calcula, mediante el método Bracketing, la cantidad de sitios ácidos presentes.

3.3.2.3 Dispersión de cromo por quimisorción de H₂

Para la medición de dispersión del cromo en el catalizador se llevó a cabo la adsorción de hidrógeno a 40 °C (con la muestra pretratada).

3.3.2.3.1 Adsorción de la monocapa (N_m)

La adsorción de la monocapa (N_m) es la quimisorción expresada en micromoles de hidrógeno por gramo de muestra.

$$N_m = 44.61 V_m$$

donde N_m se expresa en μmol/g y V_m en cm³(STP)/g.

3.3.2.3.2 Porcentaje de dispersión del metal (D)

En el caso de catalizadores de metales soportados (u óxidos de metal), es importante conocer qué fracción de átomos del metal activo está expuesta. Esto debido a que los átomos localizados dentro de las partículas de metal no participan en las reacciones de la superficie, y por lo tanto, son desperdiciados para los propósitos de los procesos catalíticos. La dispersión del metal, D, se define como la fracción de los átomos de metal encontrados en la superficie de las partículas de metal activas; y se expresa como un porcentaje de todos los átomos del metal presentes en la muestra. A mayor dispersión, el metal está más expuesto, y es más eficiente su uso como catalizador. El valor de D se obtiene de la siguiente ecuación (Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.53).

$$D = \frac{N_m \cdot S \cdot M}{100 \cdot L}$$

Donde M y L es el peso molecular y el porcentaje de contenido del metal soportado, respectivamente. S es el número de átomos de la superficie cubiertos por cada molécula de gas quimisorbida, relación conocida como estequiometría de adsorción.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad de los catalizadores preparados mostró una tendencia similar con respecto al tiempo. En la Figura 4.1 se muestra un ejemplo típico de la variación de la conversión con respecto al tiempo. En esta gráfica se puede observar que en las dos primeras horas de reacción la conversión inicia alta y baja súbitamente. Después de 2 horas de reacción, la conversión empieza a estabilizarse, disminuyendo un poco hasta las 4 ó 5 h aproximadamente, cuando se estabiliza completamente. En los casos en que se realizaron corridas largas se observó que después de 20 h de reacción la conversión vuelve a bajar ligeramente, manteniéndose constante hasta las 40 h de reacción.

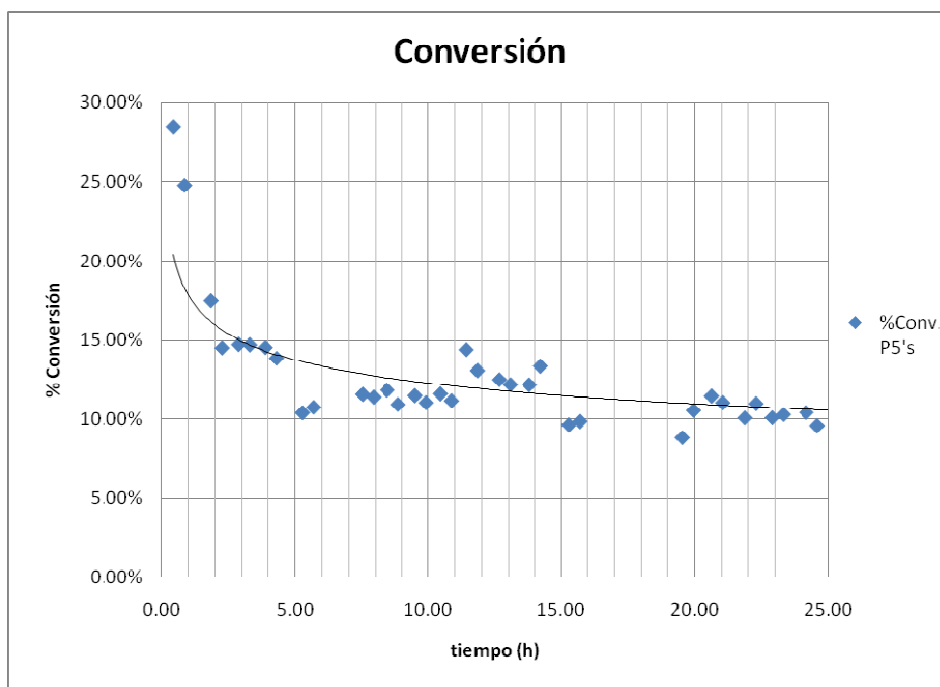


Figura 4.1 Tendencia observada de la conversión de pentanos con respecto al tiempo (Catalizador 3CrCKFb, $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $H_2/HC=0.2$).

Los productos que se obtienen durante la reacción son los seis isómeros de las olefinas de cinco carbonos: 1-penteno, cis-2-penteno, trans-2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno; así como productos ligeros como son etano, propeno, butanos y butenos. En menores cantidades también se observó la presencia de otros productos como son diolefinas, triolefinas, ciclopentano, hexanos y benceno.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas que se realizaron. En cuanto a la preparación del catalizador, se tomaron en cuenta aspectos como el soporte, tipo de impregnación, precursor y contenido de cromo en el catalizador. En cuanto a las variables de operación, se realizaron pruebas a diferentes condiciones de temperatura, relación de alimentación H₂/Hidrocarburo (H₂/HC) y tiempo de residencia.

4.1 Preparaciones del catalizador

4.1.1 Soporte

Se prepararon catalizadores utilizando dos diferentes soportes: alúmina y carbón. Se utilizó carbón Clarimex y γ -alúmina marca Camen, cuyas propiedades se muestran en la siguiente tabla (Tabla 4.1.1.1).

Tabla 4.1.1.1 Propiedades de los soportes utilizados.

Soporte	Área superficial específica (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Acidez (μmol/g)
Carbón	707	0.77	43.50	10.21
Alúmina*	390	0.19	-	-

*Los datos de la alúmina utilizada se tomaron del proveedor, el cual no reporta acidez ni diámetro promedio de poro; sin embargo, la literatura reporta una acidez de la alúmina de 0.2 mmol/g.

Los catalizadores se prepararon mediante la técnica de impregnación en exceso, usando como sustancia precursora el K_2CrO_4 . Estos catalizadores son denominados 3CrAKF (sobre alúmina) y 3CrCKFb (sobre carbón).

A continuación (Tabla 4.1.1.2) se muestran los resultados que se obtuvieron en las pruebas de actividad realizadas con estos catalizadores.

Tabla 4.1.1.2 Actividad de los catalizadores 3CrAKF y 3CrCKFb, después de 2 h de reacción.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 0.2										
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P5´ s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
3CrCKFb	3.87	16.63	72.32	7.57	5.23	2.92E-05	12.03%	84.97	8.89	6.14
3CrAKF	1.95	7.88	79.61	12.10	4.58	1.88E-05	6.27%	82.68	12.57	4.75

Después de 2 h de reacción se observa que con el catalizador soportado en carbón se alcanza una conversión del 16.63% mientras que con el catalizador soportado en alúmina obtenemos la mitad de esta conversión, 7.88%. Asimismo, la producción de olefinas por gramo de catalizador es 50% mayor con el catalizador 3CrCKFb (2.92×10^{-5} mol O₅/min por gramo de catalizador) que con el catalizador 3CrAKF, y se obtiene el doble de rendimiento (12.03%). También se observa que con el catalizador soportado en alúmina se obtuvo una selectividad hacia ligeros 60% mayor que con el catalizador soportado en carbón, esto es, un 12.10% con el catalizador 3CrCKFb y 7.57% de selectividad hacia ligeros con el catalizador 3CrAKF.

Después de 7 h de reacción se observaron los siguientes resultados.

Tabla 4.1.1.3 Actividad de los catalizadores 3CrAKF y 3CrCKFb, después de 7 h de reacción.

		T = 500 °C	P = 1 atm	H ₂ /HC = 0.2						
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
3CrCKFb	7.50	13.20	77.16	6.21	2.50	2.99E-05	10.18%	89.86	7.24	2.91
3CrAKF	7.13	12.33	75.10	11.19	7.95	2.84E-05	9.26%	79.69	11.87	8.44

En esta tabla (Tabla 4.1.1.3) se observa que hasta después de 7 h de reacción, el catalizador soportado en alúmina se acerca a la conversión que se obtiene con el catalizador soportado en carbón (3CrCKFb: 13.20%, 3CrAKF: 12.33%). La producción de olefinas y el rendimiento también aumentan pero siguen siendo mayores con el catalizador 3CrCKFb, de 2.99×10^{-5} mol O₅/min por gramo de catalizador y 10.18%, respectivamente. Sin embargo, la selectividad hacia compuestos ligeros continúa siendo mayor con el catalizador soportado en alúmina (11.19%). A continuación se muestra en una gráfica la composición en % mol de la mezcla de productos obtenida con ambos catalizadores, donde se observa que se obtiene mayor porcentaje de ligeros y otros productos con el catalizador soportado en alúmina.

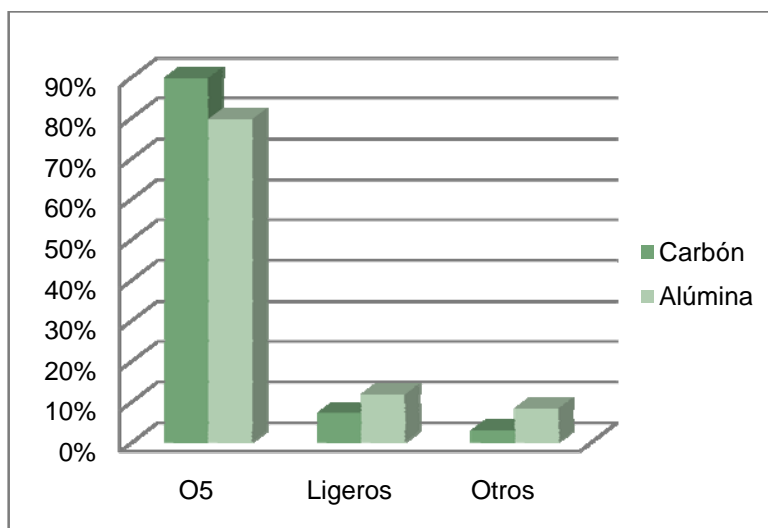


Figura 4.1.1.1 Porcentaje en mol de mezcla de productos obtenidos con los catalizadores 3CrAKF y 3CrCKFb.

De acuerdo a los resultados de caracterización (Tabla 4.1.1.4), el catalizador 3CrAKF presenta una acidez de 90.31 $\mu\text{mol/g}$, mientras que el catalizador 3CrCKFb muestra una acidez de 22.85 $\mu\text{mol/g}$, cuatro veces menor que el soportado en alúmina. Esto es debido a la acidez que en sí misma presenta la alúmina, propiedad que en el carbón es muy baja (10.21 $\mu\text{mol/g}$). Las propiedades ácidas de un catalizador dan lugar a la desintegración, disminuyendo así la selectividad hacia los productos principales, lo que explica la mayor selectividad hacia ligeros observada con el catalizador 3CrAKF.

Tabla 4.1.1.4 Resultados de pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores 3CrAKF y 3CrCKFb.

Catalizador	Soporte	% Cromo Absorción Atómica	Acidez ($\mu\text{mol/g}$)	% Dispersión de Cr
3CrCKFb	carbón	0.48	22.85	19.11
3CrAKF	alúmina	0.33	90.31	-

Por lo tanto, debido a que se logra disminuir la selectividad hacia ligeros y otros productos, se propone el uso del carbón como soporte en la preparación de los catalizadores, además de que se alcanza un mayor rendimiento y producción de olefinas en menor tiempo de reacción.

4.1.2 Concentración de cromo

Utilizando como soporte el carbón, se prepararon catalizadores con diferente contenido de cromo. Para esto se utilizó un exceso de solución de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de diferente concentración de cromo. Los catalizadores preparados fueron el 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF, utilizando soluciones de 44.3, 73.4 y 178.1 mg Cr/L por gramo de carbón, respectivamente. De acuerdo a las mediciones de absorción atómica estos catalizadores tuvieron un contenido del 0.34, 0.67 y 1.26% de cromo respectivamente.

Se realizaron pruebas catalíticas con estos catalizadores a las siguientes condiciones de operación.

Tabla 4.1.2.1 Condiciones de operación.

T =	550	° C
P =	1	atm
H ₂ /HC =	0.2	

En las siguientes gráficas se muestra la composición en %mol de la corriente de salida obtenida en las pruebas catalíticas realizadas con los catalizadores de diferente contenido de cromo.

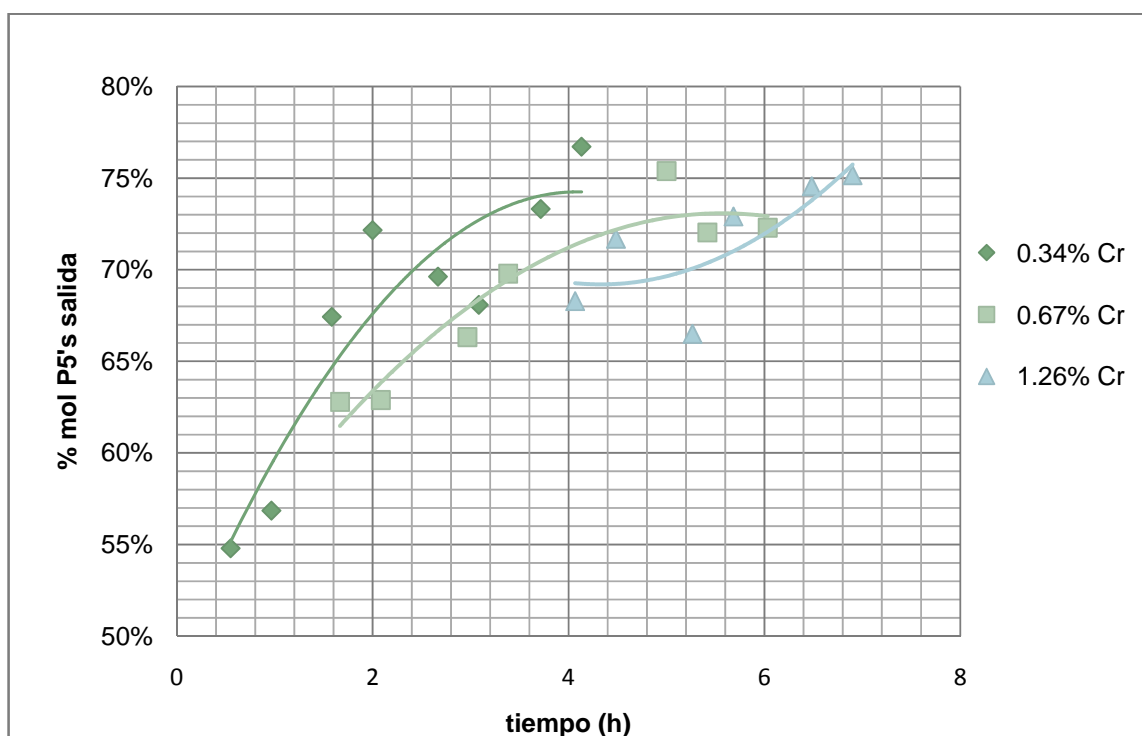


Figura 4.1.2.1 %mol P5's a la salida vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

En esta gráfica se puede observar que con los catalizadores con mayor contenido de cromo el porcentaje en mol de pentanos en la corriente de salida es menor, es decir, se obtiene mayor conversión.

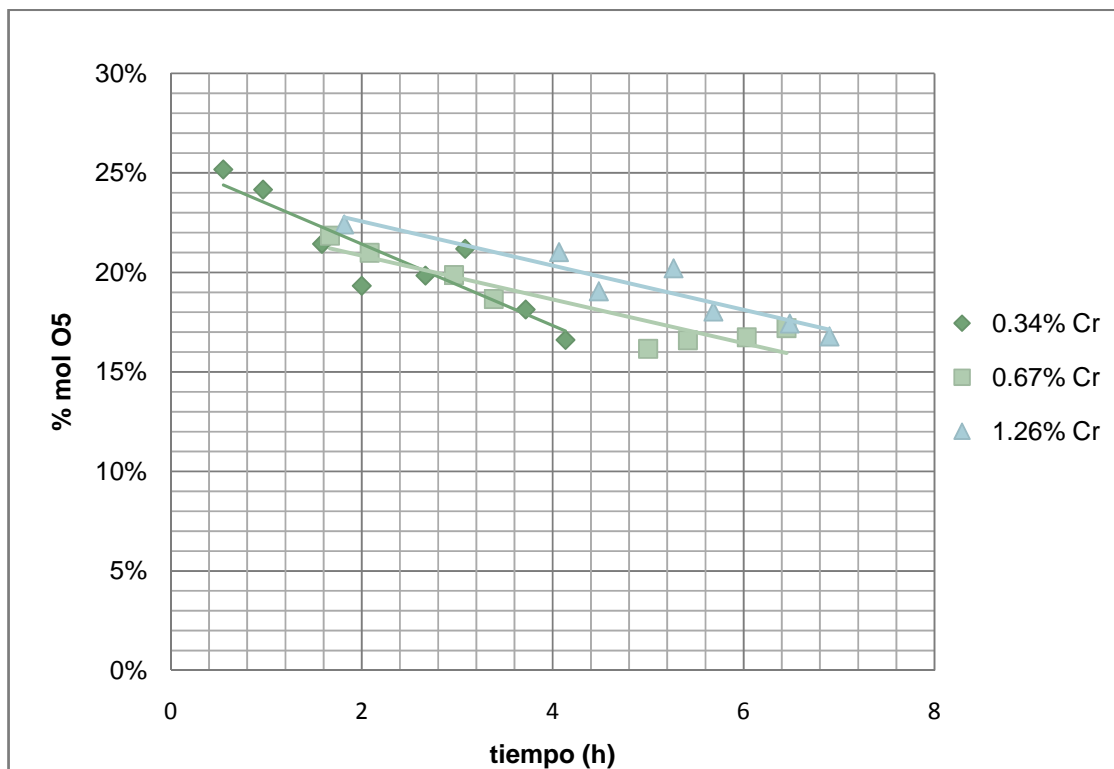


Figura 4.1.2.2 %mol O5 a la salida vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

En cuanto al porcentaje en mol de olefinas obtenidas se observaron menores diferencias entre los tres catalizadores; sin embargo, se observa una ligera tendencia en el aumento del porcentaje de olefinas con los catalizadores con mayor contenido de cromo.

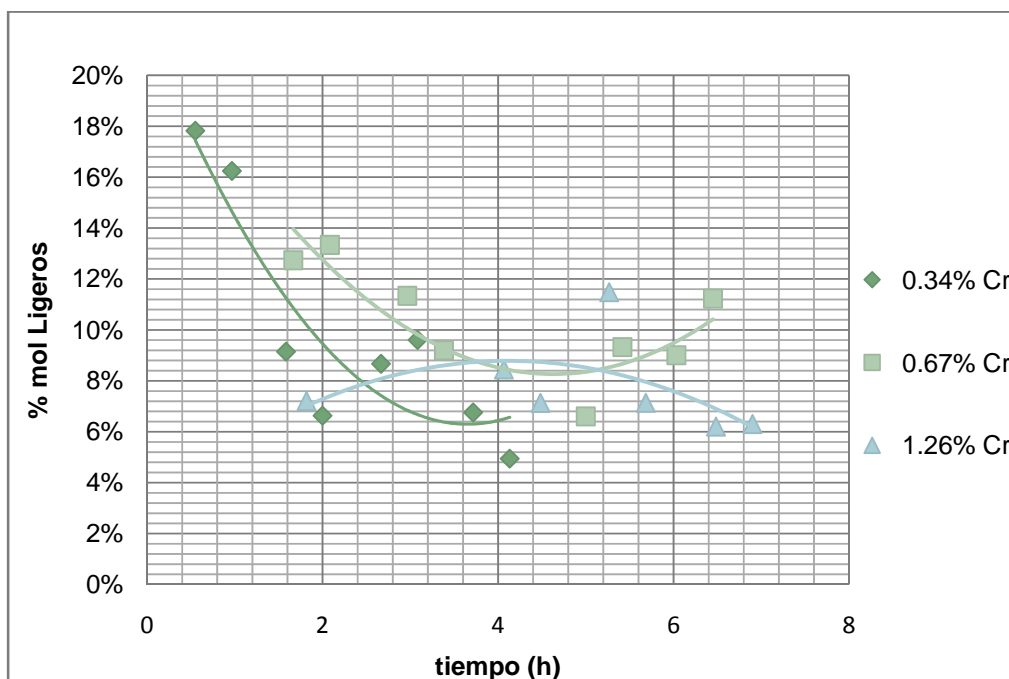


Figura 4.1.2.3 %mol Ligeros a la salida vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

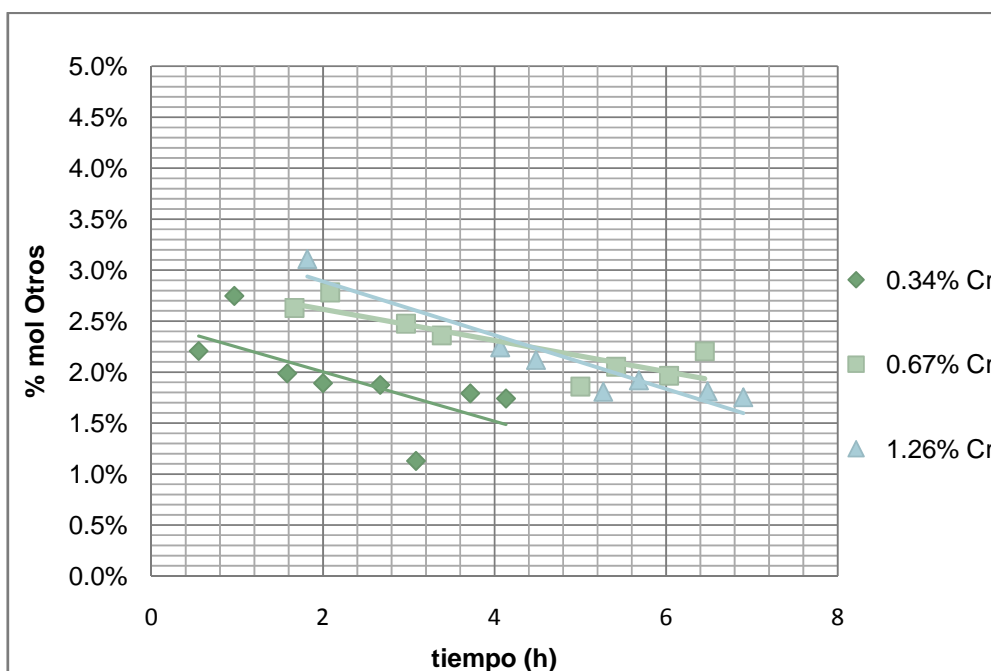


Figura 4.1.2.4 %mol otros productos a la salida vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

En la Figura 4.1.2.3 se observa que el porcentaje de ligeros a la salida es similar con los tres catalizadores. En cuanto al porcentaje de otros productos, con el catalizador 3CrCNF se obtuvo un 1.7% de otros productos, aproximadamente, entre 2 y 4 h de reacción, mientras que con el catalizador 7CrCNF el porcentaje fue de 2.4. Esto se debe a que con mayor cantidad de cromo existe mayor actividad de deshidrogenación, obteniéndose además diolefinas y triolefinas.

En las Figuras 4.1.2.5 y 4.1.2.6 se muestra la producción de olefinas por gramo de catalizador obtenida con cada uno de los catalizadores, así como el rendimiento alcanzado.

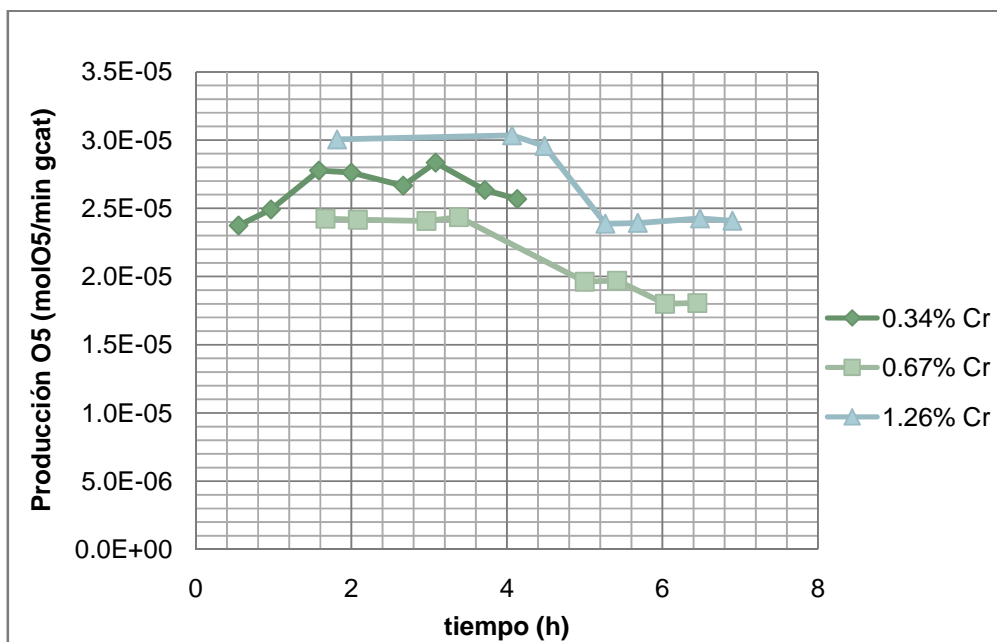


Figura 4.1.2.5 Producción de O5 vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

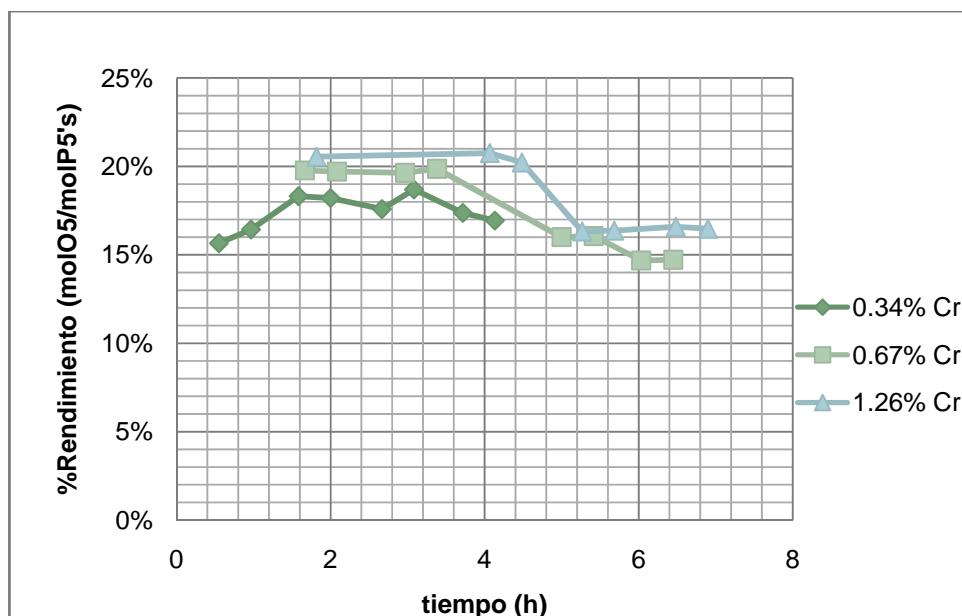


Figura 4.1.2.6 Rendimiento vs tiempo, utilizando los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

La producción de olefinas por gramo de catalizador se vio favorecida con el catalizador de 1.26% Cr, al igual que el rendimiento. Se observó que a mayor contenido de cromo en el catalizador, el rendimiento aumentó en un punto porcentual aproximadamente.

En la Tabla 4.1.2.2 se muestran los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a estos catalizadores. Se observa que los catalizadores con mayor contenido de cromo presentan menor área superficial, lo que implica menor volumen total de poros. Con respecto al soporte de carbón, en el catalizador de 0.34% Cr el área disminuye en un 13.6%. En el catalizador 7CrCNF, cuyo contenido de cromo es el doble del catalizador 3CrCNF (0.67% Cr), el área es 8% menor que este último, mientras que la diferencia entre los catalizadores 7CrCNF y 13CrCNF es del 1.3%. La dispersión del cromo se ve un poco afectada en los catalizadores con mayor contenido de cromo, lo que indica que el cromo se acumula más en ciertas partes del carbón, tapando algunos de sus poros, provocando así la disminución del área superficial y el volumen total de poros. No obstante la menor área específica y

dispersión del cromo, los catalizadores con mayor contenido de cromo muestran una actividad ligeramente mayor al inicio de la reacción, aunque se desactivan más rápidamente. Se piensa que debido a la menor dispersión que presentan los catalizadores con mayor contenido de cromo, éste pudo llegar a sinterizarse.

Tabla 4.1.2.2 Resultados de pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores 3CrCNF, 7CrCNF y 13CrCNF.

Catalizador	% Cr Absorción Atómica	Área (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Acidez (μmol/g)	% Dispersión de Cr
Soporte Carbón	-	707	0.77	43.50	10.21	-
3CrCNF	0.34	611	0.74	48.63	34.69	19.03
7CrCNF	0.67	563	0.70	49.60		17.97
13CrCNF	1.26	556	0.66	47.78		5.74

4.1.3 Tipo de impregnación

Para la preparación del catalizador se utilizaron dos técnicas de impregnación del soporte: impregnación incipiente húmeda e impregnación en exceso. En la impregnación incipiente húmeda el soporte se pone en contacto con una solución de una concentración conocida correspondiente al volumen total de poros, mientras que en la impregnación en exceso el soporte se sumerge en un exceso de solución por un tiempo necesario que alcanza el equilibrio, se filtra y se seca.

Se preparó un catalizador mediante impregnación incipiente (3CrCKFI) y se comparó con otro preparado mediante impregnación en exceso (3CrCKFb), ambos utilizando el K₂CrO₄ como sustancia precursora. En la Tabla 4.1.3.1 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de actividad que se llevaron a cabo usando estos catalizadores.

Tabla 4.1.3.1 Actividad de los catalizadores 3CrCKFb y 3CrCKFI, después de 4 h de reacción.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 0.2										
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
3CrCKFb	3.87	16.63	72.32	7.57	5.23	2.92E-05	12.03%	84.97	8.89	6.14
3CrCKFI	5.55	12.24	71.91	11.63	7.28	1.87E-05	8.80%	79.18	12.80	8.02

Al inicio de la reacción, el catalizador preparado mediante impregnación en exceso mostró en general una mayor actividad que el catalizador preparado mediante impregnación incipiente. Con el catalizador 3CrCKFb se obtuvo una mayor producción de olefinas y un 36% más de rendimiento que el catalizador 3CrCKFI. De acuerdo a las mediciones de absorción atómica el catalizador 3CrCKFI presenta un mayor contenido de cromo que el catalizador 3CrCKFb, sin embargo la actividad no fue mayor. Esto se puede explicar debido a que en el catalizador preparado mediante impregnación incipiente la dispersión del cromo es muy pequeña, del 3.483%.

En la Tabla 4.1.3.2 se muestran los resultados obtenidos después de 25 h de reacción. Aquí se observa que con el catalizador 3CrCKFI baja severamente la conversión y el rendimiento, más que con el catalizador 3CrCKFb. Esto se debe a la baja dispersión que presenta desde un principio el catalizador preparado mediante impregnación incipiente, ya que así es más fácil que el cromo se sinterice y por lo tanto el catalizador pierda actividad más rápidamente.

Tabla 4.1.3.2 Actividad de los catalizadores 3CrCKFb y 3CrCKFI, después de 25 h de reacción.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 0.2										
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
3CrCKFb	45.57	12.37	80.58	9.75	3.81	2.35E-05	9.67%	86.19	9.91	3.91
3CrCKFI	26.2,29.4	7.92	67.49	7.03	8.85	1.14E-05	5.35%	80.96	8.43	10.61

4.1.4 Precursor de cromo

Se probaron tres sustancias precursoras de cromo para la preparación de los catalizadores, utilizando la técnica de impregnación en exceso. Estas sustancias fueron el $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, el K_2CrO_4 y el $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Las soluciones se prepararon con la misma concentración de cromo, y el mismo pH, por lo que a las soluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ se les agregó una solución de KOH 50% peso debido a que formaban soluciones más ácidas que el K_2CrO_4 (pH = 2, 0.3 y 7 respectivamente), alcanzando un pH de 5. Las pruebas catalíticas realizadas arrojaron los siguientes resultados.

Tabla 4.1.4.1 Actividad de los catalizadores 3CrCNF, 3CrCKFb y 3CrCSF, después de 2 h de reacción.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 0.2										
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ · s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
3CrCNF	3 - 6.9	15.95	72.90	13.39	5.75	1.81E-05	11.63%	79.20	14.55	6.25
3CrCKFb	3.87	16.63	72.32	7.57	5.23	2.92E-05	12.03%	84.97	8.89	6.14
3CrCSF	5.40	16.33	70.70	8.52	4.32	2.83E-05	11.54%	84.61	10.22	5.17

En la Tabla 4.1.4.1 se puede observar que se obtuvo una conversión similar con los tres catalizadores; sin embargo, el catalizador 3CrCNF, presentó una selectividad hacia ligeros significativamente mayor (13.39%). Con el catalizador 3CrCKFb se obtuvo una selectividad 43% menor hacia ligeros que con el catalizador 3CrCNF. Por otro lado, la selectividad hacia ligeros obtenida con el catalizador 3CrCSF fue 12.5% mayor que con el catalizador 3CrCKFb. En la siguiente gráfica (Figura 4.1.4.1) se muestra la distribución de productos en % mol obtenida con cada catalizador.

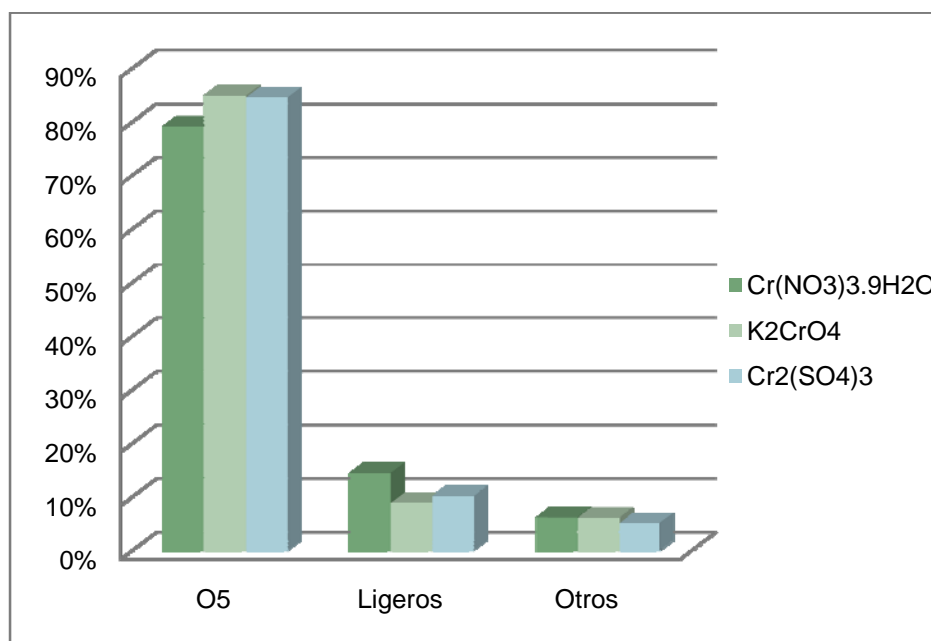


Figura 4.1.4.1 Porcentaje en mol de mezcla de productos, obtenidos con los catalizadores 3CrCNF, 3CrCKFb y 3CrCSF.

En cuanto a la producción de olefinas y el rendimiento, se observó que con el catalizador 3CrCNF se obtuvo la menor producción de olefinas (1.81×10^{-5} mol O5/min g cat), mientras que con el catalizador 3CrCKFb se obtuvo el mayor rendimiento (12.03%) así como una mayor producción de olefinas (2.92×10^{-5} mol O5/min g cat), con respecto a los catalizadores preparados con $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

En las pruebas de caracterización realizadas a estos catalizadores (Tabla 4.1.4.2) se observó que el catalizador 3CrCKFb presentó una acidez 34% menor que el catalizador 3CrCNF, lo que explica la mayor selectividad hacia ligeros obtenida con este último.

Tabla 4.1.4.2 Resultados de pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores 3CrCNF, 3CrCKFb y 3CrCSF.

Catalizador	Precursor de cromo	% Cromo Absorción Atómica	Acidez ($\mu\text{mol/g}$)	% Dispersión de Cr
3CrCNF	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.34	34.69	19.03
3CrCKFb	K_2CrO_4	0.48	22.85	19.11
3CrCSF	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0.62	39.05	

4.2 Variables de operación

4.2.1 Efecto de la temperatura de reacción

El efecto de la temperatura en la reacción de deshidrogenación se estudió con una relación de alimentación $\text{H}_2/\text{HC} = 2.3$. Utilizando el catalizador 3CrCNF, se realizaron pruebas catalíticas a 500, 550 y 600 °C. Los resultados obtenidos después de 4 h de reacción se muestran a continuación.

Tabla 4.2.1.1 Comportamiento catalítico a diferentes temperaturas ($\text{H}_2/\text{HC} = 2.3$), después de 4 h de reacción (catalizador 3CrCNF).

P = 1 atm		H ₂ /HC = 2.3								
Temperatura (°C)	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
500	2 - 4.63	15.22	81.19	1.43	6.13	2.13E-05	12.35%	91.48	1.61	6.91
550	4.67 - 5.93	26.27	65.12	21.02	6.86	3.31E-05	17.06%	70.00	22.63	7.37
600	6.53 - 7.85	35.79	51.64	32.21	9.05	3.76E-05	18.24%	55.41	34.87	9.72

La conversión, como se observa, aumenta con la temperatura. Después de 4 h de reacción, la conversión a 500 °C fue de 15.22%, mientras que a 550 °C fue de 26.27% (72.6% mayor). A 600 °C la conversión aumentó en un 36% con respecto a la obtenida a una temperatura de 550 °C. Sin embargo, a mayor temperatura la selectividad hacia olefinas se ve afectada, aumentando considerablemente la selectividad hacia ligeros, ya que a temperaturas elevadas se presenta mayor desintegración. A 550 °C la selectividad hacia ligeros es 15 veces mayor que a una temperatura de 500 °C (21.02%), mientras que a 600 °C la selectividad hacia ligeros es de 32.21%, 53% mayor que a 550 °C. A pesar de la alta selectividad que se presenta hacia compuestos ligeros, la producción de olefinas y el rendimiento se ven favorecidos a mayor temperatura. La producción de olefinas se incrementa en un 55% a 550 °C, siendo a esta temperatura de 3.31×10^{-5} mol O₅/min g cat y a 500 °C de 2.13×10^{-5} mol O₅/min g cat, mientras que el rendimiento a 550 °C es de 17.06%, 38% mayor que a 500 °C (12.35%). La diferencia es menor entre una temperatura de 550 °C y la de 600 °C. La producción de olefinas aumenta en un 13.6% (3.76×10^{-5} mol O₅/min g cat) y el rendimiento se incrementa en un 7% (Figuras 4.2.1.1 y 4.2.1.2).

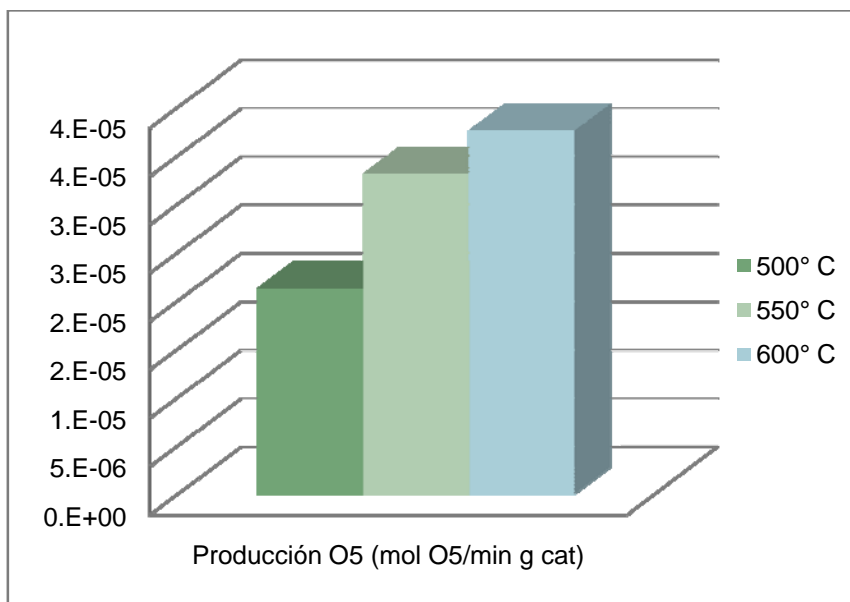


Figura 4.2.1.1 Producción de olefinas a diferentes temperaturas, con el catalizador 3CrCNF.

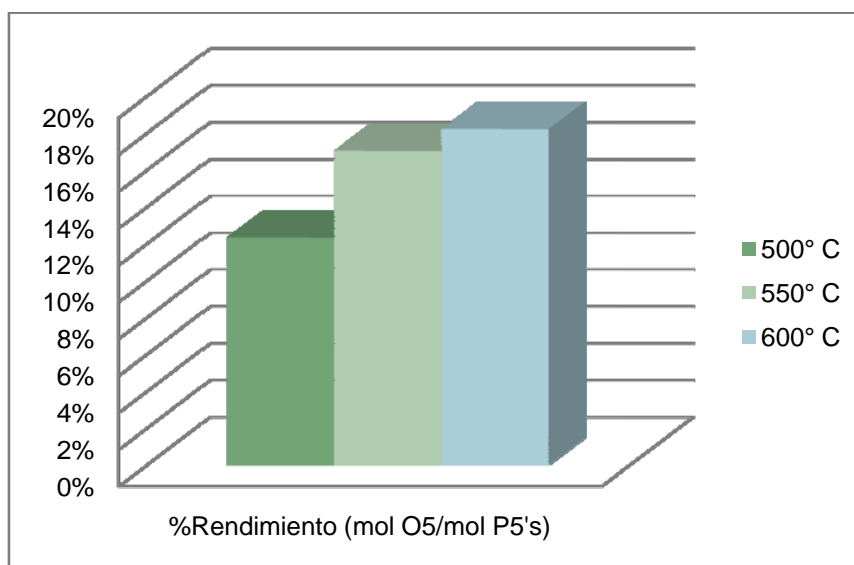


Figura 4.2.1.2 Rendimiento obtenido a diferentes temperaturas, con el catalizador 3CrCNF.

En la siguiente gráfica (Figura 4.2.1.3) se muestra la composición de la mezcla de productos obtenida a cada temperatura.

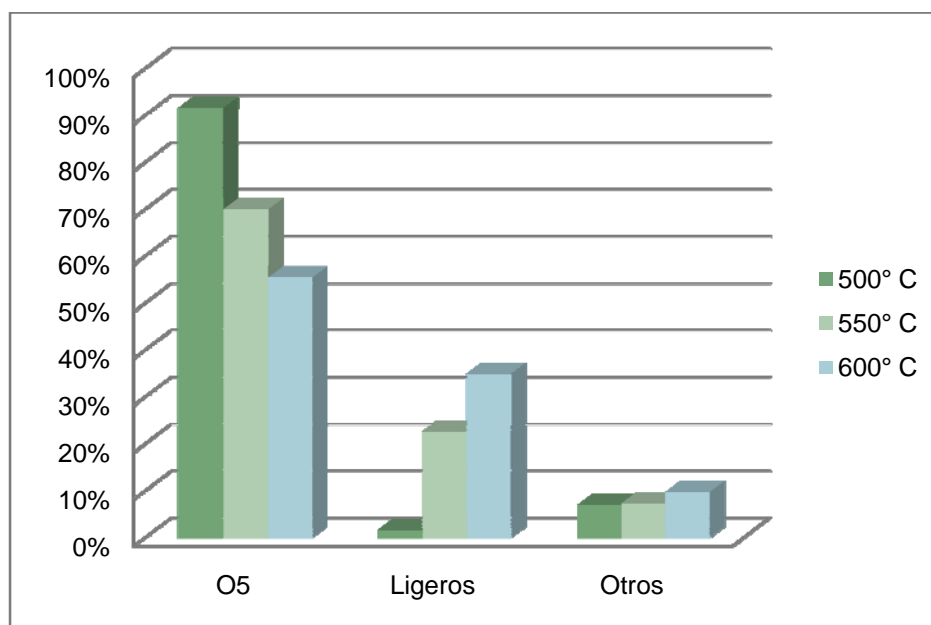


Figura 4.2.1.3 Composición en % mol de la mezcla de productos obtenida a diferentes temperaturas, con el catalizador 3CrCNF.

En el Capítulo 2 se mostró un estudio termodinámico realizado para conocer las limitaciones de tipo termodinámico de la reacción de deshidrogenación de pentanos. En este estudio como se mencionó, solo se consideraron las reacciones de deshidrogenación del n-pentano y del isopentano, así como las isomerizaciones de reactivos y productos.

A continuación se comparan las conversiones de P5's obtenidas experimentalmente con las conversiones de equilibrio calculadas, así como su comportamiento con respecto al tiempo de reacción.

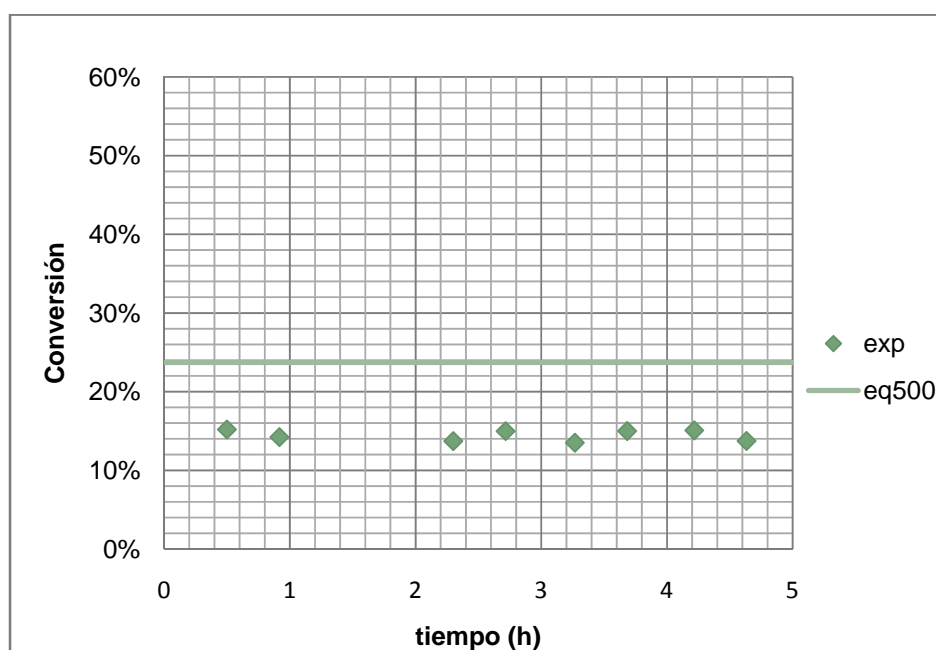


Figura 4.2.1.4 Conversión vs tiempo a 500 °C, experimental (catalizador 3CrCNF) y de equilibrio.

A una temperatura de 500 °C se observó que la conversión se mantuvo constante desde el inicio de la reacción hasta las 5 h que duró la prueba, manteniéndose cercana a la conversión de equilibrio.

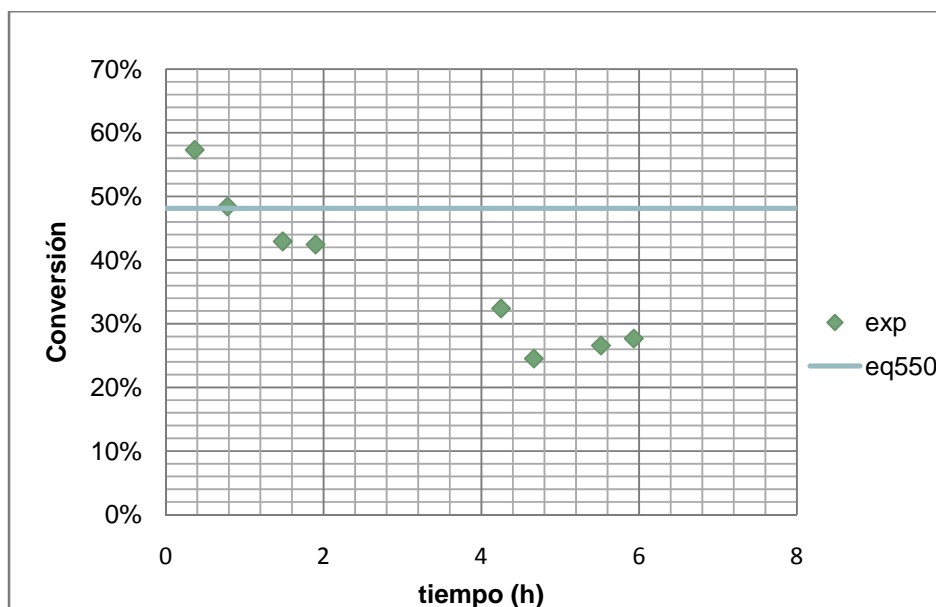


Figura 4.2.1.5 Conversión vs tiempo a 550 °C, experimental (catalizador 3CrCNF) y de equilibrio.

Por otro lado, a 550 °C la conversión al inicio se encuentra arriba de la conversión de equilibrio debido a la alta producción de ligeros, pero disminuye y se estabiliza a las 4 h de reacción.

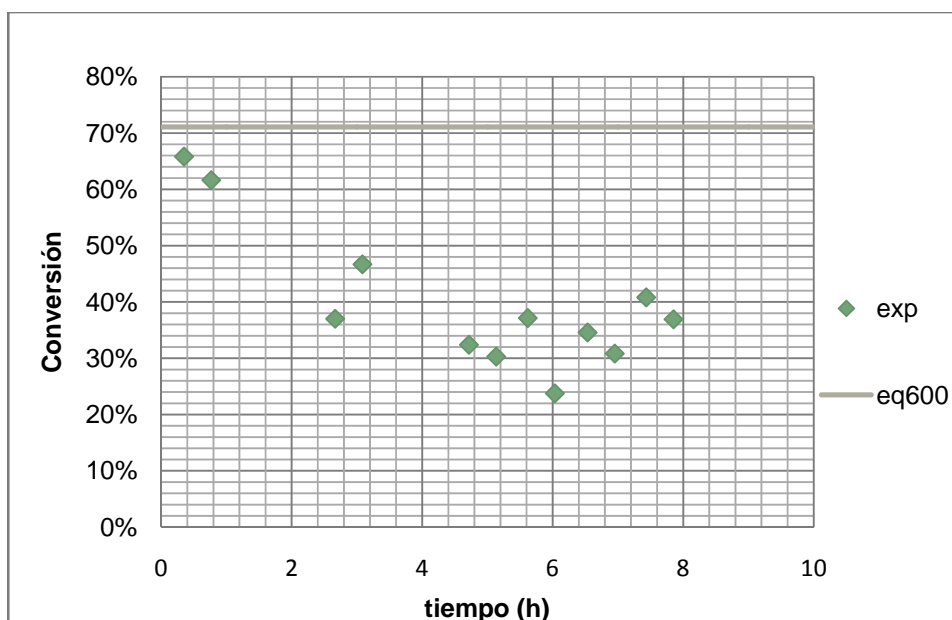


Figura 4.2.1.6 Conversión vs tiempo a 600 °C, experimental (catalizador 3CrCNF) y de equilibrio.

A una temperatura de 600 °C, la conversión con la que inicia está cercana a la conversión de equilibrio, pero baja rápidamente alejándose de la conversión de equilibrio, debido a que éste se desplaza hacia la producción de ligeros.

4.2.2 Efecto de la relación de alimentación H₂/HC

Una de las funciones de la alimentación de hidrógeno fue el arrastre de la corriente líquida de pentanos para su alimentación al reactor. Sin embargo, principalmente con la alimentación de hidrógeno se buscaba evitar la formación de depósitos de coque, y poder así disminuir la desactivación del catalizador. No obstante, siendo el hidrógeno uno de los productos de la reacción de deshidrogenación, al alimentarlo el equilibrio se puede desplazar hacia el lado contrario disminuyendo la conversión, como se pudo observar en el estudio termodinámico realizado. En base a esto, se realizaron distintas pruebas catalíticas para poder observar el efecto neto de la alimentación de hidrógeno en el sistema.

Se realizaron pruebas catalíticas a dos relaciones de alimentación H₂/HC, 0.2 y 2 aproximadamente. A una temperatura de 500 °C, se observaron los siguientes resultados.

Tabla 4.2.2.1 Comportamiento catalítico a diferentes H₂/HC, a 500 °C.

T = 500 °C		P = 1 atm								
H ₂ /HC	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O ₅ / min gcat)	Rendimiento (mol O ₅ / mol P ₅ ´s)	% mol mezcla de productos		
			O ₅ tot	Ligeros	Otros			O ₅	Ligeros	Otros
0.2	3-6.87	15.95	72.90	13.39	5.75	1.81E-05	11.63%	79.20	14.55	6.25
2.3	2-4.63	15.22	81.19	1.43	6.13	2.13E-05	12.35%	91.48	1.61	6.91

A una temperatura de 500 °C se observó que la conversión fue mayor con una relación de H₂/HC = 0.2, pero se obtuvo una menor selectividad hacia olefinas. La

diferencia más importante observada fue que la selectividad hacia productos ligeros disminuye considerablemente (en un 90%) al aumentar el flujo de hidrógeno en la alimentación. En ambos casos se observó la poca desactivación del catalizador hasta las 5 h de reacción. Sin embargo, cabe mencionar que en el caso en el que se utilizó la relación de alimentación de $H_2/HC = 2.3$, a diferencia de la mayoría de los casos, no se observó un cambio drástico durante las 2 primeras horas de reacción, desde el inicio la conversión fue prácticamente constante.

A una temperatura de 550 °C se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 4.2.2.2 Comportamiento catalítico a diferentes H_2/HC , a 550 °C.

T = 550 °C		P = 1 atm								
H_2/HC	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad			Producción (mol O5 / min gcat)	Rendimiento (mol O5 / mol P5´s)	% mol mezcla de productos		
			O5 tot	Ligeros	Otros			O5	Ligeros	Otros
0.2	3.72-4.13	25.77	68.10	22.44	6.96	2.60E-05	17.15%	69.64	23.26	7.10
2.3	4.67-5.93	26.27	65.12	21.02	6.86	3.31E-05	17.06%	70.00	22.63	7.37

A diferencia del caso anterior, a una temperatura de 550 °C no se observaron diferencias significativas en cuanto a conversión y selectividad hacia olefinas, y la selectividad hacia productos ligeros no se vio disminuida en forma considerable como a 500 °C. Es decir, sólo a 500 °C se aprecia un efecto benéfico al aumentar la relación H_2/HC .

4.2.3 Efecto del tiempo de residencia

El tiempo de residencia se varió cambiando la carga de catalizador. Se hicieron pruebas catalíticas utilizando 2, 4 y 6 g de catalizador 3CrCNF a una temperatura de 500 °C y una relación de alimentación $H_2/HC = 2.3$. El tiempo de residencia para una carga de catalizador de 2 g es de 0.16 min, y al aumentar al doble la cantidad de catalizador, éste aumenta 1.7 veces (0.27 min). Al aumentar a 6 g la carga de

catalizador, el tiempo de residencia aumenta 3.3 veces, con respecto a la carga de catalizador de 2 g.

A continuación se presentan los resultados obtenidos entre las 2 y 4 h de reacción.

Tabla 4.2.3.1 Conversión y selectividad a diferentes tiempos de residencia.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 2.3								
Carga de catalizador (g)	TOS (h)	WHSV (min ⁻¹)	W / F (min)	W / F (s)	% Conv. Global	% Selectividad		
						O5 tot	Ligeros	Otros
2	4.63	6.32	0.16	9.49	15.22	81.19	1.43	6.13
4	3.70	3.73	0.27	16.07	31.80	60.21	9.51	4.90
6	3.73	1.89	0.53	31.68	44.76	49.11	28.66	2.96

Tabla 4.2.3.2 Producción de O5 y rendimiento a diferentes tiempos de residencia.

T = 500 °C P = 1 atm H ₂ /HC = 2.3							
Carga de catalizador (g)	W / F (min)	Producción (mol O5 / min gcat)	Producción (mol O5 / min)	Rendimiento (mol O5 / mol P5 ´s)	% mol mezcla de productos		
					O5	Ligeros	Otros
2	0.16	2.13E-05	4.31E-05	12.35%	91.48	1.61	6.91
4	0.27	1.35E-05	5.49E-05	19.14%	80.69	12.74	6.56
6	0.53	1.02E-05	6.15E-05	21.98%	60.83	35.50	3.67

Se observa que al aumentar el tiempo de residencia, la conversión aumenta considerablemente; sin embargo, esto es debido a la formación de más compuestos ligeros, como se observa en el aumento de selectividad hacia productos ligeros y la disminución de selectividad hacia olefinas. Con un tiempo de residencia de 0.27 min la selectividad hacia ligeros aumenta 6.5 veces con respecto a un tiempo de residencia de 0.16 min, mientras que con un tiempo de residencia de 0.53 min la selectividad hacia ligeros es 20 veces mayor. No obstante, el rendimiento fue mayor con un tiempo de residencia mayor así como la producción de olefinas. El

rendimiento con un tiempo de residencia de 0.27 es de 19.14%, 55% mayor que con un tiempo de residencia de 0.16, mientras que con un tiempo de residencia de 0.53 el rendimiento es de 21.98%.

A mayores tiempos de residencia el reactivo permanece mayor tiempo en contacto con el catalizador, por lo que las olefinas formadas se siguen deshidrogenando dando lugar a diolefinas y triolefinas para posteriormente desintegrarse y produciendo compuestos ligeros.

En la Figura 4.2.3.1 se muestra una gráfica de la composición % mol de la corriente de salida contra el tiempo de residencia. En esta gráfica se observa que en un rango de 0.3 – 0.5 min el porcentaje en mol de olefinas aumenta ligeramente (21% a 24%) mientras que el porcentaje de ligeros se incrementa de un 3% a un 14% mol. A partir de un tiempo de residencia de 0.4 min se observa un menor incremento en el porcentaje de olefinas, mientras que el porcentaje de ligeros sigue aumentando, por lo que se recomienda trabajar en un rango de 0.3 – 0.4 min aproximadamente para evitar una mayor formación de ligeros.

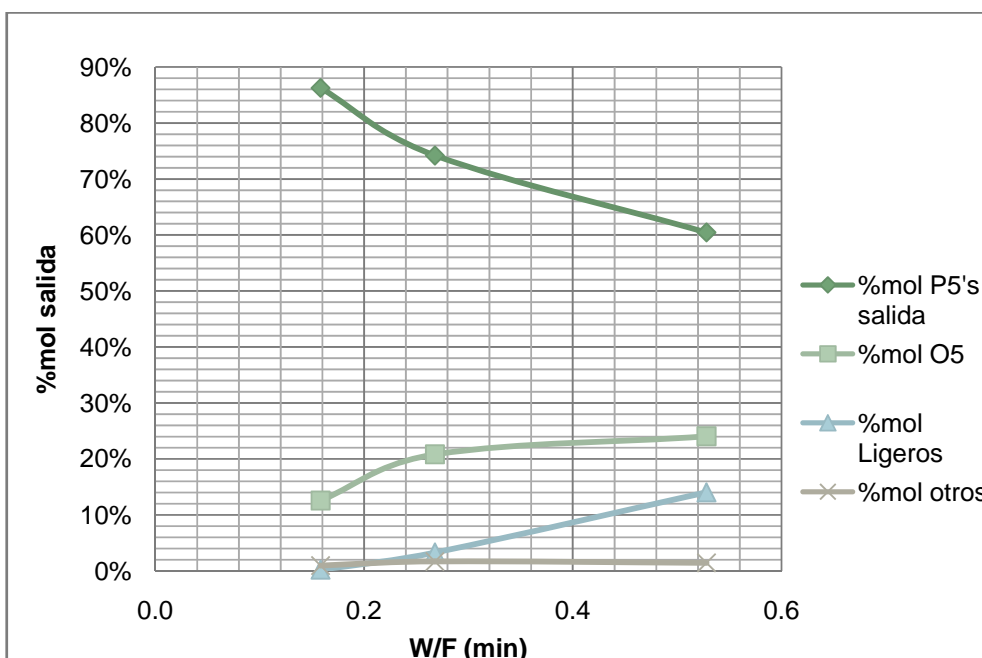


Figura 4.2.3.1 Composición de la corriente de salida vs W/F.

En las Figuras 4.2.3.2 y 4.2.3.3 se observa que el rendimiento y la producción de olefinas también aumentan con el tiempo de residencia, observándose un menor incremento a partir de los 0.4 min.

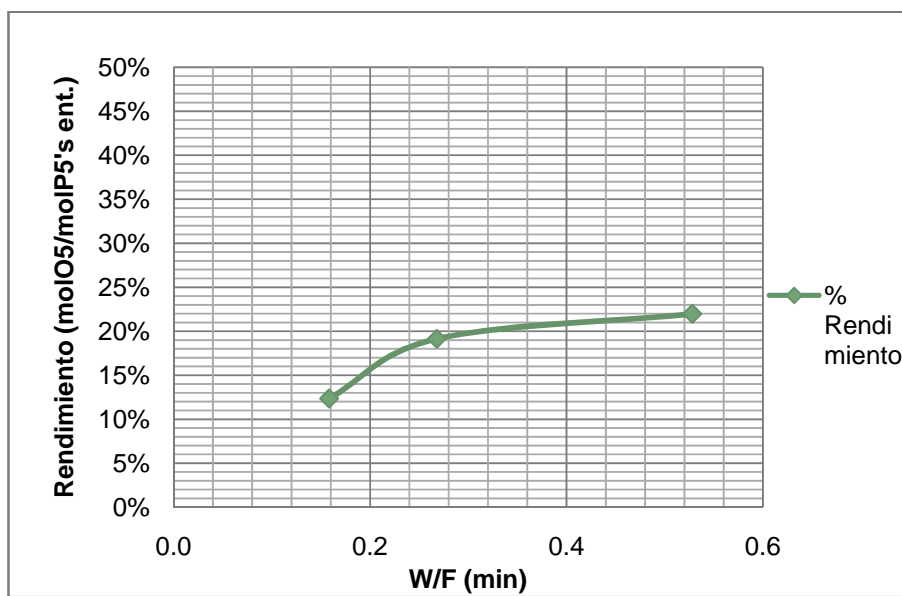


Figura 4.2.3.2 Rendimiento vs W/F.

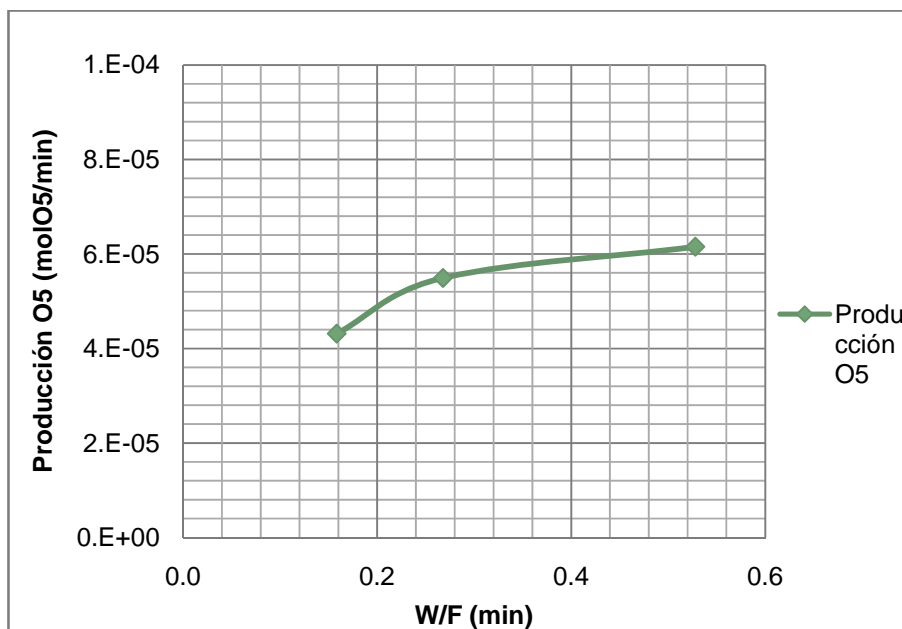


Figura 4.2.3.3 Producción de olefinas vs W/F.

4.3 Resultados de caracterización de los catalizadores

Los catalizadores preparados se caracterizaron utilizando las técnicas de fisisorción de N₂ y quimisorción selectiva de NH₃ y H₂. Estas técnicas nos permiten conocer propiedades de los catalizadores, tales como área superficial específica, volumen total de poros y diámetro promedio de poro, así como la acidez y dispersión del cromo. A continuación (Tabla 4.3.1) se muestra un resumen de los resultados obtenidos en estas pruebas.

Tabla 4.3.1 Resultados de pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores preparados.

Nombre del catalizador	Soporte	Precursor de cromo	% Cr Absorción Atómica	Área (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Acidez (μmol/g)	% Dispersión de Cr
-	Alúmina	-	-	390	0.19			-
-	Carbón	-	-	707	0.77	43.50	10.21	-
3CrAKF	alúmina	K ₂ CrO ₄	0.33				90.31	
3CrCNF	carbón	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0.34	611	0.74	48.63	34.69	19.03
7CrCNF	carbón	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	0.67	563	0.70	49.60		17.97
13CrCNF	carbón	Cr(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	1.26	556	0.66	47.78		5.74
3CrCSF	carbón	Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.62					
3CrCKFb	carbón	K ₂ CrO ₄	0.48	629	0.71	45.33	22.85	19.11
3CrCKGb				445	0.55	49.61		8.91
3CrCKFI	carbón	K ₂ CrO ₄ , impreg. incip.	1.70	464	0.56	48.26		3.48
3CrCKGI								3.51

El catalizador 3CrCKFb se caracterizó antes y después de terminada la prueba catalítica (el catalizador gastado se identifica como 3CrCKGb). Con este catalizador se realizó una prueba a 500 °C y H₂/HC = 0.2, durante 50 h.

En las pruebas de caracterización realizadas a este catalizador se observa que después de 50 h de reacción el área superficial específica del catalizador disminuye en un 30%, así como el volumen total de poros, como se puede observar también en la Figura 4.3.1, donde se nota una disminución uniforme de todos los tamaños de

poros. La dispersión del cromo sobre el catalizador también se vio disminuida, lo que se puede explicar debido a que después de varias horas de corrida y a altas temperaturas los cristales de cromo se sinterizan, provocando una menor distribución del cromo sobre la superficie del catalizador.

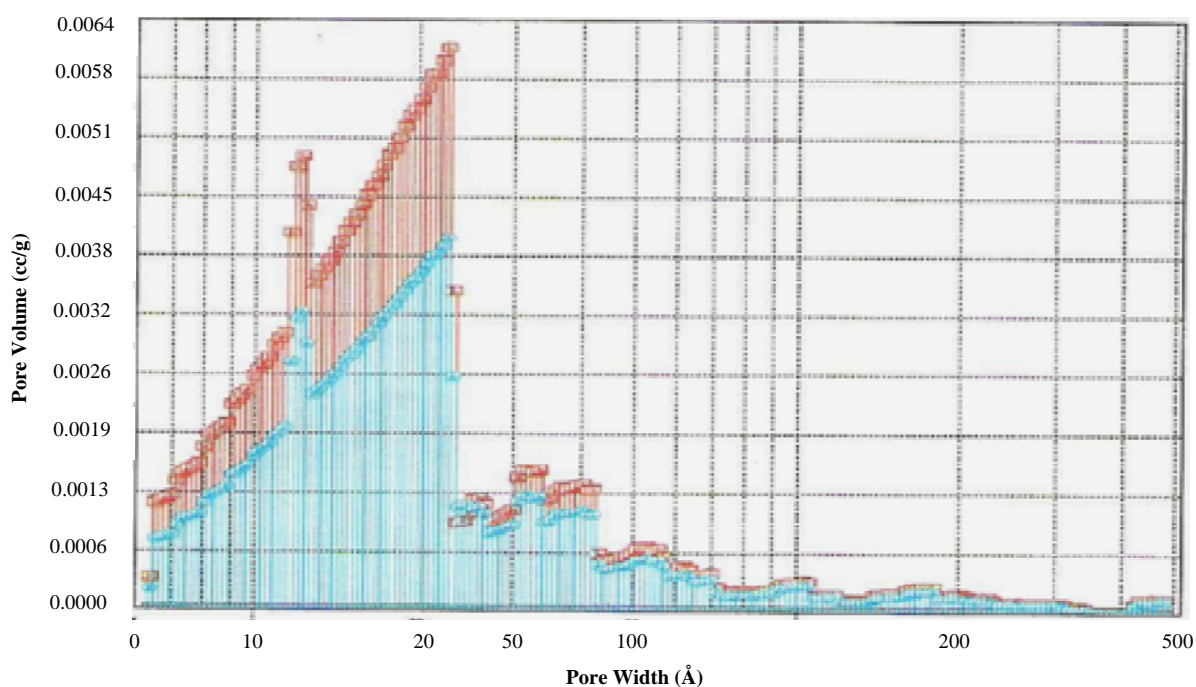


Figura 4.3.1 Gráfica de distribución del tamaño de poro del catalizador 3CrCKFb, fresco (rojo) y gastado, 3CrCKGb (azul).

En la Figura 4.3.1 se muestra la distribución del tamaño de poro del catalizador 3CrCKFb, fresco y gastado (3CrCKGb), donde se observa que después de 50 h de reacción hay una disminución generalizada de la cantidad de poros.

Durante la reacción llevada a cabo utilizando este catalizador se observó que la actividad catalítica comienza alta pero después va disminuyendo con el tiempo, estabilizándose a las 20 h aproximadamente (ver Figura 4.1). Esto se debe a que se empieza a formar carbón depositándose en los poros de los sitios activos del catalizador, lo que provoca una disminución del área del catalizador como se observó en las pruebas de caracterización del catalizador 3CrCKFb.

4.4 Comparación con catalizador comercial Pt/Al₂O₃

Por último se hace una comparación del catalizador 0.3% Cr/Carbón preparado, con un catalizador comercial de 1% Pt/Al₂O₃, reportado en [27].

Tabla 4.4.1 Actividad de catalizadores Cr/Carbón y Pt/Al₂O₃.

T = 550 °C		P = 1 atm		H ₂ /HC = 2.3	
Catalizador	TOS (h)	% Conv. Global	% Selectividad		
			O5 tot	Ligeros	Otros
3CrCNF	4.67 - 5.93	26.27	65.12	21.02	6.86
Pt/Al ₂ O ₃	4.57	29.27	51.94	38.39	5.37

Se puede observar que con el catalizador comercial de Pt/Al₂O₃ se obtiene mayor conversión, pero la selectividad hacia olefinas es menor que con el catalizador 0.3% Cr/Carbón. La selectividad hacia olefinas con el catalizador de Pt/Al₂O₃ fue de 51.94%, mientras que con el catalizador de Cr/Carbón fue de 65.12%, 25% mayor. Asimismo, el catalizador comercial de Pt/Al₂O₃ mostró una selectividad hacia ligeros 83% mayor (38.39%) que la obtenida con el catalizador preparado de Cr/Carbón, que fue de 21.02%. En la Figura 4.4.1 muestra de manera gráfica estas diferencias.

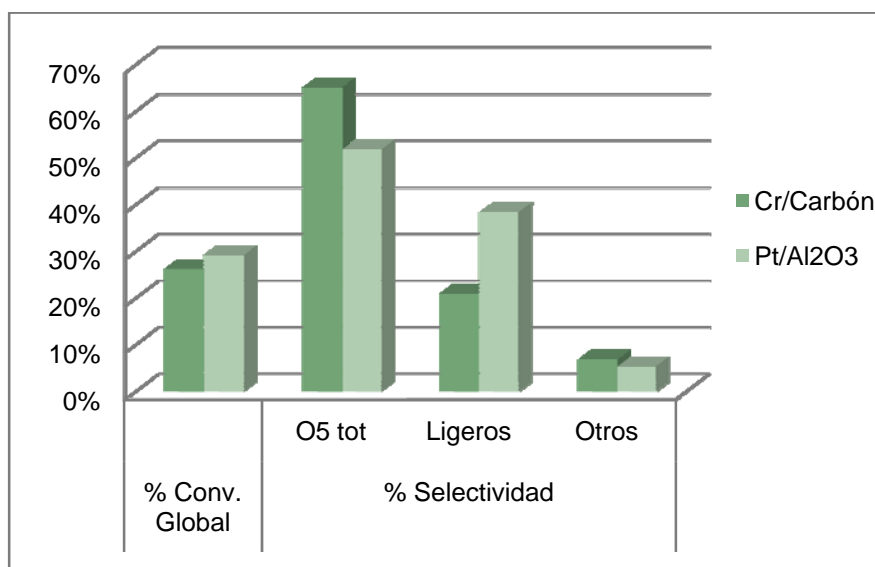


Figura 4.4.1 Conversión y selectividad de los catalizadores Cr/Carbón y Pt/Al₂O₃.

4.5 Discusión

En la preparación de los catalizadores se probaron dos soportes, la alúmina y el carbón. La alúmina es el soporte utilizado en la industria para la deshidrogenación de propano e isobutano. Las alúminas activadas (γ y η - Al_2O_3) tienen una superficie específica de 100–350 m^2/g y un volumen de poro de 0.2–0.3 mL/g aproximadamente, y en general muestran una fuerte acidez superficial.

El carbón activado es un material relativamente barato, que por su alta área superficial (500–1500 m^2/g), su composición superficial única y su estabilidad en distintos medios ha sido de gran interés en el campo de la catálisis. Las características adsorbentes de este material y su elevada área específica permiten obtener sólidos catalíticos en los que la dispersión de especies activas es grande y homogénea.

En este estudio se propone el uso del carbón como soporte de los catalizadores para la deshidrogenación de pentanos, debido a que estos catalizadores poseen menor acidez que los soportados en alúmina (Acidez 3CrCKFb = 22.85 $\mu\text{mol}/\text{g}$, Acidez 3CrAKF = 90.31 $\mu\text{mol}/\text{g}$). Los sitios ácidos de un catalizador promueven la desintegración; esto, aunado a las altas temperaturas de reacción, provocan la formación de ligeros, por lo que es deseable contar con catalizadores que posean baja acidez, para obtener mayor selectividad hacia olefinas. Al comparar los catalizadores con diferente soporte se observó que con el catalizador 3CrAKF se obtuvo una selectividad hacia ligeros 60% mayor que con el catalizador 3CrCKFb.

Para la preparación de los catalizadores se utilizó el método de impregnación del soporte con una solución que contiene una sustancia precursora de cromo. Existen varios tipos de impregnación, entre los que se encuentran la impregnación incipiente húmeda y la impregnación en exceso. Mediante estos dos métodos se prepararon catalizadores y se observó que con el catalizador preparado mediante impregnación en exceso (3CrCKFb) se obtuvo mayor producción de olefinas que con el catalizador preparado mediante impregnación incipiente (3CrCKFI). Esto se debió a que si bien el catalizador 3CrCKFI contiene una mayor cantidad de cromo que el 3CrCKFb, con el

método de impregnación incipiente se obtiene una menor dispersión del cromo sobre el carbón (Dispersión 3CrCKFI = 3.483%).

Se utilizaron tres diferentes sustancias precursoras para la preparación del catalizador: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, K_2CrO_4 y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Se observó que con el catalizador preparado con $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3CrCNF), la selectividad hacia productos ligeros era mayor que con el catalizador preparado con K_2CrO_4 (3CrCKFb). Asimismo, la producción de olefinas fue mayor con el catalizador 3CrCKFb. Esto se debió a que las soluciones de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ son más ácidas que las de K_2CrO_4 , obteniendo catalizadores más ácidos (Acidez 3CrCNF = 34.69 $\mu\text{mol/g}$, Acidez 3CrCKFb = 22.85 $\mu\text{mol/g}$, Acidez 3CrCSF = 39.05 $\mu\text{mol/g}$).

En cuanto al contenido de cromo en el catalizador, se probaron catalizadores con un contenido de cromo de hasta el 1.26%. La concentración final de cromo en el catalizador depende de la concentración inicial de la solución con la cual se impregnará el soporte. Los catalizadores preparados a diferentes concentraciones se prepararon mediante impregnación en exceso. La tendencia general observada fue un ligero aumento en la conversión con catalizadores con mayor contenido de cromo. Debido a que no se apreciaron diferencias significativas, en los estudios posteriores de condiciones de operación se utilizaron catalizadores con el menor contenido de cromo (0.3 – 0.5% Cr).

En cuanto a las condiciones de operación, la temperatura es una de las principales variables de operación en la deshidrogenación de alcanos. La deshidrogenación de alcanos es termodinámicamente no favorable a temperaturas moderadas, por lo que se necesitan temperaturas superiores a 500 °C para alcanzar conversiones aceptables.

No obstante, a altas temperaturas también ocurre la desintegración, por lo que se propone trabajar a una temperatura de 550 °C para tener una mayor producción de olefinas y no tener una alta selectividad hacia ligeros y otros productos.

En cuanto a la relación H_2/HC , se observó un efecto benéfico al aumentar esta relación, pero solo a una temperatura de 500 °C, disminuyendo la selectividad hacia compuestos ligeros. De acuerdo al estudio termodinámico, al alimentar una mayor cantidad de H_2 la conversión disminuye, debido a que es un producto de la deshidrogenación, desplazando el equilibrio; sin embargo, en algunos casos se encontró que al alimentar una mayor cantidad de H_2 la selectividad hacia productos ligeros disminuía. Esto se observó a una temperatura de 500 °C; no obstante, a 550 °C no se encontraron grandes diferencias.

El tiempo de contacto es una variable que se debe considerar debido a que si éste es muy grande los productos (las olefinas), además de los reactivos, también se empiezan a desintegrar. Esto se observó al variar la carga de catalizador. La conversión aumenta, pero también la selectividad hacia productos ligeros.

Por último, se observó que el catalizador se desactiva rápidamente, debido al depósito de carbón durante la reacción en la superficie del catalizador, lo cual disminuye el área del catalizador como se observó en la caracterización del catalizador 3CrCKGb gastado. En estudios posteriores se sugiere considerar la posibilidad de la regeneración continua del catalizador a lo largo del proceso de reacción, para seguir obteniendo rendimientos significativos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

- ❖ Se preparó un catalizador (3CrCNF) cuya actividad de deshidrogenación es comparable con un catalizador comercial de 1% Pt/Al₂O₃, pero utilizando materiales relativamente baratos, como lo son el carbón y el cromo, obteniendo mejores resultados. Con un contenido de cromo del 0.3% en el catalizador preparado sobre carbón, se alcanzan conversiones similares a las obtenidas con el catalizador 1% Pt/Al₂O₃; sin embargo, el catalizador 0.3% Cr/Carbón muestra una selectividad hacia olefinas 25% mayor que el catalizador comercial. Por otro lado, debido a que el carbón posee escasas propiedades ácidas, la producción de ligeros se logra aminorar de manera importante. Con el catalizador de Cr/Carbón, se obtuvo una selectividad hacia ligeros 45% menor que con el catalizador de Pt/Al₂O₃.
- ❖ El carbón es un soporte adecuado para los catalizadores de cromo empleados en la deshidrogenación catalítica de pentanos, debido a su gran área superficial y a su baja acidez principalmente, además de tener un bajo costo. Mediante el uso del carbón como soporte se reduce la producción de ligeros, en comparación con la obtenida con catalizadores soportados en alúmina, cuya acidez es muy superior.
- ❖ El cromo se puede impregnar en el soporte utilizando un exceso de solución que contiene la sustancia precursora del cromo, mediante la llamada técnica impregnación en exceso, con la cual se logra una mejor distribución del cromo que al emplear la técnica impregnación incipiente, lo que nos permite obtener mejores resultados en cuanto a la producción de olefinas. La cantidad de cromo final presente en el catalizador dependerá de la concentración de la solución con la cual se impregna. Se necesitan soluciones de más de 178 mg

Cr/L por gramo de carbón para obtener catalizadores con un contenido mayor al 1.3% de cromo. No obstante, con catalizadores desde un contenido del 0.3% de cromo, se observa su actividad para deshidrogenar. En este intervalo de concentraciones se observa una ligera tendencia de aumento de actividad con una mayor concentración de cromo en el catalizador.

- ❖ La solución con la cual se impregna el soporte se puede preparar con varias sustancias precursoras de cromo; sin embargo, se observó que la sustancia más adecuada es el K_2CrO_4 debido a que forma soluciones básicas, lo que impide que el catalizador se vuelva ácido y eleve la selectividad hacia productos ligeros.
- ❖ La caracterización de los catalizadores nos permitió relacionar sus propiedades, tales como acidez, dispersión de cromo y área superficial, con la actividad mostrada. De esta manera, con los resultados obtenidos podemos explicar aspectos del comportamiento catalítico observado (como la producción de ligeros), permitiéndonos identificar variables que puedan ser modificadas en la preparación del catalizador, para obtener un catalizador capaz de brindar una alta conversión y selectividad.
- ❖ La reacción de deshidrogenación es endotérmica, obteniéndose mayores conversiones a mayores temperaturas (como también se observó en el estudio termodinámico); sin embargo, a altas temperaturas también se produce la desintegración, por lo que se recomienda trabajar a una temperatura de 550 °C para no elevar tanto la selectividad hacia productos ligeros y obtener una conversión aceptable.
- ❖ El estudio termodinámico también nos indica que al alimentar una mayor cantidad de hidrógeno al reactor la conversión disminuye debido a que éste es un producto de la reacción; sin embargo, se observaron ciertos beneficios a una temperatura de 500 °C: la selectividad hacia productos ligeros disminuye y se observa una menor desactivación del catalizador. No obstante, estos

efectos no fueron muy marcados a una temperatura de 550 °C, por lo que se puede sugerir utilizar una relación de $H_2/HC = 0.2$ para esta temperatura.

- ❖ En cuanto al tiempo de residencia, se observa de acuerdo a los resultados obtenidos, que éste debe encontrarse en un intervalo de 0.3 – 0.4 min aproximadamente, para evitar que al estar mayor tiempo en contacto la mezcla de reactivos y productos con el catalizador, las olefinas se sigan deshidrogenando a diolefinas y triolefinas y se forme finalmente el carbón, y se eleve la formación de ligeros. Por lo tanto se recomienda utilizar una cama delgada de catalizador, que puede ser de una gran área superficial, lo que requeriría un mayor flujo distribuido de alimentación, por lo que en estudios posteriores se propone realizar experimentos a mayor escala, utilizando un reactor de mayor tamaño.
- ❖ Una desventaja observada en los catalizadores fue su rápida desactivación, provocada por el carbón depositado debido a las reacciones de desintegración. Es necesario realizar más estudios acerca de este fenómeno y verificar hasta qué punto se puede disminuir la carbonización utilizando el hidrógeno como medio para evitarla. Otra propuesta es someter el catalizador a regeneraciones continuas durante el periodo de reacción.
- ❖ Existe una limitación de tipo termodinámico en la reacción de deshidrogenación, por lo que no se pueden alcanzar conversiones superiores a menos que se desplace de alguna manera el equilibrio. En investigaciones recientes reportadas en la literatura se ha propuesto el uso de CO_2 para que al reaccionar con el H_2 producido en la reacción, la reacción siga llevándose a cabo hacia la producción de olefinas.

Bibliografía

- Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M. "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química". McGraw-Hill, 6° ed., México 2003.
- Pines, Herman. "The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions". Academic Press, USA 1981.
- Hougen, O. "Chemical Process Principles". Wiley, USA 1954.
- Germain, J. E. "Conversión catalítica de hidrocarburos". Trillas, México 1980.
- Reid Robert C., Prausnitz John M., Sherwood Thomas K. "The Properties of Gases and Liquids". McGraw-Hill, 3° ed., USA 1977.
- Kirk-Othmer. "Enciclopedia de tecnología química". Hispano-Americana, México 1961.
- Devore G., Muñoz Mena E. "Química Orgánica". Cultural, 1° ed., México 1999.
- Drogue S. E. "Elementos de catálisis heterogénea". The General Secretariat of the Organization of American States, Washington, D. C. 1983.
- Blanco J., Linarte R. "Catálisis. Fundamentos y aplicaciones industriales". Trillas, México 1976.
- A. W. Ritchie, R. D. Hawthorn, A. C. Nixon. Dehydrogenation of hydrocarbons over a chromia-alumina catalyst in the absence of added hydrogen, IEC Prod. Res. and Dev., 4, 2, Junio 1965.
- F. E. Frey, H. J. Hepp. Thermal decomposition of simple paraffins. Ind. Eng. Chem., 25, 4 (1933).
- F. E. Frey, D. F. Smith. Thermal decomposition of ethane, ethylene, propane, and propylene. Ind. Eng. Chem., 20, 9 (1928).
- B. Grzybowska, J. Sloczynski, R. Grabowski, K. Wcislo, A. Kozłowska, J. Stoch, J. Zielinski. Chromium Oxide/Alumina Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Isobutane. Journal of Catalysis 178 (1998) 687-700.

- Sanna M. K. Airaksinen, A. Outi I. Krause. Effect of Catalyst Prereduction on the Dehydrogenation of Isobutane over Chromia/Alumina. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3862-3868.
- G. Neri, A. Pistone, S. De Rossi, E. Rombi, C. Milone, S. Galvagno. Ca-doped chromium oxide catalysts supported on alumina for the oxidative dehydrogenation of isobutene. *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 75-86.
- R. L. Puurunen, S. M. K. Airaksinen, A. O. I. Krause. Chromium (III) supported on aluminum-nitride-surfaced alumina: characteristics and dehydrogenation activity, *Journal of Catalysis* 213 (2003) 281-290.
- E. Rombi, M. G. Cutrufello, V. Solinas, S. De Rossi, G. Ferraris, A. Pistone. Effects of potassium addition on the acidity and reducibility of chromia/alumina dehydrogenation catalysts. *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 255-266.
- M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. V. Vora, T. Imai, P. R. Pujadó. Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins. *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 397-419.
- B. M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt. Alkane dehydrogenation over supported chromium oxide catalysts. *Catalysis Today* 51 (1999) 223-232.
- A. B. Gaspar, J. L. F. Brito, L. C. Dieguez. Characterization of chromium species in catalysts for dehydrogenation and polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203 (2003) 251-266.
- Charles P. Poole Jr., W. L. Kehl, D. S. MacIver. Physical properties of coprecipitated chromia-alumina catalysts. *Journal of Catalysis* 1 (1962) 407-415.
- A. Hakuli, A. Kytökivi, A. O. I. Krause. Dehydrogenation of i-butane on $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts prepared by ALE and impregnation techniques. *Applied Catalysis A: General* 190 (2000) 219-232.
- A. B. Gaspar, L. C. Dieguez. Distribution of chromium species in catalysts supported on $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ and performance in dehydrogenation. *Journal of Catalysis* 220 (2003) 309-316.
- F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv. Colloid Interface Sci.* 76-77 (1998) 271-294.
- Poole Jr. Charles P., Mac Iver D. S. *The Physical-Chemical Properties of Chromia-Alumina Catalysts.*

- Jian Fei Ding, Zhang Feng Quin, Xue Kuan Li, Guo Fu Wang, Jian Guo Wang. Coupling dehydrogenation of isobutane in the presence of carbon dioxide over chromium oxide supported on active carbon. *Chinese Chemical Letters* 19 (2008) 1059-1062.
- López Montiel, C. "Deshidrogenación de pentanos catalizada por platino". Tesis de Maestría en Ingeniería, Ingeniería Química – Ingeniería de Procesos. Facultad de Química, UNAM, 2008.
- R. M. Schneider, C. F. Cavalin, M. A. S. D. Barros, C. R. G. Tavares. Adsorption of chromium ions in activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 132 (2007) 355-362.
- Sergio De Rossi, Maria Pia Casaletto, Giovanni Ferraris, Alessandro Cimino, Giuliano Minelli. Chromia/zirconia catalysts with Cr content exceeding the monolayer. A comparison with chromia/alumina and chromia/silica for isobutane dehydrogenation. *Applied Catalysis A: General* 167 (1998) 257-270.
- S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaeed. Selection of optimum chromium oxide-based catalysts for propane oxidehydrogenation. *Catalysis Today* 81 (2003) 507-516.
- F. Cavani, F. Trifirò. Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. *Catalysis Today* 34 (1997) 269-279.
- C. Perego, P. Villa. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* 34 (1997) 281-305.
- J. Haber, J. H. Block, B. Delmon. Manual of methods and procedures for catalyst characterization. IUPAC, *Pure and Applied Chemistry* 67 (1995) 1257-1306.
- Autosorb-1 Operating Manual Ver. 1.53.
- F. Cavani, M. Koutyrev, F. Trifirò, A. Bartolini, D. Ghisletti, R. Iezzi, A. Santucci, G. Del Piero. Chemical and physical characterization of alumina-supported chromia-based catalysts and their activity in dehydrogenation of isobutene. *Journal of Catalysis* 158 (1996) 236-250.
- D. L. Valladares. Characterization of active carbons: the influence of the method in the determination of the pore size distribution. *Carbon* 36, 10 (1998) 1491-1499.

- A. M. Youssef, Th. El-Nabarawy, S. E. Samra. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 235 (2004) 153-163.
- Piotr Kuśtrowski, Piotr Michorczyk, Lucjan Chmielarz, et al. TG study on real role of active carbon support in propane dehydrogenation with CO₂. *Thermochimica Acta* 471 (2008) 26-32.