



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



**CATALIZADORES DE NÍQUEL SOPORTADO
PARA LA REACCIÓN DE DIMERIZACIÓN DE AMILENOS**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ROGELIO GONZÁLEZ LUA

MÉXICO, D. F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

PRESIDENTE: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

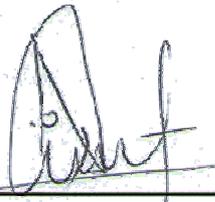
SECRETARIO: Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

1er. SUPLENTE: M. C. María Rafaela Gutiérrez Lara

2do. SUPLENTE: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Investigación en Procesos. Departamento de Ingeniería
Química. Conjunto E. L-223. Facultad de Química. UNAM**



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos

Asesor del tema



Rogelio González Lua

Sustentante

Agradecimientos

A mi mamá y papá, Lupita y Raúl, por su amor, cariño y apoyo.

A mis hermanas, Fabiola y Erandi, por creer siempre en mí.

A mis padrinos, Eudoxia y Memo, por su apoyo en los últimos años.

A mi abuelito Luciano, por compartir sus experiencias.

A todos mis tíos y tías por sus enseñanzas y consejos que siempre están presentes en mí.

A mis primos y sobrinos por aprender siempre algo de ellos.

A mis amigos por su sinceridad, consejos y acompañarme en todo momento.

Al Dr. Jorge Alcaraz por su asesoría para la elaboración de esta tesis, por su apoyo y consejos.

A los miembros del jurado por sus valiosas aportaciones a este trabajo.

A la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme formado como estudiante y como ser humano.

A mi familia,

A Dios.

Índice

	Pág.
Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Mecanismo de la reacción de dimerización de diisoamilenos	4
1.2 Aplicación industrial de isoamilenos	6
1.3 Catalizadores de γ -Alúmina sulfatada y níquel soportado en γ -Alúmina	10
1.4 Trabajos experimentales previos	13
Referencias	14
Capítulo 2. Actividades Experimentales	
2.1 Catalizadores	
2.1.1 Preparación de catalizadores con precursores de níquel	16
2.1.2 Pruebas de caracterización	18
2.2 Reactivos y productos	
2.2.1 Características de productos y reactivos	19
2.2.2 Curva de presión contra temperatura	19
2.3 Equipo experimental para el estudio de la actividad catalítica	
2.3.1 Descripción del equipo	20
2.3.2 Procedimiento experimental	22
2.3.3 Identificación y cuantificación de reactivos y productos	23
2.3.3.1 Método cromatográfico	23
2.3.3.2 Detección selectiva de masas (GC-MSD)	25
2.3.3.3 Inyección de olefinas patrón	26
2.3.3.4 Cuantificación de reactivos y productos	
2.3.3.4 – 1 Estándares de calibración	27
2.3.3.4 – 2 Análisis cuantitativo de datos	28
2.3.4 Variación de los parámetros de reacción	29
Referencias	29

Capítulo 3. Análisis de resultados experimentales

3.1 Pruebas de caracterización de sólidos	
3.1.1 Espectroscopía de rayos X de dispersión de electrones (EDS)	31
3.1.2 Fisisorción de gas nitrógeno	32
3.1.3 Difracción de polvos de rayos-X	34
3.1.4 Quimisorción de amoníaco (NTSA)	38
3.1.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃)	39
3.2 Estudio de la actividad catalítica	
3.2.1 Efecto de la humedad	43
3.2.2 Efecto del tipo de catalizador	44
3.2.3 Efecto de la temperatura de reacción	50
3.2.4 Efecto de la carga de catalizador	
3.2.4.1 Efecto de la dilución	53
3.2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador	56
Referencias	60

Capítulo 4. Cinética de reacción y simulación del proceso de dimerización

4.1 Cinética de la reacción	61
4.2 Simulación del proceso de dimerización	69
Referencias	71

Capítulo 5. Conclusiones 72**Capítulo 6. Anexos** 74

Introducción

La dimerización de olefinas ligeras (etileno, propileno e isobutileno) ha sido ampliamente estudiada en comparación con la de isoamileno, lo cual se refleja en la escasa información disponible en la literatura. Sin embargo, los estudios desarrollados en base al esquema de aprovechamiento de pentanos del que este proyecto forma parte, han permitido generar mayor conocimiento en este tema.

La dimerización de isoamileno forma parte de un esquema de aprovechamiento de pentano que se ha desarrollado a nivel laboratorio, cuyo pilar es la deshidrogenación catalítica de isómeros de pentanos para la producción de alquenos ramificados de cinco carbonos (isoamilenos).

La corriente de pentanos proviene principalmente de la desintegración catalítica fluidizada (FCC) que tiene poco aprovechamiento en la configuración actual de las refinерías. Con esta corriente se obtiene isopentano, el cual da lugar a la formación de compuestos que se utilizan para elevar el octanaje de gasolinas, sin embargo tiene poca relevancia económica. La deshidrogenación catalítica de esta corriente genera una mezcla isomérica de olefinas que puede ser transformada en dímeros, alcoholes, éteres y otros compuestos útiles. En la figura I¹ se representa el esquema de aprovechamiento de pentano.

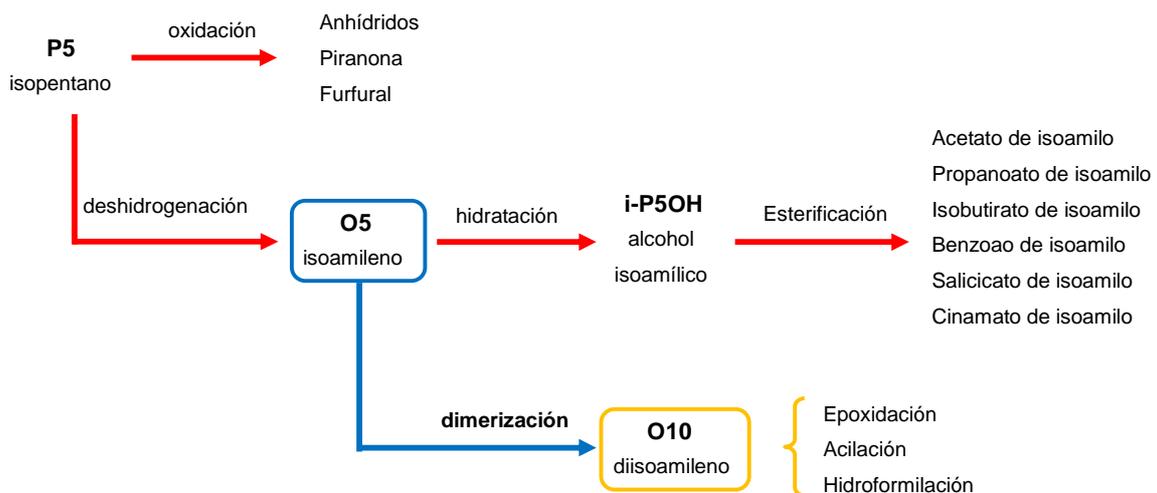


Figura I. Transformaciones químicas involucradas en el esquema global de aprovechamiento de isopentano

La dimerización de penteno es una alternativa que permite obtener derivados de muy alto valor comercial en el campo de la perfumería, cosmetología y saborizantes, ya que incrementan, modifican o matizan aromas y sabores en la elaboración de varios artículos. Los dímeros de isoamileno también se pueden utilizar como intermediarios en detergencia. La obtención de estos aditivos se logra a través de reacciones de epoxidación, acilación, hidroformilación, entre otras. La posibilidad de sintetizar los componentes fundamentales de estas formulaciones bajo estándares controlados es una opción sumamente atractiva a nivel industrial.

Hasta el momento, los desarrollos científicos que forman parte de la línea de investigación para el aprovechamiento de olefinas de cinco carbonos son: la evaluación catalítica de alúmina fluorada y de resina Amberlyst 15. En el presente trabajo se estudió la dimerización de isoamileno en fase líquida utilizando catalizadores de níquel soportado en γ -alúmina, se comparó el desempeño de nitrato de níquel y sulfato de níquel como precursores de metal y se encontró que el segundo fue el que presentó mayor actividad catalítica. Se realizaron pruebas de caracterización que permitieron conocer sus características las cuales se correlacionaron con los resultados de actividad catalítica. Se exploraron los efectos de las diferentes condiciones experimentales de la reacción (humedad del catalizador, tipo de catalizador, temperatura de reacción, carga de catalizador). Finalmente se propuso un esquema cinético de la reacción y también una planta piloto para la dimerización de isoamileno.

Objetivos

Objetivo general

En el presente trabajo se estudia el desempeño del catalizador de níquel soportado en γ -alúmina para la reacción de dimerización de isoamileno en un reactor por lotes y en fase líquida, utilizando diferentes precursores de metal: nitrato de níquel y sulfato de níquel.

Objetivos particulares

- Desarrollar métodos de preparación de catalizadores a base de níquel soportado, útiles para la producción de olefinas de diez carbonos a partir de pentenos.
- Establecer las condiciones de operación del proceso catalítico de dimerización de una mezcla de isopentano, 2-metil-1-buteno y 2-metil-2-buteno en fase líquida y en un reactor discontinuo.
- Estudio del efecto de los parámetros de operación: composición de níquel, temperatura, carga de catalizador, concentración inicial de reactivo, sobre conversión, producción y selectividad.
- Correlacionar el resultado de actividad catalítica y pruebas de caracterización de catalizadores frescos y gastados, para contrastar indicadores de productividad de olefinas C₁₀.

CAPÍTULO 1

Antecedentes

1.1 Mecanismo de la reacción de dimerización de isoamilenos

Se conoce como dimerización a la unión de dos moléculas de alqueno para producir una molécula con el doble de número de carbonos e hidrógenos que el alqueno original, a la molécula producida se le llama dímero (*di*=dos, *mer*=parte). El isoamileno (C_5H_{10}) reacciona en un medio ácido, dimerización catiónica, para generar isómeros de alquenos de fórmula molecular $C_{10}H_{20}$.

El mecanismo de reacción consta de tres pasos.^{2,3} El primer paso consiste en la protonación del doble enlace del isoamileno 2-metil-2-buteno para formar el carbocatión. Si el protón se adiciona al carbono secundario, el producto sería diferente del que se formaría si el protón se adicionase al carbono terciario. Cuando el protón se adiciona al carbono secundario, se forma un carbocatión terciario. Cuando el protón se añade al átomo de carbono terciario, se forma un carbocatión secundario. El carbocatión terciario es más estable debido a que es el más sustituido, por lo que se favorece la primera reacción⁴ y se muestra en la Figura 1.1.

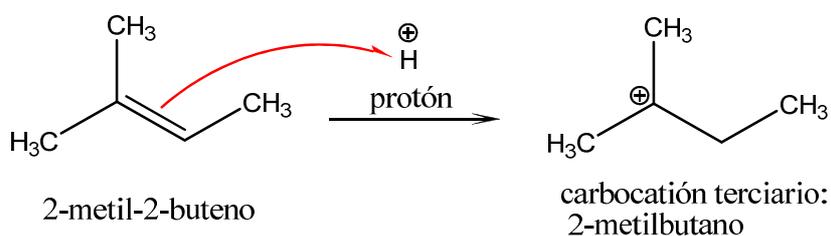


Figura 1.1 Primer paso del mecanismo de dimerización del 2-metil-2-buteno.

Posteriormente, el carbocatión reacciona para proveerse de electrones y completar el octeto del átomo de carbono cargado positivamente; el enlace carbono-carbono es una excelente fuente de electrones, y el carbocatión se dirige al doble enlace en su búsqueda

de electrones. Éste es el segundo paso, el cual consiste en la unión del carbocatión al 2-metil-2-buteno, se esquematiza en la Figura 1.2.

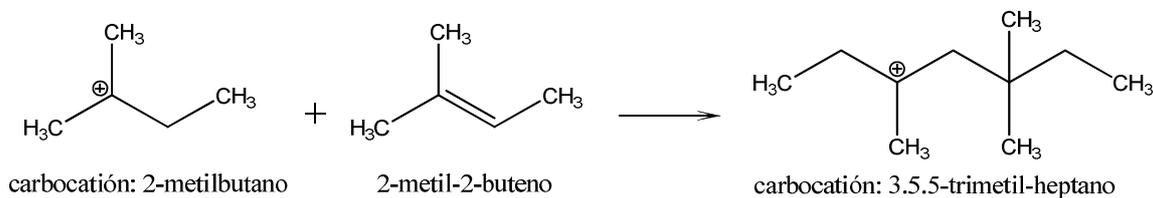


Figura 1.2 Segundo paso del mecanismo de dimerización del 2-metil-2-buteno.

El nuevo carbocatión reacciona para perder el ion hidrógeno o protón, este es el tercer paso del mecanismo. Debido a que el protón perdido puede ser de un carbono cargado positivamente o de un carbono de ambos lados, es posible la presencia de diferentes productos, como se ilustra en la figura 1.3.

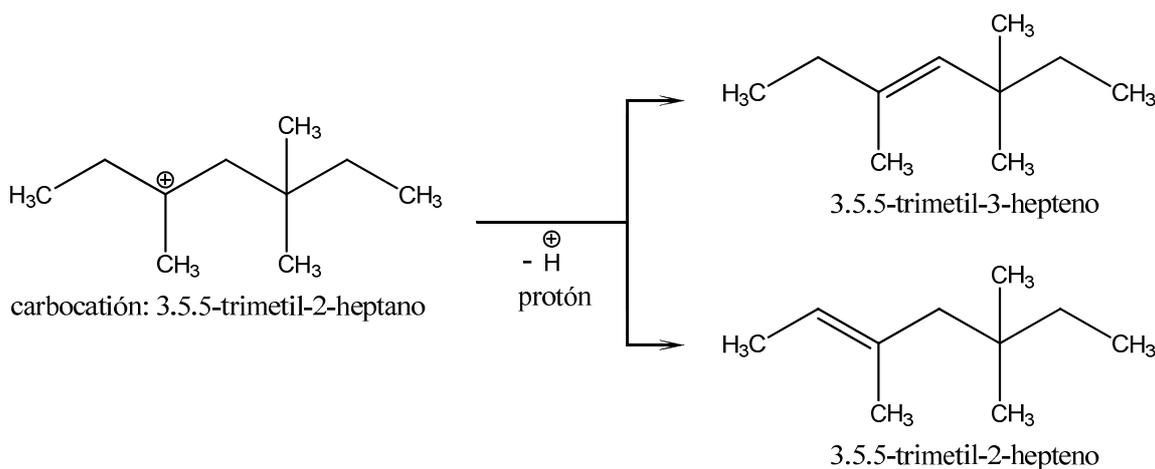


Figura 1.3 Tercer paso del mecanismo de dimerización del 2-metil-2-buteno.

Podría esperarse que el carbocatión 3,5,5-trimetil-2-hepteno reaccionase con otra molécula de β -isoamileno, en este caso se formaría un trímero a ciertas condiciones. Cuando moléculas de isoamileno continúan uniéndose al carbocatión, entonces la reacción recibe el nombre de oligomerización. También es posible que la olefina de diez carbonos se desintegrase en olefinas menores, como se ha reportado en diversos trabajos.^{1,3,14}

A través de experimentaciones realizadas en resinas ácidas de intercambio iónico en fase líquida para dimerizar 2-metil-2-buteno, se ha obtenido una mezcla isomérica de diisoamilenos que consiste principalmente en 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno, 2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno y 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno. Las estructuras propuestas por Cruz y sus colaboradores⁵ se muestran en la figura 1.4.

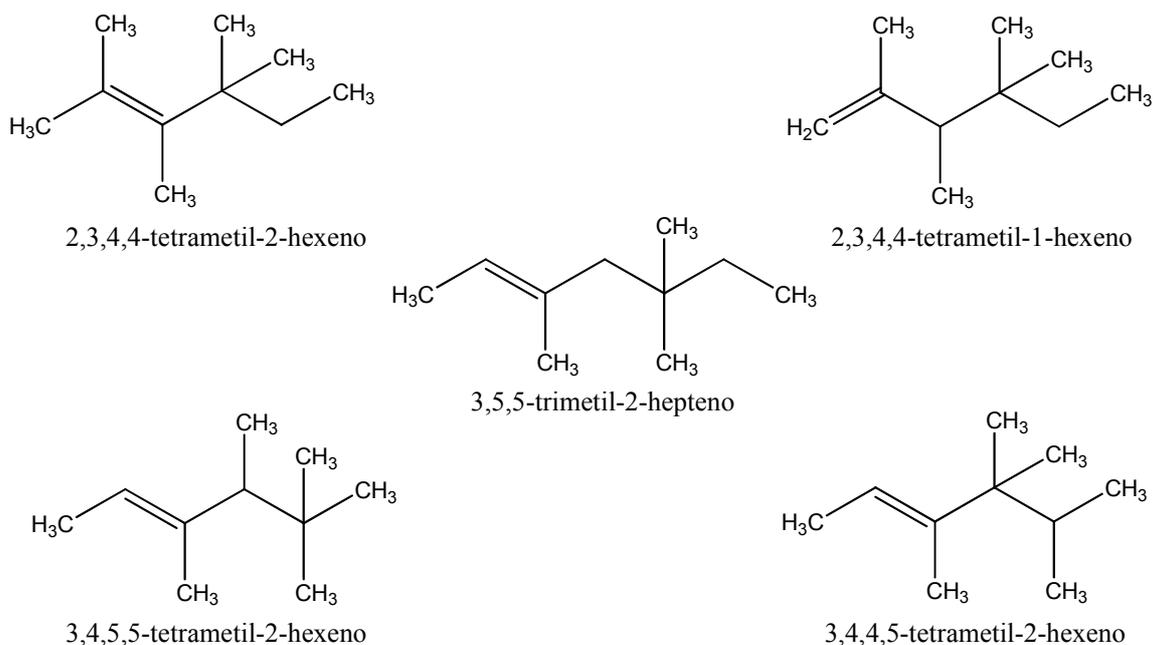


Figura 1.4 Estructuras propuestas de los diisoamilenos obtenidos.

1.2 Aplicación industrial de los diisoamilenos

Las mezclas de olefinas C_{10} tienen un amplio uso para incrementar o mejorar la composición del aroma de perfumes, colonias y artículos de perfumería⁶, y sabores de materiales comestibles.⁷

Muchos de los materiales naturales que se utilizan para fragancias y que contribuyen a los diferentes matices de las composiciones en los perfumes son de alto costo, la calidad es variable de un lote a otro y están sujetas a las variaciones de los productos naturales. Por estas razones se ha tratado de encontrar materiales sintéticos que replacen, mejoren y aumenten la fragancia obtenida de los aceites naturales. Desafortunadamente, no se han obtenido muchos materiales sintéticos que satisfagan con el olor requerido.^{6,8}

Así mismo, la búsqueda de composiciones de saborizantes para comida a través de la síntesis de cetonas con el fin de mejorar el sabor y/o aroma de comida, medicinas, pasta de dientes, gomas de mascar y tabaco para mascar^{6,7}. Los compuestos deben ser estables, no tóxicos y que se puedan mezclar con otros ingredientes para que tengan un sabor y aroma único en su género. Otra característica muy importante es que estos compuestos puedan ser sintetizados de una manera simple y económica. La necesidad de sabores seguros en el área de pasas y ron es muy conocido en el área de helados, tabaco para mascar y yogurt. En general, existe la necesidad del desarrollo de materiales no tóxicos que replacen a los materiales naturales de los que no haya tanta disposición, que tengan características de aroma dulce, floral, frutal, madera, entre otros.⁷

En la tabla 1.1 se presenta el esquema propuesto por Iruretagoyena³ de los diferentes procesos de reacción en los que puede intervenir el isoamileno y la aplicación de los productos.

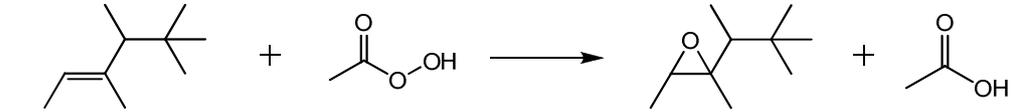
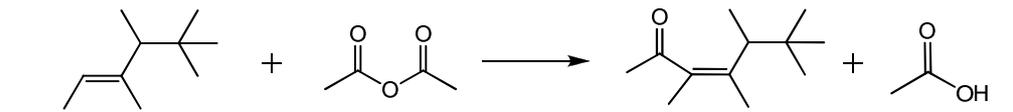
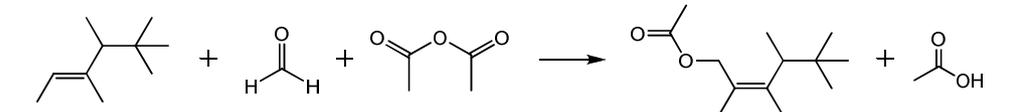
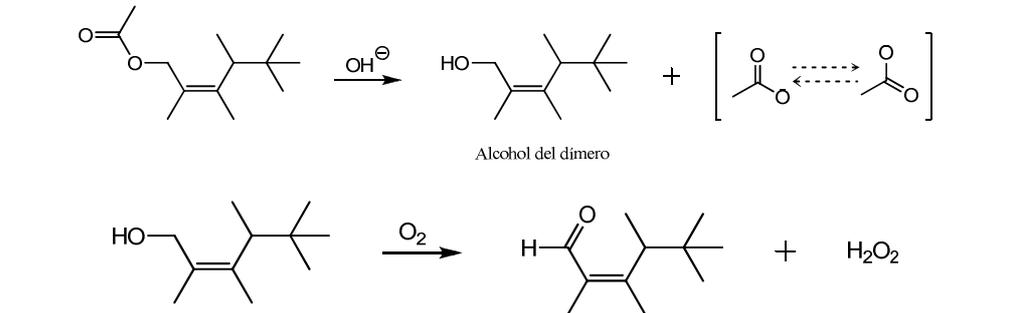
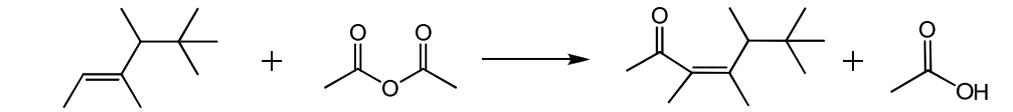
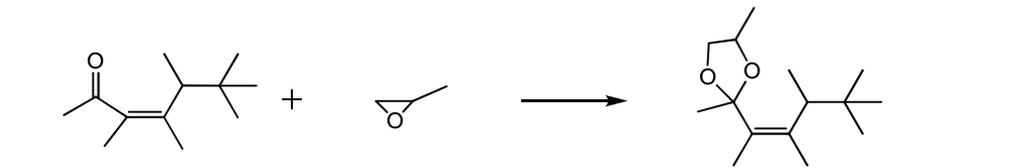
Tabla 1.1 Aplicaciones de los derivados de isoamileno de cada proceso

Proceso	Reactivo	Producto	Aplicación		
			Perfumería	Saborizantes	Otros
Epoxidación	Peroxi-ácido	Epóxido	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos	-	Dioles, hidroxieteres y aminas
Acilación	Haluro de acilo Anhídrido de ácido Anhídrido de ácido mixto	Cetona ramificada insaturada	Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [aroma: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal y ron]	Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes [sabor: madera, cítrico, floral, incienso, oriental, uva, pino, frutal, ron y especias]	-
Producción de aldehídos insaturados	Formaldehído	Aldehído insaturado	-	-	-

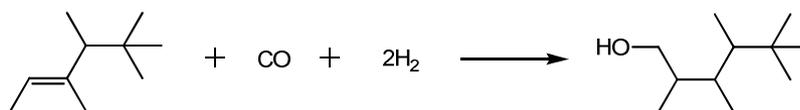
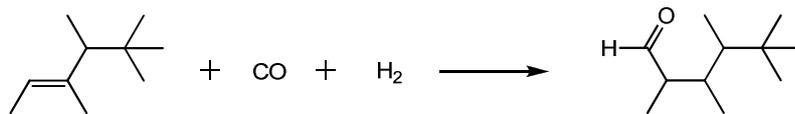
<p>Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolanos, ditiolanos, oxatiolano]</p>	<p>Óxido de alqueno alifático</p>	<p>Dioxolano Ditiolano Oxatiolano</p>	<p>Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cedro, ambar, medera, dulce y patchouli]</p>	<p>Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes [sabor: almendra, terroso, madera, balsámico, nuez fresca y dulce]</p>	<p>-</p>
<p>Hidroformilación</p>	<p>CO/H₂ [Aldehídos] 2CO/H₂ [Alcoholes]</p>	<p>Aldehídos y alcoholes ramificados [C₁₁]</p>	<p>Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes, polvos cosméticos. [aroma: cítrico, melón, herbal, madera y cacahuete]</p>	<p>-</p>	<p>Ácidos, detergentes y alcoholes [aldehídos] PVC [alcoholes]</p>
<p>Oligomerización</p>	<p>Isoamileno</p>	<p>Trimeros</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>Aceites sintéticos y lubricantes</p>
<p>Producción de mercaptanos</p>	<p>H₂S</p>	<p>Mercaptanos</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>Herbicidas y plásticos</p>
<p>Preparación de 3,4,5,6,6-pentametil-2-hexanol</p>	<p>Anhídrido de ácido /H₂</p>	<p>3,4,4,6,6-pentametil-2-hexanol</p>	<p>Perfumes, colonias, detergentes, jabones, suavizantes, productos para el cabello, desodorantes y polvos cosméticos. [Aroma: madera, musgo, ambar, especias, oriental, fresco, frutal y cítrico]</p>	<p>Comestibles, goma de mascar, medicinas, tabaco y pasta de dientes. [sabor: cítrico, oriental]</p>	<p>-</p>

En la tabla 1.2 se presentan las reacciones de transformación de isoamilenos reportadas por Iruretagoyena³.

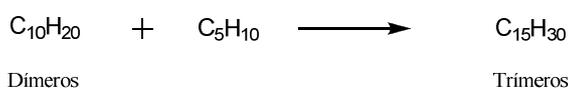
Tabla 1.2 Reacciones de transformación de los diisoamilenos

Proceso	Ejemplo de Reacción
Epoxidación	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno + Ácido: peroxiacético → Epóxido del dímero + Ácido acético</p>
Acilación	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno + Anhídrido acético → Derivado acetil del dímero (cetona) + Ácido acético</p>
	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno + Formaldehído + Anhídrido acético → Éster del dímero + Ácido acético</p>
Producción de aldehídos insaturados	 <p>Alcohol del dímero</p> <p>Aldehído insaturado del dímero</p>
Producción de olefinas ramificadas alifáticas [dioxolanos, ditiolanos, oxatiolano]	 <p>Dímero: 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno + Anhídrido acético → Derivado acetil del dímero (cetona) + Ácido acético</p>  <p>Derivado acetil del dímero (cetona) + Óxido de propileno → Propileno Ketal de acetil del dímero (Dioxolano)</p>

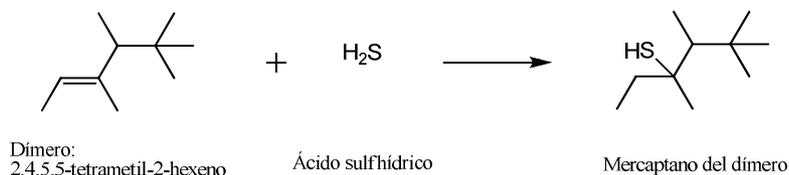
Hidroformilación



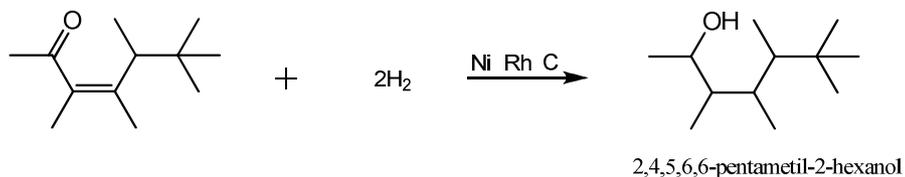
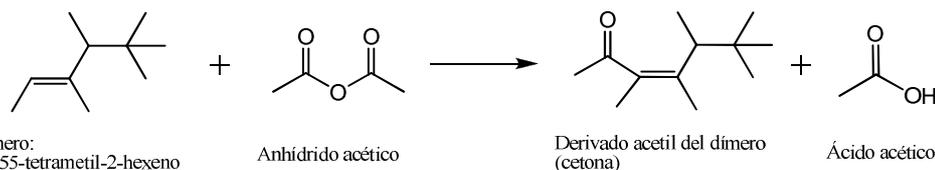
Oligomerización



Producción de mercaptanos



Preparación de 3,4,5,6-pentametil-2-hexanol



1.3 Catalizadores de γ -Alúmina sulfatada y níquel soportado en γ -Alúmina

Catalizadores con níquel soportado son generalmente preparados por impregnación o intercambio iónico en soportes como zeolitas, sílica, alúmina o sílica-alúmina. Estos catalizadores son excelentes para la dimerización de alquenos. El peso molecular de los productos aumenta con el incremento en la fuerza ácida de la fase del soporte. Cuando los sitios ácidos son más fuertes una amplia gama de hidrocarburos es formada por oligomerización, craqueo, isomerización e hidrogenación. La naturaleza del sitio ácido no está completamente clara. Se ha propuesto que es un ion de níquel (I) coordinativamente

insaturado o un hidruro metálico complejo que es formado durante la reacción. Esto protona al alqueno, resultando un complejo alquilo-metálico linear o un iso-alquilo metálico.⁹

Por otro lado, los óxidos metálicos sulfatados ($\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}_x$) son catalizadores superácidos que catalizan la isomerización y alquilación de parafinas, deshidratación de alcoholes, entre otras reacciones. El sólido $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$ puede ser preparado a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con alta densidad ácida. Las especies de sulfato en óxidos metálicos sulfatados tienden a descomponerse a gas SO_3 a temperaturas entre 500 y 1000°C. Estudios de T. Yang y colaboradores revelan la formación de diferentes especies de sulfatos: la descomposición superficial del sulfato (sitios Lewis), sulfato amorfo de multicapas (sitios Bronsted) y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ cristalizado. La formación de estas tres especies dependen de la concentración de H_2SO_4 de la solución para impregnar; entre mayor sea la concentración de sulfatos, estos tenderán a cristalizarse y no son ácidos, mientras el sulfato en multicapa genera sitios ácidos débiles.¹⁰

La naturaleza y estructura de los diferentes sitios ácidos de la superficie de un óxido metálico tienen un gran impacto en la selectividad de una reacción en particular. Por lo que H_2SO_4 , o H_3PO_4 soportado en SiO_2 , Al_2O_3 y $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ presentan alta actividad y selectividad para síntesis orgánicas. Por lo tanto, el desarrollo de un sólido ácido con diferentes tipos y concentraciones de sitios ácidos es un reto para los procesos industriales, por esta razón es deseable formar sitios ácidos fuertes en alúmina debido a que en su estructura se tienen diversas formas físicas.¹¹

Se llama sólido superácido al material que tenga una fuerza ácida mayor al 100% H_2SO_4 ($H_0 = -12$). Arata y colaboradores reportan que alúmina sulfatada ($\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3$) fue un superácido con $H_0 \leq -14.5$ preparado a partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial bien cristalizada, con alta área superficial. Sólo el sulfato de la superficie mostró superacidez con $H_0 \leq -13.8$. Propusieron que la formación de este sulfato se da en dos pasos. Primero, grupos OH en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son protonados en solución ácida (figura 1.5.1) y luego los sulfatos atacan a los iones Al^{3+} fácilmente a través de remoción de agua (figura 1.5.2)¹² generando una especie bidentada.

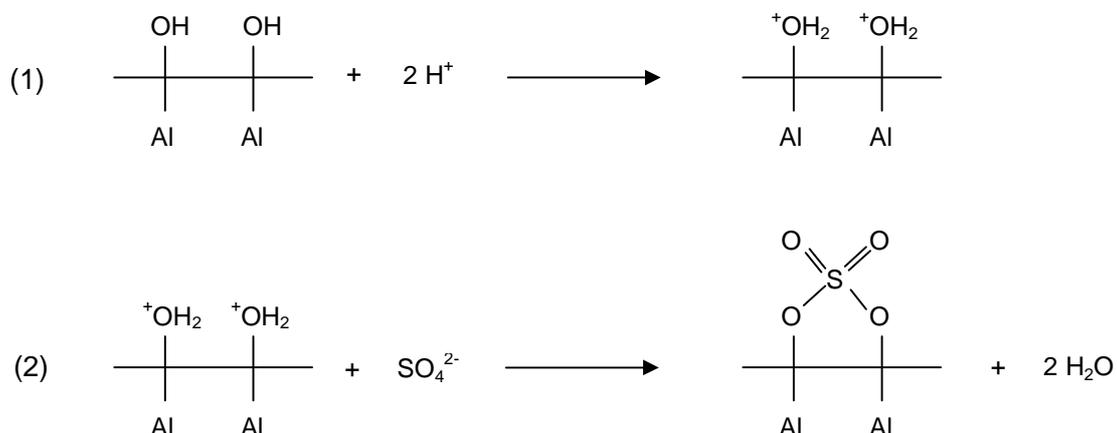


Figura 1.5 Mecanismo de formación de especies sulfatadas.

De acuerdo con sus resultados, concluyeron que la formación del superácido sulfatado estaba determinada por la protonación de los grupos básicos OH. El número de grupos básicos OH por unidad de área difícilmente puede estimarse. T. Yang y colaboradores tomaron la propuesta de Knozinger y colaboradores, la cual asegura que las propiedades anfotéricas de los grupos OH son influidas por la coordinación del Al^{3+} (octaedro o tetraedro) enlazado con OH. A partir de la estimación neta de grupos OH, dedujeron que más Al^{3+} con coordinación octaédrica en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ produciría más grupos básicos OH en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por lo tanto, los autores consideran que el número de grupos básicos OH por unidad de área puede ser predicho por la coordinación de Al^{3+} en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.¹²

Muchos metales sulfatados generan gran concentración de sitios ácidos de fuerza moderada o alta en sus superficies cuando son calcinadas a 400-700°C. La propiedad ácida del metal sulfatado genera alta selectividad para diversas reacciones, tales como polimerización, alquilación, rompimiento e isomerización. Sin embargo, se considera que las estructuras y propiedades fisicoquímicas de los metales sulfatados están en diferente estado en comparación con los metales sulfatados del seno debido a la interacción con el soporte.¹³

1.4 Trabajos experimentales previos

La dimerización de olefinas ligeras (etileno, propileno e isobutileno) ha sido ampliamente estudiada en comparación con la de isoamileno, donde la información disponible en la literatura es escasa. Sin embargo, los estudios desarrollados en base al esquema de aprovechamiento de pentanos del que este proyecto forma parte, han permitido generar mayor conocimiento en este tema.

La dimerización de isoamilenos fue reportada por primera vez a finales del siglo XIX y durante el primer cuarto de siglo XX. Estos estudios, realizados en presencia de ácido sulfúrico, demostraron que tanto el 2-metil-1-buteno como el 2-metil-2-buteno reaccionan para producir olefinas de diez carbonos.¹

Whitmore y Mosher¹⁴ propusieron un mecanismo a partir de la adición de un carbocatión de tert-amil al reactivo. Shah y Sharma¹⁵ utilizaron la resina de intercambio iónico Amberlyst 15 y la arcilla Engelhard F-24 como catalizadores para dimerizar isoamileno. Encontraron que la cinética seguía un orden de primer orden en el rango de concentración y temperatura de estudio. La resina de intercambio iónico resultó ser la más efectiva en cuanto a actividad.

Cruz y sus colaboradores^{5,16} realizaron pruebas de dimerización de isoamileno usando resinas ácidas en fase líquida, encontraron que la resina Amberlyst 35 era la más activa. También hicieron pruebas en presencia de alcohol y observaron que se tenía un incremento en la selectividad de diisoamileno – se disminuía la formación de trímeros, tetrámeros y productos formados por el craqueo. Concluyeron que los alcoholes se adsorben rápidamente en los sitios activos del catalizador, favoreciendo la esterificación y retardando la dimerización; una vez que la primera reacción alcanza el equilibrio, la dimerización comienza. El consumo continuo de olefina provoca la descomposición del éter en isoamileno, de acuerdo al principio de Le Châtelier, esto genera un incremento en la selectividad de dímero y poca producción de éter. Se asume que, de manera global, el efecto del alcohol es reducir la fuerza ácida de la resina.

Los trabajos más recientes son los de Iruretagoyena³ y Montesano¹. Ambos, realizaron la reacción en un reactor tubular en fase gas. Iruretagoyena utilizó alúmina fluorada como catalizador, exploró los efectos de concentración de flúor, composición de alimentación, temperatura de operación y espacio tiempo. Determinó que la reacción era de primer

orden y realizó la simulación del proceso que resulta viable a nivel industrial. Montesano¹ comparó el desempeño de la alúmina fluorada y la resina catiónica Amberlyst-15, el análisis cinético le permitió obtener un modelo de primer orden para la reacción sobre la alúmina fluorada a 100°C y de segundo orden para la resina a 100°C y 110°C. Encontró que la alúmina fluorada pierde más rápido su actividad que la resina. Concluye que la resina de intercambio iónico es la adecuada para desarrollar un proceso continuo de producción de diisoamilenos debido a su lenta desactivación.

Referencias

-
- ¹ Montesano López Raúl, *Dimerización catalítica de isoamilenos*, Tesis (Mestría en Ingeniería Química – Procesos) Facultad de Química, UNAM, 2009
- ² R. T. Morrison, R. T. Boyd, *Organic Chemistry*, 3°ed., Ed. Allyn and Bacon, EUA, 1976
- ³ Iruregutagoyena Ferrer Diana, *Dimerización de Pentenos con Alúmina Fluorada*. Tesis (Mestría en Ingeniería Química – Procesos). Facultad de Química-UNAM, 2009
- ⁴ L.G. Wade Jr., *Química Orgánica*, 5ta ed., Ed. Pearson Prentice Hall, España, p.317
- ⁵ Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fité C., *Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/esterification of isoamylenes in methanol or ethanol presence*, *Reactive & Functional Polymers*; 65 (2005)
- ⁶ R. M. Boden, L. Dekker, F. L. Schmitt, A. G. Van Loveren, *Mixture of aliphatic C10 branched olefin epoxides and use thereof in augmenting or enhancing the aroma of perfumes and/or articles*, US Pat. 4335009, Jun 15 (1982); Chem. Abstr.
- ⁷ R. M. Boden, *Aliphatic branched olefin dioxolanes, dithiolanes, and oxathiolanes and uses thereof in augmenting or enhancing the aroma and/or taste of consumable materials*, US Pat. 4390462, Nov 19 (1981); Chem. Abstr.
- ⁸ R. M. Boden, *Organoleptic use of prins reaction products of diisoamylenes derivatives*, US Pat 4359412, Nov 16 (1982); Chem. Abstr.
- ⁹ G.Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, Wiley-VCH, Alemania, 1997
- ¹⁰ T. Yang, T. Chang, C. Yeh, *Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 115 (1997) 339.
- ¹¹ M. L. Guzmán-Castillo, E. López-Salinas, J. J. Fripiat, J. Sánchez-Valente, F. Hernández-Beltrán, A. Rodríguez-Hernández, J. Navarrete-Bolaños, *Active sulfated alumina catalyst obtained by hydrothermal treatment*, *Journal of Catalysis* 220 (2003) 317
- ¹² T. Yang, T. Chang, C. Yeh, *Influence of precursors on the sulfated alumina superacid: Support and impregnating solution effect*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 123 (1997) 163.

-
- ¹³ J. R. Sohn, E. S. Cho, *Promoting effect of Al₂O₃ on catalytic activity of NiSO₄/ZrO₂ for ethylene dimerization*, Applied Catalysis A: General 282 (2005) 147
- ¹⁴ Frank C. Whitmore, William A. Mosher, *The Depolymerization of 3,4,4,5-Tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-Trimethyl-2-heptene in Relation to the Dimerization of Isoamylenes*, Journal of American Chemical Society, 1946, 68 (281)
- ¹⁵ Naresh F. Shah, Man Mohan Sharma, *Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalyst*, Reactive Polymers, 19 (1993) 181
- ¹⁶ V.J. Cruz, R. Bringué, J.F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité, *Conversion, selectivity and kinetics of the liquid-phase dimerisation of isoamylenes in the presence of C₁ to C₅ alcohols catalysed by a macroporous ion-exchange resin*, Journal of catalysis 238 (2006) 330

CAPÍTULO 2

Experimentación

2.1 Catalizadores

2.1.1 Preparación de catalizadores

Los catalizadores de níquel empleados para la reacción de dimerización de isoamileno se prepararon con $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como precursores del metal y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte para carga metálica en concentraciones de 2%, 5%, 10%, 15% y 20% masa de níquel. También se utilizó como precursor H_2SO_4 (96.5% masa) soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como precursor del grupo SO_4^{2-} . Se utilizó el método de impregnación incipiente húmeda¹, el cual consiste en poner en contacto un sólido con un líquido que contiene los compuestos a depositar en la superficie. Dicho método consiste básicamente de tres pasos:

1. Poner en contacto el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con la solución de impregnación (NiSO_4 , NiNO_3 , H_2SO_4) por un determinado periodo de tiempo.
2. Secar el soporte con el fin de remover el líquido remanente.
3. Activación del catalizador mediante calcinación.

Se siguió el siguiente procedimiento para la preparación del catalizador:

1. Se trituró la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se tamizó en mallas con aberturas de 1.00 mm, 1.19 mm y 1.41 mm (mallas 12, 14 y 16)
2. Se pesan 10 gramos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para producir un lote de catalizador.
3. Se determinó la cantidad de masa de precursor ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_2SO_4) necesaria para impregnar la masa del lote de alúmina a una composición requerida a través de la ecuación 2.1.

$$[2.1] \quad m_{\text{precursor}} = m_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \frac{PM_{\text{precursor}}}{PM_{\text{Ni}}} \left(\frac{x_{\text{Ni}}}{1 - x_{\text{Ni}}} \right)$$

Donde,

$m_{\text{precursor}}$: Masa de precursor requerida, g

$m_{\gamma-Al_2O_3}$: Masa de soporte utilizado, g

$PM_{precursor}$: Peso molecular del precursor, g/mol

PM_{Ni} : Peso molecular del níquel, g/mol

x_{Ni} : Fracción masa de níquel

4. Se preparó solución saturada para impregnar el precursor.
5. Se impregnó la alúmina con la solución saturada hasta asegurarse que todo el soporte quedara húmedo, teniendo la precaución de no inundarlo. Cuando el sólido se humedecía y quedaba todavía solución por impregnar, se secaba en una estufa a 80°C para ponerlo nuevamente en contacto con la solución faltante.
6. El sólido se secó por aproximadamente 12 horas como mínimo en una estufa a 80°C y posteriormente se pasó a la estufa de vacío por el mismo tiempo.
7. El sólido seco se colocó en una celda de cuarzo para someterlo a 600°C en una mufla durante 3 horas para calcinarlo, a la celda se le hizo pasar una corriente de gas nitrógeno con un flujo de 100 mL/min para arrastrar los gases emitidos.
8. Se enfrió el sólido con el flujo de nitrógeno y posteriormente se almacenó en un frasco a temperatura ambiente.

En la figura 2.1 se esquematiza el método de preparación para todos los catalizadores.

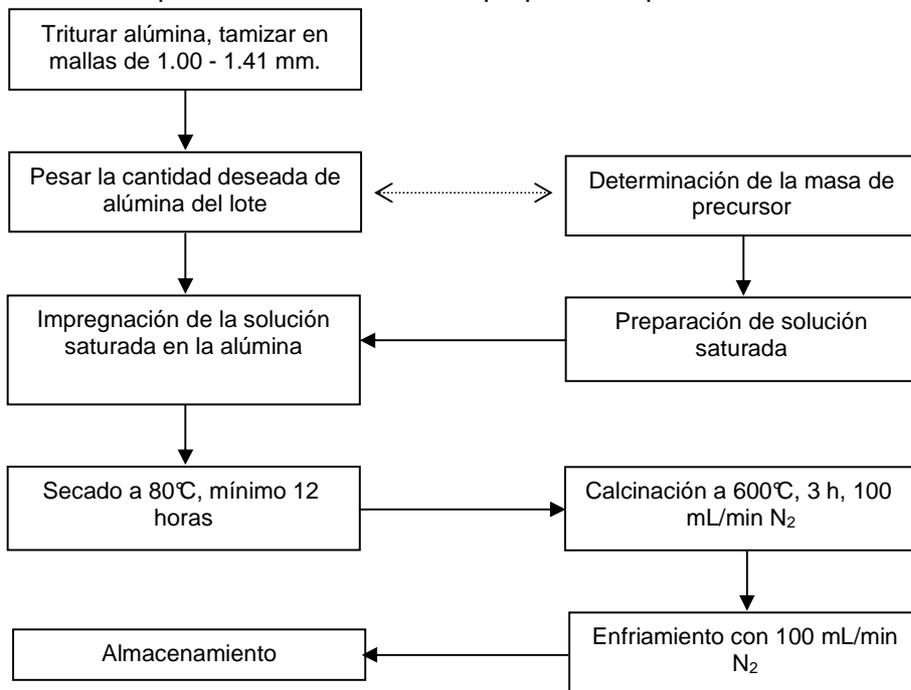


Figura 2.1 Esquema de preparación de los catalizadores.

Para fines prácticos se utiliza el término $X\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde X se refiere a la concentración de níquel en la superficie.

2.1.2 Pruebas de caracterización

Se realizaron diversas técnicas de caracterización para conocer las propiedades físicas y químicas de los sólidos con la finalidad de tener una mejor descripción de manera global del sólido catalítico y su trascendencia en la reacción. A continuación se presentan diversas pruebas de caracterización empleadas.

Adsorción de nitrógeno

Se realizó adsorción física con gas nitrógeno en los sólidos a temperatura de vapor 77.3 K para la medición del área superficial específica (BET), volumen específico de poro, tamaño de poro promedio y distribución del tamaño de poro. Se utilizó el equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome y el programa de cómputo Autosorb 1. Antes de someter los sólidos a la prueba se realizó un pretratamiento con vacío (10^{-5} mmHg) a 180°C por 24 horas.

Quimisorción selectiva de amoníaco

Para determinar la acidez total del catalizador se utilizó amoníaco con 99.9% de pureza. El sólido se pretrató con vacío (10^{-5} mmHg) por 24 horas a 180°C con el objetivo de limpiar la superficie antes de realizar el análisis. El equipo Autosorb-1 de la compañía Quantachrome en conjunto con el programa Autosorb-1. El método empleado de análisis fue el Bracketing o doble isoterma.

Desorción de amoníaco a temperatura programa (NH_3 -TPD)

Se utilizó el equipo Chembet-3000 de la compañía Quantachrome y el programa TPRWin para determinar la distribución de acidez en los catalizadores, el equipo cuenta con un detector de conductividad térmica². La masa de sólido fue de 100 miligramos la que se colocó en una celda de cuarzo que se trató con una corriente de helio de 13 mL/min a una temperatura de 500°C durante cuarenta minutos para eliminar los compuestos

fisisorbidos. Posteriormente se enfrió el sólido a temperatura ambiente para ser expuesto a adsorción de amoníaco con una corriente de 4% mol de amoníaco y 96% mol de helio a 13 mL/min por aproximadamente cuarenta minutos. Después de que la muestra fue saturada con amoníaco, el exceso y las moléculas de amoníaco físicamente adsorbidas fueron purgadas con corriente de helio por el tiempo necesario para que la señal de conductividad se mantuviera invariable. La desorción de amoníaco se realizó aumentando la temperatura de la celda desde temperatura ambiente hasta 600°C con una rampa de temperatura de 20°C/min y con el flujo de 13 mL/min de helio.

Difracción de polvos de rayos X

Para conocer la estructura cristalina del sólido se utilizó el difractómetro de rayos-X modelo D8 Advanced de la compañía Bruker AXS. Cobre metálico es la fuente de rayos-X.

2.2 Reactivos y productos

2.2.1 Características de productos y reactivos

La alimentación a la unidad de dimerización corresponde al efluente del proceso de deshidrogenación catalítica, el cual está integrado por una mezcla de alcanos y alquenos en equilibrio químico (~15 % de olefina de cinco carbonos, ~ 85 % de pentanos)³. Dicha mezcla es difícilmente separable a través de destilación fraccionada por lo que la evaluación del desempeño catalítico de los sólidos en presencia de n-pentano e iso-pentano es de suma importancia. Para obtener la mezcla, se agregaron 10 gramos de 2-metil-2-buteno (90% masa, marca Aldrich) a 56 gramos de mezcla de iso-pentano y n-pentano.

2.2.2 Curva de presión contra temperatura

Se realizó la curva de presión contra temperatura de la mezcla reaccionante de i-pentanos y n-pentanos (~85% masa), olefinas C₅ (~15% masa) con el objetivo de conocer la presión de la mezcla a diferentes temperaturas. Se utilizaron 120 mL de mezcla en un intervalo de temperatura de 80°C a 180°C del reactor Batch con agitación para conocer la presión de vapor de la mezcla a diferentes temperaturas. Los resultados se observan en la figura 2.2.

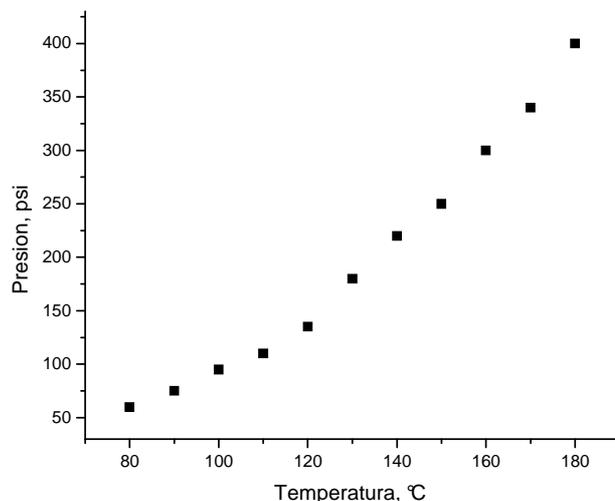


Figura 2.2 Curva de presión contra temperatura de la mezcla reaccionante

2.3 Equipo experimental para el estudio de la actividad catalítica

2.1.3 Descripción del equipo

La reacción de dimerización se realizó en un mini reactor Batch de la compañía Parr Instrument No. 4561 de acero inoxidable y con un volumen cilíndrico de 300 mL. En la cabeza o tapa del reactor se ubican dos manómetros Ashcroft para conocer la presión del reactor, uno mide como máxima presión 2000 psi y el otro 120 psi, éste último manómetro cuenta con una válvula on/off que se cierra cuando se alcanza una presión mayor de 120 psi.

Cuenta con un termopar interno, tipo J, que está en contacto directo con el líquido y está conectado al dispositivo de control de la compañía Parr Instrument modelo 4842 que permite operar el reactor a la temperatura deseada a través de una mantilla eléctrica de calentamiento que cubre a todo el reactor para asegurar una operación isotérmica. La agitación dentro del reactor es regulada a través de un agitador con sello magnético y se controla con el mismo dispositivo.

En la mezcla reaccionante se introdujo una mampara para propiciar turbulencia y asegurar la interacción entre el líquido y la superficie del sólido, y propiciar que la concentración de los compuestos sea lo más homogénea posible.

Para extraer muestras del líquido se tiene un tubo dentro del reactor que sale por la cabeza del reactor, dicho tubo tiene un filtro que permite extraer líquido exclusivamente y en el exterior se tiene una válvula de control.

Debido a que el reactor alcanza presiones altas, la tapa se envuelve en una abrazadera de acero de dos mitades que se ajustan a la cabeza del reactor con seis tuercas y las dos mitades son envueltas con un anillo de acero que se atornilla a un costado de una de las abrazaderas. En la siguiente figura 2.3 se ilustra el equipo descrito.

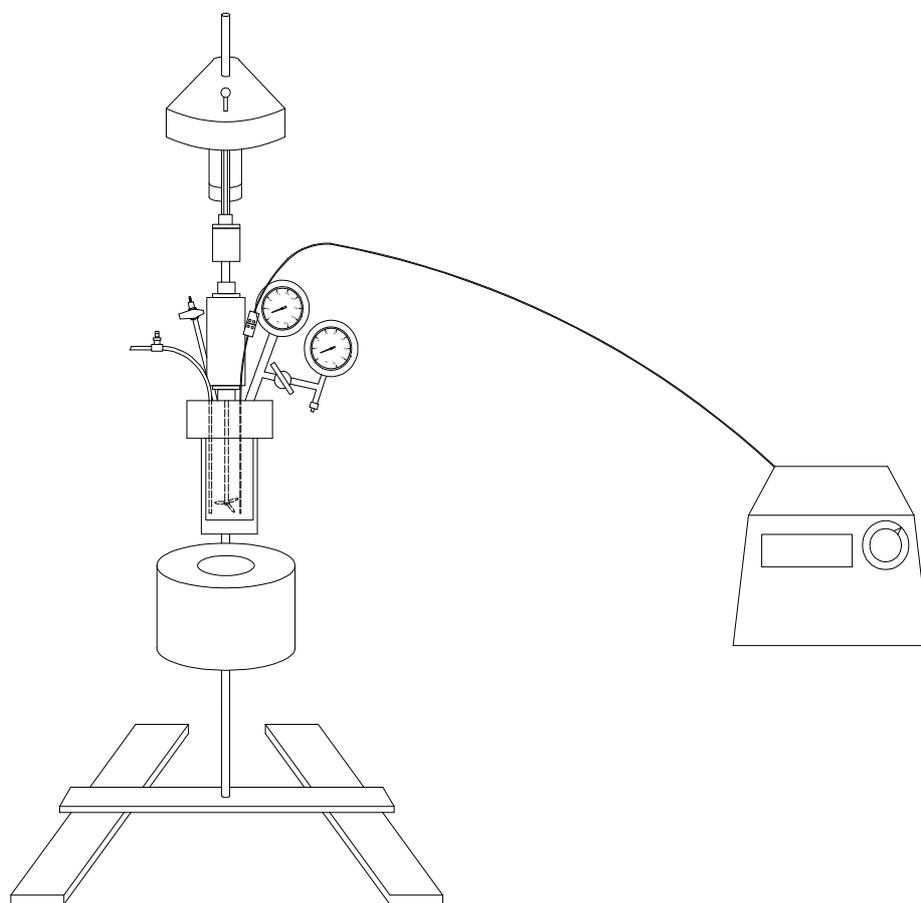


Figura 2.3 Esquema del sistema experimental

Se utilizó un cromatógrafo de gases (Agilent, HP6890 plus, con columna Petrocol DH y un detector de ionización de flama –GC-FID) para la identificación y cuantificación de los

compuestos de las muestras obtenidas de la reacción, se inyectó de manera manual. El cromatógrafo tiene integrado un detector selectivo de masa (5973Network MSD, acarreador He) y un detector de ionización de flama (FID). El cromatógrafo se encuentra conectado a una estación de cómputo (ChemStation) que permite la adquisición y procesamiento de los datos cromatográficos. Mediante el detector de masas es posible identificar los compuestos obtenidos del reactor debido a que los espectros generados que son comparados con los datos en la biblioteca NIST, y con el detector de flama se conoce el área bajo la curva de cada pico del cromatograma.

2.3.2 Procedimiento experimental

Durante una corrida típica se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se asegura que las válvulas del reactor estén cerradas para evitar fugas de reactivo.
2. El reactor se carga con el catalizador junto con la cantidad de mezcla reaccionante.
3. El sistema se sella rápidamente, para evitar pérdida por volatilidad.
4. El reactor se coloca en la mantilla eléctrica, se conecta el termopar y el agitador al dispositivo de control.
5. Se especifica la temperatura de referencia a la que se desee llevar a cabo la reacción 10°C por debajo de la deseada y se eleva rápidamente la temperatura, una vez alcanzada esta temperatura se introduce la temperatura de reacción y se eleva lentamente. Esto se hace para evitar oscilaciones en la temperatura ya que pueden repercutir en la reacción.
6. Se registra el tiempo en el que se alcanza la condición de temperatura.
7. Se toman muestras cada 30 minutos hasta los 180 minutos, posteriormente cada 60 ó 90 minutos hasta los 420 minutos. Para tomar la muestra es necesario someter el vial en un baño de nitrógeno líquido para evitar la vaporización de reactivo y poder tener resultados confiables.
8. Al concluir los 420 minutos de reacción, la temperatura de referencia se disminuye y el reactor se deja enfriar a temperatura ambiente.

2.3.3 Identificación y cuantificación de reactivos y productos

La distribución de los compuestos analizados se encontró independiente de las condiciones de operación y de los diversos catalizadores probados. Los compuestos que predominan en la mezcla son iso-pentano, n-pentano, reactivo que no reaccionó, ligero y dímero.

Para establecer los intervalos cromatográficos de elusión de dichos compuestos se realizaron inyecciones de olefinas de seis, ocho y nueve carbonos como patrón de referencia, posteriormente se realizó el análisis GC-MSD a partir de los espectros de masas obtenidos con la finalidad de identificar los compuestos y poder establecer los intervalos de retención.

2.3.3.1 Método cromatográfico

Las muestras de la reacción a diferentes tiempos fueron analizadas con un cromatógrafo de gases usando un detector FID. Se utilizó el equipo Agilent, HP6890. Las condiciones para realizar el análisis cromatografico se muestran en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Condiciones cromatográficas de análisis

	Válvula Auxiliar
Temperatura, °C	150
	Columna (Petrocol DH)
Dimensiones	100 m x 250 um x 0.50 um
Presión, psi	33.48
Flujo, mL/min	1.5
Velocidad, cm/min	24
Modo	Flujo constante
	Detector delantero (FID)
Temperatura, °C	250
Flujo H ₂ (g), mL/min	55
Flujo aire, mL/min	400
Modo	<i>Const makeup</i>
Enmascaramiento N ₂ (g), mL/min	45

	Puerto de inyección delantero (FID)
Temperatura, °C	200
Presión, psi	34
Dilución (Split ratio)	100
Flujo total, mL/min	154

Para tener una buena separación de los compuestos y resolución de las señales cromatográficas de la mezcla se estableció un programa que permitiera la separación de los diferentes compuestos. El programa se muestra en la tabla 2.2 y la figura 2.4.

Tabla 2.2 Método cromatográfico

Rampa °C/min	Temperatura °C	Tiempo Min	Tiempo min	Tiempo total min
-	35	2	2.00	11.00
1.5	60	0	16.67	18.67
60	120	20	21.00	39.67
60	35	5	6.42	46.08
-	35	0.5	0.50	46.58

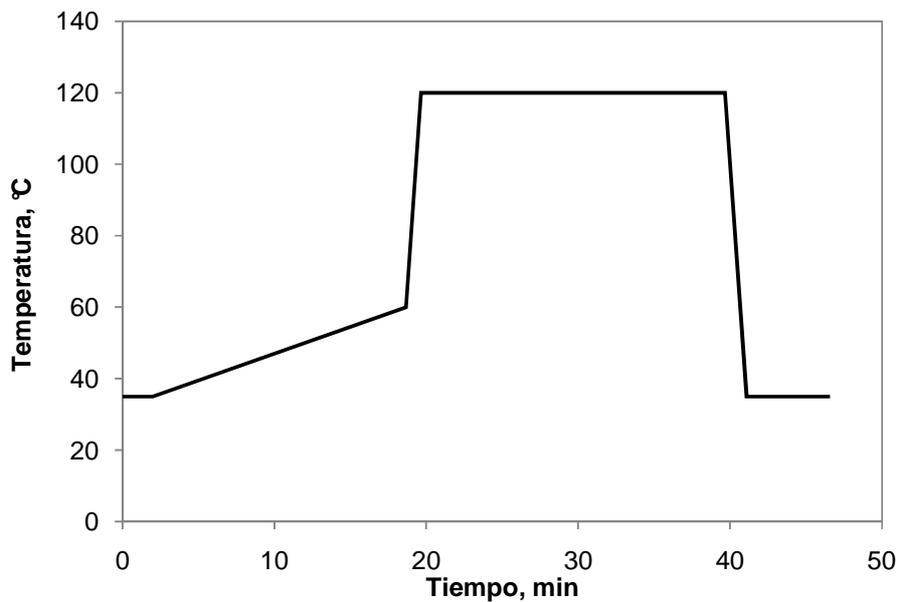


Figura 2.4 Método cromatográfico

3.1 Detección selectiva de masas (GC-MSD)

La identificación de olefinas es complicada, pues existe gran variedad de isómeros de las diferentes olefinas producidas lo cual disminuye la precisión de los métodos para identificar la mezcla de productos. Previo a la identificación de la mezcla, se realizó la separación de los compuestos en el cromatógrafo de gases; posteriormente se realizó la detección selectiva de masas (MSD) y los resultados obtenidos del análisis GC-MSD se compararon con la base de datos para interpretar los espectros.⁴

En base a las señales proporcionadas por las olefinas patrón se pudo generar un intervalo de tiempo general para realizar una identificación más precisa de acuerdo a los espectros de masas obtenidos, y establecer los tiempos de elusión.

En la figura 2.2.2 se presenta la distribución típica del cromatograma, se pudieron ubicar cinco regiones de productos: olefinas de seis, siete, ocho, nueve y diez carbonos. Los alquenos de siete y ocho carbonos son poco abundantes, incluso en algunas reacciones no fueron detectadas. La presencia de los alquenos de seis y nueve carbonos fue detectada en todas las pruebas, sin embargo señales de mayor abundancia correspondieron al diisoamileno.

Las olefinas de seis, siete, ocho y nueve carbonos son poco abundantes en la mezcla. La producción de estos compuestos se ha identificado con anterioridad en la dimerización de isoamileno empleando alúmina flourada⁵ y resinas catiónicas⁴ como catalizadores. También se ha reportado la desintegración de diisoamileno en hidrocarburos de seis y nueve carbonos a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico y zeolitas.⁶

La identificación de los dímeros se llevó a cabo empleando la detección selectiva de masas GC-MSD y se encontraron diez isómeros. La identificación de los productos por el método GC-MSD se presenta en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Identificación de los productos mediante GC-MSD

	Nombre compuesto	Tiempo de retención típico min	Abundancia típica
D ₁	3-etil-1-octeno	37.284	39.81%
D ₂	2,6-dimetil-7-octeno (β Diisoamileno)	37.852	16.79%
D ₃	3,7-dimetil-2-octeno	36.130	7.69%
D ₄	3-etil-2,5-dimetil-3-hexeno	35.878	7.62%
D ₅	2-secbutil-3-metil-1-penteno	35.555	5.56%
D ₆	4-etil-2,3-dimetil-2-hexeno	35.367	4.05%

3.2 Inyección de olefinas patrón

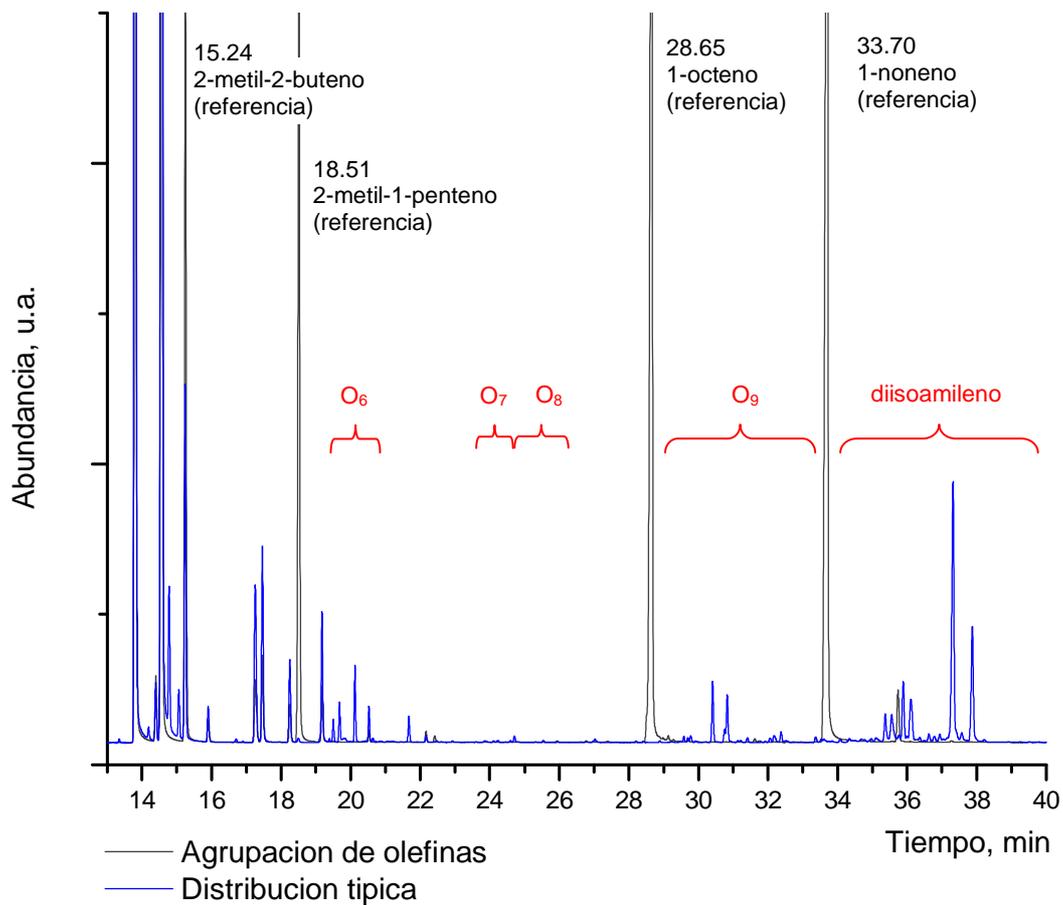


Figura 2.5 FID. Cromatograma de inyección típica y agrupación de olefinas

Se realizaron inyecciones de olefinas patrón para conocer el tiempo de retención de los reactivos y productos en el cromatógrafo y de esta manera relacionar la señal con cada compuesto. La inyección de las olefinas se efectuó junto con la mezcla reactiva con la finalidad de que los tiempos de retención fueran a las condiciones que normalmente se realiza la inyección, y evitar algún adelanto o atraso en los tiempos de retención. Se analizaron olefinas de seis, ocho, nueve y diez carbonos. La figura 2.5 muestra un cromatograma con la zona de elusión de cada grupo.

2.3.3.4 Cuantificación de reactivos y productos

2.3.3.4 – 1 Estándares de calibración

Para determinar cuantitativamente los productos y reactivos se realizaron curvas de calibración con el fin de relacionar los datos cromatográficos (unidades de área) con las moles de cada compuesto analizado. Se realizaron inyecciones manuales a diferentes volúmenes de las mezclas que se muestran en la tabla 2.4 a concentraciones conocidas.

Tabla 2.4 Compuestos utilizados para los estándares de calibración

Curva	Soluto (olefina)	Solvente	Concentración
Olefina 5	0.0998 g de 2-metil-2-buteno Marca <i>ALDRICH</i> , 90%, d 0.663, bp 37-38 °C	0.457 g de 2-metilpentano Marca <i>FLUKA</i> , ~97%, d 0.653, bp 58-60 °C	2-metil-2-buteno 1.5060×10^{-6} mol/ μ L
Olefina 6	0.1145 g de 2-metil-1-penteno Marca <i>CHEM SERVICE</i> , 98.8%, d 0.682, bp 62°C	0.4066 g de 2,2,4-trimetilpentano Marca <i>ALDRICH</i> , 99.8%, d 0.692, bp 98-99 °C	2-metil-1-penteno 1.779×10^{-6} mol/ μ L
Olefina 8	0.0696 g de 1-octeno Marca <i>ALDRICH</i> , 98%, d 0.715, bp 121-122°C	0.3869 g de 2,2,4-trimetilpentano Marca <i>ALDRICH</i> , 99.8%, d 0.692, bp 98-99 °C	1-octeno 1.235×10^{-6} mol/ μ L
Olefina 9	0.1838 g de 1-noneno Marca <i>ALDRICH</i> , 96%, d 0.73, bp 146-147 °C	0.6832 g de 2-metilpentano Marca <i>FLUKA</i> , ~97%, d 0.653, bp 58-60 °C	1-noneno 9.691×10^{-7} mol/ μ L
Olefina 10	0.1245 g de 3,7-dimetil-1-noneno Marca <i>ALDRICH</i> , 97%, d 0.745, bp 154-156°C	0.4531 g de 2-metilpentano Marca <i>FLUKA</i> , ~97%, d 0.653, bp 58-60 °C	3,7-dimetil-1-noneno 9.968×10^{-7} mol/ μ L

Se realizaron inyecciones manuales en el cromatógrafo de las mezclas de la tabla 2.4 a diferentes volúmenes. Con los datos obtenidos se realizaron las curvas de calibración, las cuales permiten relacionar las unidades de área con las moles de cada compuesto. Cuando se inyecta un volumen determinado de la mezcla, es posible conocer la concentración del compuesto a través de éste estándar de calibración. Las gráficas de las curvas de calibración se muestran en anexo 6.1. Se aproximaron las curvas con regresión potencial.

Olefina 5	$\text{mol}_{O5} = 4.786 \times 10^{-12} [\text{u.a.}_{O5}]^{0.627}$
Olefina 6	$\text{mol}_{O6} = 1.568 \times 10^{-13} [\text{u.a.}_{O6}]^{0.776}$
Olefina 8	$\text{mol}_{O8} = 2.920 \times 10^{-18} [\text{u.a.}_{O8}]^{1.342}$
Olefina 9	$\text{mol}_{O9} = 2.541 \times 10^{-13} [\text{u.a.}]^{0.743}$
Olefina 10	$\text{mol}_{O10} = 9.422 \times 10^{-16} [\text{u.a.}_{O10}]^{1.019}$

2.3.3.4 – 2 Análisis cuantitativo de datos

Para realizar el balance de materia se tomaron muestras a lo largo de la reacción y se analizaron en cromatógrafo. Se registró el volumen inyectado de la muestra. De los datos obtenidos, se sumaron las unidades de áreas de los isómeros y se estimaron las moles a través de su respectiva curva de calibración, finalmente el resultado se dividió entre el volumen inyectado, para obtener la concentración.

$$[2.1] \quad C_x = \frac{\text{mol}_x}{\text{volumen inyección}} [=] \frac{\text{mol}_x}{\mu\text{L}}$$

La medición de la conversión se determinó a través de la ecuación [2.2]

$$[2.2] \quad x = \frac{C_{O5}^{\circ} - C_{O5}}{C_{O5}^{\circ}} = \frac{C_{O5 \text{ consumida}}}{C_{O5}^{\circ}}$$

Las selectividades de los productos:

$$[2.3] \quad S_{O6} = \frac{C_{O6}}{C_{O6} + C_{O8} + C_{O9} + C_{O10}}$$

$$[2.4] \quad S_{O8} = \frac{C_{O8}}{C_{O6} + C_{O8} + C_{O9} + C_{O10}}$$

$$[2.5] \quad S_{O9} = \frac{C_{O9}}{C_{O6} + C_{O8} + C_{O9} + C_{O10}}$$

$$[2.6] \quad S_{O10} = \frac{C_{O10}}{C_{O6} + C_{O8} + C_{O9} + C_{O10}}$$

2.3.4 Variación de los parámetros de reacción

Se estudiaron diferentes parámetros de reacción como: el catalizador (influencia de la alúmina sulfatada y del níquel soportado), temperatura de reacción, concentración de reactivo y la carga de catalizador. En la siguiente tabla 2.5 se encuentran los intervalos de dichos parámetros.

Tabla 2.5 Parámetros de estudio

Parámetro	Intervalo
Precursor	H ₂ SO ₄ Ni(NO ₃) ₂ NiSO ₄
Carga metálica, % masa Ni	0 – 20
Temperatura de reacción, °C	110 – 140
Concentración de reactivo, x _{masa}	0.05 – 0.30
Masa de catalizador, g	1.0 – 3.0

Referencias

¹ J. Haber, J. H. Block, B. Delmon, *IUPAC Manual of methods and procedures for catalyst characterization*, Pure & Appl. Chem. 67 (1995) 1261

² L. C. Ortiz Carrillo, *Efecto de los metales Ca, Ba y Cd en el comportamiento catalítico de la alúmina fluorada para reacciones de alquilación*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química – Procesos) – UNAM, Facultad de Química, México, 2006

³ López Montiel Cristina Eunice, *Deshidrogenación catalítica de pentanos sobre catalizadores de platino*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química- Procesos) – UNAM, Facultad de Química, México 2008.

⁴ Montesano López Raúl, *Dimerización catalítica de isoamilenos*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química – Procesos)- UNAM, Facultad de Química, México, 2009

⁵ Iruretagoyena Ferrer Diana, *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química- Procesos) – UNAM, Facultad de Química, México, 2009

⁶ Whitmore F. C., Mosher W.A., *The depolymerization of 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene in relation to the dimerization of isoamylenes*, J. Ame. Chem. Soc. 68 (1946) 281

Análisis de resultados experimentales

3.1 Pruebas de caracterización

3.1.1 Espectroscopía de rayos X de dispersión de electrones (EDS)

A través de la técnica de EDS se realizó el análisis elemental de los diferentes sólidos. Este análisis de EDS calcula el porcentaje mínimo y máximo de los elementos de la muestra¹ y los resultados de la tabla 3.1 es el promedio de los diferentes puntos muestreados.

Tabla 3.1 Análisis elemental por EDS

Catalizador	% masa			
	Aluminio	Oxígeno	Níquel	Azufre
20-H ₂ SO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	56.64	32.74	-	10.62
5-Ni(NO ₃) ₂ / γ-Al ₂ O ₃	62.84	28.32	8.82	-
20-Ni(NO ₃) ₂ / γ-Al ₂ O ₃	46.34	21.26	32.40	-
5-NiSO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	57.18	30.30	8.19	4.33
20-NiSO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	35.98	31.78	21.39	10.85

T. Yang y colaboradores² aseguran que las especies de sulfato en óxidos metálicos sulfatados tienden a descomponerse a gas SO₃ a temperaturas entre 500 y 1000°C. La calcinación de los sólidos se realizó a 600°C.

En base a los resultados puede deducirse que para los precursores de nitrato de níquel todo el nitrógeno se libera en fase gaseosa al realizar la calcinación, mientras que los sólidos que tienen como precursor sulfato de níquel el azufre se libera como gas SO₃ en aproximadamente un 3% y 7% para los sólidos 5-NiSO₄/ γ-Al₂O₃ y 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃, respectivamente, al realizar la calcinación mientras el resto sulfata la alúmina.

3.1.2 Fisisorción de gas nitrógeno

En la tabla 3.2 se observa que con el incremento de concentración de nitrato de níquel y sulfato de níquel disminuye el área superficial del sólido, lo cual puede relacionarse con la obstrucción de microporos por parte de los precursores predominando poros con mayor diámetro. La disminución de área superficial también puede ser favorecida al realizar la calcinación, promoviendo el reacomodo de átomos que disminuyen las dislocaciones y la cantidad de poros.

Tabla 3.2 Adsorción de N₂ a 77.3 K para catalizadores.

Sólido	% masa Ni nominal	Área Superficial	D _{poro promedio}	Volumen _{poro}
		m ² /g	Å	cm ³ /g
γ-Al ₂ O ₃	0	190.1	105.20	0.4999
H ₂ SO ₄ / γ-Al ₂ O ₃	0	182.2	89.57	0.4079
Ni(NO ₃) ₂ / γ-Al ₂ O ₃	2	197.6	97.98	0.4839
	5	175.2	101.50	0.4450
	10	161.9	102.40	0.4146
	15	136.5	109.40	0.3732
	20	125.4	106.70	0.3344
	NiSO ₄ / γ-Al ₂ O ₃	2	171.8	103.00
5		157.9	99.62	0.3932
10		124.0	102.20	0.3170
15		102.7	84.35	0.2604
20		110.6	95.94	0.2653

En la figura 3.1 se observa que los sólidos que tienen sulfato de níquel disminuyen aproximadamente 10% más en el área superficial que los sólidos con nitrato de níquel. Esto se debe a que en la superficie de los sólidos con menor área, se quedan tanto el níquel como el azufre en la superficie, mientras que para los sólidos con nitrato de níquel, sólo se queda el átomo de níquel. Por lo que la disminución de las cantidades y de diámetros de poro es más favorecida por los sólidos NiSO₄/ γ-Al₂O₃, como se observa en la tabla 3.2.

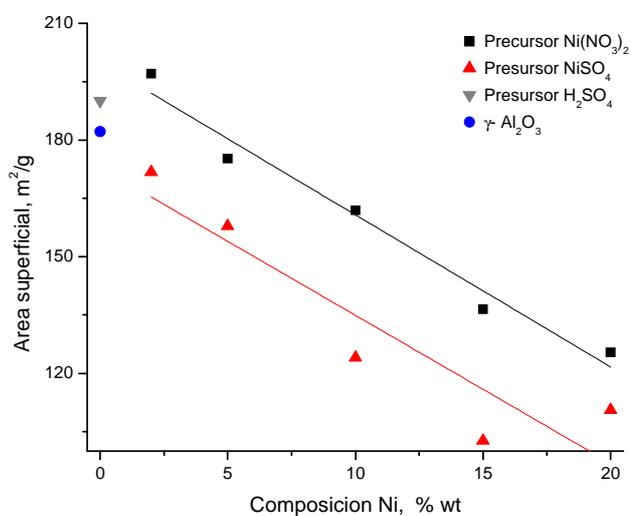


Figura 3.1 Área superficial a diferentes composiciones de precursores

Debido a la estrecha relación entre la morfología del catalizador y el área superficial, a través de las isotermas de la figura 3.2 es posible predecir la textura del sólido.

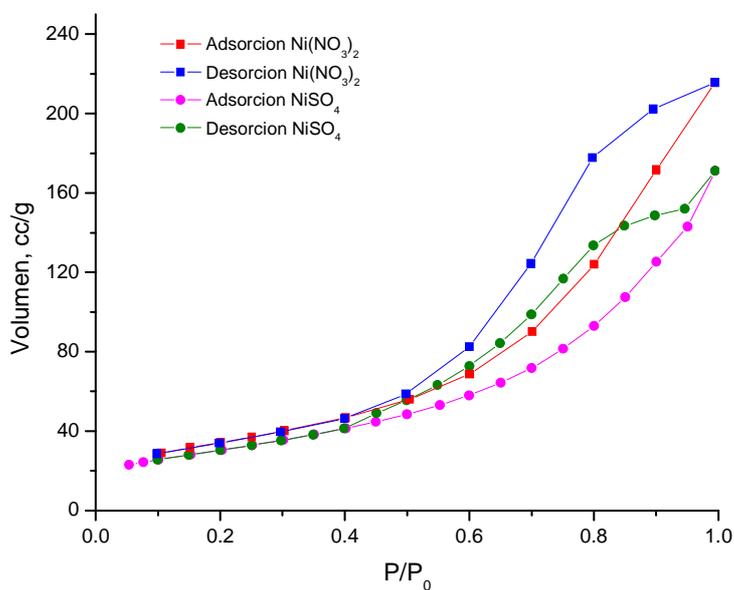


Figura 3.2 Isotherma de adsorción y desorción de los sólidos $20\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $20\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las isotermas de adsorción y desorción que presentan los sólidos, figura 3.2, siguen la tendencia de tipo III de la clasificación de las isotermas de Brunauer de la IUPAC (véase

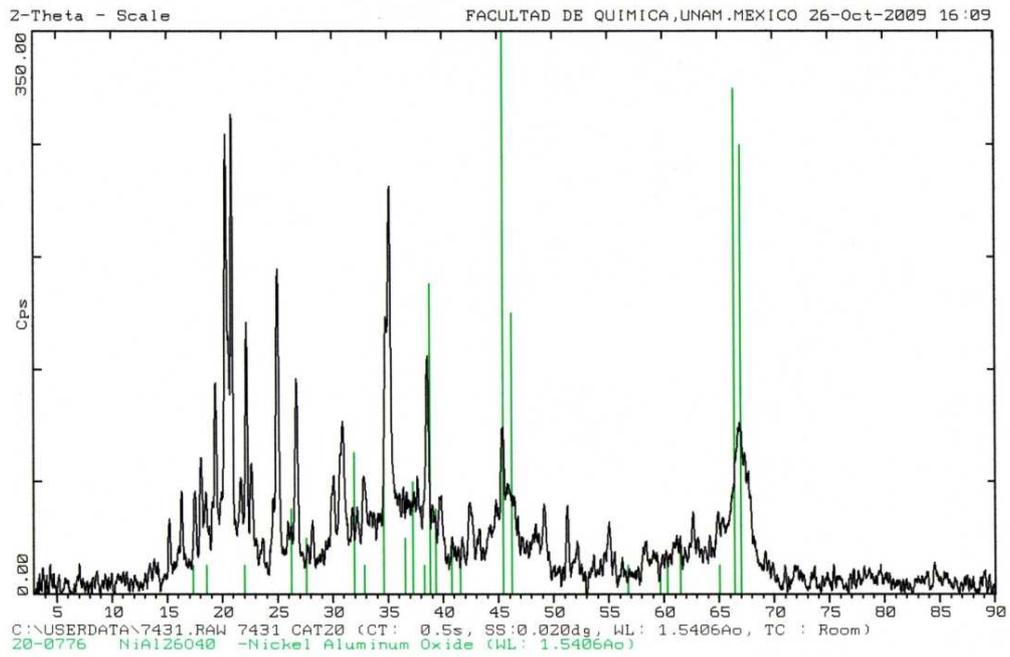
anexo 6.1). Este tipo de isoterma se caracteriza por ser convexa al eje P/P_0 . Para este tipo de isoterma inicialmente hay poca adsorción, una vez que una pequeña gota se adsorbe en la superficie, facilita la adsorción de otras debido a la interacción entre las molécula N_2-N_2 .³

Por otro lado, puede observarse que la desorción presenta histéresis tipo H3, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. La desorción para estos sólidos indica claramente que el adsorbente no posee estructuras de mesoporos bien definidos, por lo tanto difícilmente la distribución del tamaño de poro o el volumen total de poro seguirá una tendencia.⁴ Los sólidos que presentan este tipo de desorción están formados con partículas aglomeradas que generan poros en forma de rendijas y formas no uniformes, es decir a las diversas formas y tamaños de poro.⁵

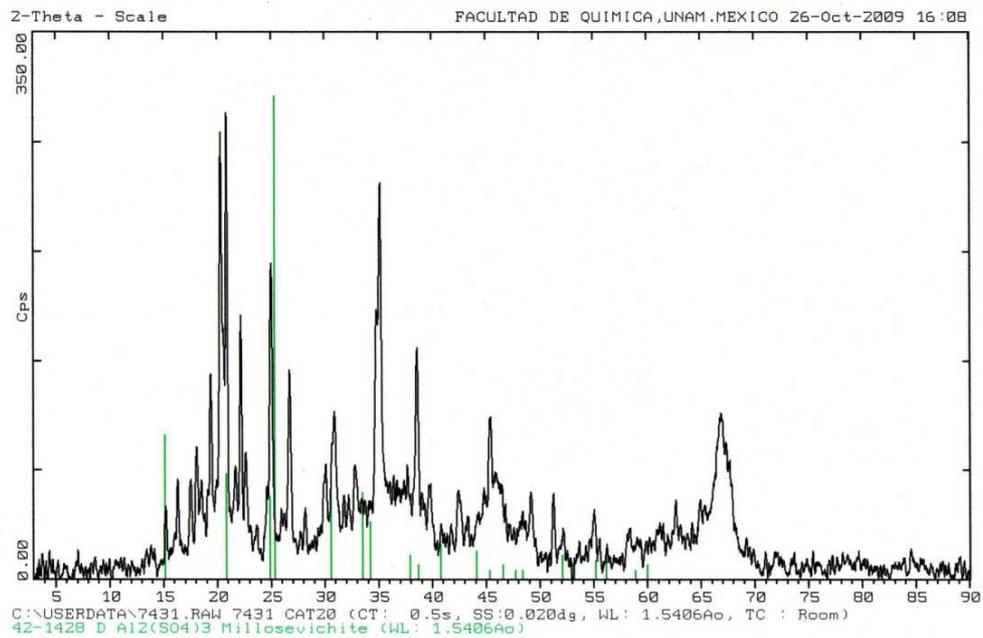
Estas peculiaridades pudieran estar regidas por el soporte. En una simulación molecular dinámica por computadora de un monocristal de γ -Alúmina realizada por L. J. Álvarez⁶, se encontró que en la γ -Alúmina se presentan cinco formas de coordinación para los átomos de aluminio (III, IV, V, VI, VII), para el seno del catalizador las formas más recurrentes en que el Al se presenta son IV y VI, así se demuestra que se tiene una forma cristalina regular en el seno. En la superficie se presentan todas las formas y en proporciones muy similares entre ellas, esto da como consecuencia una estructura amorfa. Así se concluye que la γ -Alúmina es una red cristalina regular rodeada por una coraza amorfa de la misma alúmina. Por lo que se pensaría que esta heterogeneidad en la superficie se conserva al agregar al precursor.

3.1.3 Difracción de polvos de rayos-X

Las pruebas de difracción de rayos-X se realizaron para conocer la cristalización de los precursores en la alúmina, y poderlas correlacionar con las otras pruebas de caracterización y actividad catalítica. En las figuras 3.3 (a) y 3.4 se observa que el níquel soportado interacciona directamente con el soporte y con el sulfato. De la misma manera, el H_2SO_4 reacciona en la superficie de la alúmina formando cristales $Al_2(SO_4)_3$ tal y como lo reportan Yang y sus colaboradores.²



3.3 (a) Interacción del níquel con el soporte



3.3 (b) Presencia de la formación de la especie de sulfato cristalizada

Figura 3.3 Difractograma de rayos-X de la muestra en polvo 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

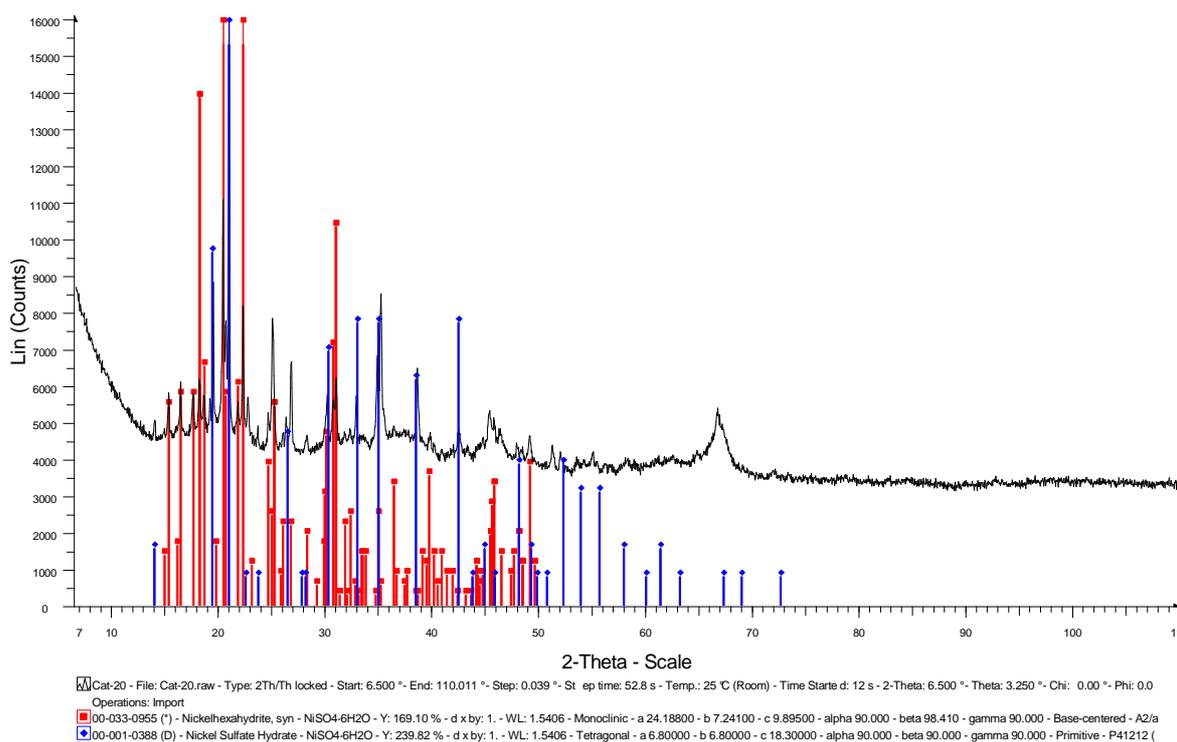


Figura 3.4 Difractograma de rayos-X de la muestra en polvo 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃.

En la figura 3.4 se muestra el difracto-grama del sólido 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃. El espectro de rayos X de la muestra revela la cristalización del NiSO₄·6H₂O en las fases monoclinica y tetragonal. La concentración de alguna de estas dos fases podría modificar directamente los sitios ácidos del sólido, estudios más profundos deben realizarse al respecto.

A diferencia de los espectros para los sólidos Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ no se presentó la fase de NiO, lo cual indica que el níquel interactúa con el soporte de forma diferente por la presencia del sulfato.

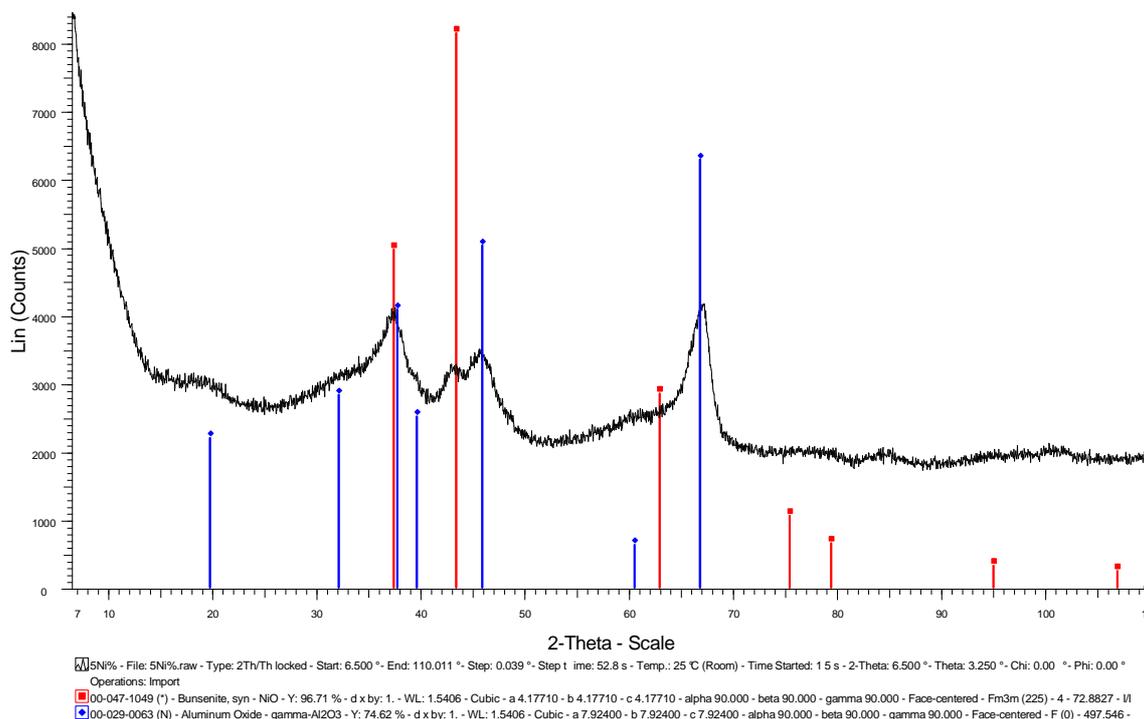


Figura 3.5 Difractograma de rayos-X de la muestra en polvo 5-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃

En la figura 3.5 se observa el difracto-grama para el sólido 5-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃. En contraste con la figura 3.4 se observa, en general, un arreglo menos cristalino, por lo que predomina la estructura de la alúmina.

Con la prueba espectroscópica de rayos X de dispersión de electrones, se pudo corroborar que para el sólido 5-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ todo el nitrato se desprende del soporte en forma gaseosa, por lo que el níquel interacciona libremente con el soporte. Esto genera la oxidación del metal en la superficie.

La difracción de rayos-X en polvo para el sólido 20-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃ se muestra en la figura 3.6. Se observó un aumento en la cristalización del sólido con relación al sólido 5-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃, ya que los picos de la figura 3.5 están menos definidos que los de la figura 3.6. Este hecho podría relacionarse con la disminución del área superficial.

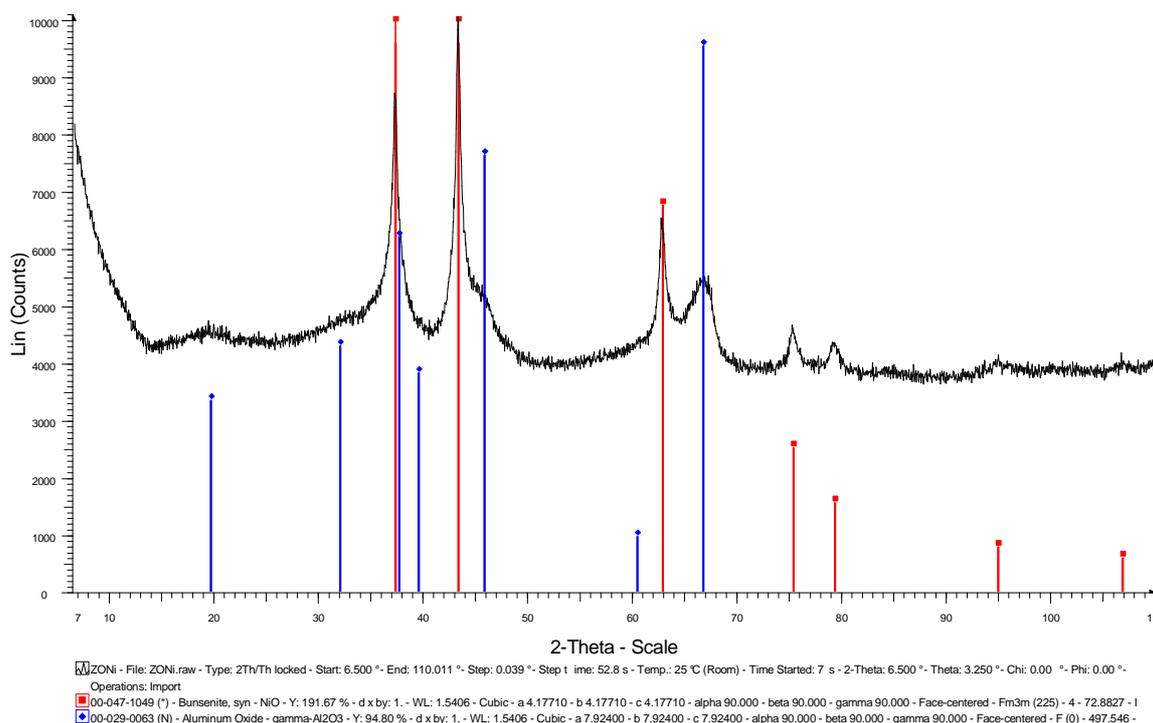


Figura 3.6 Difracto-grama de rayos-X de la muestra en polvo 20-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃

3.1.4 Quimisorción de amoníaco (NTSA)

La quimisorción selectiva de amoníaco se realizó con la finalidad de conocer la acidez total de los sólidos y conocer de qué manera interviene el sulfato en la acidez. En la figura 3.7 se ilustran los valores de la acidez total de los sólidos y en la tabla 3.3 se muestran los mismos. Se encontró que la acidez de los sólidos NiSO₄/ γ-Al₂O₃ incrementa al aumentar la concentración de precursor, por otro lado los sólidos Ni(NO₃)₂/ γ-Al₂O₃ presentan un máximo de acidez total al 5% masa de níquel nominal. La alúmina sulfatada mostró mayor acidez total que la γ-Alúmina blanco, con esto se evidencia la contribución del sulfato en la acidez del sólido.

En la sección 1.3 se menciona que los óxidos sulfatados tienden a descomponerse en SO₃ a temperaturas entre 500 y 1000°C, así como la formación de diferentes especies de sulfato soportado: la descomposición superficial del sulfato (sitios Lewis), sulfato amorfo de multicapas (sitios Bronsted) y Al₂(SO₄)₃ cristalizado. La formación de estas tres especies dependen de la concentración de H₂SO₄ de la solución para impregnar; existe

una concentración máxima en la que se propicia la formación del sulfato amorfo en multicapas, después de esta concentración máxima el sulfato se cristaliza y se dejan de generar sitios ácidos.² Sohn y Park⁷ reportan que la acidez máxima se obtiene con el catalizador al 20% en peso de NiSO_4 soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

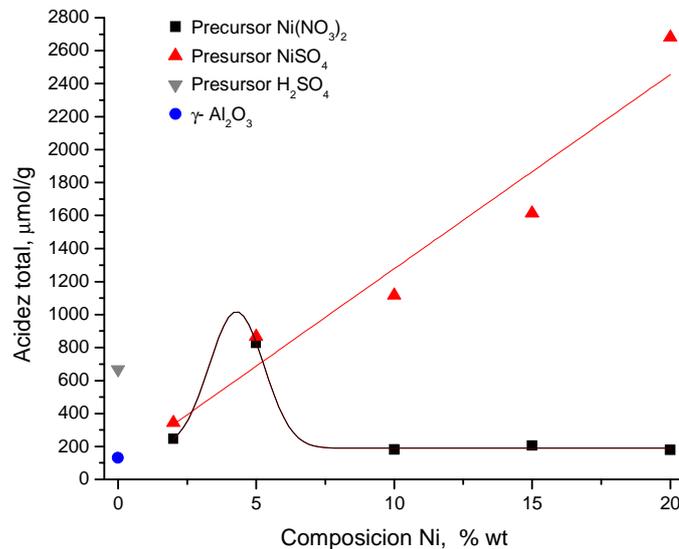


Figura 3.7 Número total de sitios ácidos (NTSA) a diferentes composiciones de precursores

Los sitios ácidos del catalizador se promueven a través de la calcinación, ya que el agua adsorbida en la superficie del sólido se desorbe a altas temperaturas, dando lugar a la formación de nuevos sitios ácidos, por la promoción de interacción entre los óxidos y los iones sulfato.⁸ Para los sólidos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se tiene acidez máxima a la concentración de 5% en níquel nominal.

3.1.5 Desorción de amoníaco a temperatura programada (NH_3 – TPD)

La técnica TPD fue utilizada para conocer la fuerza y distribución de los sitios ácidos de los sólidos $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, alúmina sulfatada ($20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y alúmina blanca calcinada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) que permitieron evidenciar la contribución de los precursores.

Los resultados de las pruebas (figura 3.8) revelaron que el aumento de la concentración de sulfato de níquel en la superficie de la alúmina genera el incremento de acidez total del catalizador respecto a la de alúmina calcinada (información cuantificada por la

quimisorción de amoníaco). Para el nitrato de níquel se observa aumento en la acidez total hasta la concentración de 5% y luego disminuye al incrementar el porcentaje de nitrato de níquel.

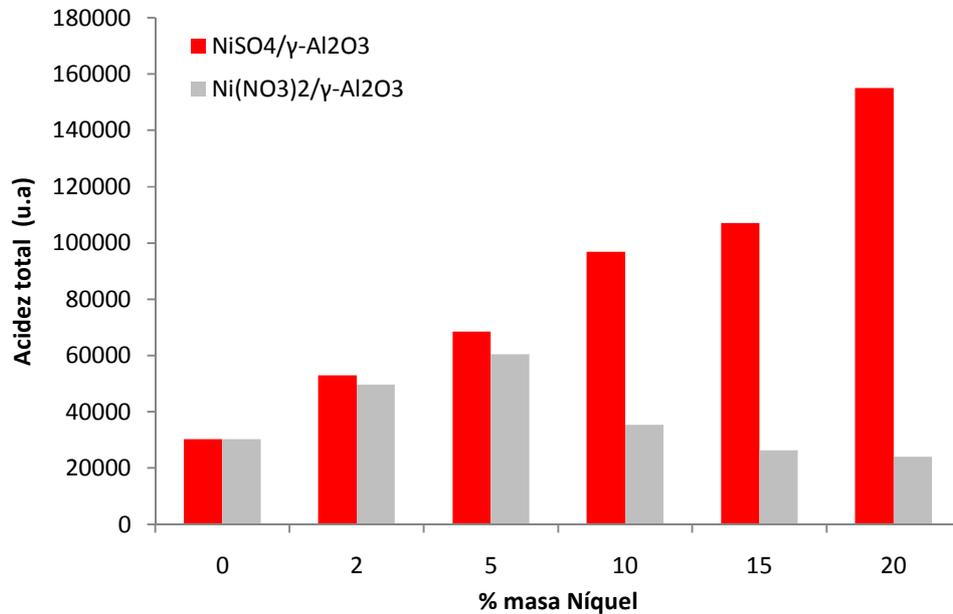


Figura 3.8 Acidez total (u.a.) contra porcentaje de níquel.

Los resultados de acidez total que se muestran en figura 3.8 muestran la misma tendencia que los obtenidos a partir del método Bracketing o isoterma dual.

Para los sólidos de NiNO₃/ γ-Al₂O₃, la composición masa de níquel en la que se tiene la máxima acidez es del 5% (nominal), después de esta composición la acidez decae. Por lo que sería conveniente la prueba catalítica con este sólido, con la finalidad de conocer el efecto del níquel.

Por otro lado, podría plantearse la hipótesis de que en la acidez total de los sólidos NiSO₄/γ-Al₂O₃ contribuyen tanto el níquel como el sulfato, ya que el níquel en estos sólidos se encuentra en diferente estado que en NiNO₃/ γ-Al₂O₃, sin embargo estudios más detallados deberían llevarse a cabo. Los resultados obtenidos coinciden con los de Jong Rack Sohn y Won Cheon Park⁹, quienes concluyen que los enlaces S=O presentes en las muestras de NiSO₄/γ-Al₂O₃ están relacionados con sus propiedades ácidas y catalíticas.

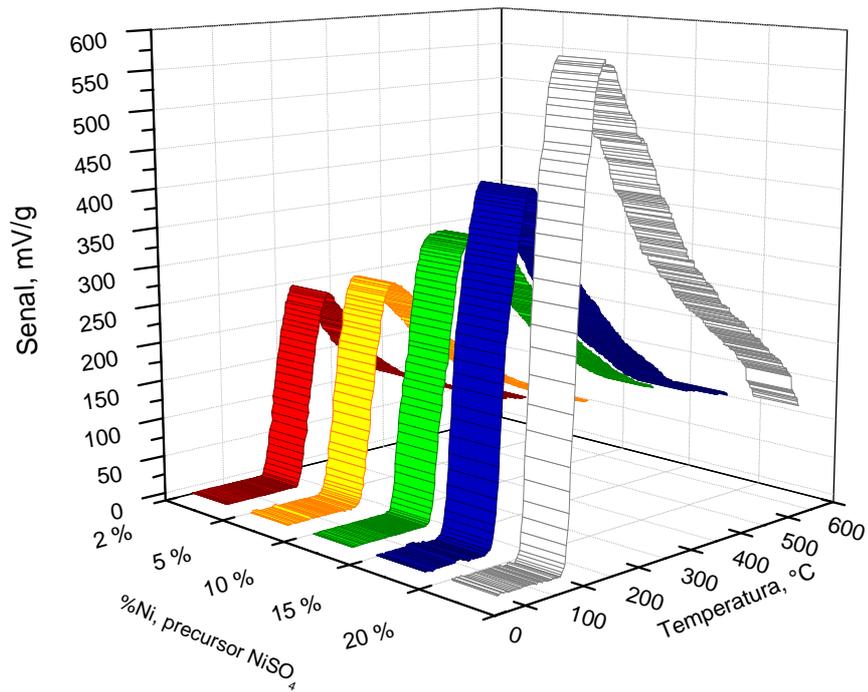


Figura 3.9 Termogramas TPD de los sólidos $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones.

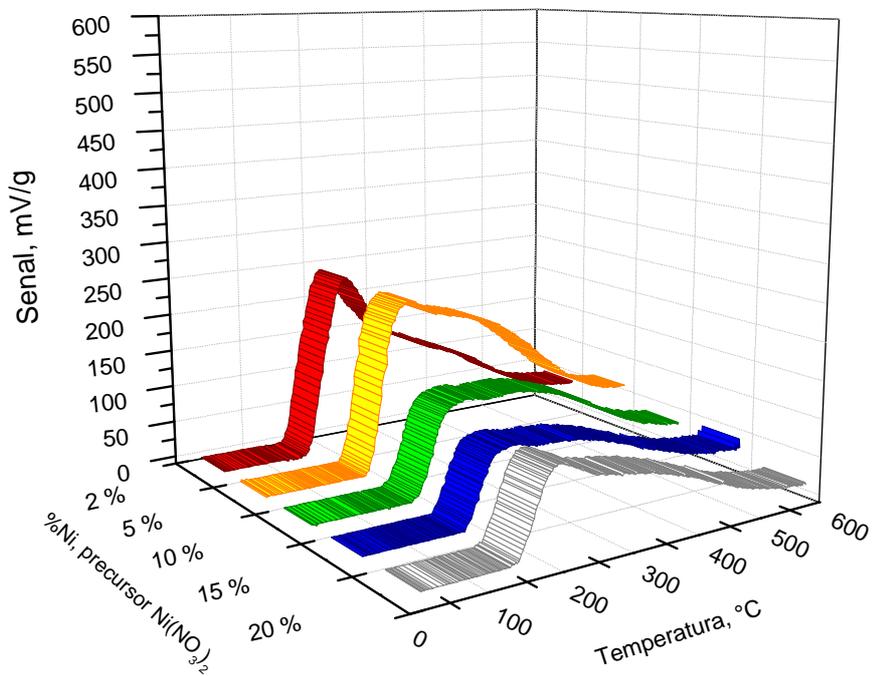


Figura 3.10 Termogramas TPD de los sólidos $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones.

En la figuras 3.9 y 3.10 se presentan los termo-gramas de los sólidos $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiNO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El incremento de acidez corresponde al aumento de señal, prácticamente se tiene la misma tendencia en el incremento de señal, es decir a primera vista se conserva la distribución de sitios ácidos.

Tabla 3.3 Distribución de fuerza ácida por NH_3 -TPD y acidez total

Sólido	% masa Ni nominal	Débil (%) 25-200°C	Media (%) 200-400°C	Fuerte (%) > 400°C	NTSA $\mu\text{mol/g}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	5.6	67.7	26.7	131.200
$20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	4.3	61.1	34.6	667.1
$\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	11.3	61.9	26.8	343.80
	5	9.4	62.4	28.2	868.40
	10	5.4	62.9	31.8	1116.00
	15	13.4	58.3	28.3	1613.00
	20	12.8	57.5	29.6	2681.00
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	12.3	63.9	23.8	247.60
	5	2.8	65.4	31.8	827.50
	10	2.2	64.7	33.1	182.70
	15	4.8	64.9	30.3	207.00
	20	10.5	67.2	22.3	65.01

A través de los termogramas presentados en las figuras 3.9 y 3.10 es posible conocer la distribución de la fuerza ácida. Los resultados se presentan en la tabla 3.3. Éstos muestran que en todos los sólidos evaluados predomina la existencia de acidez media. Ligeras tendencias pueden observarse aunque no están muy bien definidas. Para la serie de sólidos $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa una disminución de fuerza ácida media que son compensados con el aumento de fuerza ácida fuerte. Este ligero incremento puede atribuirse al sulfato, ya que la alúmina sulfatada ($20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) muestra un incremento en los sitios ácidos en la prueba de NTSA. Para corroborar esto se sometieron a prueba TPD a la γ -Alúmina blanco calcinada y a la alúmina sulfatada, los resultados se ilustran en la figura 3.11.

La señal emitida para la alúmina sulfatada se traduce en aumento de acidez total y preferencia a la distribución de la fuerza ácida fuerte. Con esto se corrobora que el sulfato, además de incrementar la acidez total, propicia la formación de sitios ácidos

fuertes. Estos sitios generados por el sulfato pudieran ser útiles en la dimerización de isoamileno, tal como lo señalan Sohn y Park. Cabe señalar, que el sólido sulfatado fue el que presentó mayor distribución de sitios ácidos fuertes.

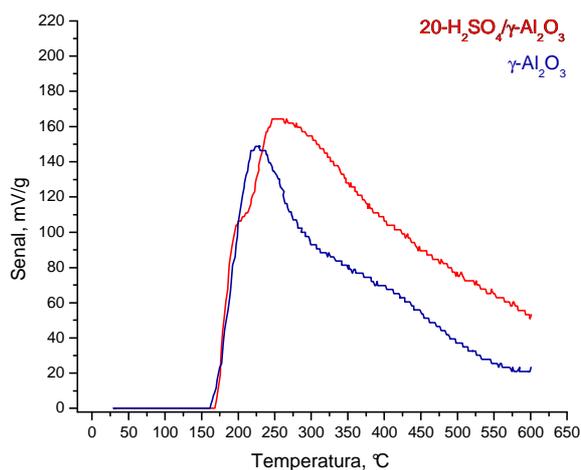


Figura 3.11 Termo-grama TPD. Comparación entre las muestras $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2 Estudio de la actividad catalítica

3.2.1 Efecto de la humedad

Se estudió el efecto que tiene la humedad adsorbida en la superficie del catalizador en la reacción de dimerización, para ello se sometió el catalizador en un ambiente húmedo saturado controlado por un periodo de 24 horas. Las condiciones de operación se presentan en la tabla 3.4

Tabla 3.4 Condiciones experimentales. Efecto de la humedad

Temperatura	140 °C
Masa de catalizador	1.003 g
Catalizador (Lote-01)	20-NiSO ₄ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Masa total	64.08
X_{masa 05}	0.15
Agitación	640 RPM

La prueba catalítica se llevó a cabo durante 420 minutos mostrando ausencia de reacción. Shah y Sharma¹⁰ encontraron que la adición de agua de 0.03 g de agua / g de catalizador disminuía la rapidez de reacción en un factor de aproximadamente cuatro. Polyanski y colaboradores¹¹ afirman que la presencia de humedad en resinas catiónicas intercambiadoras (KU-2) inhibía la oligomerización de tert-amilenos. Wesley y Gates¹² reportan que la adición de 0.005 mol de agua / equivalente de los grupos catalíticos -SO₃H reduce a la mitad la rapidez de propilación de benceno; para la misma reacción, Butter et al.¹³ observaron que la adición de agua al catión intercambiador afectaba fuertemente la acidez del catalizador y un aumento de contenido de agua de 3 a 30 moles por 100 moles de grupos ácidos causaban reducciones de aproximadamente cinco veces en la conversión. Zunel¹⁴ a través de estudios espectroscópicos, mostró que durante la adsorción de agua en la resina seca, la molécula de agua es acomplejada por diversos sitios ácidos. Estas observaciones concuerdan con el resultado obtenido.

3.2.1 Efecto del tipo de catalizador

Se estudió el efecto y la influencia del níquel y del sulfato en la superficie del catalizador. Se realizaron pruebas de actividad catalítica con catalizadores de níquel de diferente precursor. También se comparó la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos a partir de sulfato de níquel a diferentes concentraciones en la superficie. Las pruebas catalíticas se llevaron a cabo por 420 minutos bajo las mismas condiciones de operación. En la tabla 3.5 se presentan las condiciones experimentales.

Tabla 3.5 Condiciones experimentales para el efecto del catalizador

Catalizador (parámetro variable)	20-H ₂ SO ₄ / γ-Al ₂ O ₃ 5-Ni(NO ₃) ₂ / γ-Al ₂ O ₃ 5-NiSO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ 10-NiSO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ 20-NiSO ₄ /γ-Al ₂ O ₃
Masa de catalizador	1.000 g
Temperatura	140 °C
Masa total de mezcla	64.0 g
X _{masa 05}	0.15
Agitación	640 RMP

Influencia del precursor

Para evidenciar el efecto del precursor de níquel, se sometieron a pruebas de actividad catalítica los sólidos $5\text{-Ni}(\text{NO}_3)_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $5\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se escogieron estos sólidos por sus características similares. En la tabla 3.3 se observa que ambos sólidos cuentan con densidad similar de sitios ácidos y en la tabla 3.1 que tienen aproximadamente la misma concentración de níquel. El sólido con el precursor de nitrato de níquel no mostró actividad catalítica; por otro lado, el sólido $5\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tuvo una conversión fraccionaria de 0.35.

La diferencia entre los sólidos es el sulfato y el estado del níquel. Diversos autores han demostrado la capacidad catalítica del sulfato para dimerizar, J. R. Sohn y W. C. Park⁹ afirman que la frecuencia de enlaces S=O en los sólidos $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está relacionada con la fuerza ácida y con la actividad catalítica de la dimerización de etileno. Para relacionar los resultados con la afirmación de los autores, se puso a prueba el sólido $20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bajo las mismas condiciones de operación. Se observó una conversión fraccionaria del 0.64. Por lo tanto, es verdad que los enlaces S=O están relacionados con la actividad catalítica, debido a la fuerza ácida que imparten en el material. En base a estos resultados se decidió probar los sólidos con el precursor de sulfato de níquel a distintas concentraciones a las condiciones experimentales de la tabla 3.5.

En la figura 3.12 se observa que el aumento de sulfato de níquel en la superficie de la γ -alúmina, corresponde un incremento en la conversión. Por lo que la afirmación de Sohn y Park una vez más coinciden con los resultados obtenidos. También se observa que el incremento en la conversión cada vez es menor, por lo que podría asumirse que existe una concentración máxima de sulfato de níquel en el que se logra la mayor conversión de amileno. T. Yang, T. Chang y C. Yeh² probaron la actividad catalítica de la γ -alúmina sulfatada para la isomerización de n-butano, los autores mencionan que con el incremento en la concentración de H_2SO_4 en la superficie de la γ -alúmina se van formando tres tipos de estructuras: sulfato superficial, sulfato amorfo de multicapas y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ cristalizado; las últimas dos son inactivas hacia la isomerización. De igual manera que los resultados reportados por Yang, podría sospecharse que existe una concentración máxima de sulfato de níquel para tener la mayor producción de dímero, sin embargo estudios más específicos en este tema deberían llevarse a cabo. J.R. Sohn y W.C. Park⁷ encontraron que la máxima actividad catalítica para la dimerización de etileno la daba el catalizador de

20% en peso de NiSO₄ soportado en γ -alúmina, concentración cercana al catalizador 20-NiSO₄/ γ -Al₂O₃.

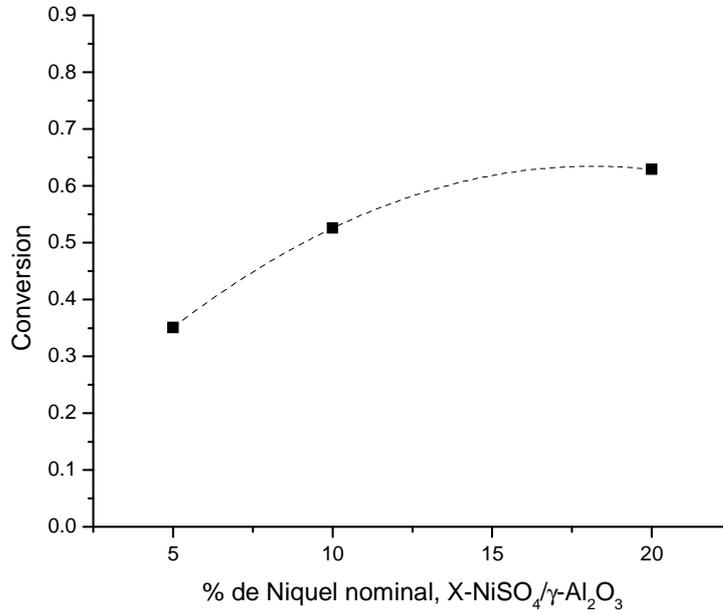


Figura 3.12 Efecto del catalizador (420 min, 140°C). Conversión total contra composición masa de níquel nominal.

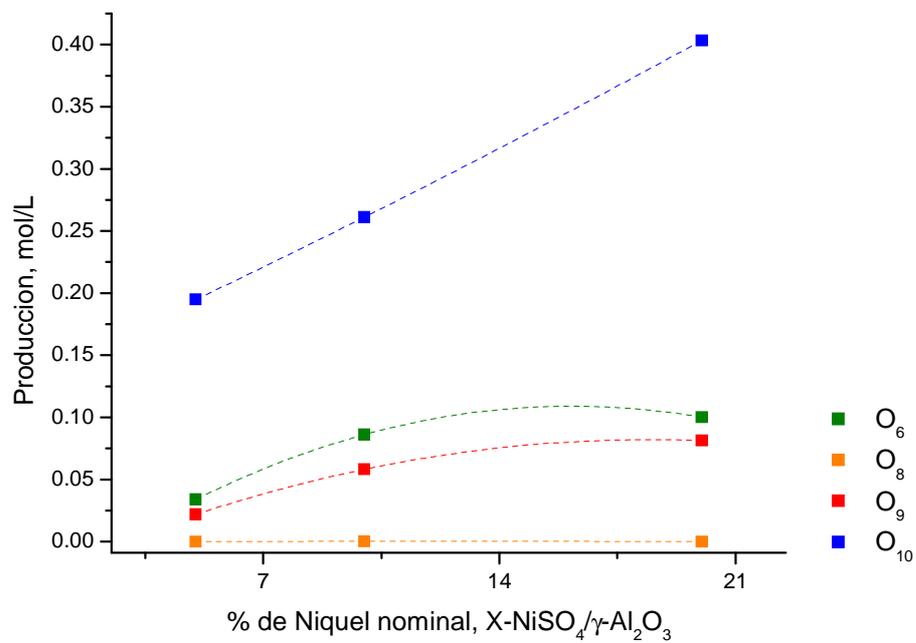


Figura 3.13 Efecto de la carga de níquel (420 min, 140°C). Producción mol/mL contra composición masa de níquel nominal.

En la figura 3.13 se ilustra la producción de las diferentes olefinas producidas contra la composición masa níquel. Se observa que con el incremento en la concentración de sulfato de níquel aumenta la producción de dímero, así como de las olefinas de nueve y seis carbonos, sin embargo se desfavorece la producción de éstas últimas. La selectividad se presenta en la figura 3.14, donde se observa que la menor selectividad corresponde al sólido del 10% masa.

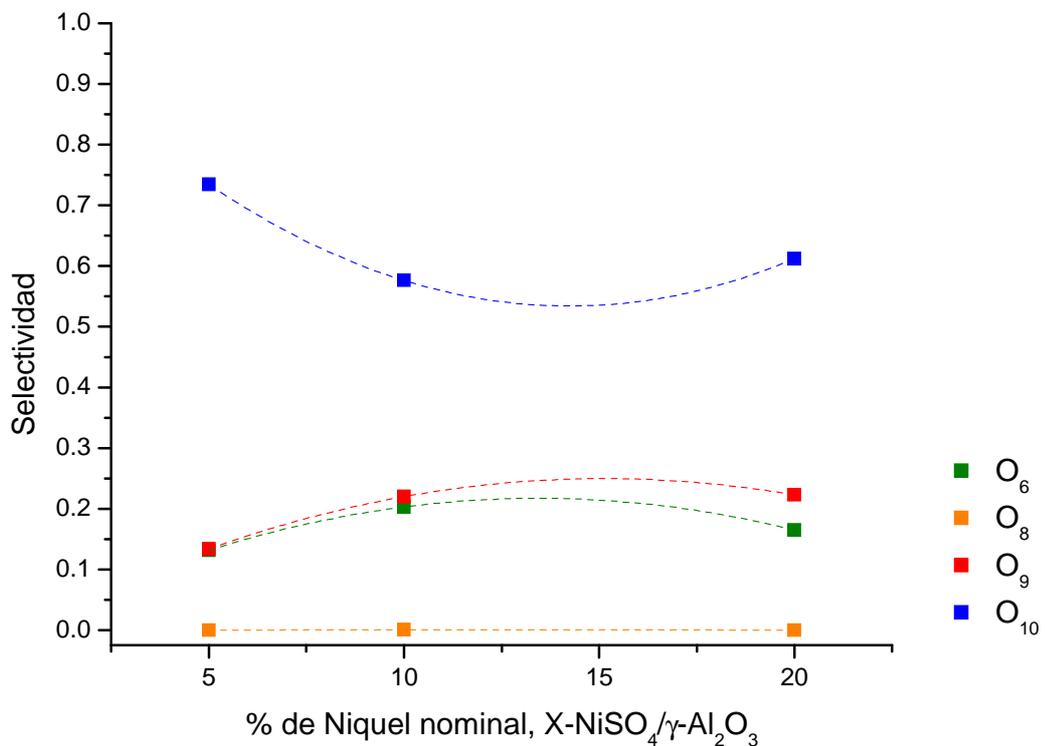


Figura 3.14 Efecto del precursor de níquel (420 min, 140°C). Selectividad contra concentración de níquel nominal.

La función del sulfato y del níquel

El catalizador 5-Ni(NO₃)₂/γ-Al₂O₃, en el que sólo hay níquel soportado, no presentó actividad catalítica, mientras que la alúmina sulfatada, 20-H₂SO₄/γ-Al₂O₃ sí lo hizo. Por esta razón es importante conocer el papel que desempeña tanto el níquel como el sulfato en la reacción de dimerización.

En la tabla 3.1 se observa que los sólidos $20\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tienen la misma composición masa de azufre ($\sim 10\%$), la diferencia es la presencia del níquel en el primer sólido. La comparación de los resultados de la actividad catalítica permite definir la función del sulfato y del níquel soportado.

En la figura 3.15 se presentan las conversiones para ambos catalizadores, se nota que se alcanzan conversiones que son muy cercanas. Sin embargo, la producción de olefina de diez carbonos es 68% mayor para el sólido $20\text{-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ respecto a la producción del sólido $20\text{-H}_2\text{SO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los resultados se ilustran en la figura 3.16.

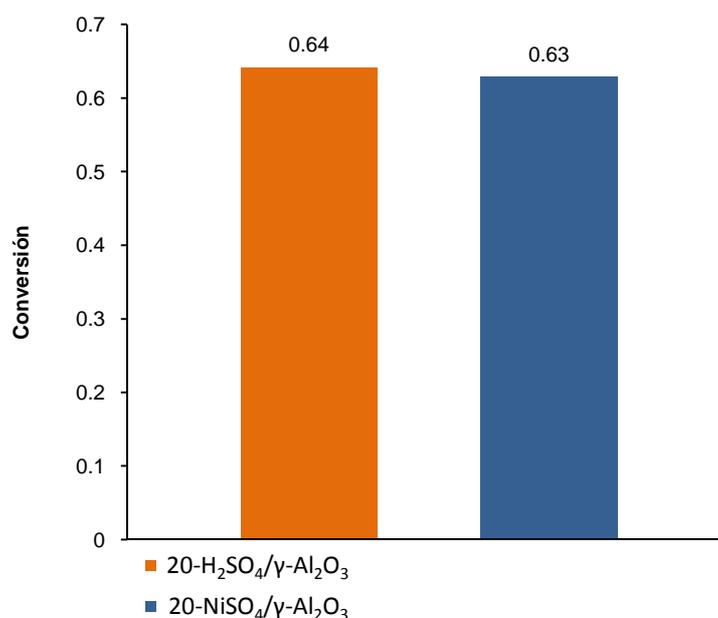


Figura 3.15 Función del sulfato y del níquel (420 min, 140°C) sobre conversión de penteno

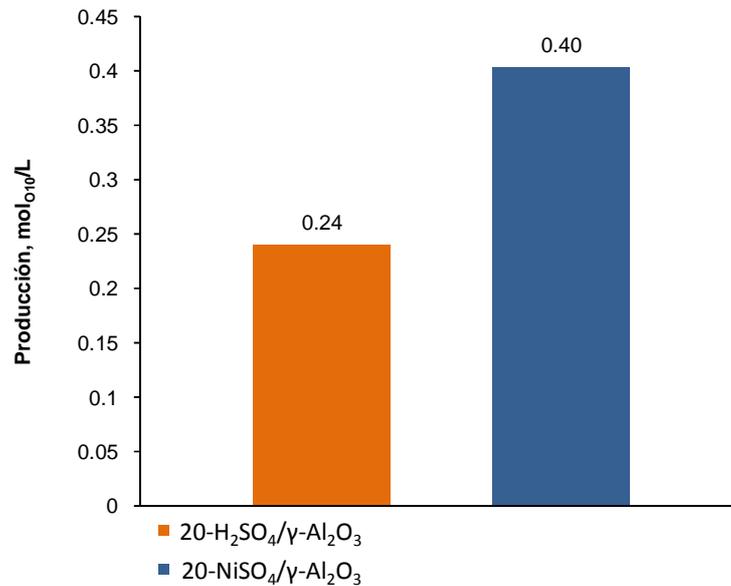


Figura 3.16 Función del sulfato y del níquel (420 min, 140°C). Producción de O10.

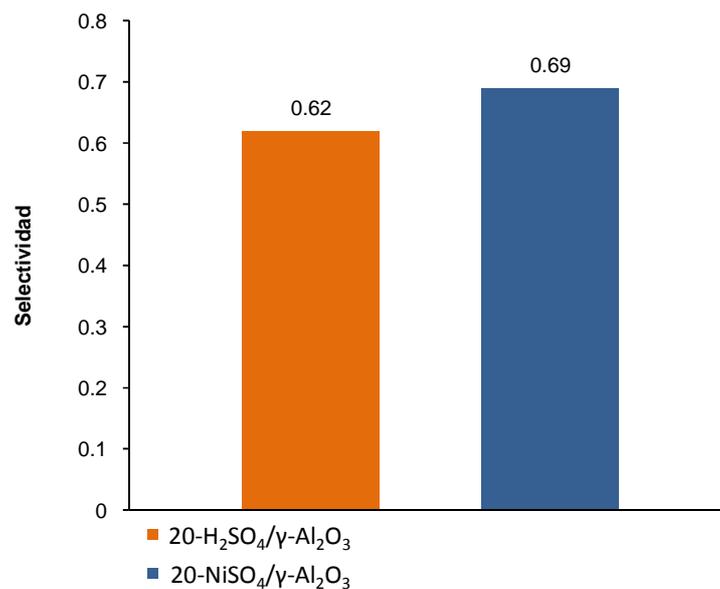


Figura 3.17 Función del sulfato y del níquel (420 min, 140°C). Selectividad de O10

En la figura 3.17 se aprecia que el sólido con níquel soportado tiene 7% más de selectividad del dímero con respecto al sólido sulfatado.

Por lo tanto, a pesar de que el sólido 20-H₂SO₄/γ-Al₂O₃ cuenta con menor densidad de sitios ácidos, éstos son lo suficientemente fuertes para llevar a cabo la reacción de dimerización. Por lo tanto, los sitios ácidos fuertes son generados por el sulfato y son los

que determinan la actividad catalítica. La función del níquel consiste en aumentar la selectividad del dímero así como en generar la distribución de acidez apropiada para llevar a cabo la reacción de dimerización con mejor selectividad. Sohn y sus colaboradores⁸ afirman que para la dimerización de etileno el ion níquel, Ni^{+} , es el sitio que tiene el rol de adsorción de la molécula, mientras que el sitio ácido es el responsable de la formación del carbocatión intermediario.

Debido a su actividad catalítica y alta selectividad hacia la producción de olefina de diez carbonos, se decidió utilizar el catalizador $20-NiSO_4/\gamma-Al_2O_3$ para realizar las pruebas de variación de parámetros.

3.2.3 Efecto de la temperatura de reacción

El experimento consistió en variar la temperatura de reacción en 110, 125 y 140 grados Celsius en presencia del catalizador seleccionado: $20-NiSO_4/\gamma-Al_2O_3$, con el fin de elegir la temperatura más conveniente. La prueba catalítica se realizó por 420 minutos bajo las mismas condiciones de operación. En la tabla 3.18 se muestran las condiciones de operación utilizadas para cada reacción.

Tabla 3.18 Condiciones experimentales para el efecto de la temperatura

Temperatura (parámetro variable)	110°C – 140°C
Masa de catalizador	1.000 g
Catalizador	$20-NiSO_4/\gamma-Al_2O_3$
Masa total de mezcla	64.0 g
$X_{masa\ 05}$	0.15
Agitación	640 RMP

Se observó que el incremento de temperatura favorece la conversión, figura 3.18. Con el aumento de temperatura también lo hace la presión, en la tabla 3.19 se muestran las presiones a cada temperatura de reacción, el incremento en la presión de 110°C a 140°C es del 100%.

Tabla 3.19 Presiones del sistema registradas a cada temperatura de reacción

Temperatura °C	Presión sistema psi
110	100
125	140
140	200

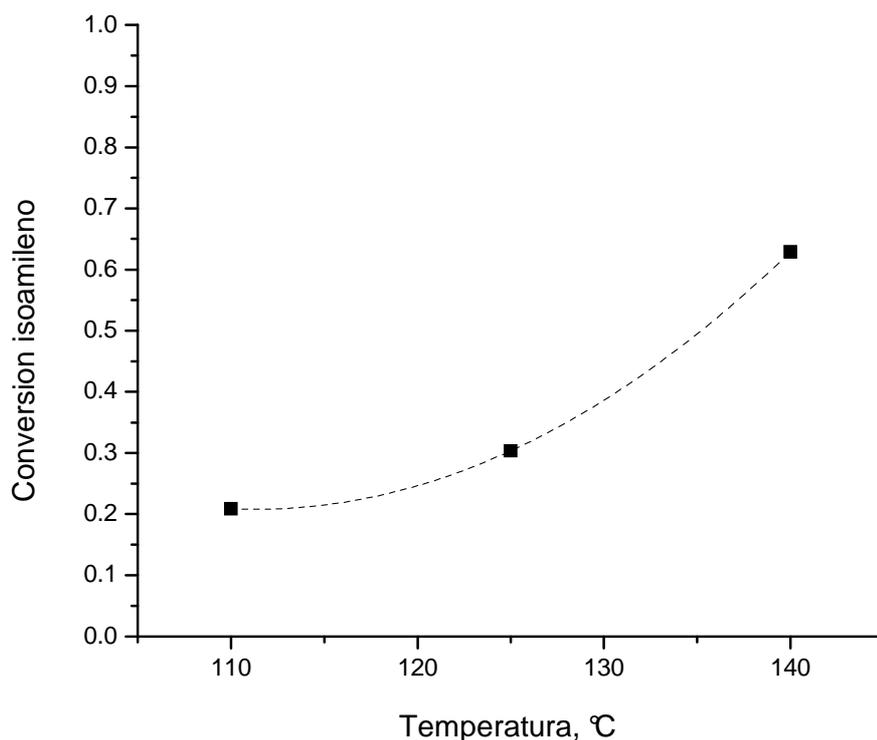


Figura 3.18 Efecto de la temperatura de reacción. Conversión total contra temperatura.
(420 min, catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃)

En la figura 3.19 se observa que la producción de dímero incrementa considerablemente cuando lo hace la temperatura, a los 140°C es aproximadamente el doble de lo que se produce a 110°C. El aumento en la producción de las olefinas seis y nueve originan que la selectividad del dímero disminuya, como se ilustra en la figura 3.20. La producción de las olefinas ligeras está asociada con el rompimiento de la molécula de dímero y la adición de un amileno (sección 4.1), con el aumento de concentración de dímero se promueve el rompimiento de la molécula. Por lo tanto el aumento de temperatura además de favorecer a la dimerización también se favorece su ruptura, e incluso se favorece más a ésta última, ya que la selectividad de los ligeros aumenta.

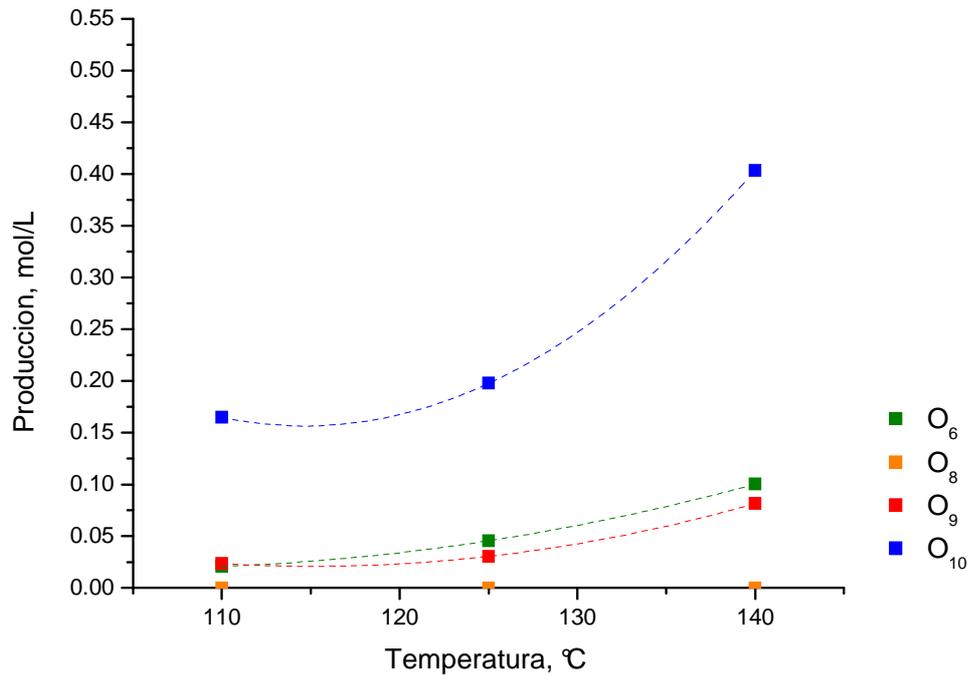


Figura 3.19 Efecto de la temperatura de reacción. Producción contra temperatura de reacción. (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ-Al₂O₃)

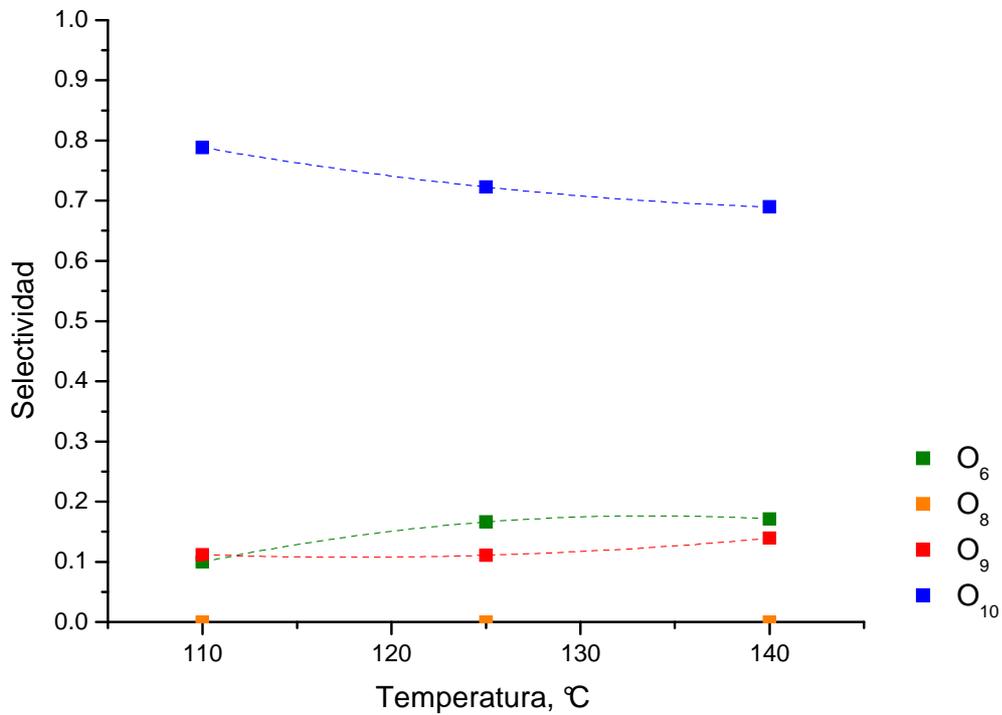


Figura 3.20 Efecto de la temperatura de reacción. Selectividad contra temperatura de reacción. (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ-Al₂O₃)

Con la finalidad de tener la mayor producción de olefina de diez carbonos, se estableció como temperatura de operación 140°C. A pesar de que a esta temperatura no se tiene la mejor selectividad, sí se tiene una producción considerable respecto a las otras temperaturas, además de que la selectividad no varía lo suficiente para descartar esta opción. Otro factor importante es la alta conversión de olefina, pues se aprovecha gran cantidad del reactivo.

3.2.4 Efecto de la carga de catalizador

3.2.4.1 Efecto de la dilución

De acuerdo con las perspectivas de diseño, la alimentación a la unidad de dimerización corresponde al efluente del proceso de deshidrogenación catalítica, el cual está integrado por una mezcla de alcanos y alquenos en equilibrio químico (15-20% O5, 80-85% P5). Dicha mezcla es difícil de separar mediante destilación fraccionada y la composición es variable por lo que la evaluación del desempeño catalítico del sólido 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃ a diferentes composiciones de amileno es de suma importancia.

Para conocer el comportamiento del catalizador ante la variación de la composición de olefina en parafina se realizaron pruebas catalíticas con composiciones masa de amileno de 0.05, 0.14 y 0.26; las pruebas se realizaron por 420 minutos y bajo las mismas condiciones de operación que se muestran en la tabla 3.20.

Tabla 3.20 Condiciones experimentales para el efecto de la dilución

Composición masa de reactivo (parámetro variable)	0.05 – 0.26
Masa de catalizador	1.000 g
Catalizador	20-NiSO ₄ / γ-Al ₂ O ₃
Masa total de mezcla	64.0 g
Temperatura de reacción	140°C
Agitación	640 RMP

La primera figura muestra que la mayor conversión de amileno se tiene con la composición masa de amileno de 0.14. Antes de esta composición la conversión es menor porque la poca cantidad de reactivo disminuye la frecuencia de que una molécula de amileno entre, se adsorba y otra llegue a reaccionar en el sitio. A pesar de que a la composición de 0.26 se tiene la mayor producción de dímero, ver figura 3.22, la conversión es menor que la de 0.14; esto es porque se tiene mayor cantidad de reactivo, por lo que se aprovecha menos reactivo, resultando una menor conversión.

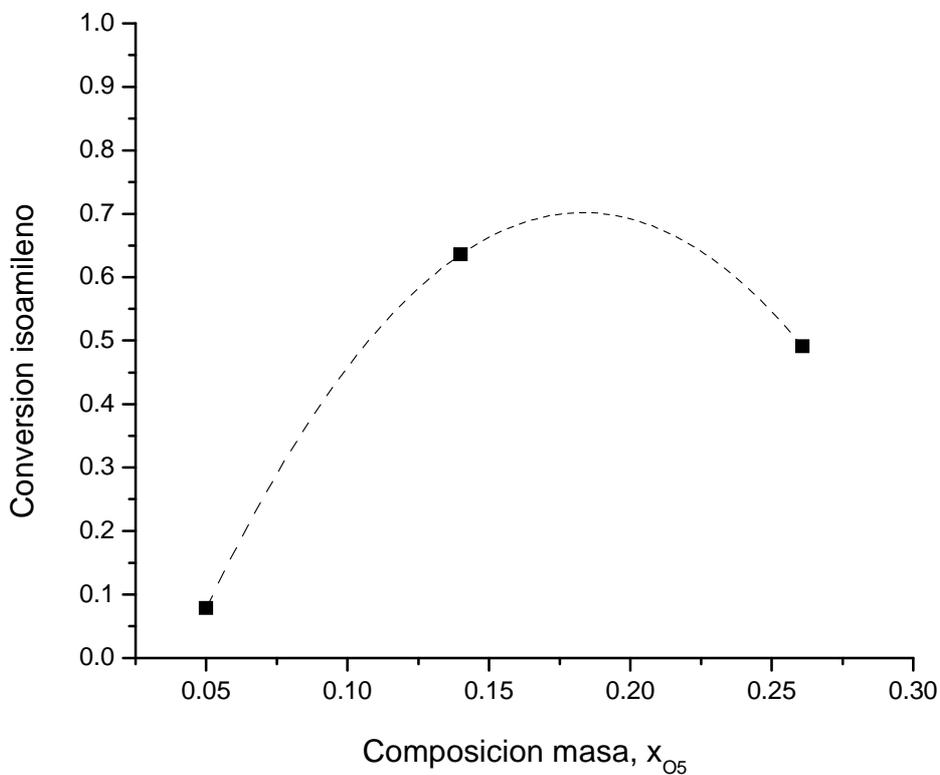


Figura 3.21 Efecto de la dilución de reactivo. Conversión contra composición masa (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ -Al₂O₃)

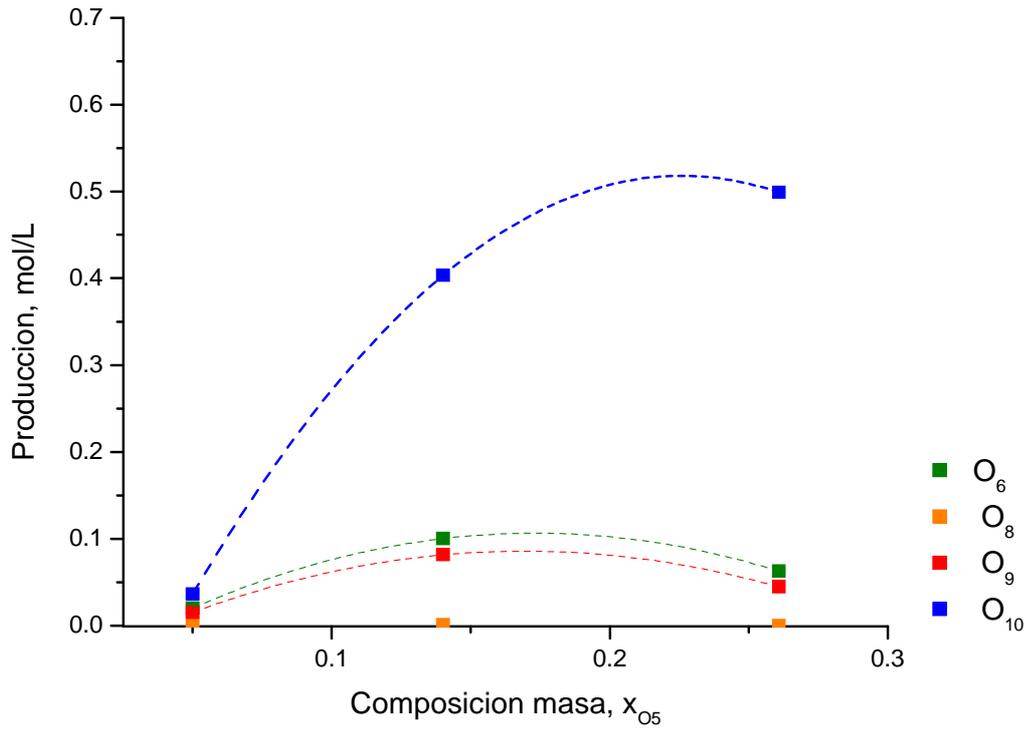


Figura 3.22 Efecto de la dilución. Producción contra composición masa (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ -Al₂O₃)

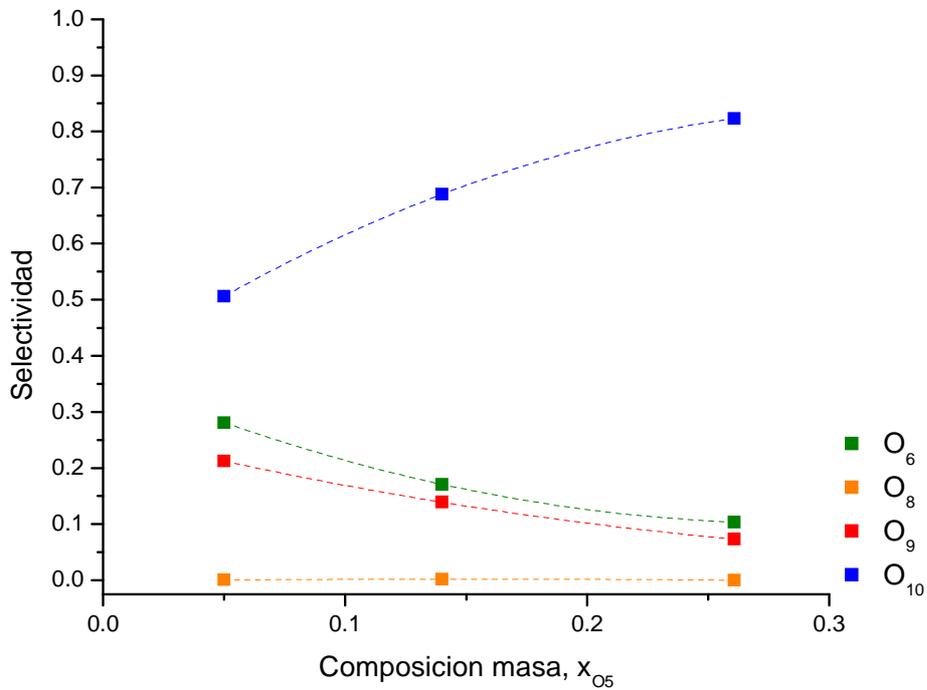


Figura 3.23 Efecto de la concentración de reactivo. Selectividad contra composición masa (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ -Al₂O₃)

En la figura 3.23 se observa que la selectividad de dímero se favorece con el incremento en la composición masa de amileno de la alimentación a la unidad, mientras que la de olefinas seis y nueve disminuye.

Por lo tanto, el intervalo de las composiciones de alimentación a la unidad de dimerización (15-20% O5, 80-85% P5) es favorable para la producción de diisoamileno con buena selectividad y conversión.

3.2.4.2 Efecto de la cantidad de catalizador

Otro efecto importante que se tiene que considerar es la relación entre el reactivo y el catalizador, pues la cantidad de catalizador se puede ajustar para tener mejores resultados. Las pruebas que se habían realizado antes de esta sección habían utilizado una relación de 1 gramo de catalizador por 10 gramos de amileno. Para el estudio de este efecto se realizaron pruebas catalíticas con 1, 2 y 3 gramos de catalizador para 10 gramos de reactivo diluido en parafina. Las reacciones se realizaron por 420 minutos y bajo las condiciones de operación que se presentan en la tabla 3.21.

Tabla 3.21 Condiciones experimentales para el efecto de la cantidad de catalizador

Cantidad de catalizador (parámetro variable)	1.0 – 3.0 g
$X_{\text{masa O5}}$	0.15
Catalizador	20-NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃
Masa total de mezcla	64.0 g
Temperatura de reacción	140°C
Agitación	640 RMP

La cuantificación para las pruebas de 2 y 3 gramos fueron las más complicadas, debido a que el reactivo se consume rápidamente y se observaron producciones máximas de las olefinas, lo cual indica la desintegración catalítica de los productos. En la figura 3.24 se observa que la conversión incrementa con el aumento en la carga de catalizador. La máxima producción de dímero se obtuvo a diferentes tiempos. En la figura 3.25 se observa que cuando se utiliza 1 gramo de catalizador la máxima producción es a los 420

minutos, con 2 gramos a los 240 minutos y con 3 gramos a los 160 minutos, después de estos tiempos predomina la reacción de desintegración del dímero. Con estos resultados podrían generarse dos propuestas: la primera sería en utilizar mayor cantidad de catalizador bajo las mismas condiciones de operación, con esto se reduciría en tiempo de reacción para obtener altas producciones; la segunda propuesta sería utilizar mayor cantidad de catalizador y disminuir la temperatura, con esto se podría tener buenas producciones altamente selectivas y con ahorro energético.

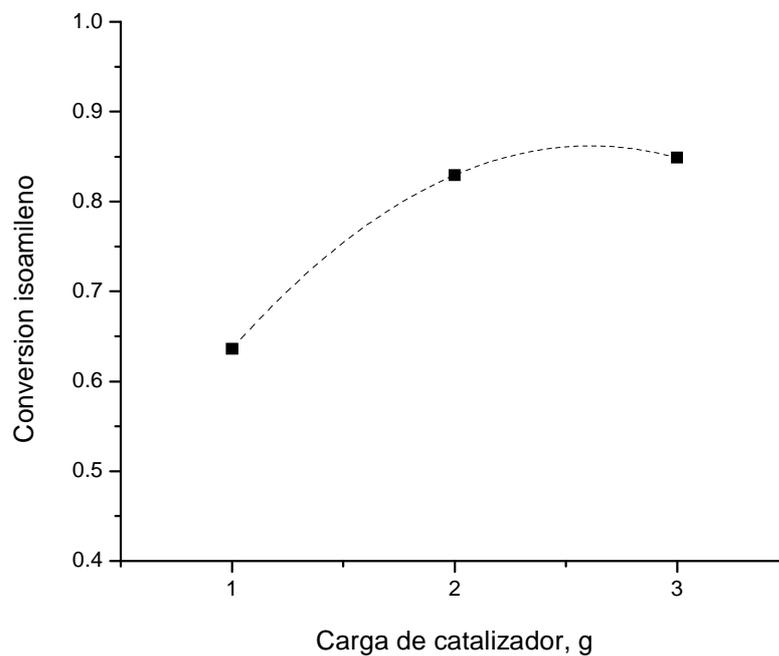


Figura 3.24 Efecto de la cantidad de catalizador. Conversión contra carga de catalizador (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ -Al₂O₃)

Tomando los tiempos en los que se alcanzó la concentración máxima de dímero, figura 3.25. Se esperaría que al utilizar 2 gramos de catalizador se tuviera mayor producción del producto deseado, sin embargo la producción obtenida con 1 gramo de catalizador superó la producción máxima de los 2 gramos, figura 3.26. Por otro lado, la rapidez inicial de los 2 gramos sí fue mayor con respecto al gramo y menor que los 3 gramos.

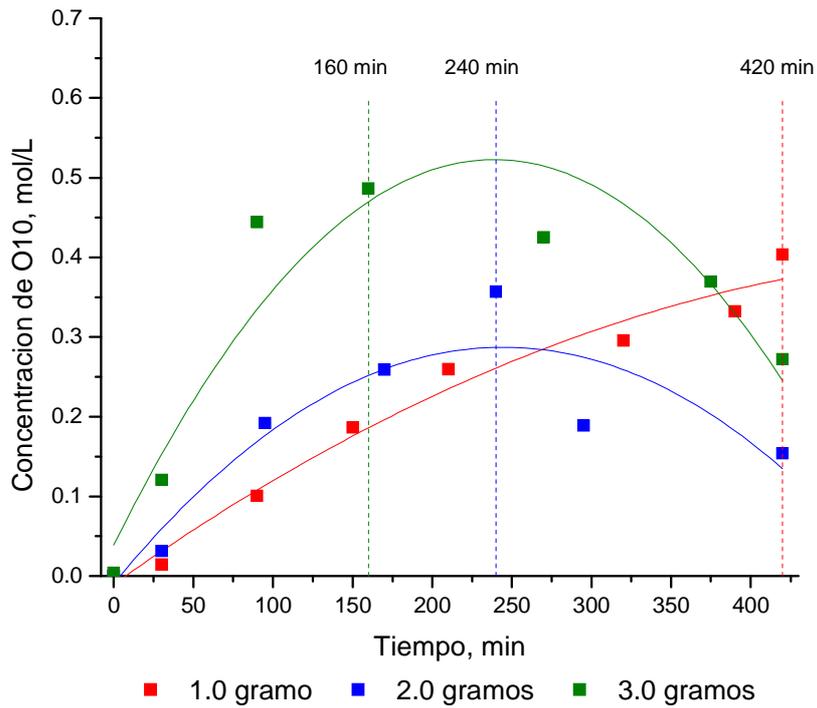


Figura 3.25 Efecto de la cantidad de catalizador. Producción de dímero contra tiempo de reacción (420 min, catalizador 20-NiSO₄/ γ-Al₂O₃)

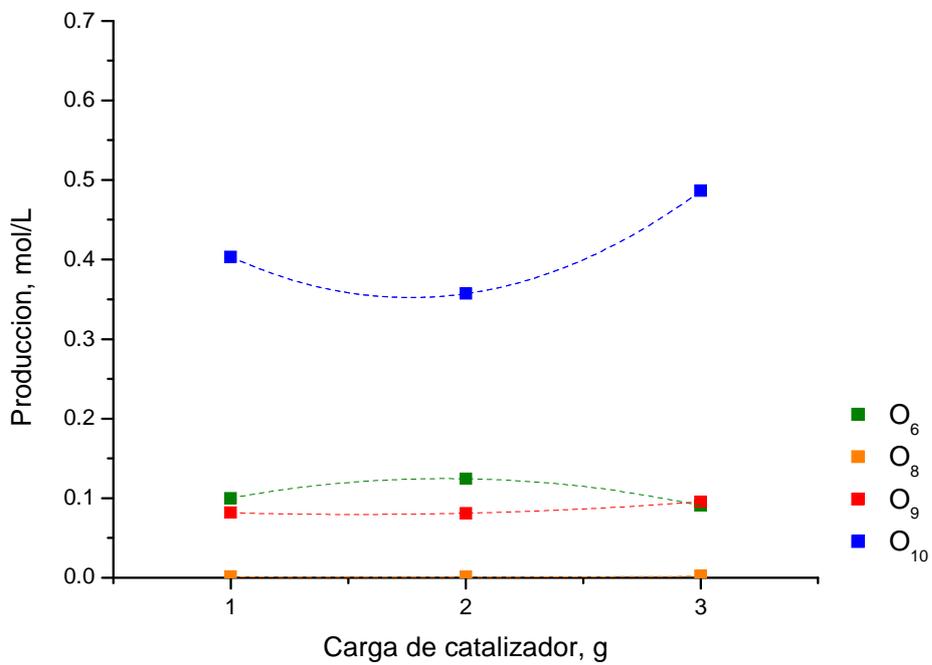


Figura 3.26 Efecto de la cantidad de catalizador. Producción contra cantidad de catalizador (tiempo en el que se alcanzó la máxima producción de dímero, catalizador 20-NiSO₄/ γ-Al₂O₃)

La producción presentada en la figura 3.26 es la máxima que se registró y se nota que la diferencia entre las concentraciones no es tan significativa. Por esta razón tampoco se observaron cambios tan considerables en la selectividad de los productos, esto es porque se tuvieron prácticamente las mismas producciones.

El efecto que tiene la carga de catalizador consiste en el ahorro de tiempo de producción y ahorro energético, ya que se podría disminuir la temperatura de reacción. Estas variables podrían ajustarse para obtener el mayor ahorro económico, la mayor producción posible y el aprovechamiento adecuado del reactivo.

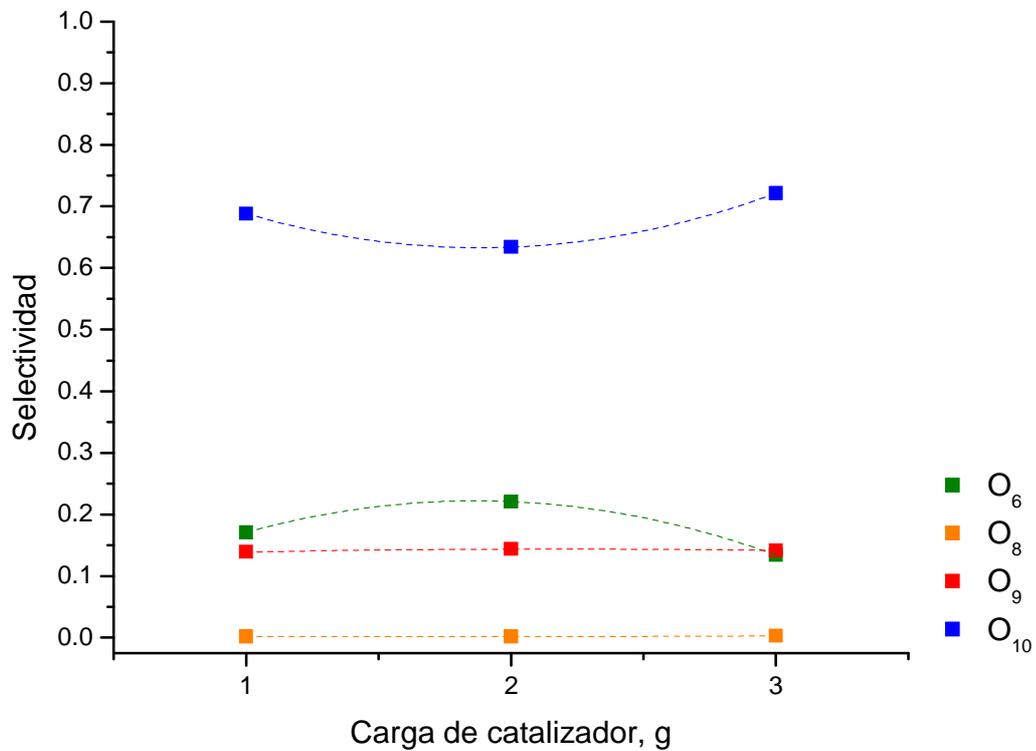


Figura 3.2.15 Efecto de la cantidad de catalizador. Selectividad contra cantidad de catalizador (tiempo en el que se alcanzó la máxima producción de dímero, catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃)

Referencias

- ¹ Iruretagoyena Ferrer Diana, *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química- Procesos) – UNAM, Facultad de Química, México, 2009
- ² T. Yang, T. Chang, C. Yeh, *Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 115 (1997) 339.
- ³ Masel Richard I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, Ed. John Wiley & Sons, Estados Unidos de América, 1995
- ⁴ Ertl G., *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Vol. 2), Ed. VCH, Francia, 1997
- ⁵ G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*, Catalysis Today 41 (1998) 207
- ⁶ Luis J. Álvarez, Luis Eduardo León, J. Fernández Sanz, M. J. Capitán, J. A. Odriozola, *Computer Simulation of γ -Al₂O₃ Microcrystal*, J. Phys. Chem. 99 (1995) 17872
- ⁷ Jong Rack Sohn, Won Cheon Park, *Nickel sulfate supported on γ -Al₂O₃ for ethylene dimerization*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 133 (1998) 297.
- ⁸ Jong Rack Sohn, Won Cheon Park, Hae Won Kim, *Characterization of nickel sulfate supported on γ -Al₂O₃ for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties*, Journal of Catalysis 209 (2002) 69
- ⁹ Jong Rack Sohn, Won Cheon Park, *The roles of active sites of nickel sulfate supported on γ -Al₂O₃ for ethylene dimerization*, Applied Catalysis A: General 239 (2003) 269.
- ¹⁰ Naresh F. Shah, Man Mohan Sharma, *Dimerization of isoamylene: Ion exchange resin and acid-treated clay catalysis*, Reactive Polymers, 19 (1993) 181.
- ¹¹ N.G. Polyanski, S.M. Martkevich, N.L. Potudina and T.I. Kozlova, *Hydration of tert-amylenes in the presence of cation exchanger KU-2 and accompanying reactions*, Kinet. Catal., 4 (1963) 614; Chem Abstr. 60 (1964) 4845a.
- ¹² R.B. Wesley and B.C. Gates, *Benzene propylation catalyzed by sulfonic acid resin*, J. Catal., 34 (1974) 288.
- ¹³ C. Buttersack, H. Widdecke and J. Klein, *Sulfonic acid ion-exchange resins as catalysts in nonpolar media II. Influence of conditioning methods on the acidity and catalytic activity*, React. Polym., 5 (1987) 181.
- ¹⁴ G. Zundel, *Hydration and Intermolecular Interaction*, Academic Press, New York, 1969.

CAPÍTULO 4

Cinética de reacción y simulación del proceso de dimerización

4.1 Cinética de la reacción

El estudio cinético de las reacciones de dimerización y de desintegración se realizaron para obtener ecuaciones de rapidez fundamentales para el diseño de reactores a escala. Además, la obtención de las constantes cinéticas sirve como parámetro de comparación en la actividad catalítica de los diferentes sistemas; dicho estudio generará herramientas más certeras en el diseño y propuesta del proceso.

En el capítulo anterior se observó que el catalizador propicia la formación de diisomileno, pero también se generan productos secundarios que fueron identificados como olefinas de seis, siete, ocho y nueve carbonos. Las olefinas ligeras de siete y ocho carbonos se formaron en pequeñas proporciones, incluso en algunos sistemas no se detectaron su formación. La producción de estas olefinas ligeras se atribuye a la desintegración catalítica del diisomileno produciendo un carbocatión, el cual reacciona con isoamileno,¹ en este caso no se detectaron la formación de trímeros u otros oligómeros mayores. En numerosos trabajos^{1,2,3} se ha reportado la presencia de isómeros de hexeno y noneno durante la dimerización de isoamilenos.

Montesano y Frank-Mosher^{1,3} han propuesto que las producciones de O6 y de O9 están asociadas a la desintegración catalítica de los dímeros, proponen el mecanismo de la reacción del 3,4,5,5-tetrametil-2-hexeno que se esquematiza en la figura 4.1 en donde se observa que la desintegración catalítica del dímero genera olefina de seis carbonos y un carbocatión de cuatro carbonos que posteriormente reacciona con el isoamileno para formar la olefina de nueve carbonos.

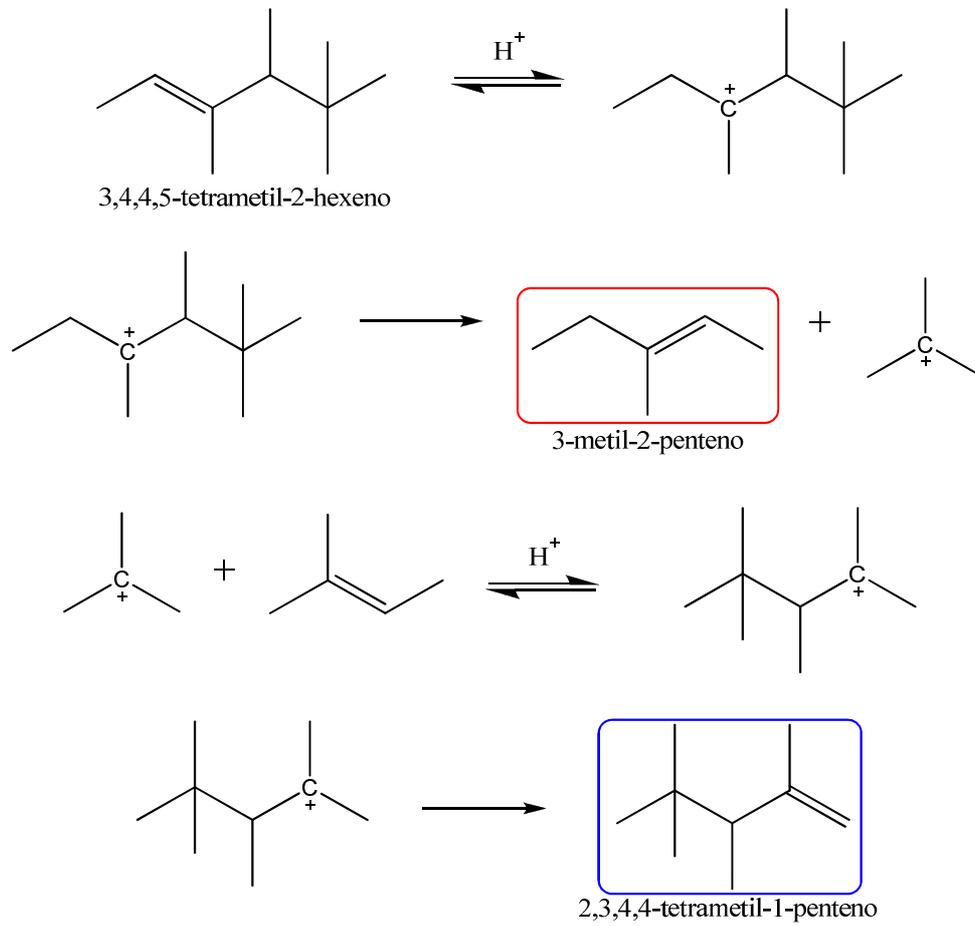


Figura 4.1 Mecanismo de desintegración de 3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno^{1,3}

Los experimentos para la determinación de los parámetros cinéticos consistieron en la variación de la temperatura de reacción en 110°C, 125°C y 140°C, bajo las condiciones de operación que se muestra en la tabla 3.18 para los tres casos. Se tomaron muestras a distintos tiempos durante 420 minutos, dichas muestras se analizaron por cromatografía de gases para conocer las concentraciones de los reactivos y productos. En las figuras 4.2, 4.3, y 4.4 se ilustran los resultados obtenidos.

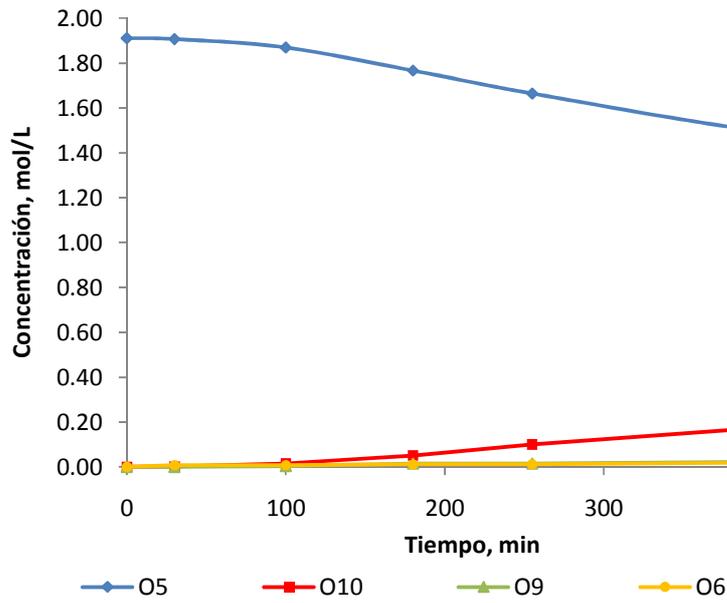


Figura 4.2 Concentración contra tiempo de reacción a 110°C. Catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

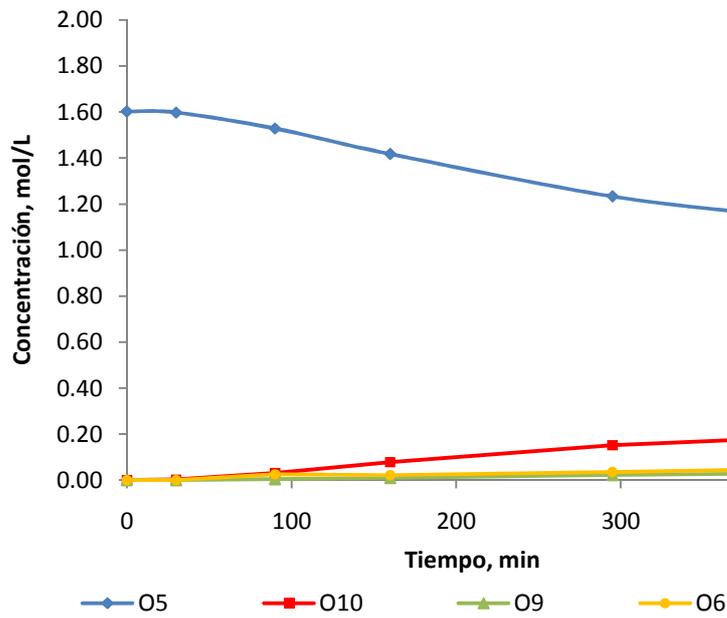
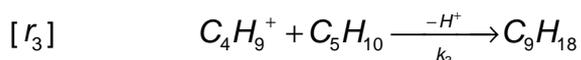
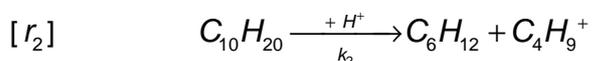
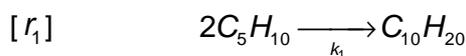


Figura 4.3 Concentración contra tiempo de reacción a 125°C. Catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

Para establecer las ecuaciones de rapidez se plantean de la siguiente manera:



Donde,

k_1 : Constante de dimerización.

k_2 : Constante de desintegración.

k_3 : Constante de formación de olefina de nueve carbonos.

A partir del esquema de reacción con pseudorden de reacción se plantearon las ecuaciones cinéticas, dichas ecuaciones describen el balance de materia:

$$[4.1] \quad \frac{dC_{C_5H_{10}}}{dt} = k_1 C_{C_5H_{10}}^2 - k_3 C_{C_4H_9^+} C_{C_5H_{10}}$$

$$[4.2] \quad \frac{dC_{C_{10}H_{20}}}{dt} = \frac{1}{2} k_1 C_{C_5H_{10}}^2 - k_2 C_{C_{10}H_{20}}$$

$$[4.3] \quad \frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = k_2 C_{C_{10}H_{20}}$$

$$[4.4] \quad \frac{dC_{C_4H_9^+}}{dt} = k_2 C_{C_{10}H_{20}} - k_3 C_{C_4H_9^+} C_{C_5H_{10}}$$

$$[4.5] \quad \frac{dC_{C_9H_{18}}}{dt} = k_3 C_{C_4H_9^+} C_{C_5H_{10}}$$

Para obtener el valor de las concentraciones a través del tiempo fue necesario emplear un método numérico que facilitara la solución del sistema de ecuaciones diferenciales, se utilizó el método Runge Kutta. Las constantes de reacción se aproximaron con los

resultados experimentales y posteriormente se fueron modificando a prueba y error hasta lograr el mejor ajuste con el modelo.

El ajuste de datos experimentales al modelo cinético es de segundo orden irreversible para la constante de dimerización (k_1) respecto al isoamileno.

En las figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se muestran el ajuste del modelo con los resultados experimentales.

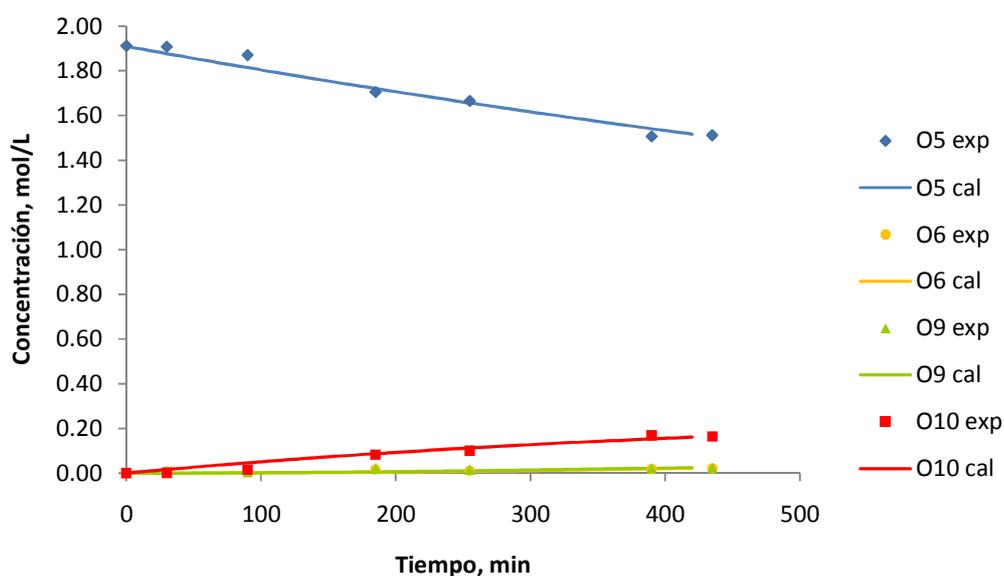


Figura 4.6 Comparación del modelo con los datos experimentales.
 Temperatura 110°C. Catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

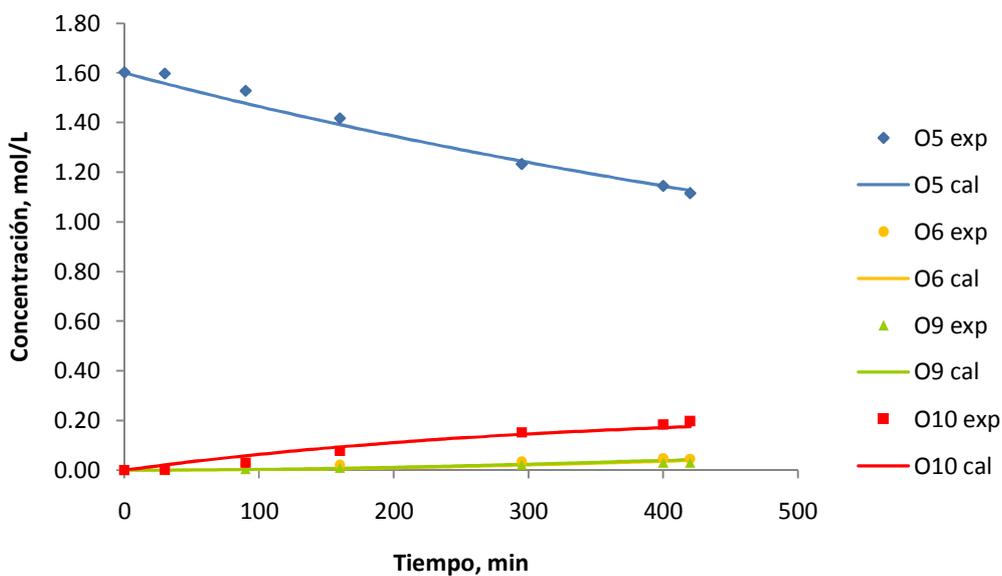


Figura 4.7 Comparación del modelo con los datos experimentales.
Temperatura 125°C. Catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

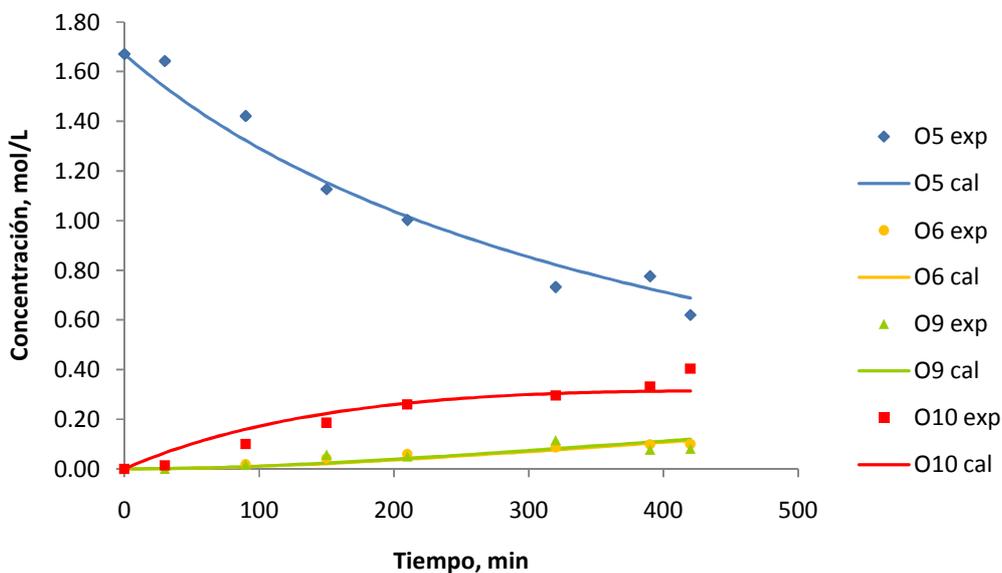


Figura 4.8 Comparación del modelo con los datos experimentales.
Temperatura 140°C. Catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

Las constantes k_1 , k_2 y k_3 que mejor se ajustaron al esquema propuesto para cada temperatura se enlistan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Constantes de reacción k_1 , k_2 y k_3 a diferentes temperaturas.
Catalizador 1g de 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃.

Temperatura °C	k_1 L min ⁻¹ mol ⁻¹	k_2 min ⁻¹	k_3 L min ⁻¹ mol ⁻¹
110	0.000304	0.000657	0.016716
125	0.000567	0.000957	0.036716
140	0.001699	0.001237	0.090240

Debido a que la temperatura es de los efectos que tiene mayor impacto en la constante de reacción, es importante analizar este efecto. A través de la ecuación de Arrhenius [4.6] es posible conocer información que describe la naturaleza de las reacciones en base al modelo.

$$[4.6] \quad \ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A)$$

Donde,

E_a : Energía de activación.

A: Factor preexponencial.

A partir de la ecuación [4.6] se determinó la energía de activación y el factor preexponencial de las constantes cinéticas, en el anexo 6.3 se encuentran las gráficas para cada constante de reacción. En la tabla 4.2 se enlistan la energía de activación y el factor preexponencial.

Tabla 4.2 Energía de activación y factor preexponencial de las constantes de reacción

Constante	Energía de activación (E_a)		Factor preexponencial (A)
	kcal mol ⁻¹		
k_1 , L min ⁻¹ mol ⁻¹	17.96	5020298.74	L min ⁻¹ mol ⁻¹
k_2 , min ⁻¹	6.45	4.16	min ⁻¹
k_3 , L min ⁻¹ mol ⁻¹	17.64	191615247.46	L min ⁻¹ mol ⁻¹

El factor preexponencial está relacionado con la frecuencia de colisión y con la probabilidad de que las colisiones tengan una orientación favorable para reaccionar. Conforme la magnitud de la energía de activación aumenta, la constante de rapidez disminuye porque la fracción de moléculas con la energía necesaria es menor. Por tanto, la rapidez de reacción disminuye conforme la energía de activación aumenta.⁴

4.2 Simulación del proceso de dimerización

En el capítulo anterior se encontró que a la temperatura de 140°C se tiene la mayor conversión de isoamileno y producción de dímero. A pesar de que no se tiene la mejor selectividad, convendría operar a esta temperatura ya que la producción de dímero es considerable y el problema de selectividad se podría compensar a través de un arreglo de reactores.

Se planteó un proceso continuo con dos unidades de dimerización. Las condiciones de operación de los equipos y las propiedades de las corrientes fueron calculadas mediante el simulador Hysys.

El esquema consiste en un arreglo de dos reactores de mezcla completa de flujo continuo con la separación intermedia de los productos. La primera unidad de dimerización es alimentada con un flujo de 124.7 kg/h de mezcla reactiva (15% O5 y 85% P5) en fase líquida, el tiempo de residencia de los compuestos en el reactor es de tres horas. Posteriormente la mezcla líquida es calentada y la corriente entra a un tanque de separación, donde recupera el 70% de 2-metil-2-buteno y el 72% de pentanos en el domo, dicha corriente se condensa para ser alimentada a la segunda unidad de dimerización, el tiempo de residencia es de 3.68 horas. La corriente de salida de la segunda unidad de dimerización es mezclada con la corriente del fondo del tanque de separación - proveniente del primer reactor. La mezcla de las corrientes abastece la torre de destilación, en la cual se separan los compuestos ligeros – pentanos y olefina de cinco carbonos – por el domo de la torre y el producto deseado por el fondo de la misma. Se cuenta con una corriente intermedia de salida para las olefinas de seis y nueve carbonos. Con el esquema propuesto se producirían 62 ton/año (94% en masa) de dímero. La conversión total del isoamileno es del 48%.

En el diagrama de la figura 4.9 se presenta el proceso para la producción de diisoamileno de alta pureza con dos reactores CSTR (continuous stirred tank reactor) en cascada.

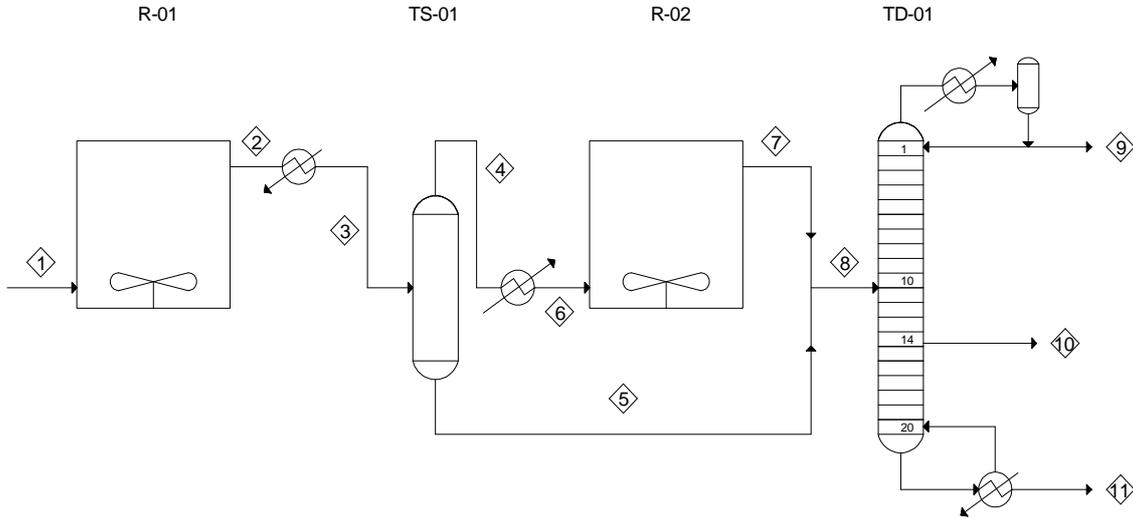


Figura 4.9 Proceso continuo de dimerización de pentenos con 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃

Tabla 4.3 Características de las corrientes de proceso

Corriente	Temperatura °C	Presión psi	Fase	P5 kg h ⁻¹	O5 kg h ⁻¹	O6 kg h ⁻¹	O9 kg h ⁻¹	O10 kg h ⁻¹
1	140.0	200	L	105.98	18.70			
2	140.0	200	L	105.98	12.05	0.45	0.61	5.57
3	143.7	200	L-V	105.98	12.05	0.45	0.61	5.57
4	143.7	200	V	75.86	8.48	0.26	0.17	0.93
5	143.7	200	L	30.12	3.57	0.19	0.44	4.63
6	138.3	200	L	75.86	8.48	0.26	0.17	0.93
7	138.4	200	L	75.86	6.23	0.55	0.56	2.47
8	140.0	200	L	105.98	9.79	0.74	1.00	7.11
9	41.7	20	L	105.36	9.64			
10	107.8	54.21	L	0.62	0.16	0.74	0.58	0.40
11	243.7	70	L				0.42	6.71

Referencias

¹ Montesano López Raúl, *Dimerización catalítica de isoamilenos*, Tesis (Mestría en Ingeniería Química – Procesos) Facultad de Química, UNAM, 2009

² Iruretagoyena Ferrer Diana, *Dimerización de pentenos con alúmina fluorada*, Tesis (Maestría en Ingeniería Química- Procesos) – UNAM, Facultad de Química, México, 2009

³ Whitmore Frank C., Mosher William A., *The depolymerization of 3,4,5,5-tetramethyl-2-hexene and 3,5,5-trimethyl-2-heptene in relation to the dimerization of isoamylenes*, Journal of American Chemical Society, 68 (1946) 281

⁴ Brown Theodore L., LeMay H. Eugene, Bursten Bruce E., Burdge Julia R., *Química la ciencia central*, 9ª ed., Ed. Pearson Educación, México, 2004

CAPÍTULO 5

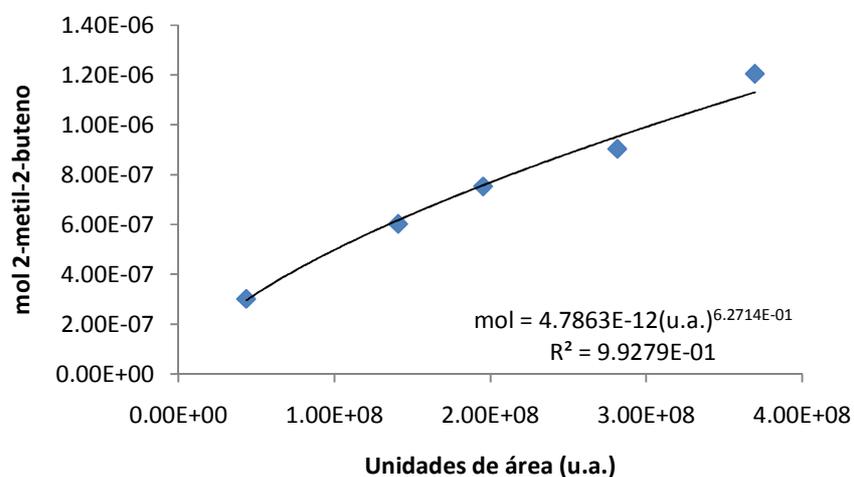
Conclusiones

- A través de la técnica de EDS se encontró que para los precursores de nitrato de níquel todo el nitrógeno se libera en fase gas durante la calcinación; en contraste, para los sólidos con sulfato de níquel como precursor se observó que parte del azufre se libera en fase gas y otra se conserva en la superficie del soporte. Esto propicia que el área superficial de los sólidos con sulfato de níquel disminuya más en comparación con los sólidos de nitrato de níquel con el aumento de carga metálica.
- La prueba de difracción de rayos-X permitió evidenciar la interacción del metal con el soporte de ambos precursores. Se encontró que el níquel interacciona de diferente manera en presencia del sulfato.
- La fuerza ácida y distribución de los sitios ácidos de los sólidos se conoció a través de las pruebas de desorción de amoníaco a temperatura programada y NTSA. Se encontró que el aumento de carga de sulfato de níquel (0-20% masa) en la superficie de la alúmina incrementa la acidez total del catalizador, por otro lado, para el precursor de nitrato de níquel la acidez total máxima se alcanza con una carga de 5% masa de níquel. También se evidenció la naturaleza ácida del sulfato, ya que se registró un incremento en la densidad de sitios ácidos para la alúmina sulfatada, y también favorece la distribución de la fuerza ácida fuerte.
- De comparar el desempeño de los catalizadores preparados con diversos precursores de níquel y alúmina sulfatada, el catalizador 20-NiSO₄/γ-Al₂O₃ resultó ser el más adecuado para realizar la reacción de dimerización de amileno para obtener olefina de diez carbonos bajo las composiciones correspondientes del efluente de deshidrogenación de pentanos.

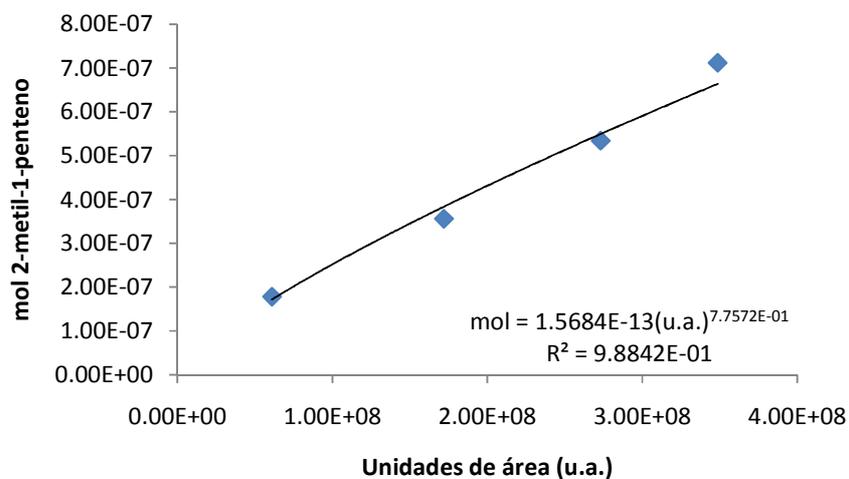
- La presencia de sulfato en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ está relacionada con la acidez y actividad catalítica del catalizador, esto se evidenció a través de los análisis NTSA y TPD y a través de la prueba catalítica de la alúmina sulfatada. La presencia de níquel aumenta la selectividad del dímero, ya que propicia la distribución de fuerza ácida apropiada para llevar a cabo la reacción de dimerización, como consecuencia se logra mayor producción del producto deseado.
- El intervalo de las composiciones de alimentación a la unidad de dimerización (15-20% O5, 80-85% P5) es favorable para la producción de diisoamileno con buena selectividad y conversión; pues las altas composiciones de olefina desactivan al catalizador, disminuyendo la cantidad de sitios ácidos disponibles para dimerizar.
- El efecto que tiene el aumento de la carga de catalizador consiste en el ahorro de tiempo de producción, ya que las producciones máximas de dímero se tienen en menores tiempos, después el dímero comienza a desintegrarse. Una ventaja con el incremento de la carga de catalizador podría ser el ahorro energético, ya que se podría disminuir la temperatura de reacción y obtener aún así altas producciones.
- En el comportamiento catalítico se observó la formación de olefinas ligeras, que se atribuyen a la desintegración de la olefina de diez carbonos.
- La cinética de la reacción fue determinada para las temperaturas 110°C, 125°C y 140°C. Se determinó que la ecuación de rapidez de dimerización que mejor representa el comportamiento experimental es de segundo orden irreversible. A través de las constantes cinéticas, fue posible plantear sus respectivas ecuaciones de Arrhenius.
- Se propone un proceso continuo de dimerización en el que se contempla como alimentación el efluente del proceso de deshidrogenación de pentano. A la temperatura de 140°C se proyecta la producción de 62 toneladas de olefina de diez carbonos al año con una pureza del 94%.

6.1 Curvas de calibración

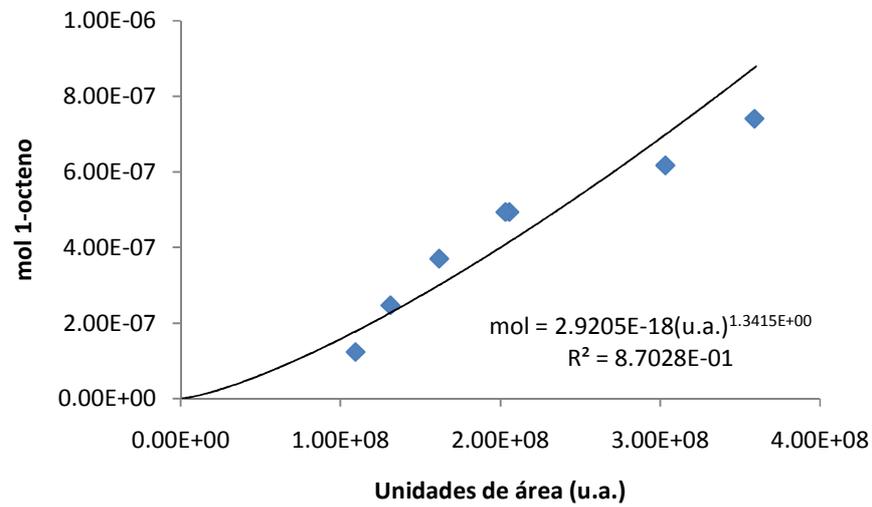
- Curva de calibración O5: 2-metil-2-buteno



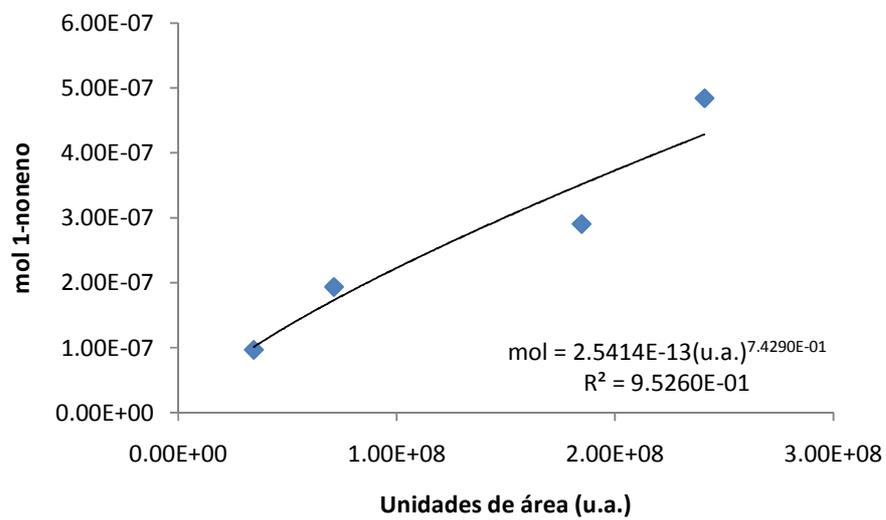
- Curva de calibración O6: 2-metil-1-penteno



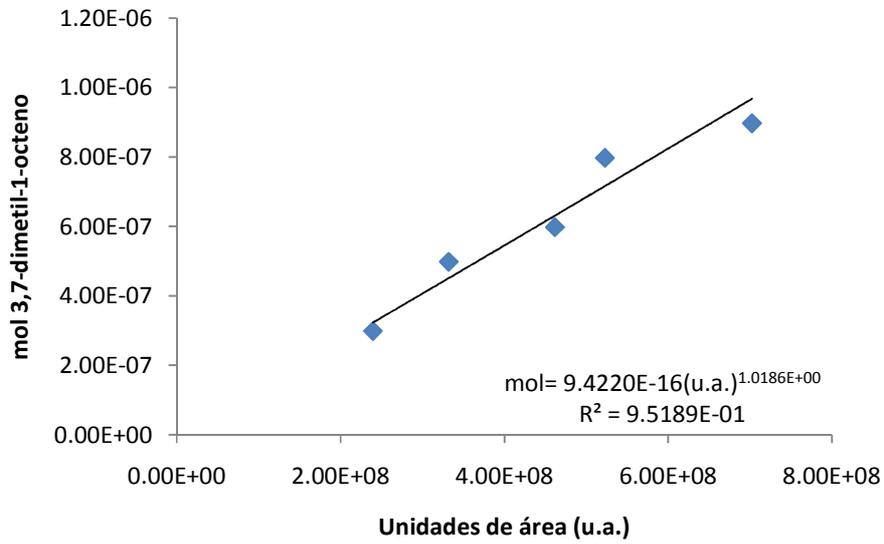
- Curva de calibración O8: 1-octeno



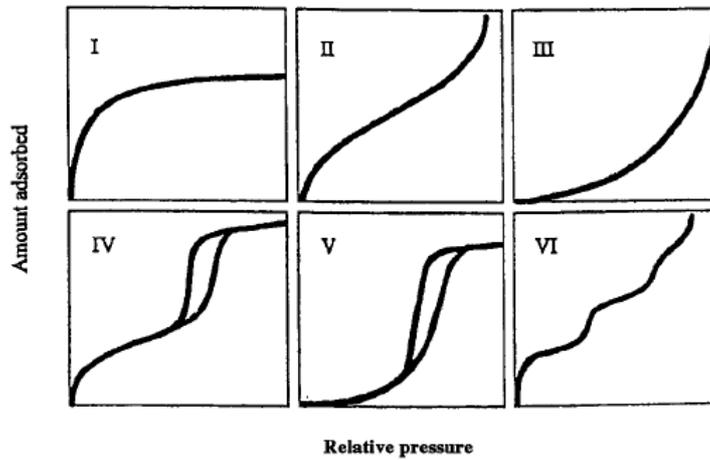
- Curva de calibración O9: 1-noneno



- Curva de calibración O10: 3,7-dimetil-1-octeno



6.2 Isotermas de Brunauer de la IUPAC



Clasificación de la IUPAC para las isotermas de adsorción

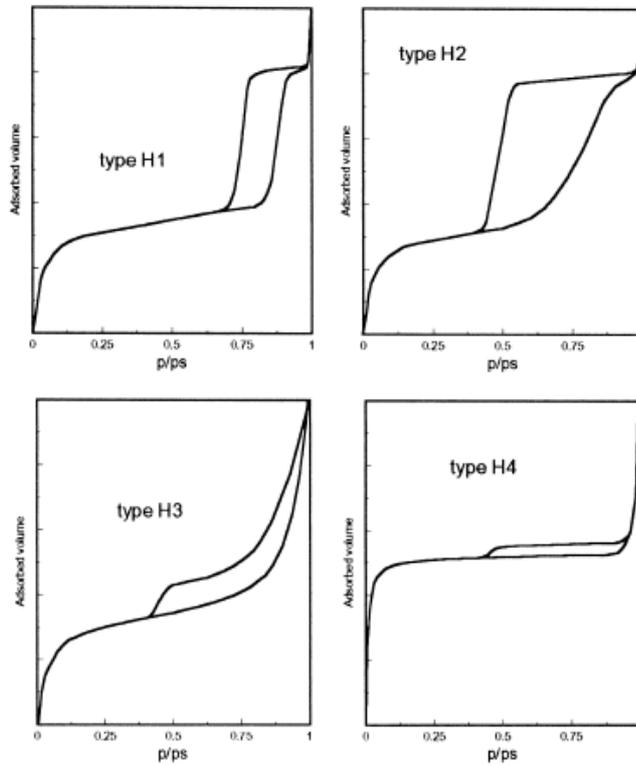
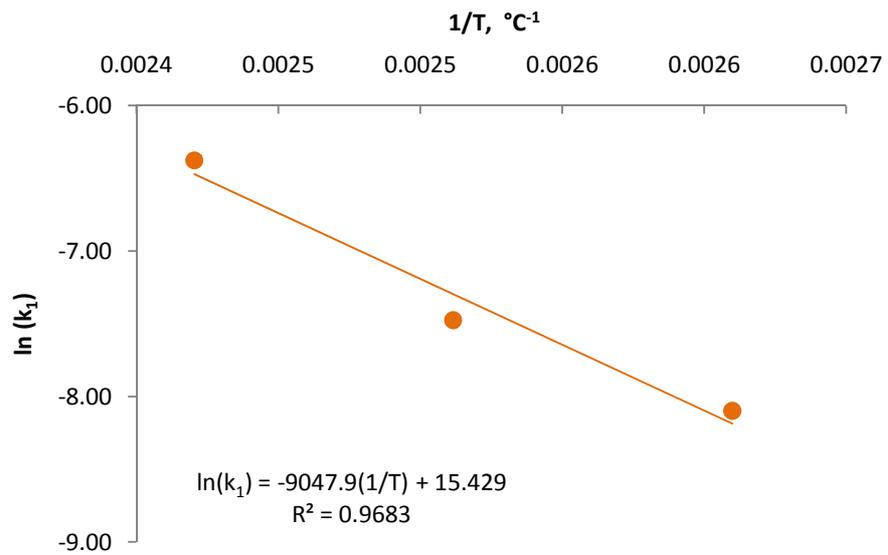
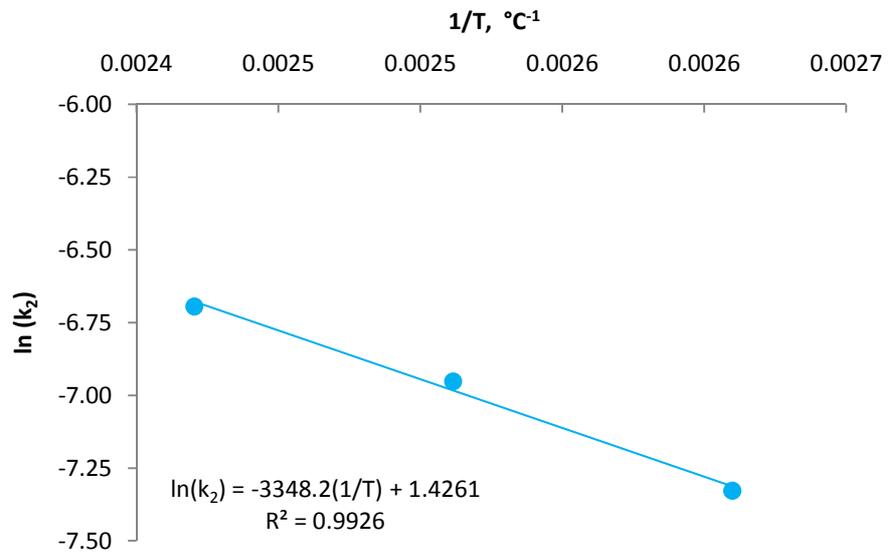


Figura 6.2 Clasificación de la IUPAC para la histéresis de la isoterma de adsorción

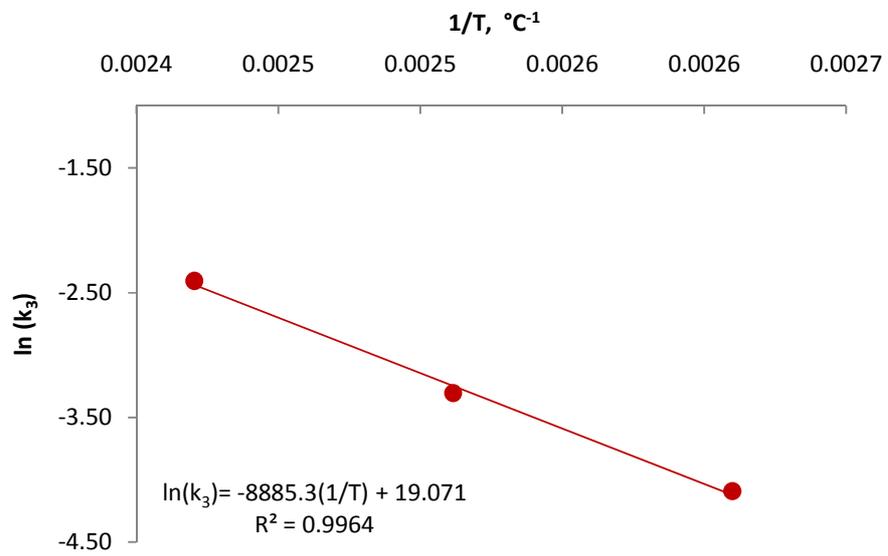
6.3 Gráficas de Arrhenius



$\ln(k_1)$ contra Temperatura⁻¹. Determinación de E_a y A



$\ln(k_2)$ contra Temperatura⁻¹. Determinación de E_a y A



$\ln(k_3)$ contra Temperatura⁻¹. Determinación de E_a y A