



141  
2ef.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXÁMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN EQUIPO DE  
DESORCIÓN POR TEMPERATURA PROGRAMADA  
(TPD) PARA LA CARACTERIZACIÓN DE  
CATALIZADORES ACIDOS.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :  
**ALBERTO ROSAS ABURTO**



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

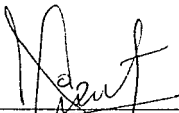
**Jurado Asignado:**

Presidente: Prof. Raúl Cetina Rosado.  
Vocal: Prof. Carlos Guzmán de las Casas.  
Secretario: Prof. Jorge Alcaraz Cienfuegos.  
1er. suplente: Prof. Rogelio Cuevas García.  
2do. suplente: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo.

**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Laboratorio 223, conjunto E, Departamento de Ingeniería Química,  
Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del Tema:



---

Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Sustentante:



---

Alberto Rosas Aburto

*Con Profundo Amor y Gratitude Dedico el  
Presente Trabajo, por el Cariño y Paciencia que me  
San Tenido, a mis Padres Alberto Rosas y  
Norma Aburto y a mi "Abue" María Castillo.*

## Agradecimientos:

A Dios, por todo.

A todos mis familiares que de alguna u otra forma me han ayudado hasta el momento.

A la inolvidable "Banda" o "Flota", por tantos buenos recuerdos.

Al Doctor Jorge Alcaraz por su asesoría durante la tesis, lo mismo que al Doctor Martín Hernández Luna.

A la profesora Xóchitl Arévalo Mora.

Y a todos los que de alguna manera contribuyeron para poder culminar este trabajo.

# ÍNDICE GENERAL

|   |      |
|---|------|
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b>                                     | viii |
| <b>ÍNDICE DE DIBUJOS</b>                                    | ix   |
| <b>SIMBOLOGÍA</b>   | xi   |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>   | 1    |
| <b>OBJETIVOS</b>  | 3    |
| <b>BASES TEÓRICAS</b>                                       | 4    |
| <br>  |      |
| <b>Capítulo 1. Catalizadores Sólidos Ácidos.</b>            |      |
| 1.1 Sitios Ácidos, Naturaleza y Fuerza.                     | 5    |
| 1.2 Catalizadores Sólidos Ácidos y Superácidos.             | 11   |
| 1.2.1 Alúminas.   | 16   |
| 1.2.2 Sílica y Sílica-Alúminas.                             | 20   |
| 1.2.3 Zirconias.  | 21   |
| 1.2.4 Óxidos de Hierro, Titanio y Hafnio.                   | 23   |
| 1.2.5 Zeolitas.   | 26   |
| 1.2.6 Resinas de Intercambio Iónico.                        | 28   |
| <br>  |      |
| <b>Capítulo 2 Caracterización de Catalizadores.</b>         |      |
| 2.1. Generalidades.   | 31   |
| 2.2. Titulación Ácido-Base.                                 | 34   |
| 2.3. Desorción por Temperatura Programada de Acidez (TPD).  | 39   |
| 2.3.1 Diferentes Análisis Mediante Temperatura Programada.  | 39   |
| 2.3.2 Bloqueo Selectivo de Sitios Ácidos.                   | 41   |
| 2.3.3 Desorción por Temperatura Programada (Equipo).        | 47   |
| 2.3.4 Procedimiento Experimental.                           | 54   |
| 2.3.5 Modelado y Reducción de Datos del TPD.                | 60   |
| 2.3.6 Medición de la Fuerza Ácida Relativa mediante el TPD. | 73   |

|   |            |
|---|------------|
| <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>  | <b>76</b>  |
| <b>Capítulo 3 Construcción y Procedimiento de Operación del TPD.</b>                          |            |
| 3.1. Partes del Equipo Construido.  | 77         |
| 3.2. Funcionamiento del Equipo y Pruebas de Reproducibilidad.                                 | 83         |
| <b>Capítulo 4 Medición de la Acidez Superficial en Catalizadores Sólidos.</b>                 |            |
| 4.1. Catalizadores Caracterizados.  | 87         |
| 4.2. Indicadores de Hammett   | 88         |
| 4.3. Titulación Volumétrica y Potenciométrica.  | 89         |
| 4.4. TPD.   | 90         |
| 4.5. Pruebas de Actividad.  | 91         |
| <b>Capítulo 5 Técnicas Complementarias en la Caracterización de los Catalizadores Ácidos.</b> |            |
| 5.1. Adsorción Física.  | 92         |
| 5.2. Gravimetría y Termogravimetría.  | 97         |
| 5.3. Infrarrojo.  | 98         |
| <b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>  | <b>99</b>  |
| <b>Capítulo 6 Determinación de Acidez.</b>  | <b>100</b> |
| 6.1. Resultados de las Pruebas de Reproducibilidad.   | 100        |
| 6.2. Resinas de Intercambio Iónico (A-15, XN-1010, Nafión NR50)                               | 108        |
| 6.3. Aluminas Fluoradas.  | 112        |
| 6.4. Resinas Modificadas.   | 117        |
| 6.5. Zirconias Sulfatadas.  | 124        |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| <b>CONCLUSIONES</b>               | 127 |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> | 129 |
| <b>APÉNDICES</b>                  | 136 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>A. Recomendaciones Generales en el uso del TPD y Curvas de Calibración de los Rotámetros.</b> | 137 |
|--|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>B. Reporte Típico de Caracterización de Catalizadores Sólidos.</b> | 140 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>C. Pruebas de Infrarrojo y Termogravimetría.</b> | 149 |
|---|-----|

|   |     |
|---|-----|
| <b>D. Ventanas de Trabajo dentro del Programa de Cómputo.</b> | 160 |
|---|-----|



## **INDICE DE TABLAS**

| <b>Descripción:</b>  | <b>Página:</b> |
|--|----------------|
| Tabla 1. Indicadores de Hammett.   | 10             |
| Tabla 2. Preparación de Catalizadores Soportados en Alúmina.                           | 19             |
| Tabla 3. Preparación de Catalizadores Soportados en Zirconia.                          | 22             |
| Tabla 4. Preparación de Catalizadores de Óxidos de Fe, Hf, Ti.                         | 23             |
| Tabla 5. Propiedades Superficiales de Algunos Catalizadores Sulfatados.                | 25             |
| Tabla 6. Propiedades Físicas y Químicas de Algunas Resinas de Estireno Divinilbenceno. | 30             |
| Tabla 7. Clasificación de las Técnicas de Caracterización de Catalizadores Sólidos.    | 33             |
| Tabla 8. Técnicas de Análisis Térmico.   | 40             |
| Tabla 9. Características Principales de Algunos Adsorbatos para Catalizadores.         | 44             |
| Tabla 10. Diferentes Arreglos para un Equipo de TPD.                                   | 51             |
| Tabla 11. Secuencias de Análisis para Algunos Catalizadores Sólidos.                   | 56             |
| Tabla 12. Comparación de Técnicas de Análisis para el TPD.                             | 68             |
| Tabla 13. Parámetros para Controlar Condiciones de Operación en el TPD.                | 70             |
| Tabla 14. Condiciones de Operación de TPD Empleadas para la Validación del Equipo.     | 86             |
| Tabla 15. Descripción de los Catalizadores Empleados para su Caracterización.          | 87             |
| Tabla 16. Secuencias de Experimentación para los Diferentes Grupos de Catalizadores.   | 90             |
| Tabla 17. Condiciones de Operación de las Pruebas de Actividad.                        | 91             |
| Tabla 18. Métodos de Análisis de Fisisorción.  | 95             |
| Tabla 19. Resumen de Caracterización para las Resinas de Intercambio Iónico.           | 108            |
| Tabla 20. Resumen de Caracterización para las Alúminas Fluoradas.                      | 113            |
| Tabla 21. Resumen de Caracterización para las Resinas de Alquilación de Isoparafinas.  | 118            |
| Tabla 22. Resumen de Caracterización para los Catalizadores de Óxido de Zirconio.      | 124            |

## ÍNDICE DE DIBUJOS

| <b>Descripción:</b>  | <b>Página:</b> |
|--|----------------|
| Figura 1. Estructura Superficial de Catalizadores Ácidos.  | 6              |
| Figura 2. Reacciones Probables en la Obtención del Óxido de Zirconio.  | 14             |
| Figura 3. Reacción Superficial de Impregnación para Compuestos Halogenados.  | 18             |
| Figura 4. Estructura Superficial de una Alúmina Sulfatada (Estructura Bidentada)   | 18             |
| Figura 5. Fórmula Representativa del Nafión-II<br>(sintetizada con el monómero de ácido perfluoro-3,6-dioxo-4-metil-7-octensulfónico). | 28             |
| Figura 6. Curvas de Titulación Potenciométrica.  | 35             |
| Figura 7. Comparación de Dos TPD de NH <sub>3</sub> para una misma Zeolita.  | 45             |
| Figura 8. Procesos de Adsorción de Amoníaco sobre Superficies Ácidas.  | 46             |
| Figura 9. Esquema de un Equipo de Desorción por Temperatura Programada (TPD).  | 48             |
| Figura 10. Tipos de Celdas para el TPD.  | 49             |
| Figura 11. Descripción de un Detector de Conductividad Térmica (TCD).  | 52             |
| Figura 12. TPD de Amoníaco y un Barrido de Curvas de ITPD de una Alúmina Amorfa.   | 53             |
| Figura 13. Secuencia de Ejecución del TPD.   | 54             |
| Figura 14. Gráfica de Desorción de TPD para una Resina de Intercambio Nafión NR50.   | 58             |
| Figura 15. Termograma de una Resina de Intercambio Nafión NR50.  | 59             |
| Figura 16. Esquema del Equipo de Desorción por Temperatura Programada Construido.  | 78             |
| Figura 17. Esquema del Equipo de Adsorción Física Autosorb 1-C.  | 92             |
| Figura 18. Pruebas de Reproducibilidad con A-15 para el Equipo de TPD Construido.  | 104            |
| Figura 19. Pruebas de Reproducibilidad con LRF-03 para el Equipo de TPD Construido   | 105            |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 20. Gráfica de Adsorción de Amoniacó sobre Distintos Catalizadores.  | 106 |
| Figura 21. Termogramas de las Resinas de Intercambio Iónico con los Datos de las Reacciones de Alquilación                                    | 110 |
| Figura 22. Gráfica Contenido del Número de Sitios Ácidos contra el % de Flúor en la Alúmina   | 112 |
| Figura 23. Termogramas de las Alúminas con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Benceno.   | 116 |
| Figura 24. Gráfica del Número de Sitios Ácidos contra la Relación A-15/ BF <sub>3</sub> para los Catalizadores de Alquilación de Isoparafinas | 118 |
| Figura 25. Termogramas de las Resinas A-15 / BF <sub>3</sub> con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Isoparafinas.                  | 120 |
| Figura 26. Termogramas de las Resinas XN-1010 / BF <sub>3</sub> con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Isoparafinas.               | 121 |
| Figura 27. Mecanismos Posibles de Adsorción de BF <sub>3</sub> en la Resina.  | 122 |
| Figura 28. Termogramas de los Catalizadores Preparados a Partir de Óxido de Zirconio.   | 126 |
| Figura 29. Curva de Calibración del Rotámetro de Helio.   | 138 |
| Figura 30. Curva de Calibración del Rotámetro de Amoniacó.  | 138 |
| Figura 31. Curva de Calibración del Rotámetro de Oxígeno.   | 139 |
| Figura 32. Curva de Calibración del Rotámetro de Nitrógeno.   | 139 |

## *SIMBOLOGÍA*

**Siglas de las técnicas de caracterización y equipos mencionados.**

**CSTR (Continuous Stirred Tank**

**Reactor):** Reactor Continuo Agitado.

**DMC (Differential Microcalorimetry):**

Microcalorimetría Diferencial.

**DTG (Differential Thermogravimetry):**

Termogravimetría Diferencial.

**IR (Infrared Spectroscopy):**

Espectroscopía de Infrarrojo.

**PFR (Plug Flow Reactor):** Reactor

Continuo Agitado.

**TG (Thermogravimetry):**

Termogravimetría.

**TCD (Thermal Conductivity Detector):**

Detector de Conductividad Térmica.

**TPD (Temperature Programmed**

**Desorption):** Desorción por Temperatura Programada.

**TPO (Temperature Programmed**

**Oxidation):** Oxidación por Temperatura Programada.

**TPR (Temperature Programmed**

**Reaction):** Reacción por Temperatura Programada.

### Simbología empleada.

|                        |  |
|------------------------|--|
| <b>A</b>               | Factor Preexponencial.   |
| <b>C</b>               | Concentración del Adsorbente en Fase Gas (l/mol).  |
| <b>E</b>               | Energía de Activación (cal/mol).   |
| <b>F</b>               | Flujo Específico del Gas Acarreador (l/mol s).   |
| <b>H<sub>0</sub></b>   | Fuerza Ácida Medida por la Función de Hammett y Deyrup.                                    |
| <b>k<sub>nA</sub></b>  | Constante Cinética de Adsorción.   |
| <b>k<sub>D</sub></b>   | Constante Cinética de Desorción.   |
| <b>K</b>               | Relación de las Constantes Cinéticas de Desorción y Adsorción.                             |
| <b>l</b>               | Longitud de Poro Considerando Geometría Cilíndrica (m).                                    |
| <b>m</b>               | Masa del Catalizador (g).  |
| <b>M</b>               | Peso Molecular (g/gmol).   |
| <b>N</b>               | Número de Sitios Activos del Catalizador Ocupados por la Molécula de Prueba.               |
| <b>N<sup>+</sup></b>   | Número de Sitios Activos del Catalizador.  |
| <b>NTSA</b>            | Número Total de Sitios Ácidos (mmol/g).  |
| <b>P</b>               | Presión (bar).   |
| <b>r</b>               | Radio de Poro Considerando Geometría Cilíndrica (m).                                       |
| <b>R</b>               | Constante de los Gases (0.082 l atm/mol K, 1.98 cal/mol K).                                |
| <b>S</b>               | Área Específica del Catalizador (m <sup>2</sup> /g).                                       |
| <b>S<sub>v</sub></b>   | Área Específica por Volumen de Poro Considerando Geometría Cilíndrica (g/m).               |
| <b>t</b>               | Tiempo.  |
| <b>T<sub>c</sub></b>   | Temperatura de Calcínación del Catalizador (°C).   |
| <b>T<sub>0</sub></b>   | Temperatura de Inicio del Análisis de TPD (°C).  |
| <b>T<sub>f</sub></b>   | Temperatura Final del TPD (°C).  |
| <b>T<sub>amb</sub></b> | Temperatura Ambiente (°C).   |
| <b>T<sub>dg</sub></b>  | Temperatura de Degradación de la Resina (°C).  |
| <b>T<sub>M</sub></b>   | Temperatura Máxima de Desorción durante el TPD (°C).                                       |
| <b>V<sub>D</sub></b>   | Rapidez de Difusión del Adsorbato hacia el Interior de la Partícula.                       |
| <b>z</b>               | Distancia Longitudinal a lo Largo del Poro (m).  |
| <b>ΔH</b>              | Entalpía de Adsorción (cal/mol).   |
| <b>ΔS</b>              | Entropía de Adsorción (cal/K mol).   |
| <b>α</b>               | Coefficiente de contribución de los Fenómenos Difusionales Intrapartícula.                 |
| <b>β</b>               | Rapidez de Calentamiento durante el TPD (°C/min).  |
| <b>D<sub>e</sub></b>   | Difusividad Efectiva (m <sup>2</sup> /s).  |
| <b>0</b>               | Fracción de Sitios Activos Ocupados por el Adsorbato.                                      |
| <b>0<sub>i</sub></b>   | Fracción de Sitios Activos Ocupados por el Adsorbato al Iniciar el TPD.                    |
| <b>σ</b>               | Área Ocupada por el Adsorbato sobre los Sitios Activos (m <sup>2</sup> /mol sitio activo). |

### Subíndices:

|          |            |
|----------|------------|
| <b>A</b> | Adsorción. |
| <b>D</b> | Desorción. |

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años una parte importante del estudio sobre catalizadores se ha abocado a la Catálisis Heterogénea, sólido-gas. La razón de esto se debe a que los catalizadores para sistemas homogéneos son difíciles de manejar, corroen los equipos, algunos son tóxicos, separarlos de las corrientes de proceso es costoso, etc. (1). Un caso particular es la Catálisis Ácida, en donde se buscan sólidos con propiedades similares a la de los ácidos como el sulfúrico, el clorhídrico, ó el fluorhídrico, con la intención de usarlos como catalizadores en reacciones de la industria petroquímica, como alquilación e isomerización, para la síntesis de gasolinas, entre otros.

Pero así, como para cualquier sustancia, es necesario conocer su naturaleza (en el caso de los ácidos su fuerza ácida, concentración, composición, etc.), el caso de los catalizadores sólidos no es una excepción. Es ahí donde las técnicas de caracterización de sólidos son útiles. Existen un sin fin de formas de como caracterizar un sólido (2), pero no todas en un momento dado son aplicables a objetivos específicos, en otros casos la complejidad o costo de los equipos de medición, los hace inaccesibles. En catálisis algunas de las técnicas más empleadas, independientemente del tipo de catalizador (3), son las conocidas como Técnicas de Temperatura Programada, y en específico la más usada es la **Desorción por Temperatura Programada (TPD)**. La causa de que esta técnica sea tan popular es la sencillez en su manejo, y la información que nos brinda del sólido, en específico de su fase activa.

Aunque ya se venden comercialmente equipos de TPD, estos son por lo general muy costosos, comparados con lo que resultaría al construirlos en el laboratorio.

El presente trabajo forma parte de una serie de proyectos en los que se realizan diversos estudios acerca de catalizadores ácidos y superácidos enfocados al mejoramiento de diversos procesos petroquímicos, en relación directa con el Programa de Reformulación de Gasolinas el cual desarrolla los siguientes puntos:

- a) La *síntesis* de los catalizadores para la alquilación del benceno e isoparafinas, para reducir sus concentraciones en la gasolina de reformado.
- b) El uso de otros catalizadores como las resinas ácidas de intercambio iónico, como Amberlyst-15, Nafion NR50, XN-1010, y estas mismas resinas modificadas con  $\text{BF}_3$  para emplearlas como catalizadores superácidos, en alquilación de isoparafinas.
- c) El empleo de alúminas fluoradas, que comprenden distintos porcentajes en su contenido de flúor, estas se usan en la alquilación de benceno.
- d) Zirconias sulfatadas, catalizadores superácidos que se están sintetizando para probarlas en alquilación de isoparafinas e isomerización de parafinas.

Dentro de este esquema, esta tesis en lo particular, abordará lo concerniente a la caracterización de dichos catalizadores y consiste en diseñar, construir y poner en funcionamiento un equipo de TPD, para analizar los catalizadores ácidos y superácidos que se emplean en este laboratorio, y correlacionar los resultados con otras técnicas que también analicen la actividad de los sólidos ácidos.

## OBJETIVOS

1. Diseñar, construir, y poner en funcionamiento un equipo de Desorción por Temperatura Programada.
  
2. Caracterizar catalizadores ácidos comerciales y sintetizados in situ, mediante las siguientes técnicas:
  - a) Técnica de Indicadores de Hammett.
  
  - b) Titulación Ácido-Base.
  
  - c) TPD de amoniaco.
  
3. Realizar estudios complementarios con otras técnicas de caracterización para darle validez a los resultados de las pruebas de acidez.
  
4. Correlacionar la caracterización con sus respectivas pruebas de actividad en alquilación, para distintas familias de sólidos catalíticos.



***BASES TEÓRICAS***

## *Capítulo 1. CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS.*

### *1.1. Sitios Ácidos Naturaleza y Fuerza.*

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

En la figura 1 se muestra un ejemplo de la superficie de dos sólidos ácidos. La fig.(1-a) es una sílica-alúmina, una irregularidad de la red cristalina en la superficie del sólido provoca la formación de los sitios Lewis. Por otro lado si el sólido contiene agua en su estructura, esta se presenta en la superficie como grupos -OH, rompiendo la secuencia que la red sigue (Al-O-Si-Al-O-Si...). La figura (1-b) corresponde a una zirconia que ha sido tratada con ácido sulfúrico para incrementar su fuerza ácida. Como se ve el grupo  $\text{SO}_4^{2-}$  ha quedado adsorbido a la superficie del sólido. Se observa también que en el sólido están presentes sitios Brønsted y sitios Lewis, que son parte de la estructura original de la zirconia.

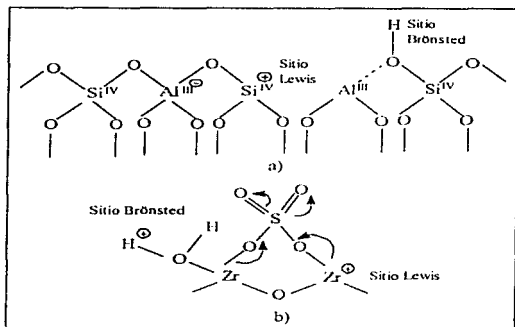


Fig. 1. Estructura Superficial de Catalizadores Ácidos.

a) Sílica-Alúmina b) Zirconia Sulfatada

Pero la causa de que aumente la fuerza ácida de estos sitios en la zirconia, se debe a que el grupo funcional que se añadió está sirviendo como un "inductor" que atrae los electrones de los enlaces vecinos, debilitando estos enlaces y formando así un momento dipolar, por ello el protón de un sitio Brønsted se desprenderá con mayor facilidad, o la fuerza con la que un sitio Lewis atraiga a una base será mayor. *La fuerza ácida que presente un catalizador estará en función del arreglo que tengan sus moléculas en la superficie y en el seno del mismo, y con ello se verán modificadas tanto la conversión como la selectividad que presenten en determinadas reacciones.* Todos sólidos presentan irregularidades sobre sus superficies (4) y diferencias entre esta y el seno del sólido.

Para ejemplificar esto, L. J. Álvarez (5) hace una simulación molecular dinámica por computadora de un microcristal de  $\gamma$ -Alúmina. El estudio encontró que en la  $\gamma$ -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  $\gamma$ -Alúmina es una red cristalina regular rodeada por una coraza amorfa de la misma alúmina. Esta heterogeneidad en la superficie provoca los distintos tipos de sitios ácidos, que han sido observados mediante diversas técnicas de caracterización (6, 7, 8).

Walling (9) propone que *la acidez superficial (fuerza ácida)* puede ser definida como la habilidad de donar un protón por parte del sólido, y se expresa cuantitativamente como la función  $H_o$  de Hammett y Deyrup:

$$H_o = -\log (a_{H^+} / f_B / f_{IM})$$

donde  $a_{H^+}$  es la actividad del protón en la superficie,  $f_B$   $f_{IM}$  son los coeficientes de actividad de la base y su ácido conjugado del indicador. Partiendo de lo anterior Gillespie define como catalizador *Superácido* aquel sólido que presenta un valor de la fuerza ácida medida con la función Hammett de  $H_o < -12$  (que corresponde a tener  $H_2SO_4$  al 100 %).

Ahora para medir la fuerza de los sitios ácidos en principio se usa la técnica mediante indicadores. De igual manera como un indicador ácido-base al entrar en contacto con una sustancia que tenga un pH cercano a su rango de viraje, cambia de color, así estos indicadores cambian de color al entrar en contacto con un sólido ácido, ya que este ha donado su protón cambiando al indicador por su forma ácida conjugada.

De esta forma se van probando diferentes indicadores, con valores de pKa conocido, estableciendo así un rango en el que se deja de notar viraje, el intervalo será lo más pequeño entre más indicadores de pKa cercano se usen.

*El pKa de un indicador está definido como la concentración de protones (iones hidronio en solución), a la cual esta sustancia cambia de color. Ahora el valor de pKa de los indicadores se obtiene al conocer en que concentración de cierto ácido cambian de color. El que sirve como referencia es el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Con esto se establece la relación entre la escala de pKa y la de Hammett:  $pK_a \text{ del indicador} = H_o \text{ del sólido}$ .*

Sin embargo este método encierra un inconveniente, no está considerando los sitios Lewis, ya que en principio se marca que el viraje del indicador se dará por una transferencia de protones. Por ello esta técnica no es aplicable para cualquier sólido (7).

Un ejemplo es cuando algunas alúminas presentan cambios de coloración con ciertos indicadores, sin embargo en la realidad no poseen la fuerza ácida correspondiente a ese viraje, y esto es corroborado por otras técnicas de caracterización, o por pruebas de actividad. La razón de estos cambios de color, como lo explica Benesi (7), es debido a que el indicador interactúa con los sitios Lewis, pero no como una reacción ácido base, sino como la adsorción del indicador sobre la superficie del sólido. Otro inconveniente de medir la fuerza ácida con indicadores, es que es aplicable a sólidos blancos en su forma inicial, así por ejemplo para Amberlyst-15 (una resina de color café), XN1010 (resina color negro), o catalizadores superácidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{SO}_4$ , su fuerza ácida se debe obtener por otros métodos (10).

Algunas variantes de esta técnica se han desarrollado con el fin de superar estas deficiencias, de ahí que se usen indicadores alternos como los de arilcarbinol y se tenga con ello una nueva escala de medición ( $H_R$ ). En este caso, las alúminas que con indicadores Hammett no correspondía su valor de  $H_0$  con su fuerza ácida real, con los indicadores de arilcarbinol se obtienen resultados congruentes. Otras variantes de la técnica buscan evitar el uso de solventes para poder emplear los indicadores, por lo que evapora el indicador y mediante un gas de arrastre lo hacen pasar sobre una cama de catalizador, ya que se sabe que los solventes llegan a cambiar la superficie del catalizador. En la tabla I se muestran algunos indicadores de Hammett con sus respectivos valores de  $H_0$ .

| Indicador                                 | pKa    | %w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Color base   | Color Acido |
|---|--------|-----------------------------------|--------------|-------------|
| Rojo Neutro                               | +6.8   | 8E-8                              | amarillo     | rojo        |
| p-Etoxisulfonada                          | +5.0   | -                                 | amarillo     | rojo        |
| Rojo de Metilo                            | +4.8   | 8E-6                              | amarillo     | rojo        |
| 4-fenilazo-1-naftilamina                  | +4.0   | 5E-5                              | amarillo     | rojo        |
| Aminoazoxileno                            | +3.5   | -                                 | amarillo     | rojo        |
| p-Dimetilaminoazobenceno                  | +3.3   | 3E-4                              | amarillo     | rojo        |
| 4-Aminoazobenceno                         | +2.8   | -                                 | amarillo     | rojo        |
| 2-Amino-5-azotolueno                      | +2.0   | 5E-3                              | amarillo     | rojo        |
| 1,4-Diisopropilaminoantraquinona          | +1.7   | -                                 | azul-violeta | rojo        |
| 4-Fenilazodifenilamina                    | +1.5   | 0.02                              | amarillo     | violeta     |
| 4-Dimetilaminoazobenceno                  | +1.2   | 0.03                              | amarillo     | rojo        |
| Cristal Violeta                           | +0.8   | 0.1                               | violeta      | amarillo    |
| p-Nitrobenzen-azo-(p'-nitro)-difenilamina | +0.4   | -                                 | naranja      | violeta     |
| Dicinalacetoná                            | -3.0   | 48                                | naranja      | rojo        |
| Benzalacetofenona                         | -5.6   | 71                                | incoloro     | amarillo    |
| 4-Bromoacetofenona                        | -6.4   | -                                 | incoloro     | amarillo    |
| Antraquinona                              | -8.2   | 90                                | incoloro     | amarillo    |
| 2,4,6-Trinitroanilina                     | -9.3   | -                                 | incoloro     | amarillo    |
| p-Nitroclorobenceno                       | -12.7  | 100                               | incoloro     | amarillo    |
| m-Nitroclorobenceno                       | -13.2  | -                                 | incoloro     | amarillo    |
| 1,4-Dinitrotolueno                        | -13.7  | -                                 | incoloro     | amarillo    |
| 2,4-Dinitrofluorobenceno                  | -14.45 | -                                 | incoloro     | amarillo    |

Tabla 1 Indicadores Hammett.

## *1.2. Catalizadores Sólidos Ácidos y Superácidos.*

Un soporte sólido por si solo puede presentar características ligeramente ácidas, pero para poder realizar ciertas reacciones químicas frecuentemente se debe incrementar su fuerza ácida, la cantidad de sitios ácidos del catalizador o ambas. Para ello es necesario cambiar la superficie del sólido o de ser posible sintetizar un sólido que estructuralmente sea "ácido". Existen dos procedimientos que permiten obtener catalizadores ácidos o superácidos:

- a) Impregnación (Método de Dos Pasos).
- b) Síntesis de un sólido con acidez estructural (Método de un Paso).

La impregnación consiste en hacer "adsorber" sobre la superficie del soporte un grupo funcional que incremente su acidez. Generalmente se adicionan grupos funcionales de ácidos para que reaccionen con la superficie y con ello queden adheridos al sólido (soporte) (11). En otros casos se añaden grupos funcionales de alta electronegatividad (12, 13). Usualmente esta técnica da como resultado catalizadores que se desactivan muy rápido, esto debido al desprendimiento de los grupos funcionales que les daban su carácter ácido.

Por otro lado la síntesis de sólidos con acidez estructural consiste en hacer un catalizador que tenga grupos funcionales integrados en su estructura y no únicamente adsorbidos a la superficie, como el caso de la impregnación.



La forma como se logra es haciendo una reacción donde el reactivo contenga el grupo funcional con carácter ácido. La reacción tiene por objeto formar el soporte. Este tipo de síntesis se ha abocado más a la obtención de zeolitas y resinas de intercambio (14). Una ventaja es que el desgaste que presenta el sólido no es tan severo como en catalizadores obtenidos vía impregnación. La desventaja es que los sólidos que se obtienen suelen ser blandos o quebradizos (como algunos polímeros) por lo que en la práctica resulta inconveniente para empacarlos en los reactores. Otra desventaja que suelen presentar (específicamente hablando en los polímeros) es que no se puede trabajar a altas temperaturas con ellos ya que se degradan.

Al sintetizar un sólido por impregnación, existen factores que contribuyen a que los catalizadores con una misma composición química den diferentes conversiones para las mismas condiciones de reacción, ejemplos de estos factores son las temperaturas a las que se preparan, la concentración del grupo funcional que se desea añadir, la fase o fases en las que se realiza la síntesis, el tipo de síntesis en sí, etc. La obtención de catalizadores ácidos o superácidos vía impregnación presenta en general la siguiente secuencia de preparación:

- a) Preparación del soporte o la materia prima que generará el soporte. Cuando se prepara la materia prima para obtener el soporte en este caso se va a obtener lo que se conoce como "Solución Madre".

- b) Reacción del soporte o la materia prima con el grupo funcional a adicionar.
- c) Limpieza y secado del catalizador.
- d) Calcinación.

Cada uno de estos pasos afecta de manera directa una o varias propiedades del catalizador. La selección del *soporte o materia prima para generar éste* influye de manera directa sobre la *síntesis* y con ello sobre todos los demás parámetros que caracterizan a un catalizador (2). Recientemente se ha observado (para los catalizadores superácidos en especial) que el *proceso de reacción* donde se obtiene el soporte cuando se realiza su síntesis, es otro paso importante al buscar alta acidez en ellos. A partir de la "Solución Madre", se obtiene un precipitado, que es el soporte (15, 16). Se ha visto que *el pH final de la Solución Madre influye en la fuerza ácida* que presenta el catalizador.

La causa de que el pH influya en la fuerza ácida se debe a que se hace reaccionar la materia prima con un hidróxido, soluble en agua, para formar el precipitado que da lugar al soporte, si es insuficiente la cantidad de hidróxido, no se alcanza un cierto pH, gran parte de la materia prima quedará sin reaccionar.

Pongamos por caso el obtener una zirconia sulfatada con oxiclورو de zirconio como materia prima ( $ZrOCl_2$ ), al adicionar hidróxido de amonio este irá sustituyendo cada grupo cloruro y el oxígeno mismo, por un hidroxilo, para formar el  $Zr(OH)_4$ , al secar la muestra, si no fueron sustituidos todos los aniones de la materia prima, el cristal no podrá seguir creciendo, ni expondrá la misma cantidad de sitios Lewis para ser sustituidos al momento de sulfatar (Fig. 2), así también, como se verá más adelante, la limpieza del catalizador después de secado es importante, para evitar que iones no deseados, como los cloruros, interfieran en la formación del sólido.

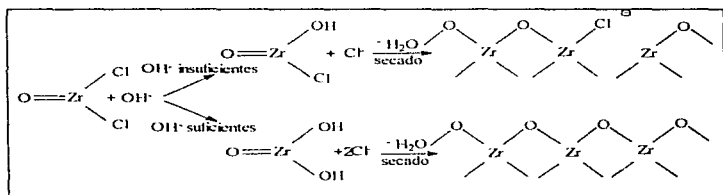


Fig. 2 Reacciones Probables en la Obtención del Óxido de Zirconio

El soporte se hace reaccionar con el grupo funcional que se desea. Dependiendo de este grupo funcional la fuerza y número de sitios ácidos se ven afectados. Los grupos funcionales que se añaden pueden provenir de un ácido prótico, por ejemplo:  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ,  $H_3PO_4$ , (17), o puede adsorber un ácido de Lewis como:  $BF_3$ ,  $SbF_5$  (11, 14).

*La disponibilidad del grupo funcional en la superficie del catalizador* depende en gran medida de su concentración en la solución que se usa para impregnarlo, del tiempo de contacto de esta solución con el sólido, entre otros. La cantidad real de ion impregnado se puede conocer a partir de diversas técnicas espectroscópicas de caracterización. Como muchas veces no se dispone de los medios para implementar estas técnicas, se determina la cantidad de ion impregnado calculando el número de moles añadidas, a partir de conocer la concentración de la solución y el volumen agregado. Sin embargo los sólidos tienen un límite para aceptar estos grupos funcionales, por ejemplo al añadir  $\text{NH}_4\text{F}$  a una alúmina llega el momento en que el  $\text{F}^-$  empieza a formar  $\text{AlF}_3$ , al no tener grupos superficiales factibles de sustituir, y los cristales de este compuesto se van acumulando sobre la superficie sin incrementar la fuerza ácida.

La limpieza y secado del catalizador se realiza con el fin de remover el exceso de agua y materias primas del catalizador, así al calcinar el sólido no habrá compuestos que formen agregados sobre su superficie, los cuales no incrementan la actividad catalítica.

*La temperatura de calcinación* del catalizador es en gran medida la que más afecta la actividad de estos. Al calcinar el sólido este va perdiendo al principio agua, posteriormente grupos funcionales que no estén bien adheridos a la estructura, y por último cambia la estructura cristalina del catalizador. Los arreglos cristalinos pueden exponer en mayor o menor grado los sitios activos o grupos funcionales ácidos (6), de ahí la importancia de encontrar una temperatura óptima de calcinación.

Un caso particular de lo anterior es la síntesis de catalizadores superácidos de zirconia sulfatada expuesto por Dan Fărcasiu (18), esta publicación nos presenta que la temperatura de calcinación de las zirconias daba cambios en la estructura cristalina, que pasaba de ser de tipo monoclinica para bajas temperaturas de calcinación presentando bajos porcentajes de conversión para la reacción de isomerización del metil-ciclopentano, a una estructura del tipo tetragonal a altas temperaturas de calcinación, y conversiones mayores para las mismas condiciones de reacción.

Por otra parte si la temperatura a la que se expone el sólido es demasiado alta este se *sinteriza*, esto es pierde su actividad y se modifica su estructura (16), esto se hace más evidente al caracterizar el catalizador (19).

### *1.2.1 Alúminas.*

Los catalizadores de alúmina han sido los más empleados y estudiados (20, 6), debido a que son económicos y viables para su uso en procesos petroquímicos, por ello encontramos una diversidad de métodos para obtener alúminas tratadas.

El método de aerogel reportado por Peri (12) consiste en hacer una placa de alúmina que tuviera el mismo diámetro de un tubo Vycor (tubo de cuarzo), esta placa se colocaba transversalmente al tubo, a esta se le hacía pasar un flujo de oxígeno y se calienta entre 100 y 1600°C, por dos horas, después se limpiaba el tubo haciéndole pasar nitrógeno como gas de arrastre, en ocasiones H<sub>2</sub>, CO, y el reactivo a adsorber, esto a la misma temperatura. Algunos de los reactivos empleados eran: compuestos orgánofluorados CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>COOH, CF<sub>3</sub>OH, CF<sub>3</sub>OCF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, Fluorosulfurados como SF<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, SOF<sub>2</sub>, o inorgánicos HF, BF<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>F. El catalizador resultante es una alúmina fluorada. La Impregnación Vía Húmeda (fig. 3) es otra técnica la cual es la más empleada en la actualidad. En principio se muele alúmina hasta el tamaño de partícula deseado, posteriormente se añade un volumen de la solución acuosa del grupo funcional, HF, BF<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>SiF<sub>6</sub> para fluorar, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para sulfatar, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>, para fosfatar, o HCl, AlCl<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl para clorar. Posteriormente se agita la solución durante un tiempo prolongado, se filtra la solución y el precipitado se lava con agua destilada y se seca a 100°C.

La calcinación del sólido se lleva a cabo entre temperaturas de 300 hasta 700°C (13). Para el caso del sulfato y del fosfato se dan estructuras bidentadas, esto es que son atrapadas por dos átomos de oxígeno (fig. 4).

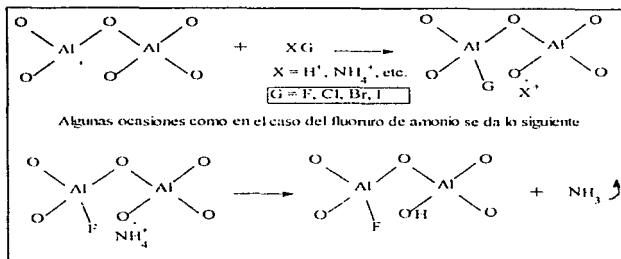


Fig 3 Reacción Superficial de Impregnación para Compuestos Halogenados

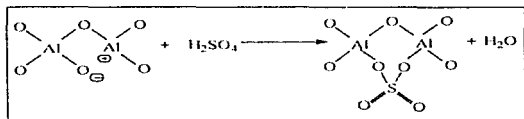


Fig 4 Estructura Superficial de una Alúmina Sulfatada (Estructura bidentada)

En la tabla 2 se comparan dos técnicas de preparación de catalizadores soportados en alúmina. En el primer caso se obtienen alúminas ácidas en donde el tiempo de impregnación como la temperatura de calcinación pueden ser modificadas, la acidez que alcanzan estas alúminas es de  $-3.0 < \text{Ho} < 6.8$ , debido a la estructura amorfa que presentan. Si se desean obtener alúminas de mayor acidez es con el grupo sulfato como se logra, obteniéndose catalizadores superácidos,  $\text{Ho} < -14.5$ . La razón de la mayor acidez en estos sólidos es debida a su estructura cristalina, generada por la primera calcinación a la que se somete la alúmina.

La estructura cristalina de la alúmina calcinada sucesivamente presenta mayor actividad que la estructura amorfa, la técnica es descrita por Kasushi Arata. Para este material se probó su actividad catalítica con la reacción de oxidación de metanol, para diferentes temperaturas de calcinación. Prácticamente no hay cambio en la conversión ni en la fuerza ácida, al modificar la temperatura de calcinación entre 500°C y 800°C.

| Secuencia | *Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / F / Cl / PO <sub>4</sub>  | **Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SO <sub>4</sub>   |
|-----------|---|--|
| 1         | Pulverizar el soporte hasta un tamaño de partícula de 0.105 mm  | Hacer una solución de Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> e hidrolizarla añadiéndole NH <sub>4</sub> OH. Así se forma el Al(OH) <sub>3</sub> . |
| 2         | Preparar la solución del ion a impregnar (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 99%, NH <sub>4</sub> F 95%, HCl 37%, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 89%) | Lavar varias veces con agua destilada  |
| 3         | Añadir 500 ml de solución a 40 g. de sólido pulverizado.  | Secar el sólido en una estufa a 120°C.   |
| 4         | Agitar la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente.   | Calcinar el sólido a 700°C por 3 horas con flujo de aire.  |
| 5         | Remover el exceso de agua con vacío   | Pulverizar el sólido hasta 0.105 mm. La forma resultante de la alúmina es cristalina.  |
| 6         | Secar el sólido por una noche a 383 K.  | Sumergir 2 gramos de en 30 ml de una solución 2.5 M de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .  |
| 7         | Calcinar el catalizador por 4 horas y media a 823 K.  | Filtrar el sólido y secarlo por una noche.   |
| 8         |   | Calcinar nuevamente el catalizador pero ahora a 650°C con aire.  |

Tabla 2. Preparación de Catalizadores Soportados en Alúmina

\*Ref. (17); \*\*Ref. (15)



### 1.2.2 Silica y Silica-Alúminas.

La impregnación sobre silico-alúminas ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) es similar a la que se puede realizar sobre las alúminas, en cuanto a las condiciones de síntesis (21). La acidez reportada para la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  por una técnica similar a la Delmon y Berteau, es mayor que la de las alúminas, esta es de entre  $-8.7 < \text{Ho} < -3.3$  (22, 23). La silica gel ( $\text{SiO}_2$ ) puede alcanzar una mayor fuerza ácida comparada con la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho} < -14.0$ . (15). La técnica de obtención, similar a la de una alúmina superácida reportada por Arata, es la siguiente:

- a) Se hidrolizan 100 ml de  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  con 100 ml de agua y unas gotas de  $\text{HNO}_3$ .
- b) La mezcla se agita hasta que se ve formada un precipitado.
- c) El precipitado se obtiene al evaporar el agua y el etanol. Este último se forma a como subproducto de la hidrólisis.
- d) Este sólido es secado a  $100^\circ\text{C}$  y pulverizado.
- e) Se toman 3 gramos del polvo y se exponen a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  por una hora tratando de remover el  $\text{HCl}$  que se forma de la reacción. El exceso de  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  se remueve mediante vacío.
- f) Se calcina el sólido a  $400^\circ\text{C}$ .

Para probar la actividad de estos sólidos se emplearon en la reacción de oxidación de metanol para obtener formaldehído. la silica gel sulfatada presenta una disminución de la conversión a temperaturas de calcinación mayores de  $400^\circ\text{C}$ , a diferencia de la alúmina sulfatada, de aquí se infiere que es conveniente no calcinar la silica gel a tan altas temperaturas.

### 1.2.3 Zirconias.

La zirconia es otro de los soportes más usados, sobre todo para catalizadores superácidos. Comúnmente se usa el  $\text{SO}_4^{2-}$  como impregnante debido a que éste da la mayor acidez. En un principio se sintetizaba a partir de  $\text{ZrCl}_4$  el cual se hacía reaccionar con  $\text{NH}_4\text{OH}$  para formar el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , se calentaba a 473 K. Después se realizaba la impregnación vía húmeda con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , se dejaba reposar y secar. Se calcinaba a 873 K por 4 horas.

Pero se ha visto que cuando se parte del cloruro de zirconio, la acidez máxima que puede llegar a tener el sólido es de  $\text{H}_0 = -8.2$ . Posteriores técnicas tratan de obtener el  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  por alguna ruta, este puede ser obtenido a partir de dos sustancias: Oxiclорuro de Zirconio ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y Oxinitrato de Zirconio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). El procedimiento se describe en tabla 3 (15).

Para ambas zirconias se reporta casi la misma acidez ( $\text{H}_0 < -16.04$ ), pero la que parte de oxiclорuro resulta haber sido calcinada a  $600^\circ\text{C}$  y la que parte de oxinitrato fue calcinada a  $575^\circ\text{C}$ . La estructura superficial del sólido será similar a la de la fig. (1-b). *En principio el sólido hecho a partir de oxinitrato resulta el más conveniente, ya que es más sencillo en su procedimiento, al no haber necesidad de lavar el sólido tantas veces como al partir del oxiclорuro, y además de obtener el mismo resultado en cuanto a la acidez.*

Los porcentajes de azufre contenido en el sólido están cercanos al 2%. Cabe mencionar que esta técnica ya contempla la impregnación controlada (18), esto es usar cantidades restringidas de  $H_2SO_4$ , esta forma busca ahorrar ácido, lo mismo que reducir el volumen de deshechos ácidos, ya que antes prácticamente se lavaba el sólido con ácido concentrado.

Otra manera de incrementar la actividad de una zirconia sulfatada es añadiendo Fe y Mn a su estructura (tabla 3) (24). Aún a pesar de ser un soporte muy usado la zirconia presenta el inconveniente de ser un material frágil como para empacarse en columnas de reacción.

| Secuencia | ZrO <sub>2</sub> / SO <sub>4</sub> (Oxicloruro / Oxinitrato)   | ZrO <sub>2</sub> / SO <sub>4</sub> / Fe / Mn  |
|-----------|--|---|
| 1         | Disolver 200 g de materia prima en 2.5 litros de agua.   | Hacer una sol. concentrada de ZrOCl <sub>2</sub> 8H <sub>2</sub> O  |
| 2         | Agregar gota a gota una solución acuosa de NH <sub>4</sub> OH (28%) hasta llegar a un pH entre 8 y 10.   | Adicionar goteando una solución de hidróxido de amonio (28%) hasta alcanzar pH = 10.  |
| 3         | Agitar la solución durante 30 minutos.   | Lavar el gel precipitado (Zr(OH) <sub>4</sub> ) con agua desionizada y filtrarlo.   |
| 4         | Dejar reposar la solución por un día.  | Secar el sólido a 110°C toda la noche.  |
| 5         | Repetir los pasos 2 y 3 hasta emplear 60 litros de agua de lavado o hasta dejar de detectar cloruros en la solución. En caso de usar el oxinitrato con tres lavadas ser suficiente para eliminar los nitratos. | Pulverizar el sólido hasta un tamaño de partícula de 0.105 mm   |
| 6         | Filtrar el precipitado.  | Preparar tres soluciones: 0.15 M de Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 9H <sub>2</sub> O, 0.30 M de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 6H <sub>2</sub> O, y (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . |
| 7         | Secar a 100°C por 24 horas   | Añadir 1.5 ml de solución por gramo de sólido al Zr(OH) <sub>4</sub> seco.  |
| 8         | Pulverizar hasta un tamaño de partícula de 0.105 mm  | En cada adición agitar la mezcla durante 1 minuto.  |
| 9         | Añadir 30 ml de una solución acuosa de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.5 M) por cada 2 g. de sólido pulverizado. Se ponen en un papel filtro.  | Dejar reposar durante 14 minutos la mezcla para cada adición.   |
| 10        | Secar en presencia de aire.  | Filtrar el sólido y secarlo durante varias horas.   |
| 11        | Calcinar la muestra a temperaturas entre 600 o 650 °C por tres horas.  | Los sólidos son entonces calcinados por 3 horas a 750°C.  |

Tabla 3. Preparación de Catalizadores Soportados en Zirconia.

### 1.2.4 Óxidos de Hierro, Titanio y Hafnio.

Los catalizadores de Ti y Hf presentan propiedades similares a las del Zr (ya que pertenecen al mismo grupo dentro de la tabla periódica). Los óxidos de estos dos metales tienen fuerzas ácidas parecidas entre sí, pero no presentan la misma actividad para ciertas reacciones que las zirconias. En los óxidos de Fe se observa que no se obtiene una gran fuerza ácida.

| Secuencia | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / SO <sub>3</sub> *  | TiO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub>   | TiO <sub>2</sub> / HfO <sub>2</sub> / SO <sub>3</sub>   |
|-----------|---|--|---|
| 1         | Sol. de 500 µ de Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O en 2 litros de agua               | 90 ml de Ti(OCH(CH <sub>3</sub> )) <sub>2</sub> en lit. de agua. Añadir 250 ml de HNO <sub>3</sub> conc. | Sol. de 500g de HfCl <sub>4</sub> o 80 ml TiCl <sub>4</sub> , según sea el caso, en 2 litros de agua                  |
| 2         | Hidrolizar con sol. NH <sub>4</sub> OH (28%), hasta un pH > 8   | Hidrolizar con sol. NH <sub>4</sub> OH (28%), hasta un pH > 8  | Hidrolizar con sol. NH <sub>4</sub> OH (28%), hasta un pH > 8   |
| 3         | Agitar por 30 min.  | Agitar por 30 min.   | Agitar por 30 min.  |
| 4         | Dejar reposar la sol. un día  | Dejar reposar la sol. un día   | Dejar reposar la sol. un día  |
| 5         | Se lava el precipitado  | Se lava el precipitado   | Se lava el precipitado  |
| 6         | Se decanta y filtra hasta que la mezcla se vuelva turbia, entre 7 y 8 veces. Se seca a 100°C por un día | Se decanta y filtra. Se seca a 100°C por un día  | Se decanta y filtra, aquí se debe usar 60 ml de agua o hasta no detectar Cl <sup>-</sup> . Se seca a 100°C por un día |
| 7         | Se pulveriza el sólido hasta 0.105 mm   | Se pulveriza el sólido hasta 0.105 mm  | Se pulveriza el sólido hasta 0.105 mm   |
| 8         | Se añaden 30 ml de una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25 M en 2 gramos de sólido          | Se añaden 30 ml de una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M en 2 gramos de sólido            | Se añaden 30 ml de una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M en 2 gramos de sólido para Hf y 0.5 M para Ti   |
| 9         | Filtrar y secar el catalizador. Se vuelve a pulverizar.   | Filtrar el catalizador y secarlo con aire.   | Filtrar el catalizador y secarlo con aire.  |
| 10        | Calcinar el catalizador a 500°C por 3 horas (Sólido gris)   | Calcinar el catalizador a 525°C por 3 horas  | Calcinar el catalizador a 700°C por 3 horas para el Hf a 525°C para el Ti (Sólido Hf color amarillo)                  |

Tabla 4. Preparación de catalizadores de Óxidos Fe, Hf, Ti.

\* Este procedimiento da como resultado un sólido cristalino, si se desea un sólido amorfo se debe de partir de la descomposición térmica del Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O a 200°C por 3-6 horas.

La acidez reportada para el catalizador de Fe y de Hf no fue medida por indicadores de Hammett ya que son polvos coloridos, pero en base a métodos indirectos, es estimada en  $H_0 = -16$  para el de Hf y  $H_0 = -13$  para el de Fe. La titania obtenida del cloruro de titanio tiene una fuerza ácida de  $H_0 = -14.52$ , por otro lado el sólido que empleó isopropóxido como materia prima presenta una mayor fuerza ácida.

En la tabla 5. (14) se muestran las áreas superficiales de zirconia, titania, y alúmina sulfatadas. Estos catalizadores fueron sintetizados con a finalidad de obtener catalizadores superácidos.

Algo importante que se observa es que al sulfatar el óxido el área específica del sólido aumenta, a excepción de la alúmina que disminuye de manera significativa. Según Arata esto se debe a que durante el proceso de sulfatación de los óxidos de zirconio y titanio, las partículas de los sólidos son rotas en fragmentos más pequeños que exponen partes de ellos no disponibles antes. Sin embargo parece ser que en realidad la sola presencia del grupo sulfato contribuye de manera importante en el aumento del área específica. En el caso de la alúmina, el mismo autor piensa que el decremento en el área específica es debido a que se tiene una forma cristalina de esta, ya que la fase amorfa de la superficie de la alúmina fue modificada al calcinar el sólido dos veces.

En cuanto a la acidez se observa de manera clara que para la zirconia sulfatada a partir del hidróxido existe un máximo de acidez en función de la temperatura de calcinación, y este máximo se encuentra en 650°C con una  $H_o = -16.04$ . Para la zirconia a partir del oxiclورو parece que a 575°C ya se rebasó ese máximo. Ambos sólidos son los que presentan la mayor acidez.

Las titanias son menos sensibles a la temperatura de calcinación que las zirconias, ya que el valor de  $H_o$  prácticamente no cambia tanto como el de las zirconias, al variar las temperaturas de calcinación en la misma proporción para ambos sólidos (14, 15), (ver tabla 5).

| Catalizador Sulfatado             | Temperatura de calcinación °C | Area / Sin Sulfatar $m^2/g$ | Area / Sulfatado $m^2/g$ | $H_o$ Sulfatado |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------|
| ZrO <sub>2</sub> del Hidróxido    | 500                           | 100                         | 187                      | -14.52          |
|                                   | 650                           | 50                          | 124                      | -16.04          |
|                                   | 800                           | 28                          | 41                       | -13.75          |
| ZrO <sub>2</sub> del Oxiclورو     | 575                           | 64                          | 136                      | -16.04          |
|                                   | 650                           | 44                          | 84                       | -14.52          |
| TiO <sub>2</sub> del Isopropóxido | 500                           | 87                          | 112                      | -14.52          |
|                                   | 525                           | 63                          | 144                      | -14.52          |
|                                   | 600                           | 55                          | 100                      | -13.16          |
| TiO <sub>2</sub> del Clورو        | 500                           | 75                          | 117                      | -13.75          |
|                                   | 525                           | 71                          | 90                       | -14.52          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 650                           | 250                         | 161                      | -14.52          |

Tabla 5. Propiedades Superficiales de Algunos Catalizadores Sulfatados.

### *1.2.5 Zeolitas.*

Las zeolitas son aluminosilicatos en fase cristalina, que no presentan heterogeneidad en su superficie, pero si una mayor actividad catalítica, comparada con los aluminosilicatos amorfos, en mecanismos de reacción donde intervienen iones carbonio (como lo son las reacciones de desintegración catalítica) (7).

Las zeolitas se forman de estructuras tridimensionales complejas, donde el aluminio y el silicio están unidos por oxígenos que sirven como puentes. De esta manera se tienen cavidades dentro del sólido lo que da una alta área específica y los poros que dan acceso a estas cavidades permiten el paso selectivo de ciertos compuestos, ya que como el sólido es muy regular en su estructura, su distribución de tamaño de poro es muy estrecha, generalmente se pueden sintetizar zeolitas con tamaño de poro de entre 20 y 180 nanómetros (25).

Existen principalmente dos formas en la que se encuentran las zeolitas las faujasitas (formas X y Y), y la modernita. La razón de estas formas se debe a que el arreglo tridimensional cambia para una y otra zeolita, por ello se puede ver, por ejemplo, que una faujasita tiene poros más grandes que la modernita. El silicio y el aluminio presentan una estructura tetraédrica donde cada átomo de estos se une a cuatro oxígenos. Así cada átomo de aluminio aporta una carga negativa a la estructura la cual se ve compensada con una carga externa adicional, la cual es la que le confiere el carácter ácido al sólido.

Esta carga externa varía según sea la especie requerida. Con esto es como se denota una especie en particular de zeolita; por ejemplo una faujasita Y con protones como cargas externas se denota como H-Y, o una modernita con un ion amonio como  $\text{NH}_4$ -modernita.

La diferencia en cuanto a número de sitios ácidos se debe a la cantidad de aluminio presente en la estructura, ya que al haber más átomos de aluminio habrá más cargas positivas. Por ello es que se cuida la relación Si / Al, ya que ella determinará la acidez del sólido (1). Las faujasitas son sólidos que presentan en su estructura sitios ácidos Lewis y Brønsted. La cantidad de unos con respecto a otros varía según la especie en particular. La acidez de estos sólidos está entre  $-8.2 < \text{H}_0 < -10.2$ . Por otro lado la modernita parece tener una mayor cantidad de sitios Brønsted en su estructura que la faujasita, pero una menor fuerza ácida ( $\text{H}_0 = -8.2$ ).

A pesar del potencial de estos sólidos para muchos de los procesos, las zeolitas no son aún el sólido comercial deseado ya que se desgastan muy rápido, debido a la formación y acumulación de carbono dentro de las cavidades del sólido.



### 1.2.6 Resinas de Intercambio Iónico.

Estos materiales han resultado buenos catalizadores en reacciones de alquilación e isomerización. En este caso existen una gran variedad de ellas, siendo el nafiión la que sobresale por sus características (14).

Nafiión es una marca registrada de E. I. Du Pont de Nemours & Co. y ha demostrado ser un catalizador muy versátil ya que presenta actividad en casi todas las reacciones orgánicas ácidas.

El nafiión es un copolímero de tetrafluoroetileno con algún otro monómero. Un ejemplo es el monómero de ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octensulfónico.

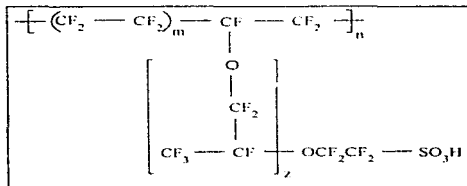


Fig. 5. Fórmula Representativa del Nafiión-H

(sintetizada con el monómero de ácido perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octensulfónico).

De la fig. 5,  $m=5 - 13.5$ ,  $n = 1000$ ,  $z = 1, 2, 3, \dots$ , con ello se pueden hacer una serie de combinaciones, donde el peso molecular del polímero es diferente. Su número de sitios ácidos está determinada entre 0.55 y 1.05 meq/g. Por el método de Hammett se sabe que el Nafión tiene una acidez de hasta  $H_0 = -12$ .

En el polímero se distingue una parte hidrofóbica ( $-CF_2CF_2-$ ) y otra hidrofílica ( $-SO_3H$ ), la superacidez del grupo sulfónico se debe a que las cadenas de grupos perfluorocarbonos atraen electrones de los grupos sulfónico. El catalizador es estable en ambientes corrosivos, y se ha encontrado que no hay necesidad de reactivarlo ya que la actividad del Nafión permanece sin cambios durante periodos largos de operación.

Las resinas como el nafión soportan temperaturas hasta de  $200^\circ C$ . Por otro lado su área específica suele ser muy baja ( $0.08 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) y prácticamente no presenta poros.

Las resinas de intercambio iónico macrorreticulares ácidas son útiles como catalizadores ácidos (11). Ejemplos de estos materiales son los copolímeros de estireno-divinilbenceno. Estos polímeros contienen un grupo sulfónico insertado en el estireno el cual les da su carácter ácido (tabla 6). El divinilbenceno sirve como reticulante del polímero.

| Cat.   | Estructur<br>** | Gpo.<br>Funciona   | [H <sup>+</sup> ]<br>meq/g | Porosidad<br>% | D. poro<br>A | Temp.<br>máxima<br>°C | Entrecru<br>zamient<br>% DVB | Area específica<br>m <sup>2</sup> /g |
|--------|-----------------|--------------------|----------------------------|----------------|--------------|-----------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| *A-15  | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 4.9                        | 32             | 200-600      | 150                   | 20                           | 40-50                                |
| XN1005 | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 3.4                        | 42             | 80-90        | 150                   | -                            | 100-120                              |
| XN1010 | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 3.3                        | 47             | 40-50        | 150                   | -                            | 550-600                              |
| XN1011 | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 4.2                        | 24             | -            | 150                   | -                            | 28                                   |
| XN1008 | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 4.5                        | -              | 400-800      | 150                   | -                            | 30-40                                |
| *A-200 | S-DVB           | RSO <sub>2</sub> H | 4.3                        | -              | -            | 150                   | 20                           | 40-50                                |

Tabla 6. Propiedades Físicas y Químicas de Algunas Resinas de Estireno Divinilbenzeno  
\*A - Amberlyst, \*\*S-DVB - Copolí Estireno-Divinilbenzeno

Con las resinas se han podido realizar reacciones que con otros catalizadores no era posible sobre todo para temperaturas cercanas a la del ambiente. Las resinas que presentan mayor actividad en diversas reacciones son la Amberlyst-15 y la XN-1010. A pesar de esto, estas resinas no se pueden usar por sí solas en reacciones de alquilación de isoparafinas con tanto éxito como en otras reacciones, debido a su baja fuerza ácida. Para incrementar la fuerza ácida de estas resinas se han realizado experimentos, donde se les adiciona un ácido (generalmente de tipo Lewis) el cual mejora, en la mayoría de los casos, sus propiedades catalíticas, en especial en las reacciones de alquilación de isoparafinas. Algo que cabe destacar, es que por sí solos ni la resina, ni el ácido agregado presentan actividad catalítica para esta reacción. Estos ácidos añadidos son comúnmente compuestos halogenados, como el trifloruro de boro (BF<sub>3</sub>) (26) o el tricloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) (27), los cuales se adsorben químicamente sobre el polímero, formando puentes entre los grupos sulfónicos adyacentes. Las resinas presentan el gran inconveniente de degradarse a temperaturas relativamente bajas, 150 °C a 200 °C, pero se puede modificar su resistencia térmica intercambiando sus iones o al adsorber sobre ellas algún compuesto.

## Capítulo 2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

### *2.1. Generalidades.*

Sintetizado el catalizador, el siguiente paso consiste en saber si es tan activo como se desea, ya sea analizando las propiedades y características que se buscan en él, o directamente sometiéndolo a condiciones de reacción. Tres puntos son importantes al describir cualquier catalizador sólido (2):

- a) Como se constituye el catalizador en su interior (seno) y en su superficie, las diferencias entre uno y otro, y la respuesta de ellos a lo largo de ciertos cambios físicos o químicos (degradación, envenenamiento, etc.).
- b) Su comportamiento en la reacción (composición de las fases, cinética, etc.).
- c) La naturaleza de la interfase entre el sólido y las especies adsorbidas.

Cada uno de estos puntos nos dará a conocer una característica diferente del catalizador, y toda esta información en conjunto servirá para describir de manera global un sólido catalítico. Sin embargo para poder llevar a cabo todo esto, es necesario aplicar diversas técnicas experimentales, conocidas como *Técnicas de Caracterización*, estas someten al sólido a diversos cambios ya sea físicos, químicos o ambos a la vez, para poder así observar su respuesta, la cual representa una característica del sólido.

Por separado cada técnica no aporta toda la información deseada, y por ello es necesario complementar sus resultados entre sí. En general las técnicas de caracterización de catalizadores sólidos se agrupan en tres categorías:

- a) *Técnicas Superficiales.* Estas comprenden los métodos en donde se ve la respuesta del sólido al adsorber y desorber gases.
- b) *Técnicas Físicoquímicas.* Consisten en medir la respuesta del sólido al ser sometido a fuerzas o campos estáticos.
- c) *Técnicas Espectroscópicas.* Tienen como fundamento medir la respuesta del sólido al ser sometido a radiación, ya sea de ondas electromagnéticas o de partículas.

En la tabla 7 se muestra la división que cada grupo presenta, según el fundamento particular, y a su vez cuales son las técnicas más utilizadas en cada caso (2).

Dentro de las Técnicas Superficiales, las de Adsorción, exponen al sólido a un gas a temperatura constante, se modifica la presión del gas y se registra la cantidad adsorbida. Si el gas a adsorber cubre la superficie del sólido sin reaccionar con ella se tiene un proceso de adsorción física, si no es así se habla de uno de adsorción química. Por otro lado las Técnicas de Reactividad lo que hacen es detectar lo que el sólido desorbe al ir cambiando la temperatura ya sea descomponiéndolo o al añadiéndole una especie que reaccione selectivamente con la superficie del sólido.

| Tipo de Técnicas                     | Fundamento  | Ejemplos   |
|--------------------------------------|---|--|
| TÉCNICAS SUPERFICIALES               | Experimentos basados en la Adsorción de Gases.                        | Fisisorción.<br>Quimisorción.  |
|                                      | Experimentos basados en la medición de la reactividad de los sólidos. | Análisis Térmico.<br>Termogravimetría.<br>Desorción por Temperatura Programada.                                      |
| TÉCNICAS FÍSICOQUÍMICAS.             | Sólido sometido a Fuerza Mecánica.                                    | Porosimetría de Mercurio.<br>Propiedades de Transporte.  |
|                                      | Sólido sometido a Campos Electromagnéticos Estáticos.                 | Susceptibilidad Magnética.<br>Mediciones de Diferencia de Potencial de Contacto.<br>Microscopía de Emisión de Campo. |
| TÉCNICAS SPECTROSCÓPICA              | Fotón / Fotón.  | Resonancia Magnética Nuclear.<br>Espectroscopía de Infrarrojo.   |
|                                      | Fotón / Electrón  | Espectroscopía de rayos X.   |
|                                      | Fotón / Ion.  | Espectrometría Láser de Masas.   |
|                                      | Electrón / Electrón.  | Microscopía de Barrido Electrónico.  |
|                                      | Electrón / Fotón.   | Espectrometría de Rayos X.   |
|                                      | Ion / Ion.  | Espectrometría de Dispersión de Iones.   |
|                                      | Ion / Fotón.  | Emisión de Rayos X por Inducción Protónica.  |
| Partícula Neutra / Partícula Neutra. | Dispersión Atómica.   |  |

Tabla 7. Clasificación de las Técnicas de Caracterización de Catalizadores Sólidos

En las Técnicas Espectroscópicas se hace incidir un tipo de radiación y se detecta la respuesta que emite el sólido que no necesariamente debe ser de la misma que la radiación incidente. En la tabla 7 el primer tipo de radiación corresponde a la radiación incidente y el segundo tipo, la que se mide como respuesta.

Las Técnicas Físicoquímicas evalúan las propiedades del catalizador, como la conductividad térmica, algunas propiedades volumétricas (densidad real, densidad aparente), susceptibilidad magnética, entre otras.

## 2.2. Titulación Ácido-Base.

Un forma sencilla de caracterizar la actividad química de los catalizadores sólidos ácidos es mediante la Titulación del Catalizador con una base, esto es poner el sólido (generalmente pulverizado) en agua o en un solvente polar, agitarlo hasta lograr una suspensión, y titular los sitios ácidos con alguna base disuelta en el mismo solvente en el que está el sólido, la reacción se va registrando con un potenciómetro (o medidor de pH) o mediante el viraje de un indicador, y se procede de igual manera que al titular un ácido en solución.

En la fig. (6-1) se muestra una curva típica de titulación potenciométrica, en donde el primer valor de potencial ( $E_0$ ) se conoce como la *Máxima Fuerza Ácida* que sería un equivalente al  $H_0$  en la determinación de fuerza ácida mediante indicadores de Hammett, la función es una curva decreciente que se hace asintótica conforme se añade base, el valor  $V$  es el volumen de base adicionado en la titulación, a partir de donde los valores del potencial prácticamente no cambian. La ventaja de usar un potenciómetro para registrar la reacción es el poder obtener el  $E_0$ , a diferencia de usar un indicador como guía en la titulación, donde sólo es posible obtener el volumen de titulante adicionado ( $V$ ). La forma de la curva de titulación puede cambiar dependiendo el sólido del que se trate, lo que en un momento dado puede dificultar la estimación de los valores de  $V$  y  $E_0$ , esto sucede con frecuencia para óxidos de Fe, Zr y algunos óxidos bimetálicos (fig. 6-2/3).

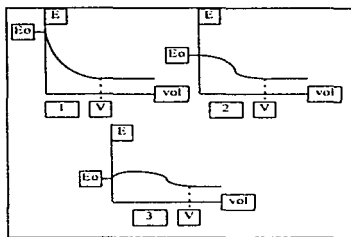


Fig. 6. Curvas de Titulación Potenciométrica.

1) Curva Típica, 2) Curva de titulación en óxidos metálicos de alta acidez,

3) Curva de titulación para bimetálicos.

También el solvente influye en el trazo final de la gráfica, los solventes que se usan con mayor frecuencia son el acetonitrilo, acetona o alcohol. En algunos casos se reporta que se usa benceno, heptano o isoocatano como solventes para titular el sólido, y que se tiene a la base disuelta en agua, en estos casos se incurre en errores al trabajar sistemas agua-hidrocarburos, ya que no es fácil obtener un potencial de un compuesto orgánico no polar, además que inmediatamente se nota la formación de una nueva fase, la acuosa, el cambio que se observará en el potencial se detectará en esta fase y no por la titulación del sólido en la fase orgánica, y por último habrá involucrados otros fenómenos en este sistema, como el equilibrio que se establezca entre la concentración del sólido y la base en cada una de las fases.



Por otro lado se puede emplear cualquier base, una de las más frecuentemente usadas es la *n*-butilamina, por el tamaño de su molécula (relativamente pequeña en comparación con otras aminas).

En el caso de utilizar solventes diferentes al agua es necesario hacer un blanco, esto es titular una cantidad determinada del solvente con la base empleada, y con esto conocer la cantidad de base consumida por volumen de solvente (*v*), es preferible usar siempre la misma cantidad de solvente en las titulaciones que en la usada para la determinación del blanco.

La técnica original descrita por R. Cid (28), no contempla el restar el blanco del volumen de base empleado en la titulación del catalizador, pero como se verá más adelante (en la presentación de resultados), la cantidad que se emplea en el blanco (*v*) representa una proporción importante de lo empleado al hacer la titulación del sólido (*V*) esto es  $v/V > 0.1$ . Esto no sucede así al usar agua, ya que bastan unas gotas de la solución básica para obtener un potencial constante o para hacer virar de color el indicador, y es por eso que se desprecia ese volumen (*v*). Ambas formas de titular permiten calcular el Número de Total de Sitios Ácidos presentes en el catalizador:

$$NTSA = \frac{(V - v)[B]}{m}$$

Donde [B] la concentración de la base en mmol / ml, y m es la masa de catalizador en gramos, V y v los volúmenes ya definidos.

A pesar de ser una técnica sencilla tiene como inconveniente el ser poco precisa, ya que inclusive al cambiar de solvente, y a pesar de hacer la consideración del blanco, el NTSA cambia para algunos sólidos, esto debido a que la mayoría de los catalizadores ve modificada su superficie o sufre de taponamiento de sus poros con el simple hecho de estar en contacto con el solvente.

Lo mismo sucede al tratar de comparar la Eo de diversos sólidos entre sí, al cambiar la base también se verán afectados estos parámetros. Por último al tratar de correlacionar la Eo con datos de actividad muchas veces se observa incongruencia en la tendencia, y se podrá observar que habrá sólidos en que la titulación potenciométrica arroje como resultado una Eo que indique actividad para una determinada reacción pero esto en la realidad no se presenta.

Se presentan a continuación las técnicas estandarizadas empleadas para dos tipos de catalizadores, los óxidos metálicos (alúminas, zirconias, titanias) y las resinas de intercambio iónico (Amberlyst-15 y XN1010) esta última técnica es la que la compañía que fabrica las resinas, ha implementado como un estándar de medición (29).

**Resinas de Intercambio Iónico.**

- 1) Acondicionar el catalizador quitándole la humedad con vacío a 100 °C.
- 2) Pesar de 4 a 6 gramos de resina y ponerlos en un embudo con un papel filtro de poro medio.
- 3) Hacerle pasar lentamente medio litro de agua desionizada y dejar que se escurra.
- 4) Preparar una solución de Sulfato de Amonio neutro al 4% en peso.
- 5) Hacerle pasar por una hora la solución de sulfato de amonio neutro al catalizador hasta completar un litro.
- 6) Alicuotas de 100 ml son tomadas del effluente y tituladas con una solución 0.1 N de sosa usando fenoftaleína como indicador.

**Óxidos Metálicos.**

- 1) Poner 0.2 g de catalizador en 50 ml de acetónitrilo.
- 2) Agitar la mezcla por tres horas.
- 3) Preparar una solución 0.025 M de n-butilamina.
- 4) Ir titulando la mezcla con alicuotas 0.5 ml. Esperando en cada paso 2 min para disolver bien la base.
- 5) Detener la titulación hasta dejar de ver variación en el potenciómetro o cambio de color el indicador.

### *2.3. Desorción por Temperatura Programada de Acidez (TPD).*

#### *2.3.1 Diferentes Análisis Mediante Temperatura Programada.*

Las técnicas de temperatura programada son muy útiles en la determinación de la actividad de los catalizadores sólidos, consisten en someter al sólido a transformaciones fisicoquímicas mediante variaciones regulares de temperatura. Conociendo el intervalo adecuado de temperaturas cualquier sólido mostrará cambios característicos, estos se manifiestan como una transferencia de masa, de energía o ambas, hacia o desde los alrededores del catalizador, y son estas transferencias las que permiten identificar rasgos característicos del sólido. Estos cambios a lo largo del análisis están en función de la temperatura, pero existen diferentes factores que afectan el análisis como la naturaleza del sistema a estudiar, el sólido, la composición de este y los alrededores, etc., o aquellos que afectan la cinética de la transformación, como el pretratamiento de la muestra, variables del análisis, etc.. La causa en la diversidad de análisis de temperatura programada es el parámetro de respuesta que se mide, peso, calor, presión, diferencia de temperaturas, etc., y el tipo de análisis que se lleva a cabo. En la tabla 8 (30) se muestran algunas de estas técnicas, algunas de ellas usan prácticamente el mismo equipo, y los mismos principios, como el TPD, TPR y TPO o como la TG y DTG entre ellas, pero la finalidad de cada análisis es distinta. La Termogravimetría consiste en poner un sólido bajo un calentamiento paulatino y con una microbalanza ir midiendo la pérdida en peso que sufre el sólido al descomponerse, o al desorber algún compuesto previamente añadido. La Termogravimetría Diferencial evalúa la rapidez del cambio en la masa de la muestra con respecto a las variaciones de temperatura aunque el principio y el equipo es similar al del TG.

La Microcalorimetría Diferencial a partir de una diferencia de entalpías da información acerca de la heterogeneidad de un catalizador, esto se logra dosificando cantidades conocidas de algún compuesto que reaccione con los sitios activos del sólido observando los cambios en temperatura (31). En la Desorción por Temperatura Programada se adsorbe un compuesto, conocido como adsorbato o molécula de prueba, que reacciona con los sitios activos del catalizador, al calentar esta muestra el compuesto paulatinamente se irá desorbiendo, el detector en este caso puede ser un cromatógrafo o un sistema acoplado a un espectrofotómetro de infrarrojo. La Reacción a Temperatura Programada, a diferencia del TPD usa reactivos los cuales irán adsorbiendo y reaccionando a la vez a lo largo del análisis, como se manejan diversos compuestos es necesario usar en este caso un espectrómetro de masas como detector. Un caso similar es la Oxidación a Temperatura Programada (TPO) (32,33) que hace reaccionar lo que se encuentre sobre la superficie del catalizador con oxígeno. Como se observa algunas técnicas requieren de un "adsorbato" que permita la caracterización del sólido, sin embargo, dependiendo del catalizador y lo que se desea medir de este nos permite definir criterios para seleccionar un cierto compuesto como la molécula de prueba idónea.

| SIMB. | TÉCNICA                              | CARACTERÍSTICA                                  |
|-------|--------------------------------------|---|
| TG    | Termogravimetría                     | Pérdida de peso por descomposición térmica.     |
| DTG   | Termogravimetría Diferencial         | Rapidez en la pérdida de peso.                  |
| DMC   | Microcalorimetría Diferencial        | Diferencia de Entalpía contra una referencia.   |
| TPD   | Desorción por Temperatura Programada | Cantidad adsorbida de un "adsorbato" selectivo. |
| TPR   | Reacción por Temperatura Programada  | Desarrollo de una reacción química.             |
| TPO   | Oxidación por Temperatura Programada | Respuesta del sólido al oxidar un sólido.       |

Tabla 8. Técnicas de Análisis Térmico.

### 2.3.2 Bloqueo Selectivo de Sitios Ácidos.

Puesto que un catalizador presenta una superficie heterogénea es necesario revisar que tipo de sustancia nos conviene emplear para caracterizar su actividad química de manera indirecta, como lo hace el TPD. Primero es necesario saber la naturaleza del sitio activo del catalizador (saber si es un metal, un sitio ácido, un sitio básico, etc.), con esto establecemos la naturaleza de la sustancia a usar. Después tener conocimiento de la estructura del catalizador (tamaño y tipo de poro), para así determinar con más detalle si aquella sustancia que deseamos usar como adsorbato puede tener acceso a los sitios activos. En ocasiones se buscan compuestos que nos permitan hacer distinciones más finas acerca de la naturaleza del sitio activo, aunque no siga la regla anterior. *Desactivar* un catalizador en sitios activos específicos del sólido también se refiere al bloqueo selectivo de catalizadores, esto se hace principalmente con el fin de identificar mediante pruebas de actividad y alguna técnica de caracterización, cuales son los tipos de sitios activos que intervienen en las reacciones de interés (principales o secundarias), a esto se le conoce como *Bloqueo Selectivo*.

Para la selección de un adsorbato ideal Knözinger (8) propone revisar los siguientes criterios:

1) **Interacción Sólido-Adsorbato:** La sustancia debe interactuar solamente con el sitio activo bajo consideración, preferentemente formando una especie superficial adsorbida característica de la naturaleza de ese sitio.

2) **Detectabilidad de la Especie:** La especie superficial ya sea adsorbida o en equilibrio con los alrededores del sistema debe permanecer un cierto tiempo y tener una cierta concentración que permitan su detección y determinación cuantitativa.

3) **Tamaño de la Molécula:** El compuesto debe de ser lo más pequeño posible para tener acceso a los sitios ácidos, para evitar el taponamiento de poros, y para que el compuesto por su tamaño ocupe más de un sitio activo.

4) **Fuerza de la Interacción:** Este criterio establece una distinción entre la adsorción física y la química, ya que al desactivar un catalizador, se busca una fuerte interacción sólido-molécula de prueba (quimisorción).

5) **Estabilidad Térmica:** El adsorbato debe ser térmicamente estable aún como especie adsorbida.

6) Reactividad: Para el caso de bloqueo selectivo y bloqueo de sitios activos muy específicos, el adsorbato no debe de reaccionar con nada durante la prueba de caracterización, inclusive estando como especie adsorbida.

7) Reconstrucción Superficial: En el mismo caso que la reactividad, el adsorbato para desactivar sitios específicos no debe hacer modificaciones a la estructura superficial del sólido.

En principio, para poder seleccionar una sustancia como adsorbato selectivo de catalizadores ácidos en el TPD, existe una regla útil con la cual se puede comenzar, esta surge del principio de los ácidos fuertes y débiles, la teoría Hard-Soft Acids and Bases conocida por sus siglas en inglés como HSAB, la cual dice que los ácidos fuertes prefieren asociarse a bases fuertes, y los ácidos débiles a las bases débiles, esta teoría habla que un ácido (o base) fuerte indica baja polarizabilidad y pequeño tamaño de radio, por otro lado, una especie débil es todo lo contrario.

En la tabla 9 se presentan algunos adsorbatos para caracterizar sólidos ácidos, las limitaciones de estos y sus características (8).




| ADSORBATO           | TIPO DE SITIO  | PROCESO DE ADSORCIÓN (*)  |
|---------------------|----------------|---|
| Agua                | Lewis          | $H_2O + (Me^{n+})_s \rightleftharpoons (H_2O \rightarrow Me^{n+})_s$              |
| Oxidos de Nitrógeno | Lewis          | $N_2O_4 + (Me^{n+})_s \rightleftharpoons (NO_2Me^{n+})_s + NO$                    |
| Nitrilos            | Lewis          | $RCN + (Me^{n+})_s \rightleftharpoons (RCN \rightarrow Me^{n+})_s$                |
| Cetonas             | Lewis          | $R_2CO + (Me^{n+})_s \rightleftharpoons (R_2CO \rightarrow Me^{n+})_s$            |
| Aminas              | Brönsted/Lewis | $NH_3 + (Me^{n+})_s \rightleftharpoons (NH_3 \rightarrow Me^{n+})_s$              |
| N-heterociclicos    | Brönsted/Lewis |  |

Tabla 9. Características Principales de algunos Adsorbatos para Catalizadores.  
 (\*)  $(Me^{n+})_s$  = Metal a función activa que constituye al catalizador

En ocasiones es necesario emplear dos o más moléculas sonda (adsorbatos), para distinguir en un catalizador entre los diversos tipos de sitios ácidos, pero es indispensable que al menos uno de los adsorbatos sea afín a un tipo de sitio ácido a este se le conoce como *adsorbato selectivo*, de lo contrario si nuestra molécula de prueba es capaz de adsorberse en cualquier tipo de sitio, a esta se le conoce como *adsorbato general*. G. Bagnasco (34) realizó experimentos con zeolitas, usaba como adsorbato general amoniaco y así determinaba el total de sitios ácidos que contenía la muestra (fig. 7-a), por otro lado al mismo material lo sometía a un pretratamiento con vapor de agua, previo a la adsorción de amoniaco, el resultado que observó fue que ciertos sitios habían sido bloqueados (fig. 7-b), el vapor de agua funcionaba como un adsorbato selectivo.

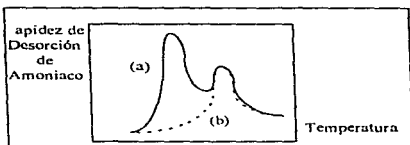


Figura 7. Comparación de Dos TPD de  $NH_3$  para una misma Zeolita  
(a) Sin pretratamiento, (b) Con pretratamiento en vapor de agua.

Este resultado se comparó con pruebas de actividad y fue posible distinguir cuales sitios eran los responsables de la reacción principal y cuales de las reacciones secundarias.

Para hacer este tipo de análisis con apoyo del TPD, es necesario realizar tantas pruebas de reacción, como adsorbatos selectivos sea posible manejar para el catalizador.

El amoníaco es una de las sustancias más empleadas, para la caracterización de sólidos ácidos en diversas técnicas (35,36,37) y esto es debido a que reúne las características antes expuestas para un adsorbato general en una gran cantidad de sólidos ácidos. Como adsorbato selectivo no funciona, ya que es una base fuerte muy reactiva y al adsorberse sobre un sitio ácido, es capaz de formar diversas especies adsorbidas (identificadas mediante la técnica de infrarrojo (8)), independientemente del tipo de sitio del que se trate.

Principalmente son tres las formas más recurrentes en como el  $\text{NH}_3$  se adsorbe sobre una superficie ácida (fig. 8):

- a) Un ácido Lewis formado por un metal expuesto desbalanceado en cargas, atrae al amoníaco.
- b) Si es un ácido Lewis formado de un óxido metálico, el amoníaco cambiará la superficie del sólido formando un nitrato adsorbido, este caso se presenta al exponer un catalizador, con baja concentración de grupos hidroxilos, al amoníaco a altas temperaturas ( $> 500\text{ }^\circ\text{C}$ ).
- c) Para el caso en el que el sitio sea un ácido de Brönsted el amoníaco formará un grupo amonio superficial.

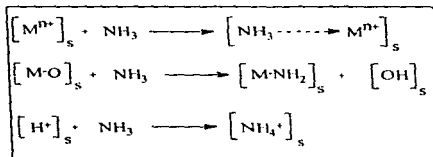


Fig. 8. Procesos de Adsorción de Amoníaco sobre Superficies Ácidas.

### ***2.3.3 Desorción por Temperatura Programada (Equipo).***

La Desorción por Temperatura Programada (TPD) es una técnica muy usada para la caracterización cuantitativa de catalizadores y consiste en ir removiendo de manera continua mediante un programa de temperatura moléculas de prueba (adsorbatos generales) químicamente adsorbidas sobre el sólido, ya sea que el análisis se lleve a cabo con vacío o con un gas acarreador. Durante este incremento de temperatura las moléculas de prueba son desorbidas a diferentes temperaturas de acuerdo a la energía que une esta especie con el sólido (energía de desorción). A grandes rasgos un análisis de TPD brinda información acerca del número de sitios activos, sus distribuciones respectivas, la energía de activación y otras funciones de estado relacionadas con el proceso de desorción ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ).

La técnica fue empleada por primera vez por Cvetanović y Amenomiya (38) como una modificación a un método previo llamado en inglés "Flash Filament" que consistía en desorber de forma súbita una especie adsorbida sobre un catalizador. Desde entonces la configuración del equipo ha cambiado poco, excepto por el reactor, y aunque los experimentos se realizan prácticamente de la misma forma, la manera de como se procesan los datos ha ido cambiando, de ver al TPD como un equipo de análisis, a concebirlo y modelarlo como un Reactor Continuo Agitado (CSTR) o un Reactor Tubular (PFR) (39) y así buscar las condiciones óptimas de operación.

El equipo de TPD (40) se compone principalmente de tres secciones (fig. 9):

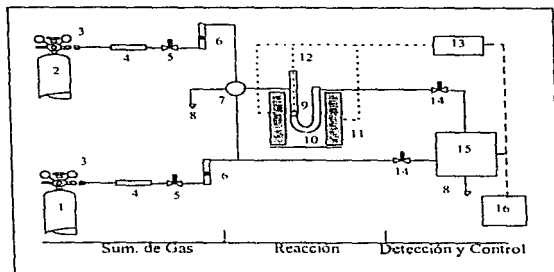
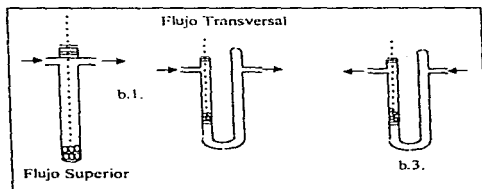


Fig. 9. Esquema de un Equipo de Desorción por Temperatura Programada (TPD).

a) *Sección de Suministro de Gas:* Consiste en los aditamentos requeridos para abastecer de gas al sistema. Consta del gas inerte acarreador (1) que es generalmente He, Ar, N<sub>2</sub>, dependiendo del gas a adsorber (molécula de prueba). El gas a adsorberse (2) que es el adsorbato o molécula de prueba que en caso de catalizadores ácidos es el amoníaco o la piridina. Cada tanque tendrá un regulador de presión y manómetros (3), y cada línea su respectiva trampa (4) que en el caso del gas acarreador serán trampas de humedad y oxígeno, hechas de resinas de intercambio u óxidos higroscópicos, para el gas a adsorber el material de las trampas varía según el gas y la impureza a remover. también son necesarios válvulas de control y rotámetros (5,6). Una válvula multipasos (7) es adecuada para seleccionar que gas pasará por el reactor o si se alinea todo al desfogue (8).

b) *Sección de Reacción:* Esta es la parte principal del equipo ya que aquí es donde está colocada la cama de catalizador para su caracterización (9), el peso de esta cama puede variar entre 0.05 g. y 0.3 g, el catalizador está dentro de una celda (10) usualmente de vidrio o cuarzo. La celda está dentro de un horno (11) que permite el calentamiento programado, la temperatura se mide con un termopar (12) en contacto con la muestra.

La celda es quizá la parte del equipo que más modificaciones ha sufrido, las celdas que se usan con mayor frecuencia para el TPD se clasifican en tres categorías (30) (fig. 10):



*Fig. 10. Tipos de Celdas para el TPD*

Dependiendo del detector a usar se elegirá el reactor más conveniente, y determinará como alimentar el gas acarreador.

b.1.) **Lecho Fijo:** Consiste en depositar el catalizador formando una cama de esta categoría hay dos tipos:

a) Una donde el flujo de gas acarreador es transversal al lecho catalítico.

b) Otra donde el flujo corre por arriba del lecho.

b.2.) **Lecho Agitado:** En este caso se requiere de un aditamento que permita agitar el lecho del catalizador, y controlar la agitación, mientras el gas pasa a través del sólido.

b.3.) **Lecho Fluidizado:** Aquí el catalizador es "fluidizado" por el mismo gas acarreador, en este caso es posible obtener la mejor resolución en un análisis, sin embargo hay que controlar más variables durante el mismo.

c) *Sección de Detección y Control:* La detección se puede hacer por gravimetría, diferencias de presión, en estos casos el esquema del equipo cambia ya que hay que hacer adecuaciones, o si es en continuo el análisis, se puede emplear un cromatógrafo o un espectrómetro de masas de ser así será necesario tener válvulas de control de flujo (14). Un registrador almacena los cambios detectados durante las corridas (16). Ahora este registrador también puede estar conectado al controlador de temperatura (13).

Existen diversas combinaciones entre el detector, el tipo de reactor, y la forma de análisis, en la tabla 10 se resumen las combinaciones más frecuentes. Una de las más usadas es el reactor de lecho con un Detector de Conductividad Térmica (TCD), por el costo y la reproducibilidad en los resultados.

| ARREGLOS   | COMENTARIOS   |
|--|---|
| <p><b>A. Tipo de Atmósfera.</b></p> <p><i>1. Cerrada.</i></p> <p>1.1. Vacío.<br/>1.2. Gas Estático.<br/>1.3. Gas en Recirculación.</p> <p><i>2. Abierta.</i></p> <p>2.1. Vacío.<br/>2.2. Flujo del gas.</p>                        | <p>Se evitan efectos difusionales en la fase gas. La rapidez de desorción es controlada por la difusión en la fase gaseosa. La composición del gas es variable durante la corrida.</p> <p>Recomendables para la detección en continuo.</p>  |
| <p><b>B. Tipo de Reactor.</b></p> <p><i>1. Lecho Fijo.</i></p> <p>1.1. Flujo transversal al lecho.<br/>1.2. Flujo axial al lecho.</p> <p>2. Lecho Agitado.</p> <p>3. Lecho Fluidizado.</p>   | <p>Pueden surgir problemas difusionales a lo largo del lecho o entre este y el gas</p> <p>Son necesarios accesorios especiales de agitación.</p> <p>Aumentan las variables del análisis, al tener que especificar condiciones para fluidización.</p>                              |
| <p><b>C. Detección de lo Desorbido.</b></p> <p><i>1. Gravimetría.</i></p> <p><i>2. Presión Total</i></p> <p><i>3. Presión Parcial.</i></p> <p>3.1. Detector de Conductividad Térmica (TCD)</p> <p>3.2. Espectrómetro de Masas.</p> | <p>Reactor de flujo transversal al lecho con cualquier tipo de atmósfera.<br/>Sólo posible en atmósfera cerrada.</p> <p>Ventajoso para análisis en continuo, para una atmósfera en flujo abierta.<br/>Ventajoso para análisis en continuo, en una atmósfera en vacío abierta.</p> |

Tabla 10. Diferentes Arreglos para un Equipo de TPD. (30).



Una parte esencial de estos equipos es el detector, el cual difiere en cada caso, pero también como se mencionó se usa con mayor frecuencia un cromatógrafo como detector y como la molécula de prueba es un gas a condiciones del análisis, por economía se emplea un TCD (fig. 11).

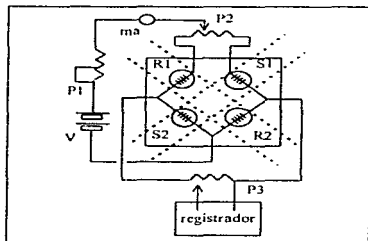


Fig. 11. Descripción de un Detector de Conductividad Térmica (TCD).

*S1 y S2 Filamentos en contacto con la corriente de muestreo, R1 y R2 Filamentos en contacto con el gas acurrador. V toma de corriente, P1 ajuste de corriente, P2 Potenciometro para calibrar a Cero, P3 Atenuador*

Al emplear un espectrómetro de masas como detector es conveniente emplear lo que J. P. Joly llama como la Desorción Intermitente por Temperatura Programada (ITPD) (41,42), el esquema de este equipo está descrito en otro artículo (43). El ITPD consiste en utilizar vacío para hacer desorber parcialmente la superficie activa de un catalizador, y ese vacío dinámico, permite el empleo del espectrómetro de masas.

El primer paso consiste en ir incrementando la temperatura conforme al programa, cuando la rapidez de desorción se incrementa substancialmente se detiene el calentamiento, manteniendo la temperatura constante por 3 h, se enfría la muestra nuevamente para detener la desorción, y estos pasos se repiten hasta completar toda la superficie y la temperatura de desorción donde se detiene el calentamiento se va incrementando cada 50 K. Lo que se va logrando con el ITPD es una serie de curvas de desorción a coberturas de sitios activos cuasi-constantas (fig. 12), las cuales van describiendo la forma que tendría una curva de desorción continua, la ventaja de esta técnica es garantizar que no hay problemas difusionales ni a lo largo del catalizador ni hacia la fase gas como ocurre al usar un TCD como detector y con el un sistema de flujo de gas acarreador, además ayuda a obtener valores de energías de adsorción que pueden predecir mejor las curvas de desorción en ciertos modelos matemáticos.

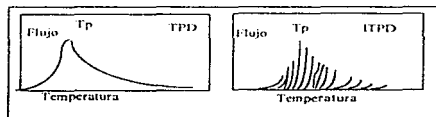


Fig. 12. TPD de amoníaco y un Barrido de Curvas de ITPD de una Alúmina Amorfa.

### 2.3.4 Procedimiento Experimental.

Como toda técnica de caracterización en catálisis, el TPD requiere de una secuencia para su ejecución (fig. 13), esta secuencia es diferente según sea el catalizador sólido del que se trate, ya que, no existe un método generalizado que sea aplicable a todos los catalizadores, sin embargo, es posible hacer una "generalización" para ciertas familias de catalizadores como se ejemplificará.

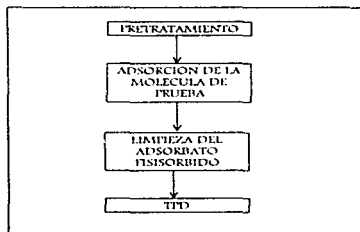


Fig. 13. Secuencia de Ejecución del TPD.

El *pretratamiento* de un sólido consiste en adecuarlo para el análisis, ya sea removerle humedad o compuestos orgánicos residuales de reacciones químicas, carbón en un catalizador, restituir su superficie, o inclusive formar el catalizador in situ. En este caso, por ejemplo, el pretratamiento para óxidos metálicos consiste en oxidar el catalizador a altas temperaturas, pero para una resina de intercambio este tipo de pretratamiento conduciría a su degradación y en cambio sólo se le remueve la humedad con un calentamiento moderado o con vacío.

Si el pretratamiento se lleva a cabo dentro del mismo equipo habrá necesidad de limpiar los excedentes de sustancias que se hayan desorbido, esto se hace usualmente haciendo vacío o pasando el gas que se usará como acarreador a través de las líneas.

La adsorción de la sustancia de prueba consiste en exponer el catalizador a dicha sustancia, aquí se observará en la gran mayoría de los casos un incremento en la temperatura por la reacción (adsorción química) que hay entre dicha sustancia y el catalizador sólido. Es importante que la superficie activa del sólido esté limpia de cualquier sustancia, de ahí la importancia del pretratamiento. En ocasiones, previamente a este paso, se añade un adsorbato selectivo para bloquear ciertos sitios activos del catalizador (inactivarlos) y así hacer la adsorción sobre el resto de sitios.

Es inevitable tener un exceso de sustancia de prueba después de la adsorción química de esta, por lo que es necesario limpiar el sólido de lo físicamente adsorbido, así lo que se cuantifique posteriormente será únicamente lo químicamente adsorbido.

Por último el análisis como tal, donde se lleva a cabo la desorción al aplicar un programa de temperatura. El perfil de temperatura es una variable importante en este caso, ya que ella determina la forma de la curva de desorción, esta variará según la muestra, pero en general los programas de temperatura que se emplean están entre 5 °C / min. a 10 °C / min. La tabla 11 muestra algunas condiciones de operación del TPD para varias familias de sólidos.

| SECUENCIA<br>CATALIZADOR   | CATALIZADORES ACIDOS           |                      |                      |                      |                      | CAT. METALICOS      |                                  |
|----------------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|----------------------------------|
|                            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub>     | Zeolitas             | ZrO <sub>2</sub>     | Resinas              | Pt, Sn, Pd          | Bimetálico                       |
| <b>PRETRATAMIENTO</b>      |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1. Gas:                    | O <sub>2</sub>                 | O <sub>2</sub>       | O <sub>2</sub>       | O <sub>2</sub>       | -                    | H <sub>2</sub>      | ++O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> |
| 2. Atmósfera:              |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 2.1. Flujo (cc/min):       | 100-200                        | 100-200              | 100-200              | 100-200              | -                    | 100-150             | 100-150                          |
| 2.2. Vacío (mmHg):         | -                              | -                    | -                    | -                    | 10 <sup>-3</sup>     | -                   | -                                |
| 2. Temperatura (°C)        | 300-600                        | 300-600              | 500                  | 300-600              | 100                  | 200-650             | 200-650                          |
|                            | Tc*                            | Tc*                  | Tc*                  | Tc*                  | T<Tdg                |                     |                                  |
| 3. Tiempo (h):             | 1-3                            | 1-3                  | 1-3                  | 1-3                  | 1-3                  | 1-3                 | 1-3                              |
| <b>LIMPIEZA</b>            |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1. Gas:                    | He, N <sub>2</sub>             | He, N <sub>2</sub>   | He, N <sub>2</sub>   | He, N <sub>2</sub>   | He, N <sub>2</sub>   | He, Ar              | He, Ar                           |
| 2. Atmósfera:              |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 2.1. Flujo (cc/min):       | 50-200                         | 50-200               | 50-200               | 50-200               | 50-200               | 100-200             | 100-200                          |
| 2.2. Vacío (Pa)**:         | (10 <sup>-3</sup> )            | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> ) | (10 <sup>-3</sup> )              |
| 2. Temperatura (°C)        | 80-100                         | 80-100               | 80-100               | 80-100               | Tamb+                | 80-100              | 80-100                           |
|                            | Tamb+                          | Tamb+                | Tamb+                | Tamb+                |                      | Tamb+               | Tamb+                            |
| 3. Tiempo (h):             | 1-2                            | 1-2                  | 1-2                  | 1-2                  | 1-2                  | 1                   | 1                                |
| <b>ADSORCIÓN QUIMICA</b>   |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1. Gas:                    | NH <sub>3</sub> , Py           | NH <sub>3</sub> , Py | NH <sub>3</sub> , Py | NH <sub>3</sub> , Py | NH <sub>3</sub> , Py | H <sub>2</sub>      | H <sub>2</sub>                   |
| 2. Flujo (cc/min):         | 40-100                         | 40-100               | 40-100               | 40-100               | 40-100               | 100-150             | 100-150                          |
| 2. Temperatura (°C):       | 80-100                         | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 100                 | 100                              |
|                            | Tamb                           | Tamb                 | Tamb                 | Tamb                 | Tamb                 | Tamb                | Tamb                             |
| 3. Tiempo (min):           | 15-60                          | 15-60                | 15-60                | 15-60                | 15-60                | 60                  | 60                               |
| <b>LIMPIEZA DEL EXCESO</b> |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1. Gas:                    | He                             | He                   | He                   | He                   | He                   | Ar, N <sub>2</sub>  | Ar, N <sub>2</sub>               |
| 2. Atmósfera:              |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 2.1. Flujo (cc/min):       | 100-200                        | 100-200              | 100-200              | 100-200              | 100-200              | 100-150             | 100-150                          |
| 2.2. Vacío (Pa)**:         | (10 <sup>-3</sup> )            | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> ) | (10 <sup>-3</sup> )              |
| 2. Temperatura (°C)        | 80-100                         | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 100                 | 100                              |
|                            | Tam                            | Tam                  | Tam                  | Tam                  | Tam                  | Tam                 | Tam                              |
| 3. Tiempo (h):             | 1                              | 1                    | 1                    | 1                    | 1                    | 1-2                 | 1-2                              |
| <b>TPD</b>                 |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1. Atmósfera:              |                                |                      |                      |                      |                      |                     |                                  |
| 1.1. Gas:                  | He                             | He                   | He                   | He                   | He                   | Ar, N <sub>2</sub>  | Ar, N <sub>2</sub>               |
| 1.1.1. Flujo (cc/min):     | 100-250                        | 100-250              | 100-250              | 100-250              | 100-250              | 150                 | 150                              |
| 1.2. Vacío (Pa)**:         | (10 <sup>-3</sup> )            | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> )  | (10 <sup>-3</sup> ) | (10 <sup>-3</sup> )              |
| 2. Rampa (°C/min)          | 5-10                           | 5-10                 | 5-10                 | 5-10                 | 5-10                 | 5-10                | 5-10                             |
| T. inicial (°C)            | 80-100                         | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 80-100               | 100                 | 100                              |
|                            | Tam                            | Tam                  | Tam                  | Tam                  | Tam                  | Tam                 | Tam                              |
| T. final (°C):             | 700                            | 700                  | 700                  | 700                  | T<Tdg                | 700                 | 700                              |
|                            | Tc                             | Tc                   | Tc                   | Tc                   |                      |                     |                                  |
| <b>REFERENCIAS</b>         | <b>17,44,56</b>                | <b>21</b>            | <b>45,46,47</b>      | <b>16,19</b>         | <b>-</b>             | <b>48,49</b>        | <b>50,51,52</b>                  |

Tabla 11. Secuencias de Análisis para Algunos Catalizadores Sólidos.

\*Tc = Temperatura de Coalecación en la Síntesis. \*\* En caso de no usar limpieza en flujo o usar un espectrómetro de masas. + Tamb = 20-25 °C.

Py = Piridina. Tdg = Temperatura de Degradación de la Resina. ++ Se hace una Oxidación primero y Luego una Reducción (o viceversa) dependiendo de que metal es el que se va a estudiar.

La American Standard of Testing Materials (ASTM) (45), buscando una forma de generalizar el procedimiento para la determinación de acidez en zeolitas, establece que la calibración se puede hacer al conocer la señal que genera un volumen calibrado de amoniaco, y transformar ese volumen en moles con la siguientes relaciones:

$$NTSA = \frac{r C_o V_o}{22400 r_o w}$$

$$r_o = \frac{(r_o' + r_o'' + r_o''')}{3}$$

Donde:

NTSA = Número total de Sitios Ácidos (mmol / g).

r = Respuesta del TCD debida a la desorción en el TPD.

w = Masa del catalizador (g).

C<sub>o</sub> = Fracción volumen de la mezcla Amoniaco / gas acarreador que sirve para hacer la calibración.

V<sub>o</sub> = Volumen de calibración (μl).

r<sub>o</sub> = Respuesta promedio del volumen conocido de amoniaco en el TCD.

r<sub>o</sub><sup>n</sup> = Respuesta del volumen conocido de amoniaco en el TCD para una inyección.

El número 22400 l / mmol es la relación volumen moles considerando gas ideal.

Esta forma generalizada para calibrar la respuesta del TPD, consiste en analizar un volumen conocido, 50  $\mu\text{l}$ , que contenga una mezcla  $\text{NH}_3$  / He al 5% vol, midiendo su respuesta en el TCD, este paso se repite un mínimo de tres veces y la respuesta del detector TCD se obtiene del promedio aritmético de estas mediciones (ro).

La forma más común para la representación de los datos de un TPD es mediante una Curva de Desorción, que es generalmente la gráfica de la respuesta del TCD o del espectrómetro de masas, en función de la Temperatura o del Tiempo (fig. 14.).

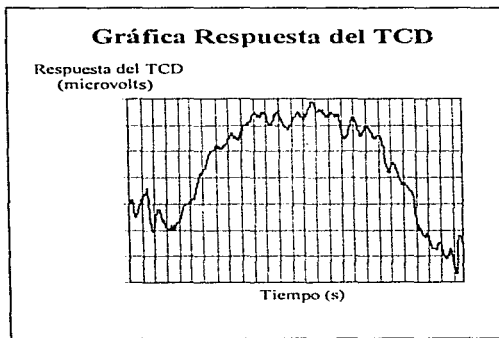
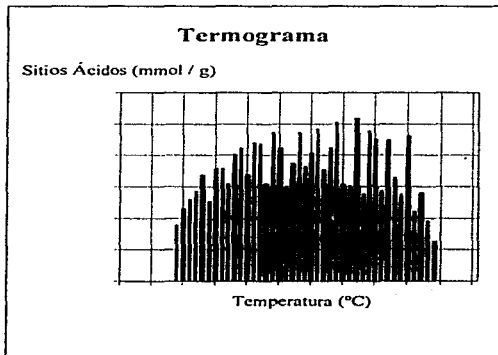


Fig. 14. Gráfica de Desorción de TPD para una Resina de Intercambio Nafion NR50.

El termograma (fig. 15.) es otra manera de presentar los datos de desorción en el TPD, consiste en ir dividiendo la curva de desorción en intervalos iguales de temperatura, cada intervalo se representa por una barra, esta distribución es siempre la misma para un catalizador en las mismas condiciones de operación, sin embargo, si existe corrimiento o desplazamiento de las zonas de desorción, las barras de desorción de un intervalo estarán presentes en las de otro (ver secciones subsecuentes).



*Fig. 15. Termograma de una Resina de Intercambio Nafión NR50.*



### 2.3.5 Modelado y Reducción de Datos del TPD.

El análisis de TPD se ha modelado como un reactor continuo agitado (CSTR), o como un reactor tubular (PFR), esto ha permitido optimizar las condiciones de operación, además de calcular las propiedades del catalizador. Esta simulación se puede realizar haciendo varias consideraciones para simplificarla y obtener ecuaciones como las descritas por Cvetanović y Amenomiya (38), donde se considera una superficie homogénea en el catalizador y mediante un balance de materia y algunas otras ecuaciones se llega a una función de la fracción de la superficie activa del catalizador cubierta por el adsorbato, dependiente de la temperatura, o se pueden llegar a desarrollar esquemas tan complejos que requieren de métodos estadísticos para su solución, como al utilizar el Método de Montecarlo (53,54,55) el cual a diferencia del modelo anterior considera la heterogeneidad del sólido, simulando una "matriz" en la cual se representa la superficie activa del catalizador. Para el TPD de amoníaco la representación hecha por Lemaitre (4) es adecuada, el propone un modelo de Adsorción como sigue:

Un balance del componente adsorbido se representaría por:

$$\frac{dN}{dt} = P k n_A (N^* - N) - k_d N \quad \dots(1)$$

El cual es la variación del número de sitios vacíos de adsorbato (N) con respecto al tiempo (t), P es la presión del adsorbente sobre el sólido y N\* el número de sitios activos ocupados.

Las constantes cinéticas de adsorción  $k_A$  y desorción  $k_D$  se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

$$k = \sigma (2 \pi M R T)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{.....2)}$$

$$n_A = A_A e^{\left(-\frac{E_A}{R T}\right)} \quad \text{.....3)}$$

$$k_D = A_D e^{\left(-\frac{E_D}{R T}\right)} \quad \text{.....4)}$$

$$\Delta H_A = E_A - E_D \quad \text{.....5)}$$

$$P = C R T \quad \text{.....6)}$$

La ecuación de  $k$  es resultado de la teoría cinético molecular, donde  $M$  es el peso molecular del adsorbato,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura y  $\sigma$  es el área ocupada por mol sitio. La constante cinética de adsorción  $n_A$  se calcula como una función de Arrhenius donde  $A_A$  es el factor preexponencial,  $E_A$  la energía de activación para la adsorción, lo mismo sucede con la constante cinética de desorción  $k_D$ . La diferencia entre la adsorción y la desorción es la entalpía liberada en el proceso.

Por otro lado la presión se puede expresar como una función de la concentración del adsorbente en fase gas ( $C$ ) como lo muestra la ecuación 6). Pero a su vez esa misma concentración se puede expresar también de la siguiente forma:

$$C = -\frac{S}{F} \frac{dN}{dt} \quad \text{.....7)}$$

Como durante el análisis el adsorbente es removido de la interfase del sólido por un gas acarreador y considerando que no existen gradientes axiales o laterales en la cama de catalizador se obtiene la ecuación 7). Donde S es el área específica del catalizador, F el flujo específico del gas acarreador.

Combinando las relaciones anteriores se llega a una ecuación donde se tiene la concentración del adsorbente en función del tiempo como variable implícita:

$$C(t) = \frac{S N k_D}{F + S \sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} n_A (N^* - N)} \quad \dots 8)$$

Ya que la temperatura durante el análisis es una función del tiempo (t), determinada por la rapidez de calentamiento  $\beta$  se elige generalmente por comodidad una función lineal con ordenada al origen la temperatura inicial del TPD ( $T_0$ ).

$$T = T_0 + \beta t \quad \dots 9)$$

Combinando 8) y 9) y sustituyendo  $0 = (N/N^*)$  se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$C(T) = \frac{S N_0 k_D}{F + S N \sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} n_A (1 - 0)} \quad \dots 10)$$

$$\frac{d0}{dT} = - \frac{F}{S \beta N^*} C(T) \quad \dots 11)$$

Estas ecuaciones nos ayudan a calcular la concentración del adsorbato en la fase gas en función de la temperatura y la fracción del catalizador cubierta por el adsorbato, esto nos permite simular una curva de desorción, al disponer de todos los datos necesarios de una serie de experimentos se pueden obtener las energías de adsorción y desorción de la molécula de prueba para ese catalizador.

Varios casos se pueden desprender de la ecuación 10), el ir haciendo ciertas suposiciones, nos llevará a poder calcular  $E_D$ ,  $E_A$  y  $\Delta H$ , entre otras condiciones y variables. Tres casos límite importantes son los siguientes:

a) **Ausencia de Readsorción** [ $F \gg S N \alpha \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} n_A (1 - \theta)$ ] (38): Al hacer esta consideración la expresión de la concentración en función de la temperatura queda:

$$C(T) = \frac{S N^* \theta k_D}{F} \quad \dots\dots 12)$$

Si esta ecuación se incorpora a la ecuación 11), obtenemos una expresión de la variación de la fracción de sitios activos cubiertos con respecto a la temperatura  $\left( \frac{d\theta}{dT} \right)$ . Ahora al derivar  $C(T)$ , ecuación 12, con respecto a la Temperatura tenemos:

$$\frac{dC(T)}{dT} = \frac{S N^*}{F} \left[ k_D \frac{d\theta}{dT} + \theta A_D \left( - \frac{E_D}{R T^2} \right) e^{\left( - \frac{E_D}{R T} \right)} \right] \quad \dots\dots 13)$$

Como se ve el término  $\left(\frac{d\theta}{dT}\right)$  está dentro de la ecuación 13) pero ya es conocido, y sustituyendo queda:

$$\frac{dC(T)}{dT} = \frac{S N \cdot}{F} \left[ -\frac{\theta k_D}{\beta} + \theta \Lambda_D \left( -\frac{E_D}{R T^2} \right) e^{\left( -\frac{E_D}{R T} \right)} \right] \dots\dots 14)$$

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

$$(k_D)_M = \frac{\beta E_D}{R T_M^2} \dots\dots 15)$$

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

$$\boxed{2 \ln (T_M) - \ln (\beta) = \frac{E_D}{R T_M} + \ln \left( \frac{E_D}{\Lambda_D R} \right)} \dots\dots 16)$$

Con la ecuación 16) es posible calcular los valores de  $E_D$  y  $\Lambda_D$  al realizar varios experimentos con el TPD para un mismo tipo de sólido cambiando la rapidez de calentamiento  $\beta$ , registrando la temperatura a la cual ya no se detecte desorción de amoniaco, *temperatura de máxima desorción*, para cada  $\beta$  y graficando  $2 \ln (T_M) - \ln \beta$  vs  $1/T_M$ .

b) Libre Readsorción [ $F \ll S N \sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} n_A (1 - \theta)$ ]: Definamos  $K = \frac{k_D}{n_A}$ ,  $\Lambda^* = \frac{\Delta S}{R}$

Si aplicamos la nueva restricción del modelo a la ecuación 10) obtenemos (38):

$$C = \frac{\theta K}{\sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - \theta)} \quad \dots 17)$$

Esta es una ecuación es análoga a 12). Desarrollando la ecuación 17) y evaluando la derivada

$\frac{dC(T)}{dT} = 0$ , en  $T_M$  y  $K_M$  obtenemos la expresión:

$$K_M = \frac{\beta S N \sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}}}{F} (1 - \theta)^2 \frac{\Delta H}{R T_M^2} \quad \dots 18)$$

Esta es una ecuación es análoga a 15). Linearizando 18) y sustituyendo  $K_M = \Lambda^* e \left( \frac{-\Delta H}{R T} \right)$  la ecuación se expresa como:

$$2 \ln(T_M) - \ln(\beta) = \frac{\Delta H}{R T_M} + \ln \left( \frac{(1 - \theta_M)^2 \Delta H S N^* \sigma \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}}}{F \Lambda^* R} \right) \quad \dots 19)$$

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

c) **La Difusión en la Partícula Controla la Desorción (38):** Este modelo fue diseñado como una primera aproximación para obtener ecuaciones análogas a 14) y 17) pero para un catalizador poroso; pero para simplificar los cálculos se aplican ciertas restricciones al modelo de la partícula de catalizador: Los poros son cilíndricos de radio "r" y longitud "l", y la concentración del adsorbente a lo largo de los poros (z) se expresa como:

$$C = \frac{K_0}{\sigma \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots\dots 20)$$

La ecuación de la rapidez de difusión (Vrd) se escribe como sigue:

$$V_{rd} = \pi r^2 \mathcal{D}_e \frac{dC}{dz} = \frac{\pi r^2 \mathcal{D}_e K_0}{\sigma \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}} \frac{d\theta}{dz} = \frac{1}{S_v \sigma \left( \frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}} \int_0^l 2\pi r \tau \frac{d\theta}{dt} dz \quad \dots\dots 21)$$

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

$$K_M = \frac{\beta l^2 \Delta H}{\pi^2 \mathcal{D}_e R T_M^{(2+\alpha)}} \quad \dots\dots 22)$$

que es la ecuación análoga a 15) y 18), y queda de la forma linearizada:

$$\boxed{(2 + \alpha) \ln(T_M) - \ln(\beta) = \frac{\Delta H}{R T_M} + \ln \left( \frac{l^2 \Delta H}{\pi R \Lambda \cdot \mathcal{D}_e} \right)} \quad \dots\dots 23)$$

La difusividad ( $D_e$ ) se puede calcular a partir de la difusividad Knudsen. El coeficiente  $\alpha$  es un coeficiente que vale en muchos casos cero, esto comprobado experimentalmente y esto se da en los casos donde las variaciones de concentración de la molécula de prueba a lo largo de un poro en la partícula son pequeñas, para el caso en donde los poros provocan gradientes de concentración, el coeficiente toma un valor  $\alpha = 0.5$ . Este coeficiente es resultado del derivar la expresión de la constante K en función de la temperatura, y es en cierta forma la que indica la contribución de los fenómenos difusionales sobre la desorción de la molécula de prueba desde los poros del catalizador hasta la interfase del mismo. La importancia de obtener los calores de adsorción lo mismo que las energías de adsorción y desorción, es que con una misma técnica de caracterización es posible no solo cuantificar la cantidad de sitios activos y su distribución, sino también su estado energético y esto resulta ventajoso al proponer cinéticas de reacción, sobre todo al utilizar como molécula de prueba alguno de los reactivos, ventajas que no presentan en su conjunto otras técnicas como la quimisorción.

Estos no son los únicos modelos que nos permiten obtener de funciones que describen el estado energético de los sitios activos en un catalizador, existen más modelos capaces de hacer estos análisis, las diferencias llegan a ser en cuanto a los datos disponibles y cuales son las condiciones en como se llevó a cabo el análisis (tabla 12) (40). La simbología empleada en la tabla es la misma que a lo largo del desarrollo de las ecuaciones.



| MODELO  | DATOS EXPERIMENTALES   | REDUCCION DE DATOS  | ECUACIONES   | RESULTADOS   | COMENTARIOS  |
|---|--|---|--|--|--|
| Método de Redhead                                 | Una curva aislada de desorción de TPD. La Energía de Desorción.                    | Obtener de la curva $T_M$ de máxima desorción y $\theta_i$ fracción de sitios ocupados al iniciar.  | $A_D = \frac{E_D \beta}{R T_M^2 (\theta_i - 1)} \exp \left( \frac{E_D}{R T_M} \right)$   | Factor Preexponencial de la desorción. $A_D$   | Fácil de emplear. Se requiere $E_D$ , $A_D$ de la forma de la ec. Arrhenius.                                   |
| Variación en la rapidez de calentamiento $\beta$  | Una serie de curvas de desorción de TPD a $\theta_i$ constante $\beta$ y variable. | Obtener de la curva $T_M$ (Temp. de máxima desorción) y $N_p$ (amplitud de la curva del TPD)  | $2 \ln \left( \frac{1}{T_M} \right) - \ln(\theta_i) = \frac{E_D}{R T_M} - \ln \left( \frac{E_D}{A_D R} \right) + \ln(N_p)$<br>$\ln(N_p) = \frac{E_D}{R T_M} + \ln(A_D \theta_i)$     | $E_D$ Energía de Activación, $\Delta H$ calor de adsorción.  | Se obtiene $E_D$ por dos vías, aplica a una forma de Arrhenius, no se obtiene el orden.                        |
| sotemas de rapidez de desorción (sin readsorción) | Una serie de curvas de desorción de TPD a diferentes $\theta_i$ y $\beta$          | Obtener la rapidez de desorción $dN/dt$ fracción cubierta del catalizador. La temperatura ( $T_0$ ) permite obtener diferentes $\theta_i$ | $\ln \left( \frac{dN}{dt} \right) = \ln(A_D) - \left( \frac{E_D}{R T_0} \right) + u \ln(\theta_i)$<br>$\ln \left( \frac{dN}{dt} \right) = - \frac{E_D}{R T_0} + \ln(\theta_i^u A_D)$ | $A_D$ , $E_D$ , $u$ , graficar para ambas ecuaciones la derivada vs $T$ y resolver el sistema de manera simultánea | Se puede usar cuando $E_D$ es función de la fracción cubierta, difícil de aplicar al tener picos superpuestos. |
| Amplitud del Pico para primer orden               | Curva de desorción del TPD y orden de reacción conocido ( $u$ )                    | Obtener de la curva $T_M$ , obtener la amplitud de la base a la mitad del pico, y a tres cuartos de este ( $J_1$ ).                       | $\frac{E_D}{R T_M} = -1 + \left[ 1 + \frac{\delta T_M}{J} \right]^{2 \frac{1}{2}}$<br>Para $y = 1/2$ . $\delta = 5.832$<br>Para $y = 3/4$ . $\delta = 2.353$                         | Energía de activación por dos métodos  | Solo es necesario una curva de TPD con una $\theta_i = 1$ , y posible comparación de la $E_D$ calculada.       |
| Parámetro de Pliegue                              | Curva de desorción del TPD.  | Medir $T_M$ y la temperatura de inicio ( $T_{0d}$ ) y término de la desorción ( $T_{fd}$ )  | $X_j = 100 \frac{(T_{fd} - T_M) - (T_M - T_{0d})}{(T_{fd} - T_{0d})}$<br>-18 < $X_j$ < -15 Primer Orden.<br>3 < $X_j$ < 5 Segundo Orden.   | Permite la distinción entre una reacción de primer o segundo orden.  | Solo es necesaria una curva de desorción.  |

Tabla 12. Comparación de Técnicas de Análisis para el TPD

++  $g(\theta)$  = función que depende del fenómeno que controle la desorción (ecuaciones 12), 17), 20)),  $u$  = orden de reacción

Muchos de los modelos mencionados están restringidos a ciertas condiciones de operación, por ejemplo cuando la difusión dentro de la partícula controla la desorción o cuando hay readsorción, pero para tener esas condiciones es necesario realizar una serie de cálculos, basados en la comparación de algunos efectos que influyen en el TPD a partir de sus variables de operación, para lo cual se han propuesto una serie de *grupos o números adimensionales* (39,57) que de una manera práctica nos indican el efecto de cada una de las variables involucradas durante la operación de un análisis de TPD.

Las variables que físicamente se pueden manipular para modificar condiciones de operación dentro del TPD son la masa del catalizador, la rapidez de calentamiento, el flujo del gas acarreador, la presión total, el radio de la partícula de catalizador, y las temperaturas inicial y final del análisis.

Para modificar las condiciones de operación se deben calcular los grupos adimensionales que se muestran en la tabla 13, buscando en todos los casos, la validación de las condiciones de operación a partir de que los valores calculados queden dentro del rango de aceptación que se da como referencia. Por ejemplo al aumentar la cantidad de masa del catalizador y mantener las demás variables constantes, el volumen (y por consiguiente la longitud) del lecho catalítico dentro del reactor del TPD aumenta, esto causa gradientes de concentración a lo largo del lecho.

| PARAMETRO (X)  | DEFINICIÓN   | EFEECTO   | PREMISA   |
|--|--|---|---|
| $\frac{eb Vb \beta}{Q (Tf - To)}$  | Tiempo de Residencia del gas acarreador (relación tiempo de análisis velocidad del gas)  | Traslape de zonas de desorción por convección.                      | X < 0.01 para evitar traslape de zonas de desorción (lag).              |
| $\frac{ep Rp^2 \beta}{\phi_e (Tf - To)}$   | Constante tiempo para la difusión del adsorbente fuera de la partícula de catalizador  | Traslape de zonas de desorción por efecto de la difusión externa.   | X < 0.01 para evitar traslape de zonas de desorción (lag).              |
| $\frac{Q Rp^2 \rho}{3 m \phi_e}$   | Relación flujo del gas acarreador sobre la rapidez de difusión en el interior de la partícula  | La difusión dentro de la partícula controla la desorción en el TPD. | X < 1 evita gradientes de concentración en la partícula del catalizador |
| $\frac{Q Lc^2}{Vb \phi_e}$   | Relación flujo del gas acarreador sobre la rapidez de mezclado axial con el adsorbato.   | Gradientes de concentración a lo largo del lecho catalítico         | X < 1 para considerar un modelo de reactor de tanque agitado (CSTR).    |
| $S \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{1/2} \rho \tau Rp^2$<br>$\frac{1}{\pi^2 \phi_e}$    | Relación rapidez de adsorción rapidez de difusión dentro de la partícula. Se usa en caso de que la relación anterior cumpla la desigualdad | Readsorción a un flujo de gas acarreador muy grande                 | X < 1 para considerar que no hay readsorción sobre el catalizador.      |
| $S \rho \tau Vb (1 - eb)$<br>$\left[ \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{1/2} \right]^2 Q$ | Relación rapidez de adsorción rapidez de difusión dentro de la partícula. Se usa cuando no se modela el TPD como un CSTR.                  | Readsorción a un flujo de gas acarreador muy grande                 | X < 1 para considerar que no hay readsorción sobre el catalizador.      |

Tabla 13. Parámetros para controlar condiciones de operación en el TPD (39,57)

A continuación se establece la simbología empleada para dichas ecuaciones:

$T_o$  = Temperatura inicial del TPD (K).  
 $T_f$  = Temperatura final del TPD (K).  
 $R_p$  = Radio de Partícula (cm).  
 $m$  = Masa del catalizador (mg).  
 $Q$  = Flujo del gas de arrastre ( $cm^3/s$ ).  
 $\beta$  = Rapidez de Calentamiento (K/s).  
 $ep$  = Porosidad de la partícula (adimensional).  
 $\rho$  = Densidad real del sólido ( $g/cm^3$ ).  
 $eb$  = Fracción volumen vacío de la cama del catalizador (adimensional).

$R$  = Constante de los gases ( $cm^3 \text{ atm/mol K}$ ).  
 $S$  = Área específica ( $m^2/g$ ).  
 $t$  = Coeficiente de Adhesión (adimensional).  
 $Lc$  = Largo del lecho del catalizador (cm).  
 $Vb$  = Volumen del lecho del catalizador ( $cm^3$ ).  
 $\phi_e$  = Difusividad ( $cm^2/s$ ).  
 $\phi_e$  = Difusividad Efectiva ( $cm^2/s$ ).

Si por ejemplo se desea disminuir el efecto de la difusión intrapartícula, (evitar gradientes de concentración de adsorbato dentro de la partícula), se puede moler el catalizador, para disminuir su diámetro de partícula. El flujo de gas acarreador principalmente influye sobre la difusión del adsorbato en este mismo gas, presentándose gradientes difusionales fuera de la partícula, y puede provocar readsorción del adsorbato sobre el catalizador.

El grupo adimensional  $\frac{c_b v_b \beta}{Q (T_f - T_o)}$ , compara el tiempo que tarda el gas de arrastre en recorrer la cama de catalizador, tiempo de residencia, contra el tiempo que dura el análisis, si el tiempo de residencia es el 1% del tiempo que tarda el análisis en llevarse a cabo,

$\frac{c_b v_b \beta}{Q (T_f - T_o)} < 0.01$ , por tanto, las zonas de desorción en un termograma no serán necesariamente iguales en dos pruebas iguales, ya que se presenta un corrimiento de zonas de desorción.

Lo mismo puede suceder si la difusión del adsorbato en el gas de acarreo es la que controla el proceso de la desorción ya que el amoniaco desorbido a cierta temperatura se mezclará con el amoniaco desorbido a una temperatura muy diferente, esto se puede evaluar a través del grupo adimensional  $\frac{e_p R_p^2 \beta}{D_e (T_f - T_o)}$  el cual debe ser menor a 0.01 para evitar el corrimiento de zonas de desorción.

El grupo adimensional  $\frac{Q R p^2 \rho}{3 m \mathcal{D} c}$  si se ve afectado en gran medida por el flujo de gas acarreador y la difusión que tenga este dentro de la partícula, para sacar el adsorbato, de no ser así dentro del catalizador existirán gradientes de concentración de la molécula de prueba.

El grupo adimensional  $\frac{Q L c^2}{V_b \mathcal{D}}$  nos indica si dentro del lecho de catalizador habrá partículas con diferentes concentraciones de la molécula de prueba, de ser así para saber si hay readsorción se deberá recurrir al grupo adimensional que considera el lecho catalítico como un reactor en flujo pistón,  $\frac{S \rho \tau V_b (1 - \epsilon_b)}{\left[ \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{-\frac{1}{2}} \right] Q}$ , si no hay gradientes de concentración, se establece

que el TPD funcionará como un reactor continuo agitado y el cálculo en la readsorción será en

base al grupo adimensional  $\frac{S \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \rho \tau R p^2}{\pi^2 \mathcal{D} c}$ .

### ***2.3.6 Medición de la Fuerza Ácida Relativa mediante el TPD.***

*Otra ventaja que ofrece el TPD es poder estimar la Fuerza Ácida de un sólido, normalmente representada con la función Hammett,  $H_0$ , esto se puede aplicar a una familia de catalizadores, ya sea una serie de alúminas fluoradas, zirconias sulfatadas, o catalizadores que se están probando para una misma reacción. Su utilidad es mayor cuando al sólido al que se busca determinar la  $H_0$  presenta coloración (como los óxidos de hierro).*

La forma en como se determina la  $H_0$  es conociendo la temperatura máxima de desorción ( $T_{N1}$ ) en el TPD para un catalizador, esto es, la temperatura a la cual el sólido deja de desorber la molécula de prueba, si esta temperatura se correlaciona con la de otros sólidos de valor conocido de  $H_0$ , que tengan características comparables con el catalizador a caracterizar, en la que se pueda establecer una gráfica de  $H_0$  vs  $1/T$  (58). La forma en como se comprueba que se puede correlacionar la temperatura de desorción con el  $H_0$  para un sólido colorido, es empleándolo en una reacción, donde se tenga la correlación entre  $H_0$  y actividad, conversión o selectividad. Esta determinación es propuesta por Arata para la desorción de piridina en catalizadores superácidos de óxidos metálicos.

Chiu-Hsun, (10) emplea para la determinación de la fuerza ácida, benceno, el cual es uno de sus reactivos en la catálisis que desea determinar, empleando el procedimiento antes descrito.

Yori (59) emplea directamente los indicadores de Hammett para algunas alúminas y silico-alúminas, donde observa también la temperatura de desorción de amoníaco en este caso, para el catalizador, y le añade indicadores Hammett en sentido creciente para determinar su  $H_0$  después de la desorción, también en este caso se encuentran las respectivas correlaciones, entre el inverso de la temperatura de desorción y la fuerza ácida.

La limitante de este procedimiento es buscar los sólidos con los cuales es posible hacer la correlación, y hacer un patrón interno que nos permita para ciertos sólidos, determinar el  $H_0$  sin necesidad de usar indicadores de Hammett o Arlicarbinol.

Por otra parte, Delmon (17) evalúa *la fuerza ácida de los sitios que conforman a un catalizador*, tomando como base la reacción de deshidratación de n-butanol, divide los termogramas generados por análisis de TPD en tres regiones:

- a) La región del TPD comprendida entre 20 °C y 200 °C, a la cual llama *Zona de Acidez Baja*.
- b) La región del TPD comprendida entre 200 °C y 400 °C, a la cual llama *Zona de Acidez Media*.
- c) La región del TPD comprendida arriba de 400 °C, a la cual llama *Zona de Acidez Alta*.

La razón de esta división, se da en relación a que la zona de acidez media es la que tiene mayoritariamente los sitios activos que son útiles para la reacción con el n-butanol, mientras que las otras dos zonas no presentan actividad para esta reacción.

Esta forma de dividir por regiones el termograma o el diagrama de desorción de un TPD es empleada también por Corma (16), y aunque el sólido y la zona activa del catalizador para la reacción que el autor emplea son diferentes a las de Delmon, las regiones que el establece son prácticamente las mismas.



*DESARROLLO*

*EXPERIMENTAL*

### Capítulo 3. Construcción y Procedimiento de Operación del TPD.

#### *3.1. Partes del Equipo Construido.*

Se seleccionó, en base a la tabla 10. de la sección 2.3.3, el siguiente sistema de TPD para ser montado en el laboratorio:

- A) Tipo de Atmósfera: Abierta con flujo del gas.
- B) Tipo de Reactor: Lecho fijo de flujo axial.
- C. Detector del Adsorbato: Celda de Conductividad (TCD).

El arreglo propuesto es de un *sistema de detección en continuo*, este permite conocer no solamente la cantidad de *sitios activos* presentes en una muestra, sino que nos brinda información acerca de la *heterogeneidad* de la misma. La razón por la que se seleccionó un detector de TCD y un reactor de lecho fijo, es su bajo costo tanto en la inversión inicial como en el de operación, emplear un reactor con agitación encarecería el equipo. En la figura 16 se muestra el esquema del equipo construido para el TPD, consiste en las siguientes secciones:

1. Dosificación de Gases.
2. Reacción.
3. Análisis y Detección.
4. Procesamiento de Datos.

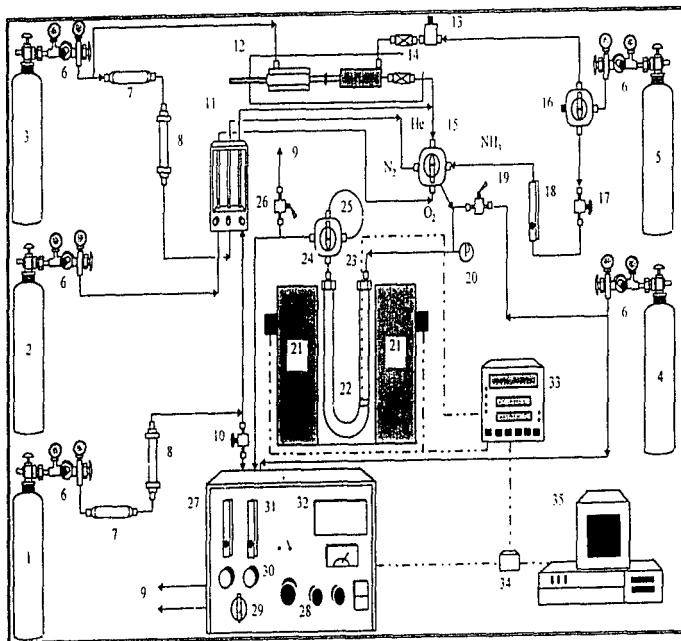


Fig. 16. Esquema del Equipo de Desorción por Temperatura Programada Construido

**Sección de Suministro de Gases:**

1. *Helio Gas:* Se usa para limpiar líneas y como gas de referencia y arrastre para el TCD (grado industrial 99.9% de Linde).
2. *Oxígeno Gas:* Se emplea en el pretratamiento de catalizadores de óxidos metálicos (Grado Seco de Linde).
3. *Nitrógeno Gas:* Sirve para limpiar las líneas y como impulsor del pistón (alta pureza 99.99% de Linde).
4. *Mezcla 4% vol. de Amoníaco en Helio:* Este gas es empleado en la calibración interna del TCD y en la calibración del TPD, también se emplea para envenenamiento del catalizador (grado patrón de calibración 4.01% de Amoníaco en Helio de Linde).
5. *Amoníaco Gas:* Se usa para saturar el catalizador, y como calibración del TPD. (grado seco 99.99% de Scott Specialty Gases Inc.)
6. *Reguladores de Presión para los Tanques.*
7. *Trampas de Oxígeno:*
8. *Trampas de Agua:* Es importante que el detector no este expuesto al amoníaco y a la humedad al mismo tiempo.
9. *Desfogue a una Campana de Extracción.*
10. *Válvula de Paso del Helio al Detector.*
11. *Rotámetros con Válvulas de Aguja para cada Gas.*

12. *Pistón:* Construido en acero inoxidable, permite inyectar cantidades medidas de amoníaco (hasta 20 cm<sup>3</sup>) a la corriente de helio.
13. *Válvula Solenoide del Pistón:* Permite la entrada de amoníaco al haber hecho una inyección.
14. *Válvulas Antirretorno (Check) del Pistón:* Reguladoras de la presión en el cilindro del pistón, evitan el retorno del gas de prueba.
15. *Válvula Multipasos de Selección de Gases:* Permite el paso al gas seleccionado hacia el reactor.
16. *Válvula de Dos Pasos:* Cambia la dirección del amoníaco para hacer una adsorción sobre el catalizador ya sea con el pistón o en flujo continuo al reactor.
17. *Válvula de Aguja para el Amoníaco.*
18. *Rotámetro de Amoníaco.*
19. *Válvula de Paso:* Permite pasar la mezcla de helio amoníaco al reactor.
20. *Manómetro:* Registra la presión en el reactor.

**Sección de Reacción:**

21. *Horno de Calentamiento.*
22. *Reactor:* Son reactores tubulares en forma de "U" fabricados de vidrio para análisis de catalizadores a temperaturas menores que 400 °C, o de cuarzo para análisis a temperaturas mayores de 450 °C.

23. *Termopar:* Tipo K

24. *Válvula de Dos Pasos:* Permite hacer pasar el gas a través del volumen conocido para la calibración o desviarlo directamente al detector o el desfogue.

25. *Volumen de Calibración del TPD:* Capacidad de 1128  $\mu$ l.

26. *Válvula de Purga:*

#### **Sección de Análisis y Detección:**

27. *Detector Binario de Gases:* Consiste en un Detector de Conductividad Térmica (TCD), sin columna de separación ni control de temperatura en la caja del TCD. fue diseñado por Gow-Mac Instrument Co. como un detector binario de mezclas helio amoniaco su funcionamiento y operación están detallados en la referencia (60).

28. *Controles Electrónicos del TCD:* Corriente en los filamentos, Cero electrónico, y Calibración Interna del TCD (Span).

29. *Válvula Multipasos:* Selecciona que gas va a pasar por uno de los pares de filamentos, Cero (helio), Calibración Interna del TCD (mezcla helio amoniaco), Muestreo (gas que viene del reactor). El diagrama interno de las tuberías se puede encontrar en el manual (60).

30. *Válvulas de Aguja:* Controlan el flujo hacia el TCD.

31 *Rotámetros para el TCD.*

32. *Pantalla:* Muestra el porcentaje de amoniaco en helio del gas que esté fluyendo al detector.

33. *Controlador de Temperatura:* Controlador marca West modelo 4400, permite tener guardados en memoria ocho programas de temperatura diferentes con dieciséis rampas cada uno (61,62).

34. *Amplificador de Señal.* Recibe la señal del TCD y del controlador de temperatura para adecuarla a la lectura que haga la tarjeta de adquisición de datos.

#### **Sección de Procesamiento de Datos:**

35. *Computadora para la Adquisición de Datos:* Las señales de temperatura y de respuesta del detector provenientes del amplificador son recibidas por una tarjeta de adquisición de datos en una computadora y procesados por un programa de cómputo. Se adecuó el programa a las necesidades del TPD, al hacer una Hoja de Trabajo (Worksheet TPD.WBB) que procesa información, el Área bajo la Curva (Integración Acumulada) y la de Temperatura con sus gráficas respectivas en función del tiempo. (ver apéndice D para observar las ventanas de trabajo) El archivo generado (\*.TXT), es después procesado por otro programa hecho en una Macro de Excel 5.0 para darle un formato y generar gráficas similares a las de las figuras 18 y 19, obteniendo el valor del número de sitios ácidos por regiones de temperatura y el total en la muestra, así como edita un resumen de las condiciones de trabajo (ver apéndice B). Para la instalación y operación del programa consultar el manual (63). Para las tuberías y accesorios por donde llega a correr el amoniaco se empleó acero inoxidable, mientras que para las tuberías de alimentación de helio y nitrógeno se usó tubería flexible de cobre y en general el diámetro de las tuberías empleadas es de 1/8 de pulgada.

### ***3.2. Funcionamiento del Equipo y Pruebas de Reproducibilidad.***

A continuación se describe la operación del equipo, se hará referencia al esquema de la figura 16 con la misma numeración.

1. Poner la muestra de catalizador en el reactor [22], ajustar el termopar de manera que no toque las paredes del reactor y el extremo de este toque la cama de catalizador.
2. Antes de iniciar, es conveniente probar que no hay fugas, se alinea la válvula [15] hacia el Helio, y se llena el sistema de gas cerrando la válvula del regulador de presión [6] y las válvulas [10], [26], [19]. Se deja que el sistema alcance entre 10 y 15 psig y que se mantenga por treinta minutos a esa misma presión.
3. Se programan mientras tanto las rutinas de calentamiento en el controlador de temperaturas [33], incluyendo los pasos de pretratamiento del sólido y limpieza de las líneas.
4. Para las muestras que requieren pretratamiento in situ, seleccionar el gas con la válvula multipasos [15], abrir la válvula de desfogue [26], ajustar el flujo con la válvula de aguja correspondiente en el rotámetro [11] y la presión del gas, calentar el horno hasta la temperatura de pretratamiento e iniciar la rutina de calentamiento.
5. La limpieza de las líneas se lleva a cabo después del pretratamiento in situ o para una muestra tratada al colocarla en el reactor, el tiempo y el gas a usar dependerán de la muestra.
6. Seleccionar con la válvula multipasos [15] la línea de amoniaco, seleccionar con la válvula de dos pasos [16] si se desea hacer la adsorción con flujo continuo o usando el pistón [12], para el primer caso regular el flujo con la válvula de aguja y el rotámetro [17, 18].



7. Al usar el pistón en la adsorción de amoniaco el detector debe de estar ya funcionando y alineado con el reactor pasándole helio, así se podrá registrar la cantidad de amoniaco que llega al detector y al no variar esta, es que el catalizador está saturado. Para el funcionamiento del pistón es necesario abrir el nitrógeno [3] y ajustarlo a una presión mayor de 80 psig. y alinear el amoniaco hacia el pistón. En lugar de calibrar con el volumen conocido, la calibración se hace con el pistón mismo al tener la muestra saturada.

8. Durante el tiempo de adsorción de amoniaco en continuo, abrir la válvula de dos pasos [24] para que pase el amoniaco por el volumen calibrado [25], esperar unos minutos y regresar la válvula a su posición original.

9. Regresar la válvula multipasos [15] al helio, para limpiar las líneas. Abrir la válvula que da paso al helio hacia el detector [10], poner la válvula multipasos del detector [29] en la posición de "Zero", regular los flujos [30,31], y encender el equipo [27] ajustando la corriente en los filamentos [28] y la computadora [33].

10. Dejar el detector por 20 minutos, reajustar la corriente y el cero electrónico [28], después de ver que el valor en la pantalla del detector [32] no cambia y está en cero, cambiar la válvula multipasos del detector a "Span" por donde pasará la mezcla helio/amoniaco [4], y mover los controles [28] hasta que la pantalla marque el porcentaje de amoniaco.

11. Antes de iniciar el TPD cerrar la válvula de desfogue [26] y presionar el sistema entre 10 y 14 psig, alinear la válvula multipasos del detector [29] por donde pasa el gas que sale del reactor ("Sample") y verificar que no exista amoniaco residual.

12. Al iniciar el TPD, el horno [21] debe estar cerrado, y el detector alineado con el reactor, al programa en la computadora hay que ordenarle guardar los datos.

13. Al final del TPD regresar la válvula multipasos del detector [29] a la posición donde pase el gas de referencia por ambos rotámetros ("Zero"), abrir la válvula [26] y cerrar el paso de helio hacia el reactor para cambiarlo por uno limpio.

14. Alinear nuevamente el reactor con el detector, dejar que las líneas se limpien con el helio y mover la válvula de dos pasos [24] hacia el volumen de calibración para hacer pasar el amoníaco ahí atrapado, por el detector y registrar su respuesta.

Antes de iniciar con los análisis a los rotámetros se les elaboraron gráficas de calibración para el gas que manejan. Para corroborar el funcionamiento del equipo se emplearon dos catalizadores una Alúmina Fluorada 3% peso, sintetizada en el laboratorio y Amberlyst-15 fabricada por Rohm and Hass. Se simularon las condiciones de operación para calcular los números adimensionales antes mencionados, tabla 13 página 70, y así encontrar las condiciones de operación más favorables, en base a esos cálculos en la tabla 14 página 86.

Por otra parte para garantizar que el catalizador esté saturado de amoníaco se siguió la reacción de estos por temperatura la cual se fue registrando en el programa de cómputo, de esta manera se determina un tiempo necesario en hacer pasar el amoníaco al sólido de prueba. De igual forma se determina el tiempo necesario para limpiar las líneas antes y después de la adsorción de amoníaco. La calibración del TPD se hace con un punto conforme a la ASTM D32.01.06 (45).

| Secuencia   | Amberlyst-15   | Alúmina Fluorada 3%  |
|---|--|--|
| Masa  | 0.0500 g   | 0.1000 g   |
| Pretratamiento  | Pulverización del Catalizador hasta 0.105 mm<br>Secado a 100 °C por 12 horas   | Oxidación (in situ) a 400 °C por una hora. Flujo del O <sub>2</sub> 120 cm <sup>3</sup> / min a 20 psig.   |
| Limpieza Previa a la Adsorción de Amoníaco del Catalizador. | Limpieza con He por 10 minutos<br>Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C  | Limpieza con He por 60 minutos.<br>Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C   |
| Adsorción de Amoníaco                                       | Amoníaco (99.99%) por 20 minutos<br>Flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C   | Amoníaco (99.99%) por 20 minutos<br>Flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C   |
| Limpieza del Amoníaco Fisisorbido                           | Limpieza con He por 60 minutos.<br>Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C   | Limpieza con He por 60 minutos.<br>Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig<br>Temperatura 20 °C   |
| TPD   | To = 20 °C<br>Tf = 300 °C<br>β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre = Helio<br>Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min.<br>Presión = 10 psig<br>I (detector) = 240 mA | To = 20 °C<br>Tf = 400 °C<br>β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre = Helio<br>Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min.<br>Presión = 10 psig<br>I (detector) = 240 mA |
| Calibración del TPD   | Se llenó el volumen calibrado 1128 µl de amoníaco 99.99%   | Se llenó el volumen calibrado 1128 µl de amoníaco 99.99%   |

Tabla 1.4 Condiciones de Operación del TPD Empleadas para la Validación del Equipo.

## Capítulo 4. Medición de la Acidez Superficial en Catalizadores Sólidos.

### 4.1. Catalizadores Caracterizados.

En la siguiente tabla se muestra una lista de los catalizadores los cuales se caracterizaran mediante diversas técnicas y en especial el TPD.

| CLAVE    | DESCRIPCIÓN   | SÍNTESIS  | REACCIÓN                              |
|----------|---|---|---------------------------------------|
| LRF-00   | Alúmina sin Fluorar                                     | (*)Se tomó $\gamma$ -Alúmina, se pulverizó hasta alcanzar un tamaño de partícula = 0.101 mm   | Alquilación de Benceno                |
| LRF-01   | Alúmina Fluorada 1%                                     | El polvo se calcinó a 773 K por 18 h. Se realizó la impregnación de la alúmina con $\text{NH}_4\text{F}$ según el porcentaje de flúor requerido excepto para LRF-00. Se dejan a temperatura ambiente por 16 h, a 353 K y 4 h. a 723 K |                                       |
| LRF-02   | Alúmina Fluorada 2%                                     |   |                                       |
| LRF-03   | Alúmina Fluorada 3%                                     |   |                                       |
| LRF-04   | Alúmina Fluorada 4%                                     |   |                                       |
| LRF-05   | Alúmina Fluorada 5%                                     |   |                                       |
| LRF-10   | Alúmina Fluorada 10%                                    |   |                                       |
| A-15     | Amberlyst-15<br>Resina de Intercambio                   | Rohm and Haas Co.   | Alquilación de Benceno e Isoparafinas |
| XN1010   | XN1010<br>Resina de Intercambio                         | Rohm and Haas Co.   |                                       |
| NR50     | Nafión NK50<br>Resina de Intercambio                    | Du Pont de Neumors & Co. Inc.   |                                       |
| C-21     | Amberlyst-15/BF <sub>3</sub><br>R/BF <sub>3</sub> = 0.3 | (+) Estos catalizadores fueron preparados dentro del mismo sistema de reacción, a partir de la resina y el BF <sub>3</sub> (R/BF <sub>3</sub> ).  | Alquilación de Isoparafinas           |
| C-16     | Amberlyst-15/BF <sub>3</sub><br>R/BF <sub>3</sub> = 0.6 |   |                                       |
| C-SA     | Amberlyst-15/BF <sub>3</sub><br>R/BF <sub>3</sub> = 0.9 |   |                                       |
| C-20     | Amberlyst-15/BF <sub>3</sub><br>R/BF <sub>3</sub> = 1.7 |   |                                       |
| C-18     | XN1010/BF <sub>3</sub><br>R/BF <sub>3</sub> = 0.7       |   |                                       |
| C-2      | Zirconia Sulfatada<br>Catalizador 2                     |   |                                       |
| 0.5ZR11H | Zirconia Sulfatada<br>Síntesis 11-II-97                 | Se empleó ZrOCl <sub>2</sub> como materia prima se usó una solución de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M, y se calcinó a 650 °C   |                                       |
| 8ZR21H   | Zirconia Sulfatada<br>Síntesis 21-II-97                 | Se empleó ZrOCl <sub>2</sub> como materia prima, el pH de la Solución Madre era de 8. Se calcinó a 650 °C   |                                       |

Tabla 15. Descripción de los Catalizadores Empleados para su Caracterización.  
(\*) Referencia (64) (+) Referencia (26)

#### *4.2. Indicadores de Hammett.*

Se realizaron pruebas con indicadores de Hammett a los óxidos de zirconio sulfatados, alúminas fluoradas y resina de intercambio iónico Nafión NR50. A las resinas macrorreticulares de intercambio iónico Amberlyst-15, XN1010 y las resinas de intercambio iónico modificadas con  $BF_3$ , no se les midió la  $H_0$  ya que presentan coloración en su forma original. La finalidad de emplear el método de los Indicadores de Hammett a estos sólidos es relacionarla con el número total de sitios ácidos y con su actividad en las reacciones para las que se emplearon, además de verificar la utilidad de este método para las alúminas.

Se prepararon soluciones de 0.1% en peso del indicador y se disolvieron en acetónitrilo. Los indicadores que se emplearon para esta caracterización fueron los siguientes:

|                          |                    |
|--------------------------|--------------------|
| 4-fenilazo-1-naftilamina | Dicinamaletona     |
| 4-Aminoazobenceno        | Benzalacetofenona  |
| 4-Fenilazodifenilamina   | 4-Bromoacetofenona |
| 4-Dimetilaminoazobenceno | Antraquinona       |
| Cristal Violeta          | 1,4-Dinitrotolueno |

Los cuales cubren un rango de valores como se indica en la página 10 tabla 1.

Sobre un vidrio de reloj se pone una muestra de 10 mg de catalizador y con un tubo capilar de vidrio se adiciona una gota del indicador en solución.

### **4.3. Titulación Volumétrica y Potenciométrica.**

Se realizó la titulación potenciométrica de las de alúminas fluoradas y para las resinas de intercambio iónico A-15 y XN1010, se empleó la titulación volumétrica según el método general para las resinas expuesto por la Rohm and Haas.

La titulación potenciométrica se llevó a cabo como sigue:

1. Se prepararon 100 ml de una solución de n-butilamina 0.025 M.
2. Se pesaron 0.16 g. de catalizador.
3. 50 ml de acetonitrilo y el catalizador fueron puestos en un vaso de precipitado de 100 ml.
4. La suspensión se dejó agitando por 3 horas.
5. Se empleó un potenciómetro marca Metrohm modelo 691 con electrodo de Ag/AgCl/Vidrio para hacer las determinaciones. El electrodo es introducido en la suspensión.
6. Se añadieron 0.2 ml de n-butilamina, sin dejar de agitarla, y se registró el pH y diferencia de potencial.
7. Se siguieron añadiendo alícuotas de 0.2 ml de la solución de la base esperando un tiempo de 2 minutos entre cada determinación.

El cálculo del número total de sitios ácidos (NTSA) se hará conforme al método original de Cid (28), considerando un blanco de 50 ml de acetonitrilo.

## 4.4. TPD.

Todos los catalizadores se caracterizaron mediante TPD, con el equipo construido en el laboratorio, se determinó tanto el número de sitios ácidos como el perfil de desorción de estos catalizadores a partir de los termogramas. En la tabla 16 se presentan, por grupos de catalizadores, las secuencias de experimentación seguidas en los análisis de TPD.

| SECUENCIA                             | RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO   | ALUMINAS FLUORADAS   | RESINAS MODIFICADAS   | ZIRCONIAS  |
|---------------------------------------|---|--|---|--|
| Masa                                  | 0.0500 g  | 0.1000 g   | 0.09-0.14 g   | 0.1-0.3 g  |
| Pretratamiento                        | Secado a 100 °C por 12 horas  | Oxidación (in situ) a 400 °C por una hora. Flujo del O <sub>2</sub> 120 cm <sup>3</sup> / min a 20 psig.                                       | Secado a 100 °C por 2 horas limpieza con vacío (5 torr) a 100 °C por 90 min   | (+) Oxidación (in situ) 650 °C por una hora Flujo del O <sub>2</sub> 120 cm <sup>3</sup> / min a 20 psig.  |
| Limpieza de las Líneas.               | Limpieza con He por 10 minutos. Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min a 10 psig T= 20 °C  | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig T= 20 °C  | Limpieza con He por 10 minutos. Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min a 10 psig T= 20 °C  | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 150 cm <sup>3</sup> / min a 10 psig T= 20 °C   |
| Adsorción de NH <sub>3</sub>          | NH <sub>3</sub> (99.99%) por 20 minutos flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C   | NH <sub>3</sub> (99.99%) por 20 minutos flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C  | NH <sub>3</sub> (99.99%) por 20 minutos flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C   | NH <sub>3</sub> (99.99%) por 20 minutos flujo 20 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C  |
| Limpieza del NH <sub>3</sub> isorbido | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C  | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C   | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C  | Limpieza con He por 60 minutos. Flujo 200 cm <sup>3</sup> / min. a 10 psig Temperatura 20 °C   |
| TPD                                   | To = 20 °C<br>Tf = T. Degradación β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre: He Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min Presión = 10 psig I (detector) = 240 mA | To = 20 °C<br>Tf = 400 °C<br>β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre: He Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min Presión = 10 psig I (detector) = 240 mA | To = 20 °C<br>Tf = T. Degradación β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre: He Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min Presión = 10 psig I (detector) = 240 mA | To = 20 °C<br>Tf = 650 °C (+)<br>β = 10 °C / min.<br>Gas de Arrastre: He Flujo = 150 cm <sup>3</sup> / min Presión = 10 psig I (detector) = 240 mA |
| Calibración del TPD                   | Se llenó el volumen calibrado 1128 µl de NH <sub>3</sub> 99.99%   | Se llenó el volumen calibrado (1128 µl) de NH <sub>3</sub> 99.99%  | Se llenó el volumen calibrado 1575 µl de NH <sub>3</sub> 99.99%   | Se llenó el volumen calibrado 1128 µl de NH <sub>3</sub> 99.99%  |

Tabla 16. Secuencias de Experimentación para los Diferentes Grupos de Catalizadores  
(+) Para el catalizador 0.5ZR1111 se llegó hasta 600 °C.

#### 4.5. Pruebas de Actividad.

Las pruebas de actividad de los catalizadores estudiados en este trabajo, se tomaron de los diferentes trabajos que se realizan paralelamente en el laboratorio (26,64,65). En general la alquilación de isoparafinas y la alquilación de benceno con propileno fueron las reacciones en las que se probaron estos sólidos, en la tabla 17 se resumen las condiciones de operación empleadas.

| CONDICIONES         | LR-   | C-2 R/BF, A-15 XN NR50   | A-15, XN, NR50   |
|---------------------|---|--|--|
| Reacción            | Alquilación de Benceno                                    | Alquilación de Isoparafinas  | Alquilación de Benceno   |
| Tipo de Reactor     | Continuo fase gas   | Semicontinuo   | Semicontinuo (*) fase líquida  |
| Temperatura         | 400 °C  | 40 °C  | 120 °C   |
| Presión             | 2.13 atm  | 4.76 atm   | 6.8 atm  |
| Masa de Catalizador | 0.5 g   | 1-4 g  | 11.3 g   |
| Otras Condiciones   | Relación total en mol del propileno al benceno fue de 5.8 | Relación Isoparafina Olefina Variable según la actividad del catalizador | La relación másica entre el catalizador y la carga inicial de benceno fue 0.1. |

Tabla 17. Condiciones de Operación de las Pruebas de Actividad.

(\*) Excepto para la NR50 que se probó en un reactor en continuo, donde se usó 0.1 g de catalizador.

Las zirconias 0.5ZR1111 y 8ZR2111 y la resina C-SA no se les realizaron pruebas de actividad, sin embargo si se sometieron a caracterización por TPD.



## Capítulo 5. Técnicas Complementarias en la Caracterización de los Catalizadores Ácidos.

### 5.1. Adsorción Física.

#### Descripción del Equipo:

Se realizaron análisis de adsorción física en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-1C, las partes principales del mismo están representadas en el esquema de la figura 17 (66), en este caso el equipo cuenta con estaciones para preparación de muestras, estas estaciones calientan la muestra y la someten a vacío (g), para remover humedad u otros compuestos adsorbidos (f), estos compuestos son capturados en una trampa fría (generalmente nitrógeno líquido). Se usa un gas inerte, helio, diferente al adsorbato, nitrógeno, para limpiar las líneas.

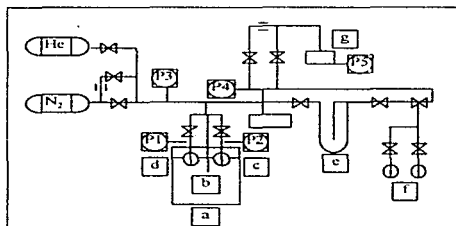


Fig. 17. Esquema del Equipo de Adsorción Física Autosorb 1-C.

- a) Baño de temperatura constante, b) Termopar, c) Celda de referencia, d) Celda para la muestra, e) Trampa fría para capturar condensados, f) Estaciones para preparación de muestras, g) Bomba de vacío.

Los transductores de presión (P1,P2,P3,P4,P5), no sólo son indicadores de presión, en el caso de este equipo sirven también para controlar la apertura y cierre de las válvulas durante el análisis. El puerto de análisis cuenta con sensor de nivel, que sumergido en el baño de temperatura constante, ajusta el nivel de nitrógeno líquido, según se consuma éste, accionando un elevador que permite tener las celdas siempre sumergidas en este baño.

**Procedimiento:**

El análisis se lleva a cabo poniendo una muestra de adsorbente (muestra de sólido) en una celda de vidrio, junto a ella otra celda conteniendo el adsorbato (la especie a adsorber) en fase gas a una presión constante. Se sumergen ambas celdas en un baño de temperatura constante, conteniendo nitrógeno líquido, se mide la presión en ambas celdas, a la celda con la muestra, dosificando la cantidad, se adiciona adsorbato, nitrógeno gas. Al añadir un volumen conocido de gas, saber su temperatura, y la presión que alcanza después de un cierto tiempo de estabilización, se conocen las moles adsorbidas. La *Celda de Referencia* debe permanecer invariable durante el análisis. Al estabilizarse la presión del gas en la celda donde está la muestra, se vuelve a añadir otro volumen de gas, la presión con ello aumenta, se espera que la presión se establezca de nuevo y se calcula el nuevo volumen adsorbido. Ahora la presión del gas en la celda de la muestra debe aumentar hasta la presión de la celda de referencia, generándose la curva de Adsorción.

Los datos son recabados y procesados por un programa de computadora el cual calcula las propiedades superficiales del sólido a partir de las ecuaciones que se presentan en la tabla 18.

En cuanto al pretratamiento de los catalizadores, todos fueron degasificados a vacío (5 mtorr) con calentamiento por 2 horas. los óxidos metálicos serie I.F.R- y zirconias, fueron calentados a 300 °C, las resinas, A-15, XN, NR50, y las que contenían  $\text{BF}_3$ , fueron a su vez calentadas pero a 120 °C, además que a estas últimas se les dejó previamente secando a 100 °C por 12 horas.

| METODO   | FUNDAMENTO   | ECUACIONES   | LIMITACIONES  |
|--|--|--|---|
| BET<br>Brunauer/Emmett/Teller<br>N <sub>2</sub>                                    | Considera el llenado del sólido en capas sucesivas en zonas bajas de (P/Po)  | $\frac{1}{w((P/Po) - 1)} = \frac{1}{w_0 C} + \frac{C - 1}{w_0 C} (P/Po)$   | Válida para sólidos no microporosos, aplica en el intervalo de 0.05 < (P/Po) < 0.3                                  |
| BHJ<br>Bartet/Joyner/Halenda<br>(Distribución de Tamaño de Poro)<br>N <sub>2</sub> | Al ir acumulando capas de gas, el radio del poro disminuye en función de (P/Po), en cada punto es factible conocer el volumen adsorbido. | $rk = \frac{-2 \gamma V_m}{R T \ln(P/Po)}; r_p = rk + t$<br>$V_{np} = \left( \frac{r_p}{r_n k + (\Delta \ln / 2)} \right)^2 \left[ \Delta V_n - \Delta \ln \sum_{j=1}^{n-1} A_j C_j \right]$           | Recomendable tomar datos de la desorción, aplica en sólidos mesoporosos. Asume geometría cilíndrica para los poros. |
| DH<br>Dollimore/Heal<br>(Distribución de Tamaño de Poro)<br>N <sub>2</sub>         | Similar a BHJ pero considera para la desorción aquellos poros vacíos en etapas anteriores. Calcula de igual forma el $r_p$ .             | $V_{np} = \left( \frac{r_p}{r_n k + (\Delta \ln / 2)} \right)^2 (\Delta V_n - V_{n-1})$<br>$V_{Dn} = \Delta \ln \sum A_j - 2 \pi \ln \Delta \ln \sum L_j r$  | Recomendable tomar datos de la desorción, aplica en sólidos mesoporosos. Asume geometría cilíndrica para los poros. |
| LANGMUIR<br>Ar / N <sub>2</sub>  | Considera el llenado uniforme y de una sola capa de gas  | $\frac{w}{w_0} = \frac{C (P/Po)}{1 + C (P/Po)}$  | Es aplicable sólo para curvas de adsorción del tipo 1.  |
| DR<br>Dubinin/Radushkevich<br>CO <sub>2</sub>                                      | Considera que los microporos se llenarán primero al presentar mayor fuerza de interacción sobre el gas comparado con un poro mayor       | $E = R T \ln \left( \frac{P}{Po} \right); k = 2 \cdot 10^3 \frac{P_c T^2}{Po T_c^2} \left( \frac{R T L r}{E} \right)^2$<br>$\log w = \log (V_p) - k \left( \log \left( \frac{P}{Po} \right) \right)^2$ | Se recomienda usar CO <sub>2</sub> como gas a adsorber, aplicable a sistemas microporosos.                          |
| DA<br>Dubinin/Ashtakhov<br>Ar / N <sub>2</sub>                                     | Considera que el volumen adsorbido esta en función de Potenciales de Adsorción. Es útil para gran variedad de materiales microporosos.   | $w = w_0 e^{- \left[ \frac{(-R T \ln(P/Po))^n}{E} \right]}$<br>$\frac{d(w/w_0)}{dr} = 3n \left( \frac{k}{E} \right)^n \frac{1}{r} (3n + 1) e^{- \left[ \frac{k}{E} \right]^n r^{-3n}}$                 | Involucra una doble iteración en el cálculo. No es posible obtener buenos resultados para carbón activado.          |
| DFT<br>Density Functional Theory<br>Ar / N <sub>2</sub>                            | Asume que hay cambio en la densidad del gas condensado conforme se van empaquetando las moléculas en un poro.                            | $N(P/Po) = \int_{s_{min}}^{s_{max}} N(P/Po, s) f(s) ds$<br>(Generalized Adsorption Isotherm)   | Asume poros con forma de cuña. Resolución de la ecuación GAI numéricamente  |

Tabla 18. Métodos de Análisis de Fisorción

Simbología de las ecuaciones de la tabla 9:

Métodos de BET, Langmuir:

$P_0$  = Presión de Referencia.

$P$  = Presión en la celda de la muestra.

$w$  = Masa adsorbida de gas a la presión  $P_0$ .

$w_m$  = Masa adsorbida de gas que constituiría una monocapa.

$C$  = Constante BET (energía de adsorción de la monocapa).

Métodos BJH, DH:

$r_k$  = Radio de Kelvin del poro.

$\gamma$  = Tensión Superficial del gas a la temperatura de ebullición.

$V_m$  = Volumen molar del gas condensado.

$T$  = Temperatura de ebullición del gas.

$P/P_0$  = Presión relativa del gas

$V_{np}$  = Volumen de poro libre al tener "n" capas de gas adsorbido.

$r_p$  = Radio de Poro.

$t$  = Espesor de la capa de gas adsorbido.

$\Delta t_1/2$  = El cambio promedio en espesor de la capa adsorbida

$\Delta V_m$  = Cambio del volumen adsorbido al tener "n" capas de gas.

$A_{e,0}$  = Área expuesta por los poros ya vaciados.

$A_p$  = Área de los poros vaciados en pasos previos de la desorción.

$L_p$  = Longitud de los poros vaciados en pasos previos de la desorción.

Método DR :

$V$  = Volumen adsorbido por el sólido.

$\rho$  = Densidad del gas condensado.

$E$  = Potencial de Adsorción.

$E_0$  = Potencial de Adsorción de referencia.

$k$  = Constante basada en la distribución de tamaño de poro.

Método DA :

$E$  = Energía Característica.

$n$  = Exponente de la ecuación ( $1 < n < 3$ ).

$r$  = Radio de Poro.

$K$  = Constante de interacción ( $2.96 \text{ KJ} \cdot \text{nm}^3/\text{mol N}_2$ ,  $2.34 \text{ KJ} \cdot \text{nm}^3/\text{mol Ar}$ ).

Modelo DFT :

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

$N(P/P_0, s)$  = Isoterma para un tamaño de poro.

$f(s)$  = función de distribución de tamaño de poro.

$\Delta$  = Ancho de poro.

Otros Métodos de Análisis se pueden encontrar en la Referencia (66,67).

## **5.2. Gravimetría y Termogravimetría.**

Se observó que durante los análisis de TPD, las resinas A-15 y XN1010 se degradaban desorbiendo una sustancia que obstruía las tuberías, su temperatura de degradación se reporta a partir de 150 °C. sin embargo al adicionarles amoniaco esta temperatura cambia, por lo que se tuvo que recurrir a las técnicas gravimétricas para determinar a que temperatura realmente se descomponen. Se realizaron varios análisis de TPD a diferentes temperaturas finales desde 150 °C hasta 400 °C, enfriando de súbito el reactor y en cada caso se pesó la muestra al inicio y al final, y se verificó que no hubiese una pérdida de masa mayor al 10 %. También se realizó un análisis termogravimétrico para la A-15 con un equipo marca Du Pont 2000 modelo V4.1C y un programa de calentamiento de 15 °C/min. en presencia de una atmósfera de nitrógeno, se analizó una muestra a la que previamente se le sometió a pretratamiento y adsorción de amoniaco.

Un detalle que cabe mencionar acerca de las resinas, es que su color cambia al añadirles amoniaco, y al desorberlo vuelven a cambiar de color hasta que se degradan, esto permitió observar en principio que la resina se degradaba a temperaturas mayores de 150 °C.

También se determinó el NTSA de las resinas con esta técnica, se pesó la resina y se le sometió adsorción de amoniaco y limpieza del excedente de adsorbato, después se volvió a pesar la muestra y por diferencia de peso se obtiene la cantidad de amoniaco retenido.

### **5.3. Infrarrojo.**

Para determinar la temperatura de degradación de la resina A-15 se hizo un estudio con de espectrometría de infrarrojo con un equipo marca Nicolet, se analizaron diferentes muestras en las que se sometió al catalizador a algunas etapas del TPD desde el pretratamiento y se interrumpía ya sea en un paso o se detenía el TPD en una temperatura, las características de estas muestras fueron las siguientes:

- A) A-15 sometida a pretratamiento.
- B) A-15 sometida a pretratamiento y a adsorción de amoniaco.
- C) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 150$  °C.
- D) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 290$  °C.
- E) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 300$  °C.
- F) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 310$  °C.
- G) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 325$  °C.
- H) A-15 sometida a un TPD  $T_f = 340$  °C.
- I) Muestra del residuo en las líneas del equipo.

Las muestras de los incisos a) y b) sirvieron como patrones ya que no existe en los catálogos de espectros de infrarrojo un análisis de la resina. La muestra del inciso i) se comparó con los espectros de infrarrojo reportados en el catálogo de la Aldrich (68).

*DISCUSIÓN*  
*DE*  
*RESULTADOS*



## *Capítulo 6. Determinación de Acidez.*

### *6.1. Resultados de las Pruebas de Reproducibilidad.*

Antes de iniciar las pruebas se calcularon los números adimensionales para optimizar la operación del TPD, se simularon condiciones de operación cambiando temperatura, flujo del gas acarreador, masa del catalizador, y tamaño de partícula, y aunque se probaron diversas combinaciones no se encontraron condiciones en las cuales no hubiera algún problema difusional o gradiente de concentraciones.

En la simulación se consideraron diversas limitaciones experimentales, como al pesar la muestra o al delimitar presiones o flujos de gas acarreador, etc.

A continuación se presentan los resultados para los números adimensionales descritos en capítulo 2, página 70, de la resina de intercambio iónico A-15. Solo se presenta la corrida donde están las condiciones óptimas. Los valores marcados en **negrita** son los que corresponden a los que cumplen la desigualdad propuesta para el número adimensional. De entre todas estas condiciones se indica la empleada para los demás análisis del TPD. En cada caso se indica el fenómeno que se presentaría si la desigualdad no se cumple para el número adimensional.

MEMORIA DE CÁLCULOS:

Flujo de Gas Acarreador = 150 cm<sup>3</sup> / min.

Diámetro de Poro = 0.0105 cm

Presión Barométrica = 1.85 atm.

Rapidez de Calentamiento = 10 °C / min.

| Temperatura<br>°C | $\frac{c_p R p^2 \beta}{D_e (T - T_0)} \approx 0.01$  | $S \left( \frac{R T}{2 \pi M} \right)^{1/2} \rho \tau R p^2 \approx 1$   |
|-------------------|---|--|
|                   | Constante tiempo para la difusión del Adsorbente fuera de la partícula catalítica.<br>Fenómeno: Corrimiento de zonas. | Relación entre la rapidez de adsorción y la rapidez de difusión dentro de la partícula.<br>Fenómeno: Readsorción |
| 20                | 0.0344  | 0.0016   |
| 150               | 0.0004  | 0.0010   |
| 300               | 0.0002  | 0.0007   |

| Relación tiempo de residencia del gas acarreador contra rapidez de calentamiento<br>Fenómeno: Corrimiento de zonas.<br>Masa del catalizador en mg. | Temperatura de Análisis. |         |         |
|--|--------------------------|---------|---------|
| $\frac{c_b V \beta \beta}{Q (T - T_0)} \approx 0.01$   | 20 °C                    | 150 °C  | 300 °C  |
| 50   | 0.00121                  | 1.8E-05 | 8.5E-06 |
| 75   | 0.00131                  | 2.7E-05 | 1.3E-06 |
| 100  | 0.00242                  | 3.6E-05 | 1.7E-05 |
| 125  | 0.00302                  | 4.5E-05 | 2.1E-05 |
| 150  | 0.00363                  | 5.4E-05 | 2.5E-05 |
| 175  | 0.00423                  | 6.3E-05 | 3.0E-05 |
| 200  | 0.00484                  | 7.2E-05 | 3.4E-05 |

| Relación flujo del gas acarreador sobre la rapidez de difusión en el interior de la partícula.<br>Fenómeno: Gradientes de concentración intrapartícula. | Temperatura de Análisis |        |        |
|---|-------------------------|--------|--------|
| $\frac{Q R p^2 \rho}{V m D_e} \approx 1$  | 20 °C                   | 150 °C | 300 °C |
| Masa del catalizador en mg.   |                         |        |        |
| 50  | 0.0066                  | 0.0054 | 0.0047 |
| 75  | 0.0044                  | 0.0036 | 0.0031 |
| 100   | 0.0033                  | 0.0027 | 0.0023 |
| 125   | 0.0026                  | 0.0022 | 0.0019 |
| 150   | 0.0022                  | 0.0018 | 0.0016 |
| 175   | 0.0019                  | 0.0016 | 0.0013 |
| 200   | 0.0016                  | 0.0014 | 0.0012 |

| $\frac{Q L c^2}{V_b \phi} < 0.1$<br>Relación del gas acarreador sobre la rapidez de<br>difusión axial del adsorbato.<br>Fenómeno: Gradientes de concentración en el lecho del<br>catalizador y considerar el TPD como un reactor<br>continuo de tanque agitado (CSTR). | Temperatura de Analisis. |        |        |
|--|--------------------------|--------|--------|
|  | 20 °C                    | 150 °C | 300 °C |
| Masa del catalizador en mg.  |                          |        |        |
| 50   | 0.1934                   | 0.1159 | 0.0882 |
| 75   | 0.7390                   | 0.3869 | 0.2317 |
| 100  | 1.1085                   | 0.5803 | 0.3476 |
| 125  | 1.4780                   | 0.7737 | 0.4634 |
| 150  | 1.8475                   | 0.9672 | 0.5793 |
| 175  | 2.2170                   | 1.1606 | 0.6951 |
| 200  | 2.5865                   | 1.3540 | 0.8110 |

Para la validación de la técnica de análisis propuesta se realizaron cinco pruebas con A-15 para constatar que el equipo construido funcionara adecuadamente. En la figura 18 se muestran los termogramas de cinco análisis que se realizaron a la resina de intercambio A-15, en cada intervalo de temperatura hay cinco barras, cada una de ellas representa lo que desorbió el catalizador en esa región del termograma y al final se compara el valor del N TSA para los cinco análisis. La sexta barra es el promedio aritmético del número de sitios ácidos en cada intervalo. La prueba 3 y la prueba 5 presentan la mayor desviación en el número de sitios ácidos medidos y que fue del 4.0% con respecto al promedio.

En general los termogramas presentan reproducibilidad de los datos experimentales, con excepción de la prueba 5 la cual en la zona de 150 °C-200 °C no muestra desorción pero de 200 °C-250 °C la desorción es mucho mayor que en el resto de las pruebas, esto se debe a un *corrimiento de la barra de desorción* de 150 °C-200 °C sobre la siguiente zona.

Las diferencias entre las pruebas se atribuyen a dos factores:

- a) La influencia de la temperatura ambiente sobre el detector y sobre la cantidad de amoníaco que es atrapada en el volumen de calibración.
  
- b) La resina al ser molida suele impedir libremente el paso del gas, por lo que el tiempo de residencia en la cama de catalizador llega a ser alto, provocando readsorción, y corrimiento de zonas de desorción.

La resina A-15 es un sólido con un alto valor de NTSA reportado, pero para verificar la sensibilidad del equipo se empleó también la muestra LRF-03, ya que las alúminas en general presentan una acidez mucho menor a la de las resinas.

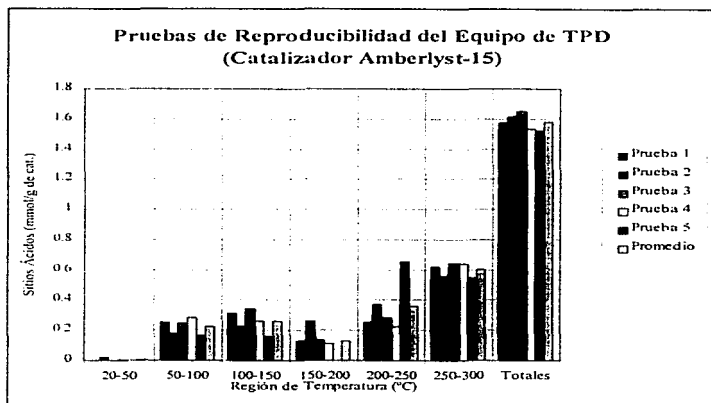


Figura 18. Pruebas de Reproducibilidad con A-15 para el Equipo de TPD Construido

En la figura 19 están los termogramas de dos análisis hechos al catalizador LRF-03. Aquí la diferencia entre las pruebas y el promedio es de un 1.5 %, lo que habla de: *Reproducibilidad* en los resultados al ser las gráficas muy similares entre si además de una adecuada *sensibilidad del equipo*, ya que aquí está detectando una cantidad menor de amoniaco desorbido que en el caso de la A-15, en un tiempo mayor al del análisis con la resina, la concentración del amoniaco durante el análisis de LRF-03 es menor comparada con el de la resina A-15.

Por otro lado mostró que el tiempo seleccionado para algunas condiciones de operación como el pretratamiento y la adsorción de amoníaco fueron los adecuados.

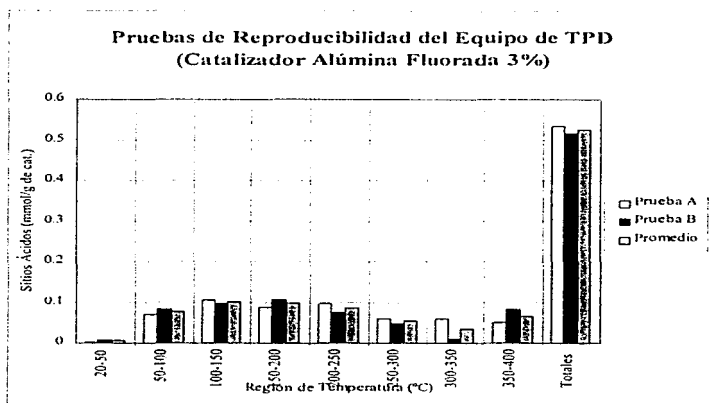


Figura 19. Pruebas de Reproducibilidad con LRF-03 para el Equipo de TPD Construido

Con respecto al tiempo de adsorción de amoníaco sobre catalizadores diferentes, se elaboró la gráfica de la fig. 20, este análisis se hizo con la misma cantidad de muestra para los cuatro casos 0.3 g., como se observa 10 minutos son suficientes para tener una muestra saturada, ya que la temperatura de la cama de catalizador es prácticamente la del ambiente.

Sin embargo para evitar tener diferentes tiempos de adsorción según el catalizador y asegurar que se tiene éste completamente saturado de amoniaco, se estableció que el tiempo de exposición de los catalizadores al amoniaco, sería el doble del que le llevaba a la A-15 en saturarse según la gráfica de la fig. 20., esto es 20 minutos.

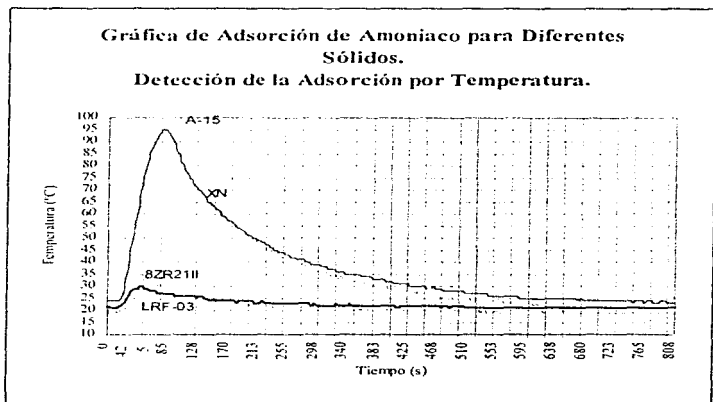


Figura 20 Gráfico de Adsorción de Amoniaco sobre Distintos Catalizadores.

Cabe señalar que para la resina A-15 se tiene el mayor tiempo necesario de adsorción, y la mayor temperatura que alcanza al reaccionar los sitios ácidos con el amoníaco, esto se debe a la cantidad de sitios presentes en el catalizador, además de su fuerza ácida.

Es conveniente señalar que la temperatura de degradación de la A-15 con  $\text{NH}_3$  adsorbido se determinó por termogravimetría (ver apéndice C), donde se observa que hay una fuerte pérdida de peso a 300 °C.

El mismo resultado se obtiene al comparar los distintos análisis del infrarrojo a diferentes pasos dentro del TPD. Al observar los espectros (ver en el apéndice C), destaca que la resina con amoníaco adsorbido es prácticamente la misma hasta 300 °C, después de esa temperatura cambia drásticamente el espectro de emisión, lo que sugiere su descomposición después de esta temperatura, lo que se verificó al comparar con el espectro de la resina limpia.



## 6.2. Resinas de Intercambio Iónico.

### (A-15, XN-1010, Nafión NR50)

La Amberlyst-15, la XN-1010 y la Nafión NR50 son sólidos comerciales que fueron probados en las reacciones de alquilación de benceno y de isoparafinas. En la tabla 19 se hace un resumen de la caracterización de estos sólidos, el valor del NTSA se obtuvo por dos técnicas, gravimetría y TPD. Se observa que el valor obtenido por TPD resulta mucho menor, para la A-15 y la XN-1010.

| Sólido      | Área Específica m <sup>2</sup> /g | Volumen de Poro cm <sup>3</sup> /g | Diámetro de Poro nm | NTSA Reportados mmol/g | NTSA TPD mmol/g | NTSA Gravimetría mmol/g | H <sub>2</sub>   | Color       |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|---------------------|------------------------|-----------------|-------------------------|------------------|-------------|
| XN-1010     | 578.3                             | 0.7233                             | 5.003               | 3.5                    | 2.0260(*)       | 3.9204                  | -                | Café Oscuro |
| A-15        | 49.46                             | 0.3551                             | 27.1                | 4.5                    | 1.5801(**)      | 5.6705                  | -                | Café Claro  |
| Nafión NR50 | (*) 30.1                          | -                                  | -                   | 0.75                   | 0.7213(*)       | -                       | -8.2~-11.0~-13.6 | Translucida |

Tabla 19. Resumen de Caracterización para las Resinas de Intercambio Iónico  
 (\*) Tf del TPD antes de la temperatura de degradación del catalizador  
 (\*\*) No disponible. (\*) Valor reportado.

Para el catalizador Nafión NR50 el valor reportado y el medido son prácticamente los mismos el error entre uno y otro es del 4%, la diferencia se acepta como parte error experimental (al pesar la muestra, en la detección, la calibración, etc.). Para las resinas A-15 y XN-1010 la causa de la diferencia se cree que es otra y que se deba a que el resto de los sitios sean de fuerza ácida mayor, pero como las resinas se degradan antes de que estos sitios puedan desorberse, no fue posible medirlos.

En la figura 21 se tienen los termogramas de las tres resinas con los datos de conversión y selectividad para la alquilación de benceno y de isoparafinas. Destaca que ninguna de las tres resinas presenta actividad importante para la alquilación de las isoparafinas, la Nación NR50 solamente oligomeriza el propileno, pero no forma alquilado. Por las pruebas hechas se puede concluir que esta reacción requiere de sitios ácidos de mayor fuerza,  $H_0 < -12$ .

En cuanto a la alquilación con benceno, las resinas mostraron ser buenos catalizadores, sin embargo el mejor resultó ser A-15. La nación aunque alcanza conversiones altas su selectividad es baja, y además que se desactiva en cuestión de horas por la acumulación de carbón. Aunque en los análisis de TPD para las resinas, la resina A-15 tiene menor NTSA que la XN-1010, la conversión de la primera resina es mayor.

Para explicar esta aparente contradicción hay que observar nuevamente la tabla 19, para A-15 la diferencia entre el NTSA reportados y los medidos en el TPD es de casi 3.0 mmol / g, en cambio para la XN-1010 es de 1.5 mmol / g, la mayor diferencia entre los sitios ácidos reportados y medidos la tiene la resina que presentó las mejores conversiones y selectividades. Otro punto que destaca este estudio es que al parecer *los sitios que se desorberían a temperaturas mayores a 300 °C son en gran medida los responsables de la alquilación del benceno*, la Nación NR50 al no tener suficientes sitios ácidos en estas zonas de desorción se vuelve poco efectiva, contrario a lo que sucede con XN-1010 y A-15.

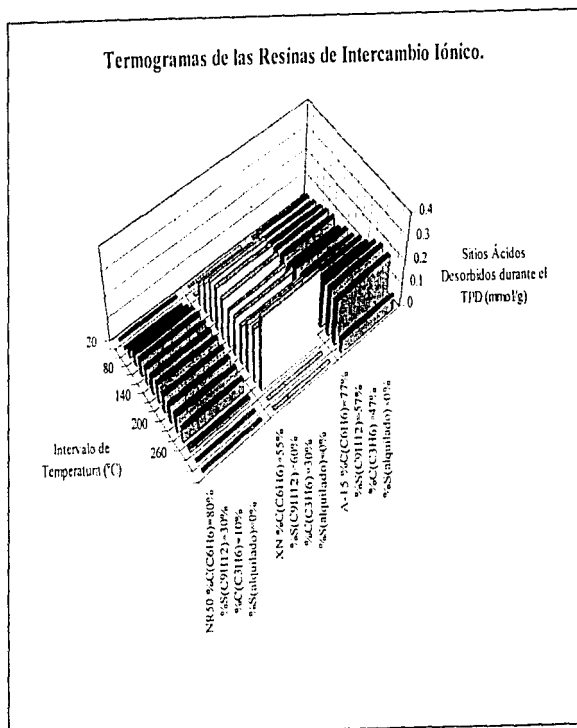


Figura 21. Termogramas de las Resinas de Intercambio Iónico con los Datos de las Reacciones de Alquilación.

Los análisis por termogravimetría se emplearon para comprobar la presencia de amoniaco adsorbido más allá del detectado por el TPD.

Se empleó la técnica del infrarrojo para caracterizar el residuo que quedaba en las líneas (ver apéndice C) se comparó con el espectro de algunas sustancias patrón, y se identificó como *sulfato de amonio*, esto indica que al mismo tiempo que se desorbía el amoniaco, el grupo sulfónico se desprendía de la estructura. Esto comprueba la existencia de sitios ácidos más allá de la zona de desorción de 300 °C.

### 6.3. Alúminas Fluoradas.

Las alúminas fluoradas presentan una tendencia característica en cuanto a su número de sitios ácidos por zonas de desorción, ya que en la zona de acidez baja (20 °C-200 °C), el número de sitios ácidos va disminuyendo conforme aumenta el contenido de flúor en la muestra, por el contrario la zona de desorción de sitios de fuerza ácida media (200 °C-400 °C) va aumentando en el mismo sentido (fig. 22).

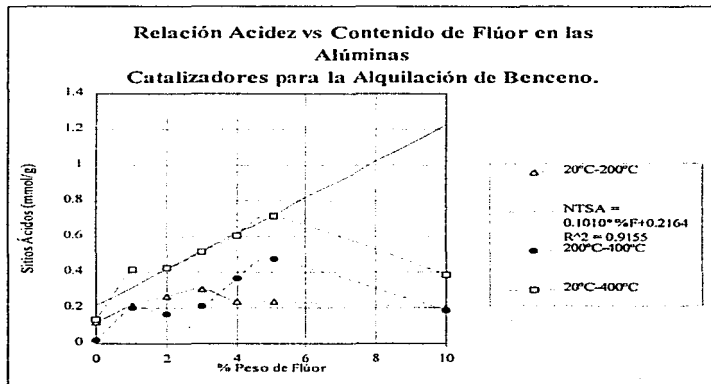


Figura 22. Gráfica Contenido del Número de Sitios Ácidos contra el % de Flúor en la Alúmina.

En la figura 22 se observa también que la tendencia que siguen los catalizadores LRF-00 a LRF-05 es prácticamente una línea recta con la siguiente ecuación:

$$\text{NTSA (mmol / g)} = 0.1010 * \%F (\text{g flúor / g de catalizador}) + 0.2164$$

Se excluyó al catalizador LRF-10, este presenta una disminución drástica en el número sitios ácidos con respecto al LRF-05. Este catalizador presenta diversas diferencias con el resto del lote, una muy notoria es su tamaño de partícula, este es un polvo más fino, otra es el NTSA medidos en TPD, y sus pruebas de actividad, la razón puede ser que el sólido no contenga la cantidad de flúor esperado teóricamente. La LRF-10 presenta una disminución drástica en la conversión de propileno lo mismo que la selectividad en la transformación entre éste y el cumeno, esto es consecuencia de la baja cantidad de sitios ácidos.

| Cat.   | Area Especifica<br>m <sup>2</sup> /g | Diámetro de Poro Promedio<br>nm | Volumen de Poro<br>cm <sup>3</sup> /g | NTSA TPD<br>(*).Lyon<br>mmol/g | NTSA TPD<br>20-400<br>mmol/g | NTSA Titulación<br>Cid<br>mmol/g | NTSA Titulación<br>Corregida<br>mmol/g | H <sub>2</sub> O | Color  |
|--------|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--|------------------|--------|
| LRF-00 | 338.1                                | 5.087                           | 0.43                                  | -                              | 0.1367                       | 2.9                              | 0.24375                                | 4.8@2.8          | Blanco |
| LRF-01 | 266.9                                | 7.223                           | 0.48                                  | -                              | 0.4173                       | 3.1                              | 0.44375                                | 4.8@2.8          | Blanco |
| LRF-02 | 268.1                                | 8.094                           | 0.54                                  | -                              | 0.4262                       | 3.5                              | 0.84375                                | 2.8@1.2          | Blanco |
| LRF-03 | 246.2                                | 8.483                           | 0.52                                  | -                              | 0.5164                       | 3.8                              | 1.14375                                | 1.2@0.8          | Blanco |
| LRF-04 | 280                                  | 3.992                           | 0.43                                  | 0.4660                         | 0.6037                       | 4.1                              | 1.44375                                | 1.2@0.8          | Blanco |
| LRF-05 | 257.6                                | 8.195                           | 0.52                                  | -                              | 0.7143                       | 3.9                              | 1.24375                                | 1.2@0.8          | Blanco |
| LRF-10 | 196                                  | 11.36                           | 0.56                                  | 0.4930                         | 0.3856                       | 4.4                              | 1.74375                                | 1.5@1.2          | Blanco |

Tabla 20. Resumen de Caracterización para las Alúminas Fluoradas.

(\*) Pretratamiento: 2.5 horas de oxidación a 400 °C, 1.5 horas con He para enfriar, Adsorción de amoniaco a 85 °C, 2 horas con He para remover el exceso de amoniaco, β = 4 °C/min. To del TPD = 85 °C Tf = 450 °C

Al aumentar el contenido de flúor en las alúminas el área específica sufre una disminución, aunque hay casos como la LRF-04 que no sigue esta tendencia. Para las demás propiedades superficiales se observa el mismo hecho, que para el área, esto se puede deber a una diferencia en la síntesis.

El NTSA obtenido por titulación potenciométrica puede calcularse de dos maneras, una mediante la técnica de Cid, que no considera el volumen de n-butilamina empleado para titular el solvente, y la otra forma es restando ese volumen al total de la titulación, como se aprecia la diferencia entre una y otra formas es importante, aún así el error con respecto al NTSA reportados con el TPD es significativo. Para verificar que el equipo construido, reportaba valores verídicos, se realizaron algunas pruebas en otro equipo que está en la Universidad Claude Bernard de Lyon (Lyon I) Francia, la técnica empleada en este lugar, difiere de la sugerida en capítulos anteriores, pero la finalidad del estudio fue observar a cual de las técnicas, mostraba valores semejantes y como se puede observar los valores son más parecidos a los del TPD, y pone en evidencia las deficiencias de la técnica de titulación.

En cuanto a las pruebas de actividad el contenido de flúor aumenta la conversión tanto de benceno como de propileno, ya que para estas reacciones la relación del benceno con respecto al propileno era muy baja, las selectividades fueron altas al tomar la conversión benceno a cumeno.

Sin embargo las selectividades con respecto a la conversión propileno cumeno quedaron abajo del 15%. En la figura 23 están los termogramas de las diferentes alúminas y sus porcentajes de conversión de benceno. Se observa que la conversión aumenta conforme el número de sitios en la zona de acidez media aumenta.

Esto permite establecer una comparación entre la serie LRF- con la A-15, en la cual se vio que los sitios que participaban en la reacción parecían ser los que se desorbían a temperaturas mayores de 300 °C, y como se ve aquí se comprueba esta idea.

A pesar de esto las alúminas no resultan ser tan buenos catalizadores como la A-15, ya que requieren de altas temperaturas y presiones para que se lleve a cabo la reacción.

Dentro de las propiedades que se midieron está la fuerza ácida,  $H_0$ , aunque es sabido que para las alúminas no es un método del todo conveniente, es posible apreciar la tendencia, donde va disminuyendo la  $H_0$  conforme se aumenta el contenido de flúor y esto queda corroborado con los termogramas del TPD. Se aprecia nuevamente que la LRF-10 no obedece esta tendencia, a pesar de lo impreciso de la técnica, ésta pudo distinguir una diferencia con este catalizador. Además se observa que la  $H_0$  de tres sólidos es la misma, esto debido a los intervalos tan grandes de  $pK_a$  que se manejaban con cada indicador.



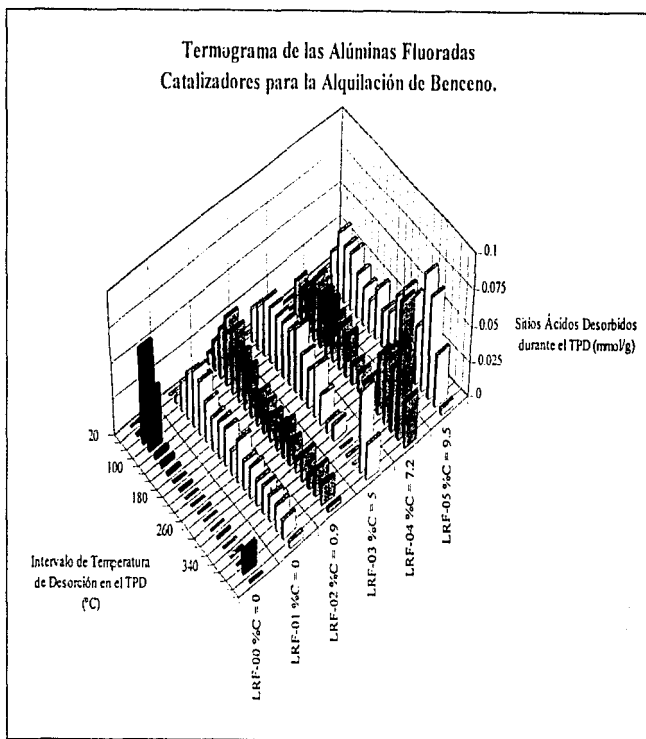


Fig. 23. Termogramas de las Alúminas con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Benceno.

#### ***6.4. Resinas Modificadas.***

La tendencia entre la acidez y la actividad para los catalizadores preparados a base de resinas de intercambio iónico con  $\text{BF}_3$  adsorbido se desarrollan de la misma forma, ya que al ir aumentando la relación resina trifloruro de boro, la cantidad de sitios ácidos aumenta, hasta un máximo en la relación resina A-15 trifloruro igual a 0.6, del sólido C-16, después la acidez disminuye y llega a tener un valor inclusive menor a la resina A-15 sin tratar, y la tendencia la sigue tanto el número de sitios en la zona de acidez débil, 20 °C - 200°C, en la franja de acidez media que se puede medir con el TPD que va de 200 °C a 300 °C, antes de la descomposición de las resinas, y en el total de sitios ácidos medidos, 20 °C-300 °C.

En la figura 24 se observan claramente estas tendencias, y lo que resulta más peculiar es que para el sólido C-20, que tiene una relación resina trifloruro de boro de 1.7, presenta la menor acidez.

El aumento de sitios ácidos se puede explicar fácilmente ya que el  $\text{BF}_3$  es un ácido de Lewis y como el amoniaco es una base que es capaz de adsorberse sobre casi cualquier tipo de sitio ácido, se presenta una mayor respuesta en la detección del TPD, y este aumento se podrá registrar mientras los sitios ácidos no estén en zonas de desorción mayores a 300 °C.

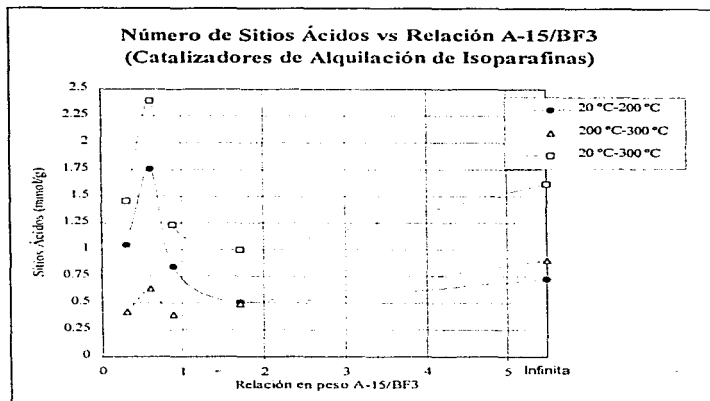


Figura 24 Gráfica del Número de Sitios Ácidos contra la Relación A-15/BF<sub>3</sub> para los Catalizadores de Alquilación de Isoparafinas.

La tabla 21 presenta las propiedades de los catalizadores empleados, también algo que cabe destacar es que el sólido C-16 no solo presenta el mayor número de sitios ácidos sino la mayor área específica, aún mayor si se compara con la resina A-15 sin tratar (49 m<sup>2</sup>/g).

| Cat. | R/BF <sub>3</sub> | Área Específica m <sup>2</sup> /g | Diámetro de Poro nm | Volumen de Poro cm <sup>3</sup> /g | NTSA 20-200 mmol/g | NTSA 200-300 mmol/g | NTSA 20-300 mmol / g | Color       |
|------|-------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------------------|--------------------|---------------------|----------------------|-------------|
| C-21 | 0.3               | 45.62                             | 28.26               | 0.3223                             | 1.0406             | 0.4205              | 1.4611*              | Café Oscuro |
| C-16 | 0.6               | 58.65                             | 26.98               | 0.3956                             | 1.755              | 0.6346              | 2.3896*              | Café Oscuro |
| C-SA | 0.9               | 53.25                             | 28.43               | 0.3875                             | 0.8412             | 0.3912              | 1.2324*              | Guinda      |
| C-20 | 1.7               | 47.21                             | 30.49               | 0.3599                             | 0.5119             | 0.4911              | 1.003*               | Morado      |
| C-18 | 0.7               | 486.0                             | 5.829               | 0.7082                             | 1.8157             | 0.7088              | 2.5245*              | Negro       |

Tabla 21. Resumen de Caracterización para los Resinas de Alquilación de Isoparafinas.

No solo se empleó la resina A-15 como soporte para el trifloruro de boro, además se empleó la XN-1010, para formar el sólido C-18 con una relación peso resina  $\text{BF}_3$  de 0.7, la cual demostró también aumentar su número de sitios ácidos para la misma zona de desorción (20 °C-200°C) pero no en la proporción en que se dio ese aumento con las resinas de A-15, en específico el C-16. En las gráficas de las figuras 25 y 26 se muestran los valores de conversión y selectividad comparados con el termograma de cada sólido, además de que se compara el termograma de estos catalizadores con el de la resina limpia. Analizando la figura 25, se observa que la actividad del catalizador, para las resinas A-15 /  $\text{BF}_3$ , aumenta conforme la cantidad de sitios ácidos en las zonas de desorción del TPD entre 20 °C y 200 °C se incrementa. La conversión alcanzada para los catalizadores C-16 y C-20 que es casi la misma, a pesar de que un catalizador tiene para las mismas zonas de desorción del TPD, el doble de sitios ácidos que el otro. En el catalizador C-18 preparado a base de la resina XN-1010, se observa el mismo aumento en el número de sitios ácidos reportados en la zona de acidez baja, 20 °C-200 °C, y su conversión casi la misma que la presentada por las resinas A-15 (fig. 26). Algo importante es el hecho de que las resinas originalmente son sólidos formados mayoritariamente por sitios Brønsted y que estas resinas sin tratamiento con trifloruro de boro, que es un ácido Lewis, solo oligomerizan el propileno. Por otra parte cabe señalar que al emplear únicamente  $\text{BF}_3$ , no se lleva a cabo la reacción de alquilación. Sin embargo al tener las resinas tratadas, se tiene la presencia de ambos tipos de sitios, los Brønsted y los Lewis, y son estos sólidos los que presentaron actividad catalítica.

### Termogramas de las Resinas con BF<sub>3</sub> Catalizadores para la Alquilación de Isoprafinas.

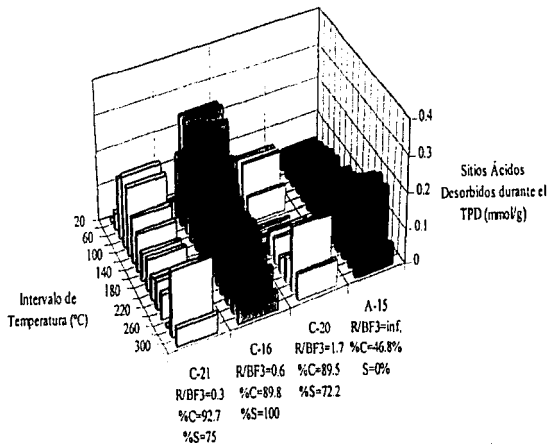


Fig. 23. Termogramas de las Resinas A-13/BF<sub>3</sub> con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Isoprafinas.

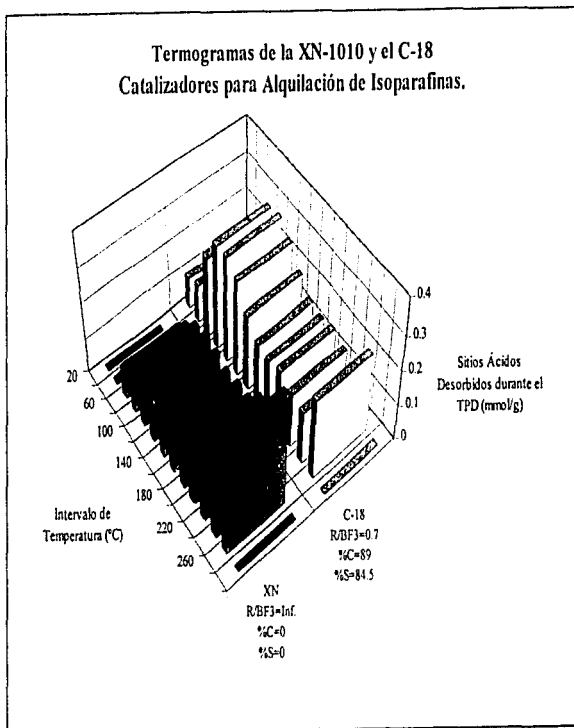


Fig. 26. Termogramas de las Resinas XN-1010 / BF<sub>3</sub> con los Datos de las Reacciones de Alquilación de Isoparafinas.

El trifloruro de boro no solo cambia las propiedades ácidas de los sólidos, el área específica, el volumen y diámetro de poro también se ven modificados de la misma forma que la acidez. El sólido C-16 es el que presenta la mayor área específica el menor diámetro de poro y el mayor volumen de poro. Por parte del sólido C-18 se nota una clara disminución en el área específica y en el volumen de poro con respecto a la resina limpia, mientras que el diámetro de poro aumenta. Estos datos nos pueden ayudar a explicar el efecto sobre la superficie de los catalizadores para esta serie, y para ello se proponen los siguientes procesos de adsorción del  $\text{BF}_3$  en la resina (fig. 27):

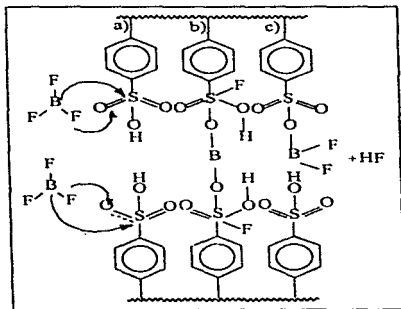


Fig. 27. Mecanismos Posibles de Adsorción de  $\text{BF}_3$  en la Resina.

1. El trifloruro de boro se adsorbe sobre los grupos sulfónicos de la resina (fig. 27-a) dando mayor fuerza ácida al protón del grupo sulfónico. Si la cantidad de trifloruro es mayor a la de los sitios ácidos de la resina, a cada sitio se le añadirá una molécula de este compuesto.
2. Si la cantidad de trifloruro es menor comparada con el número de sitios ácidos este formará para los grupos sulfónico adyacentes puentes entre la resina (fig. 27-b) pudiendo en un momento dado ir tapando poros muy pequeños y no permitir el acceso del amoniaco a otros sitios activos que hayan quedado atrapados.
3. Por último se puede dar el desprendimiento de HF al reaccionar el trifloruro sobre el sitio Brønsted (fig. 27-c) sin embargo no se detectó alguna otra sustancia en los análisis que diera algún indicio de éste ácido.



### 6.5. Zirconias Sulfatadas.

De los óxidos de zirconio caracterizados solo a uno se le realizaron pruebas de actividad, este catalizador no presentó conversión en la reacción de alquilación de isoparafinas. En la tabla 22 se presentan las características de los catalizadores, lo más relevante a destacar es que el sólido C-2 tiene un área específica muy baja comparada con las otras dos zirconias.

La cantidad de sitios ácidos medidos con el TPD, que presentan estas zirconias es relativamente bajo comparado con el reportado para este tipo de materiales (16), además, la proporción de sitios ácidos de fuerza alta y la desorción a temperaturas mayores de 400 °C, no son los valores esperados para un catalizador superácido, sólo para el catalizador 0.5ZR1III se tiene un 60% del total de sitios en la región de acidez alta, por lo que se espera que tenga un mejor desempeño en las reacciones de alquilación de isoparafinas, en comparación al sólido C-2.

| Cat.      | Área específica<br>m <sup>2</sup> /g | Volumen de Poro<br>cm <sup>3</sup> /g | Diámetro de Poro<br>nm | NTSA<br>20-200<br>mmol/g | NTSA<br>200-400<br>mmol/g | NTSA<br>460-Tf<br>mmol/g | NTSA<br>20-Tf<br>mmol/g | Ho          | Color  |
|-----------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------|--------|
| C-2       | 15.08                                | 0.0277                                | 7.367                  | 0.1362                   | 0.0615                    | 0.1316*                  | 0.3359*                 | -5.6// -6.4 | Blanco |
| 0.5ZR1III | 102.9                                | 0.1009                                | 3.92                   | 0.0418                   | 0.1851                    | 0.4122+                  | 0.6393+                 | -6.4// -8.2 | Blanco |
| 8ZR2III   | 97.35                                | 0.1547                                | 6.356                  | 0.1730                   | 0.0889                    | 0.0872*                  | 0.3545*                 | -3.3// -5.6 | Blanco |

Tabla 22. Resumen de Caracterización para los Catalizadores de Óxido de Zirconio.

(+) Tf = 600 °C. (\*) Tf = 650 °C

Las pruebas con indicadores de Hammett concuerdan con los análisis del TPD, al comparar el valor de la función  $H_0$  de Hammett con la proporción de sitios ácidos en la zona de acidez fuerte.

En la figura 28 se tienen los termogramas de las zirconias caracterizadas, se aprecia la diferencia en cuanto a las zonas de desorción, estas diferencias se deben a variaciones en la síntesis de los sólidos.

Esto confirma nuevamente lo escrito por Arata (15), y se observa que al menos para esta serie de sólidos una solución básica ( $\text{pH} = 10$ ) mejora al final las propiedades ácidas de las zirconias.

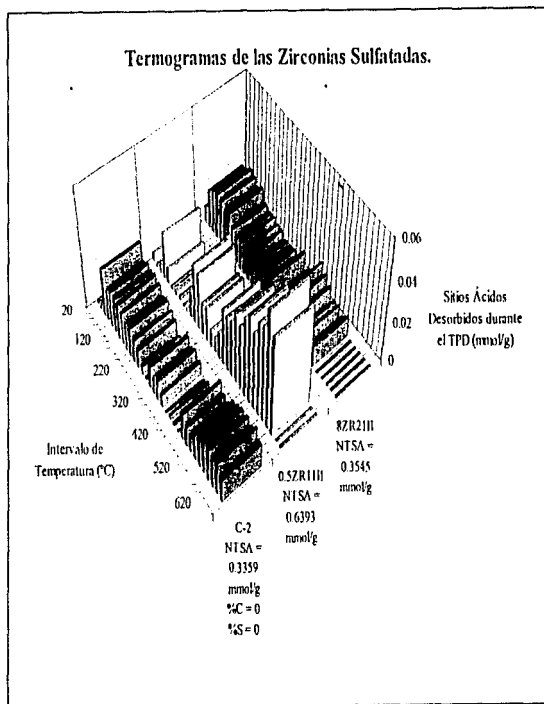


Figura 28. Termograma de los Catalizadores Preparados a Partir de Óxido de Zirconio.

## CONCLUSIONES

1. El equipo de desorción por temperatura programada que se construyó, es funcional, y realiza los análisis con un error máximo de  $\pm 4\%$ , calculado a partir de la comparación de los análisis de reproducibilidad de A-15 con el valor promedio de estos, y la comparación entre el valor reportado de la resina Nafión NR50 y el obtenido experimentalmente en el TPD.
2. La determinación experimental por TPD del NTSA y la Fuerza Ácida, permitirá predecir el desempeño de los catalizadores en diferentes procesos catalíticos.
3. Como ventajas de haber construido el equipo de TPD se pueden mencionar:
  - Su bajo costo, que fue una quinta parte del costo de un equipo que se vende comercialmente.
  - Los resultados experimentales se almacenan en computadora y pueden ser procesados fácilmente en cualquier programa con una hoja de cálculo.
  - Es posible darle mantenimiento en el mismo laboratorio.

4. Entre las desventajas están las siguientes:

- No se recomienda hacer análisis cuando la temperatura ambiente varíe drásticamente, ya que al no tener un control de temperatura en la caja del detector, la sensibilidad del TCD se encuentra sujeta a estos cambios.
- No tiene sistemas automatizados de control.
- La masa del horno que calienta el reactor es muy grande por lo que requiere de mucha energía para calentarlo.

5. El equipo de TPD puede ser implementado sin dificultad como TPR o como TPO.

6. Se pudieron determinar las condiciones de operación óptimas para el TPD mediante el cálculo de los números adimensionales.

7. Los resultados experimentales indican que la alquilación del benceno es producida por los ácidos de tipo Brønsted que están en las zonas de desorción del TPD entre 200 °C y 400 °C.

8. Por otra parte la alquilación de isoparafinas se lleva a cabo por la presencia tanto de los sitios de tipo Brønsted como los de tipo Lewis, y la relación molar que guarden entre ellos influye en la reacción. Al parecer los sitios de mayor actividad se encuentran en la zonas de desorción del TPD entre 20 °C y 200 °C.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. "Chemistry, Catalysts, and Process for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends"  
Avelino Corma, Agustín Martínez.  
Catalysis Review Science and Engineering, 35 (4), 483-570 (1993).
2. "Characterization of Heterogeneous Catalysis"  
Francis Delanay.  
Chemical Industries vol. 15, cap. 1, 7, 1991.
3. "TPD / TPR Methodology"  
Simón Yunes.  
The Microreport, 1991 vol. 2 #4.
4. "Characterization of Heterogeneous Catalysis"  
Francis Delanay.  
Chemical Industries vol. 15, capítulo 8, 1991.
5. "Computer Simulation of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microcrystal"  
Luis J. Alvarez, Luis Eduardo León, J. Fernández Sanz, M. J. Capitán, J. A. Odriozola  
J. Phys. Chem. 1995, 99, 17872-17876.
6. "<sup>27</sup>Al NMR, FT-IR and Ethanol-<sup>18</sup>O TPD Characterization of Fluorided Alumina"  
E. C. De Canio, L. W. Bruno, V. P. Nero, J. C. Edwards.  
Journal of Catalysis 140, 84-102 (1993).
7. "Surface Acidity of Solid Catalysts"  
H. A. Benesi, B. H. C. Winquist.  
Advances in Catalysis vol. 27 1978 97-182.
8. "Specific Poisoning and Characterization of Catalytically Active Oxide Surfaces".  
Helmut Knözinger  
Advances in Catalysis vol. 25 1976 185-271.
9. "The Acid Strength of Surfaces"  
Cheve Walling.  
Journal of American Chemical Society 72, 1164-1168 (1950).
10. "Detection of Superacidity on Solid Superacids; a New Approach"  
Chiu-Hsun Lin, Chao-Yang Hsu.  
J. Chem Soc. Chem. Commun. 1992, No. 20, págs.1479-1480.

11. "Isoparaffin/Olefin Alkylation over Resin/Boron Trifluoride Catalysts".  
T. Huang, S. Yurchack.  
Industrial and Laboratory Alkylations, cap. 4, pág. 75-87.
12. "The Effect of Fluoride on Surface "Acid" Sites on  $\gamma$ -Alumina and Silica-Alumina"  
J. B. Peri.  
The Journal of Physical Chemistry vol. 72 No. 8 agosto 1968 2917-2925.
13. "Fluorine Promoted Catalysts: Activity and Surface Properties"  
Vasant R. Choudhary  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., vol. 16 No. 1 1977 12-22.
14. "Solid Superacids"  
Arata Kazushi.  
Advances in Catalysis vol. 37 (1990), 165-212.
15. "Preparation of Solid Superacid Catalysts"  
Kasushi Arata.  
Sekiyu Gakkaishi 39, (3), 185-193, 1996. (Journal of the Japan Petroleum Institute)
16. "Influence of Preparation Conditions on the Structure and Catalytic Properties of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  Superacid Catalysts".  
A. Corma, V. Fornés, M. Y. Juan-Rajadell, J. M. López Nieto.  
Applied Catalysis A: General, 116, 1994, 151-163.
17. "Modified Aluminas: Relationship Between Activity in 1-Butanol Dehydration and Acidity Measured by  $\text{NH}_3$  TPD"  
P. Berteau, B. Delmon.  
Catalysis Today, 5 (1989) 121-137.
18. "Preparation of Sulfated Zirconia Catalysts with Improved Control of Sulfur Content"  
Dan Fărcasiu, Jing Qui Li.  
Applied Catalysis A: General 128 (1995) 97-105.
19. "Catalyst Decomposition During Temperature Programmed Desorption of Bases from Promoted Sulfated Zirconias"  
Emmanuel C. Sikabwe, Mario A. Coelho, Daniel E. Resasco, Robert L. White.  
Catalysis Letters 34 (1995) 23-30.
20. Fluorides in Correlation with their Catalytic Behavior"  
A. Hess, E. Kemnitz.  
Journal of Catalysis 149, 449-457 (1994).

21. "Role of the Acid-Base Properties of Aluminas, Modified  $\gamma$ -Alumina, and Silica-Alumina in 1-butanol Dehydration".  
P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon.  
Applied Catalysis 31 (1987) 361-383.
22. "A Spectrophotometric Study of the Acidity of some Solid Acids"  
Benjamin S. Umansky, W. Keith Hall.  
Journal of Catalysis 124, 97-108 (1990).
23. "On Strength of Solid Acids"  
Benjamin S. Umansky, Jozsef Engelhardt, W. Keith Hall.  
Journal of Catalysis 127, 128-140 (1991).
24. "ZrO<sub>2</sub> Promoted with Sulfate, Iron and Manganese: A Solid Superacid Catalyst Capable of Low Temperature n-Butane Isomerization"  
Anup Jatia, Clark Chang, Jason D. MacLeod, Tatsuya Okubo, Mark E. Davis.  
Catalysis Letters 25 (1994) 21-28.
25. "Organic Molecule and Zeolite Crystal: at the Interface"  
Paul B. Venuto.  
Chemtech abril 1971 215-224.
26. "Alquilación de Isoparafinas con Olefinas Ligeras en Presencia de Catalizadores Ácidos Sólidos".  
David Peralta Solorio  
Tesis de Licenciatura  
Fac. de Química U.N.A.M. 1997.
27. "Superacid Polymers: Paraffin Isomerization and Cracking in the Presence of AlCl<sub>3</sub>-Sulfonic Acid Resin Complexes. V.L. Magnotta and B. C. Gates. Journal of Catalysis 46, 266-274 (1977).
28. "Potentiometric Methods for Determining the Number and Relative Surface Sites in Colored Catalysts"  
Ruby Cid, Gina Pecchi.  
Applied Catalysis 14, (1985) 15-21.
29. "Amberlyst-15. Synthetic Resin Catalyst"  
Technical Bulletin  
Rohm & Hass Co. 1978.
30. "Characterization of Heterogeneous Catalysis"  
Francis Delaney.  
Chemical Industries vol. 15, cap. 2.



31. "Application of Adsorption Microcalorimetry to the Study of Heterogeneous Catalysis"  
Nelson Cardona-Martinez, J. A. Dumesic.  
Advances in Catalysis vol. 38 (1991) 149-244.
32. "Use of a Novel Temperature-Programmed Electrochemical Cell to Investigate Electrochemically Generated Surface Oxygen Species"  
R. T. Baker, I. S. Metcalfe, P. H. Middleton.  
Journal of Catalysis 155, 21-31 (1995).
33. "Characterization of the Carbonaceous Residues on a Used Ni/SiO<sub>2</sub> Hydrogenation Catalyst by Temperature-Programmed Desorption Methods"  
Asa Wrannerfors, Bengt Andersson.  
Journal of Catalysis 147,82-87 (1994).
34. "Improving the Selectivity of NH<sub>3</sub> TPD Measurements."  
Giovanni Bagnasco.  
Journal of Catalysis 159, 249-252 (1996).
35. "Distribution of Acid Sites and Differential Heat of NH<sub>3</sub> Chemisorption on some Aluminas and Zeolites"  
A. Auroux, M. Muscas, D. J. Costeran, J. J. Fripiat.  
Catalysis Letters 28 (1994) 179-186.
36. "Characterization of Catalyst Acidity by Microcalorimetry and Temperature-Programmed Desorption"  
Sanjay B. Sharma, Bernard L. Meyers, Daniel T. Chen, Jeffrey Miller, James A. Dumesic.  
Applied Catalysis A: General 102 (1993) 253-265.
37. "Characterization and Selective Poisoning of Acid Sites on Sulfated Zirconia"  
K. B. Fogash, G. Yaluris, M. R. González, P. Ouraipryan, D. A. Ward, E. I. Ko, J. A. Dumesic.  
Catalysis Letters 32 (1995) 241-251.
38. "Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies."  
R. J. Cvetanović & Y. Amenomiya.  
Advances in Catalysis vol. 17 1966 103-149
39. "Influence of Adsorption and Mass Transfer Effects on Temperature-Programmed Desorption from Porous Catalysts"  
Jeffery S. Rieck, Alexis T. Bell.  
Journal of Catalysis 85, 143-153 (1984).

40. "Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts"  
Jonh L. Falconer, James A. Schwarz.  
Catalysis Reviews: Science & Engineering, 25(2), 141-227 (1983).
41. "Acidity of a Microporous Amorphous Alumina Measured by Intermittent Temperature-Programmed Desorption of Ammonia"  
J. P. Joly, M. Khalfallah, D. Bianchi, G. M. Pajonk.  
Applied Catalysis A: General, 98 (1993) 61-70.
42. "Surface Acidity of Porous Catalysts by Intermittent Temperature-Programmed Desorption"  
Jean P. Joly, Alain, Perrad.  
Applied Catalysis A: General, 96 (1993) 355-363.
43. "Étude de la Mobilité de l'Oxygène Labile des Oxydes des Métaux de Transition de la Quatrième Période par la Méthode de l'Isochore"  
Jean-Pierre Joly.  
Journal de Chimie Physique, 1975, 72, No. 9 1019-1028.
44. "Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of  $\gamma$ -Alumina"  
M. C. Abello, A. P. Velasco, O. F. Gorriz, J. B. Rivarola.  
Applied Catalysis A: General 129 (1995) 93-100.
45. "Standard Test Method for Determination of Acidity and Acid Strength Distribution by Temperature Programmed Ammonia Desorption (TPD)".  
ASTM DXXXX-96, D32.01.06 Draft # 4, pág. 1-10.
46. "Temperature-Programmed Desorption of Sorbates from Zeolites. Part I. Constant Coverage, Variable Heating rate Method"  
Robin E. Richards and Lovat V. C. Rees.  
Zeolites, 1986, vol. 6 Enero 17-25.
47. "Characterization of Zeolite Acidity. II. Measurement of Zeolite Acidity by Ammonia Temperature Programmed Desorption and FT-IR Spectroscopy Techniques"  
B. M. Lok, B. K. Marcus, C. L. Angell.  
Zeolites, 1986, vol. 6, Mayo 185-194.
48. "Investigation of the Water-Gas Shift Reaction Using Temperature-Programmed Desorption".  
Pavel Čapek, Karel Klusáček.  
Catalysis Today 20 (1994) 367-380.

49. "Temperature-Programmed Adsorption and Desorption of Nitrogen on Iron Ammonia Synthesis Catalysts"  
B. Fastrup.  
Journal of Catalysis 150, 345-355 (1994).
50. "Temperature Programmed Desorption Studies on Hydrodesulfurization Catalysts"  
M. Jyamurthy, S. Vasudevan.  
Catalysis Letters 23 (1994) 49-57.
51. "Characterization of Bimetallic Pt-Sn / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Relationship Between Particle Size and Structure"  
E. Merlen, P. Beccat, J. C. Bertolini, P. Delichère, N. Zanier, B. Didillon.  
Journal of Catalysis 159, 178-188 (1996).
52. "Characterization and Activity of Pt-Sn / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts of Different Preparation: Coimpregnation and New Pt-Sn Precursors"  
C. Kappenstein, M. Saouabe, M. Guérin, P. Marecot.  
Catalysis Letters 31 (1995) 9-17.
53. "Monte Carlo Study of Adsorption on Heterogeneous Surfaces: Finite Size and Boundary Effects in Localized Monolayers".  
Andrzej Patrykiewicz.  
Langmuir 1993, 9, 2562-2568.
54. "A Monte Carlo Approach to Temperature Programmed Reactive Desorption: The Case of H<sub>2</sub>O on Polycrystalline Pd Films."  
J. M. Heras, A. P. Velasco, L. Viscido, and G. Zgrablich.  
Langmuir 1991, 7, 1124-1128.
55. "Isobaric Ensemble Monte Carlo Simulation of Adsorption at Fluid-Solid Interfaces."  
J. E. Finn, P. A. Monson.  
Langmuir 1989, 5, 639-644.
56. "Measuring the Acid-Base Properties of Supported Nickel Catalysts Using Temperature-Programmed Desorption of Ammonia"  
M. J. F. M. Verhaak, A. J. van Dillen, J. W. Geus.  
Applied Catalysis A: General, 105 (1993) 251-269.
57. "Desing Parameters for Temperature-Programmed Desorption from a Packed Bed"  
R. A. Demmin, R. J. Gorte  
Journal of Catalysis 90, 32-39 (1984)

58. "Determination of Acid Strength of Solid Superacids by Temperature Programmed Desorption Using Pyridine"  
Hiromi Matsuhashi, Hiroko Motoi, Kazushi Arata.  
Catalysis Letters 26 (1994) 325-328.
59. "Correlation Between Acid Strength (H<sub>0</sub>) and Ammonia Desorption Temperature for Aluminas and Silica-Aluminas."  
J. C. Yori, L. M. Krasnogor, A. A. Castro.  
Reaction Kinetics Catalysis Letters 32 (1986) 27-32.
60. "Manual de Operación del Detector Binario de Gases"  
Gow-Mac Instrument Co, 1995.
61. "West 4400 Setpoint Programmer, Site Manual"  
West Instruments, 1996.
62. "West 4400 Setpoint Programmer, Operator's Manual"  
West Instruments, 1996.
63. "Data Acquisition Systems User Manual"  
Strawberry Tree, 1995.
64. "Protocolo de Investigación para el Doctorado en Ciencias Químicas (Ingeniería Química). Modificación a la Reformación Catalítica de Naftas para la Producción de Gasolinas Reformuladas"  
Luis Miguel Rodríguez Otal.  
Facultad de Química U.N.A.M. 1995.
65. "Empleo de Resinas de Intercambio Iónico como Catalizadores para Alquilación: Una Propuesta para la Reducción de Benceno en Gasolinas de Reformado".  
Carlos Alberto Islas Flores.  
Facultad de Química U.N.A.M. 1997.
66. "Manual del Usuario del Equipo Autosorb 1-C (Gas Sorption/Chemisorption System) de Quantachrome Co."  
Bases Teóricas recopiladas de varios Artículos, 1996
67. "Powder Surface Area and Porosity"  
S Lowell, Joan E. Shields.  
Chapman & Hall, 1991.
68. "The Aldrich Library of FT-IR Spectra"  
Charles J. Pouchert.  
vol. 1, 2, 3. Aldrich Chemical. 1ª Edición 1989.

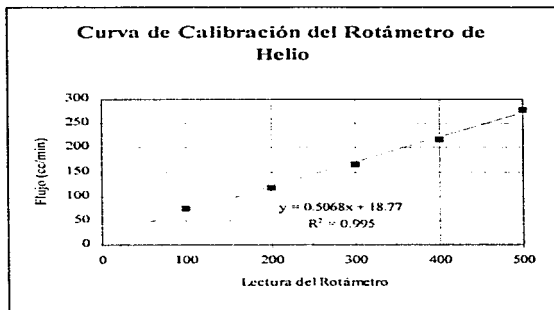
*APÉNDICES*

### *Apéndice A. Recomendaciones Generales en el Uso del TPD y Curvas de Calibración de Rotámetros.*

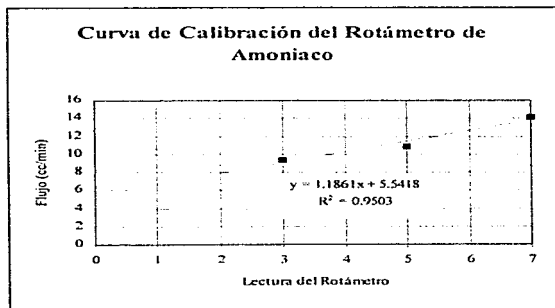
Dentro de la operación y mantenimiento del equipo construido, a continuación se presentan ciertas recomendaciones que permitirán su mejor desempeño:

- Es conveniente poner una cantidad de catalizador que contenga entre 0.025 mmol - 2 mmol de sitios ácidos para tener respuestas del TCD acordes a su rango de detección.
- Revisar periódicamente que las trampas de oxígeno y agua.
- No activar ningún otro programa de computadora durante una corrida de TPD en la que se esté almacenando información en el programa de adquisición de datos.
- Los empaques para las líneas por donde fluye el amoniaco, están hechos de Buna-N, que resiste el ataque del amoniaco.
- La Temperatura máxima de operación del controlador de temperaturas es de 700 °C.
- Se recomienda no trabajar a presiones mayores de 20 psig, ya que ni los reactores de vidrio ni el manómetro soportan tan altas presiones.

Las siguientes páginas muestran las gráficas para leer el flujo en los diferentes rotámetros.



*Figura 29 Curva de Calibración del Rotámetro de Helio.*



*Figura 30 Curva de Calibración del Rotámetro de Amoníaco.*

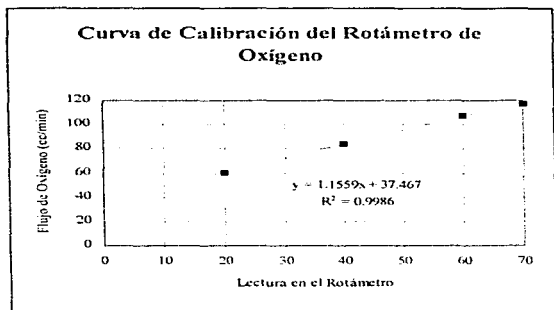


Figura 31. Curva de Calibración del Rotámetro de Oxígeno.

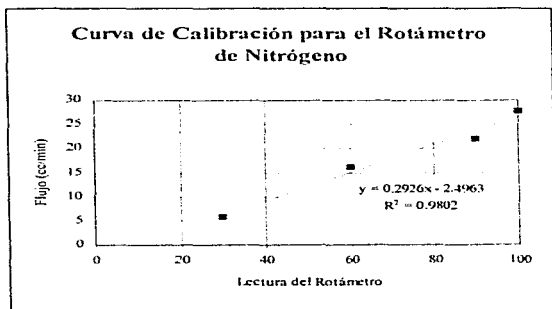


Figura 32. Curva de Calibración del Rotámetro de Nitrógeno.



## *Apéndice B. Reporte Típico de Caracterización de Catalizadores Sólidos.*

En los resultados de la caracterización de los catalizadores se resumen algunas de sus propiedades más importantes, pero por cada sólido caracterizado se obtenían diversas hojas de resultados, las cuales se describen en seguida. el catalizador seleccionado es la resina de intercambio iónico Amberlyst-15.

Las primeras hojas que se muestran a continuación, son del programa hecho en una Macro de Excel para resumir los resultados del TPD. Este reporte consta de una hoja de datos generales, que incluye los valores de desorción por cada zona de temperatura, una gráfica donde se muestra la respuesta del TCD y la temperatura correspondiente en función del tiempo, un termograma donde están divididas las zonas de desorción cada 20 °C, aunque el mismo programa puede generar gráficas con divisiones de hasta 5°C, una gráfica de desorción acumulada de amoniaco medida ya como sitios ácidos totales para cada valor de temperatura, y por último una hoja que resume las condiciones de operación en las que se trabajó durante el pretratamiento del catalizador y el TPD. Este es el formato que se sigue para todos los análisis. El resto de las hojas comprende los resúmenes de algunos de los métodos de tratamiento de datos para la adsorción física, se incluyen los principales como la isoterma de adsorción-desorción, un histograma para determinar el diámetro de poro promedio por el método DFT, y un resumen de los resultados de área específica, volumen de poro, y diámetro de poro.

AMBERLYST-15 ( 25 / III / 97 )

CATALIZADOR: AMBERLYST-15

FECHA DEL ANÁLISIS: ( 25 / III / 97 )

PRETRATAMIENTO(S):

(a) TIEMPO: 12 h

(b) TIEMPO: h

(c) TIEMPO: h

TEMPERATURA: 100 °C

TEMPERATURA: °C

TEMPERATURA: °C

MASA INICIAL: 0.0500 g

MASA FINAL: g

TEMPERATURA INICIAL DEL TPD: 20 °C

TEMPERATURA FINAL DEL TPD: 300 °C

ÁREA DEL TPD:

SITIOS DÉBILES (20 °C-200 °C) 3086.4

SITIOS MEDIOS (200 °C-400 °C) 3979.2

SITIOS FUERTES (400 °C-700 °C) -

DEGRADACIÓN (700 °C-Tam): -

NTSA (20 °C-300 °C) 6918.7

CALIBRACIÓN:

VOLUMEN: 1128 µl

ÁREA: 4305.3

CONCENTRACION DEL AMONIACO: 99.99 %

SITIOS ÁCIDOS DEL CATALIZADOR:

SITIOS DÉBILES (20 °C-200 °C): 0.7221

SITIOS MEDIOS (200 °C-400 °C): 0.8967

SITIOS FUERTES (400 °C-700 °C) -

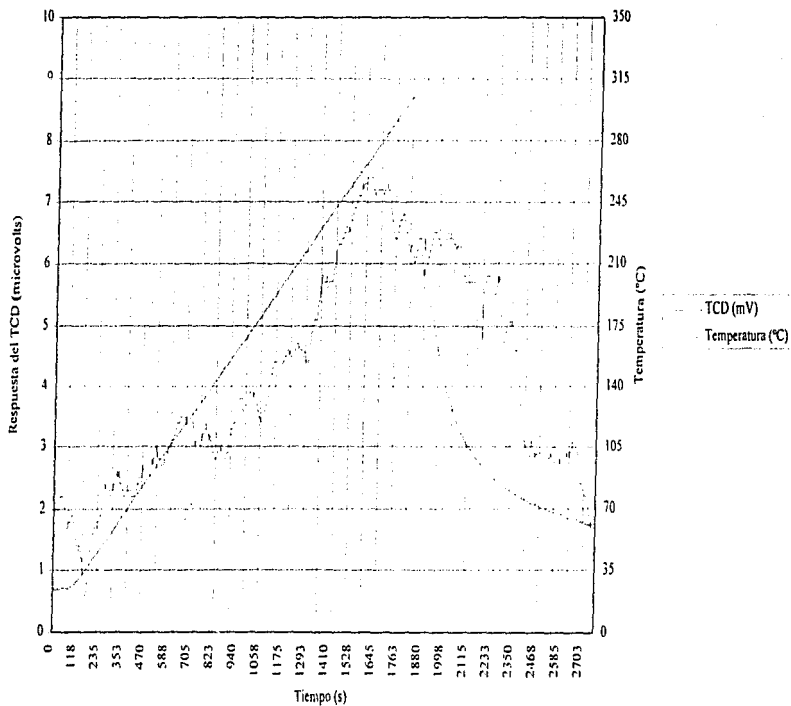
DEGRADACIÓN (700 °C-Tam): -

NTSA (20 °C-300 °C): 1.6188

TIEMPO DE ANÁLISIS: 2 h. 00 min.

| SITIOS DÉBILES |         |          |          | SITIOS MEDIOS |         |          |          | SITIOS FUERTES |         |        |        |
|----------------|---------|----------|----------|---------------|---------|----------|----------|----------------|---------|--------|--------|
| T              | Activos | Débiles  |          | T             | Activos | Medios   |          | T              | Activos | Ftes.  |        |
| °C             | Área    | NTSA     | NTSA*    | °C            | Área    | NTSA     | NTSA*    | °C             | Área    | NTSA   | NTSA*  |
|                | µV*s    | mmol/g   | mmol/g   |               | µV*s    | mmol/g   | mmol/g   |                | µV*s    | mmol/g | mmol/g |
| 20             | 3.3     | 0.000772 | 0.000772 | 220           | 654.9   | 0.153235 | 0.973649 | 220            | 0       | 0      | 0      |
| 40             | 245.2   | 0.057373 | 0.058145 | 240           | 794.9   | 0.185993 | 1.159642 | 240            | 0       | 0      | 0      |
| 60             | 285.9   | 0.066896 | 0.12504  | 260           | 870.5   | 0.203682 | 1.363324 | 260            | 0       | 0      | 0      |
| 80             | 325.3   | 0.076115 | 0.201155 | 280           | 838.3   | 0.196148 | 1.559472 | 280            | 0       | 0      | 0      |
| 100            | 392.8   | 0.091908 | 0.293663 | 300           | 253.8   | 0.059385 | 1.618857 | 300            | 0       | 0      | 0      |
| 120            | 405.6   | 0.094903 | 0.387967 | 320           | 0       | 0        | 0        | 320            | 0       | 0      | 0      |
| 140            | 344.9   | 0.080701 | 0.468668 | 340           | 0       | 0        | 0        | 340            | 0       | 0      | 0      |
| 160            | 464.8   | 0.108755 | 0.577423 | 360           | 0       | 0        | 0        | 360            | 0       | 0      | 0      |
| 180            | 471.7   | 0.11037  | 0.687792 | 380           | 0       | 0        | 0        | 380            | 0       | 0      | 0      |
| 200            | 566.8   | 0.132621 | 0.820414 | 400           | 0       | 0        | 0        | 400            | 0       | 0      | 0      |
|                |         |          |          |               |         |          |          | 620            | 0       | 0      | 0      |
|                |         |          |          |               |         |          |          | 640            | 0       | 0      | 0      |
|                |         |          |          |               |         |          |          | 660            | 0       | 0      | 0      |
|                |         |          |          |               |         |          |          | 680            | 0       | 0      | 0      |
|                |         |          |          |               |         |          |          | 700            | 0       | 0      | 0      |

### Gráfica Respuesta del TCD y Temperatura vs Tiempo AMBERLYST-15 ( 25 / III / 97 )

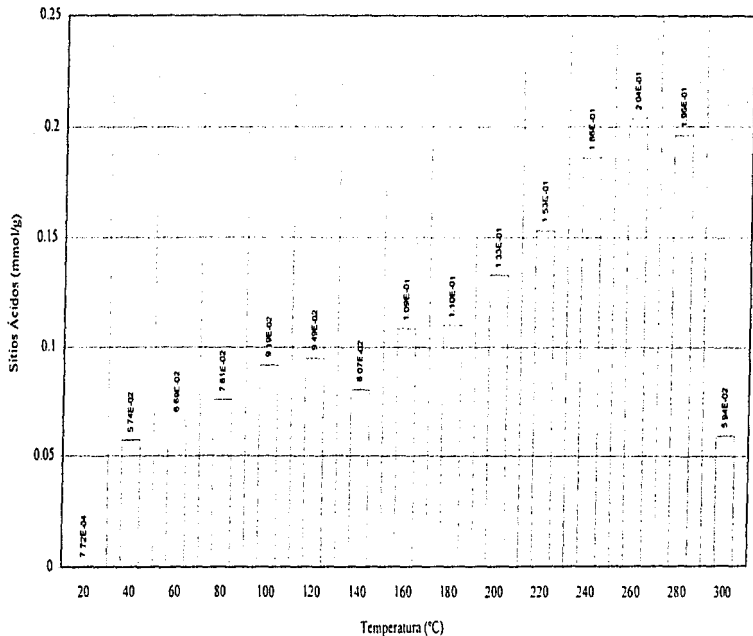


NTSA = 0.7221 mmol/g (débiles) NTSA = 0.8967 mmol/g (medios) NTSA = - mmol/g (fuertes)

NTSA = 1.6188 mmol/g (total)

"NTSA = - mmol/g (total y degradación)"

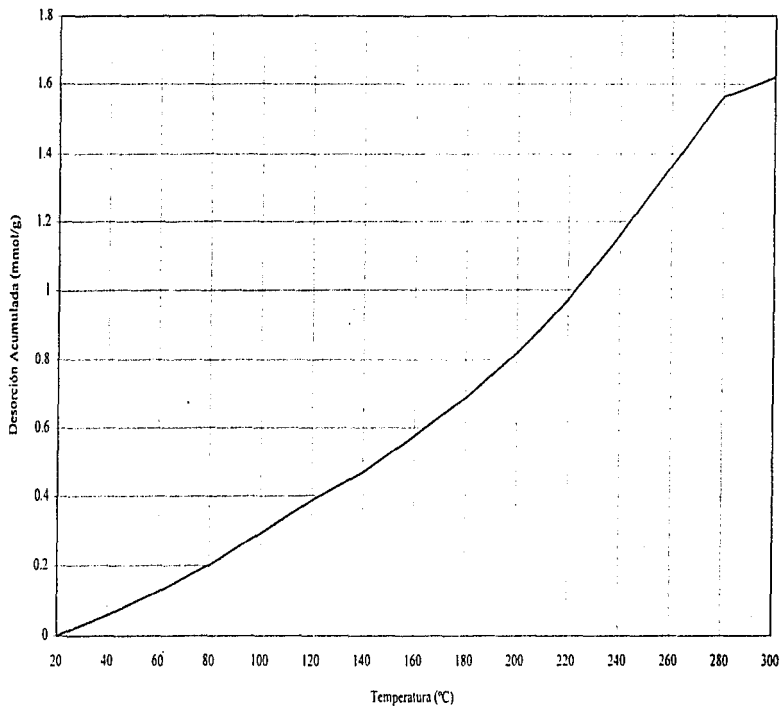
### Termograma AMBERLYST-15 (25 / III / 97)



Masa del Catalizador: 0.0500 g

Temperatura(s) del Cambio de Rapidez en la Desorción: 300 °C. (por descomposición)

### Desorción Acumulada de Amoníaco AMBERLYST-15 ( 25 / III / 97 )



## CONDICIONES DE OPERACIÓN EN EL TPD.

**CATALIZADOR:** Amberlyst-15

**MASA:** 0.05 g.

**FECHA DEL ANÁLISIS:** 25/03/97

**PRETRATAMIENTO:** OTRO

**ATMÓSFERA:** HIDRÓGENO

VACÍO

ESTÁTICA

DINÁMICA:

**FLUJO:** cc / min.

**PRESIÓN:** psig

**TIEMPO:** 12hrs.

**TEMPERATURA:** 100 °C

### LIMPIEZA DE LAS LÍNEAS PREVIA A LA ADSORCIÓN:

**GAS:** HELIO

**PRESIÓN:** 10 psig

**FLUJO:** 150 cc / min

**TIEMPO:** 10 min.

**TEMPERATURA:** 20 °C

### ADSORCIÓN MOLÉCULA DE PRUEBA: EN CONTÍNUO (FLUJO)

**EN CONTINUO:**

**GAS:** AMONIACO

**PRESIÓN:** 11 psig

**FLUJO:** 20 cc / min.

**TIEMPO:** 20 min.

**TEMPERATURA:** 20 °C

**DOSIFICADA:**

**GAS:** NINGUNO

**P. DEL ADSORBENTE:** psig

**TEMPERATURA:** °C

**No. DE INYECCIONES:**

**P. HIDRÁULICA:** psig

**VOLUMEN EN EL PISTÓN:** cc

### LIMPIEZA MOLÉCULA DE PRUEBA RESIDUAL:

**GAS:** HELIO

**PRESIÓN:** 10 psig

**FLUJO:** 200 cc / min.

**TIEMPO:** 60 min.

**TEMPERATURA:** 20 °C

### TPD:

**GAS DE ARRASTRE:** HELIO

**PRESIÓN:** 10 psig

**FLUJO:** 150 cc / min.

**RITMO DE CALENTAMIENTO:** 10 °C / min.

**TEMPERATURA INICIAL:** 20 °C

**TEMPERATURA FINAL:** 300 °C

**CORRIENTE DEL DETECTOR:** 240 mA

**FILTRO AVERAGE (SOFTWARE):** 30

**DISPARO (SOFTWARE):** 1.5

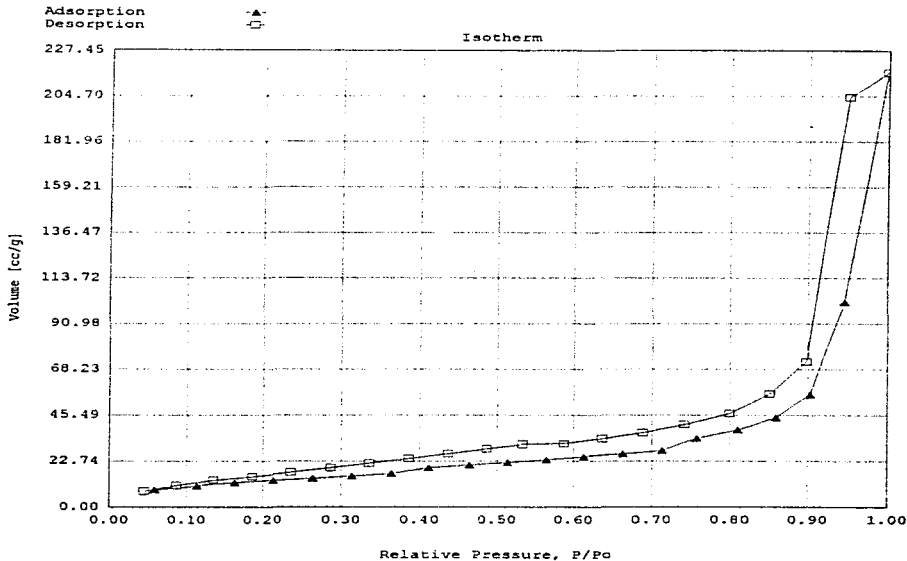
**VOLUMEN DE CALIBRACIÓN:** 1128 µl

**NOMBRE DEL ARCHIVO:** AM25111A.XLS

Date: 05/29/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

|                |                               |             |     |               |                |
|----------------|-------------------------------|-------------|-----|---------------|----------------|
| Sample ID      | AMBERLYST-15 9/XII/96         |             |     |               |                |
| Description    | MESH 30-80                    |             |     |               |                |
| Comments       |                               |             |     |               |                |
| Sample Weight  | 0.0200 g                      | Outgas Temp | °C  | Operator      |                |
| Adsorbate      | NITROGEN                      | Outgas Time | hrs | Analysis Time | 230.8 min      |
| Cross-Sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /molecule | P/Po Toler  | 3   | End of Run    | 12/10/96 10:52 |
| Nonideality    | 6.580E-05                     | Equil Time  | 2   | File Name     | A159.RAW       |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                 |             |     | Station #     | 1              |



Quantachrome Corporation  
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
 Autosorb for Windows™ Version 1.14

|                |                                |             |     |               |                |
|----------------|--------------------------------|-------------|-----|---------------|----------------|
| Sample ID      | AMBERLYST-15 4/X11/96          |             |     |               |                |
| Description    | MESH 50-60                     |             |     |               |                |
| Comments       |                                |             |     |               |                |
| Sample Weight  | 0.0206 g                       |             |     |               |                |
| Adsorbate      | NITROGEN                       | Outgas Temp | °C  | Operator      |                |
| Cross-sec Area | 16.2 Å <sup>2</sup> /mole-cule | Outgas Time | hrs | Analysis Time | 230.8 min      |
| Nonideality    | 6.586E-05                      | P/Po Toler  | 3   | End of Run    | 12/10/96 10:52 |
| Molecular Wt   | 28.0134 g/mol                  | Equil Time  | 2   | File Name     | A159.RAW       |
|                |                                |             |     | Station #     | 1              |

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

|   |           |                   |
|---|-----------|-------------------|
| Multipoint BET                                | 4.875E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| Langmuir Surface Area                         | 7.689E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area | 6.338E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| BJH Method Cumulative Desorption Surface Area | 1.102E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Adsorption Surface Area  | 6.441E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| DH Method Cumulative Desorption Surface Area  | 1.156E+02 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method External Surface Area                | 4.875E+01 | m <sup>2</sup> /g |
| t-Method Micro Pore Surface Area              | 0.000E+00 | m <sup>2</sup> /g |
| DR Method Micro Pore Area                     | 8.101E+01 | m <sup>2</sup> /g |

PORE VOLUME DATA

|  |           |      |
|--|-----------|------|
| Total Pore Volume for pores with Diameter<br>less than 21578.5 Å at P/Po = 0.99911 | 3.351E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume                                       | 3.412E-01 | cc/g |
| BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume                                       | 3.570E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume  | 1.438E-01 | cc/g |
| DH Method Cumulative Desorption Pore Volume  | 1.526E-01 | cc/g |
| t-Method Micro Pore Volume   | 0.000E+00 | cc/g |
| DR Method Micro Pore Volume  | 2.879E-02 | cc/g |
| HK Method Cumulative Pore Volume   | 3.252E-02 | cc/g |
| SF Method Cumulative Pore Volume   | 3.267E-02 | cc/g |

PORE SIZE DATA

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| Average Pore Diameter                      | 2.747E+02 | Å |
| BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode) | 3.143E+01 | Å |
| BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode) | 1.377E+01 | Å |
| DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)  | 2.947E+02 | Å |
| DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)  | 3.083E+02 | Å |
| DR Method Micro Pore Width                 | 7.784E+01 | Å |
| DA Method Pore Diameter (Mode)             | 1.840E+01 | Å |
| HK Method Pore Width (Mode)                | 1.636E+01 | Å |
| SF Method Pore Diameter (Mode)             | 3.091E+01 | Å |
| DFT Method Pore Width (Mode)               | 1.822E+02 | Å |

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : ON  
 Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å  
 Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm  
 Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol



Date: 05/29/97

Quantachrome Corporation  
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report  
Autosorb for Windows™ Version 1.14

Sample ID  
Description  
Comments

AMBERLYST-15 9/X11/96  
MESH 30-80

Sample Weight  
Adsorbate  
Cross-Sec Area  
Nonideality  
Molecular Wt

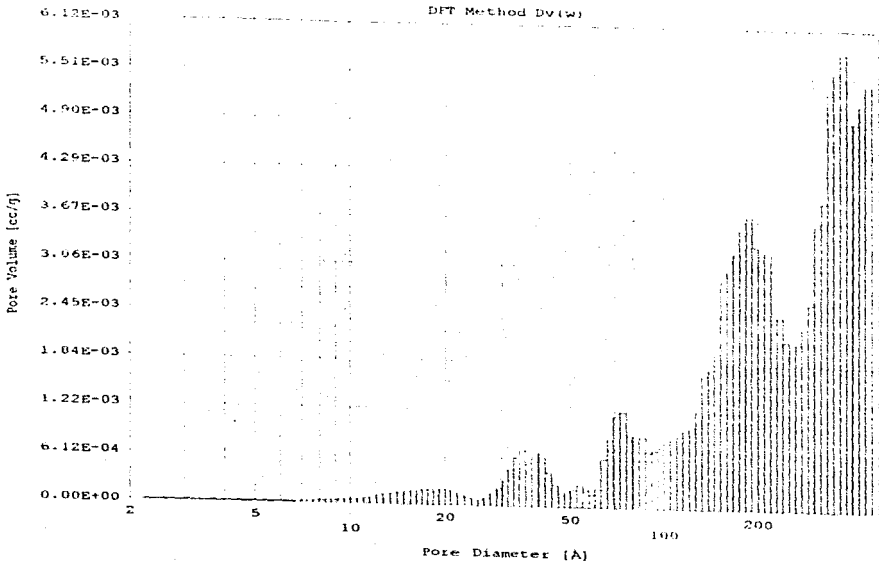
0.0200 g  
NITROGEN  
16.2 Å/molecule  
6.580E-05  
28.0134 g/mol

Outgas Temp  
Outgas Time  
P/Po Toler  
Equil Time

°C  
hrs  
3  
2

Operator  
Analysis Time  
End of Run  
File Name  
Station #

230.8 min  
12/10/96 10:52  
A159.RAW  
1



### *Apéndice C. Pruebas de Infrarrojo y Termogravimetría.*

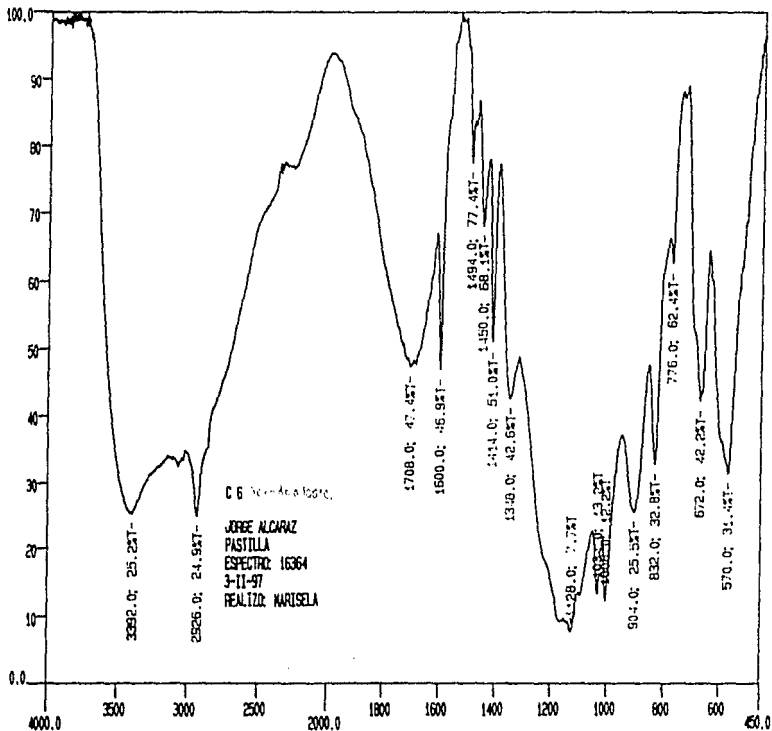
Las pruebas que se muestran a continuación corresponden a los espectros de infrarrojo que se les hicieron a las diferentes muestras del mismo catalizador que se sometió a diferentes pasos del análisis de TPD, desde el pretratamiento hasta un TPD con una temperatura final de 325 °C.

El orden de los espectros es como sigue:

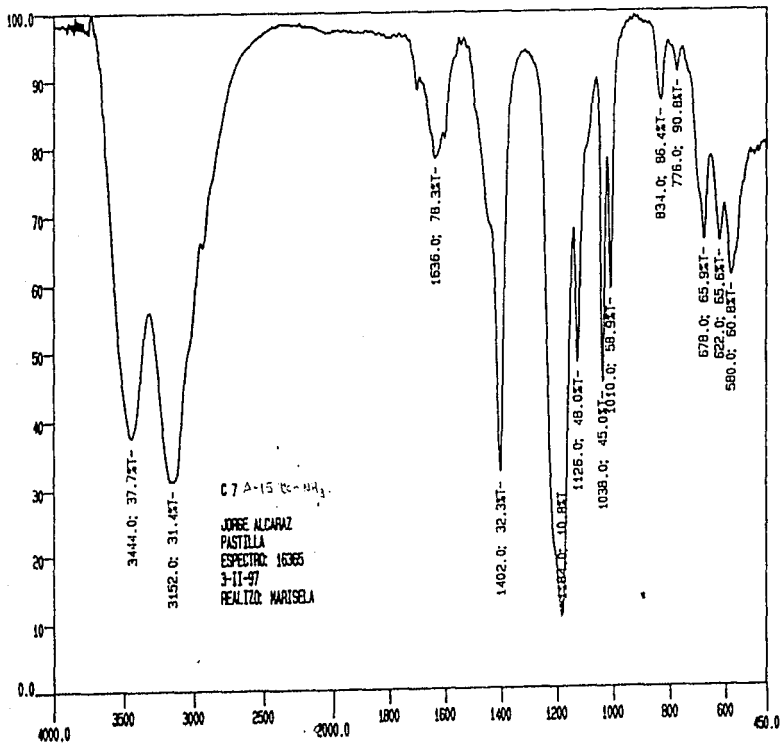
- Espectro de la resina limpia sometida a pretratamiento, secado por una noche a 100 °C.
- Espectro de la resina sometida a pretratamiento y adsorción de amoníaco.
- Espectro de la resina sometida a TPD hasta la temperatura de 150 °C.
- Espectro de la resina sometida a TPD hasta la temperatura de 290 °C.
- Espectro de la resina sometida a TPD hasta la temperatura de 300 °C.
- Espectro de la resina sometida a TPD hasta la temperatura de 310 °C.
- Espectro de la resina sometida a TPD hasta la temperatura de 325 °C.
- Espectro del residuo, sulfato de amonio, que se quedaba en las tuberías.
- El último espectro es el que se encuentra en los catálogos de la Aldrich (68) correspondiente al sulfato de amonio.

Después de los espectro de IR está el resultado de un TGA realizado a esta resina, la cual se sometió a adsorción de amoníaco, y como se puede observar, a 300 °C pierde una gran cantidad de masa, que corresponde a la degradación de la resina.

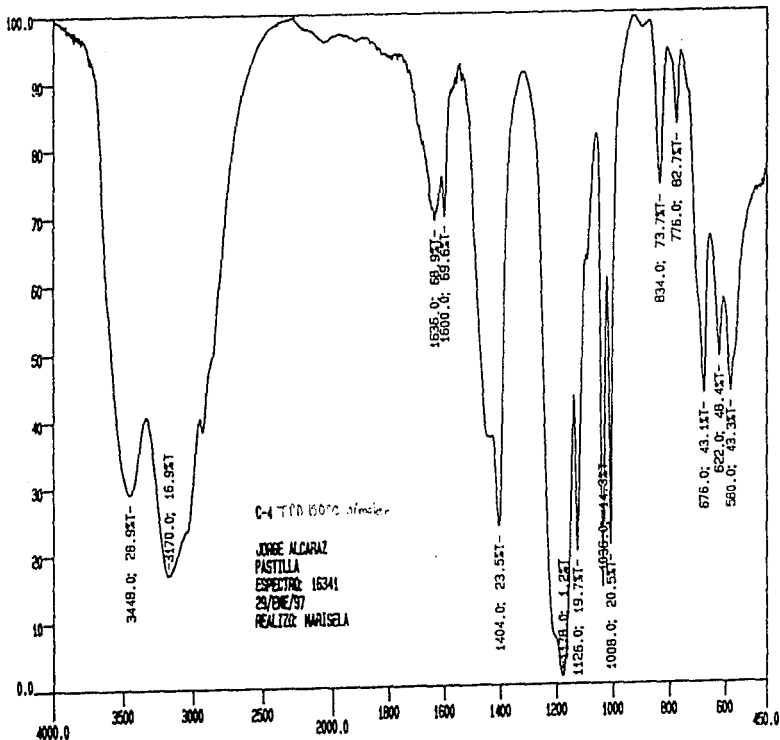
BT



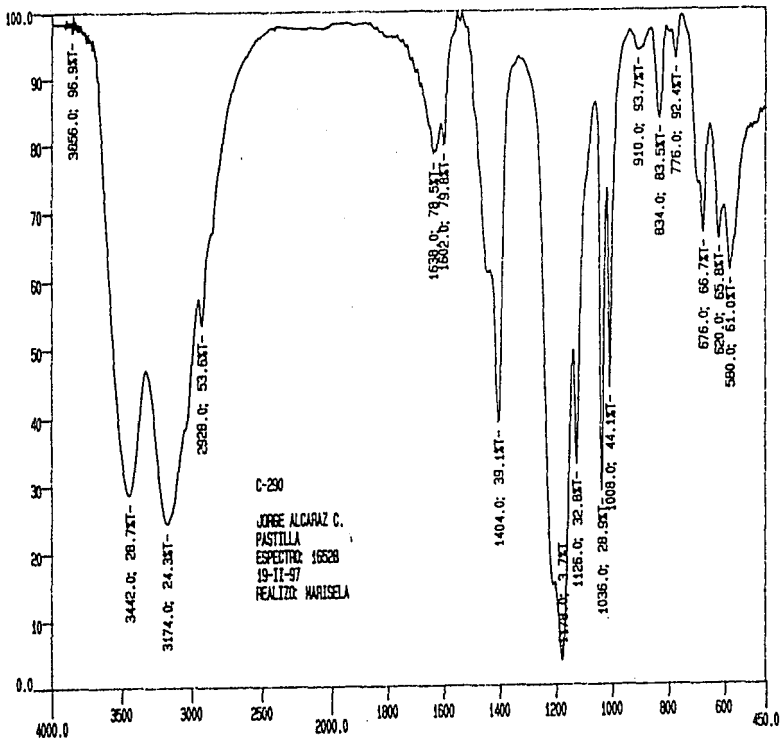
XI



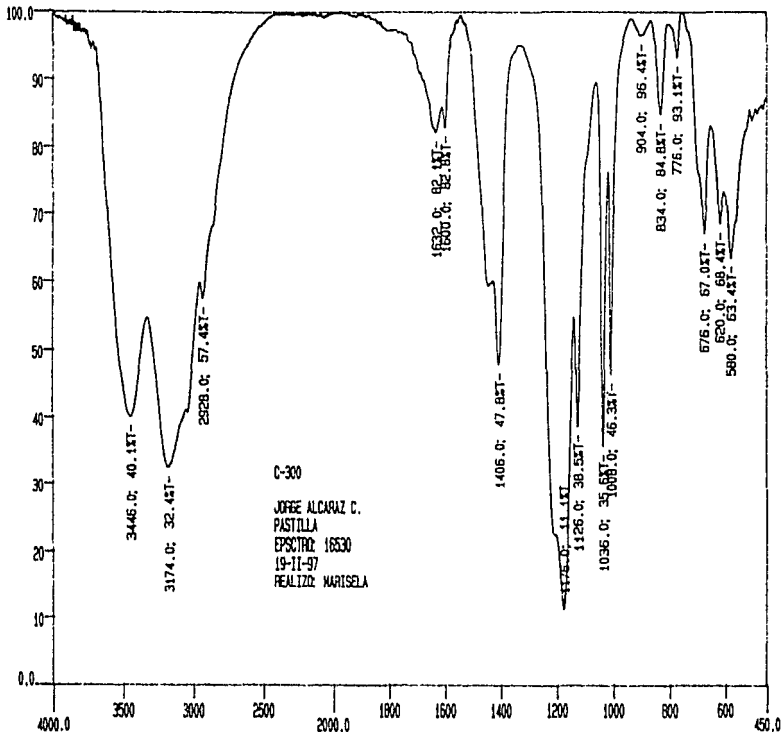
KT



ST

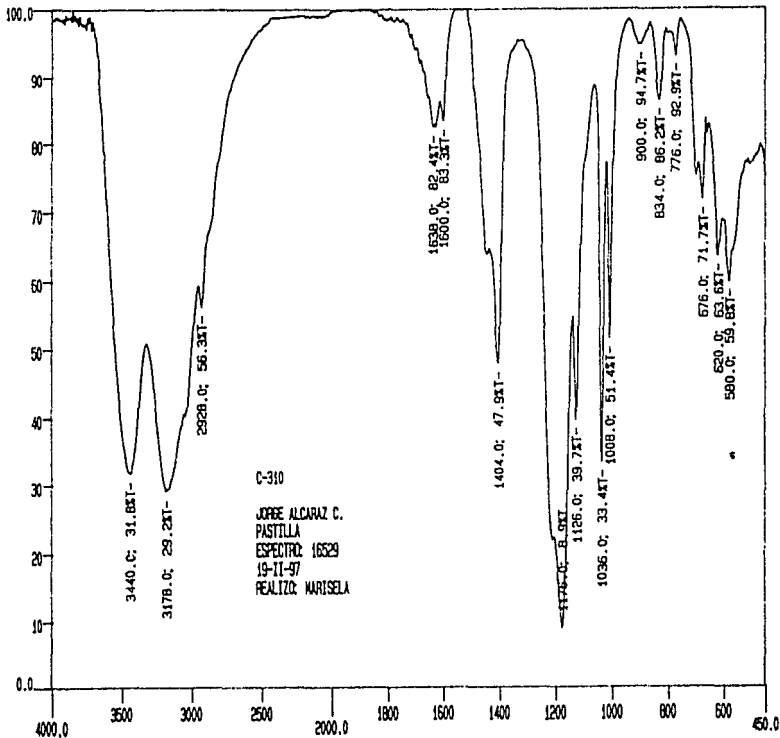


51

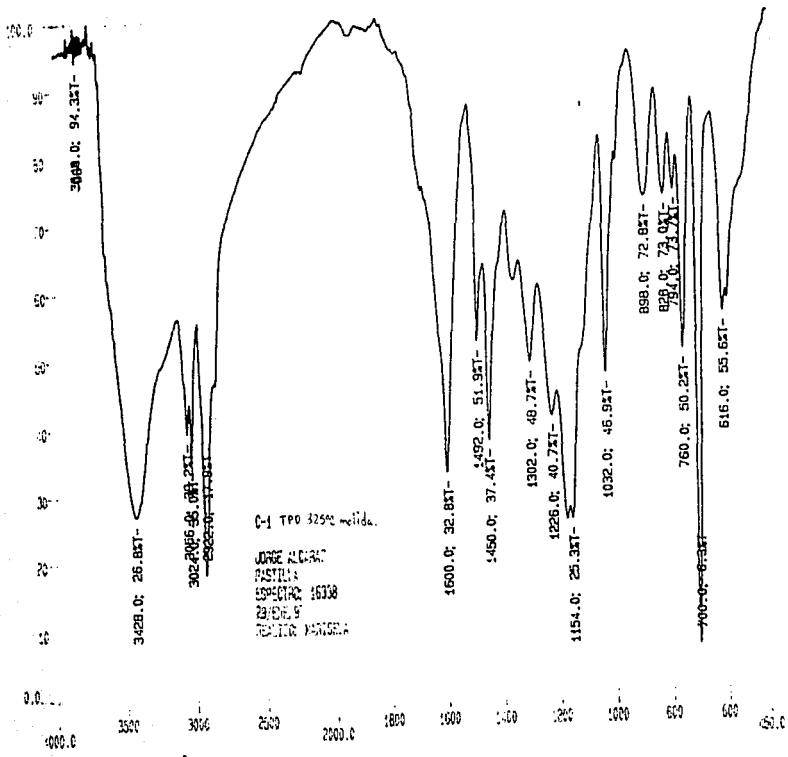


DI-1

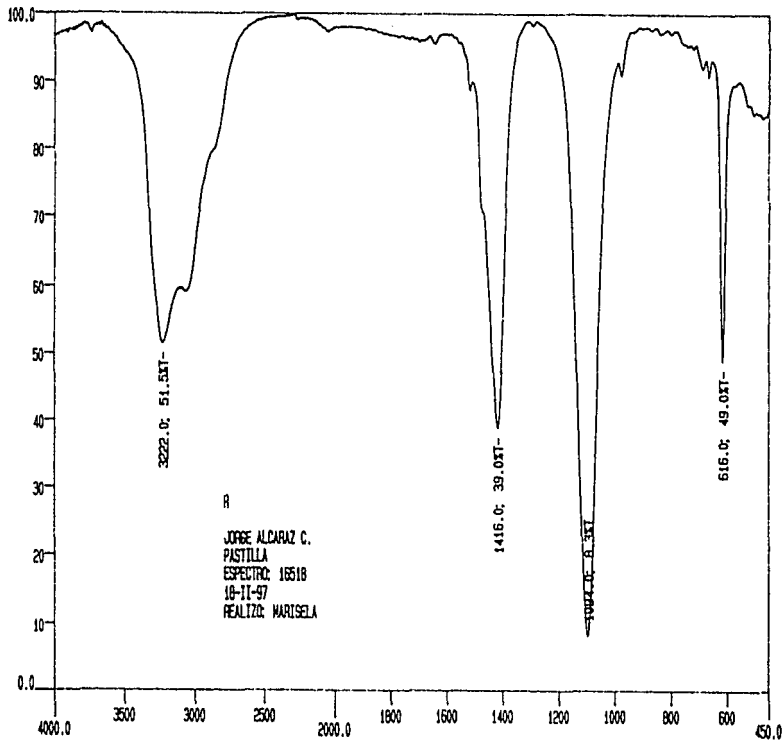
IT







17



DT-1

# Espectro de Infrarrojo del Sulfato de Amonio.

B

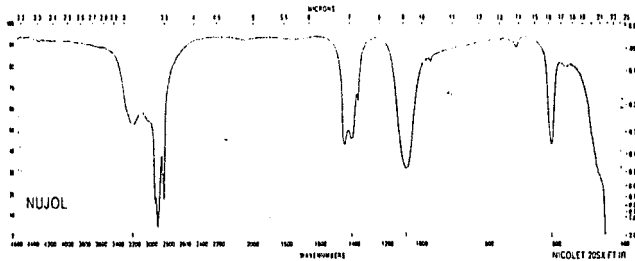
20450-1 CAS [7783-20-2]  
Ammonium sulfate, 99.9999%

FW 132.14  
mp 235°C (dec.)  
d 1.769

IR III, 762C  
Merck 10.575

3221.5 615.3  
1415.3  
1090.7

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

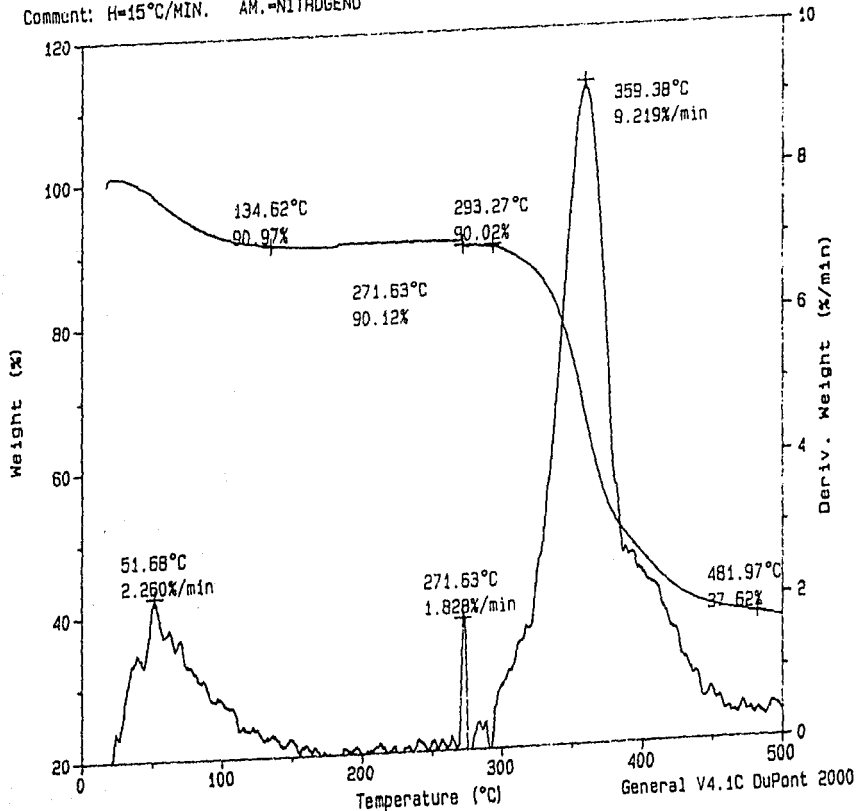


Sample: A15 /NH3  
Size: 2.2720 mg  
Method: POLIESTIRENO  
Comment: H=15°C/MIN.

AM.-NITROGENO

TGA

File: C:A15NH3  
Operator: MP  
Run Date: 12-Mar-97 22:13



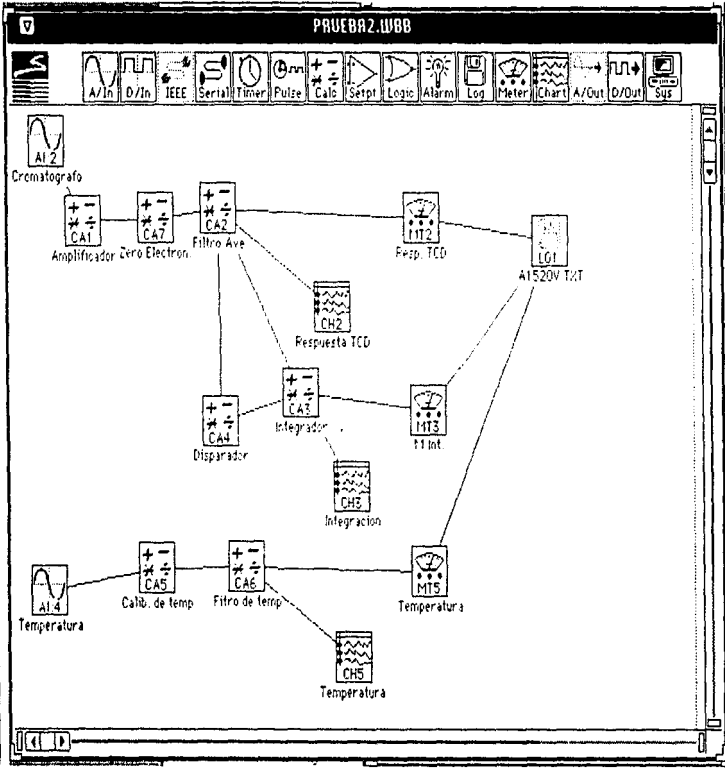
General V4.1C DuPont 2000

#### *Apéndice D. Ventanas de Trabajo dentro del Programa de Cómputo.*

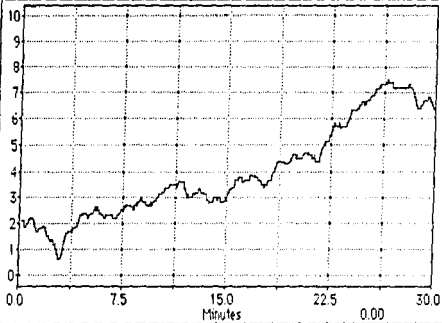
Este es el programa que permite la adquisición de datos, desde el controlador de temperaturas y el TCD hasta la computadora.

Se constituye de una hoja de trabajo, página siguiente, donde se muestra un control lógico de lo que pasa con las señales. El "Zero Electrónico" como esta marcado uno de los bloques, sirve para reajustar desde la computadora la línea base, el "Filtro Ave" (de Average), modula la perturbación y el ruido del detector, el "Disparador", es un valor de rechazo de área. Después vienen los bloques correspondientes a las gráficas en la computadora y las ventanas de lectura de valores y estos bloques terminan en el bloque que almacena los datos en un archivo de computadora, tipo texto.

La siguiente página muestra como se ven las gráficas y las ventanas de lectura de valores, que permiten ir siguiendo el análisis. La muestra que se corrió aquí es la misma de la que se hizo el reporte de caracterización.

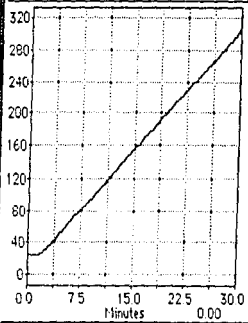


### CH3 • cromatografo



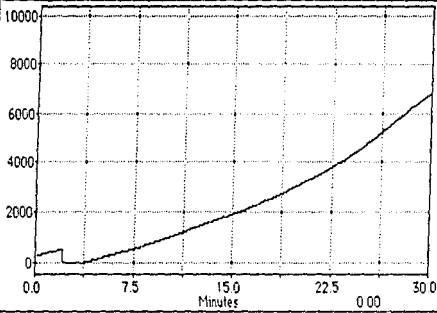
Reset Grid Hold

### CH1 • Temperatura



Reset Grid Hold

### CH4 • Integracion



Reset Grid Hold

### MT1 • Temperatura

54.0 °C

### MT3 • Comatog

2.3 uV

### MT4 • M Int.

172.4 uV/seg