

00579

2



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

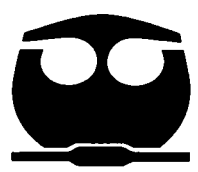
FACULTAD DE QUÍMICA

...izo a la Dirección General de Bibliotecas, UNAM a difundir en formato electrónico el contenido de mi trabajo excepto NOMBRE: YAOCÍHUATL MEDINA GONZÁLEZ FECHA: 12/AGOSTO/03 FIRMA: Yaocíhuatl M.

DIMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIGERAS CON APLICACIÓN EN REFORMULACIÓN DE GASOLINAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN INGENIERÍA QUÍMICA (PROCESOS) PRESENTA: YAOCÍHUATL MEDINA GONZÁLEZ



MÉXICO, D. F.

2003

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

A



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.

PAGINACIÓN DISCONTINUA

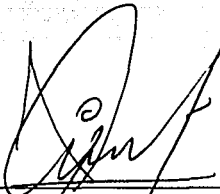
Jurado Asignado

Presidente: Dr. Jesús Alberto Ochoa Tapia
Vocal: Dr. Rafael Herrera Nájera
Secretario: Dr. Luis Miguel Rodríguez Otal
1er suplente: Dra. Patricia Pérez Romo
2º suplente: Dr. Horacio González Rodríguez.

Sitio donde se desarrolló el tema:


Laboratorio de Investigación en Procesos,
Departamento de Ingeniería Química, Laboratorio 223, conjunto E,
Facultad de Química, UNAM.

Asesor del Tema



Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos.

Sustentate



I. Q. Yaocihuatl Medina González.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

"...El zorro permaneció silencioso y miró al principito: ¡Doméstcame, por favor! Así, si tú me domesticas, nos necesitaríamos el uno al otro; ya no serías para mí como un chiquillo entre mil ni yo sería para tí como un zorro entre mil; si no que tú serías para mí el único en el mundo, como yo lo sería para ti. Así pues, si deseas tener un amigo... ¡Doméstcamel..." A.S.E.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

*A mi madre:
Alejandra,
por su apoyo
incondicional y constante.*

Agradecimientos:

A mis hermanos Itzcoatl y Alejandro.

A mi familia: abuelita, tíos, primos porque siempre han estado conmigo.

Al Dr. Jorge Alcaraz por su asesoría y apoyo.

A los miembros del jurado que revisaron la tesis, por el tiempo dedicado a ello.

Al personal que labora en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Química, quienes elaboraron los análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Infrarrojo, Termogravimetría y Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ÍNDICE

Resumen	iii
Introducción	1
Objetivos	4
1. Panorama General	
1.1 Alquilación indirecta	5
1.1.1 Procesos existentes basados en alquilación indirecta	7
1.2 Química de las reacciones isobutileno-isobutileno	9
1.3 Catalizadores	11
2. Termodinámica de la reacción de dimerización de isobutileno	13
3. Sección experimental	
3.1 Metodología experimental	
3.1.1 Reactivos	15
3.1.2 Condiciones de operación	16
3.2 Preparación de catalizadores	
3.2.1 Método de preparación de catalizadores	17
3.2.2 Intercambio iónico y concentración de metal	18
3.3 Caracterización de los catalizadores	19
4. Evaluación catalítica y Presentación de resultados	
4.1 Descripción del equipo de reacción y sistema de análisis	
4.1.1 Reacciones en fase líquida	21
4.1.2 Reacciones en fase gas	23
4.2 Criterios de evaluación de los catalizadores	26
4.3 Efecto de la sal promotora y el soporte sobre la actividad y selectividad	26
4.4 Selección del catalizador idóneo	30

4.4.1 Estructura de los soportes y efecto sobre la actividad y selectividad	31
4.4.2 Efecto del intercambio iónico sobre la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	34
4.5 Efecto del contenido de níquel en el catalizador	35
4.6 Acidez de los sólidos y efectos sobre la actividad	38
4.7 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores sobre actividad y selectividad	45
4.8 Efecto de la temperatura de reacción sobre actividad y selectividad	47
4.9 Efecto de la presión	49
4.10 Efecto del tamaño de partícula en la actividad, selectividad y difusión (cálculo del número de Weisz)	51
4.11 Efecto de la variación del espacio-velocidad	58
4.12 Efecto de la carga de isobutileno a espacio-velocidad constante	60
4.13 Estabilidad catalítica	63
5. Esquema de reacción y determinación de parámetros cinéticos	66
6. Discusión de resultados	75
7. Conclusiones	81
Bibliografía	83
Apéndice 1	
Otras pruebas de caracterización (TPD)	88
Apéndice 2	
Curvas de calibración, balances de materia, resultados experimentales y otras pruebas de caracterización (DRX, Termogravimetría, EDSX)	

RESUMEN

La dimerización de isobutileno es un proceso por medio del cual se obtienen octenos ramificados como 2,2,4-trimetilpentenos que posteriormente pueden ser hidrogenados para obtener 2,2,4-trimetilpentano cuyo número de octano es de 100. Esta reacción puede dar como subproductos oligómeros mayores a 12 átomos de carbono que resultan indeseables debido a su bajo número de octano, por lo que se buscó un catalizador que tuviese características no solamente ácidas, sino también selectividad de forma.

Se estudiaron zeolitas modificadas con níquel como catalizadores de dicha reacción mostrando su actividad y selectividad hacia dímeros, se probaron distintas zeolitas: zeolita beta, zeolita Y y mordenita como soportes, observando el efecto de la sal promotora, carbonato níqueloso, cloruro de níquel y sulfato de níquel, sobre la actividad y selectividad, efectuando diversas reacciones en un sistema líquido-sólido en un reactor intermitente.

Seleccionando la zeolita Y modificada con carbonato níqueloso como el catalizador más aceptable, se investigó el efecto de presión, temperatura, flujo de reactivo, WHSV, carga de níquel sobre el catalizador y tamaño de partícula de este sobre actividad y selectividad, obteniendo las mejores condiciones a las cuales operar el reactor, efectuando esto en un reactor tubular continuo de lecho fijo en un sistema gas-sólido.

Se efectuaron análisis de difracción de rayos X, infrarrojo, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, análisis elemental, medición de acidez total por quimisorción de amoníaco, medición de área superficial y volumen de poro,

desorción de amoniaco a temperatura programada y termogravimetría para los catalizadores obtenidos nuevos y agotados.

Se propone un esquema de reacción a partir del cual se efectuó la determinación de los parámetros cinéticos empleando un modelo Eley-Rideal ajustando numéricamente dichos parámetros empleando el método de Runge-Kutta.

INTRODUCCIÓN

La oligomerización de olefinas ligeras se propuso por primera vez en 1930 y fue el primer proceso catalítico de la industria del petróleo empleándose ácido fosfórico soportado sobre sílica como catalizador; los productos de esta reacción, isoolefinas C_6-C_{10} están dentro del rango aceptado para formar parte de la gasolina. Sin embargo, dados los problemas de corrosión que el ácido fosfórico provoca, otros catalizadores sólidos ácidos como las zeolitas han sido estudiados para sustituir aquellos que contienen ácido fosfórico ya que además de sus propiedades de acidez, poseen selectividad de forma, es decir, dada la estructura de estos materiales, solamente moléculas menores a cierto radio crítico lograrán acceder a los sitios activos que se encuentran dentro de los poros o salir de ellos; esto es especialmente útil al oligomerizar olefinas de pesos moleculares bajos ya que las reacciones de oligomerización no son elementales, y están a menudo acompañadas de varias reacciones paralelas y/o consecutivas, dos olefinas se oligomerizarán para dar una olefina mayor, se pueden también tener reacciones de isomerización de doble enlace y esqueléticas; adicionalmente dos olefinas pueden reaccionar para desproporcionarse en dos olefinas de diferente número de carbonos y simultáneamente a las reacciones anteriores, se puede tener desintegración de olefinas; de aquí que las zeolitas se propongan como catalizadores especialmente útiles por la selectividad de forma que poseen; otra propiedad de las zeolitas es su estabilidad térmica a altas temperaturas, que otros catalizadores comerciales como las resinas de intercambio iónico no poseen.

Con esto como antecedente y aprovechando que en una refinería se cuenta con isobutileno proveniente de la corriente llamada Rafinado I que actualmente es empleado

para la producción de metil-terbutil-éter, varios autores han propuesto el proceso de alquilación indirecta, que convierte la corriente de olefinas en alquilado, en dos pasos: polimerización e hidrogenación; en el primero se obtienen dímeros de isobuteno (diisobutileno y 2,4,4-trimetil-2-penteno) que en el segundo paso son hidrogenados para obtener isoocetano.

Así han surgido diversos procesos, algunos de ellos llevados a nivel industrial, en que se emplea la dimerización de isobutileno para producir octenos ramificados.

La firma Snamprogetti [1] ha propuesto un proceso en el cual se efectúa dimerización de isobutileno en presencia de metanol empleando resinas sulfónicas. Bayer [2] propone un proceso que convierte el isobutileno a diisobutileno y triisobutileno. La firma UOP [3] propone un proceso de polimerización de n-butenos llamado CATPOLY, empleando ácido fosfórico sobre kieselguhr. En otros procesos a nivel laboratorio se propone el empleo de ácido ortofosfórico sobre sílica obteniéndose una conversión alta, pero sin hacerse hincapié en la selectividad hacia dímeros de isobuteno.[4]

Por otro lado, se sabe que los metales de transición, en particular el níquel, catalizan las reacciones de isomerización, oligomerización e hidrogenación de las olefinas [5]; esto ha llamado la atención de muchos investigadores, y durante los últimos 60 años se han estudiado los catalizadores heterogéneos basados en níquel y en últimas fechas, la investigación se ha enfocado en el papel de los sitios ácidos de estos catalizadores [6,7]. En este sentido, existen reportados en la literatura numerosos trabajos acerca de oligomerización de olefinas sobre diferentes tipos de zeolita modificadas con níquel [8,9,10], en los que se trata el papel que se piensa, juega el níquel en este tipo de reacciones.

Con este panorama, se propuso en este trabajo la dimerización de isobutileno empleando una zeolita modificada con níquel efectuando un estudio en dos etapas: la primera consistió en llevar a cabo la reacción en fase líquida en un reactor por lotes, esto debido a la baja presión de vapor del isobutileno; esta primera etapa tuvo como objetivo discriminar entre tres zeolitas empleadas como soportes: zeolita Y, zeolita beta y mordenita decationizadas, y tres diferentes sales utilizadas para impregnar el níquel sobre el soporte: cloruro de níquel, sulfato de níquel y carbonato de níquel, con el fin de obtener la combinación más adecuada en cuanto a selectividad y actividad, poniendo mayor énfasis en la primera. Posteriormente, para la segunda fase de la experimentación se empleó un reactor continuo de lecho fijo y la reacción se efectuó en fase gas con el fin de minimizar los efectos del transporte de masa y tener diferentes concentraciones de isobutileno en la alimentación; en esta etapa se estudió el efecto de las variables de proceso: cantidad de níquel depositada sobre el soporte, temperatura, presión, tamaño de partícula de catalizador, espacio-velocidad y flujo de isobutileno; se efectuaron también experimentos para observar la estabilidad del catalizador propuesto y dada la importancia que tiene el papel de los sitios ácidos en el desempeño del catalizador se puso especial énfasis en este, empleando quimisorción de amoníaco y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD) para explicar los resultados obtenidos. Finalmente, se planteó un esquema de reacción y se propuso un sistema de ecuaciones cinéticas del tipo Eley-Rideal que fue resuelto numéricamente con el método Runge-Kutta, obteniendo un conjunto de valores para las constantes de adsorción y de velocidad de reacción de forma tal que los resultados experimentales obtenidos pueden ser representados con buena aproximación con el modelo propuesto.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron

- Preparar diversos catalizadores útiles en la dimerización de isobutileno y escoger el más selectivo dentro de estos, probando diversos soportes y sales promotoras.
- Estudiar el efecto de los parámetros de reacción sobre selectividad y actividad
- Observar la estabilidad catalítica
- Proponer un modelo cinético del tipo Eley-Rideal que describa el comportamiento de la reacción.
- Caracterizar los catalizadores empleados, en sus propiedades físicas y químicas y relacionar estos resultados con los obtenidos en la evaluación catalítica.

1 PANORAMA GENERAL

1.1 Alquilación Indirecta

Con el fin de enfrentar serias preocupaciones ambientales, la reformulación de gasolinas se ha encaminado hacia dar solución al problema de las emisiones de componentes evaporados, a mejorar el desempeño de los combustibles, revisando el papel que juegan los oxigenados e hidrocarburos ramificados saturados (alquilado), como componentes de la gasolina y hacia una reducción de la volatilidad de la gasolina, del contenido de aromáticos, olefinas ligeras y de los compuestos de azufre.

En este escenario, además de oxigenados como los ter-alquil éteres (MTBE, ETBE, TAME, etc), los hidrocarburos ramificados saturados representan la otra clase importante de compuestos para la reformulación de la gasolina; estos pueden fabricarse por alquilación y por dimerización de olefinas. El alquilado es particularmente adecuado por su alto número de octano, baja volatilidad, ausencia de azufre y compuestos aromáticos.[11]

El proceso de alquilación es un proceso bien establecido; sin embargo un gran número de preocupaciones ambientales han causado problemas crecientes para las plantas nuevas basadas en la presente tecnología: el ácido fluorhídrico debe ser eliminado de las instalaciones debido a su toxicidad extrema, mientras que el ácido sulfúrico es altamente corrosivo y produce grandes cantidades de desechos tóxicos cuyo tratamiento y disposición son difíciles.

Se han desarrollado procesos alternativos que emplean catalizadores sólidos ácidos, pero aún no han tenido aplicación comercial.

Con respecto a la dimerización/polimerización, es bien sabido que propileno y butenos pueden ser oligomerizados (polimerizados) para obtener un producto de alto octano y con un punto de ebullición dentro del rango aceptado para las mezclas de gasolinas.

El proceso llamado alquilación indirecta es un proceso que involucra la oligomerización secuencial de olefinas (polimerización) y pasos posteriores de hidrogenación. Las reacciones de polimerización son catalizadas por un catalizador moderadamente ácido. Un proceso de esta naturaleza ofrece a la planta de MTBE flexibilidad, en caso de que se desee reconfigurar esta planta para convertirla en un proceso de dimerización/polimerización, dado que en este último pueden emplearse la mayoría de las instalaciones ya existentes.[12]

Dado que de la hidrogenación de dímeros de isobuteno se obtiene isooctano (2,2,4-trimetil-pentano), el cual es el principal componente del alquilado y el compuesto empleado como referencia para medir las propiedades de octano de la gasolina (RON=100 y MON=100), este proceso puede ser utilizado como una propuesta para la reconfiguración de una planta de MTBE, de acuerdo a las necesidades del mercado, y a las nuevas restricciones ecológicas que podrían ser impuestas en algunos países.

1.1.1 Procesos existentes basados en dimerización de olefinas

La firma Snamprogetti [4] ha desarrollado un proceso en el que se efectúa la eterificación y dimerización del isobutileno simultánea en fase líquida empleando resinas sulfónicas macroporosas en presencia de metanol, obteniendo una alta selectividad hacia dímeros de isobutileno, pero una producción significativa de MTBE, lo cual no es lo más adecuado si se desea proponer una alternativa a la producción de MTBE.

El proceso CATPOLY de UOP [6], emplea ácido fosfórico sobre kieselguhr, y propone efectuar la reacción a 200°C, temperatura a la cual se presenta polimerización en grado tal, que la reacción se vuelve no selectiva y por lo tanto no adecuada, debido a que lo se requiere es obtener principalmente octenos ramificados y pocos o ningún compuesto de peso molecular alto.

Gevert [7] ha empleado la oligomerización de isobutileno como reacción modelo para probar su catalizador propuesto, fabricado con ácido fosfórico impregnado sobre sílica, encontrando una actividad alta, pero obteniendo una gran concentración de compuestos de 6 carbonos.

Bayer [5] propone un proceso que convierte el isobutileno a diisobutileno y triisobutileno, y que da como productos 58% de dímeros, 38% de trímeros y 4% de tetrámeros. En la Figura 1 se muestra el esquema simplificado del proceso.

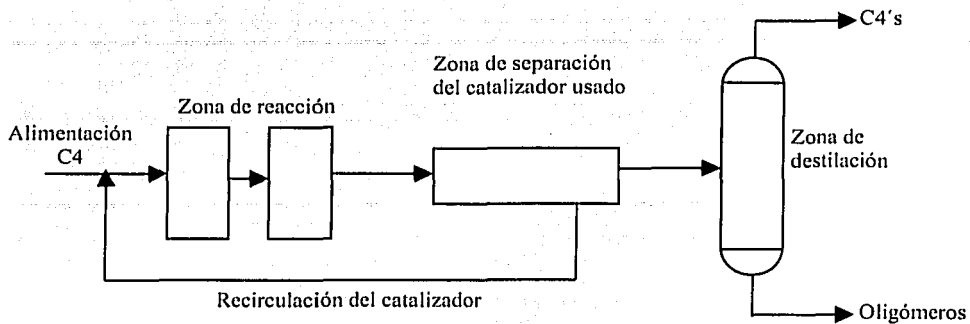


Figura 1 Proceso Bayer para oligomerización de isobutileno

El proceso MOGD (Mobil Olefins to Gasoline and Distillate) [13, 14], desarrollado por Mobil emplea como catalizador la zeolita ZSM-5; Figura 2.

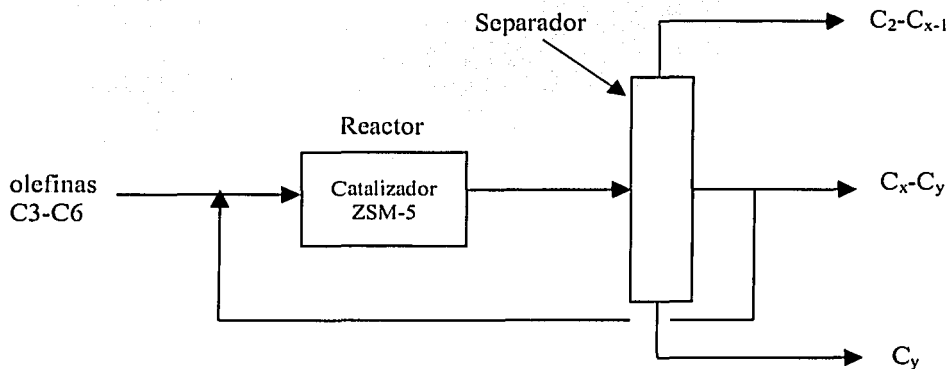


Figura 2 Proceso MOGD para oligomerización de isobutileno

Este proceso presenta el inconveniente de exigir altos costos de inversión, por lo que hasta 1999, solamente una planta se había construido con esta tecnología. [15]

1.2 Química de las reacciones isobutileno-isobutileno

Cuando el isobutileno se encuentra en presencia de un catalizador ácido, reaccionará consigo mismo para formar otras olefinas de acuerdo a los siguientes esquemas:

- a) **Oligomerización:** Ocurre cuando dos olefinas de igual peso molecular se unen para formar otra, de peso molecular que es la suma del de las olefinas iniciales, cuando al dímero se le añade otra olefina de las iniciales se genera un trímero, y así sucesivamente (Figura 3). En el caso del isobutileno se tienen oligómeros C₈, C₁₂, C₁₆, etc. En la Figura 4 se observa el ciclo que se tiene durante la dimerización.

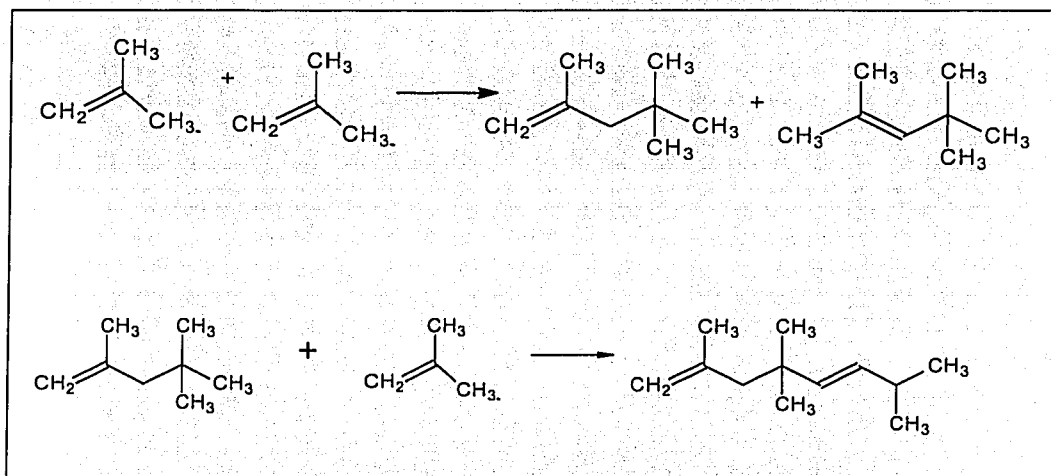


Figura 3 Reacción de oligomerización de isobutileno.

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

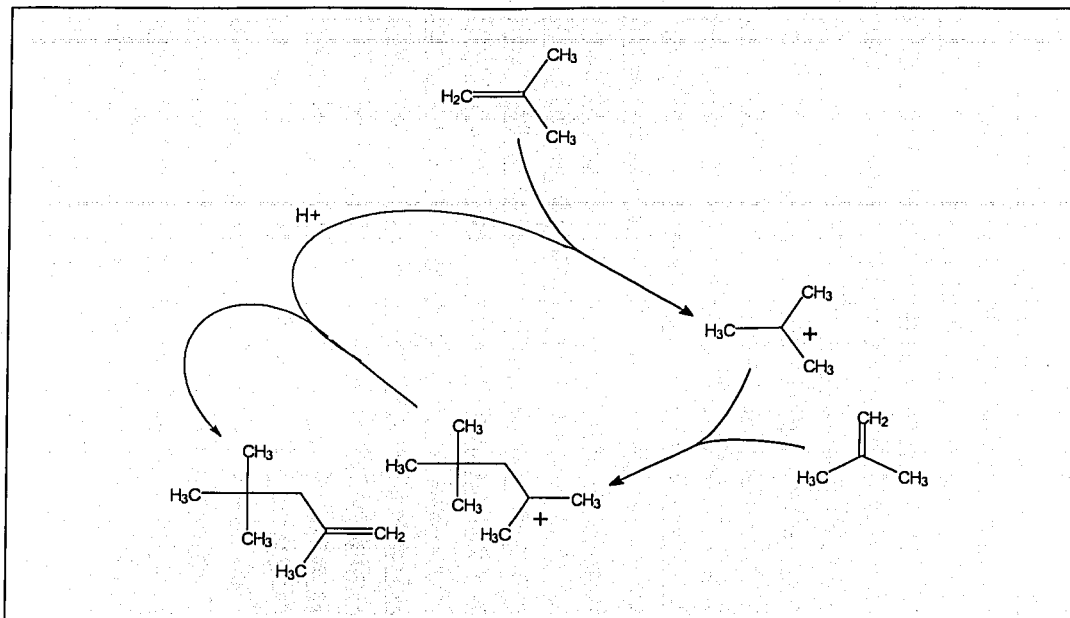


Figura 4 Ciclo de dimerización de isobutileno

- b) Desproporciónación: Esta es una reacción en que dos olefinas dan lugar a otras dos olefinas de diferente número de carbonos que las olefinas iniciales. Figura 5.

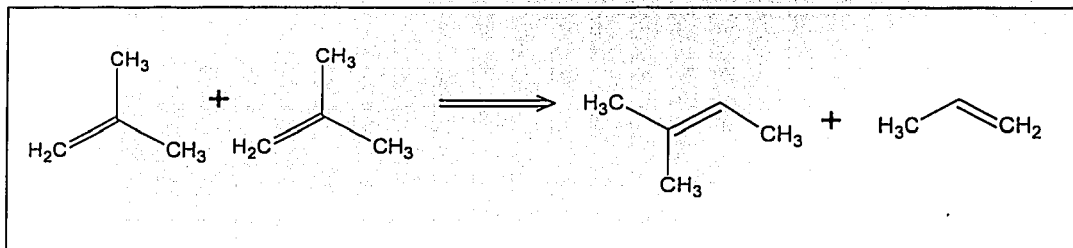


Figura 5 Reacción de desproporciónación del isobutileno.

c) **Desintegración:** Es el rompimiento de una molécula en moléculas más pequeñas, esto generalmente ocurre en moléculas de gran tamaño. Figura 6.

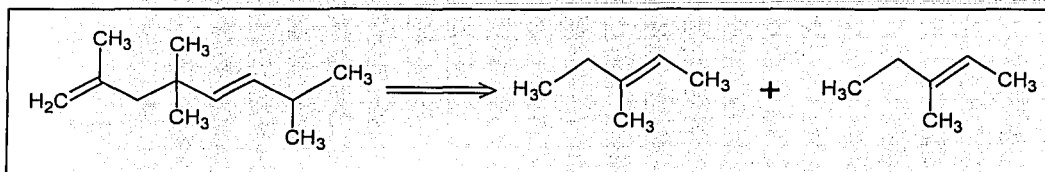


Figura 6 Reacción de desintegración de una olefina de alto peso molecular

1.3 Catalizadores

Como ya se mencionó en la sección anterior, se pueden presentar muchas reacciones, además de la dimerización, al colocar isobuteno en presencia de un catalizador ácido; por otro lado, también los metales de transición son capaces de catalizar las reacciones de dimerización de olefinas [16]; así, en diversos estudios de oligomerización de olefinas se han usado catalizadores sólidos modificados por algún método con un metal de transición [8-10].

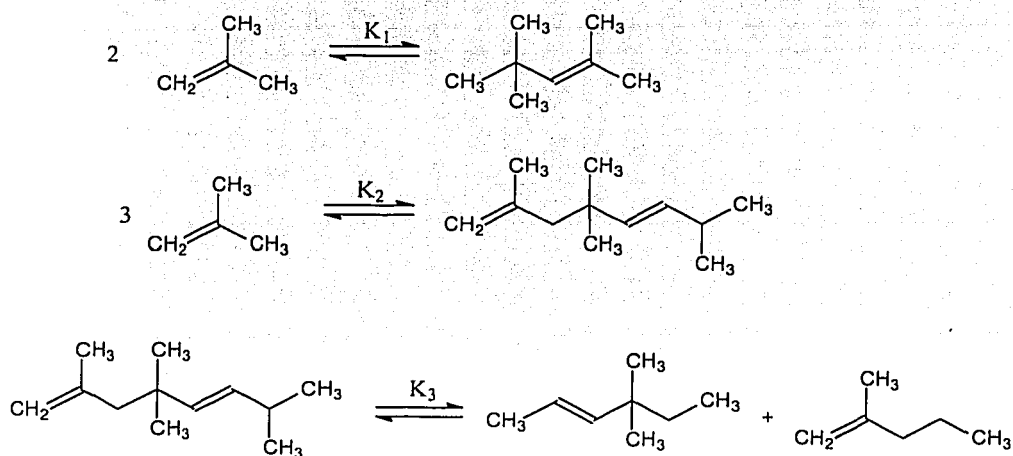
En este caso, en que puede ocurrir que las moléculas aumenten mucho de tamaño debido a la oligomerización, catalizadores como las zeolitas exhiben además de la acidez, otras propiedades útiles como son selectividad de forma y una excelente estabilidad a altas temperaturas, que otros catalizadores empleados comercialmente, como las resinas Amberlyst, no presentan; la selectividad de forma se refiere a que solamente moléculas con dimensiones menores a un cierto tamaño crítico pueden entrar y salir de los poros y tener

acceso a los sitios activos; por estas características importantes, el empleo de las zeolitas resulta especialmente atractivo en esta reacción.

Con el fin de hacer modificaciones a las propiedades ácidas de las zeolitas empleadas, se intercambiaron algunos de los protones que se encuentran fuera de la estructura de la zeolita por cationes de níquel, dado que este último es un metal de transición capaz de oligomerizar olefinas ligeras.

2. TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE DIMERIZACIÓN DE ISOBUTILENO

Las dos dificultades principales que encierra la determinación de parámetros termodinámicos en sistemas de reacción que involucran olefinas son: (a) el enorme número de isómeros involucrados, cada uno de los cuales posee diferentes propiedades termodinámicas y (b) la falta de información y datos termodinámicos de las olefinas y cada uno de sus isómeros. Por esto, Tabak, et al [17], han propuesto emplear una técnica aproximada, desarrollada por Alberty y Gehring [18], que calcula las propiedades termodinámicas del grupo de isómeros a partir de valores conocidos de compuestos hasta de seis carbonos, y extrapolando a compuestos con número de carbono mayor, con este método se ha mostrado que el valor aproximado es razonable si no se extrapola más allá de ciertos límites. Así para nuestro sistema, y debido al gran número de isómeros que es posible obtener, se tomaron las siguientes reacciones y compuestos probables para efectuar el estudio termodinámico:



Tomando los datos propuestos por Alberty [18], se efectuó el cálculo de la constante de equilibrio con respecto a la temperatura, obteniendo los resultados de la figura 7.

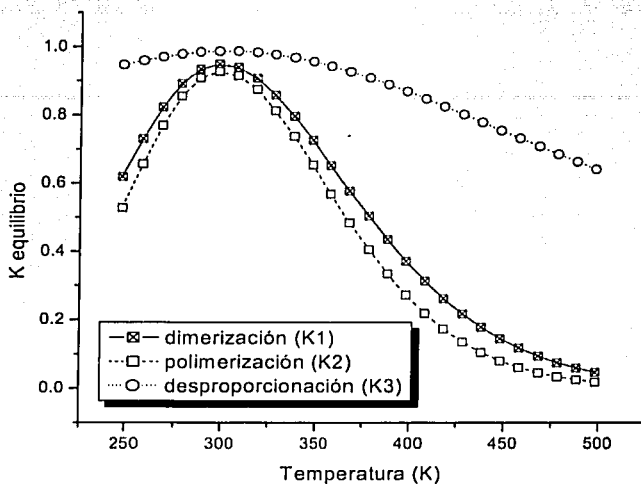


Figura 7. Constante de equilibrio en función de la temperatura de las reacciones planteadas.

En la figura 7 se observa que una alta temperatura de reacción es desfavorable para la selectividad hacia los dímeros, debido a que se favorece la reacción de desproporción, con base en esto se optó por efectuar la reacción del trabajo experimental a temperatura ambiente.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Metodología experimental

3.1.1 Reactivos

Se prepararon catalizadores a partir de tres soportes que fueron zeolita Y, zeolita beta y mordenita decationizadas marca Zeolyst, los cuales fueron empleados sin otra purificación y cuyas propiedades físicas y químicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los soportes empleados.

TIPO DE ZEOLITA	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)	NÚMERO TOTAL DE SITIOS ÁCIDOS (meq/g)
Zeolita Y	5.2	660	0.8166
Zeolita beta	150	650	0.3667
Mordenita	90	500	0.8178

Las estructuras de las tres zeolitas se muestran en el Anexo I.

Para efectuar la modificación de las zeolitas se emplearon tres sales: NiSO₄·6H₂O de Química Meyer con una pureza de 99.4%, NiCl₂·6H₂O y NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O marca Mallinckrodt grado reactivo analítico, cuya solubilidad en agua se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Solubilidad en agua a 20°C de las sales de níquel empleadas en la modificación de los soportes. [19]

p poco soluble

a muy soluble en medio ácido

SAL DE NÍQUEL	SOLUBILIDAD EN AGUA A 20°C (g/100 g de solvente)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	111.0
$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	p, a
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	40.1

3.1.2 Condiciones de operación

Se efectuaron reacciones variando los parámetros de operación en los rangos siguientes:

Concentración de níquel en el catalizador	0 - 16.5 % en peso
Tamaño de partícula de catalizador	0.105 – 2 mm
Espacio-velocidad	0.05 – 0.27 h ⁻¹
Flujo de isobuteno	5 – 11.3 ml/h
Presión	4 – 90 psig
Temperatura	23-184 °C

3.2 Preparación de catalizadores

3.2.1 Método de Preparación de catalizadores

La preparación de los catalizadores se efectuó por un proceso de intercambio iónico el cual se emplea cuando se quiere una alta dispersión del metal en el catalizador; en este proceso, una solución acuosa se pone en contacto con la zeolita, lo que lleva a la incorporación de cationes de la sal dentro de la zeolita, reemplazando algunos de los protones presentes inicialmente. El intercambio iónico es el más simple e importante de los métodos que existen para modificar zeolitas. Para hacer el intercambio de protones de la zeolita por el ión metálico se preparó una solución de la sal de níquel en la concentración que se muestra en la Tabla 3, la cual se agregó a la zeolita, se dejó agitando durante 72 horas a temperatura ambiente, posteriormente se filtró, se secó en estufa por 8 horas y se calcinó el sólido a 500°C por 5 horas; finalmente se mantuvieron en estufa de vacío durante 6 horas previamente a ser utilizados para retirarles el agua.

Tabla 3 Catalizadores preparados variando el soporte y la sal precursora.

-CO3 = carbonato de níquel

-Cl = cloruro de níquel

-SO4 = sulfato de níquel

CATALIZADOR	SOPORTE	PRECURSOR	CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN (g sal/g soporte)/l
ZY-Cl	Zeolita Y	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6.8
ZY-CO3	Zeolita Y	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.8
ZY-Cl-II	Zeolita Y	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.6
ZY-SO4	Zeolita Y	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
ZB-Cl	Zeolita beta	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.2
ZB-CO3	Zeolita beta	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.67
ZB-Cl-II	Zeolita beta	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.32
ZB-SO4	Zeolita beta	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.12
M-Cl	Mordenita	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2.03
M-CO3	Mordenita	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en ácido acético	1
M-Cl-II	Mordenita	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.6
M-CO3-II	Mordenita	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1
M-SO4	Mordenita	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2

3.2.2 Intercambio iónico y concentración de metal

Para observar el efecto de la concentración de níquel presente en el catalizador sobre la actividad y selectividad, se prepararon cuatro catalizadores, partiendo de diversas soluciones de carbonato de níquel en agua con las concentraciones mostradas en la tabla 4, se agregaron a la zeolita Y, se dejaron agitando durante 72 horas a temperatura ambiente, se filtraron, se secaron durante 12 horas a 110°C y se calcinaron por 5 horas a 500°C, obteniéndose los catalizadores mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Catalizadores preparados variando la carga de níquel depositada.
 ZY-CO3-3.2 = Zeolita Y modificada con carbonato de níquel,
 3.2% en peso de níquel

CATALIZADOR	CONCENTRACIÓN DE SAL PROMOTORA (g sal/l)	% NÍQUEL NOMINAL	% NÍQUEL POR EDSX (MEDIA)
ZYBLANCO	0	0	0
ZY-CO3-3.2	1.3	3.2	3.73
ZY-CO3-6.2	2.5	6.2	6.63
ZY-CO3-9	3.8	9	9.02
ZY-CO3-16.5	7.6	16.5	16.6

Las concentraciones nominales de níquel fueron corroboradas posteriormente por espectroscopía de difracción electrónica de rayos X (EDSX), cuyos resultados se presentan en el apéndice 1, en donde se puede observar que el porcentaje de níquel calculado (nominal) es prácticamente igual al valor promedio obtenido experimentalmente por EDSX, lo que nos dice que la técnica de preparación del catalizador es adecuada en cuanto a que todo el níquel presente en la solución se deposita sobre el soporte.

3.3 Caracterización de los catalizadores

Se efectuaron las siguientes pruebas de caracterización a los sólidos obtenidos:

Quimisorción de amoníaco para obtener el número total de sitios ácidos efectuado en un equipo Autosorb-1C de la compañía Quantachrome, calculado por el método de extrapolación.

Fisisorción de nitrógeno para obtener área superficial, distribución de tamaño de poro y medición de volumen de poro, empleando para el cálculo del área específica el método BET, asumiendo una geometría cilíndrica en los poros de los materiales analizados, para la distribución de diámetro de poros (histograma de distribución) el método DFT.

Difracción de rayos X, empleando un difractómetro Siemens D500 que cuenta con un ánodo de Cu K_{α} , con una potencia de 35 kV y 30 m; este equipo dispone de una base de datos para identificar el patrón de difracción del soporte y del óxido de níquel.

Termogravimetría y análisis térmico diferencial, en un equipo STAR System de Mettler Toledo, efectuado con el fin de descartar la presencia de carbón en el catalizador.

Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X de dispersión de electrones (EDSX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), efectuados los dos primeros en un equipo Jeol JSM5900LV y el último en un equipo Jeol 2010 respectivamente, efectuados con el fin de conocer la proporción de los diferentes elementos en el catalizador, obtener microfotografías de la superficie del catalizador, además de conocer las distintas estructuras formadas durante la modificación de la zeolita.

Desorción de amoníaco por temperatura programada (TPD), efectuada en el equipo de TPD desarrollado en el laboratorio 223 de la Facultad de Química, el cual posee un detector de conductividad térmica, una tarjeta para adquisición de datos y un programa de cómputo para el procesamiento de resultados.[20]

4 EVALUACIÓN CATALÍTICA Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

4.1 Descripción del equipo de reacción y sistema de análisis

4.1.1 Reacciones en fase líquida

Para la primera fase de la experimentación se empleó un reactor por lotes marca Parr de 300 ml de capacidad para efectuar las pruebas en fase líquida; este reactor cuenta con un agitador con sello magnético además de una mantilla de calentamiento, un controlador de temperatura y un manómetro. Durante esta primera parte se deseaba encontrar la combinación de soporte y sal promotora que permitiera obtener la mayor selectividad, probando tres diferentes soportes y tres sales promotoras distintas. Se empleó fase líquida debido a que el isobutileno tiene una presión de vapor muy baja, de tal forma que se tiene en estado líquido a 40 psig y a temperatura ambiente; por otro lado, si se obtenían resultados buenos en conversión y selectividad, se propondría un reactor CSTR para la dimerización de isobuteno, que conllevaría a una conversión elevada.

En este caso la identificación de reactivos y productos se efectuó con un cromatógrafo marca Varian modelo star 3400CX y se empleó una columna marca Supelco Petrocol DH de 100 m de longitud; el detector empleado fue de ionización de flama (FID) (Figura 8). Para esta serie de reacciones se enfrió el reactor a una temperatura de -5°C para cargar y mantener el isobutileno en fase líquida (empleando un baño de hielo seco) se alimentó isobutileno con un 99% de pureza marca Praxair hasta obtener un peso de 75 g y posteriormente se alimentó nitrógeno gaseoso con un 99% de pureza de la misma marca

hasta obtener la presión de 150 psig dentro del reactor, que previamente fue cargado con 2 g de catalizador. Seguidamente se calentó el reactor hasta la temperatura de reacción de 25°C; el momento en que se alcanzó esta temperatura fue tomado como tiempo cero, se obtuvieron muestras a intervalos de tiempo de aproximadamente 30 minutos e inyectados posteriormente en el cromatógrafo. Se colocó también una conexión hacia el cromatógrafo y una válvula de muestreo, lo que permitió también el análisis de la fase vapor que se tenía dentro del reactor. Previamente se inyectaron diferentes cantidades de isobutileno con una jeringa y se obtuvo una curva de calibración de respuesta para efectuar la cuantificación del reactivo (apéndice 2). La identificación de los dímeros de isobutileno se efectuó inyectando estándares marca Chem Service con un 99.5% de pureza, y la cuantificación de los productos: dímeros y trímeros se efectuó con el método de normalización de área por factores de respuesta, obteniendo de esta manera las fracciones masa de los reactivos y productos en la muestra analizada [21].

Las condiciones del análisis fueron:

Temperatura del detector 300°C

Temperatura del inyector 175°C

Horno: Temperatura inicial 60°C, mantenida por 2 minutos

rampa a 10°C/min hasta 140°C,

rampa a 4°C/min hasta 210°C,

mantener por 15min.

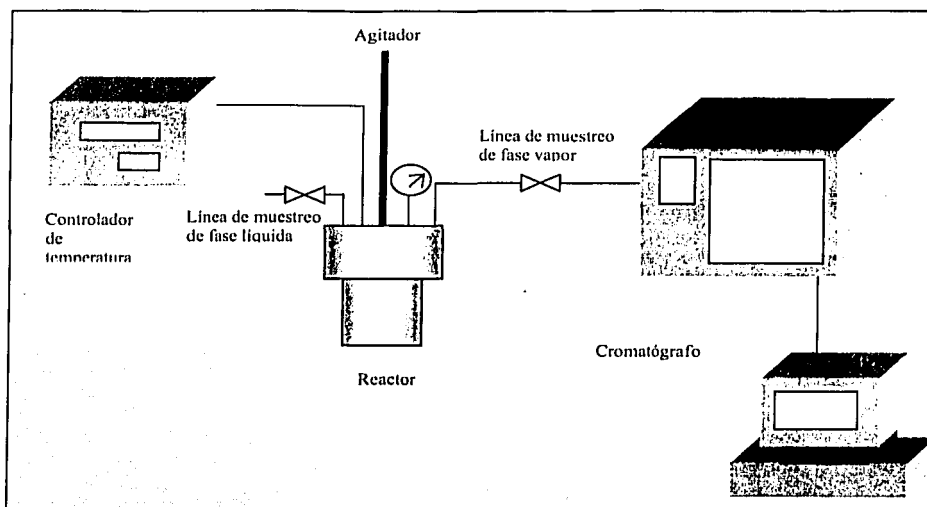


Figura 8 Equipo de reacción empleado en las reacciones en fase líquida

4.1.2 Reacciones en fase gas

Para el estudio del efecto de los diferentes parámetros de reacción sobre la selectividad y actividad de los catalizadores se efectuaron reacciones en fase gas, debido a que en ese caso se podían tener diferentes concentraciones de isobutileno, desde muy pequeñas hasta isobutileno puro, esta gama tan diversa de concentraciones de reactivo no se lograría en fase líquida a menos que se empleara un disolvente que no interviniera en la reacción, pero esta dificultad se elimina al efectuar la reacción en fase gas, alimentando una mezcla isobutileno-nitrógeno al reactor; por otro lado, en fase gas se disminuyen los efectos de transporte de masa, que fue especialmente deseable en nuestro caso dado que uno de los objetivos fue hacer un estudio cinético de esta reacción. Las reacciones en fase gas se efectuaron en un reactor continuo de lecho fijo marca In Situ Research Instruments (ISRI)

acoplado en línea con un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 6890 plus, empleando una columna HP-5 PH ME Siloxano de 30m y un detector de ionización de flama (FID) (Figura 9), este equipo cuenta con una estación de trabajo que permite el manejo y la programación de las inyecciones del cromatógrafo, la adquisición de datos y una vez introducida una curva de calibración (Apéndice 2), la cuantificación del reactivo. Para efectuar el análisis en línea de la corriente de salida del reactor, el cromatógrafo cuenta con una válvula automática que puede ser programada y permite hacer corridas de larga duración permitiendo el seguimiento a la evolución de reactivos y productos. El reactor fue alimentado con una mezcla de isobutileno-nitrógeno marca Praxair con una concentración de 2% en mol de isobutileno, esta concentración con el fin de efectuar pruebas a alta presión sin tener condensación de isobutileno; la dosificación de reactivos se llevó a cabo por medio de medidores de flujo másico con los que cuenta el sistema de reacción, lo que permite la operación automática del equipo.

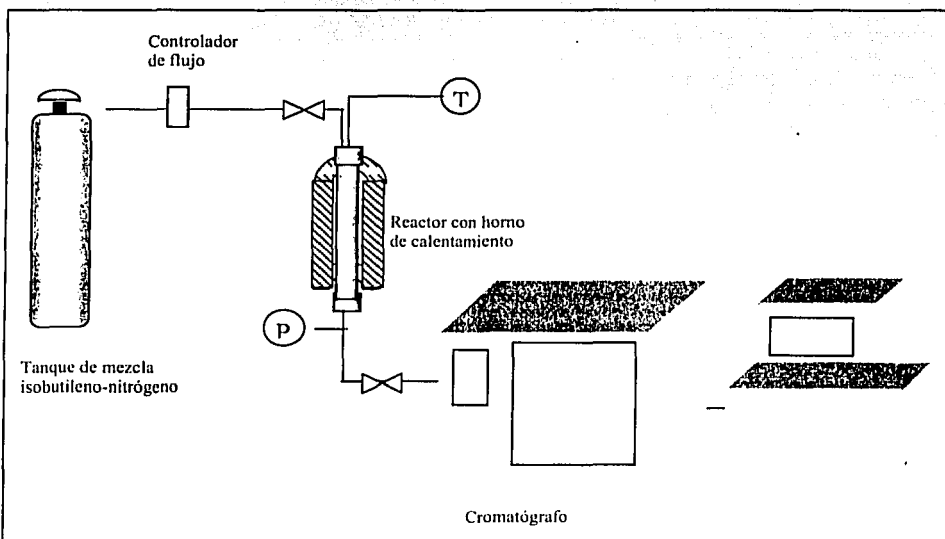


Figura 9 Equipo de reacción empleado en las reacciones en fase gas.

Las condiciones del análisis fueron:

Temperatura del detector 200 °C

Temperatura del inyector 120 °C

Razón de split 50:1

Temperatura del horno 70 °C

Tiempo de análisis 10 minutos.

La identificación de reactivos y productos se llevó a cabo inyectando en los cromatógrafos estándares de octenos ramificados conocidos y comparando después los tiempos de residencia obtenidos en los análisis efectuados durante el experimento con los obtenidos al analizar los estándares. La cuantificación se efectuó haciendo una curva de calibración para el isobutileno, dicha curva se presenta en el apéndice 2 y por la técnica de normalización de área por factores de respuesta. Los valores utilizados como factor de respuesta son los valores teóricos calculados a partir del número de átomos de carbono y de hidrógeno en la molécula, las masas atómicas de estos compuestos y un factor de 0.7487 cuando se considera al metano como referencia en la normalización. Para todos los compuestos desconocidos se emplea un factor de respuesta de 0.892 [21], obteniéndose de esta manera la fracción masa del componente en la corriente analizada; este método fue empleado debido al gran número de isómeros que pueden obtenerse de esta reacción, lo que dificulta su identificación y cuantificación.

4.2 Criterios de evaluación de los catalizadores

Para la evaluación de los catalizadores, se tomaron en cuenta dos parámetros : la conversión y la selectividad, calculadas de la siguiente forma:

$$\text{Conversión} = \frac{N_{0-i-C_4} - N_{i-C_4}}{N_{0-i-C_4}}$$

$$\text{Selectividad} = \frac{\text{moles. de } i-C_4 \text{ convertidas a dímeros}}{\text{moles. de } i-C_4 \text{ convertidas}}$$

En donde N_{0-i-C_4} son las moles iniciales de isobuteno en la corriente de salida del reactor.

N_{i-C_4} son las moles de isobuteno en cada tiempo medidas en la corriente de salida del reactor.

Para el cálculo de selectividad se tomó la suma de moles de dímeros obtenidas, es decir de 2,4,4-trimetil-1-penteno y 2,4,4-trimetil-2-penteno, dado que ambos serían igualmente hidrogenables en una etapa posterior del proceso, en donde se obtendría 2,4,4-trimetil-pentano.

4.3 Efecto de la sal promotora y el soporte sobre la selectividad y actividad

Como se mencionó anteriormente, se realizaron una serie de reacciones en fase líquida en el arreglo de la figura 8 para seleccionar el soporte y la sal promotora más

adecuados para esta reacción, tomando en cuenta la selectividad y actividad de los catalizadores.

Los resultados de actividad y selectividad obtenidos empleando los catalizadores preparados usando la zeolita Y como soporte se muestran en la tabla 5, asimismo, la actividad que mostró el soporte sin modificar.

Tabla 5. Resultados obtenidos con la zeolita Y modificada, empleando diferentes sales precursoras. Reacción en fase líquida a 25°C.

CATALIZADOR	CONVERSIÓN	SELECTIVIDAD
ZY-CI	0.17	0.87
ZY-CO3	0.23	0.84
ZY-CI-II	0.09	0.84
ZY-SO4	0.08	0.87
Zeolita Y	0.24	0.84

En la tabla 5 se observa que la zeolita Y modificada con carbonato de níquel (ZY-CO3), mostró la mayor actividad con respecto a los demás catalizadores preparados a partir de este mismo soporte.

La zeolita Y posee un sistema de poros tridimensional que consiste en supercajas grandes con diámetros de 1.2 nm que están conectadas por aperturas de 0.74 nm de diámetro. Este diámetro de poros permite el acceso de los reactivos para su oligomerización sin permitir un crecimiento de las moléculas y su salida fácilmente. Esto se refleja en alta actividad y selectividad, sin desactivación constante como en el caso de los otros soportes [22].

TESIS COM
FALLA DE ORIGEN

En la tabla 6 se muestran los resultados de actividad y selectividad de los catalizadores obtenidos empleando la zeolita beta como soporte, mostrándose también el valor de estos parámetros para el soporte sin modificar.

Tabla 6. Resultados obtenidos con la zeolita beta modificada, empleando diferentes sales precursoras. Reacción en fase líquida a 25°C.

CATALIZADOR	CONVERSIÓN	SELECTIVIDAD
ZB-Cl	0.4	0.77
ZB-CO3	0.33	0.93
ZB-Cl-II	0.136	0.92
ZB-SO4	0.17	0.91
Zeolita beta	0.01	0.81

En el caso de la zeolita beta, aquella modificada con sulfato de níquel (ZB-SO4) mostró una conversión superior a ZB-SO4 y a ZB-Cl-II pero experimentalmente se observó una gran inestabilidad y un decaimiento constante y rápido en la actividad, lo que llevó a descartarla para continuar la experimentación; este comportamiento de la zeolita beta puede deberse a que posee un sistema tridimensional de canales, dos canales rectos que se interceptan perpendicularmente (con sección transversal de 0.76 x 0.64 nm) y un canal sinusoidal (de 0.55 x 0.55 nm); este tamaño de canales son adecuados para permitir la entrada de reactivos y la oligomerización pero no permiten la salida de los productos pesados, que son los compuestos precursores de coque.

En la tabla 7, se presentan los valores que obtuvo la conversión y selectividad para los catalizadores preparados a partir de mordenita, así como para este soporte sin metal.

TESIS CON
FALLA DE CUBRIR

Tabla 7. Resultados obtenidos con la mordenita modificada, empleando diferentes sales precursoras. Reacción en fase líquida a 25°C

CATALIZADOR	CONVERSIÓN	SELECTIVIDAD
M-Cl	0.004	0.82
M-CO3	0.03	0.86
M-Cl-II	0.37	0.89
M-CO3-II	0.04	0.89
M-SO4	0.008	0.78
Mordenita	0.07	0.78

La mordenita, modificada con cloruro de níquel (M-Cl-II) presentó la mayor conversión entre este grupo de catalizadores, en este caso llamó la atención la baja conversión de las mordenitas, lo que puede explicarse debido al sistema de canales de este soporte que consiste en una red bidimensional de poros rectos formados por un anillo de doce unidades (sodalitas) ($6.5 \times 7 \text{ \AA}$) conectados por poros sinuosos formados por ocho unidades (de $2.6 \text{ \AA} \times 5.7 \text{ \AA}$), que son poros muy pequeños que no permiten el libre acceso de los reactivos a los sitios activos, lo que provoca una actividad muy pequeña [23].

Se observa que en el caso de la zeolita Y modificada se obtuvo una selectividad mayor al 80%, la zeolita beta modificada presentó una selectividad variable con la sal promotora empleada, desde 77% en el caso del cloruro de níquel, hasta mayor del 90% en el caso de las otras sales; en el caso de la mordenita, la modificación con sulfato presentó la menor de las selectividades, mientras que cloruro y carbonato promovieron una mayor selectividad.

4.4 Selección del catalizador idóneo

Una vez probados los catalizadores en fase líquida, y con los resultados obtenidos en la sección anterior, se seleccionaron ZY-CO3 y M-Cl-II para ser probados en fase gas en el reactor de lecho fijo, debido a que estos catalizadores exhibieron el mejor desempeño en fase líquida; esto de acuerdo a que el catalizador que presente más problemas de transferencia de masa en fase líquida, será el que presente más problemas en fase gas, y al revés, un catalizador que presente la menor cantidad de estos problemas en fase líquida, será el que presente menor resistencia en fase gas; el diseño del equipo de reacción ya se presentó en la sección 4.1.2; de estos experimentos se obtuvo el más idóneo para continuar las pruebas e investigar el efecto de los diferentes parámetros sobre la conversión y selectividad. Estos resultados se muestran en las Figuras 10 y 11.

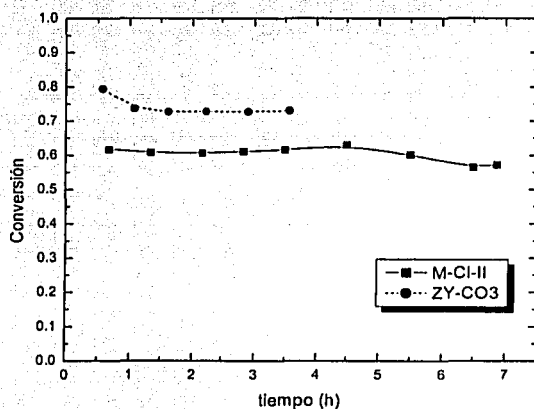


Figura 10 Conversión de los catalizadores M-Cl-II y ZY-CO3 en reacción en fase gas; $T=27^{\circ}\text{C}$, $P=15$ psig.

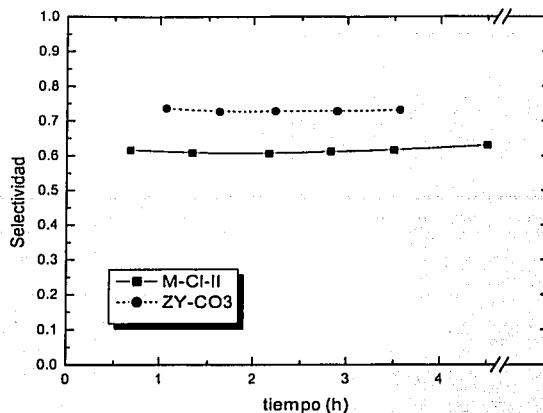


Figura 11 Selectividad de los catalizadores M-CI-II y ZY-CO3 en reacción en fase gas; T=27°C, P=15 psig.

Se observa en las figuras 10 y 11 que la zeolita Y modificada con carbonato de níquel (ZY-CO3) presentó mayor conversión y selectividad que la mordenita modificada con cloruro de níquel (M-CI-II), de aquí que se escogiera la zeolita Y modificada con carbonato de níquel como el catalizador más adecuado para continuar en el estudio del efecto de la concentración de níquel y de los parámetros de reacción.

4.4.1 Estructura de los soportes y efecto sobre la actividad y selectividad

A los catalizadores empleados se les midió área específica, volumen total de poro y se obtuvo su diámetro de poro promedio (Tabla 8); estos últimos valores fueron obtenidos con el método DFT.

Tabla 8 Caracterización de catalizadores preparados, resultado de pruebas de adsorción/desorción de N₂ a 77K.

CATALIZADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m ² /g)	VOLUMEN TOTAL DE PORO (cc/g)	DIÁMETRO DE PORO PROMEDIO (Å)
Zeolita Y	660	0.2	36
ZY-CO3	556.4	0.2	36
ZY-CI-II	519.1	0.2	36
ZY-SO4	404.4	0.18	36
Zeolita beta	650	0.2	87
ZB-CO3	468.9	0.2	88
ZB-SO4	437.5	0.18	90
Mordenita	500	0.2	36
M-CI	197	0.1	36
M-CO3	225.5	0.2	45
M-CI-II	382.3	0.2	36
M-CO3-II	394.7	0.2	36
M-SO4	394.1	0.2	36

En la Tabla 8 se observa que la mordenita presentó un descenso en el área específica durante la impregnación y que se asocia con su baja conversión. La zeolita beta presentó un mayor diámetro promedio de poro; estos poros mayores que los que presentaron los otros soportes permiten el crecimiento de las moléculas, favoreciendo la aparición de compuestos pesados, que son los compuestos precursores de coque, lo que explica la desactivación constante de la zeolita beta.

En la Tabla 8 se observa una disminución en el área específica que puede ser causada por la calcinación que provoca un colapso en la estructura de la zeolita beta presentada en todas la modificaciones, en ZY-CO3, ZY-CI-II, M-CO3-II y M-SO4.

En la Figura 12 se muestra la distribución de tamaño de poro para la mordenita y la mordenita modificada con cloruro de níquel, presentando para cada diámetro de poro que existe en el material, el volumen de poro que se tiene; aquí se observa una disminución en el volumen de poro con el depósito de níquel principalmente en los microporos, que son poros que van de 5 a 25 Å, lo que indica que este depósito ocurre justamente en estos poros.

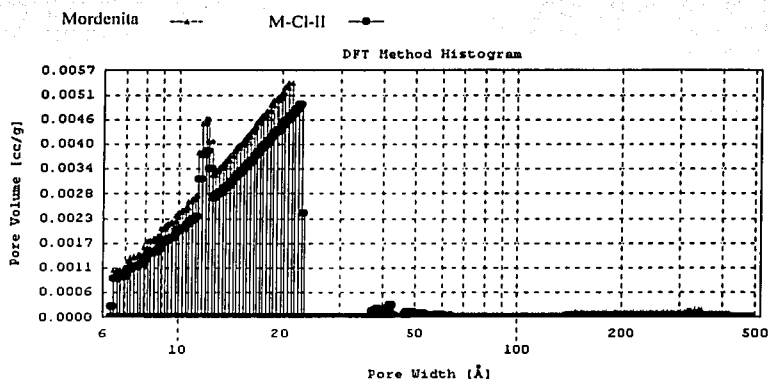


Figura 12 Distribución de tamaño de poro de la mordenita y la mordenita modificada con cloruro de níquel.

En la Figura 13 se muestra la distribución de tamaño de poro de la zeolita Y sin modificar y la modificada con carbonato de níquel, mostrando nuevamente el diámetro de poro y el correspondiente volumen de poro existente en el material, en donde se puede observar que los poros entre 6 y 20 Å disminuyeron de tamaño un 18% debido al depósito del níquel, pero el volumen correspondiente a los poros mayores aumentó, lo que puede

deberse nuevamente a un colapso en la estructura de la zeolita Y debida a la calcinación que aumenta de tamaño los poros entre 150 y 500 Å.

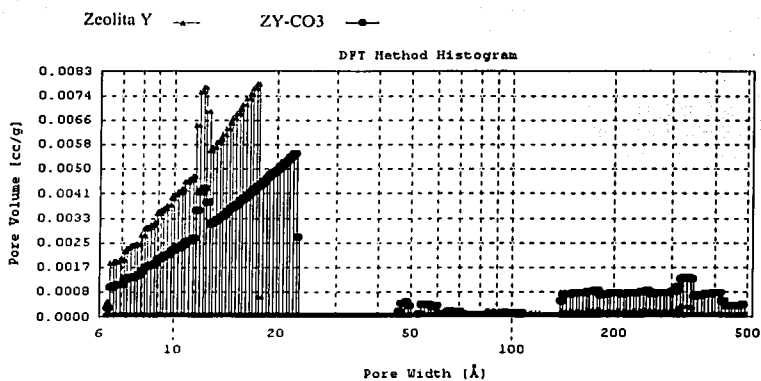


Figura 13 Distribución de tamaño de poro de la zeolita Y sin modificar y la modificada con carbonato de níquel.

4.4.2 Efecto del intercambio iónico sobre la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Al efectuar análisis elemental (EDSX) de algunos de los catalizadores preparados, se obtuvieron las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que se muestran en la Tabla 9.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 9 Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por EDSX para los soportes y algunos de los catalizadores preparados.

CATALIZADOR	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Zeolita beta	150
ZB-CO3	162.97
Mordenita	90
M-CO3-II	99.33
Zeolita Y	5.2
ZY-CO3-3.2	5.88
ZY-CO3-6.2	5.94
ZY-CO3-16.5	5.96

Se observó que con el depósito de níquel en las zeolitas aumentó la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, evidenciando una dealuminación provocada por el intercambio iónico.

4.5 Efecto del contenido de níquel en el catalizador

Se estudió el efecto de una diferente concentración de níquel depositada sobre la zeolita Y en la selectividad y actividad del catalizador, con el fin de obtener el más idóneo para la reacción. Esto se llevó a cabo cambiando la concentración de la solución de carbonato de níquel usado para impregnar el catalizador, como se indicó en la Tabla 4 de la página 18, obteniéndose los resultados que se muestran en las Figuras 14 y 15.

La concentración de níquel en cada uno de los catalizadores fue determinada posteriormente por espectroscopía de dispersión electrónica de rayos X (EDSX); los resultados obtenidos por esta técnica se ilustran en el apéndice 1.

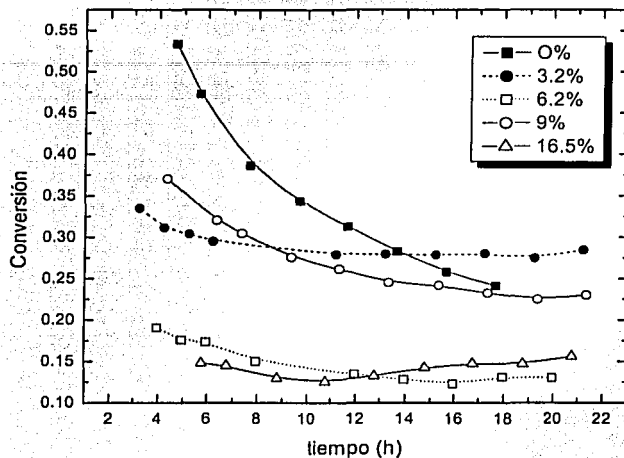


Figura 14 Conversión obtenida usando zeolita Y modificada con carbonato de níquel (ZY-CO₃) variando la carga de níquel; T=25°C, P=5 psig, WHSV=0.09 l/h.

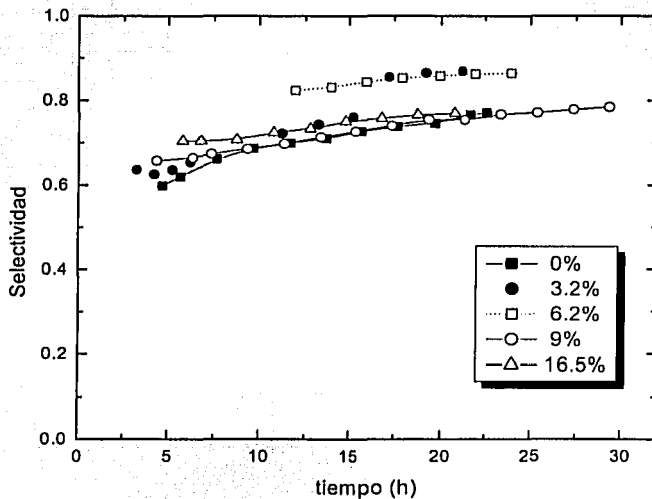


Figura 15 Selectividad de la zeolita Y modificada con carbonato de níquel (ZY-CO₃) variando la carga de níquel; T=25°C, P=5 psig, WHSV=0.09 l/h.

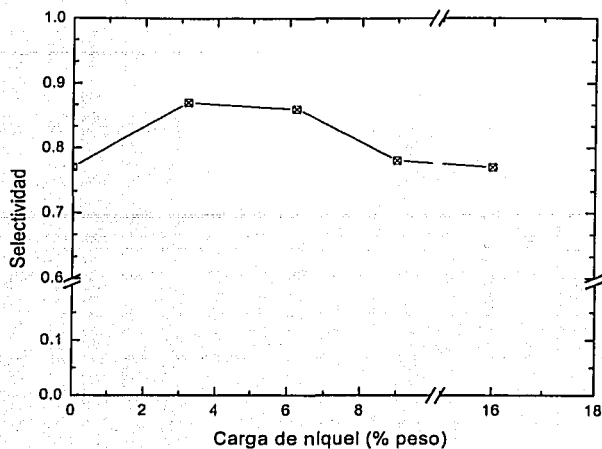


Figura 16 Selectividad como función de la carga de níquel en la zeolita Y modificada con carbonato de níquel (ZY-CO₃) a 20 horas de reacción.

Como se observa en la Figura 16, una carga de níquel de 3.2% y de 6.2% presentan una selectividad al final de la reacción muy semejante, siendo más estable aquella obtenida con 6.2% de níquel. En la figura 16 se observa que existe un porcentaje idóneo de níquel, y que este se encuentra entre 3 y 6% en peso.

Se efectuó una medición de tamaño de poro y área superficial a los catalizadores a los cuales se les varió la carga de níquel, obteniéndose los resultados de la Figura 17, en donde se observa su comparación.

TESIS CON
FALLA DE CARGEN

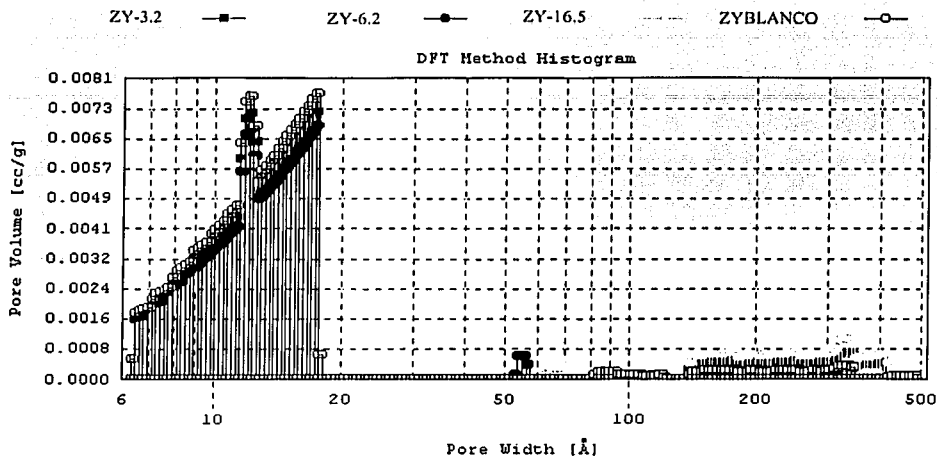


Figura 17 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores preparados con diferente carga de níquel.

Se puede apreciar en la Figura 17 que al aumentar la cantidad de níquel depositada sobre el soporte, la cantidad de microporos disminuye, aumentando la proporción de mesoporos, de donde se puede concluir que el depósito se efectúa en los microporos del soporte preferencialmente, o bien que existe migración del metal hacia estos poros, ya que el radio del níquel es menor a 0.85 Å.

4.6 Acidez de los sólidos y efectos sobre la actividad

A los catalizadores preparados se les efectuó una medición de acidez total, obteniéndose los resultados de la Tabla 10; donde se observa que al agregar níquel al soporte, aumenta el número de sitios ácidos por metro cuadrado; por otro lado, al comparar estos resultados con los de las tablas 5, 6 y 7 (páginas 27-29), se encuentra que al presentar el catalizador una acidez de alrededor de 1 meq/m², se tiene una conversión cercana al

40%, mientras que al tener valores de acidez más altos o más bajos por metro cuadrado, la conversión disminuye drásticamente hasta casi cero. Esto sugiere que existe una distribución de sitios ácidos por metro cuadrado óptima para la oligomerización del isobuteno (Figura 18). Los resultados obtenidos se encuentran de acuerdo con lo reportado en la literatura para sistemas parecidos [24].

Tabla 10 Acidez de los sólidos obtenidos al variar la sal de níquel y el soporte.

CATALIZADOR	SAL PROMOTORA	ACIDEZ TOTAL (meq/g)	SITIOS ÁCIDOS/m ² (meq/ m ²) x 10 ³
zeolita Y		0.82	1.24
ZY-Cl	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.95	
ZY-CO ₃	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	0.83	1.49
ZY-Cl-II	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.92	1.77
ZY-SO ₄	NiSO ₄ ·6H ₂ O	1.1	2.72
zeolita beta		0.37	0.56
ZB-Cl	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.48	
ZB-CO ₃	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	0.46	0.98
ZB-Cl-II	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.33	
ZB-SO ₄	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.34	0.78
mordenita		0.82	1.6
M-Cl	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.95	4.82
M-CO ₃	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O en ácido acético	0.84	3.73
M-Cl-II	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.85	2.2
M-CO ₃	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O	1.3	3.3
M-SO ₄	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.8	3.3

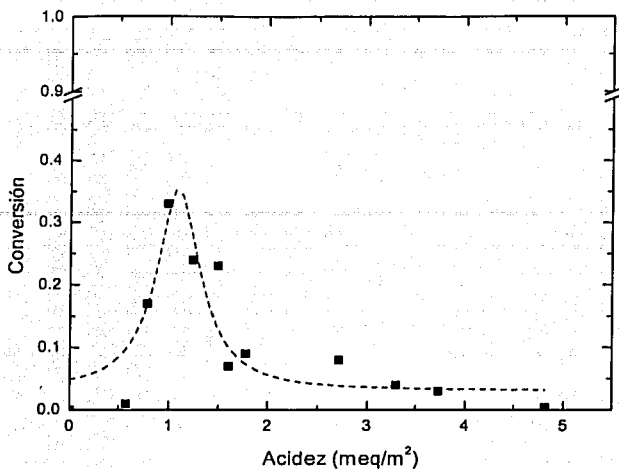
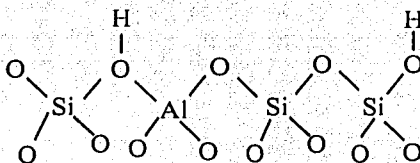


Figura 18 Conversión como función de la distribución del número de miliequivalentes por metro cuadrado en el catalizador.

La forma ácida de la zeolita se representa como sigue, aunque es importante reconocer que el protón es móvil dentro de la estructura:



Debido a que la distribución de aluminio no es uniforme, se tiene una distribución amplia de fuerzas ácidas en la zeolita y no un valor puntual, una manera de medir estas no uniformidades en la fuerza ácida es empleando Desorción a Temperatura Programada de bases adsorbidas; las bases adsorbidas en los sitios ácidos más fuertes requieren las temperaturas más altas para desorberse [25]; sin embargo, una determinada fuerza ácida es

requerida en la dimerización de olefinas, ya que si la fuerza es pequeña, el sitio no retendrá a la olefina suficientemente para que esta reaccione y si se adsorbe demasiado fuerte, no se desorberán los productos dando lugar así a reacciones de oligomerización o de desintegración. Con la finalidad de conocer la fuerza de los sitios involucrados en la reacción de dimerización de isobutileno, se efectuaron Desorciones a Temperatura Programada (TPD) de amoniaco de algunos de los catalizadores preparados, (Apéndice 1) en donde se observa la mayor desorción hasta antes de los 200°C, que pertenece a sitios de acidez débil y muy poca desorción a temperaturas mayores de 200°C en adelante, que pertenecen a sitios de acidez media.

Además, con el fin de interpretar el papel de los sitios ácidos de Brønsted del catalizador, se tomó un lote de catalizador con 9% en peso de níquel (ZY-9) y se efectuó un dopado de sitios Brønsted, este proceso consistió en poner en contacto 1 g de catalizador con una solución de 0.12 g de NaOH en 100 ml de etanol a 55 °C, se colocó en ultrasonido por espacio de 1 hora, se filtró y secó a 110°C por 2 h; posteriormente se probó este catalizador en reacción a las mismas condiciones, en donde se observó ausencia de conversión; posteriormente se aumentó la temperatura a 100°C obteniéndose una conversión de 12% como lo muestra la figura 19; se efectuó desorción a temperatura programada (TPD) de amoniaco a este catalizador, obteniéndose los resultados de la figura 20 en donde se efectúa una comparación del catalizador dopado y sin dopar.

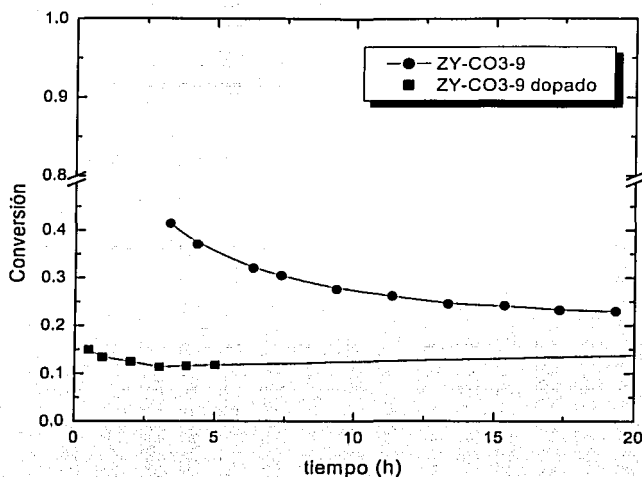


Figura 19 Conversión obtenida en reacción a 100°C con el catalizador ZY-CO3-9 dopado y con el catalizador ZY-CO3-9 sin dopar a 25°C.

El catalizador ZYBLANCO fue dopado de la manera como se procedió con el ZY-9, e igualmente se efectuó TPD de amoníaco, obteniendo los resultados de la figura 21, en donde se muestra la comparación entre este catalizador una vez dopado (ZYBLANCO dopado) y el que posee níquel también dopado (ZY-CO3-9 dopado).

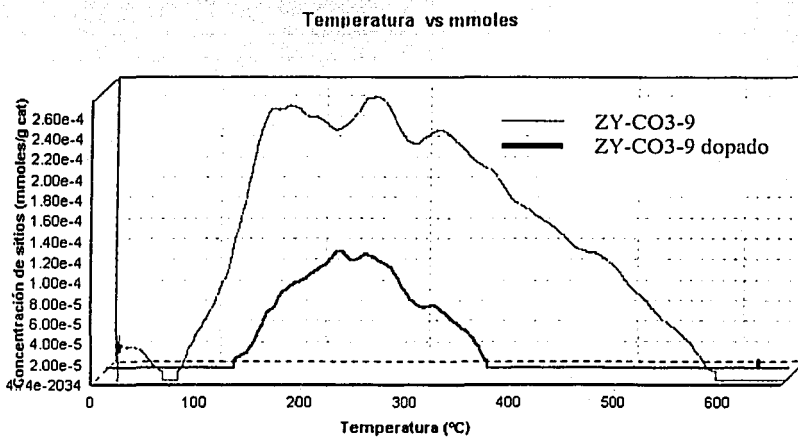


Figura 20 Análisis de TPD de amoníaco del catalizador con 9% de níquel (ZY-CO3-9) dopado y sin dopar

Durante el dopado del catalizador con NaOH, los sitios Brönsted desaparecen, dejando solamente sitios Lewis (Figura 20) dejando evidencia de que en el catalizador con níquel existen sitios Lewis.

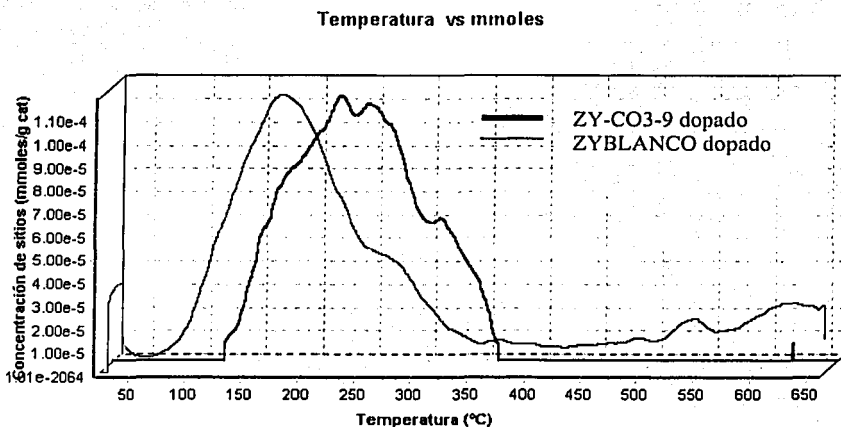


Figura 21 Análisis de TPD de amoníaco del catalizador con 9% de níquel dopado (ZY-CO3-9 dopado) y el blanco dopado (ZYBLANCO dopado)

La comparación de los TPD de los catalizadores ZYBLANCO dopado y ZY-CO3-9 dopado (Figura 21) muestra la diferencia en fuerza de los sitios Lewis presentes, siendo más fuertes los pertenecientes al catalizador con níquel ya que el amoníaco se desorbe a temperatura más alta en este caso que en el del catalizador sin níquel.

Se efectuó Desorción a Temperatura Programada (TPD) de isobutileno al catalizador ZY-6.2; durante esta prueba se obtuvieron los resultados de la Figura 22, en donde se comparan dichos resultados con los obtenidos en un TPD de isobutileno efectuado al catalizador ZYBLANCO dopado.

En la Figura 22 se puede observar que existe un cambio de pendiente durante la desorción de isobuteno en 260°C, que es una indicación de la existencia de sitios útiles para la adsorción del reactivo que no están presentes en el catalizador blanco dopado, y que coinciden con la diferencia entre el catalizador dopado que posee níquel ZY-9 dopado y el ZYBLANCO dopado. Este comportamiento reafirma el papel que juega el níquel en el sistema de reacción (Figura 14). Los picos de desorción a temperaturas más altas de 500°C que se observan en los termogramas se deben a deshidroxilación que sufre la zeolita al ser sometida a estas temperaturas [26-29].

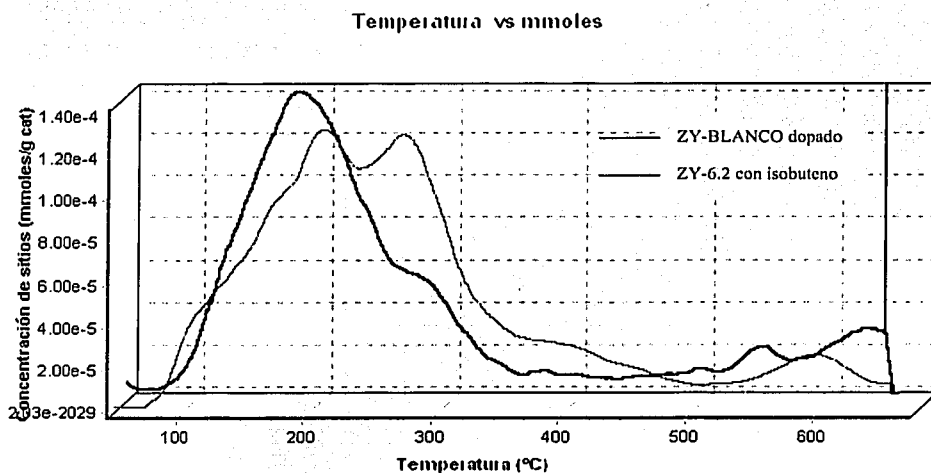


Figura 22 Termogramas obtenidos durante TPD de isobutileno con el catalizador ZY-CO3-6.2 y ZY-BLANCO dopado.

La medición de número total de sitios ácidos de los catalizadores a los cuales se les varió la concentración de níquel proporcionó la información de la tabla 11, en donde se observa un aumento en sitios ácidos por metro cuadrado en los materiales, debido a sitios ácidos tipo Lewis pertenecientes al níquel.

CATALIZADOR	ACIDEZ TOTAL (meq/g)	SITIOS ÁCIDOS/m ² (meq/ m ²) x 10 ³
ZYBLANCO	0.73	1.5
ZY-CO3-3.2	1.19	2.6
ZY-CO3-6.2	0.8	1.73
ZY-CO3-9	0.914	2
ZY-CO3-16.5	1.05	2.3

Tabla 11 Resultados obtenidos al medir acidez total a los catalizadores en que se varió la carga de níquel.

4.7 Efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores sobre actividad y selectividad

Con el fin de observar el efecto de una disminución en el área metálica en la actividad y selectividad, el catalizador ZY-CO3-3.2 se calcinó nuevamente a 650 °C y se efectuó una reacción con este catalizador, igualmente otra porción de catalizador ZY-CO3-3.2 se calcinó a 850 °C y se probó en reacción, obteniéndose los resultados de las figuras 23 y 24. Al efectuar una medición de acidez total de estos catalizadores se obtuvieron los resultados de la tabla 12.

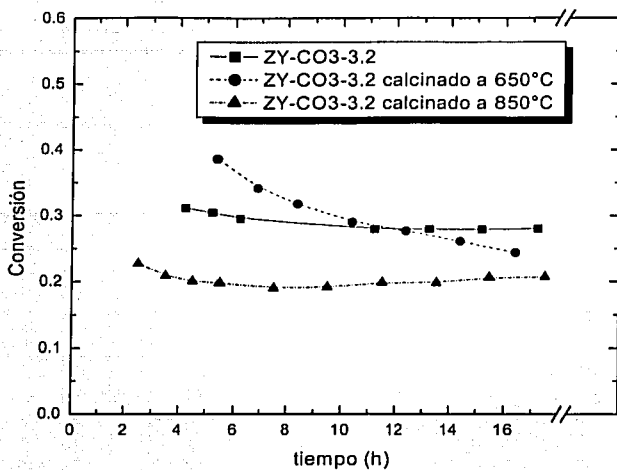


Figura 23 Conversión obtenida al calcinar el catalizador preparado con 9% de níquel a diferentes temperaturas. $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=4$ psig, $\text{WHSV}=0.091/\text{h}$.

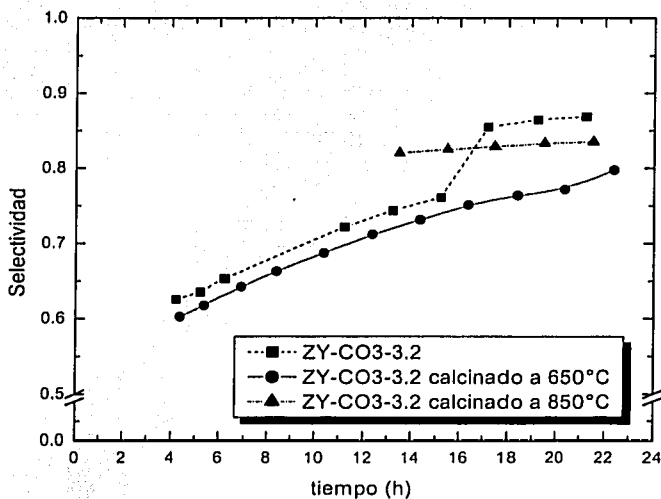


Figura 24 Selectividad obtenida al calcinar el catalizador a diferentes temperaturas. $T=25^{\circ}\text{C}$, $P=4$ psig, $\text{WHSV}=0.091/\text{h}$.

CATALIZADOR	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN	ACIDEZ TOTAL (meq/g)
ZY-3.2	500	1.19
ZY-CO3-3.2-C650	650	0.802
ZY-CO3-3.2-C850	850	0.67

Tabla 12 Resultados obtenidos al medir acidez total a los catalizadores calcinados a diferente temperatura.

En las figuras 23 y 24, se observa que al cabo de 16 horas de reacción, el catalizador calcinado a 500°C mostró mayor conversión que los calcinados a mayor temperatura; se observa también que el calcinado a 650°C, presentó una desactivación constante. Este comportamiento se debe al descenso en número de sitios ácidos que mostró la zeolita al ser calcinada a temperaturas más altas de 500°C.

4.8 Efecto de la temperatura de reacción sobre actividad y selectividad

Debido a que la oligomerización de isobutileno presenta una gran dependencia de la temperatura como ya se mostró en la sección 2 en donde se habló de la termodinámica de la reacción, se estudió el efecto de esta variable sobre la actividad y selectividad, empleando para estas pruebas un catalizador con 9% en níquel. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 25 y 26.

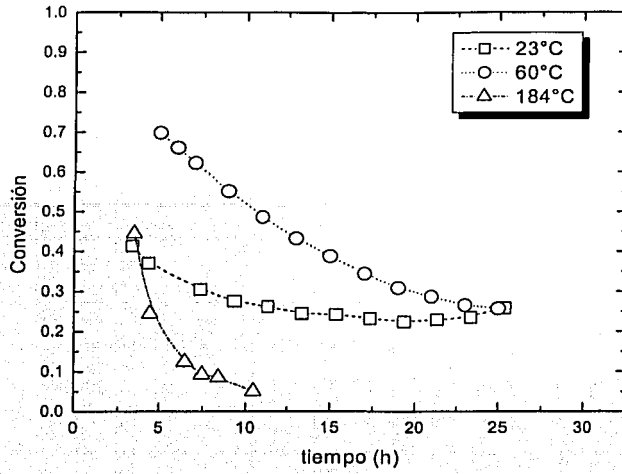


Figura 25 Conversión del catalizador ZY-CO3-9 a diferentes temperaturas. P=15 psig, WHSV=0.09 l/h, flujo isobuteno=0.16 ml/min

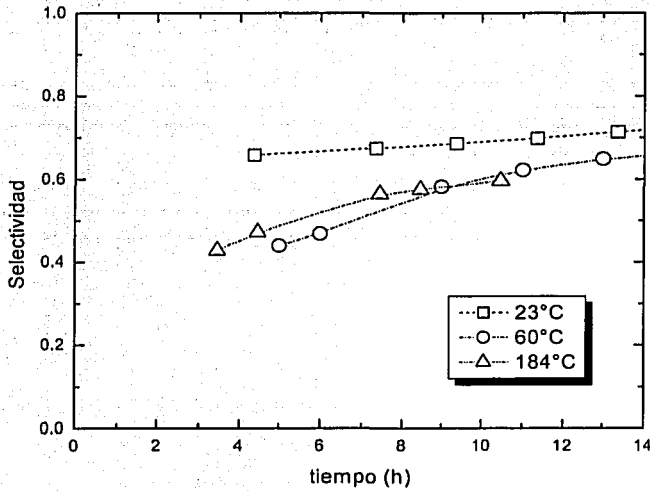


Figura 26 Actividad del catalizador ZY-CO3-9 a diferentes temperaturas. P=15 psig, WHSV=0.09 l/h, flujo isobuteno=9.6 ml/h

En la figura 25 se observa que la conversión inicial a temperaturas más altas que la ambiente es alta, pero conforme transcurre el tiempo, esta decae a menos de la mitad de la conversión inicial. El catalizador presenta una mayor estabilidad a 23°C que a temperaturas más altas, provocando que a 25 horas de reacción, la conversión a 23°C sea la misma que a 60°C. En cuanto a la selectividad (Figura-26), se observa que los resultados experimentales se encuentran de acuerdo con los cálculos termodinámicos presentados en el capítulo 2, donde se esperaba que un aumento en la temperatura de reacción favoreciera la reacción de desproporción preferentemente y no la de dimerización, disminuyendo con esto la selectividad.

4.9 Efecto de la presión

Durante la reacción de dimerización en fase gas, dos moles de isobuteno producen una de dímero, por lo tanto, un aumento en la presión desplaza el equilibrio hacia los productos aumentando la conversión; pero al mismo tiempo, una presión más elevada promueve la condensación del isobutileno en el interior del catalizador, lo que repercute en la selectividad y en el tiempo de estabilización del sistema, por lo que es necesario encontrar una presión de operación adecuada. Para esto se efectuaron experimentos a diferentes presiones dentro del reactor obteniéndose los resultados mostrados en las figuras 27 y 28.

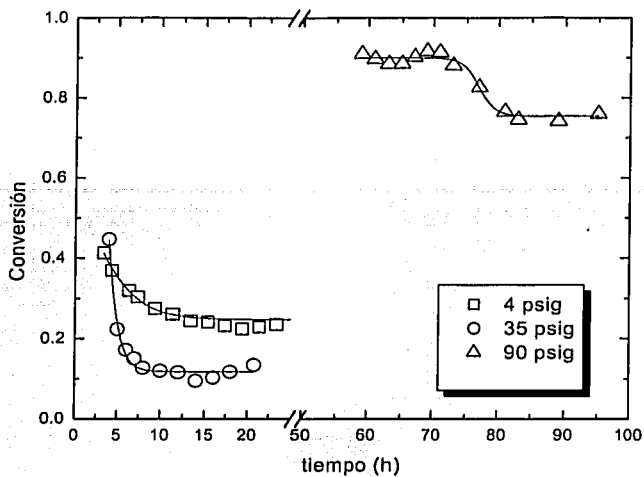


Figura 27 Conversión del catalizador ZY-CO3 a diferentes presiones de operación, T=25 psig, WHSV=0.09 1/h, flujo de isobuteno=9.6 ml/h

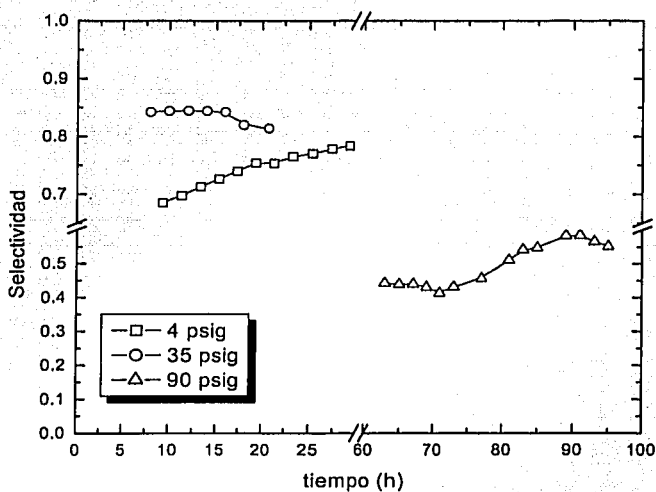


Figura 28 Selectividad del catalizador ZY-CO3 a diferentes presiones de operación, T=25 psig, WHSV=0.09 1/h, flujo de isobuteno=9.6 ml/h

En la figura 27 se observa que un aumento en la presión de 4 a 35 psig disminuye drásticamente la conversión hasta 5 veces; esto puede deberse a que a 35 psig, el isobutileno comienza a condensarse dentro del catalizador lo que dificulta el acceso del reactivo hacia los sitios activos del catalizador y la migración de productos hacia fuera de este, es decir, en este caso la difusión se vuelve controlante; a 90 psig la conversión aumentó, resultado que pudo ser obtenido por la aparición de compuestos pesados provocada por la misma condensación, y que se refleja en una selectividad muy baja.

4.10 Efecto del tamaño de partícula en la actividad, selectividad y difusión (cálculo del número de Weisz)

Para valorar el papel de las limitaciones de transporte sobre la actividad y selectividad observadas del catalizador ZY-CO₃, se realizaron experimentos con catalizadores de diferentes tamaños fabricando pastillas, moliéndolas y tamizándolas al tamaño deseado; obteniendo así el cambio en selectividad y actividad conforme cambia el tamaño de partícula; lo cual se muestra en las figuras 29 y 30. Se observa que se obtuvo un 100% de selectividad en la corrida con tamaño de partícula menor a 0.105 mm, en el apéndice 2 se muestra el balance de masa para dicha corrida.

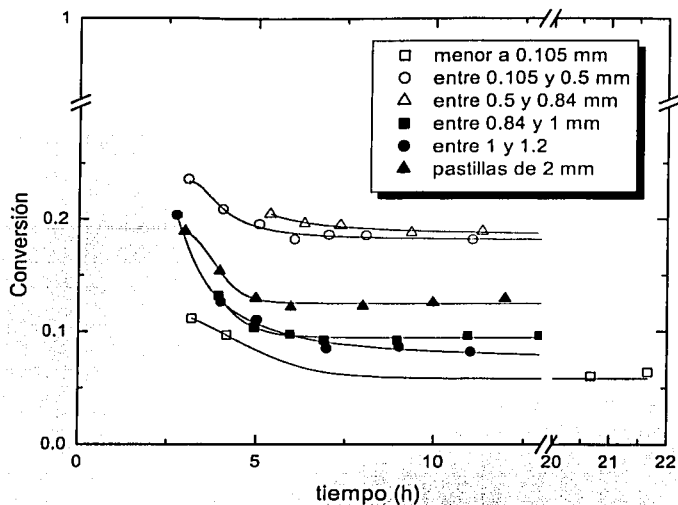


Figura 30 Conversión obtenida empleando el catalizador ZY-CO₃ al variar el tamaño de partícula; T=25°C, P=4 psig, WHSV=0.09 l/h, flujo de isobuteno = 11.4 ml/h

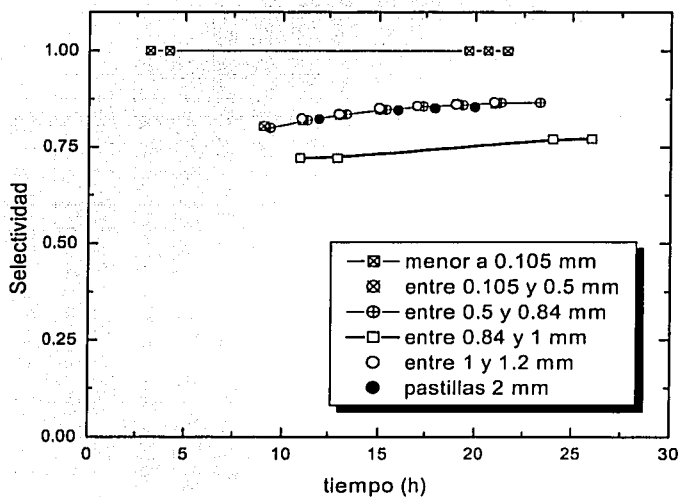


Figura 31 Selectividad del catalizador ZY-CO₃, variando el tamaño de partícula; T=25°C, P=4 psig, WHSV=0.09 l/h, flujo de isobuteno = 11.4 ml/h

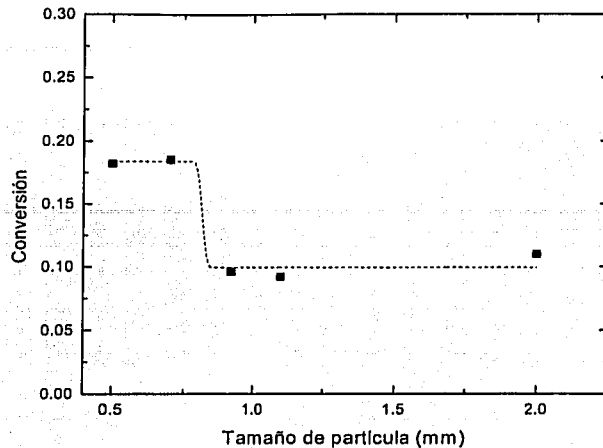


Figura 32 Conversión del catalizador ZY-CO3 como función del tamaño de partícula; P=4 psig, T=25°C, WHSV=0.09 1/h, flujo de isobuteno = 11.4 ml/h

En la figura 32 se observa que existe una región antes de 0.84 mm en la cual los fenómenos de transferencia de masa son no controlantes, mientras que los efectos cinéticos lo son. Para corroborar esto, se efectuó un análisis de la difusión intrapartícula; que consiste en emplear el criterio de Weisz [30], que es una modificación al cálculo del número de Damkholer, y que ha sido ampliamente usado en estudios de zeolitas; este criterio consiste en calcular el número adimensional Φ , que relaciona la velocidad de reacción observada y el tiempo de difusión característico de la siguiente forma

$$\Phi = \frac{k_{ap} F_{i-c_4} dp^2}{WD_{ef}} \quad (4.10-1)$$

En donde

Φ = número de Weisz (adimensional)

k_{ap} = constante aparente de rapidez de reacción por gramo de catalizador
(g cat/g isobuteno min)

F_{i-C_4} = Flujo de isobuteno (g isobuteno) = 4.8×10^{-4} g/min

d_p = diámetro de partícula (m)

D_{ef} = Difusividad efectiva del isobutileno (m^2/min)

W = masa de catalizador (g) = 0.3 g

Para este cálculo es necesario calcular las constantes de rapidez de reacción aparentes de los experimentos en que se varió el tamaño de partícula ajustando un modelo para una reacción en medio homogéneo, de segundo orden, obteniéndose los resultados mostrados en la figura 33.

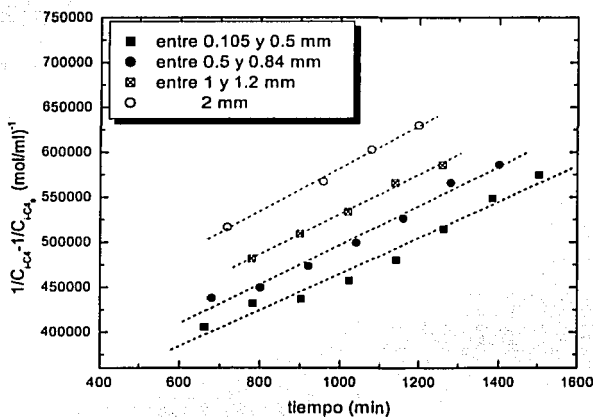


Figura 33 Ajuste de una cinética de segundo orden homogéneo a las reacciones con diferente tamaño de partícula, para obtener k_{ap} aparente.

También se requiere conocer la difusividad efectiva del isobuteno, que no fue medida experimentalmente, pero puede ser calculada a partir de la ecuación: [30, 31]

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon}{\tau \left[\frac{1}{(D_{mol})_{i-C_4}} + \frac{1}{(D_K)_{i-C_4}} \right]} \quad (4.10-2)$$

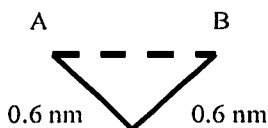
En donde

$$\varepsilon = \frac{V_h}{V_t}$$

$$\tau = \frac{d_{recorrida}}{d_{real}}$$

ε = porosidad del sólido, calculada como una relación entre el volumen de poros (V_h) y el volumen total (sólido y poros) (V_t); en el caso de este estudio $\varepsilon = 0.42$

τ = tortuosidad del poro, calculada como una relación entre la distancia que recorre la molécula para pasar por dos puntos (A y B) y la distancia real que existe entre esos puntos; para el caso de la zeolita, se tomó un modelo como el siguiente:



De donde se obtiene $\tau = 1.414$

La difusividad molecular del isobuteno en nitrógeno $(D_{mol})_{i-C_4}$ puede ser calculada mediante la ecuación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{P(D_{mol})_{i-C_4}}{(P_{c_{i-C_4}} P_{c_{N_2}})^{1/3} (T_{c_{i-C_4}} T_{c_{N_2}})^{5/12} \left[\frac{1}{M_{i-C_4}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right]^{1/2}} = 2.745 \times 10^{-4} \left[\frac{T}{\sqrt{T_{c_{i-C_4}} T_{c_{N_2}}}} \right]^{1.823} \quad (4.10-3)$$

P = Presión (1 atm)

T = Temperatura (298 K)

$(D_{mol})_{i-C_4}$ = Difusividad molecular del isobutileno en nitrógeno (cm^2/seg)

P_{c_i} = Presión crítica del componente i (isobuteno, nitrógeno) (40 atm y 34 atm respectivamente)

M_i = Peso molecular de i. (56 y 28 g/mol respectivamente)

T_{c_i} = Temperatura crítica del componente i (isobuteno, nitrógeno) (417 K y 126.2 K respectivamente)

Con lo que se obtiene un valor de

$$(D_{mol})_{i-C_4} = 0.1051 \text{ cm}^2 / s$$

La difusividad de Knudsen del isobuteno $(D_K)_{i-C_4}$ puede ser calculada mediante la siguiente ecuación

$$(D_K)_{i-C_4} = 9.70 \times 10^3 a \left(\frac{T}{M_{i-C_4}} \right)^{1/2} \quad (4.10-4)$$

En donde

$(D_K)_{i-C_4}$ = Difusión de Knudsen del isobuteno (cm^2/s)

a = radio de poro (cm)

T = Temperatura (K)

M_{i-C_4} = Peso molecular del isobuteno

De esta última ecuación puede calcularse la difusividad de Knudsen del isobuteno, usando para ello:

$$a = 36 \text{ \AA} \text{ o bien } 36 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$M_{i-C_4} = 56 \text{ g/mol}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

Obteniendo un valor de

$$(D_K)_{i-C_4} = 8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Así, pueden sustituirse los valores obtenidos, en la ecuación 4.10-2, calculando un valor de

$$(D_{ef}) = 2.2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} = 1.32 \text{ m}^2/\text{min}$$

Pudiendo así calcular el número de Weisz con la ecuación 4.10-1; los valores obtenidos se muestran en la tabla 13.

Tabla 13 Constantes aparentes y número de Weisz como función del diámetro de partícula para el catalizador ZY-CO3.

DIÁMETRO DE PARTÍCULA (m)	k_{ap} (l/mol min)	k_{ap} /g cat (g cat/g i-C ₄ min)	Φ
3.02×10^{-4}	0.1853	3769.7	0.042
6.7×10^{-4}	0.1907	3879.15	0.211
0.0011	0.1976	4019.93	0.59
0.002	0.238	4841.81	2.35

De la tabla 13 se observa que el número de Weisz (Φ) se mantuvo menor que la unidad para tamaños de partícula menores a 2 mm, lo que indica que la reacción no presentó limitaciones difusionales serias al emplear partículas hasta 0.0011 m (1.1 mm).

4.11 Efecto de la variación en el espacio-velocidad

Debido a que en la oligomerización de isobutileno pueden tenerse reacciones consecutivas, una disminución en el tiempo de residencia puede ayudar a aumentar la selectividad; por esto se varió el espacio-velocidad para observar el efecto sobre la actividad y selectividad, lo cual se muestra en las figuras 34 y 35. En el apéndice 2 se muestra el balance de masa de las corridas con 0.14 y 0.27 h^{-1} .

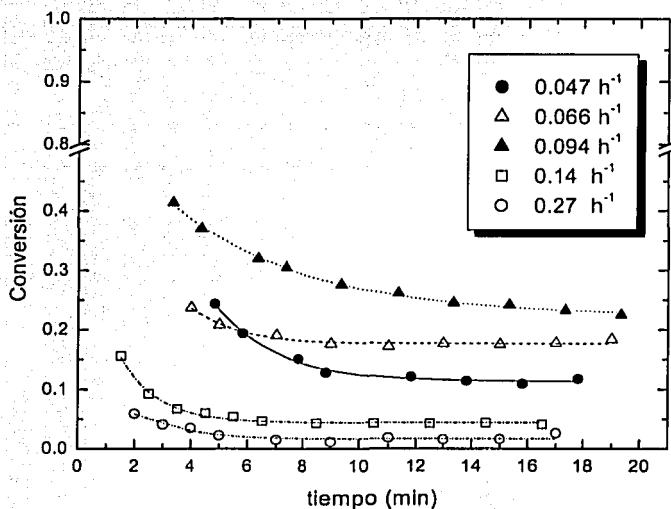


Figura 34 Conversión del catalizador ZY-CO₃, variando el espacio-velocidad. Flujo de isobuteno=11.28 ml/h, T=25°C, P=4 psig.

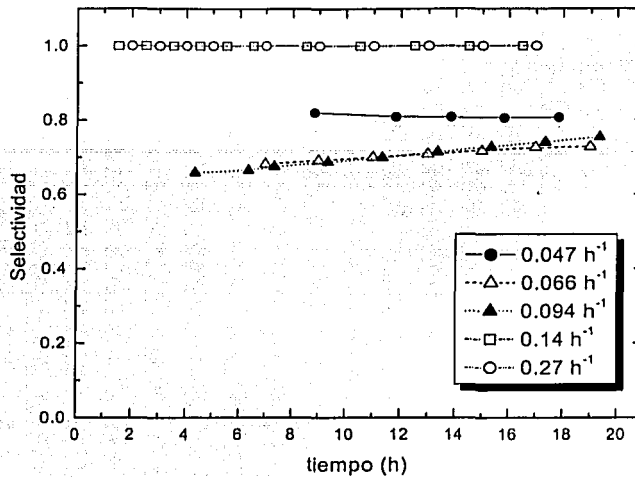


Figura 34 Selectividad del catalizador ZY-CO₃, variando el espacio-velocidad. Flujo de isobuteno=11.28 ml/h, T=25°C, P=4 psig.

El espacio-velocidad que mostró mayor conversión fue de 0.094 h^{-1} , es decir, un tiempo de residencia de 10.6 horas, mientras que aquel que mostró mayor selectividad fue de 0.14 a 0.27 h^{-1} ; es decir, tiempos de residencia de 3 a 7 horas, lo cual se explica dado que al permitir un tiempo de contacto del catalizador con el reactivo mayor que 10.6 horas, este continuará oligomerizándose hasta obtener cadenas mayores a los dímeros provocando baja selectividad, mientras que si se permite un tiempo de contacto menor, la conversión se ve afectada, pero favoreciendo una alta selectividad. Debido a que en este estudio la alta selectividad hacia dímeros de isobuteno es lo que se requiere, se propone emplear un espacio-velocidad de 0.27 h^{-1} .

4.12 Efecto de la carga de isobutileno a espacio-velocidad constante

Debido a que los fenómenos de transporte dependen entre otros parámetros de la velocidad del fluido, se hicieron pruebas a diferentes flujos de isobutileno (ml/h) para observar el efecto que esto tenía sobre la actividad y selectividad, y poder asegurar nuevamente que la obtención de datos cinéticos se llevara a cabo en condiciones en que la parte cinética de la reacción es la controlante, y no los fenómenos de transferencia de masa; los resultados se muestran en las figuras 36 y 37.

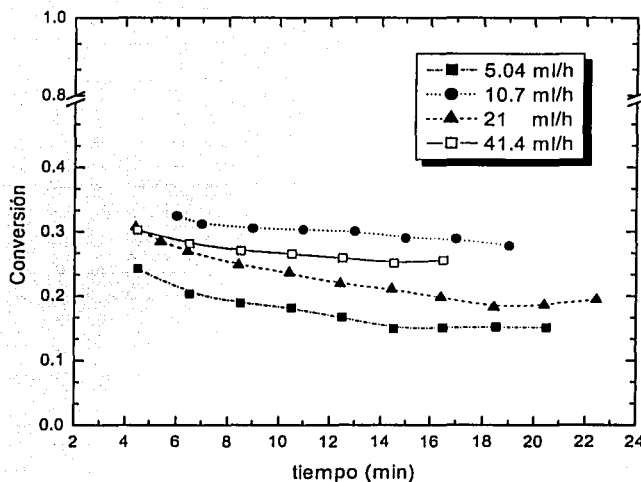


Figura 36 Conversión del catalizador ZY-CO₃, variando el flujo de alimentación de isobutileno. T=25°C, P=4 psig, WHSV=0.09 l/h, 9% peso de níquel en el catalizador.

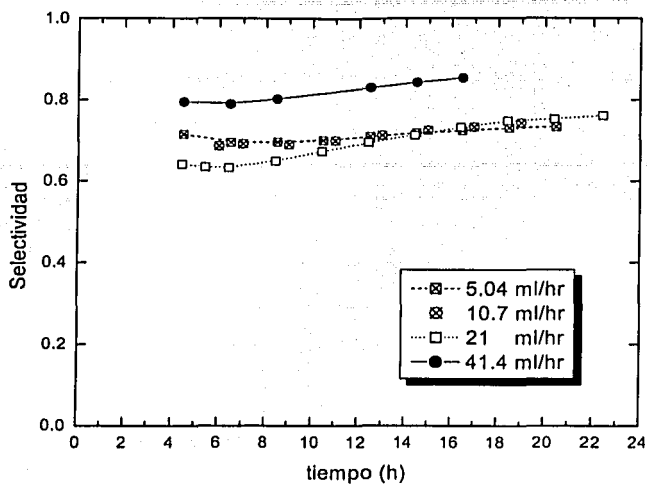


Figura 37 Selectividad del catalizador ZY-CO₃, variando el flujo de alimentación de isobutileno. T=25°C, P=4 psig, WHSV=0.09 1/h, 9% peso de níquel en el catalizador.

De la conversión del catalizador como función del flujo de reactivo (figura 36), se observa claramente que existe una zona en que el sistema se encuentra controlado por los fenómenos de transferencia de masa y no por fenómenos cinéticos, lo que ocurre en la región en que la curva deja de aumentar y se vuelve constante.

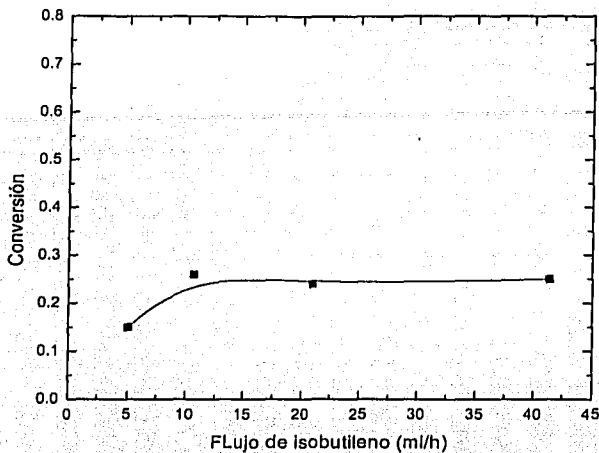


Figura 38 Conversión obtenida con el catalizador ZY-CO₃, variando el flujo de alimentación de isobutileno. T=25°C, P=4 psig, WHSV=0.09 1/h, 9% peso de níquel en el catalizador.

De estas pruebas se encontró que las condiciones más adecuadas para efectuar la reacción son las mostradas en la tabla 14.

Tabla 14 Condiciones propuestas para la reacción de isobutileno sobre catalizador ZY-CO₃.

Temperatura	25 °C
Presión	4 psig
Gasto de isobutileno	Menor a 10 ml/h
WHSV	0.27 1/h
Porcentaje de níquel en catalizador	6.2%
Tamaño de partícula de catalizador	Menor a 0.84 mm

Tomando la selectividad hacia dímeros como el principal factor para la selección de dichas condiciones; si se requiere una alta conversión se propone que se coloque una recirculación.

4.13 Estabilidad catalítica

Se verificó la estabilidad del catalizador efectuando reacciones de larga duración, a las condiciones de reacción mostradas en la tabla 11, mostrando los siguientes resultados (figura 39).

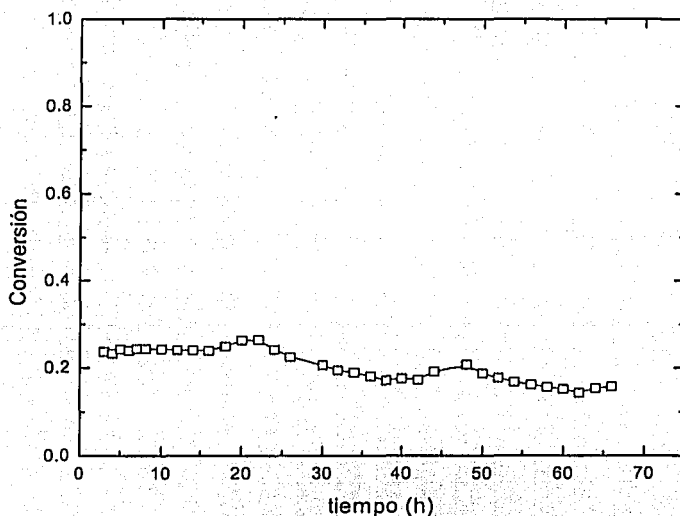


Figura 39 Conversión de isobuteno obtenida al efectuar la reacción a las condiciones de la tabla 9 en una corrida de 65 horas.

Se efectuó medición de tamaño de poro al catalizador después de efectuar la reacción durante 65 horas (RG_78), ésta distribución se comparó con la obtenida para el catalizador nuevo (ZY-6.2), obteniéndose los resultados mostrados en la figura 38.

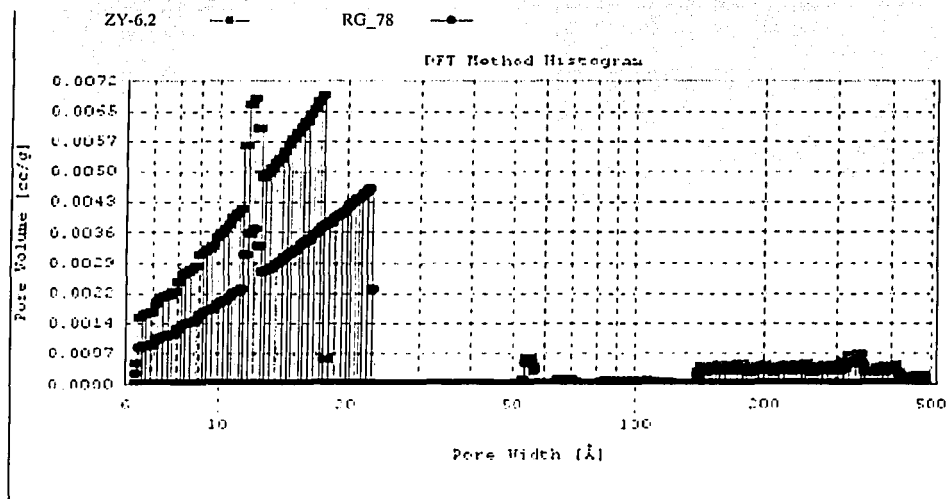


Figura 40 Distribución de tamaño de poro del catalizador ZY-6.2 nuevo y usado en reacción (RG_78)

En dicha figura se observa que hubo una disminución del 20% en la región de los microporos del catalizador usado con respecto al catalizador nuevo. Con respecto al soporte sin calcinar, la disminución fue de 30%. Esto puede deberse a la formación de compuestos

precursores de coque, aunque los análisis termogravimétricos no revelaron que existiera carbón en el catalizador (apéndice 1).

Finalmente se midió acidez total al catalizador ZY-CO3-6.2 usado en la reacción (RG_78), después de 65 horas de reacción, obteniendo un valor de 0.71, un 12.5% menos que el catalizador ZY-CO3-6.2 nuevo; esta disminución en acidez es muy pequeña como para ser la causa de la desactivación del catalizador, por lo que no se cree que sea el origen de esta.

Se sugiere un estudio más detallado para investigar el proceso de desactivación y proponer una cinética de desactivación.

5. ESQUEMA DE REACCIÓN Y DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS

La obtención de una expresión que describa el comportamiento de la reacción a lo largo del tiempo y el modelado de este desempeño es importante cuando lo que interesa es llevar a cabo esta reacción a una escala mayor que la de laboratorio. Para esto es necesario en primer lugar plantear un esquema de reacción que esté de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos. En el caso de un sistema gas-sólido se pueden emplear modelos cinéticos de reacción en la superficie, y que involucran a su vez fenómenos de naturaleza exclusivamente química: quimisorción, desorción y reacción química superficial; no se toman en cuenta los procesos de transporte limitados físicamente como la transferencia de masa de las especies de la fase de fluido hasta la superficie de la partícula de catalizador (transporte de interfase), y los eventos difusivos para llevar las especies hacia el interior de los poros del catalizador donde la reacción ocurre simultáneamente con la difusión (transporte intrapartícula) [32]. Existen varios modelos que describen las reacciones gas-sólido. El modelo que considera que en las reacciones intervienen moléculas adsorbidas sobre un solo tipo de sitio o de sitio dual es el de Langmuir-Hinshelwood. El mecanismo que considera la reacción entre una molécula adsorbida y una molécula en fase gaseosa se denomina mecanismo Eley-Rideal [33].

Para este tipo de reacción se han propuesto diversos esquemas de reacción en la literatura, Thyron y Ngandjui [34] proponen: la unión de dos moléculas de olefina para obtener dímero, la unión de este dímero con olefina para obtener un trímero y así, continuar con la oligomerización en secuencia. Canoira [35] propone la reacción entre cuatro moléculas de olefina para obtener una de dímero y un isómero de este, la reacción entre

dímero o su isómero con una olefina para formar un trímero y posteriormente la adición de la olefina a este trímero para obtener tetrámeros de la olefina, obteniendo menos del 20% en peso de productos de trímeros y tetrámeros.

En el caso de este trabajo se probaron diversos esquemas de reacción, el más adecuado resultó ser el mostrado en la figura 41.

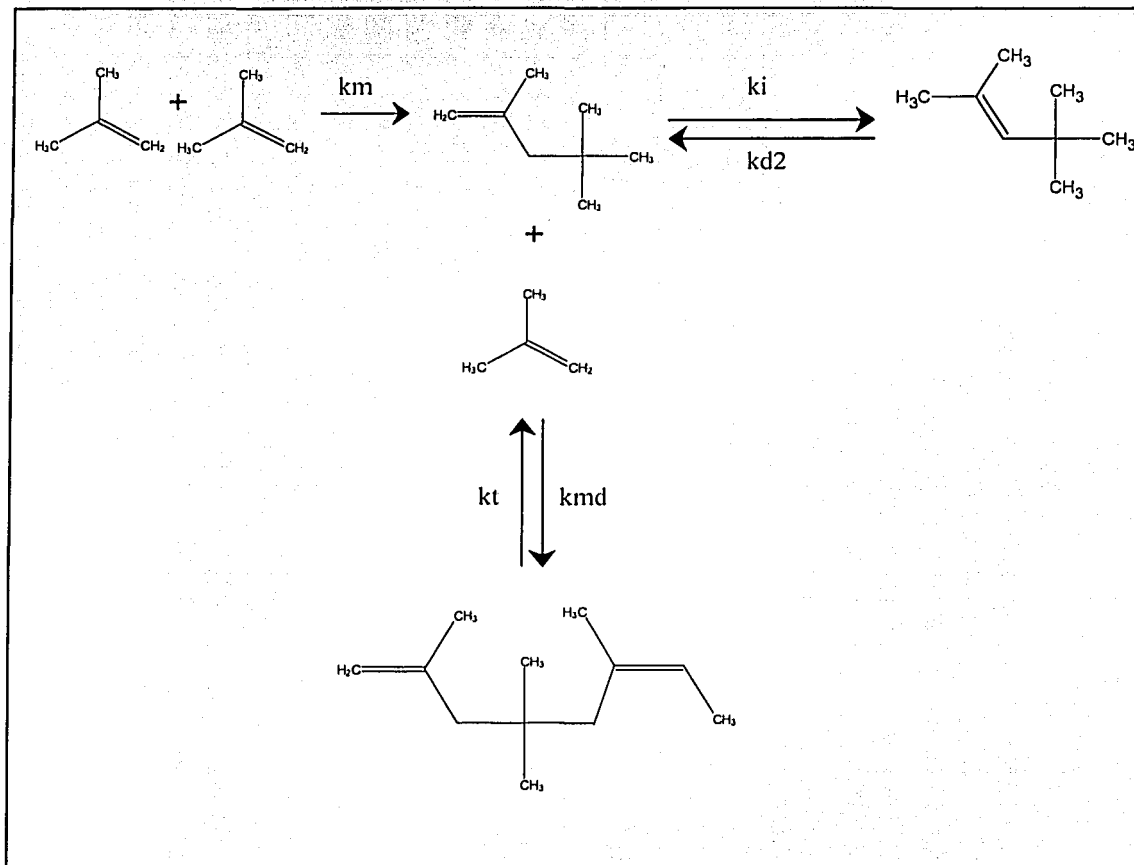


Figura 41 Oligomerización de isobuteno. Esquema de reacción propuesto

En donde

k_m = constante de rapidez de reacción del monómero para formar 2,4,4-Trimetil-1-penteno (atm min^{-1})

k_{md} = constante de rapidez de reacción de dímero y monómero para formar triisobutileno (atm min^{-1})

k_t = constante de rapidez de transformación del triisobutileno en 2,4,4-Trimetil-1-penteno e isobutileno (min^{-1})

k_i = constante de rapidez de reacción de isomerización del 2,4,4-Trimetil-1-penteno a 2,4,4-Trimetil-2-penteno (atm min^{-1})

k_{d2} = constante de rapidez de la reacción de isomerización del 2,4,4-Trimetil-2-penteno a 2,4,4-Trimetil-1-penteno (atm min^{-1})

Con este esquema de reacción se planteó una serie de ecuaciones cinéticas que siguen el modelo Eley-Rideal como el mostrado en 5-1 a 5-4; previamente a esto se plantearon ecuaciones que seguían el modelo LHHW, sin que se obtuviera un buen ajuste a los datos experimentales obtenidos.

$$F_{m0} \frac{dX_{i-cs}}{dW} = \left[-k_m \frac{K_m P_m^2}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_{d2} P_i} \right] - \left[k_{md} \frac{K_d P_d P_m}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_{d2} P_i} \right] + \left[k_t \frac{K_t P_t}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_{d2} P_i} \right] \quad (5-1)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\frac{dF_d}{dW} = \left[km \frac{K_m P_m^2}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] - \left[k_{md} \frac{K_d P_d P_m}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] +$$

$$+ \left[k_t \frac{K_t P_t}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] - \left[k_i \frac{K_d P_d}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] +$$

$$+ \left[k_{d2} \frac{P_i}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] \quad \text{--- (5-2)}$$

$$\frac{dF_t}{dW} = \left[k_{md} \frac{K_d P_d P_m}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] - \left[k_t \frac{K_t P_t}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] \quad \text{--- (5-3)}$$

$$\frac{dF_i}{dW} = \left[k_i \frac{K_d P_d}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] - \left[k_{d2} \frac{K_d 2 P_i}{1 + K_d P_d + K_m P_m + K_t P_t + K_d 2 P_i} \right] \quad \text{--- (5-4)}$$

En donde las variables son:

F_{m0} = Flujo inicial de isobuteno (moles/l)

F_d = Flujo de diisbutileno (moles/l)

F_t = Flujo de trímero (moles/l)

F_i = Flujo de 2,2,4-trimetil-2-penteno (moles/l)

X_{i-C4} = Conversión de isobuteno

W = masa de gatalizador (W)

P_m = Presión parcial de monómero (atm)

P_d = Presión parcial de diisobutileno (atm)

P_t = Presión parcial de triisobutileno (atm)

P_i = Presión parcial de 2,2,4-trimetil-2-penteno (atm)

K_m = constante de equilibrio de adsorción para el isobutileno

K_d = constante de equilibrio de adsorción del diisobutileno

K_t = constante de equilibrio de adsorción del triisobutileno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

K_{d2} = constante de equilibrio de adsorción del 2,4,4-trimetil-2-penteno

Resolviendo este sistema con un Runge Kutta, para lo cual se empleó Mathcad, se obtienen los siguientes valores

$$K_m = 3 \text{ (atm)}^{-1}$$

$$K_d = 0.035 \text{ (atm)}^{-1}$$

$$K_t = 0.01 \text{ (atm)}^{-1}$$

$$K_{d2} = 0.02 \text{ (atm)}$$

$$k_{md} = 0.01 \text{ (atm min)}^{-1}$$

$$k_m = 0.101 \text{ (atm min)}^{-1}$$

$$k_i = 0.2 \text{ (atm min)}^{-1}$$

$$k_t = 0.11 \text{ (min)}^{-1}$$

$$k_{d2} = 0.05 \text{ (atm min)}^{-1}$$

Valores con los cuales se obtiene la aproximación a los valores experimentales que se muestran en la figura 42.

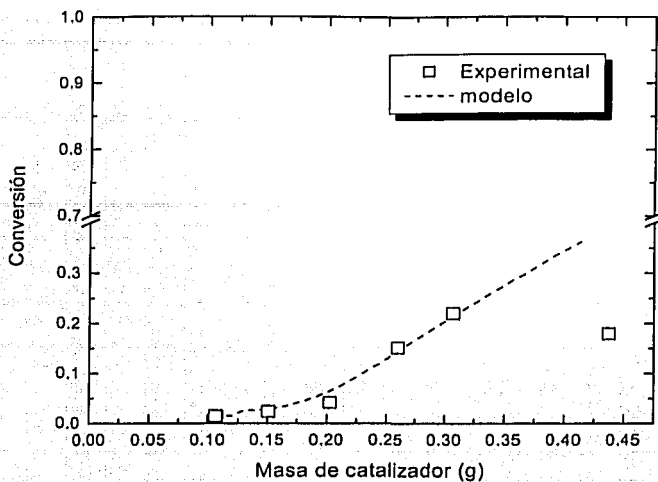


Figura 42 Representación de datos experimentales y el modelo cinético del tipo Eley-Rideal para la reacción de dimerización de isobuteno con el esquema de reacción propuesto.

El hecho de que una cinética del tipo Eley-Rideal se ajuste mejor que una del tipo LHHW concuerda con la literatura, en que se sugiere que la oligomerización sigue un mecanismo de inserción, esto es, una olefina se adsorbe entre el metal y el protón $M \cdots \text{olefina} \cdots H^+$, posteriormente otra olefina reacciona con la ya adsorbida insertándose entre esta y el metal, permitiendo así el crecimiento de la cadena con la posterior desorción del producto de la oligomerización. [36]

Finalmente se tomaron microfotografías con microscopio electrónico de barrido (SEM) y con microscopio de transmisión (TEM) al catalizador ZY-6.2, obteniendo las imágenes de las figuras 43 y 44 respectivamente, en donde se pueden observar estructuras fibrosas características de 1:1 filosilicatos de níquel y estructuras aglomeradas de hidróxido

de níquel; Coenen y Burattin [37,38] han sugerido que estas son obtenidas por adsorción electrostática de complejos cargados de Ni(II) adsorbidos sobre la superficie del soporte; la superficie de éste forma hidroxilos de níquel adyacentes (Ni-OH-Ni) que pueden conducir a la formación de una capa cuya configuración corresponde a la de una capa de brucita (capa tetraédrica de SiO_4 y una capa de NiO_6 en coordinación octaédrica) unida de manera covalente a los SiO_3 de la red. Las entidades formadas son hojas de 1:1 filosilicato, desarrolladas en la interfase soporte-solución y se consideran un núcleo para el crecimiento de una fase soportada tipo filosilicato.

El soporte proporciona especies solubles de silicio (silicatos) que pueden condensar con los complejos de níquel que se encuentran en la solución y conducir a la formación de monómeros Si-O-Ni. La asociación de estos monómeros conduce al crecimiento de los núcleos 1:1 filosilicatos soportados.

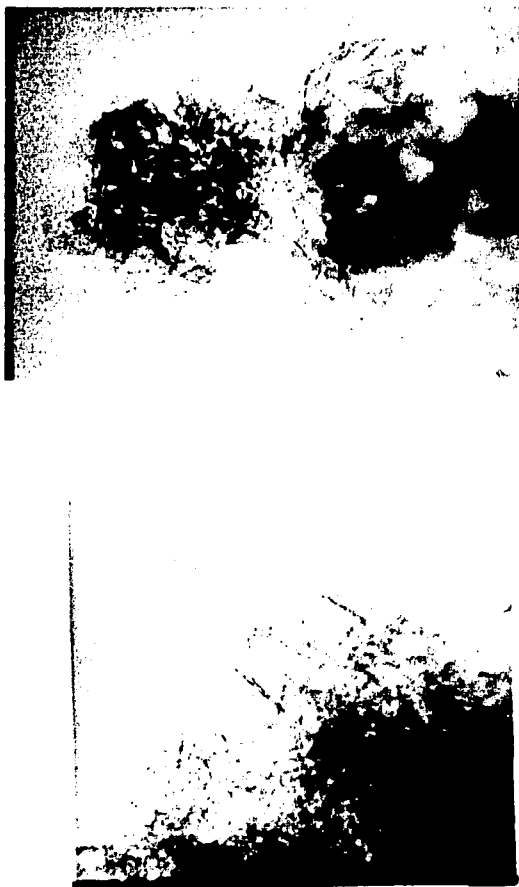


Figura 43 Microfotografías del catalizador ZY-6.2 obtenidas con microscopio de transmisión electrónica (TEM).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

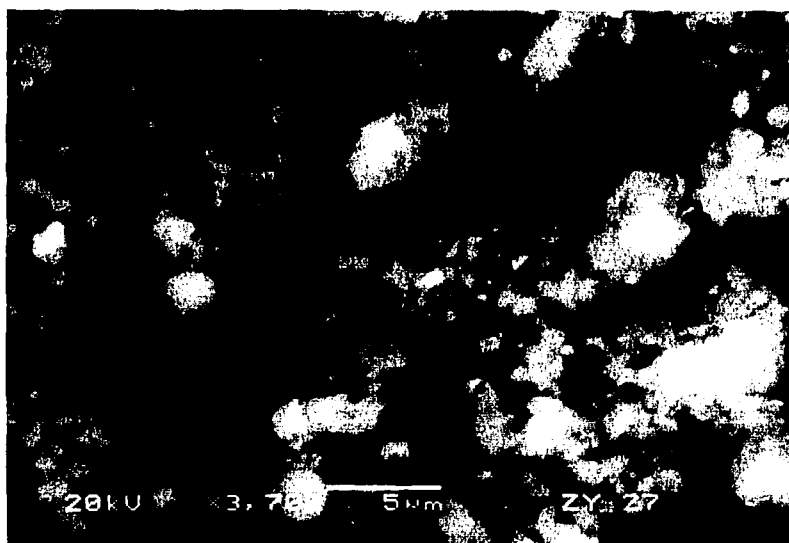
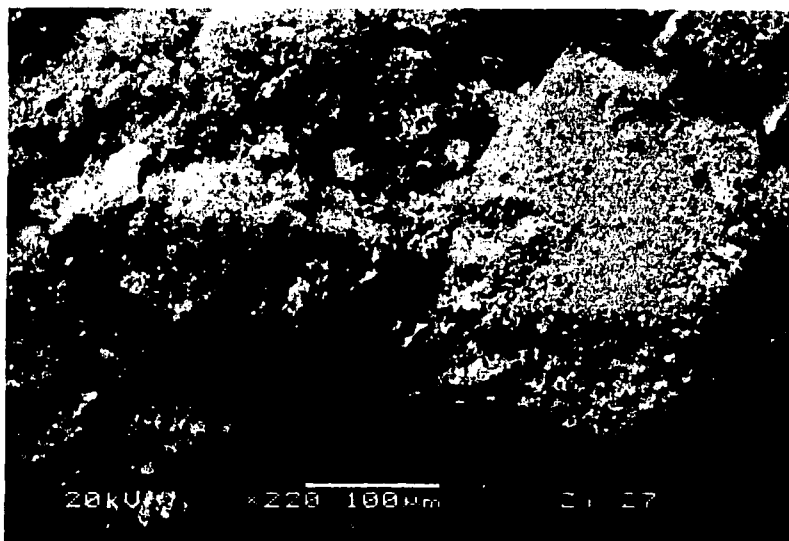


Figura 44 Microfotografías del catalizador ZY-6.2 obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En general, para todos los catalizadores preparados, la disminución en la cantidad de microporos obtenida, sugiere que el níquel se intercambi6 precisamente por los sitios existentes en estos poros, o bien, durante el secado y la calcinaci6n se present6 migraci6n del níquel hacia los microporos cambiando la distribuci6n de poros del soporte original; estos resultados estuvieron de acuerdo con datos reportados por Canoira [35], que ha utilizado sílica como soporte obteniendo efectos similares.

El aumento en acidez observado con el dep6sito del metal se debe a que los iones de níquel del catalizador poseen hasta cinco sitios de coordinaci6n de los cuales, uno o dos est6n coordinados a las mol6culas de oxígeno de la superficie, dejando tres o cuatro sitios no ocupados para coordinarse con las mol6culas de isobutileno durante la reacci6n o con mol6culas b6sicas al caracterizar por quimisorci6n de amoniaco a este tipo de materiales, raz6n por la cual aumenta la cantidad de sitios 6cidos. [41, 42]

Al eliminar los sitios Br6nsted del catalizador por medio del dopado, permanece cierta acidez en el catalizador que se debe a sitios 6cidos de tipo Lewis pertenecientes al níquel, lo cual est6 de acuerdo con la literatura [40,41]. Esto viene a ser reforzado con los resultados de la desorci6n a temperatura programada de amoniaco, donde el catalizador ZY-9 dopado present6 desorci6n a temperaturas menores a 260°C, diferente del catalizador ZY-BLANCO dopado, lo que se debe a que el amoniaco adsorbido a temperaturas menores a 260°C estaba adsorbido d6bil o f6sicamente a la superficie del soporte o bien quimisorbido sobre sitios Ni^{2+} , mientras que el amoniaco desorbido a temperaturas superiores a 260°C estaba adsorbido sobre sitios 6cidos. [42]

Al efectuar la reacci6n con el catalizador con níquel, pero sin sitios Br6nsted (dopado) a 25°C y no obtener actividad, siendo que 6sta aumenta con la presencia del

níquel en un catalizador sin dopar, se puede proponer una sinergia entre sitios Brønsted del soporte y sitios Lewis del níquel que favorece un aumento en la actividad de los catalizadores con níquel [43]. Asimismo, puede proponerse que los protones H^+ en la proximidad de Ni^+ generan especies $Ni^+ \cdots H^+$ que sufren una inserción de la olefina para producir un complejo níquel-isobutileno, que es el inicio de la reacción de oligomerización [42]; de esta forma se explica el aumento de acidez de las zeolitas modificadas con níquel, y una actividad más grande que la del soporte en algunas de ellas.

El aumento en la relación SiO_2/Al_2O_3 al depositar níquel sobre las zeolitas, indica una dealuminación del soporte que ocurre por el intercambio iónico, una dealuminación de la red provoca un aumento en la acidez Lewis debido a que deja un mayor número de sitios de coordinación disponibles; esta es también una razón del aumento en la acidez del catalizador modificado con níquel.

Las reacciones que se efectuaron a diferentes temperaturas (figura 7), y en las que se observa que un aumento de temperatura disminuye la selectividad están de acuerdo con lo previsto desde un punto de vista termodinámico, ya que un aumento en la temperatura favorece la desproporcionación sobre la dimerización, la cual tiene un máximo a temperatura ambiente.

Al variar la presión dentro del reactor se observó que un incremento del tiempo que hay que esperar a que el reactor se estabilice, lo cual proviene de que la reacción se efectúa en fase líquida y debido a la resistencia que encuentran los dímeros para desorberse de la superficie del catalizador ocurre la polimerización, lo que se refleja en una disminución muy grande en la selectividad.

Durante la variación del tamaño de partícula se observó que un tamaño de partícula menor a 0.105 mm presenta una mayor selectividad, presentando la menor actividad. A

partir de un tamaño de partícula de 0.84 mm, la actividad ya no cambia debido a que a partir de este tamaño se tiene un control por parte de los procesos de transporte y no cinético, apoyado por el análisis de efectos difusivos efectuado, en donde se observó que al aumentar el tamaño de partícula el número de Weisz se aproxima a la unidad.

Un cambio en la cantidad depositada de níquel influye en la selectividad, esta fue mayor con el catalizador que tuvo una carga de níquel de 3.2% aunque el catalizador con 6.2% fue más estable, en el primer caso se observó un aumento en la selectividad con el tiempo de reacción; este aumento, se debe al bloqueo progresivo de los sitios ácidos durante la reacción, de esta forma, el número de sitios ácidos fuertes disponibles se reduce y la extensión de la reacción también disminuye, resultando en un aumento en la selectividad, pero que necesariamente provocará una desactivación en el catalizador [38], debido a esto, se optó por escoger al catalizador con 6.2% en níquel, que presenta una selectividad moderada y buena estabilidad.

La acidez del catalizador mostró un máximo con una concentración de 3.22 % en peso de níquel, el aumento o disminución de la acidez no presentó un comportamiento lineal con la cantidad de níquel depositada debido al intercambio de iones metálicos por protones.

En cuanto a la actividad se observó que la más baja ocurrió en los catalizadores con 6.2% y 3.2 %, mientras que la selectividad final fue similar con 6.2% y 3.2% en peso de níquel, siendo más estable el primero, lo que indica que existe una carga de níquel óptima para balancear los sitios Brønsted del soporte y los Lewis del níquel, y que ésta se encuentra entre 3% y 6%.

Una calcinación a mayor temperatura tuvo un efecto negativo sobre la conversión, lo cual se debe a la disminución de los grupos hidroxilo de la estructura con la temperatura

de calcinación; la zeolita sufre una transformación en su estructura por un proceso de deshidroxilación [27,28], pasando de la estructura mostrada en la figura 45 (a) a la mostrada en (b); esta última posee átomos tricoordinados de aluminio (ácidos de Lewis) y de silicio. La estructura en (a) actúa como ácido de Brønsted, mientras que la estructura en (b) actúa como ácido de Lewis. La adición de agua a las zeolitas calcinadas a temperaturas arriba de los 600°C no las reconstituye completamente. La acidez de Brønsted pasa a través de un máximo, cercano a 450°C y decrece hasta un valor muy bajo a 800°C de temperatura de calcinación. Así, las zeolitas calcinadas a temperatura de 500°C, se encuentran casi exclusivamente en forma de ácidos de Brønsted [28,45]. De acuerdo a esto y a las estructuras mostradas en la figura 45, dos sitios ácidos de Brønsted se convierten en un sitio ácido de Lewis, lo que explica la disminución en la conversión de los catalizadores al ser calcinados a temperaturas mayores a 500°C, y que está de acuerdo con la disminución en la acidez obtenida experimentalmente. A este efecto se le suma una posible aglomeración del metal que disminuya el área metálica y que también se manifestaría con un descenso en la acidez del catalizador.

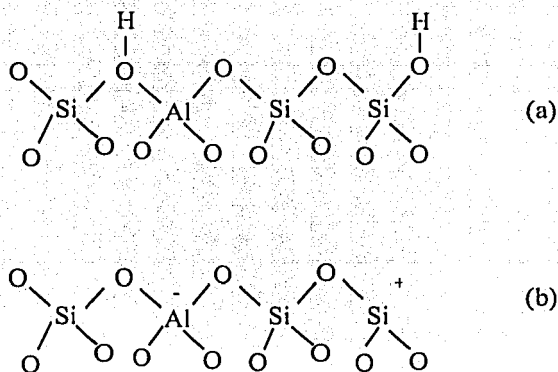


Figura 45 Estructuras de la zeolita (a) con los grupos hidroxilo, (b) deshidroxilada después de ser sometida a temperaturas arriba de 500°C.

La variación en el flujo de alimentación de isobutileno con espacio-velocidad y todos los demás parámetros de reacción constantes mostró que con un gasto volumétrico mayor a 10 ml/h se obtuvo la selectividad mayor de este conjunto de pruebas, además, al efectuar pruebas a mayores gastos de isobutileno ya no se observó cambio en la actividad, lo que sugiere que a partir de 10 ml/min se tienen como efectos controlantes los de transporte de masa, y no los cinéticos.

Durante la prueba para determinar la estabilidad catalítica se observó una disminución en la aparición de productos y un aumento de la aparición del reactivo, esto es se observa una menor conversión después de 20 horas de reacción lo que sugiere que el catalizador pierde actividad después de este tiempo, inicialmente se atribuyó esto a la coquización del catalizador, por lo que se efectuaron pruebas de análisis termogravimétrico a los catalizadores ya empleados en reacción, obteniéndose los termogramas que se muestran en el apéndice 1 en donde se observa que no se tuvo coquización, ya que si esto ocurriera se observaría un cambio de pendiente alrededor de los 400°C, lo que sugiere que la desactivación del catalizador ocurre debido a otros fenómenos.

Se efectuó Microscopía de transmisión electrónica (TEM) al catalizador ZY-6.2 con el fin de calcular el área metálica y la dispersión del níquel en el catalizador. Sin embargo no se obtuvo un área metálica definida sobre la cual se efectúe una cuantificación, sino que se observaron estructuras de filosilicatos que no permitieron la medición de área metálica ni la dispersión del níquel.

Al efectuar una reducción en atmósfera de hidrógeno a alta temperatura del catalizador, se obtendrían partículas de metal aglomeradas cuyo número y área sería posible obtener empleando TEM pero este catalizador con el metal en forma reducida no es el

mismo catalizador ni es comparable en actividad con aquel que posee níquel en su forma no reducida; en pruebas de difracción de rayos X (DRX), cuyos resultados se muestran en el apéndice I, se puede observar que los catalizadores preparados presentan fases cristalinas pertenecientes a la zeolita, pero en la mayoría no se detectó el níquel, lo que puede decirnos que las especies de níquel se encuentra bien dispersas. La actividad del catalizador reducido fue medida al efectuar algunas pruebas con este catalizador, pero esta quedó muy por debajo del catalizador no reducido, por esta razón la cuantificación del níquel en forma metálica no se propone para el catalizador empleado en este trabajo.

7. CONCLUSIONES

Se encontró que la zeolita Y modificada con carbonato de níquel presentó la mayor actividad y selectividad para la dimerización de isobutileno en fase líquida entre zeolita Y, zeolita beta y mordenita usados como soportes y carbonato de níquel, sulfato de níquel y cloruro de níquel empleados como sales promotoras. Se seleccionó la zeolita Y modificada con carbonato de níquel como la más adecuada para efectuar el estudio del efecto de los parámetros de reacción en la selectividad y actividad en fase gas.

Se obtuvieron las condiciones más adecuadas para la reacción de dimerización de isobutileno en fase gas, que fueron: temperatura de 25°C, presión 4 psig, flujo de isobutileno menor a 10 ml/h, WHSV 0.27 l/h, porcentaje de níquel sobre el catalizador 6.32%, tamaño de partícula menor a 0.84 mm.

Obteniendo con estas condiciones de reacción una conversión de 26% y 85% de selectividad a las 20 horas de reacción.

Se propuso un esquema de reacción que involucra la dimerización del isobutileno, la trimerización reversible y la isomerización reversible del diisobutileno, estando este esquema de acuerdo con los productos identificados; se propuso una cinética de tipo Eley-Rideal, cuyos parámetros se ajustaron con un sistema de ecuaciones diferenciales resuelto por medio del método Runge Kutta.

Se efectuó el cálculo del número de Weisz para diferentes tamaños de partícula del catalizador, obteniendo un valor menor a la unidad, asegurando así que no existen resistencias difusionales serias en este rango de operación.

Se observó que los sitios que poseen acidez tipo Brønsted de mayor fuerza ácida son los que presentan actividad en la reacción de dimerización aunque también son los sitios que producen oligómeros; al inhabilitar estos sitios del catalizador, se inhibe

completamente su actividad, por lo que se propone una sinergia entre sitios Ni y protones, lo que aumenta la actividad de los catalizadores preparados; asimismo se cree que el níquel depositado posee sitios ácidos tipo Lewis, lo que aumenta la acidez de los catalizadores preparados aunque en este aumento en acidez contribuye a la dealuminación que sufre la zeolita como resultado del proceso de modificación con níquel.

Se encontró desactivación en el catalizador después de 21 horas de reacción aun cuando, por medio de análisis de termogravimetría no se detectó carbón en la superficie del catalizador como un factor de desactivación; no se descarta la formación de compuestos precursores de coque, debido a los cuales el catalizador se desactiva, y se sugiere más estudio al respecto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tagliabuc, L., Girolamo, M., Lami, M., Marchionna, M., Pescarollo, E., Ancillotti, F., *Liquid phase etherification/dimerization of isobutene over sulfonic acid resins*; Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 4452-4458.
- [2] Scharfe, G. *Convert butenes to high octane oligomers*, Hydrocarbon Processing, Abril 1973, pp. 171-173.
- [3] Golombok, M., De Brujin, J.; *Dimerization of n-Butenes for high octane gasoline components*; Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 267-271.
- [4] Gevert, S. B., Abrahamsson, P., Järås, S.; *Oligomerization of isobutene with an improved catalyst*; Am. Chem. Soc., Symposium Series; 437 pp.272-278.
- [5] Cai, T. *Studies of a new alkene oligomerization catalyst derived from nickel sulfate*, Cat. Today 51 (1999) 153-160.
- [6] Cai, T., Cao, D., Song, Z., Li, L., *Catalytic behavior of NiSO₄/γ-Al₂O₃ for ethene dimerization*, Applied Catalysis A: General, 95 (1993) L1-L7.
- [7] Sohn, J. R., Park, W., Park, S., *Characterization of nickel sulfate supported on SiO₂-Al₂O₃ for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties*, Catalysis Letters Vol. 81, No 3-4, Aug. 2002.
- [8] Beltrame, P., Forni, L., Talamini A., Zuretti, G.; *Dimerization of 1-butene ver nickel zeolitic catalysts: A search for linear dimers*, Appl. Catal. A: General 110(1994) 39-48.
- [9] Elev, I.V., Shelimov, B. N., Kazansky, V. B., *The role of Ni⁺ ions in the activity of NiCaY zeolite catalysts for ethylene dimerization*; Journal of catalysis 89, 470-477 (1984).

-
- [10] Sohn J.R., Ozaki A. *Acidity of nickel silicate and its bearing on the catalytic activity for ethylene dimerization and butene isomerization*; Journal of Catalysis 61, 29-38 (1980).
- [11] Meister, J.M., Black, s. M., Muldoon, B. S., Wei, D. H., Roesler, C. M.; *Optimize alkylate production for clean fuels*; Hydrocarbon Processing, Mayo 2000 63-75.
- [12] Marchionna M., Di Girolamo, M., Patrini, R.; *Light olefins dimerization to high quality gasoline components*; Cat. Today 65 (2001) 397-403.
- [13] Quann, R. J., Krambeck, F. J., *Olefin oligomerization kinetics over ZSM-5*, Cat. Today 34 (1997) 143-161.
- [14] Tabak, S. A., Quann, R., Green, L., Krambeck, F.; *Chemistry of olefin oligomerization over ZSM-5 catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 1988, 27, 565-570.
- [15] Peratello, S., Molinari, M., Bellusi, G., Perego, C., *Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina*, Catalysis Today 52 (1999) 271-277.
- [16] Hartley, F.R; *Supported metal complexes*; Reidel Publishing Company, Netherlands, 1985. pp 252-262.
- [17] Tabak, S. A., Krambeck, F. J., Garwood, W. E.; *Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst*, AIChE Journal, Sept. 1986, Vol. 32, No. 9.
- [18] Alberty, R. A., Gehring, C. A., *Standard Chemical Thermodynamic Properties of alkene isomer groups*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, No. 3, 1985.
- [19] Dean, ed. *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed. USA 1985.

-
- [20] Rosas, A. *Diseño y construcción de un equipo de desorción por temperatura programada (TPD) para la caracterización de catalizadores ácidos*, tesis de licenciatura UNAM 1997.
- [21] Domínguez, M. A. *El análisis detallado de hidrocarburos en gasolina y su confirmación por técnicas espectrométricas*; tesis de maestría UNAM 2000.
- [22] W. Zhang, et al; *Microporous and mesoporous Materials*, 33 (1999) 173-185.
- [23] Guisnet, M., Cerqueira, E., Mihindou-Koumba, P., Magnoux, P.; *Methylcyclohexane transformation over HFAU, HBEA and HMFI Zeolites. I. Reaction scheme and mechanisms*; Am. Chem. Soc.
- [24] González, J; *Nickel on silica systems. Surface features and their relationship with support; preparation, procedure and nickel content*; Appl. Cat. A: General 162 (1997) 269-280.
- [25] Gates, B; *Catalytic Chemistry*; Ed- John Wiley and Sons, 1992.
- [26] Kiessling, D., Wendt, G., Hagenau, K., Schoellner, R.; *Dimerization of n-butenes on amorphous NiO-Al₂O₃/SiO₂ catalysts*, Appl. Cat. 71 (1991) 69-78.
- [27] Ward, J. *The nature of active sites on zeolites. I. The decationated Y Zeolite*, Journal of Catalysis, 9, 225-236 (1967).
- [28] Ward, J. *The nature of active sites on zeolites. VI. The influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y Zeolite*, Journal of Catalysis 11, 251-258 (1968).
- [29] Hopkins, P. D., *Cracking activity of some synthetic zeolites and the nature of the active sites*, Journal of Catalysis 12, 325-334 (1968).

-
- [30] Chen, N. Y., Degnan, T., Morris C.; *Molecular transport and reaction in zeolites*; VCH Publishers Inc. USA, 1994.
- [31] Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed.; McGraw-Hill International, 1981 pp. 458.
- [32] Carberry, J.; *Chemical and catalytic reaction engineering*; McGraw-Hill, USA, 1976.
- [33] Fogler, S; *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, 3^a edición, Prentice Hall, México, 2001.
- [34] Thyron, F; Ngandjui L; *Kinetic study of the oligomerization of isobutene over H-mordenite*, *Chemical Engineering and Processing*, 31 (1992) 1-6.
- [35] Canoira, L, Alcántara, R., Alcántara, E., Franco, M., Herrera, M., Navarro, A.; *Trimerization of isobutene over Amberlyst-15 catalyst*; *Reactive and functional Polymers* 45 (2000) 19-27.
- [36] Henrici-Olivé, G.; Olivé, S.; *Coordination and catalysis*; Verlag CEIME; Monographs in modern chemistry 9; Germany 1977.
- [37] P. Burattin; *J. Phys. Chem., B*, 102, 2722 (1998).
- [38] Coenen, J., *Characterization of the standard nickel/silica catalyst Euro N-1. III. Investigations of catalyst structure*; *Applied Catalysis*, 75 (1991) 193-223.
- [39] Lugstein A, Jentys A, Vinek H; *Hydroisomerization of n-octane and C8 isomers on Ni-containing zeolites*; *Appl. Cat.* 176 (1999) 119-128.
- [40] Ng, F.T.T, Rempel, G. L., Podrebarac, G. G., *The effect of butadiene and reaction conditions on the dimerization of 1-butene over NiY zeolite*, *Appl. Cat. A: General* 147 (1996) 159-173.

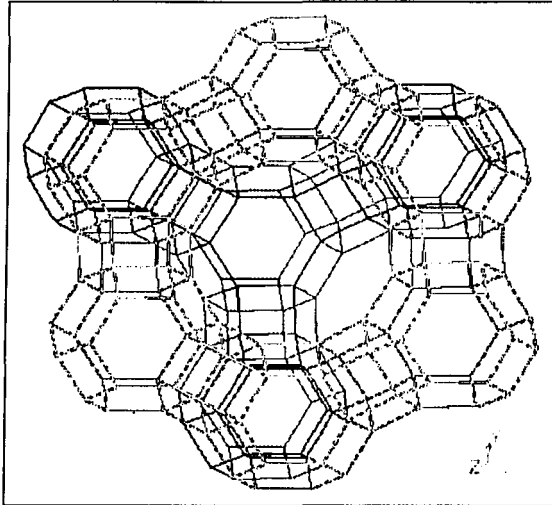
-
- [41] Rack, S.J, *Characterization of nickel sulfate supported on SiO₂-Al₂O₃ for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties*; Catal. Letters; Vol.81, No.3-4, Aug. 2002.
- [42] Ng, F. T. T, Creaser, D.C. *Ethylene dimerization over modified nickel exchanged Y-zeolite*, Appl. Catal A: General 119 (1994) 327-339.
- [43] Hoang, H; *Nickel modified H-ZSM-5 catalysis*, Appl. Cat. A: General 114 (1994) 295-311.
- [44] Sato, K; *Structural changes of Y zeolites during ion exchange treatments: effects of Si/Al ratio of the starting NaY*, Microporous and Mesoporous Materials 59 (2003) 133-146.
- [45] Hughes, T. R., White, H. M., *J. Phys. Chem.* 71, 2192 (1967).
- [46] K. Baker, Murrel . edit.; *Novel materials in heterogeneous catalysis*; ACS Symposium Series 437. p.272-278.
- [47] Nadim, F; *United States experience with gasoline additives*; Energy Policy 29 (2001) 1-5.

TESTS CON
FALLA DE ORIGEN

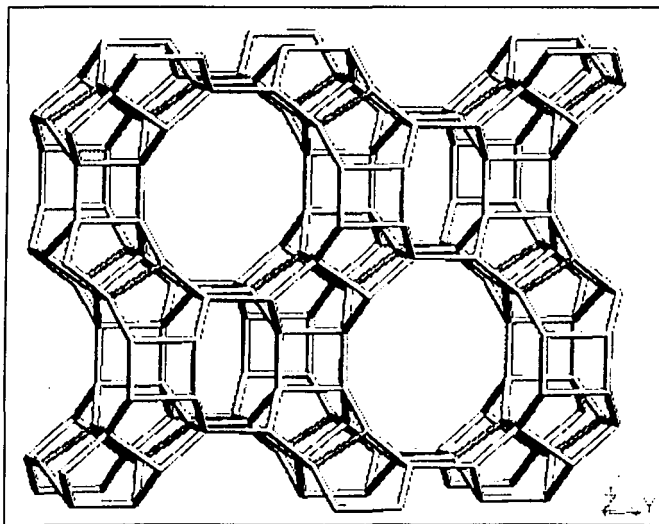
ANEXO 1

Estructura de los soportes empleados

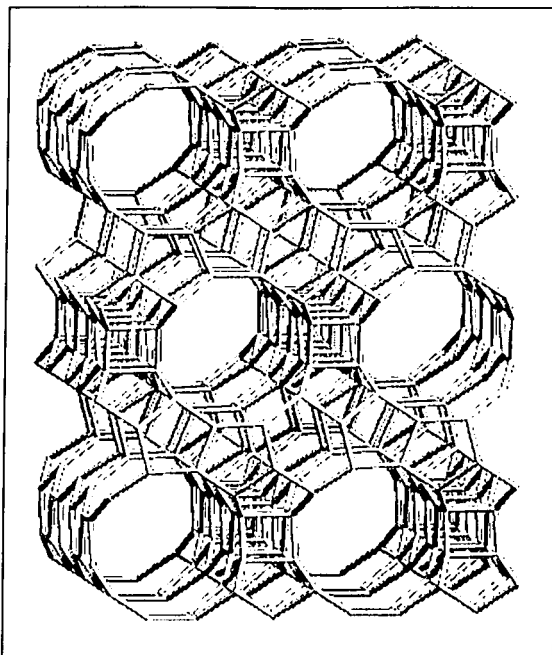
Zeolita Y



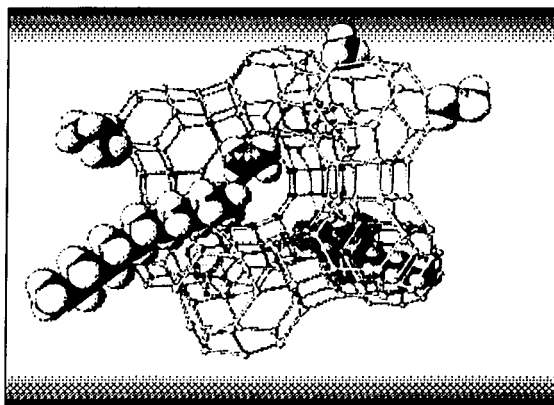
Mordenita



Zeolita beta



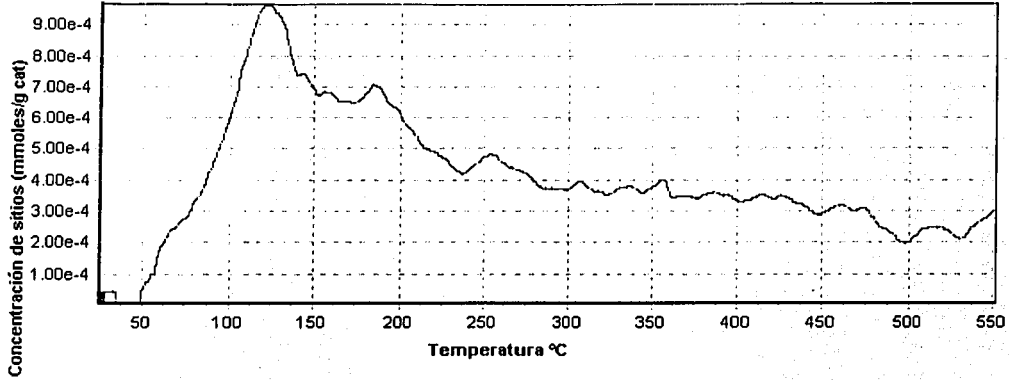
Moléculas de hidrocarburo en zeolita Y



APÉNDICE 1

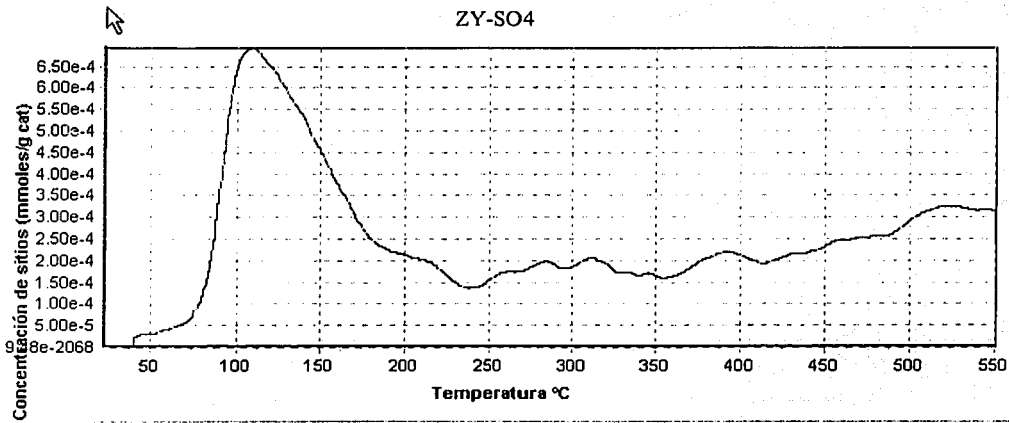
Temperatura vs mmoles

ZY-CO3



Temperatura vs mmoles

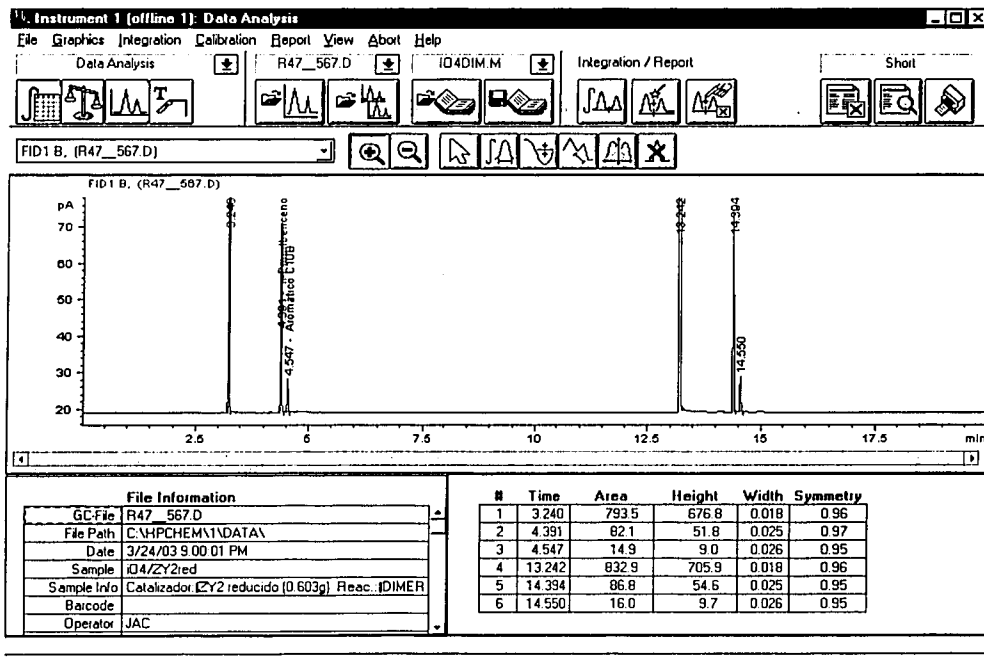
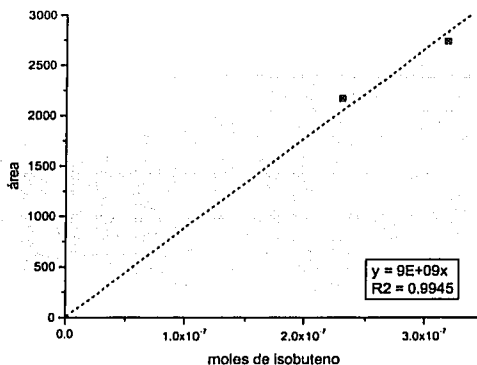
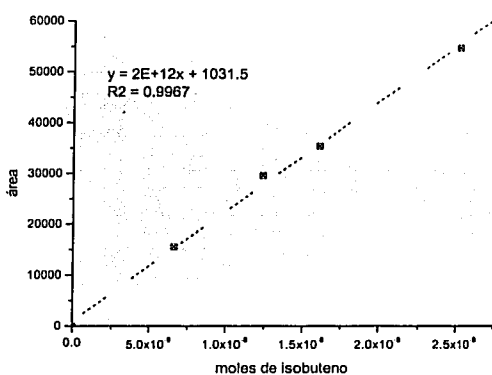
ZY-SO4



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE 2

CURVAS DE CALIBRACIÓN Y CROMATOGRAMA TÍPICO



CÁLCULOS DE PORCENTAJE NOMINAL DE NÍQUEL PARA LOS CATALIZADORES A LOS QUE SE LES VARIÓ LA CARGA DE NÍQUEL.

Catalizador ZY-CO3-3.2

$$0.3831g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{293g\text{Ni}}{563.5g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0.1995g\text{Ni}$$

$$\frac{0.1995g\text{Ni}}{5.9869g\text{ZeolitaY} + 0.1995g\text{Ni}} \times 100 = 3.22\% \text{ de Ni}$$

Catalizador ZY-CO3-6.2

$$0.7608g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{293g\text{Ni}}{563.5g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 0.3963g\text{Ni}$$

$$\frac{0.3963g\text{Ni}}{5.9961g\text{ZeolitaY} + 3963g\text{Ni}} \times 100 = 6.2\% \text{ de Ni}$$

Catalizador ZY-CO3-16.5

$$2.2824g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \times \frac{293g\text{Ni}}{563.5g \text{ NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = 1.1888g\text{Ni}$$

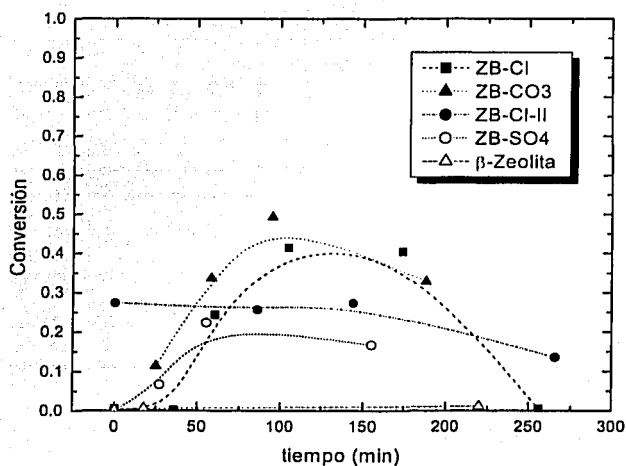
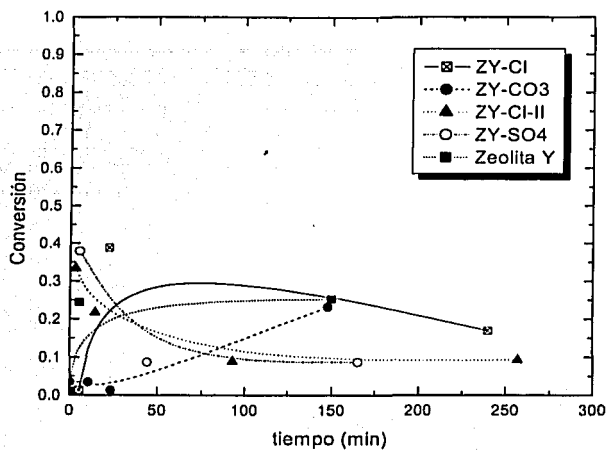
$$\frac{1.1888g\text{Ni}}{5.9944g\text{ZeolitaY} + 1.1888g\text{Ni}} \times 100 = 16.5\% \text{ de Ni}$$

Ejemplo de cálculo de fracción masa por el método de normalización de área: [21]

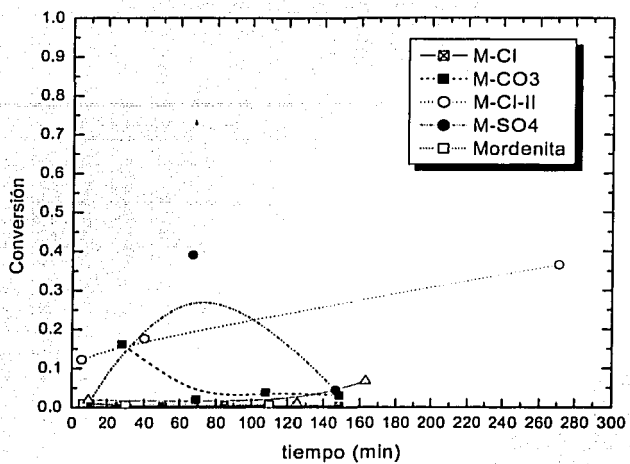
Tiempo de Retención	Área de pico	Factores de respuesta (FR)	Área * FR	fracción masa (Área * FR)/SUMA
3.154	892.4	0.97988	874.444912	0.854298296
4.364	83.8	0.97988	82.113944	0.080222095
4.519	32.3	0.97988	31.650124	0.030920927
5.235	17.5	0.97988	17.1479	0.016752824
14.913	18.6	0.97988	18.225768	0.017805859
		SUMA	1023.5865	

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Conversión obtenida durante las corridas en fase líquida:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FALTA

PAGINA

96

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y BALANCES DE MASA

Experimento 38		Catalizador ZY2		fase gas		T=100°C		1/h			
	área	gramos moles	0.3039 moles/ml	18.33psi masa (g)	ml/min i-C4	ml/min N2	g/ml	WHSV	mmol/g	moles/min	
Moles iniciales	1042.3	1.1581E-07	2.3625E-05	6.4979E-06	0.1568	7.6832	0.00134478	0.08846463		0.8	8.0013E-06
Tiempo de reacción (h)	8.75	área*factor de resp.		masa en		moles en		Selectividad	Actividad		
Tpo. Retención	Área OFF	moles	Conversion	fracción masa	columna (g)	columna			(meq h) ⁻¹		
3.154	892.4	9.9156E-08	0.14381656	874.444912	0.854298296	5.5512E-06	9.9156E-08	0.81403057	0.06849138		
4.364	83.8			82.113944	0.080222095	5.2128E-07	4.646E-09				
4.519	32.3			31.650124	0.030920927	2.0092E-07	1.1937E-09				
5.235	17.5			17.1479	0.016752824	1.0886E-07	6.4672E-10				
14.913	18.6			18.225768	0.017805859	1.157E-07	6.8737E-10				
suma isómeros	0			SUMA	1						
suma dímeros	83.8										
suma oligómeros	68.4										

Balance de masa

moles i-C4 convertidas
 1.66556E-08
 moles de isómeros obtenidas
 0
 moles de dímeros obtenidas
 5.83963E-09
 moles de trímeros obtenidas
 1.33409E-09
 moles totales obtenidas
 7.17372E-09
 moles de i-C4 requeridas
 1.56815E-08
 diferencia
 5.847999176

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Experimento 36

Catalizador ZY2

fase gas

gramos

0.2455

101.33psi

T=24°C

Moles iniciales

área

moles

moles/ml

masa (g)

ml/min i-C4

0.1568

ml/min N2

g/ml

WHSV

mmol/g

moles/min

5822.4 6.4693E-07 0.00013197 3.6298E-05 7.6832 0.00690094 0.60537493 0.8 4.4232E-07

en columna

Tiempo de reacción (h)

22

área*factor de resp. fracción masa masa en moles en Selectividad Actividad

Tpo. Retención

Área OFF

moles

Conversión

columna (g) columna

(meq h)⁻¹

3.154 5523.2

6.1369E-07 0.05138774

5412.073216 0.94180237

3.4186E-05 6.0928E-07

0.90657515 0.01346918

4.27 222.3

217.827324 0.037906045

1.3759E-06 1.2263E-08

4.45 73.3

71.825204 0.012498934

4.5369E-07 4.0436E-09

4.502 0

0 0

0 0

14.5 45.7

44.780516 0.007792651

2.8286E-07 1.6804E-09

suma isómeros

0

SUMA

1

suma dímeros

295.6

suma oligómeros

45.7

Balance de masa

moles i-C4 convertidas

3.765E-08

moles de isómeros obtenidas

0

moles de dímeros obtenidas

1.22631E-08

moles de trímeros obtenidas

1.68044E-09

moles totales obtenidas

1.39435E-08

moles de i-C4 requeridas

3.47926E-08

diferencia

7.589254779

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Experimento 67 Catalizador ZY27
 fase gas gramos 0.106316.33 psig T=24 °C
 área moles moles/ml masa (g) ml/min i-C4 ml/min N2 g/ml 1/h WHSV mmol/g
 Moles iniciales 1078.5 1.1983E-07 2.4446E-05 6.7236E-06 0.188 9.016 0.00139209 0.27014852 0.

Tiempo de reacción Tpo. Retención	Área OFF	moles	17 Conversión	área*factor de resp. masa	en columna		moles en columna	Selectividad	Actividad
					fracción masa (con factor de respuesta)	masa en columna (g)			
3.252	1050.6	1.1673E-07	0.02586926	1029.46193	0.960943931	6.46101E-06	1.1515E-07	1	0.0236
4.407	36.1			35.373668	0.033019299	2.22009E-07	1.9787E-09		
4.563	6.6			6.467208	0.006036769	4.05889E-08	3.6175E-10		
14.189	0			0	0	0	0		
15.047	0			0	0	0	0		
suma isómeros	0								
suma dímeros	42.7								
suma oligómeros	0								

Balance de masa

moles i-C4 convertidas
 4.81111E-09
 moles de isómeros obtenidas
 0
 moles de dímeros obtenidas
 2.35783E-09
 moles de trímeros obtenidas
 0
 moles totales obtenidas
 2.35783E-09
 moles de i-C4 requeridas
 4.71566E-09
 diferencia
 1.983967531

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Experimento 68		Catalizador ZY25									
fase gas		gramos	0.2024	16.33psi	T=24 °C						
	área	moles	moles/ml	masa (g)	ml/min i-C4	ml/min N2	g/ml	WHSV	mmol/g		
Moles iniciales	1083.6	1.204E-07	2.4562E-05	6.7554E-06	0.188	9.016	0.00139349	0.14188136	0.		
Tiempo de reacción		18.5			área*factor de resp.	fracción masa	(con factor de resp)		(con factor de resp)		
Tpo. Retención	Área OFF	Área ON	moles	Conversión	(con factor de respuesta)		masa en columna (g)	moles en columna	Selectivi		
3.252	1027.9	1036.6	1.1421E-07	0.05140273	1007.218652	0.948684818	6.4087E-06	1.1422E-07			
4.407	47	46.6			46.05436	0.043377942	2.9304E-07	2.6117E-09			
4.563	8.6	8.5			8.426968	0.00793724	5.3619E-08	4.7789E-10			
14.189	0	0			0	0	0	0	0		
15.047	0	0			0	0	0	0	0		
suma isómeros		0	0				6.7554E-06				
suma dímeros	55.6	55.1									
suma oligómeros	0	0									

Balance de masa

moles i-C4 convertidas
 6.56667E-09
 moles de isómeros obtenidas
 0
 moles de dímeros obtenidas
 3.07277E-09
 moles de trímeros obtenidas
 0
 moles totales obtenidas
 3.07277E-09
 moles de i-C4 requeridas
 6.14553E-09
 diferencia
 6.413243397

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Programa en Mathcad para ajuste de los parámetros cinéticos de la reacción de dimerización de isobutileno por el método numérico Runge-Kutta

Esquema Eley-Rideal

$$F0 := 8.55 \cdot 10^{-6}$$

$$k_i := 0.2$$

$$k_t := 0.11$$

$$K_t := 0.01$$

$$K_d := 0.035$$

$$k_m := 0.101$$

$$K_m := 3$$

$$k_{md} := 0.01$$

$$K_{d2} := 0.02$$

$$k_{d2} := 0.05$$

$$C := \begin{bmatrix} 0.015 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{monómero} \\ \text{dímero} \\ \text{trímero} \\ \text{isómero} \end{matrix}$$

$$D(t, C) := \begin{bmatrix} \frac{1}{F0} \left[\left[\frac{k_m \cdot (C_0)^2}{(1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3)} \right] - \left[\frac{k_{md} \cdot K_d \cdot C_1 \cdot C_0}{(1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3)} \right] + \left[\frac{k_t \cdot C_2}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0} \right] - \left[\frac{K_t \cdot C_0}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0} \right] \right] \\ \frac{1}{F0} \left[\left[\frac{k_m \cdot (C_0)^2}{(1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3)} \right] - \left[\frac{k_{md} \cdot K_d \cdot C_0 \cdot C_1}{(1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3)} \right] + \left[\frac{k_t \cdot C_2}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3} \right] - \left[\frac{K_t \cdot C_2}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3} \right] \right] \\ \frac{1}{F0} \left[\left[\frac{k_i \cdot C_1}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3} \right] - \left[\frac{k_{d2} \cdot C_3}{1 + K_d \cdot C_1 + K_m \cdot C_0 + K_t \cdot C_2 + K_{d2} \cdot C_3} \right] \right] \end{bmatrix}$$

$$Z := \text{rkfixed}(C, 0.1063, 0.4137, 100, D)$$

$$\text{Tiempo} := Z^{<0>}$$

$$CM := Z^{<1>}$$

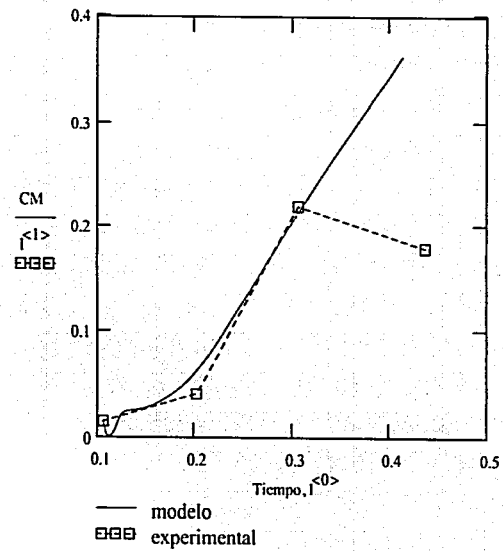
$$CD := Z^{<2>}$$

$$CT := Z^{<3>}$$

$$CI := Z^{<4>}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Datos corrida RG_78, conc. isobutileno

$$l := \begin{bmatrix} 0.4371 & 0.18 \\ 0.3067 & 0.22 \\ 0.2024 & 0.042 \\ 0.1063 & 0.015 \end{bmatrix}$$


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$\left. \left. \left. \frac{C_2}{+Kt \cdot C_2 + Kd_2 \cdot C_3} \right) \right) + \left(kd_2 \cdot \frac{C_3}{1 + Kd \cdot C_1 + Km \cdot C_0 + Kt \cdot C_2 + Kd_2 \cdot C_3} \right) \right]$$

SEMQuant results. Listed at 2:27:05 PM on 5/16/02
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Dr. Jorge Alcaraz
Job: Alquilacion Indirecta
Spectrum label: ZB2 (3)

104

System resolution = 61 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: 0.00 keV

Standards :

O K Quartz 01/12/93
Al K Al2O3 23/11/93
Si K Quartz 01/12/93
Ni K Ni 01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	50.72	64.71
Al K	ED	0.58	0.44
Si K	ED	47.26	34.35
Ni K	ED	1.44	0.50
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ISIS Quant Batch Summary Listed at
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Dr. Jorge Alcaraz
Job: ZY

8:41:22 PM on 3/19/03

103

Batch Name: ZY26

Quant Method SEMQuant
Element List C K;O K;Al K;Si K;Ni K
Processing Option Analysed all elements normalised
Correction Type ZAF4
Number of samples 303

	Item	Min	Max	Mean	Stddev
Elem%	C K	7.250	14.060	9.530	0.945
Elem%	O K	37.330	49.740	42.293	1.236
Elem%	Al K	8.860	12.260	11.268	0.264
Elem%	Si K	25.260	36.990	33.178	0.815
Elem%	Ni K	2.080	7.420	3.730	0.728
Std Corr	C K	1.460	1.460	1.460	0.000
Std Corr	O K	0.770	0.770	0.770	0.000
Std Corr	Al K	0.970	0.970	0.970	0.000
Std Corr	Si K	1.040	1.040	1.040	0.000
Std Corr	Ni K	1.000	1.000	1.000	0.000
Atomic%	C K	12.190	21.120	15.552	1.445
Atomic%	O K	47.030	56.090	51.839	1.404
Atomic%	Al K	5.920	9.160	8.192	0.248
Atomic%	Si K	16.230	26.550	23.171	0.695
Atomic%	Ni K	0.640	2.540	1.248	0.254

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ISIS Quant Batch Summary Listed at
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Dr. Jorge Alcaraz
Job: ZY

8:44:21 PM on 3/19/03

901

Batch Name: ZY27

Quant Method SEMQuant
Element List C K;O K;Al K;Si K;Ni K
Processing Option Analysed all elements normalised
Correction Type ZAF4
Number of samples 302

	Item	Min	Max	Mean	Stddev
Elem%	C K	9.880	15.110	13.239	0.763
Elem%	O K	26.400	43.190	39.549	1.417
Elem%	Al K	9.150	12.360	10.221	0.305
Elem%	Si K	27.050	36.930	30.356	0.872
Elem%	Ni K	4.920	12.760	6.635	0.950
Std Corr	C K	1.460	1.460	1.460	0.000
Std Corr	O K	0.770	0.770	0.770	0.000
Std Corr	Al K	0.970	0.970	0.970	0.000
Std Corr	Si K	1.040	1.040	1.040	0.000
Std Corr	Ni K	1.000	1.000	1.000	0.000
Atomic%	C K	16.210	23.550	21.410	1.104
Atomic%	O K	35.750	52.060	48.019	1.405
Atomic%	Al K	6.320	9.680	7.364	0.303
Atomic%	Si K	18.190	28.480	21.007	0.825
Atomic%	Ni K	1.560	4.710	2.200	0.350

ISIS Quant Batch Summary Listed at 9:58:39 AM on 4/4/03
Operator: IVAN PUENTE LEE
Client: Dr. Jorge Alcaraz
Job: ZY

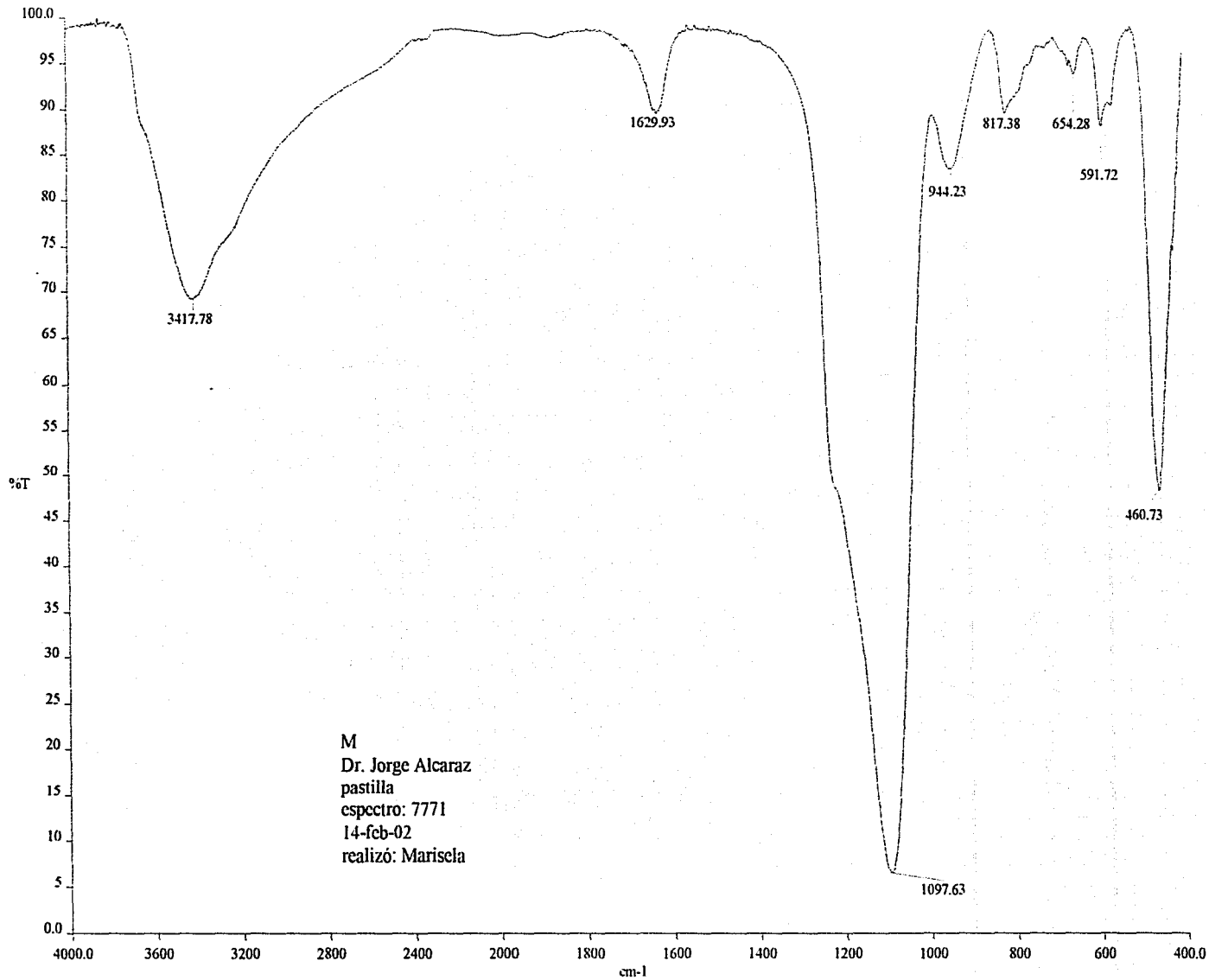
107

Batch Name: ZY28

Quant Method SEMQuant
Element List C K;O K;Al K;Si K;Ni K
Processing Option Analysed all elements normalised
Correction Type ZAF4
Number of samples 305

	Item	Min	Max	Mean	Stddev
Elem%	C K	9.290	23.460	11.767	1.383
Elem%	O K	32.320	43.200	37.257	1.249
Elem%	Al K	6.830	10.630	8.634	0.313
Elem%	Si K	20.550	28.400	25.738	0.968
Elem%	Ni K	11.710	23.900	16.604	1.169
Std Corr	C K	1.460	1.460	1.460	0.000
Std Corr	O K	0.770	0.770	0.770	0.000
Std Corr	Al K	0.970	0.970	0.970	0.000
Std Corr	Si K	1.040	1.040	1.040	0.000
Std Corr	Ni K	1.000	1.000	1.000	0.000
Atomic%	C K	16.380	36.210	20.271	2.072
Atomic%	O K	41.260	53.460	48.239	1.477
Atomic%	Al K	4.690	8.230	6.632	0.314
Atomic%	Si K	13.560	21.510	18.993	0.889
Atomic%	Ni K	4.000	8.980	5.865	0.486

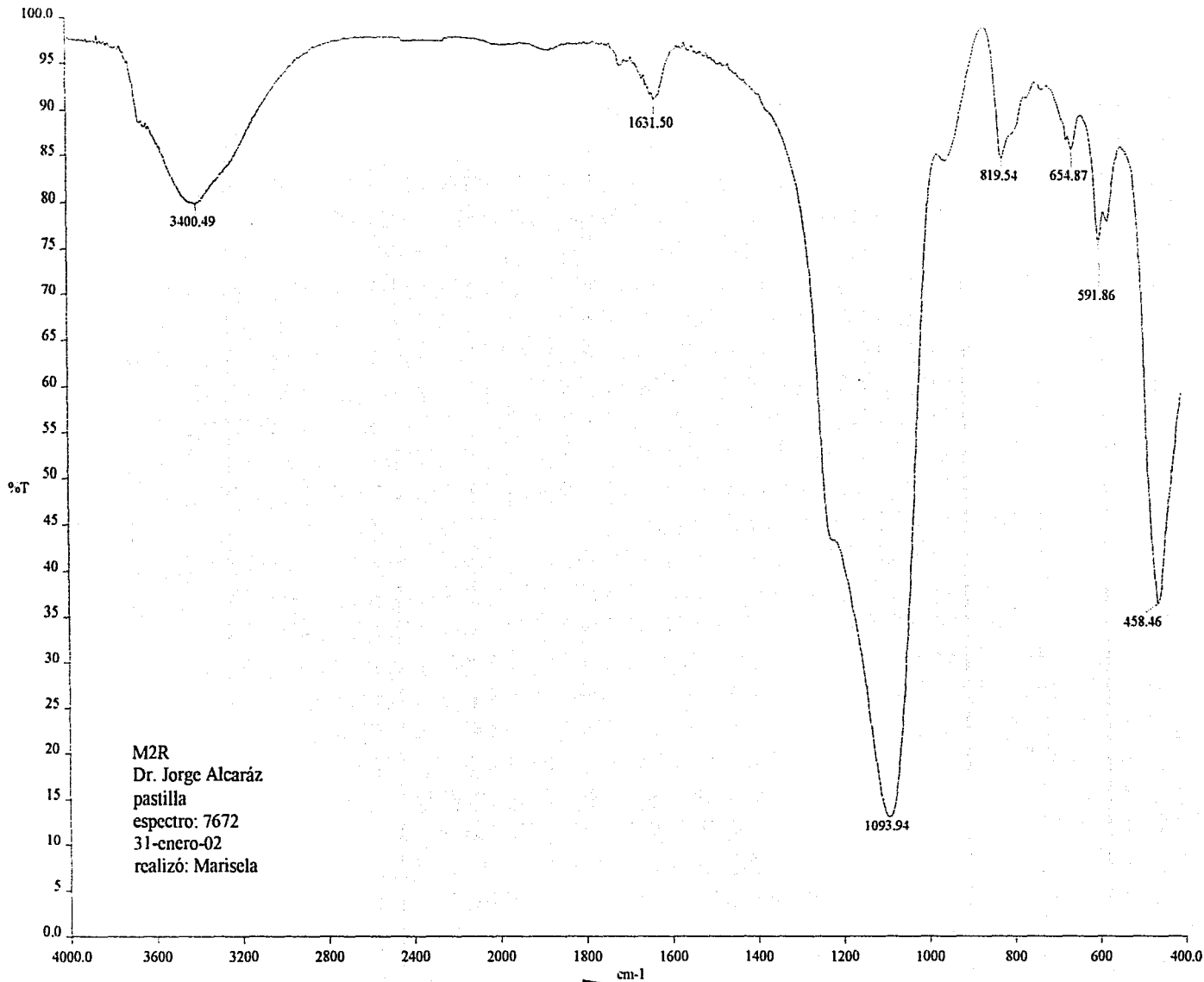
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



M
Dr. Jorge Alcaraz
pastilla
espectro: 7771
14-feb-02
realizó: Marisela

a:\spectralarith.002

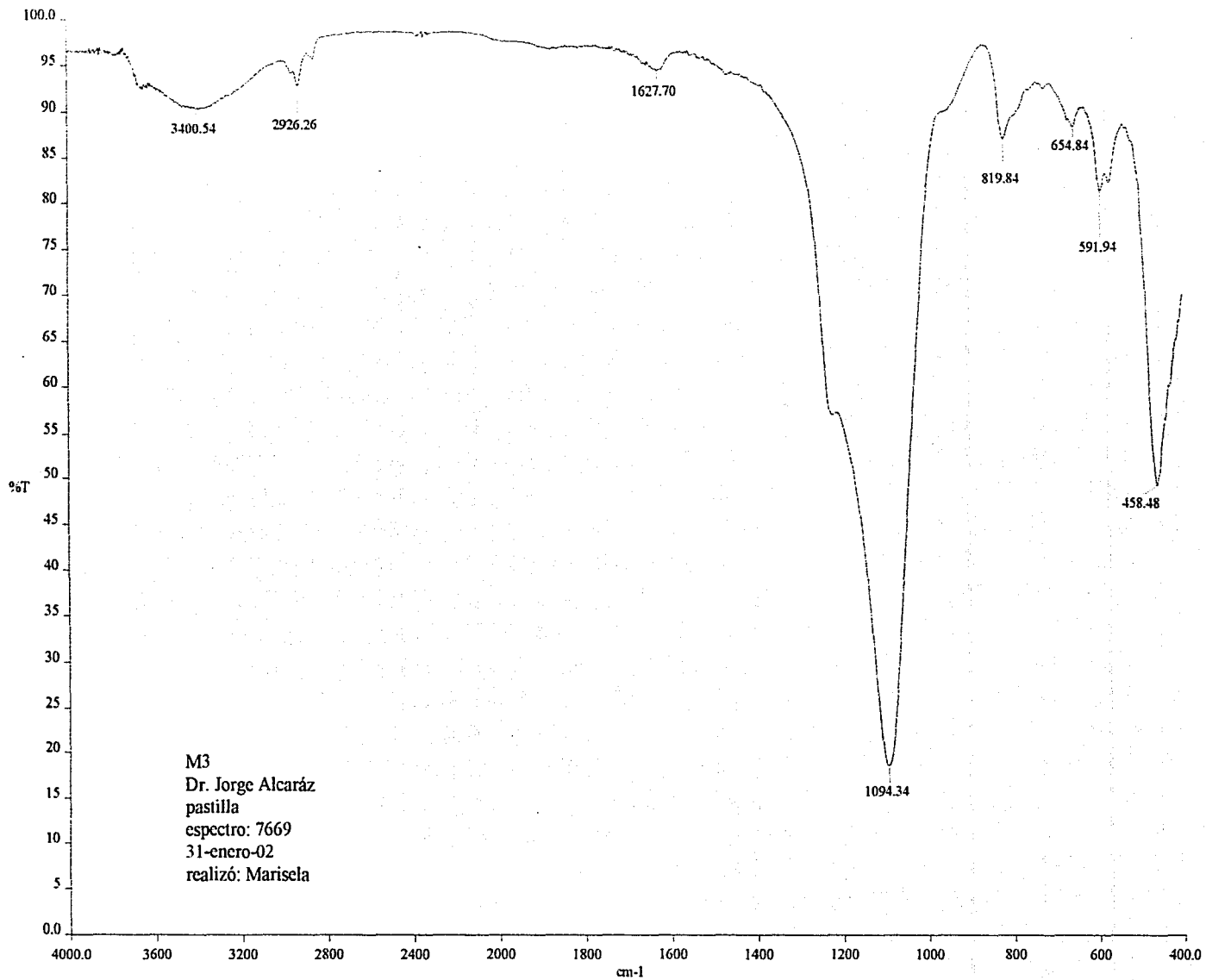
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



M2R
Dr. Jorge Alcaráz
pastilla
espectro: 7672
31-enero-02
realizó: Marisela

a:\spectral\7672.sp

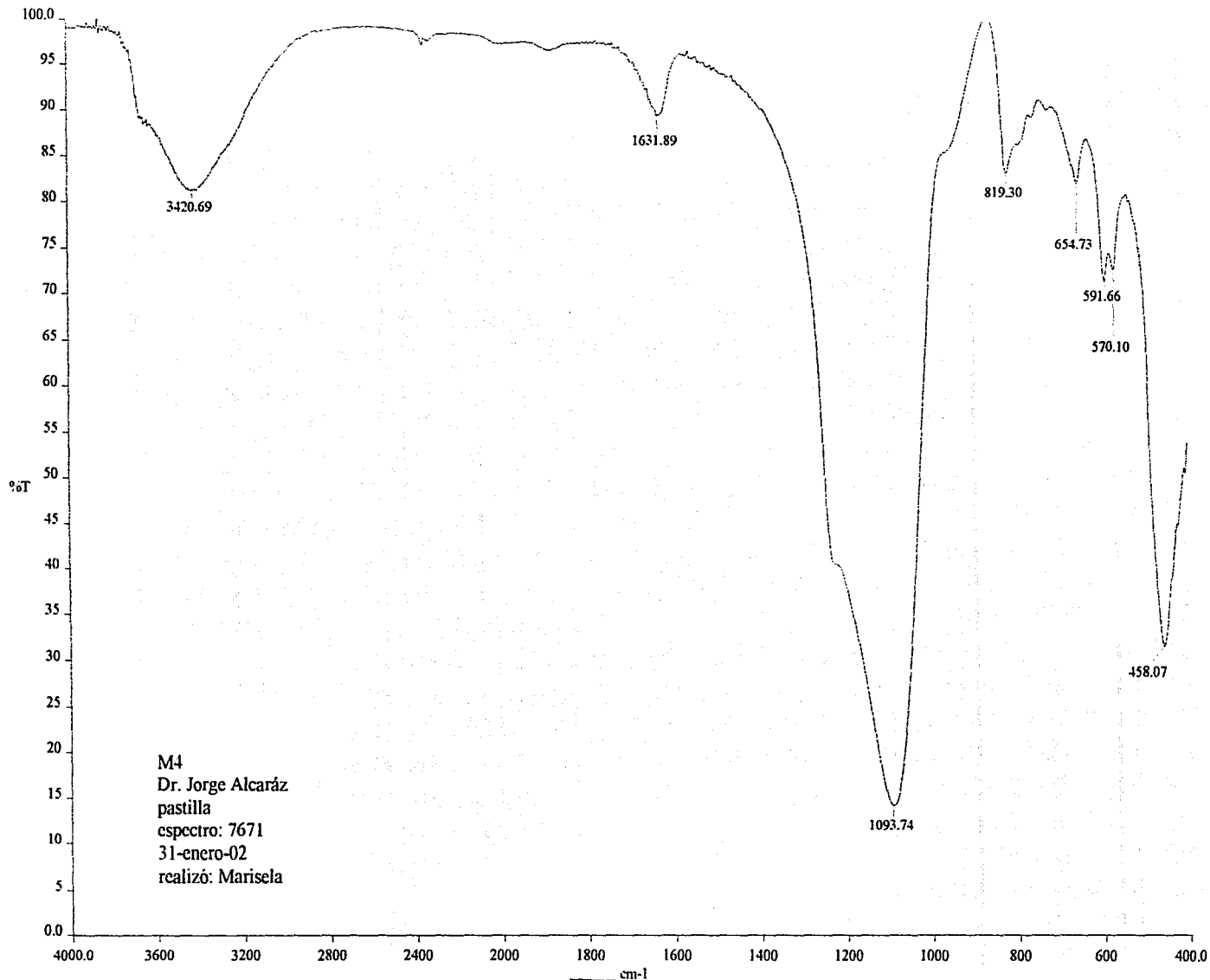
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



M3
Dr. Jorge Alcaráz
pastilla
espectro: 7669
31-enero-02
realizó: Marisela

a:\spectral7669.sp

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

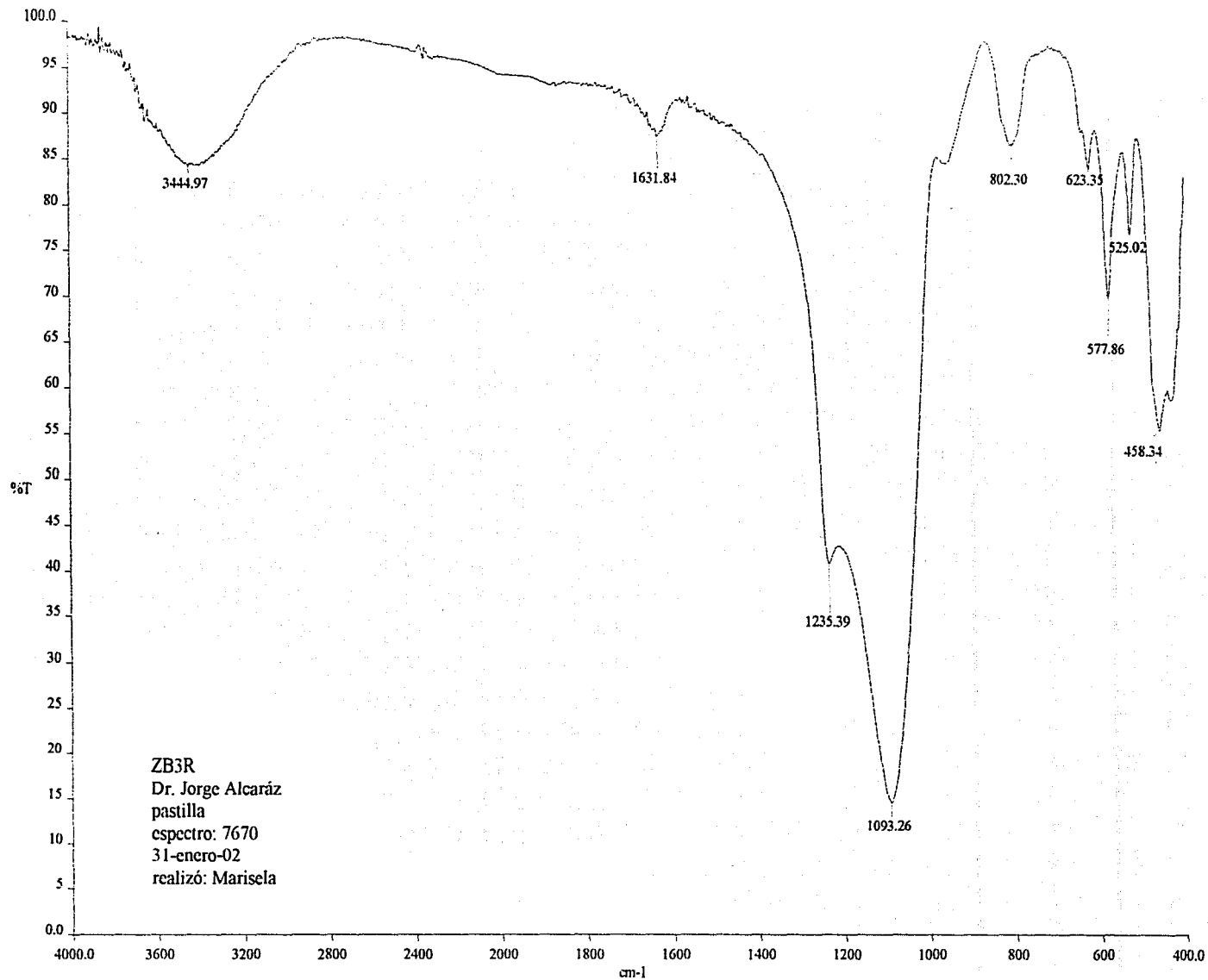


M4
Dr. Jorge Alcaráz
pastilla
espectro: 7671
31-enero-02
realizó: Marisela

— a:\spectra\7671.sp

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

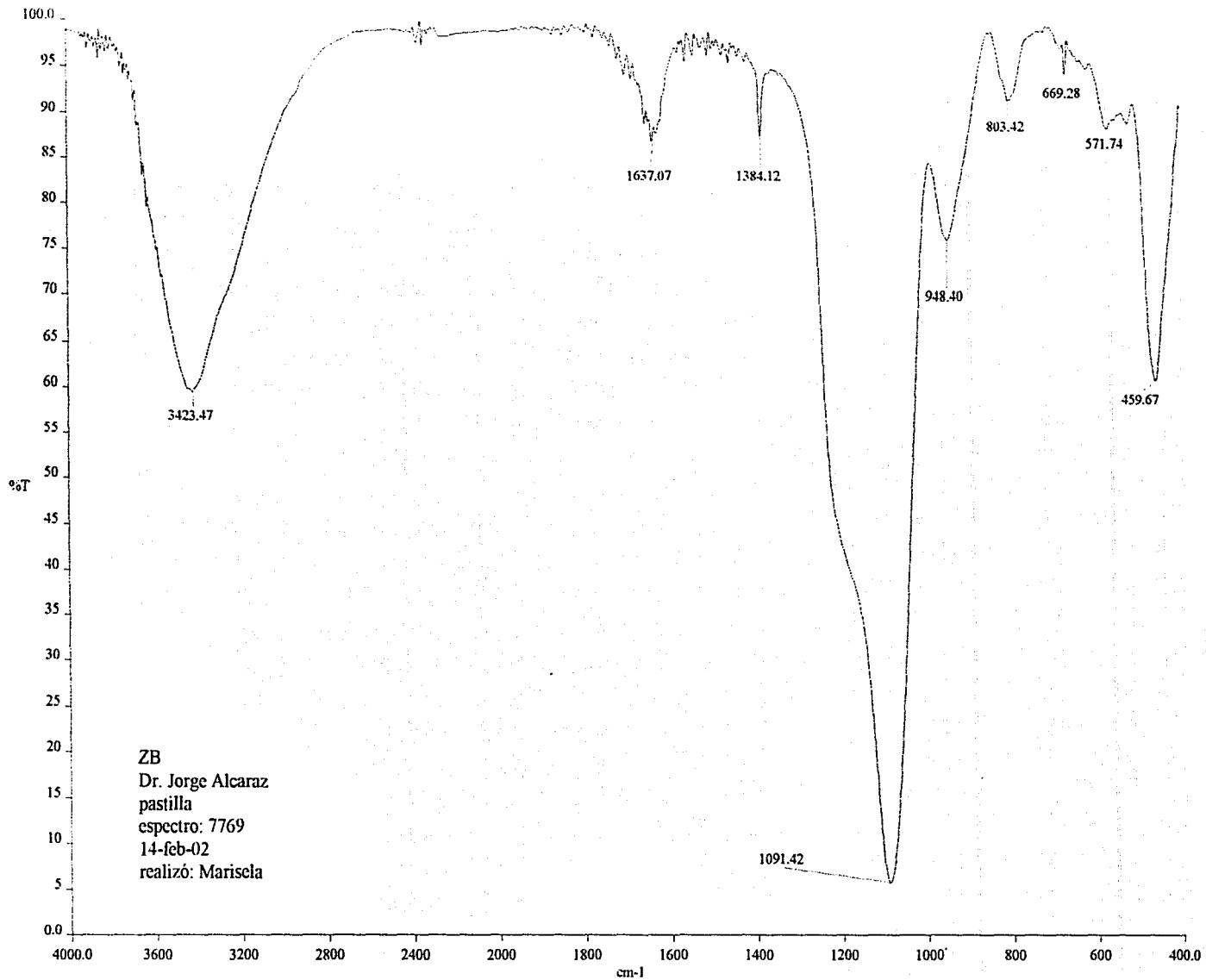
111



ZB3R
Dr. Jorge Alcaráz
pastilla
espectro: 7670
31-enero-02
realizó: Marisela

a:\spectra\7669.sp

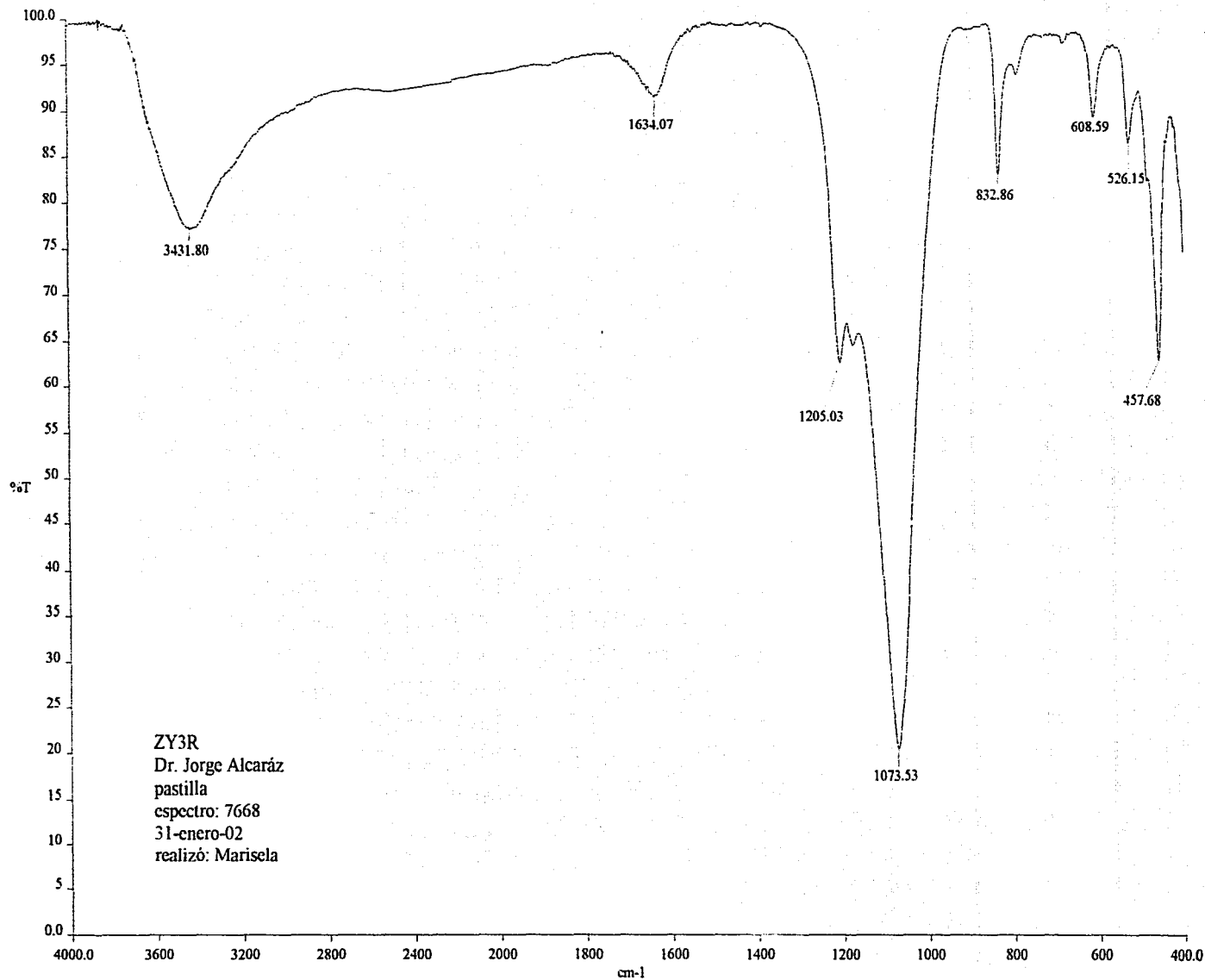
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



ZB
Dr. Jorge Alcaraz
pastilla
espectro: 7769
14-feb-02
realizó: Marisela

a:\spectra\arith.003

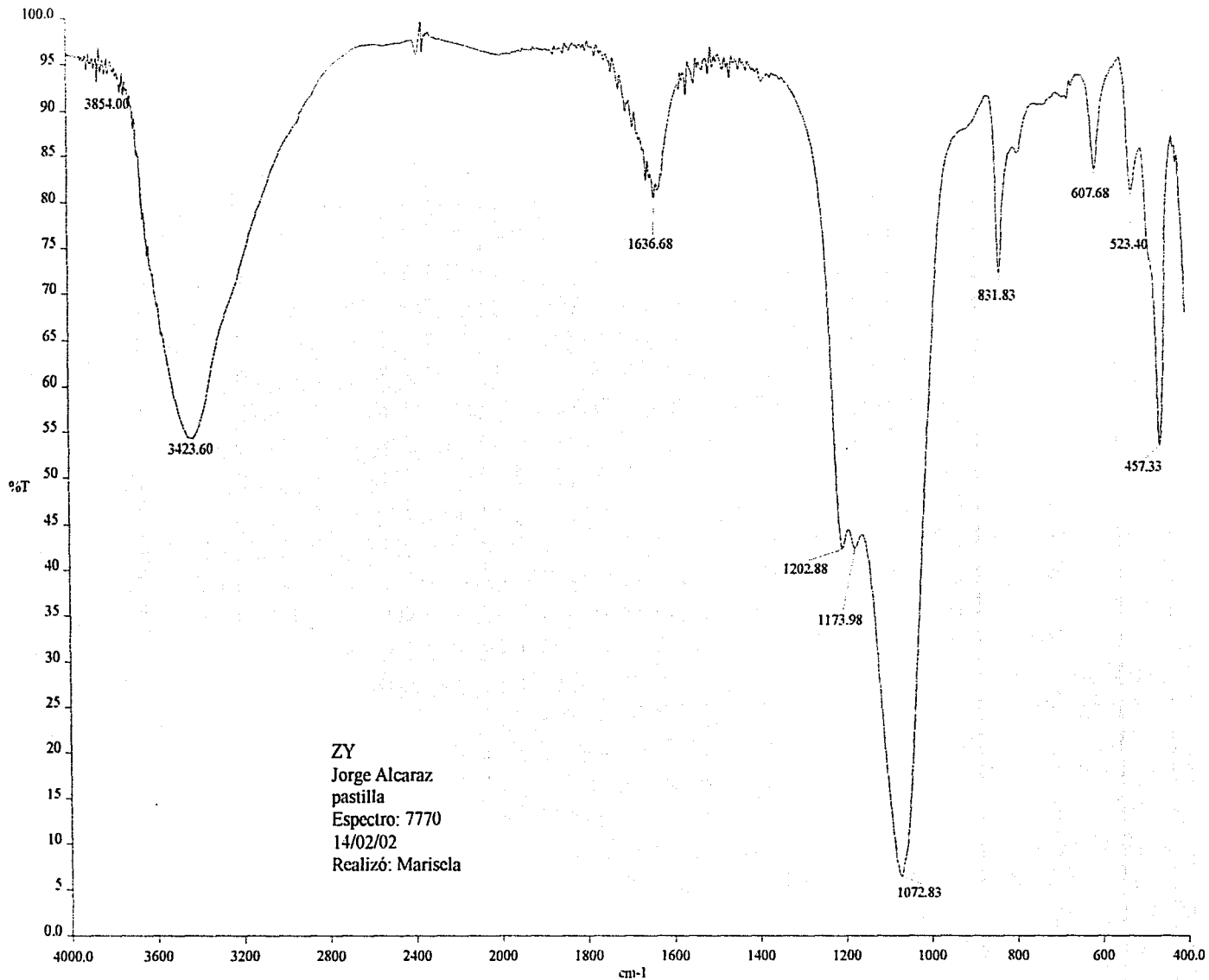
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



ZY3R
Dr. Jorge Alcaráz
pastilla
espectro: 7668
31-enero-02
realizó: Marisela

a:\spectra\7668.sp

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



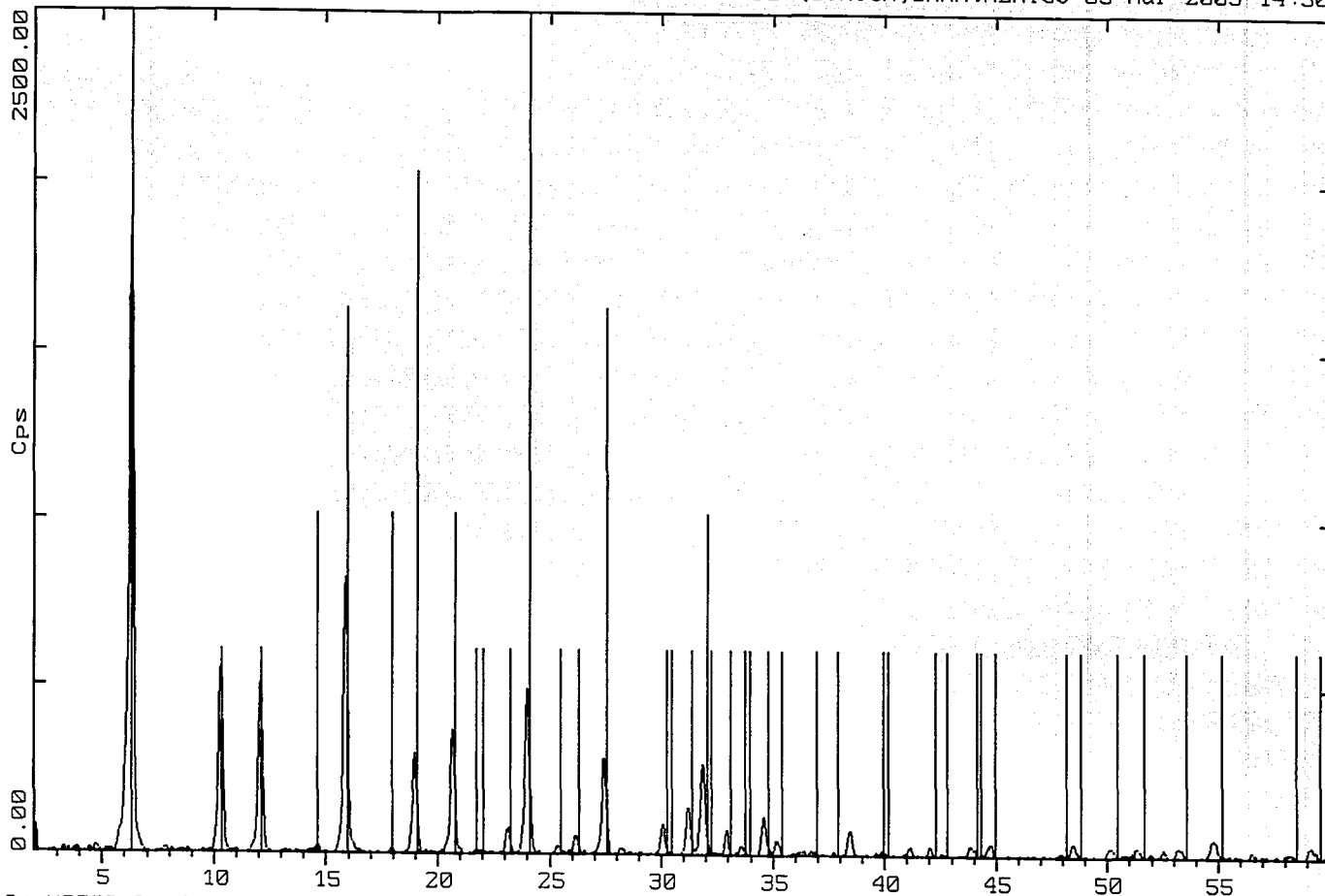
ZY
Jorge Alcaraz
pastilla
Espectro: 7770
14/02/02
Realizó: Mariscla

a:\spectral\arith.003

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

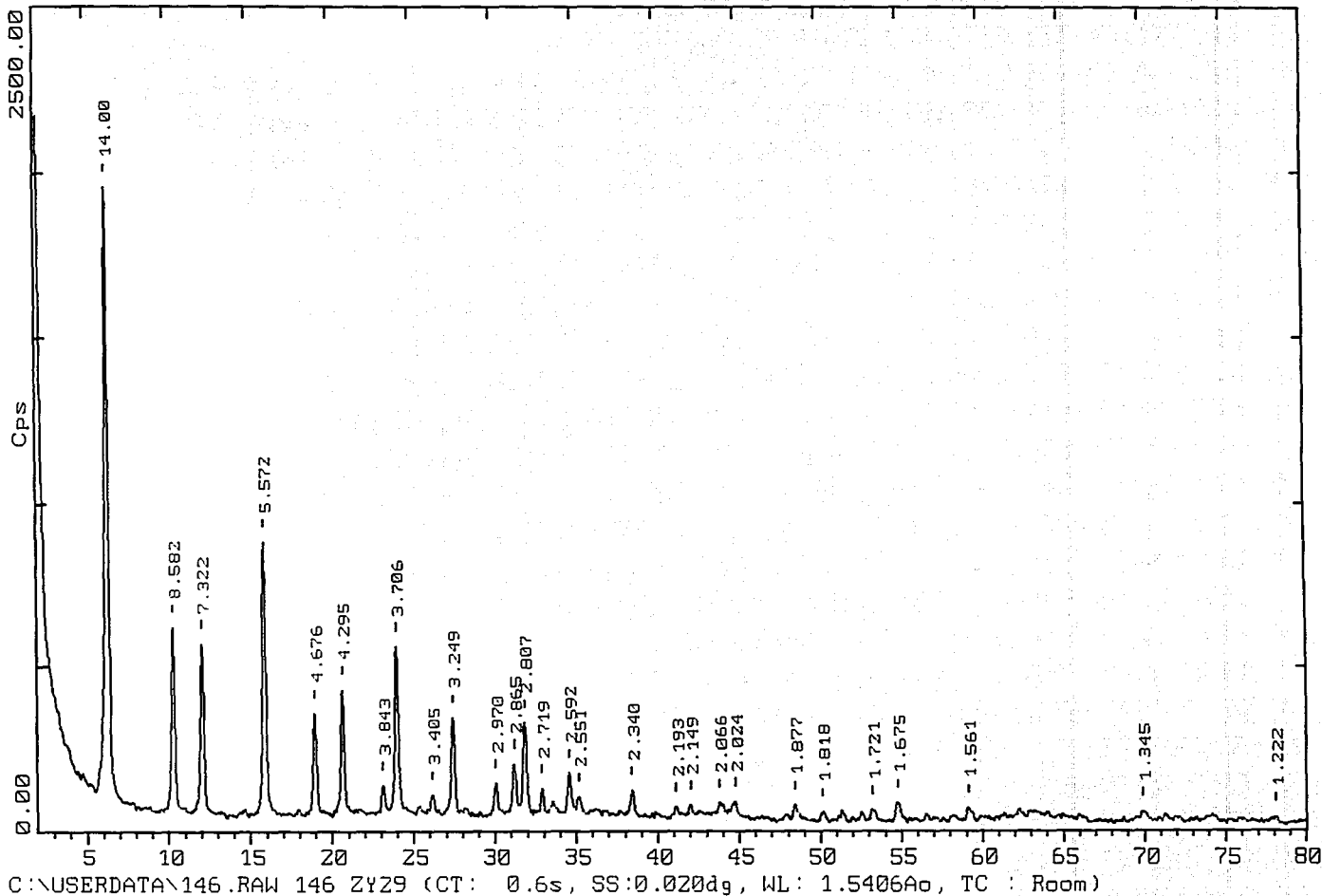
Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 03-Mar-2003 14:30



C:\USERDATA\146.RAW 146 ZY29 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
42-0018 C H18.9Al18.9Si173.10384 Hydrogen Aluminum Silicate (WL: 1.5406Ao)

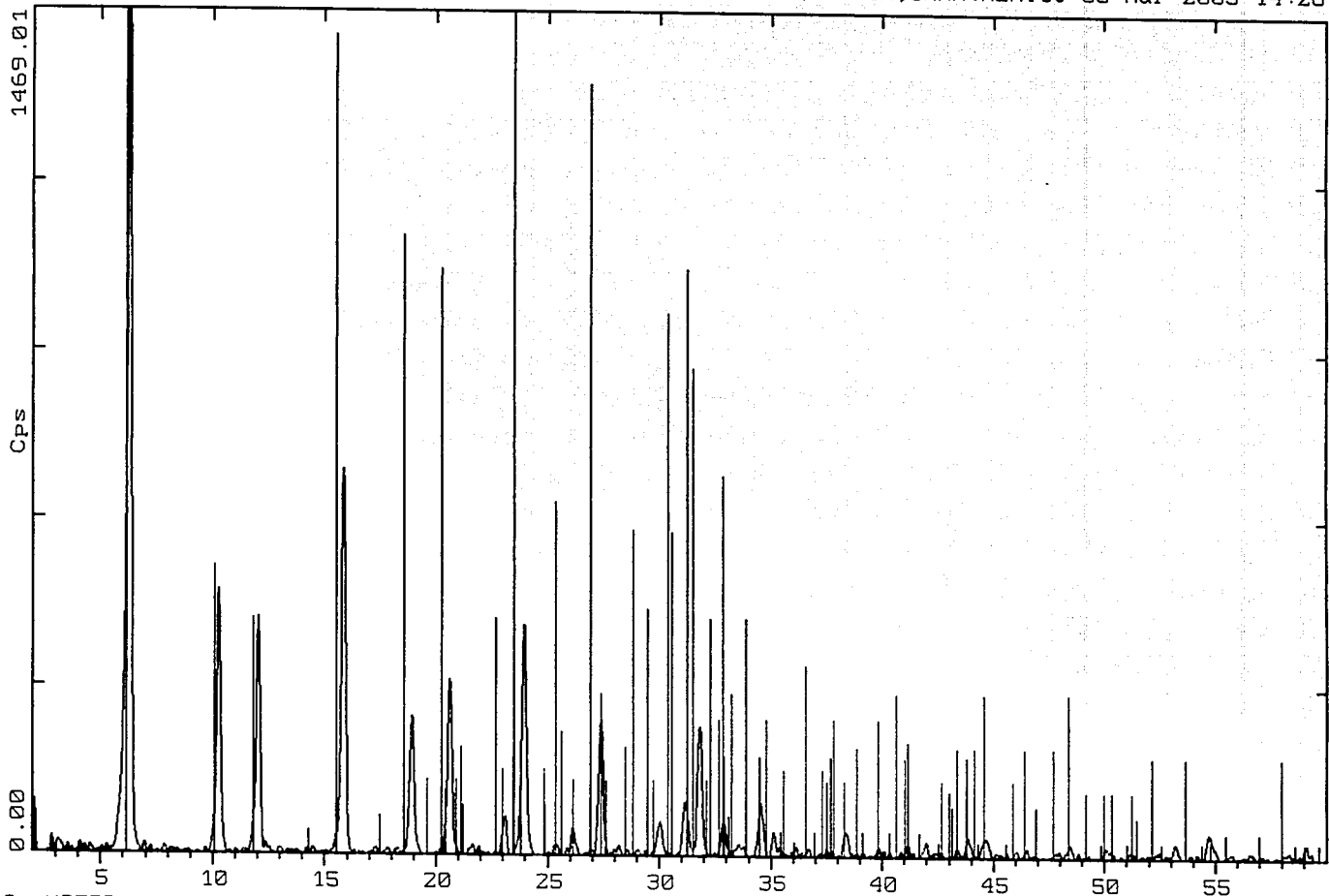
TECNO CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 03-Mar-2003 14:28

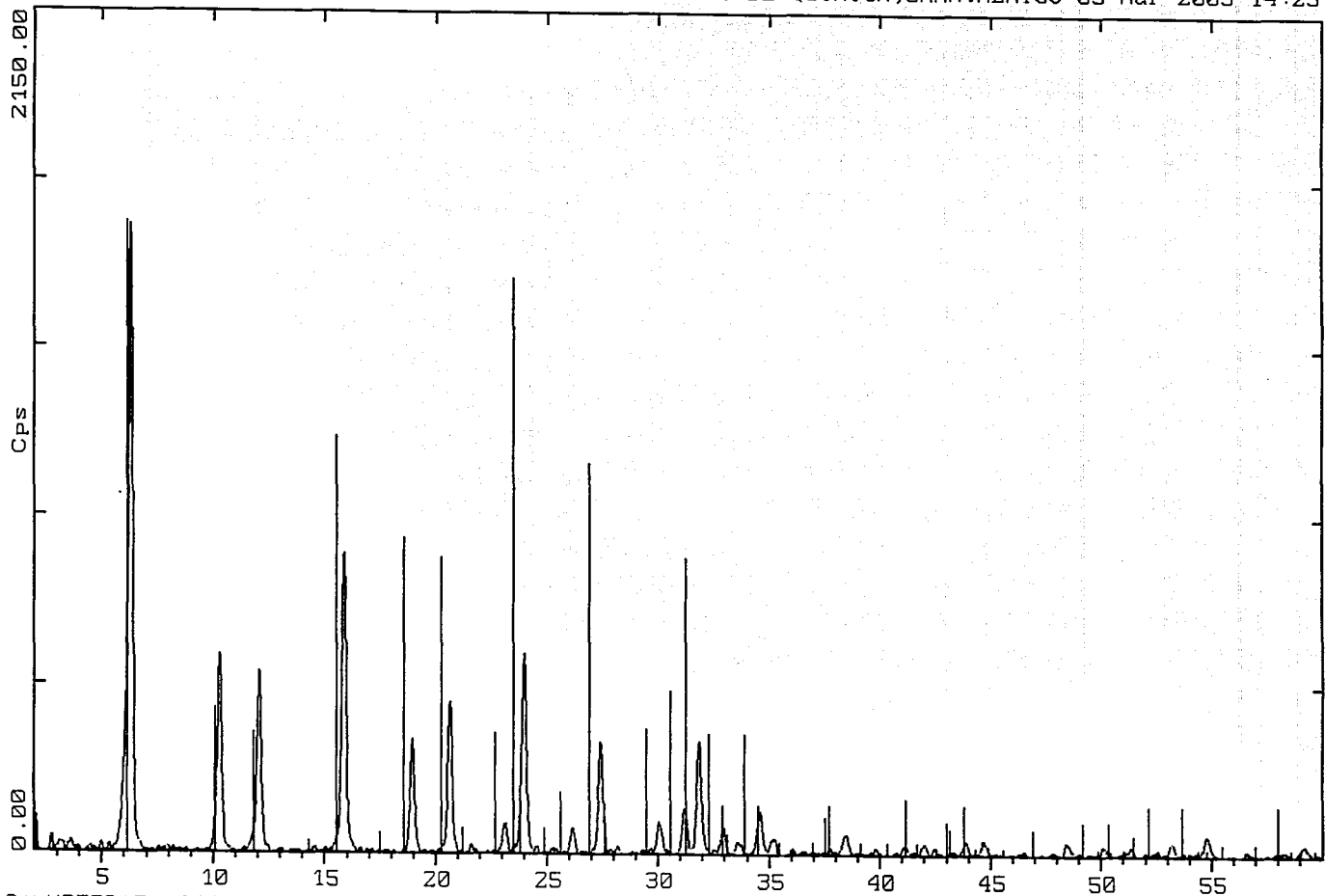


C:\USERDATA\145.RAW 145 ZY28 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
40-0336 * Na₂.1Mg₂1.7(NH₄)₁ Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A
14-0789 0 145.PDF (Model: Powder) (Date: 03-Mar-2003) (Time: 14:28)

FALLA DE ORIGEN

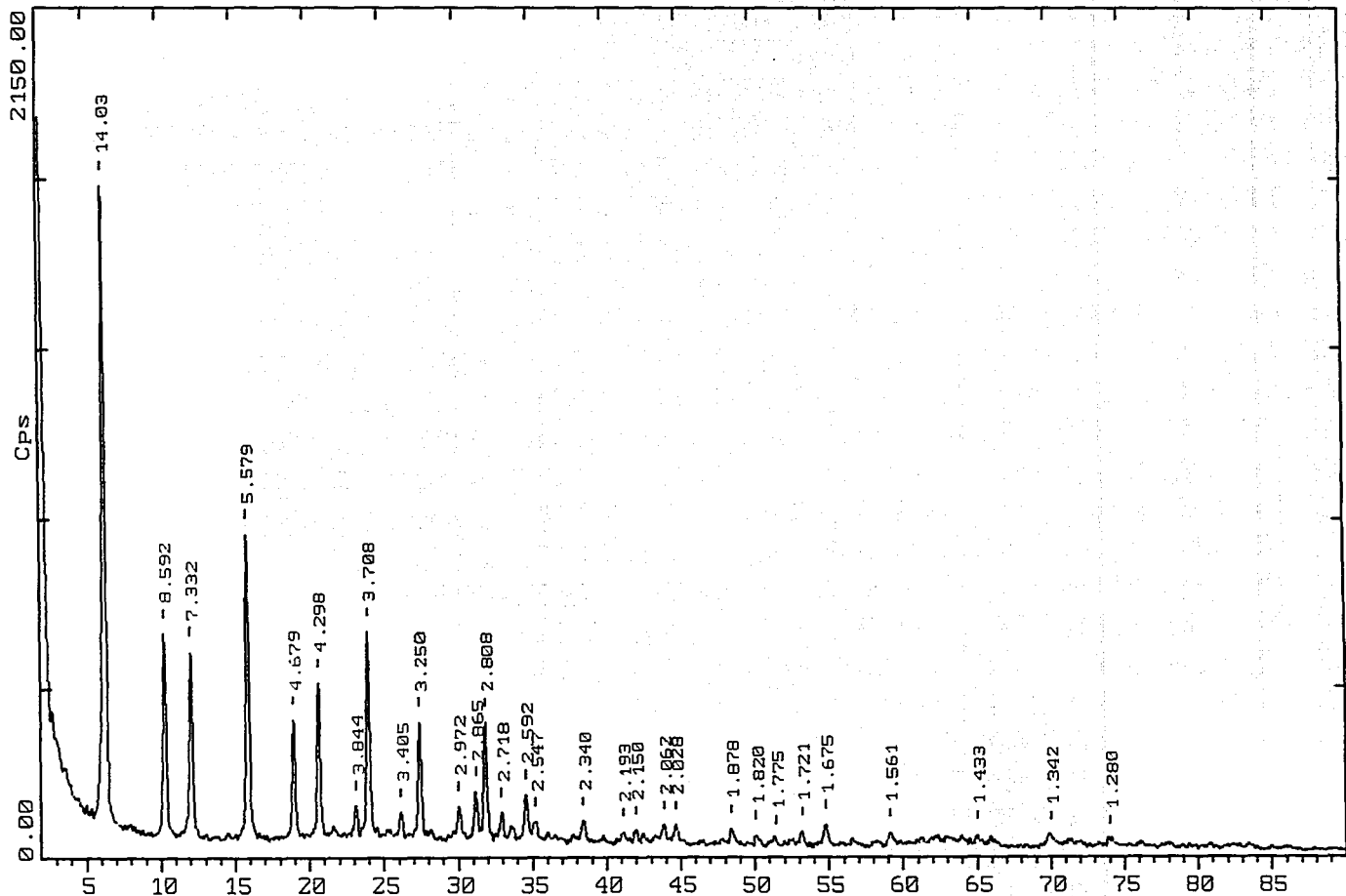
Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. MEXICO 03-Mar-2003 14:25



C:\USERDATA\144.RAW 144 ZY27 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
40-0336 * Na₂.1Mg21.7(NH₄)1 Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



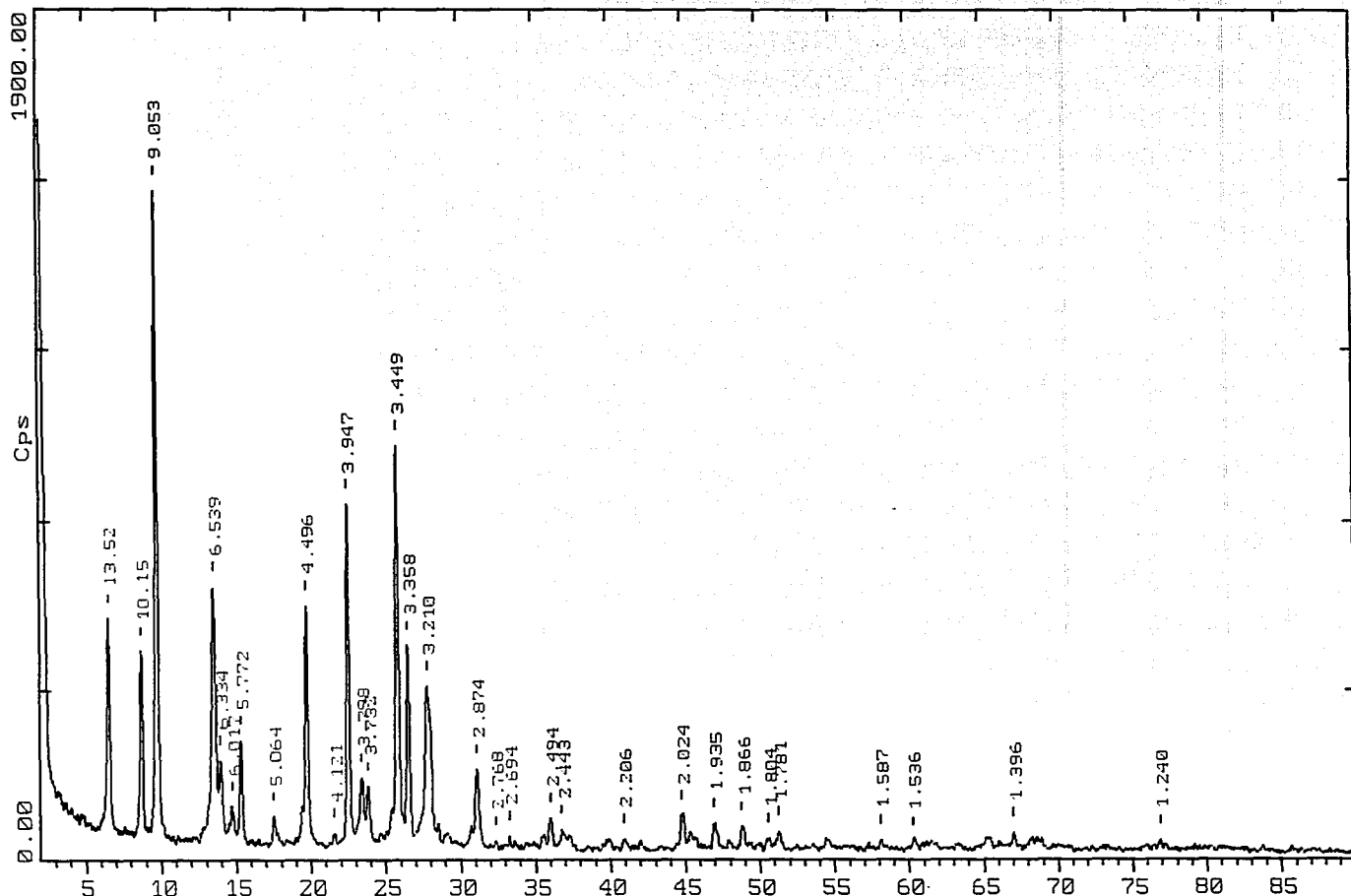
C:\USERDATA\144.RAW 144 ZY27 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DRX

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. MEXICO 24-Jan-2002 13:32



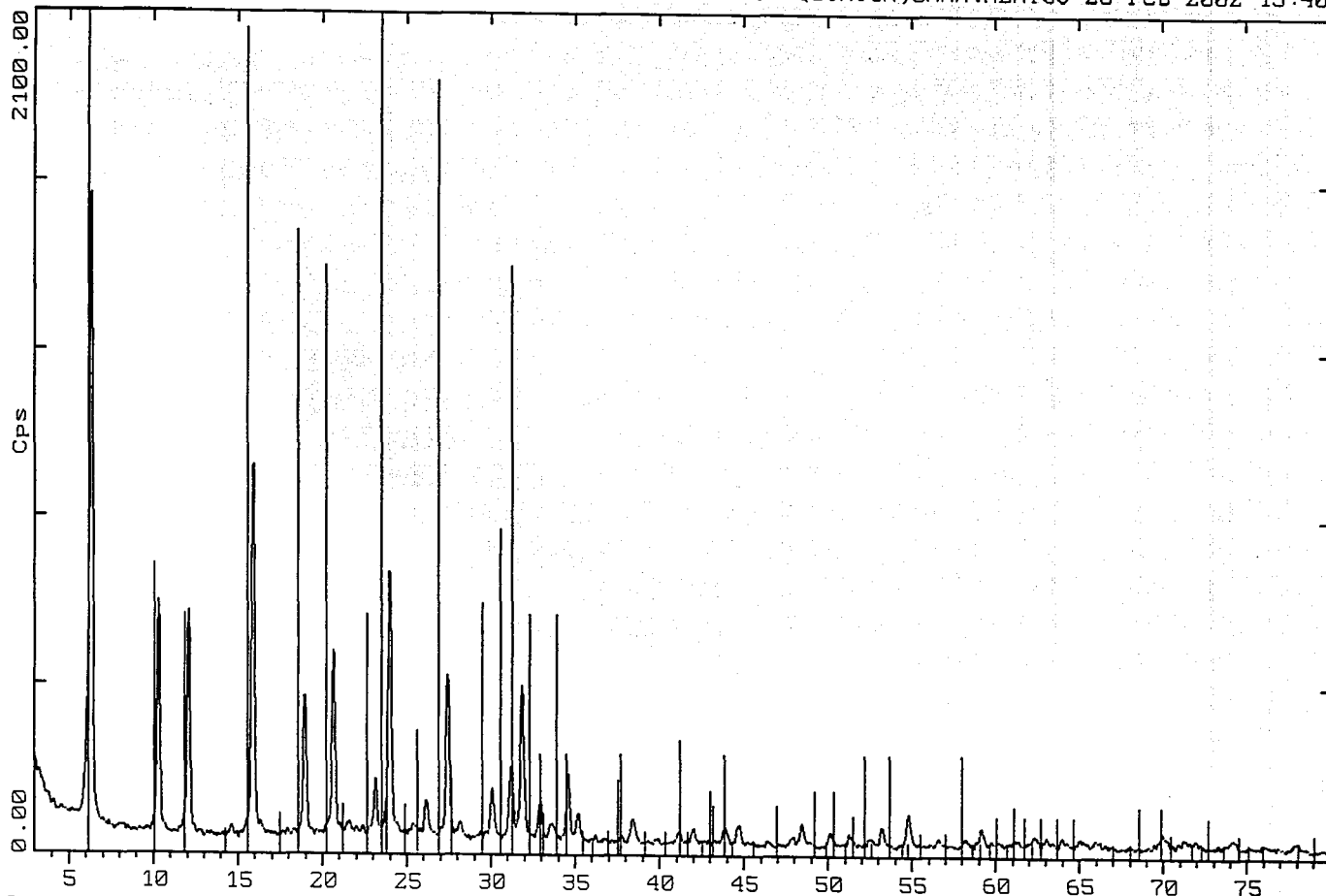
C:\USERDATA\MORDNW.RAW MORDNW MORDENITA NUEVA (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : R

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DRx

2-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 20-Feb-2002 13:40

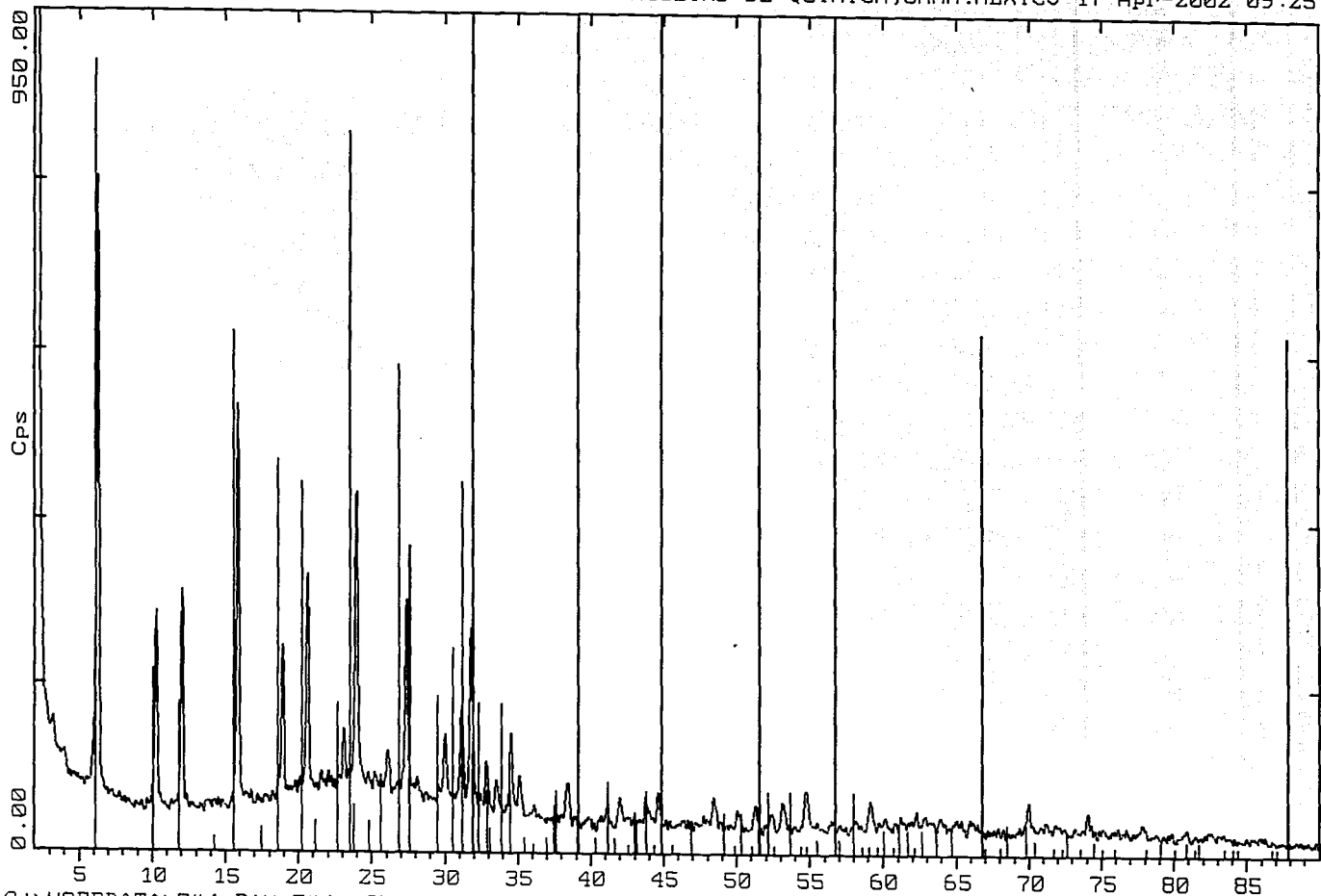


C:\USERDATA\ZY1.RAW ZY1 35K30M (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
40-0336 - Na_{2.1}Mg_{21.7}(NH₄)₁ Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. MEXICO 17-Apr-2002 09:25



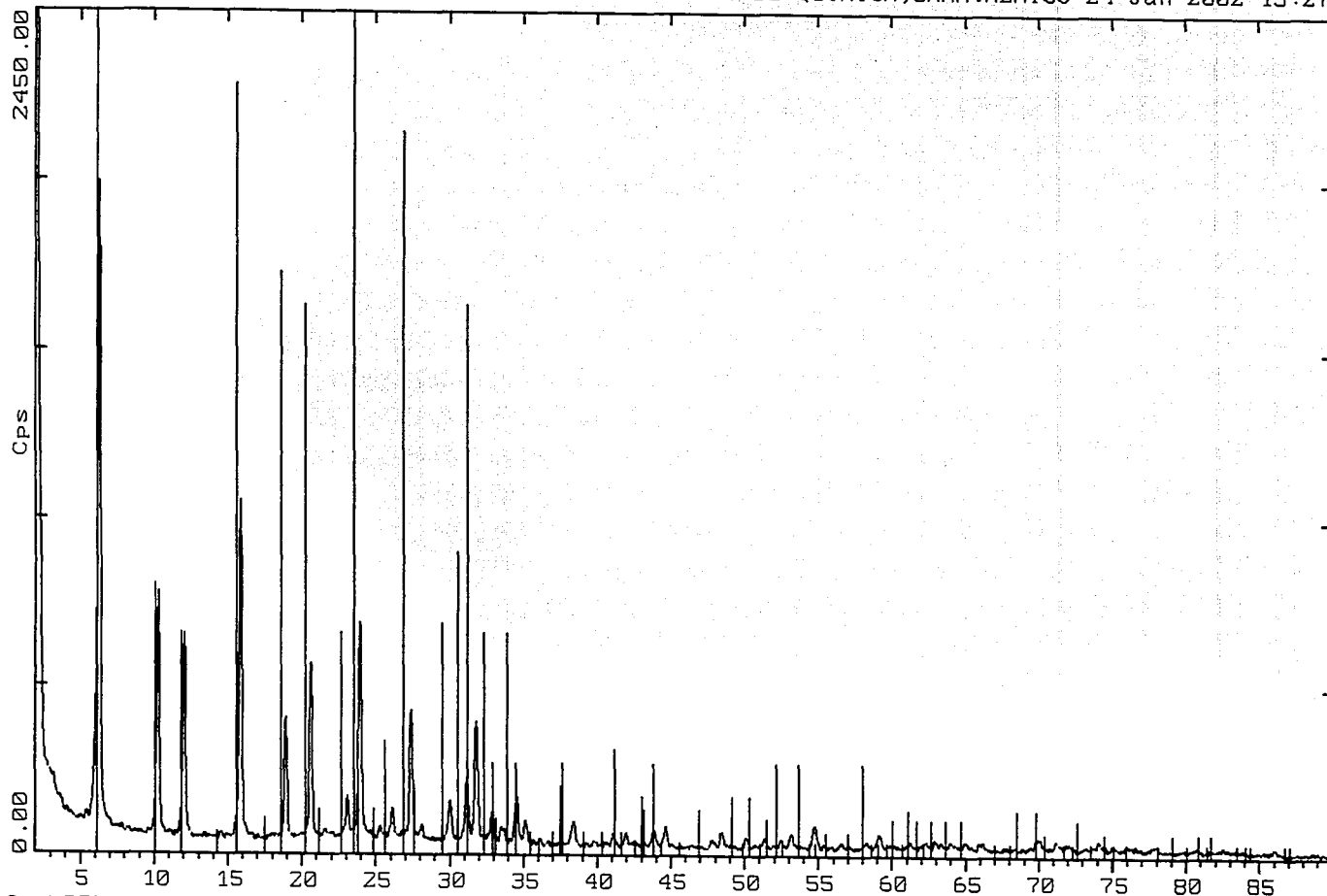
C:\USERDATA\ZY4.RAW ZY4 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
40-0336 * Na₂.1Mg21.7(NH₄)1 Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A
14-0481 Q Ni2O3 Nickel Oxide (WL: 1.5406Ao)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DRX

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. MEXICO 24-Jan-2002 13:27



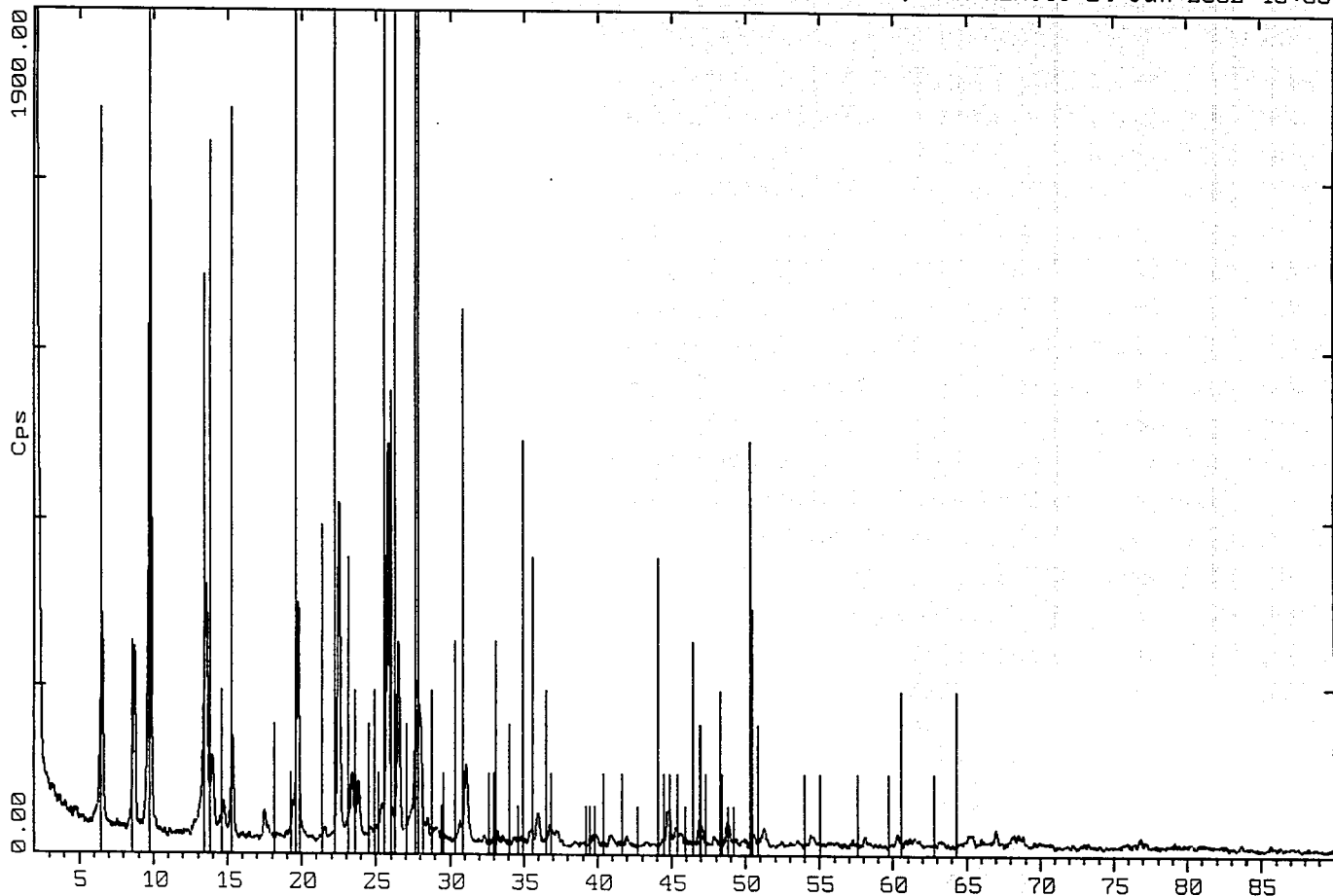
C:\USERDATA\ZEOYNW.RAW ZEOYNW 35K30M (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
40-0336 - Na_{2.1}Mg_{21.7}(NH₄)₁ Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DRX

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 24-Jan-2002 13:33

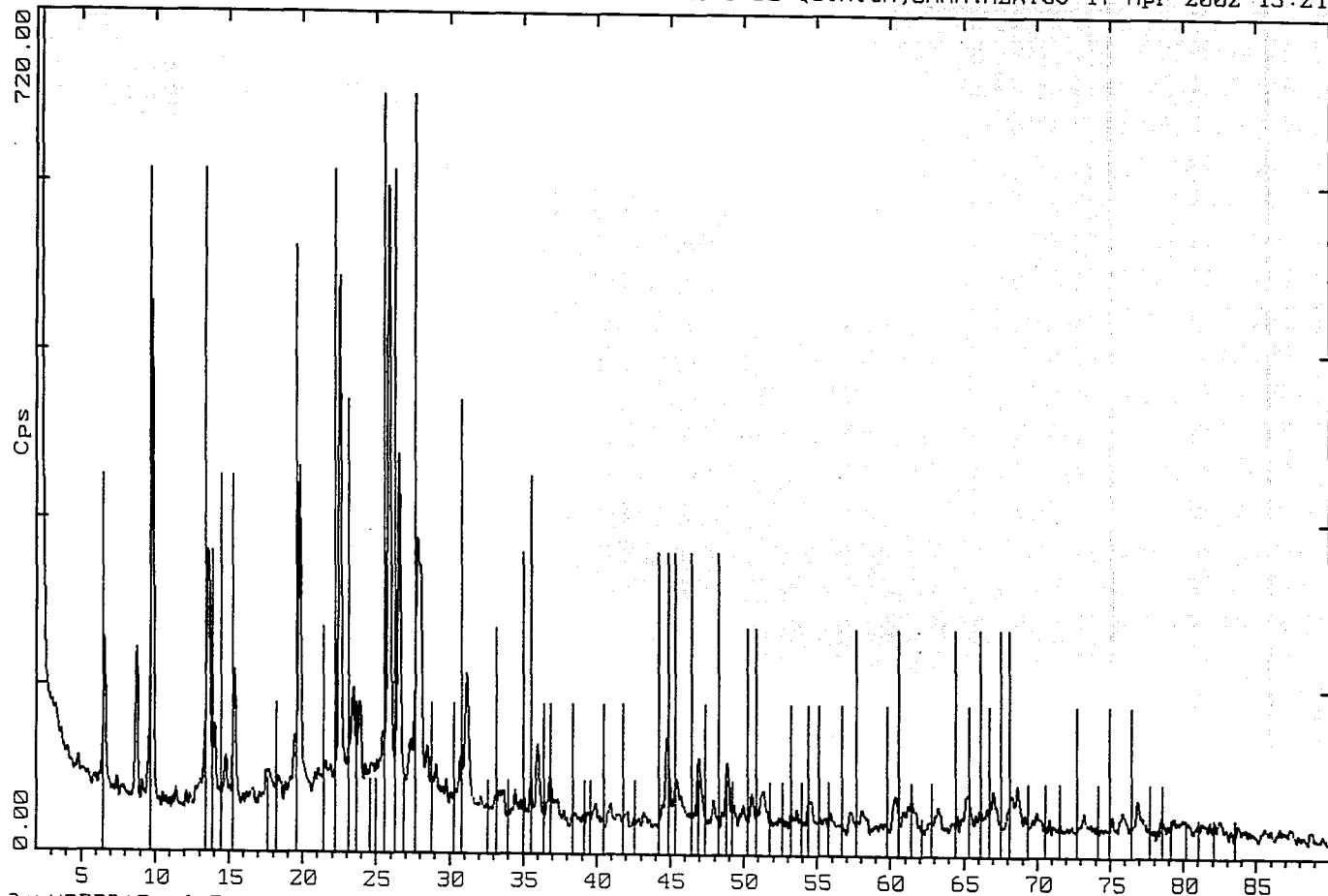


C:\USERDATA\MORDNI\RAW\MORDNI MORDEMITA NUEVA (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : P
29-1257 I (Na2.Ca,K2)412S.10024.7H2O Mordenite (UL: 1.5406Ao)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 17-Apr-2002 15:21

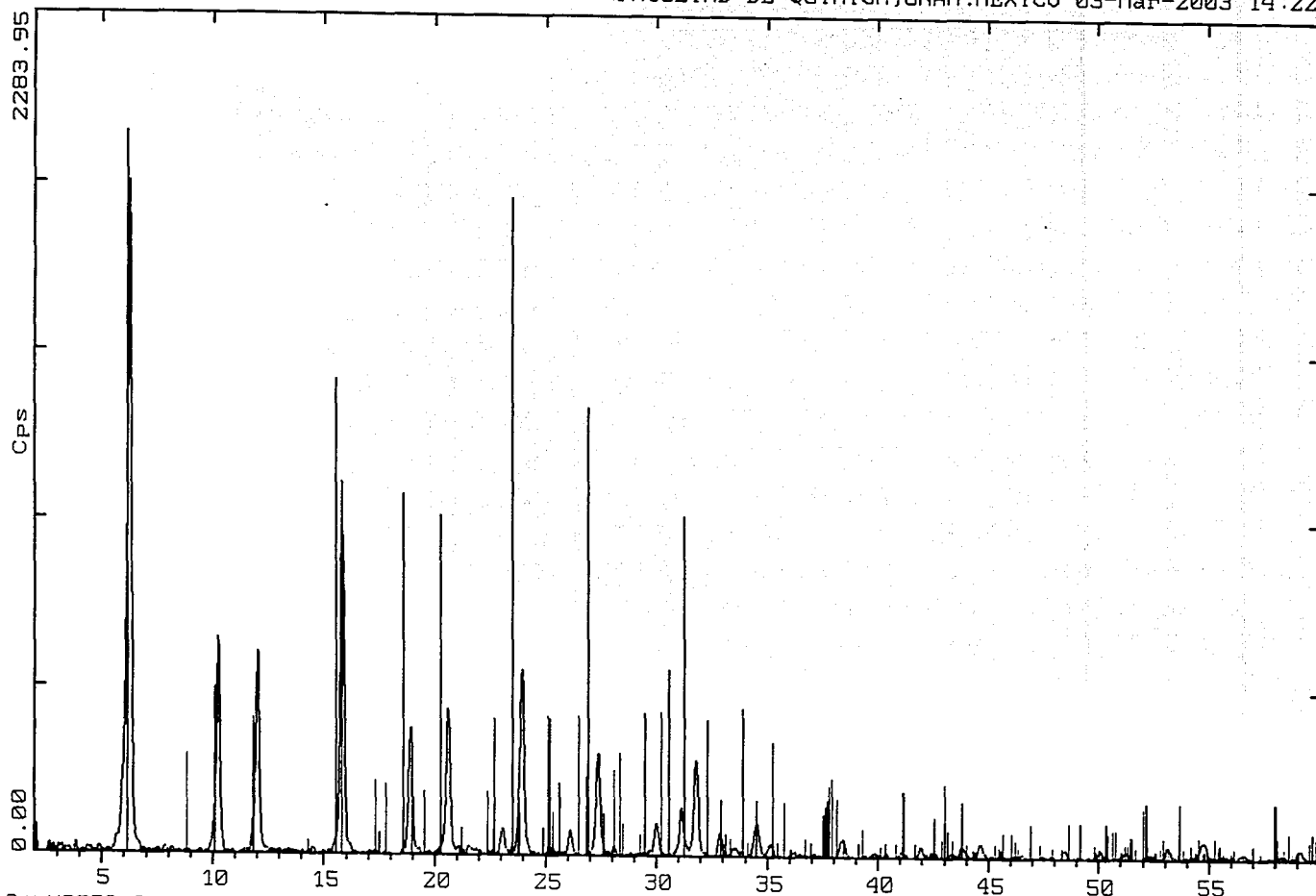


C:\USERDATA\JMS.RAW JMS MORDENITA MODIF/MI (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Ro
6-0239 I (Ca₂H₂RD)A12S;10024.7H2O Mordenite (JL 1.5406Ao)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 03-Mar-2003 14:22

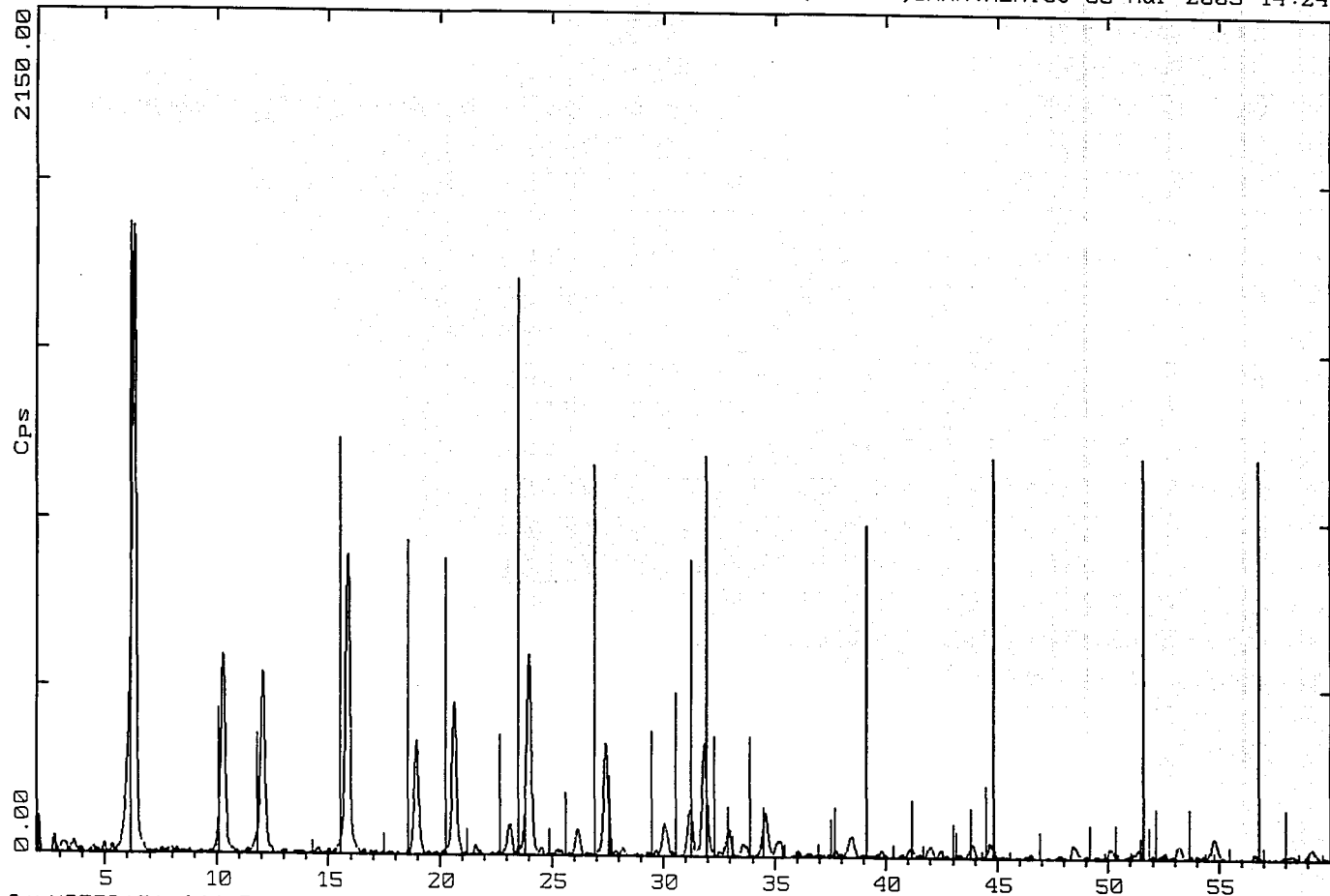


C:\USERDATA\143.RAW 143 ZY26 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC: Room)
40-0336 * Na2.1Mg21.7(NH4)1 Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A
44-0995 * NiPO3F.BHCO Nickel Fluoride Fluorophosphate Hydrate (WL: 1.5406A)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Z-Theta - Scale

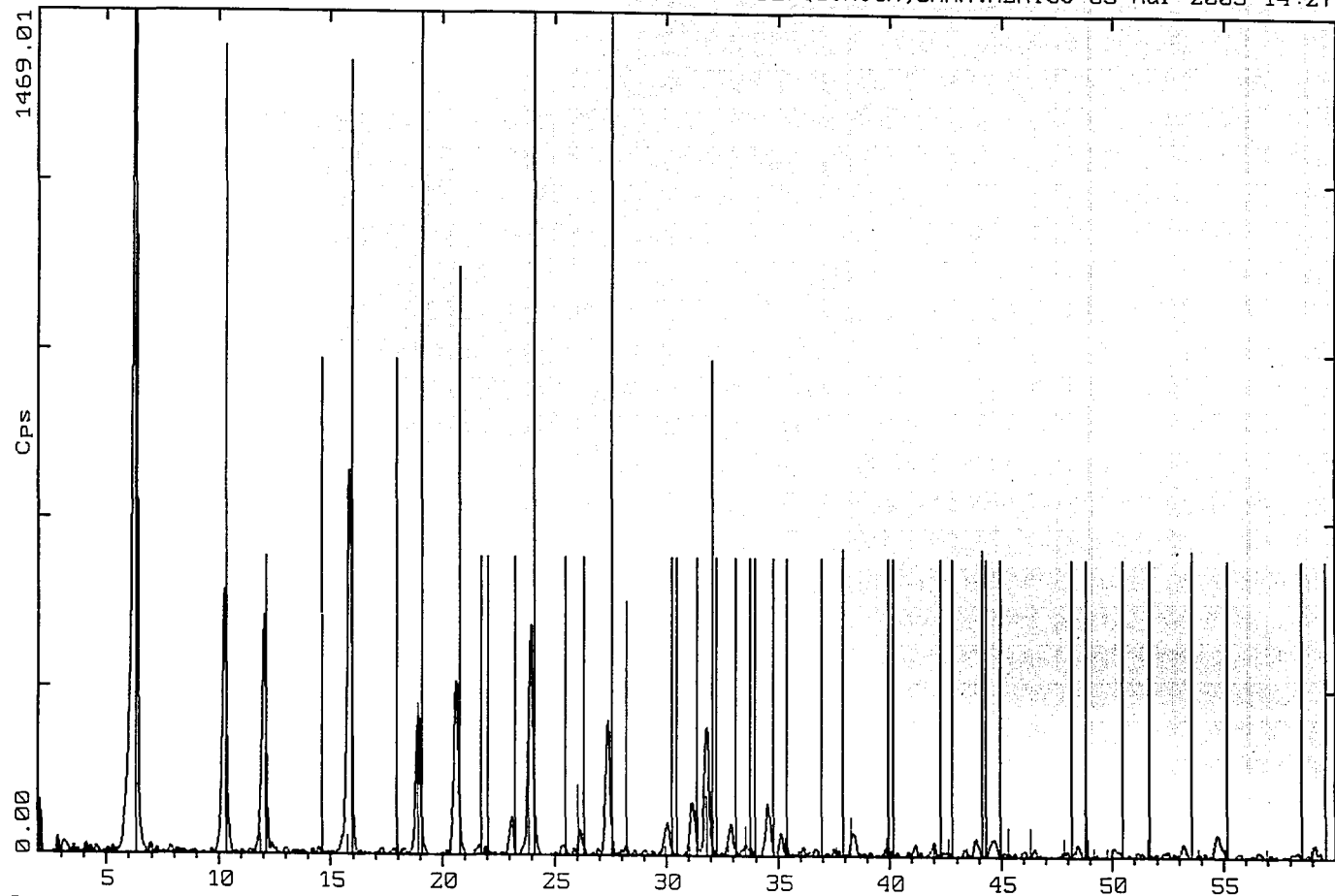
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM, MEXICO 03-Mar-2003 14:24



C:\USERDATA\144.RAW 144 ZY27 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)
40-0336 * Na2.1Mg21.7(NH4)1 Sodium Magnesium Ammonium Aluminum Silicate Hydrate (WL: 1.5406A
4-0850 - Ni Nickel (WL: 1.5406A)
14-0481 0 Ni2O3 Nickel Oxide (WL: 1.5406Ao)

Z-Theta - Scale

FACULTAD DE QUIMICA, UNAM. MEXICO 03-Mar-2003 14:27



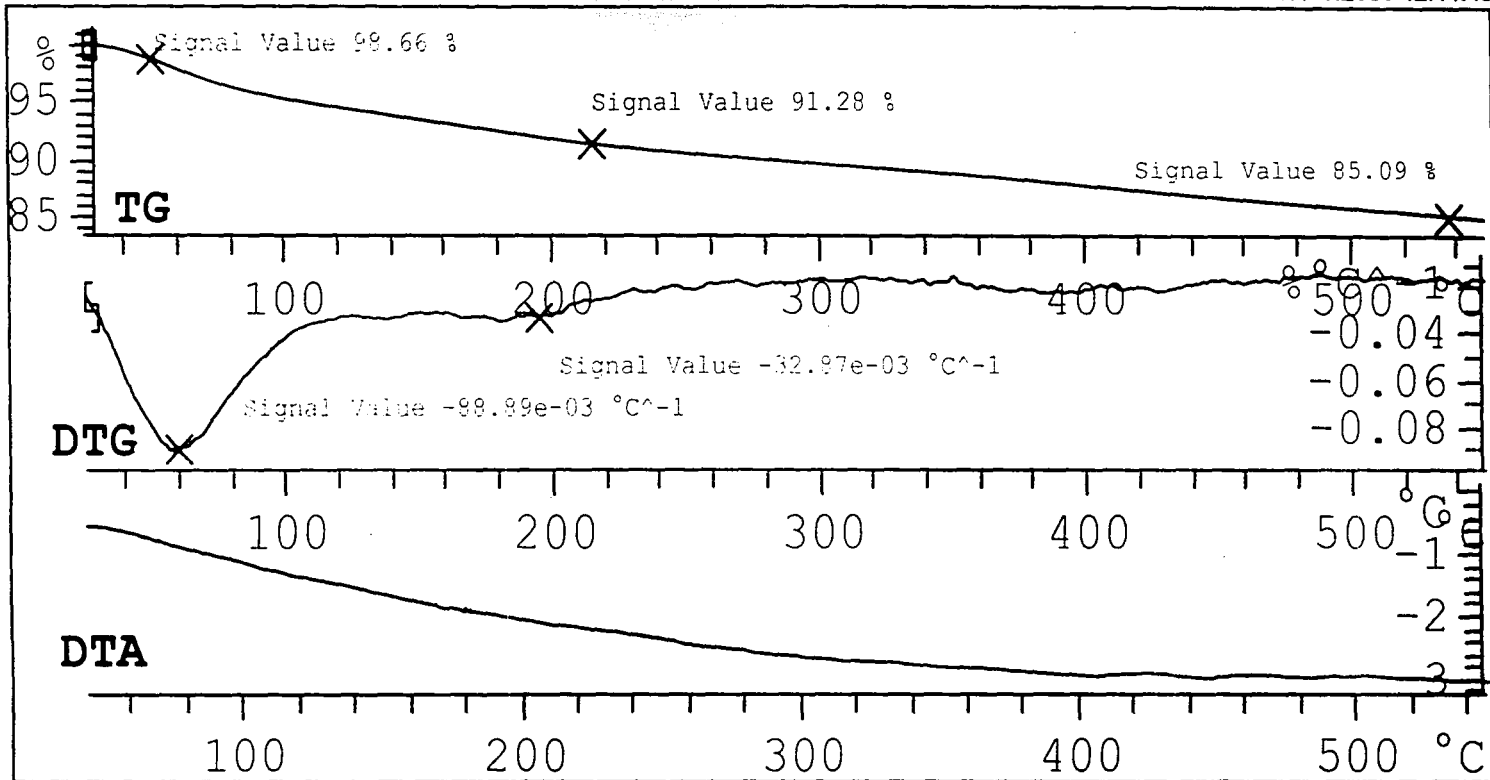
C:\USERDATA\145.RAW 145 ZYZ8 (CT: 0.6s, SS:0.020dg, NL: 1.5406Ao, TC : Room)
42-0018 C H18.9Al18.9Si173.10384 Hydrogen Aluminum Silicate (NL: 1.5406Ao)
80-1097 C12H14O4S2 Na2O Sodium methyl sulfate heptahydrate (NL: 1.5406Ao)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^exo

RG76L

17.03.2003 12:11:45



USAI UNAM: METTLER

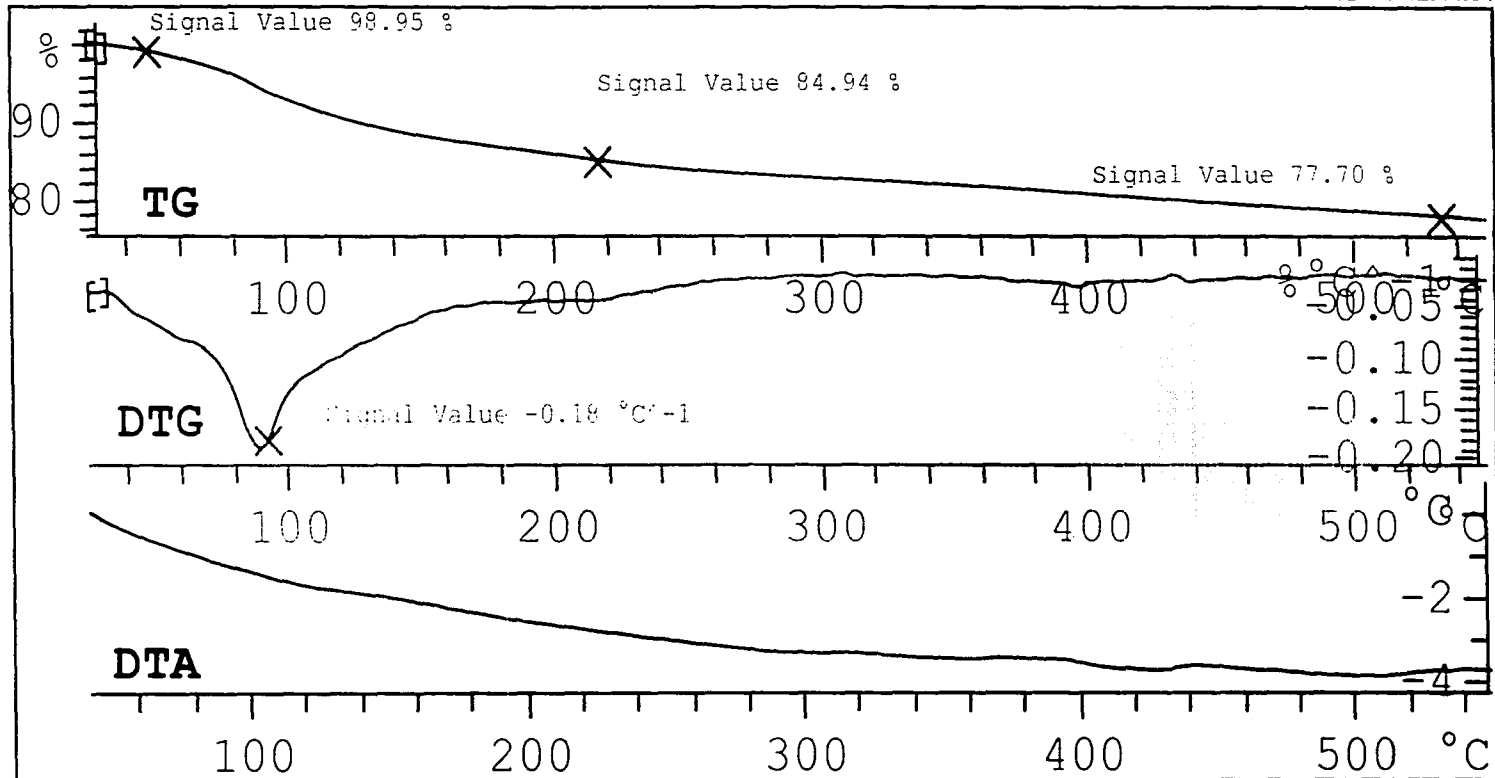
METTLER TOLEDO STAR^e System

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^exo

RG-53

24.02.2003 12:44:31



USAI UNAM: METTLER

METTLER TOLEDO STAR[®] System

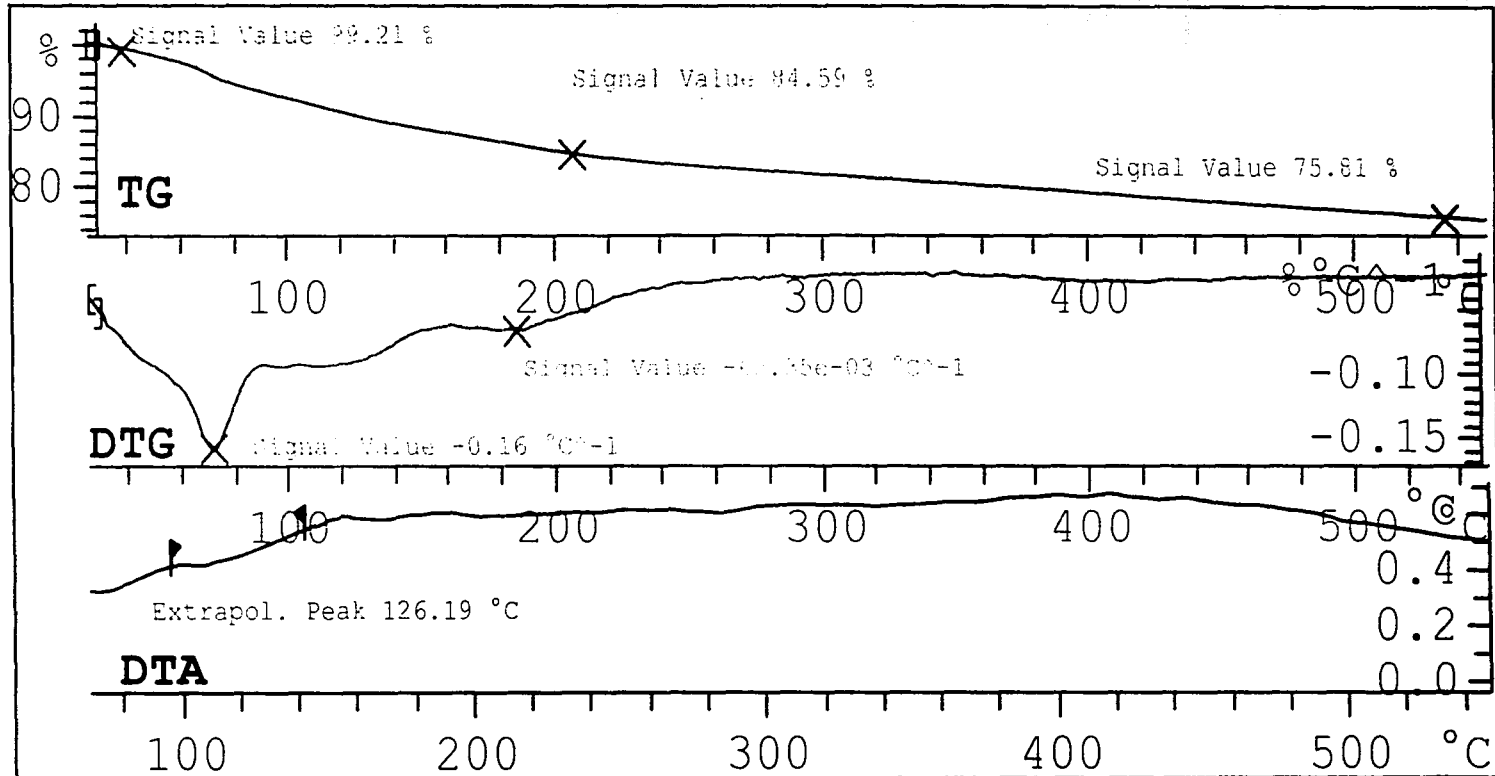
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(3)

^exo

RG-54

24.02.2003 12:39:58



USAI UNAM: METTLER

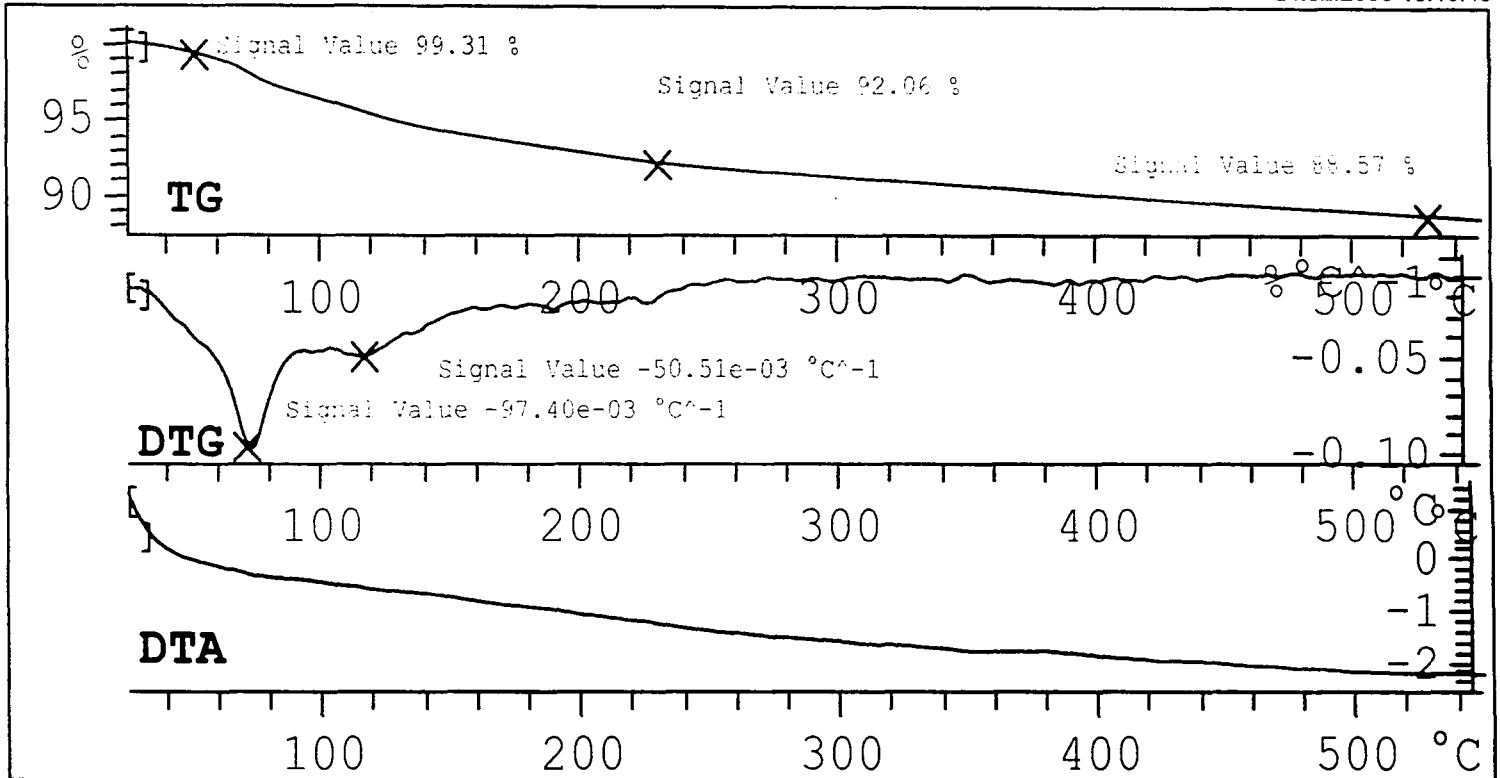
METTLER TOLEDO STAR® System

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

^exo

RG-55

24.02.2003 13:16:45



USAI UNAM: METTLER

METTLER TOLEDO STAR[®] System

TESIS CON
FALLA DE JUREN