



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis para obtener el grado académico de Doctor en Ingeniería Química

***“Alquilación de Isobutano con Olefinas: Estudio de Catalizadores  
Sólidos Ácidos”***

**Por Ing. Bruno Oscar Dalla Costa**

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica – INCAPE –  
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral (UNL) y del  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

**Dirección de Tesis: Dr. Carlos Alberto Querini  
Co-Dirección de Tesis: Dra. María Alicia Ulla**



*A mis viejos,  
por estar detrás de cada paso en mi vida.*

*A Vale,  
por quererme así,  
y por darme lo más importante que tengo.*

*Y a Marti,  
por ser tan importante,  
y alegrarme cada llegada a casa.*



Este trabajo de tesis ha sido realizado con la ayuda y el aporte de distintas personas a las que quiero agradecerles especialmente:

En primer lugar a mis directores, el **Dr. Carlos Querini** y la **Dra. María Alicia Ulla**, por brindarme su apoyo a lo largo de todo este proceso y por hacerme llegar sus ideas y conocimientos de manera correcta y en el momento necesario.

A mi cientibecaria, **Evangelina Parola Finello**, por su gran aporte en la realización de muchas de las experiencias mostradas en esta tesis.

A la **Dra. Elena Basaldella** y su becaria **María Soledad Legnoverde**, que fueron las encargadas de sintetizar los materiales SBA-15 y nos complementaron con diversas experiencias de caracterización.

A mis **compañeros del LAB 60**, por hacer agradable cada día de trabajo y por todos los buenos momentos compartidos.



# *Índice.*

<i>Resumen</i> .....	1
<i>Objetivos</i> .....	5
<b>1. CAPÍTULO 1 – Introducción</b> .....	<b>7</b>
1.1 El proceso de alquilación de isobutano.....	9
1.1.1 Resumen de las tecnologías reportadas a la fecha.....	10
1.1.1.a Tecnologías con ácido sulfúrico.....	10
1.1.1.b Tecnologías con ácido fluorhídrico.....	13
1.1.2 Ventajas del proceso con HF vs H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	15
1.1.3 Ventajas del proceso con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs HF.....	15
1.1.4 Consideraciones de seguridad de los procesos anteriores.....	16
1.2 Unidades de alquilación recientemente instaladas.....	17
1.3 Procesos de alquilación con catalizadores sólidos.....	17
1.3.1 Consideraciones para el uso de catalizadores sólidos.....	19
1.4 Catalizadores sólidos estudiados.....	21
1.5 Mecanismo de la reacción de alquilación.....	22
1.5.1 Etapas de iniciación.....	22
1.5.2 Adición de alqueno e isomerización.....	25
1.5.3 Transferencia de hidruro.....	28
1.5.4 Oligomerización y craqueo.....	31
1.5.5 Auto-alquilación o transferencia de hidrógeno.....	33
1.5.6 Reacciones de ciclización.....	34
1.5.7 Conclusiones acerca del mecanismo de reacción.....	35
1.6 Referencias.....	37
<b>2. CAPÍTULO 2 – Experimental</b> .....	<b>43</b>
2.1 Preparación de los catalizadores.....	45
2.1.1 Sólidos microporosos: Zeolitas intercambiadas con iones La <sup>+3</sup> y NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	45

2.1.2 Sólidos mesoporosos:	
Sílices del tipo SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos.....	49
2.2 Caracterización.....	51
2.2.1 Superficie específica y volumen de poros.....	51
2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	53
2.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	55
2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	56
2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	57
2.2.6 Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX).....	57
2.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	58
2.2.8 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES).....	59
2.2.9 Test de Actividad Catalítica.....	59
2.2.10 Oxidación a temperatura programada (TPO).....	62
2.2.11 TPD de Piridina.....	64
2.2.12 TPD de 1-buteno.....	65
2.2.13 Pulsos de 1-buteno.....	66
2.3 Referencias.....	68
<b>3. CAPÍTULO 3 – Estudio de Catalizadores Sólidos Microporosos.....</b>	<b>71</b>
3.1 Introducción.....	73
3.2 Estudio de catalizadores basados en Zeolita Y.....	76
3.2.1 Introducción.....	76
3.2.2 Resultados.....	78
3.2.2.1 DRX.....	78
3.2.2.2 Propiedades texturales materiales frescos.....	81
3.2.2.3 Actividad.....	81
3.2.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	84
3.2.2.5 Propiedades texturales materiales desactivados.....	89
3.2.2.6 Desorción a Temperatura Programada de Piridina.....	91
3.2.2.7 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno.....	95
3.2.2.8 Pulsos de 1-buteno.....	98
3.2.3 Conclusiones: catalizadores basados en zeolita Y.....	104
3.3 Estudio de catalizadores basados en Zeolita X.....	105

3.3.1	Introducción.....	105
3.3.2	Resultados.....	106
3.3.2.1	DRX.....	106
3.3.2.2	Propiedades texturales materiales frescos.....	108
3.3.2.3	Resultados de Actividad.....	108
3.3.2.4	Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	110
3.3.2.5	Propiedades texturales materiales desactivados.....	113
3.3.2.6	Desorción a Temperatura Programada de Piridina.....	113
3.3.2.7	Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno.....	117
3.3.2.8	Pulsos de 1-buteno.....	120
3.3.3	Conclusiones: catalizadores basados en zeolita X.....	123
3.4	Estudio de catalizadores basados en zeolita Beta.....	124
3.4.1	Introducción.....	124
3.4.2	Resultados.....	125
3.4.2.1	DRX.....	125
3.4.2.2	Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX).....	126
3.4.2.3	Propiedades texturales materiales frescos.....	126
3.4.2.4	Actividad.....	127
3.4.2.5	Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	129
3.4.2.6	Desorción a Temperatura Programada de Piridina.....	132
3.4.2.7	Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno.....	135
3.4.2.8	Pulsos de 1-buteno.....	138
3.4.3	Conclusiones: catalizadores basados en zeolita Beta.....	140
3.5	Estudio de catalizadores basados en zeolita Mordenita.....	142
3.5.1	Introducción.....	142
3.5.2	Resultados.....	143
3.5.2.1	DRX.....	143
3.5.2.2	Propiedades texturales materiales frescos.....	143
3.5.2.3	Actividad.....	144
3.5.2.4	Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	145
3.5.2.5	Desorción a Temperatura Programada de Piridina.....	146
3.5.2.6	Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno.....	147
3.5.2.7	Pulsos 1-buteno.....	149
3.5.3	Conclusiones: catalizador M-LCH.....	150

3.6 Conclusiones.....	151
3.7 Referencias.....	152

#### **4. CAPÍTULO 4 – Estudio de Catalizadores Sólidos Mesoporosos.**

<b>Sílices SBA-15.....</b>	<b>157</b>
4.1 Introducción.....	159
4.2 Resultados.....	161
4.2.1 Caracterización.....	161
4.2.1.1 FTIR.....	161
4.2.1.2 Propiedades texturales.....	162
4.2.1.3 Caracterización por XPS.....	164
4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	166
4.2.3 Ensayos de Actividad – Reacción de Alquilación de Isobutano.....	167
4.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).....	168
4.2.5 Desorción a Temperatura Programada de Piridina.....	170
4.2.6 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno.....	171
4.2.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	173
4.2.8 TPD de catalizadores frescos.....	175
4.2.9 Titulación potenciométrica.....	178
4.2.10 Experiencias de pulsos de 1-buteno.....	180
4.2.11 Ensayos de Actividad – Esterificación de ácidos grasos.....	182
4.2.11.a Introducción.....	182
4.2.11.b Experimental.....	184
4.2.12 TPO catalizadores usados en Esterificación.....	187
4.3 Conclusiones.....	189
4.4 Referencias.....	190

#### **5. CAPÍTULO 5 – Alternativas de Proceso para la Alquilación de Isobutano.....**

5.1 Introducción.....	197
5.2 Diseño de proceso. Reacción de alquilación de isobutano en fase gas.....	198
5.2.1 Resultados.....	199
5.2.1.1 Rendimiento y producción de TMP.....	199

5.2.1.2 Distribución de productos.....	201
5.2.1.3 Caracterización de depósitos de coque.....	204
5.2.1.4 Diseño del proceso.....	206
5.2.2 Conclusiones.....	210
5.3 Diseño de proceso:	
Reacción en fase líquida con ciclos de reacción-regeneración.....	211
5.3.1 Resultados.....	212
5.3.2 Conclusiones.....	214
5.4 Seguimiento de la regeneración con aire mediante pulsos de 1-buteno.....	214
5.4.1 Resultados.....	214
5.4.2 Conclusiones.....	217
5.5 Conclusiones.....	218
5.6 Referencias.....	218
<b>6. CAPÍTULO 6 – Conclusiones Generales y Actividades Futuras....</b>	<b>221</b>
6.1 Conclusiones generales.....	223
6.2 Actividades futuras.....	224



## ***Resumen.***

El término ***alquilación*** en química comprende una serie de reacciones que poseen como característica la incorporación de un grupo alquilo, con un determinado número de átomos de carbono, a un agente alquilante que puede ser un alqueno, un alcohol, o un halogenuro de alquilo [1]. Sin embargo, en la industria petroquímica y más precisamente en la refinación de petróleo, la alquilación es un proceso que se realiza aguas abajo de la unidad de craqueo catalítico (FCC) [2]. El objetivo es convertir los hidrocarburos de C4 que vienen de la unidad de FCC (butenos lineales, isobuteno, butano e isobutano) en una compleja mezcla de alcanos ramificados, que comúnmente se denomina ***alquilado***, y que es el componente de mayor valor que se agrega al pool de gasolina para su refinación o reformulación.

Las características principales de este producto alquilado son su elevado número de octanos (*research octane number* RON y *motor octane number* MON) [3], su baja presión de vapor, y que no contiene aromáticos, alquenos ni azufre. Esto lo hace atractivo para mezclar con la gasolina, sobre todo por las regulaciones cada vez más estrictas acerca de los límites en los contenidos de azufre, olefinas, aromáticos y oxígeno.

Existen diversos agregados que pueden realizarse a la gasolina para aumentar la calidad de la misma, pero dentro de todos ellos el producto de alquilación resulta ser el más beneficioso. Por ejemplo, el agregado del corte de reformado al pool de gasolina resulta positivo para bajar el contenido de azufre. Sin embargo, la cantidad de reformado a adicionar está limitada ya que el mismo está principalmente formado por compuestos aromáticos, los cuales deben reducirse en el producto final. Otro aditivo para las naftas es el metil-terbutil-eter (MTBE), un compuesto oxigenado de elevado octanaje. Pero se ha prohibido su uso porque se encontró que al filtrar a las napas subterráneas, desde los tanques de almacenamiento, produce la contaminación del agua con olores importante aún en concentraciones muy bajas del orden de ppb. Por otro lado, los alcoholes como el etanol, que podrían reemplazar al éter como fuente de oxígeno, tienen la desventaja de producir un aumento importante en la presión de vapor al mezclarlos con la gasolina.

La reacción de alquilación es catalizada por ácidos fuertes, siendo el sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) y el fluorhídrico (HF) los empleados comercialmente [4]. Pero estos catalizadores tienen una serie de desventajas en lo que respecta a la seguridad y el

impacto ambiental. En el caso del HF, es muy corrosivo y altamente tóxico, y posee un punto de ebullición muy cercano a la temperatura ambiente. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si bien también es corrosivo, no es volátil y su manejo es un poco más seguro. La principal desventaja en el uso de este ácido viene dada por el elevado consumo del mismo, siendo alrededor de un tercio del costo de operación total de la unidad de alquilación [5]. En ambos procesos se tiene como desventajas la corrosión de los equipos, los peligros en el manejo y transporte, y los riesgos medioambientales asociados con el depósito de los catalizadores agotados [6].

Debido a los inconvenientes enunciados para los ácidos líquidos, hace varios años ha surgido el interés por reemplazarlos por catalizadores sólidos ácidos, que sean fáciles de manejar y ambientalmente benignos. Se han estudiado diferentes sólidos como ser zeolitas [7-10], sulfato zirconias superácidas [11,12], y heteropoliácidos [13-15]. Dentro de las zeolitas las más estudiadas fueron la Y [7,10,16-24], la X [25-29], y mordenita [8,24]. Muchos de los catalizadores mencionados mostraron buena actividad y selectividad para la producción de trimetilpentanos (TMP), que son los productos deseados con mayor octanaje. Sin embargo, se tiene el inconveniente de la rápida desactivación de los sólidos, lo que impide hasta el momento su aplicación en tecnologías a escala industrial de manera competitiva con los procesos existentes.

En esta tesis se evalúan diferentes tipos de catalizadores para la aplicación en la reacción de alquilación de isobutano con olefinas de C<sub>4</sub>. Las principales diferencias entre ellos vienen dadas por aspectos físicos, como ser su estructura y el tamaño de los poros, como así también por sus propiedades químicas, principalmente en la acidez de la superficie interna.

Por un lado en el Capítulo 3 se estudian zeolitas microporosas, Y, X, y Beta de estructuras porosas tridimensionales, y Mordenita con una red bi-dimensional de poros. Estos materiales además, presentan diferentes relaciones Si/Al. La regulación de la acidez se realiza mediante intercambio iónico con La<sup>+3</sup> y/o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En el Capítulo 4 se presenta el diseño de catalizadores mesoporosos, estudiándose sílices del tipo SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos. Se proponen diferentes métodos de preparación para lograr la acidez adecuada y se los ensaya en la reacción de alquilación y en la de esterificación de ácidos grasos.

En todos los casos se utilizan diversas técnicas de caracterización, tanto en los materiales frescos como desactivados, que permiten comprender el comportamiento catalítico de cada material.

Como tendencia general, los materiales microporosos con niveles de acidez moderados son los que presentaron una mejor actividad y estabilidad en reacción. Esto se logró en las muestras con intercambio iónico parcial de lantano y amonio. Estos sólidos mostraron una correlación directa entre estabilidad y contenido de coque luego de la reacción. Si bien mediante regulaciones en la cantidad de  $\text{La}^{+3}$  se logra producir sensibles mejoras en la estabilidad, esta no resulta suficiente como para reemplazar los catalizadores líquidos. Debido a esto, en el Capítulo 5 se plantean alternativas de operación para poder emplear estos catalizadores. Se evalúa la reacción de alquilación en fase gas y se estudian secuencias de reacción-regeneración con  $\text{H}_2$ .

En las sílices SBA-15 se logró la funcionalización efectiva de la superficie con sitios ácidos, lo que fue confirmado por experiencias de caracterización y por la actividad mostrada por estos materiales en la esterificación de ácidos grasos. Sin embargo no fueron activos para la reacción de alquilación, lo que se atribuye a que el ambiente polar debido a la presencia de grupos sulfónicos no favorece la adsorción de la olefina, e impide la formación del carbocatión necesaria para iniciar el mecanismo de reacción.

Como parte del trabajo de tesis, se desarrolló una técnica transiente de pulsos de alta frecuencia para poder realizar búsquedas (*screenings*) de formulaciones adecuadas, prediciendo si el comportamiento catalítico, tanto en lo que refiere a la actividad como a la estabilidad, podría ser el adecuado.

## Referencias.

- [1] J. Weitkamp, Y. Traa, in “*Handbook of Heterogeneous Catalysis*” ( Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Eds), VCH, Weinheim 4 (1997) 2039.
- [2] R. Von Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee, in “*Handbook of Heterogeneous Catalysis*” (Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., Eds).
- [3] A. Corma, A. Martinez, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 483.
- [4] J. Stell, *Oil Gas J.* 99 (52), 75 (2001).
- [5] L.F. Albright, *Chemtech* 40 (1998).
- [6] A. Feller, J.A. Lercher, *Proceedings of the DGMK-conference*, (2002) 4.
- [7] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *J. Catal.* 146 (1994) 185.

- [8] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Catal. Lett.* 28 (1994) 187.
- [9] S. Unverricht, S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1693.
- [10] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal. A: Gen.* 128 (1995) 243.
- [11] C. Guo, S. Yao, J. Cao, Z. Qian, *Appl. Catal. A: Gen.* 107 (1994) 229.
- [12] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J. López-Nieto, A. Martinez, C. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen.* 111 (1994) 175.
- [13] T. Okuhara, M. Yamashita, K. Na, M. Misono, *Chem. Lett.* 23 (1994) 1451.
- [14] N. Essayem, S. Kieger, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 591.
- [15] G. Baronetti, H. Thomas, C.A. Querini, *Appl. Catal. A: Gen.* 217 (2001) 131.
- [16] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker, M.G. Clerici, *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 107.
- [17] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88 (1994) 585.
- [18] J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 65.
- [19] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 169.
- [20] M. Stocker, H. Mostad, T. Rorvik, *Catal. Lett.* 28 (1994) 203.
- [21] M. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3861.
- [22] T. Rorvik, H. Mostad, O.H. Ellestad, M. Stocker, *Appl. Catal. A: Gen.* 137 (1996) 235.
- [23] K.P. De Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. Van Brugge, C. De Groot, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2053.
- [24] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A: Gen.* 163 (1997) 199.
- [25] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 224 (2004) 80.
- [26] R. Josl, R. Klingmann, Y. Traa, R. Gläser, J. Weitkamp, *Catal. Commun.* 5 (2004) 239.
- [27] C. Sievers, I. Zuazo, A. Guzman, R. Olindo, H. Syska, J.A. Lercher, *J. Catal.* 246 (2007) 315.
- [28] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, J.A. Lercher, *Micropor. Mater.* 97 (2006) 49.
- [29] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* 336 (2008) 89.

## ***Objetivos.***

El problema central en estudio es el desarrollo de un proceso de alquilación de isobutano que pueda llevarse a cabo con una tecnología que implique un menor impacto ambiental. En este trabajo de tesis se propone evaluar distintos tipos de catalizadores sólidos para la reacción en estudio fijando como objetivos generales:

- Realizar la investigación empleando distintas técnicas de análisis de modo de lograr correlacionar las propiedades de los sólidos estudiados con su comportamiento catalítico.
- Estudiar nuevos materiales con posibilidades de aplicación para la reacción en estudio.
- Aplicar los resultados obtenidos al desarrollo de nuevos procesos.

Como objetivo específico de este trabajo, se buscó desarrollar ensayos de laboratorio que permitan predecir de forma rápida y sencilla el comportamiento catalítico de un sólido ácido, en lo que refiere a su actividad y estabilidad en la reacción de alquilación de isobutano.

Para lograr estos objetivos, se estudiaron diferentes sólidos, tales como las zeolitas Y, X, Mordenita, Beta, intercambiadas con diferentes elementos, y sílices mesoporosas funcionalizadas. Se realizaron experiencias de actividad a alta presión en fase líquida, se caracterizaron los sólidos con técnicas clásicas de catálisis heterogénea evaluando propiedades texturales y fisicoquímicas, se caracterizaron los depósitos de coque en los catalizadores desactivados y se desarrollaron métodos transientes de adsorción con el objetivo de predecir en forma sencilla el comportamiento en reacción.



# *Capítulo 1*

## *“Introducción”*



## **1.1 El proceso de alquilación de isobutano.**

La alquilación de isobutano con olefinas de 4 átomos de carbono (C4) fue descubierta a principio de 1930. En ese momento, los catalizadores que se empleaban eran una combinación de ácidos de Lewis fuertes como  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3$  con una fuente de protones como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  o agua [1,2].

Durante la segunda guerra mundial, los aviones de los aliados empleaban un combustible de 100 octanos que tenía al producto alquilado como uno de sus componentes, y los catalizadores elegidos industrialmente desde ese momento han sido el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) anhidro [3-6]. Hace 50 años, aproximadamente el 75 % del alquilado era producido usando ácido sulfúrico, pero durante los siguientes 30 años, el empleo de  $\text{HF}$  fue creciendo hasta alcanzar el 50 % de la producción.

En 1986 y 1987 ocurrieron dos incidentes que pusieron en evidencias los peligros asociados al  $\text{HF}$ , como ser su alta toxicidad, elevada presión de vapor y la tendencia a formar aerosoles estables en caso de pérdidas al ambiente. En el primero, se hicieron pruebas que indicaron que el  $\text{HF}$  líquido puede formar nubes de aerosol conteniendo niveles letales de ácido, que pueden llegar con el viento a importantes distancias (entre 8 y 10 km). El segundo accidente ocurrió en una refinería de Texas donde considerables cantidades de  $\text{HF}$  fueron liberadas a la atmósfera, provocando la evacuación de más de 1000 personas.

También a fines de los 80, dos trabajadores murieron en una planta de alquilación a causa de un escape de  $\text{HF}$  en Corpus Christi-Texas. Desde entonces, no se han instalado plantas con esa tecnología en los Estados Unidos, aunque si se construyeron instalaciones basadas en el uso de ácido sulfúrico.

Sin embargo, debido a que desde el punto de vista químico el  $\text{HF}$  es un buen catalizador para la reacción y además es barato, se han realizado intentos para mejorar la seguridad de las plantas con esta tecnología. Por ejemplo se han empleado aditivos para bajar la presión de vapor y minimizar la cantidad de  $\text{HF}$  liberado a la atmósfera en caso de accidentes. Texaco y UOP desarrollaron la tecnología Alkad [7-9], la cual emplea compuestos de “onium” como sales de  $\text{HF}$  o aminas como aditivos [10]. También Phillips y Mobil han desarrollado tecnologías ReVAP basadas en aditivos,

aunque se desconoce que tipo de compuestos son [11,12]. Phillips también posee patentes relacionadas con catálisis con HF en presencia de sulfones [13].

En las tecnologías Alkad y ReVAP, la volatilidad del HF se logra reducir de manera significativa. En combinación con otras acciones de mitigación como ser cortinas de agua, la cantidad de HF liberada a la atmósfera en caso de accidente se logra disminuir en un 90 - 95%.

Por otro lado, la presencia de aditivos mejora la calidad del producto. En contrapartida, el manejo y reciclado del aditivo agrega complejidad y costos al proceso y aunque se mejora la seguridad, grandes cantidades de HF debe ser manipuladas en la refinería.

Las tecnologías con sulfúrico son generalmente consideradas más seguras que aquellas con fluorhídrico. Sin embargo, las plantas con sulfúrico producen gran cantidad de ácido agotado que debe ser regenerado. El transporte del ácido fresco y usado desde y hacia las plantas de regeneración obligó a las refinerías a instalar plantas de tratamiento cerca de la unidad de alquilación, y no se han realizado otras mejoras en estas plantas en lo que respecta al manejo del ácido luego de su uso en reacción.

### **1.1.1 Resumen de las tecnologías reportadas a la fecha.**

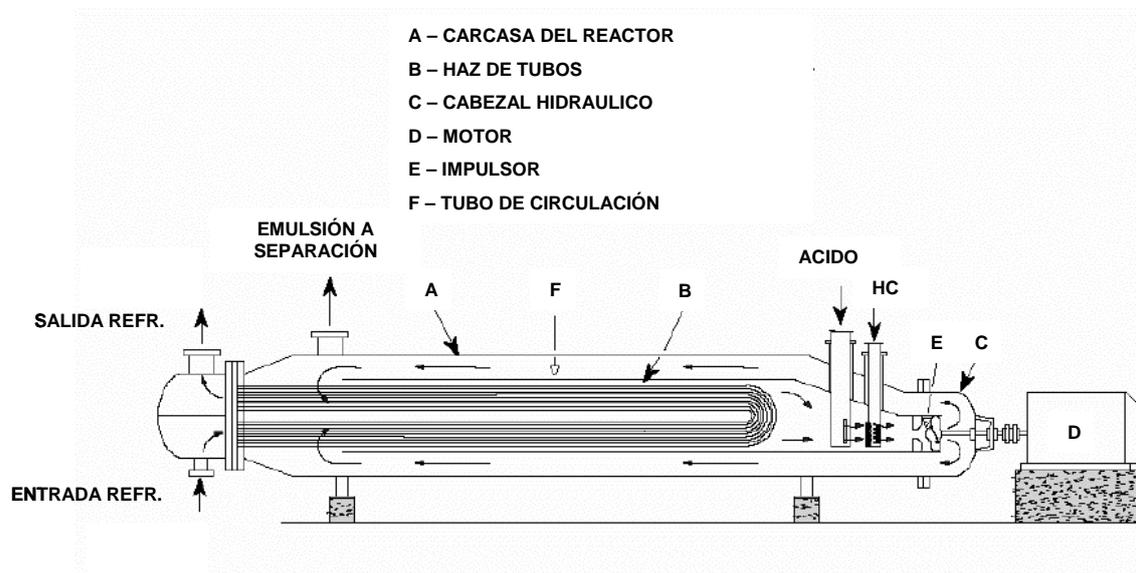
#### **1.1.1.a Tecnologías con ácido sulfúrico.**

Los procesos con ácido sulfúrico fueron diseñados por Stratco (comprado por DuPont Co. hace algunos años), Exxon-Mobil, y M.W. Kellogg Co [14]. No se han construido nuevas plantas con tecnología Kellogg en los últimos 35 años, pero continúan en operación muchas de ellas. Los reactores de Kellogg y Exxon-Mobil son de diseños parecidos.

Phillips Petroleum (actual Conoco-Phillips) y UOP, diseñan unidades que utilizan HF como catalizador. En diciembre del 2007, UOP anunció la compra de la tecnología de Conoco-Phillips, lo que le permitió ampliar su oferta de alquilación.

De las tecnologías con ácido sulfúrico, la de mayor mercado es la de **Stratco**, con su Proceso de Alquilación con Efluente Refrigerado [15]. El reactor consiste en un recipiente horizontal presurizado denominado Contactor TM conteniendo un tubo de

circulación interno, un intercambiador de calor de tubos para remover el calor de reacción y un mezclador en uno de los extremos, tal como se indica en la **Figura 1.1**.



**Figura 1.1:** Tecnología Stratco. Proceso con ácido sulfúrico.

Las corrientes de hidrocarburos y ácido se alimentan en la zona de succión del impulsor, dentro del tubo de circulación. Esto permite que se forme una fina y continua emulsión ácida, y la elevada velocidad de circulación que se logra evita que se produzcan gradientes de temperatura dentro del reactor.

Una parte de la emulsión que sale del reactor se envía a un tanque, donde se separa la fase hidrocarburo de la fase ácida. La fase hidrocarburo se expande y se evapora parcialmente. Pevio a dicha evaporación, el efluente frío se hace pasar por el haz de tubos dentro del reactor tomando calor de reacción. Además, para aumentar la eficiencia del sistema de enfriamiento suele alimentarse propano. La corriente gaseosa de hidrocarburos se comprime y se refrigera, separando luego el propano en una columna despropanizadora.

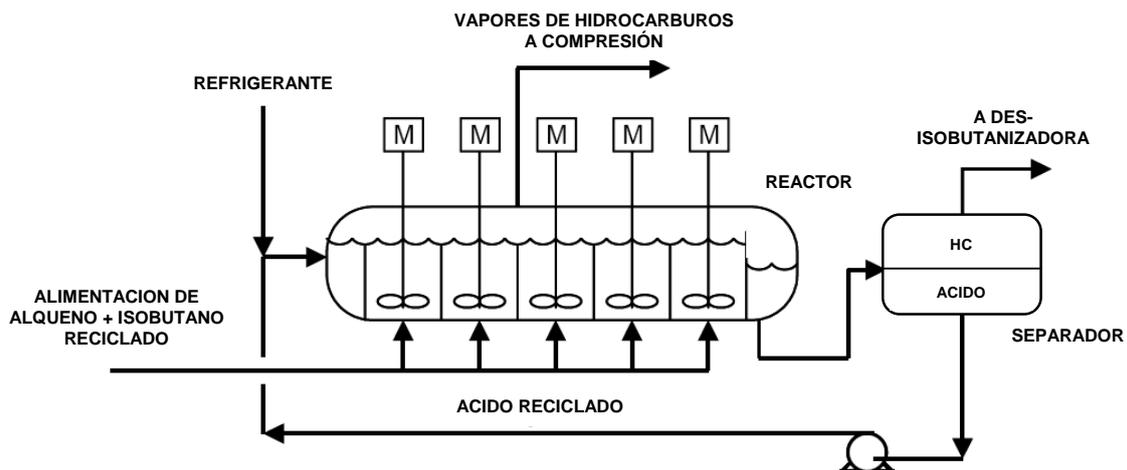
El ácido recuperado se recicla al reactor, junto con una corriente de ácido fresco que reemplaza en forma continua la cantidad de ácido agotado. Para aumentar la calidad del producto y reducir el consumo de ácido, el ácido puede hacerse pasar a través de cuatro reactores, siendo cada uno de ellos alimentado con una corriente fresca de hidrocarburos. La fuerza ácida del catalizador se mantiene alrededor del 90 %p de  $H_2SO_4$ .

Se opera con relaciones isobutano/olefina (I/O) en la alimentación de 7:1 a 10:1, con velocidades espaciales referidas a la olefina (WHSV) de 0,06 a 0,19 h<sup>-1</sup>, y con temperaturas en el rango de 6 a 10 °C (aunque existen unidades que operan a 18 °C).

El proceso con sulfúrico de **ExxonMobil** (previa licencia de Kellogg) consiste en un proceso con agitación auto-refrigerado [16]. En la **Figura 1.2** se muestra el esquema del reactor que consiste en un recipiente horizontal dividido en varios compartimentos cada uno de ellos con agitación. La corriente de olefinas se premezcla con isobutano reciclado y se alimenta en paralelo a todos los compartimentos, al mismo tiempo que el ácido e isobutano adicional ingresan en la primer zona y pasan internamente por rebalse de una zona a otra.

El calor de reacción es removido por la evaporación de isobutano más propano que se agrega en las zonas de reacción. En este proceso, la manera de evitar gradientes de temperatura en el reactor es dividir el mismo en dos zonas a diferentes presiones, siendo la segunda la que opera a menor presión para disminuir el punto de ebullición de la mezcla de hidrocarburos.

Los vapores son enviados a etapas de compresión y refrigeración, retornando al reactor como corriente de refrigeración. La corriente líquida que sale del reactor se envía a un tanque donde se separan las fases y el ácido recuperado es reciclado al reactor.

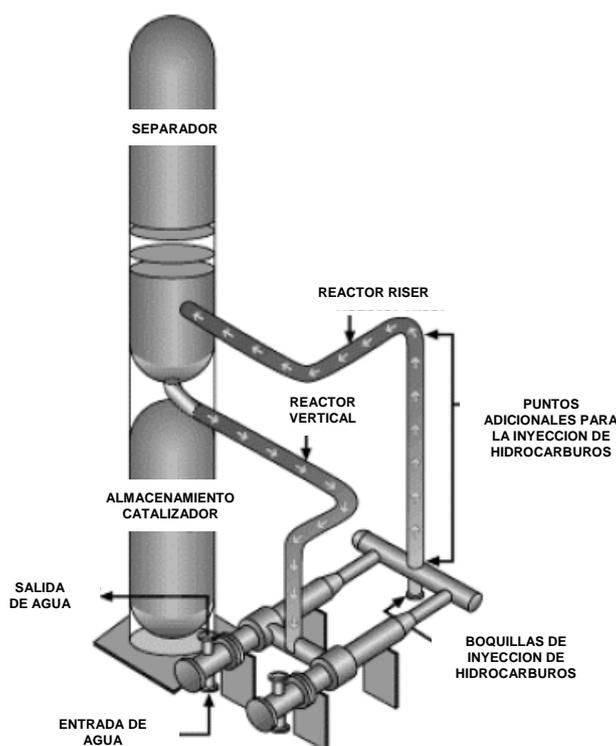


**Figura 1.2:** Tecnología Exxon. Proceso con ácido sulfúrico.

En este caso, debido al gran tamaño de los reactores, el proceso opera a muy baja velocidad espacial,  $WHSV = 0,03 \text{ h}^{-1}$ , lo que ayuda a aumentar el octanaje obtenido en el producto y a disminuir el consumo de ácido. La temperatura de reacción está alrededor de los  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ , la concentración del ácido usado se mantiene en 90 %p, y la concentración de isobutano en la fase hidrocarburo entre 50 y 70 %v.

### 1.1.1.b Tecnologías con ácido fluorhídrico.

En lo que respecta a las tecnologías con HF, **Phillips Petroleum** posee un proceso que consiste en un reactor vertical sin refrigeración, como se muestra en la **Figura 1.3**. La mezcla de hidrocarburos ingresa por el fondo a través de boquillas y en posiciones localizadas a lo largo del reactor. El ácido ingresa por el fondo. El reactor posee bandejas perforadas que ayudan a mantener una buena dispersión de los hidrocarburos en la fase ácida. La mezcla reaccionante ingresa luego a un tanque, donde el ácido se retira por el fondo enfriándose en un intercambiador de calor con agua para remover el calor de reacción. Una vez frío, se alimenta nuevamente al reactor. El movimiento de ácido se hace por gravedad.

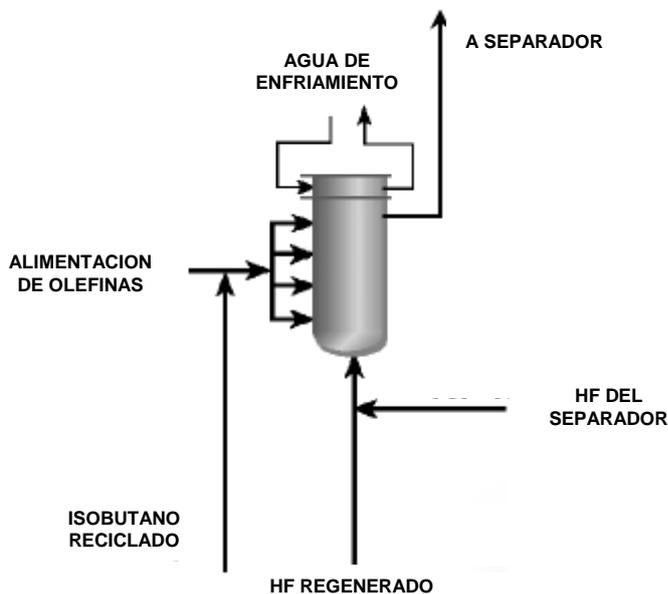


**Figura 1.3:** Tecnología Phillips. Proceso con ácido fluorhídrico.

La corriente de hidrocarburos que sale del tanque pasa a la sección de fraccionamiento. El ácido se regenera por destilación, removiendo la fracción soluble en agua (ASO: acid soluble oil) y agua.

Las condiciones de operación típicas son 24 °C de temperatura, I/O = 15 y concentraciones de ácido de 86-92 %p.

Otra tecnología con HF es la de **UOP**, que consiste en un reactor vertical pero con intercambio de calor, **Figura 1.4**. La mezcla de hidrocarburos se inyecta en el reactor a través de boquillas laterales, mientras que el ácido ingresa por el fondo. El calor de reacción se remueve con agua de enfriamiento, que circula por tubos internos. Luego de la separación de fases el ácido se recicla al reactor. La fase hidrocarburo se alimenta a la sección de fraccionamiento recuperándose el isobutano que se reinyecta en el reactor. El ácido es destilado junto con el producto, por lo que no se requiere en este caso regeneración externa. Sin embargo se dispone de una columna de destilación externa para los arranques de planta o en el caso de que ocurra contaminación.



**Figura 1.4:** Tecnología UOP. Proceso con ácido fluorhídrico.

### **1.1.2 Ventajas del proceso con HF vs H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

- Las temperaturas de operación en este proceso van de 30 a 40 °C frente a los 5 a 10 °C en el proceso con sulfúrico.
- Los costos asociados con la remoción del calor de reacción más el producido por la agitación son mucho menores. Puede emplearse agua de enfriamiento, mientras que para las unidades con sulfúrico es necesario un refrigerante.
- La cinética de la reacción es mucho más rápida en las unidades con HF. El reactor de Conoco-Phillips es un simple tubo vertical, con un tiempo de residencia estimado en 10 s. En cambio para el sulfúrico, los tiempos de residencia van de 20 a 30 min. Así, los costos de los reactores para HF son significativamente menores.
- Para regenerar el HF se emplea una destilación, donde los costos operativos son relativamente bajos. El sulfúrico usado es generalmente enviado a una planta cercana que produce dicho ácido. Los costos de regeneración del mismo son alrededor del 25-30% del costo total de operación [14,17].
- Cuando el catalizador es HF, debido a su menor viscosidad, los costos para obtener grandes áreas interfaciales en la dispersión son considerablemente menores que en el proceso con sulfúrico.

### **1.1.3 Ventajas del proceso con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs HF.**

- Se producen menores cantidades de dimetilhexanos (DMH), lo que se traduce en una mejor calidad del alquilado. Con HF, el 1-buteno siempre produce cantidades significativas de DMH [14,18,19].
- Se consume menos isobutano, el ahorro estimado va de 5 al 10 % [20], dependiendo de la olefina empleada.

- La relación de isobutano/olefina (I/O) en la alimentación es entre 7 y 9, siendo de 12 a 15 para el HF [14,17]. Esto lleva a que los costos de destilación para recuperar y recircular el isobutano sin reaccionar sean considerablemente menores en las unidades con sulfúrico.

#### **1.1.4 Consideraciones de seguridad de los procesos anteriores.**

Conoco-Phillips y UOP han desarrollado y empleado aditivos para HF en sus unidades con el objetivo de disminuir los riesgos. Conoco-Phillips recomienda sulfolane, mientras que UOP emplea Piridina o Picoleno. Estas empresas plantean que pueden reducir el contenido de HF en las nubes de aerosoles desde un 60 a 90%. Pero no se reporta que tan lejos pueden llegar las nubes tóxicas cuando se emplean aditivos, ni tampoco las cantidades de los mismos. Además, estos aditivos deben ser recuperados y reciclados.

Por otro lado, en algunas plantas se utilizan sprays de agua alrededor de las unidades de alquilación con HF. Pero su efectividad en la reducción de las fugas de HF no ha sido reportada. En caso de accidente, es incierto si el spray continuaría siendo operable.

Instalaciones para una rápida transferencia del HF líquido a un tanque de almacenamiento alternativo suelen estar presentes en algunas unidades.

Todos estos procedimientos de seguridad obviamente producen un aumento sustancial en los costos de operación.

En el caso del ácido sulfúrico, el mismo es un químico peligroso, pero los peligros están relativamente localizados. Uno de ellos es la formación de una capa de pseudoalquilado en la superficie del ácido agotado, en los tanques de almacenamiento [17,21,22]. Se sabe que algunos sec-alquil sulfatos producidos en el reactor de alquilación son llevados al tanque de almacenamiento del ácido agotado, lugar donde descomponen formando polímeros junto con el pseudoalquilado. Algunas compañías mantienen un pulmón de nitrógeno en los tanques de almacenamiento y drenan el pseudoalquilado en forma periódica.

## 1.2 Unidades de alquilación recientemente instaladas.

En sus ediciones de Junio del 2007 y Octubre del 2008, Hydrocarbon Processing [23] reportó que existen 36 unidades de alquilación en construcción o ampliación de capacidad. 7 unidades están siendo ampliadas en Estados Unidos y otras 7 siendo construidas en Asia. Las restantes están localizadas en Europa, Africa, Sudamérica, Canadá y Méjico. La mayoría de las nuevas plantas emplean unidades diseñadas por Stratco, Phillips-Conoco, y UOP. Una unidad en Rumania, diseñada por South Korean Engineering and Construction (SKEC), usa sulfúrico como catalizador, pero no se tienen datos del tipo de reactor. Para varias de las otras unidades, el diseño no fue informado en ese reporte.

## 1.3 Procesos de alquilación con catalizadores sólidos.

De lo analizado anteriormente se tiene que los costos, no solo económicos sino también ambientales, para las tecnologías empleadas hasta el momento son considerables. El desarrollo de las acciones de mitigación no ha sido suficiente, por lo que desde hace algunos años, se ha tratado de desarrollar catalizadores sólidos para reemplazar a los líquidos minerales.

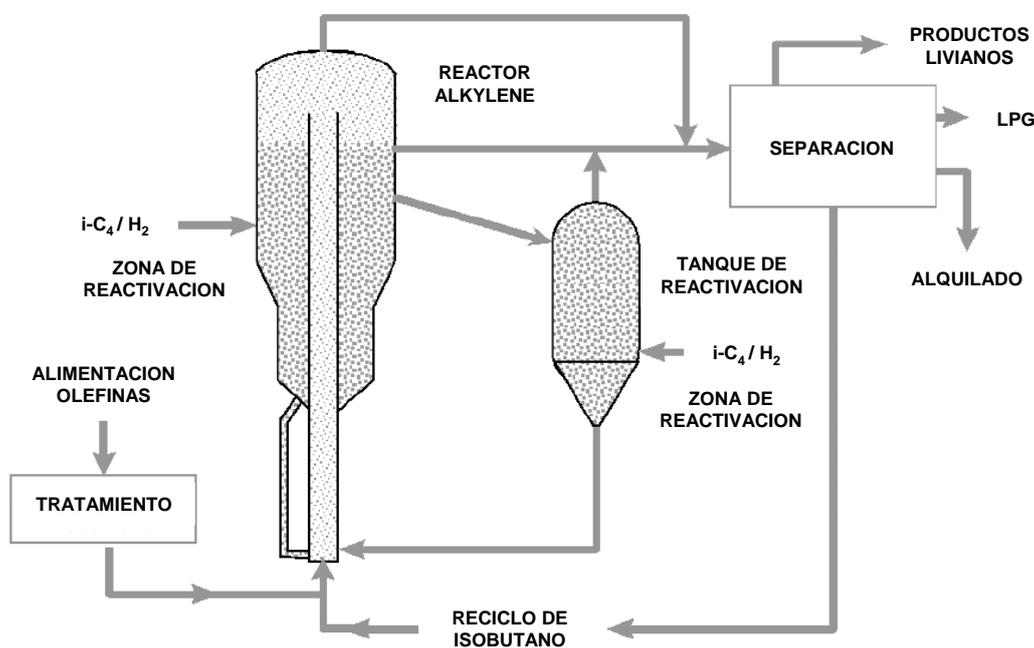
Han sido estudiados por más de 50 años distintos tipos de catalizadores sólidos porosos, para tener un área lo suficientemente grande como para catalizar la reacción. En lo que respecta a la tecnología se han testeado al menos tres tipos de lechos catalíticos: lechos fijos, fluidizado, y lecho móvil.

Dentro de los procesos que utilizan catalizadores sólidos, se encuentra el de **Exelus**, que emplea un lecho fijo y el catalizador es reactivado cada 12 h [24,25]. Se emplean dos reactores, uno en reacción y otro en regeneración.

Para la tecnología **Alkylene de UOP**, hay reportes de ensayos que indican 9000 ciclos de reacción/regeneración en más de 9 meses [26]. Por lo tanto las reactivaciones fueron hechas cada 0,7-0,8 h. Se emplea hidrógeno para la reactivación. Los catalizadores tienen Pt depositado en su superficie, por lo que el H<sub>2</sub> actúa para hidrogenar las “especies desactivantes”. UOP reporta que en sus unidades, el catalizador está parcialmente desactivado en un reactor de lecho móvil, y luego completamente

activado en otro reactor. Oxígeno o aire son también empleados en la reactivación de otros catalizadores.

La tecnología **Alkylene™ de UOP** [27] utiliza un reactor riser vertical, como se indica en la **Figura 1.5**. La corriente de olefina se mezcla con isobutano reciclado y se inyectan junto con el catalizador fresco reactivado en el riser. En la parte superior del riser, las partículas de catalizador se separan y caen a la zona de reactivación. La corriente de hidrocarburos sale por arriba y se envía a la sección de fraccionamiento. El isobutano recuperado se enfría y luego se recicla al riser.



**Figura 1.5:** Tecnología Alkylene™ de UOP. Catalizador sólido.

La zona de regeneración consiste en un lecho empacado, donde las partículas de catalizador descienden lentamente a través de una corriente de isobutano saturado con hidrógeno a baja temperatura. El catalizador reactivado se recicla en la parte inferior del riser. Debido a que la reactivación no es completa en la zona de regeneración, una pequeña corriente de catalizador se envía a un tanque de regeneración, que opera en forma batch o semibatch con hidrógeno a elevada temperatura.

La composición del catalizador UOP HAL-100™ no se ha dado a conocer, aunque en algunas patentes [28] se menciona el uso de catalizadores de AlCl<sub>3</sub> soportados en alumina modificados con metales alcalinos y con Pd o Pt para la

hidrogenación. El proceso opera a una temperatura comprendida entre 10 y 40 °C, con una relación I/O en la alimentación de 6 a 15. No se dispone de datos de la velocidad espacial de la olefina, pero conversiones de 93 al 100 % dan idea de muy bajos tiempos de contacto en el reactor riser.

Otra tecnología es la de **Akzo Nobel/ABB Lummus AlkyClean™** [29]. No se ha dado difusión al diseño del reactor, pero se sabe que el proceso consiste en varias etapas de reacción con inyecciones de reactivos y con elevado grado de mezclado para evitar gradientes de concentración. Se emplean múltiples reactores intercalando etapas de regeneración.

El catalizador empleado es Pt/USY con un aglomerante de alumina [30], la temperatura de operación 50 – 90 °C y la relación I/O en la alimentación se mantiene entre 8 y 10. No se reporta la velocidad espacial.

Otros procesos patentados son los de **LURGI EUROFUEL®** [31] y el **FBA™** de **Haldor Topsøe**. Este último emplea un catalizador líquido, ácido trifluorometanosulfónico, soportado en un sólido poroso [32,33].

### **1.3.1 Consideraciones para el uso de catalizadores sólidos.**

Las tecnologías descritas anteriormente no han podido aplicarse a escala industrial en forma masiva, debido a la rápida desactivación de los catalizadores y las complicaciones en la regeneración que les impide ser competitivos con los procesos convencionales.

Sherwood et al. [34] resume distintos problemas que ocurren en los catalizadores porosos. Las velocidades de transferencia o difusión varían según cada molécula, por diferencias de tamaño, forma y peso molecular. Las condiciones en los poros llevan a que se formen, además del alquilado, polímeros y el pseudoalquilado. La difusión de estos polímeros es lenta y probablemente no ocurra, quedando los mismos enlazados en la superficie interior del catalizador.

Algunas compañías [24-26] que comercializan procesos con catalizadores sólidos aseguran que estos polímeros no son producidos en sus procesos. Sin embargo, no reportan ninguna evidencia experimental para dar soporte a sus planteos. Mencionan

que se forma coque, presumiblemente en su mayor parte carbón; pero sin embargo falta evidencia experimental.

La discusión de Sherwood et al. [34] da soporte a conclusiones que indican que la desactivación del catalizador se ve afectada por distintas variables:

1º) La porosidad y el tamaño de poro. A menor tamaño de poros, mayor velocidad de desactivación.

2º) El tamaño de las partículas de sólido tiene impacto. Partículas más chicas probablemente se desactivan más rápido que aquellas más grandes.

3º) La desactivación es afectada por las dimensiones del lecho. La zona de reacción en el lecho catalítico que produce el alquilado se mueve en el lecho mientras está en flujo. Lechos grandes tendrán puntos calientes más pronunciados en el medio del mismo, debido a la pobre transferencia de calor.

4º) Mayores temperaturas resultan en una más rápida desactivación y en corrientes reducidas en el producto alquilado deseado.

5º) La relación de isobutano a olefina tiene efectos en la desactivación. Relaciones de 10 a 15 son recomendadas. La composición de reactivos en la fase fuera de los poros es generalmente muy diferente a la que se tiene dentro de los mismos.

6º) La composición de olefinas tiene influencia ya que olefinas ramificadas causan una desactivación más rápida.

Por lo tanto, las refinerías que consideren el uso de catalizadores sólidos deben analizar los siguientes factores: (1) tiempo requerido antes del que catalizador necesite ser regenerado; (2) calidad y producción de alquilado como una función del tiempo mientras el catalizador es usado y por lo tanto desactivado; (3) Información del catalizador incluyendo composición, presencia de metales preciosos, rango de tamaño de poro y de partícula, y la durabilidad esperada del mismo; (4) condiciones para operar con diferentes olefinas; (5) predecir calidad y producción de alquilado obtenidas para distintas condiciones de operación y para diferentes olefinas; y (6) condiciones de operación recomendadas para la regeneración del catalizador.

## **1.4 Catalizadores sólidos estudiados.**

A partir de un trabajo pionero de J. Weitkamp de 1980 [35], las zeolitas fueron los primeros materiales estudiados en la reacción [36,37]. También se han estudiado heteropoliácidos [38-40], sulfato zirconia [41,42], entre otros materiales.

Las zeolitas Y son los sólidos que se han estudiado con mayor detalle [35-37,43-49]. También las Betas [42,44,49-51], mordenitas [52], EMT [46,48], y MCM-22 [50,52] han sido usados, como así también zeolitas de tamaño de poros medios como ZSM-5 [53] y ZSM-11 [54]. Sin embargo, estos dos catalizadores no son activos para la producción de trimetilpentanos a bajas temperaturas debido a limitaciones espaciales dentro de los poros.

Como ya se mencionó, la limitante para llevar a escala industrial aquellos catalizadores que son activos y selectivos ha sido la estabilidad muy pobre que poseen los mismos. Esta rápida desactivación que sufren los materiales sólidos no ha sido resuelta aún. Existen pocos trabajos que atacan el problema de la caracterización de los depósitos de coque [43,55] o la regeneración de los sólidos en esta reacción [48]. Se hace necesario investigar en detalle las técnicas disponibles y buscar técnicas novedosas para remover los depósitos carbonosos.

En nuestro grupo se ha reportado previamente en este aspecto, tanto en la caracterización del coque como en la regeneración de los materiales [56,57]. Se encontró que los catalizadores que muestran la mejor estabilidad son los que forman más coque. Esto fue asociado a que los mecanismos de desactivación que tienen lugar en los materiales microporosos, tales como mordenitas y zeolitas Y, son tanto cobertura de sitios como bloqueo de poros. A mayor efectividad en el uso de la superficie interna del catalizador mayor es la cantidad de coque depositada.

Por otro lado, durante la misma regeneración del catalizador con aire, el coque cambia su estructura de alifática a aromática, haciendo que deban alcanzarse temperaturas superiores a los 600 °C para lograr la completa remoción del depósito carbonoso [48]. Esto complica el proceso y lleva a que sea necesario el uso de otras técnicas de eliminación de coque a baja temperatura, como por ejemplo la extracción con solventes.

## 1.5 Mecanismo de la reacción de alquilación.

Las primeras investigaciones relacionadas con el mecanismo de la reacción de alquilación fueron realizadas a partir del año 1945 por Schmerling [58-60], quien planteo un mecanismo basado en iones carbenios, con un conjunto de etapas de reacciones consecutivas y simultáneas.

En trabajos posteriores Albright et al. [61] realizaron aportes acerca del mecanismo para el proceso con  $H_2SO_4$ , mientras que para el proceso con HF no existe demasiada información disponible en la literatura.

El mecanismo de alquilación también se plantea para los catalizadores sólidos, tomando como referencia a las zeolitas, y analizando las similitudes y diferencias con lo correspondiente a los catalizadores ácidos líquidos.

El producto alquilado contiene no solo los productos primarios, trimetilpentanos, sino también dimetilhexanos, metilheptanos, isopentano, isohexanos, isoheptanos e hidrocarburos con 9 o más átomos de carbono. Por lo tanto, para arribar a estos compuestos a partir de dos moléculas simples como lo son el isobutano y el buteno, un mecanismo con diferentes reacciones consecutivas y en paralelo debe estar involucrado. Algunas de las reacciones que se encuentran presentes son las de isomerización, oligomerización, ruptura  $\beta$  y transferencia de hidruro.

La reacción global de alquilación es altamente exotérmica, siendo la energía liberada de 82 a 93 KJ por mol de isobutano consumido [62].

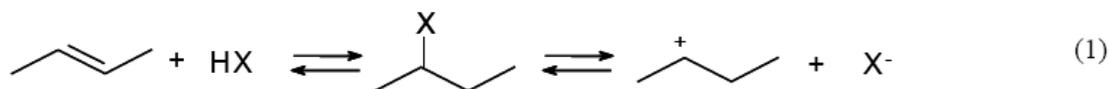
A continuación se describen las diferentes etapas y caminos de reacción involucrados en el mecanismo propuesto.

### 1.5.1 Etapas de iniciación.

Es la primera etapa de la reacción y consiste en la activación de la olefina, que se produce al adicionarse el ácido sobre el átomo de carbono más sustituido (regla de Markovnikov), formándose el éster correspondiente. Por otro lado se forman mono y di alquil sulfatos, si se emplea  $H_2SO_4$ , o fluoruros en el caso de usar HF.

Los ésteres formados son estables a bajas temperaturas y bajas relaciones ácido/hidrocarburo. Sin embargo, en las condiciones de operación reales con elevada

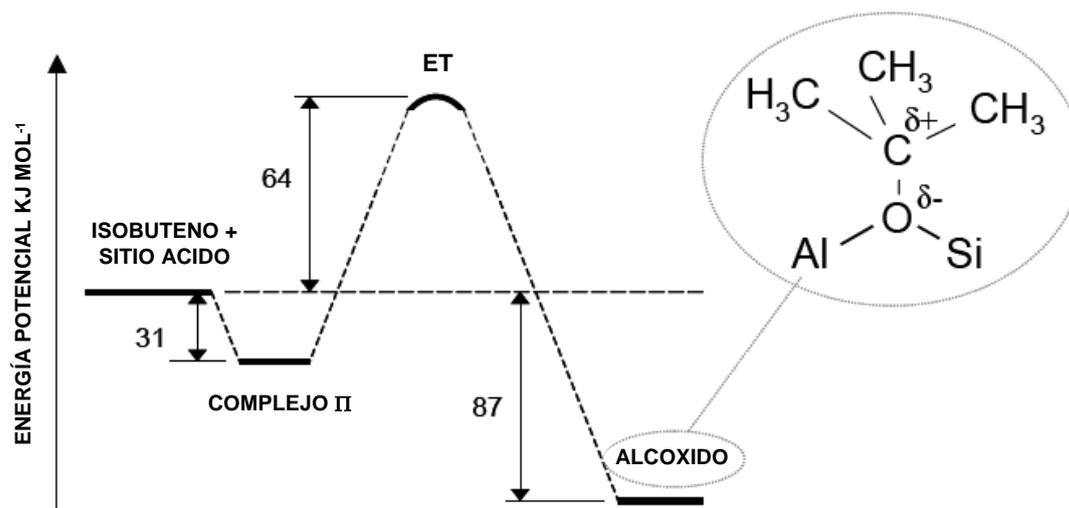
concentración de ácido, el éster se estabiliza en la forma de *ion carbenio* y el anión correspondiente, tal como se esquematiza en forma genérica en la **reacción 1**.



Diversos autores plantean que esta estabilización viene dada por una solvatación del éster en el medio ácido [63-65]. Esta formación de éster a su vez se da a partir de alquenos lineales, ya que si los mismos son ramificados se protonan fácilmente y polimerizan [66].

En el caso de las zeolitas no se forma un ion carbenio libre, sino un *alcóxido superficial*. Se dice que el alqueno sufre una “solvatación” por los átomos de oxígeno básicos en la superficie del sólido, y de acuerdo a la basicidad de estos oxígenos superficiales, la transferencia de protones hacia la olefina adsorbida implica la formación de un alcóxido superficial más o menos covalente, en lugar de los iones carbenio [67,68]. Cálculos cuánticos ab initio realizados por Kazansky [67,69] mostraron que cuando el alqueno se adsorbe sobre el sitio ácido forma un complejo, que es un estado de transición del tipo ion carbenio, y a partir del cual se forma el alcóxido. Este estado de transición forma un ciclo con los átomos de oxígeno y de aluminio de la zeolita, y posee una carga mucho más positiva que el alcóxido.

El alcóxido formado no queda unido al oxígeno con el cual estaba conectado el hidrógeno, sino que lo hace con el átomo de oxígeno vecino. Este fenómeno que involucra a ambos oxígenos y el cambio (*switching*) entre ellos es una característica de las transformaciones de hidrocarburos en sitios ácidos de zeolitas [70]. En la **Figura 1.6** se representa el esquema para la protonación del isobuteno.

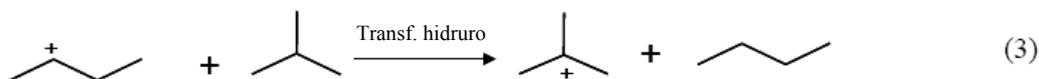
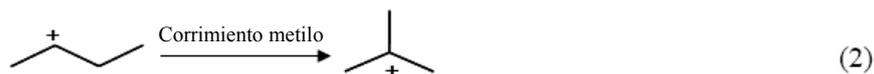


**Figura 1.6:** Perfil de energía potencial para la formación del alcóxido por adsorción de isobuteno en una zeolita.

También puede plantearse como etapa de iniciación la protonación de la molécula de isobutano. Esta reacción daría lugar a la formación de un ion carbenio butilo terciario (ter-butilo) e hidrógeno, o también podría obtenerse un ion carbenio propilo secundario y metano [71-73]. Sin embargo, esta reacción no se ve favorecida en las condiciones típicas para la alquilación. Por ejemplo con zeolitas se requieren temperaturas por encima de 200 °C para que esta reacción tenga lugar, por lo que la etapa de iniciación viene dada necesariamente por la adsorción de la olefina [74].

En general las transformaciones de hidrocarburos a baja temperatura comienzan con la adsorción de los alquenos, que son mucho más reactivos, mientras que los alcanos ingresan al ciclo de reacción por medio de la transferencia de hidruro como se explica más adelante.

Cuando la olefina reactiva es un buteno lineal, se forma el ion carbenio/butóxido secundario. A partir del mismo puede formarse el ion carbenio terciario, ya sea por isomerización mediante corrimiento de un metilo (**reacción 2**), o al recibir un hidruro de una molécula de isobutano (**reacción 3**). Si en cambio el alqueno que reacciona es el isobuteno, se forma directamente el ion terciario.



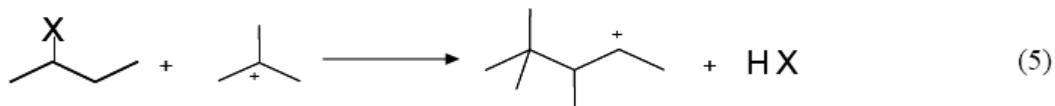
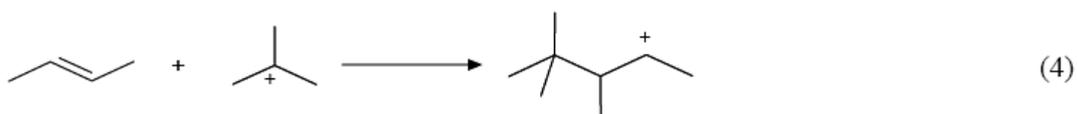
La reacción 2 involucra un estado de transición con un ion carbenio primario, para el que se tiene una energía de activación de 130 KJ/mol [75] elevada, y en las condiciones de alquilación no se produce.

Por otro lado, en esta etapa se detectan cantidades apreciables de butano, lo que confirma el mecanismo vía la reacción 3.

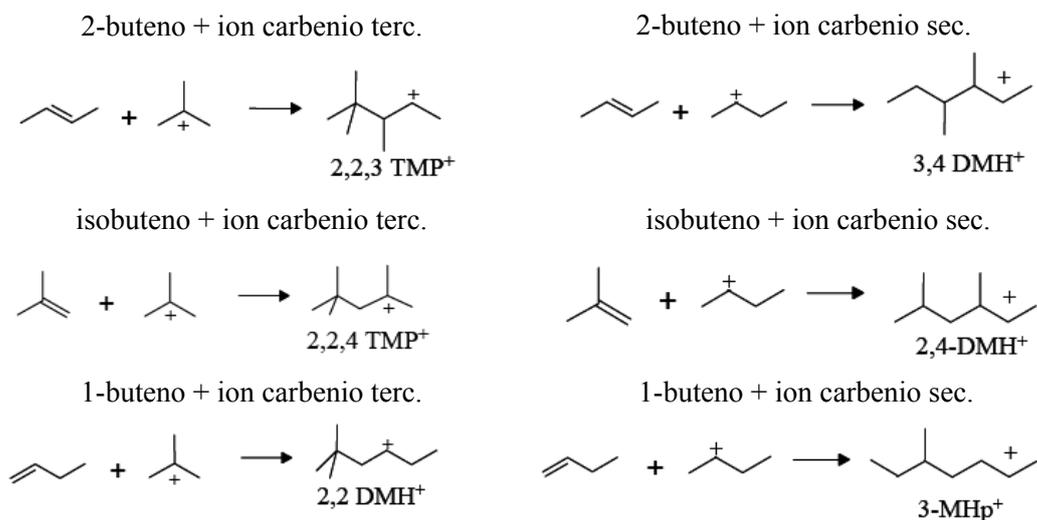
En el proceso de alquilación con sulfúrico se observa un comportamiento diferente en la etapa inicial, formándose muy poca cantidad de butano. Solo se consume algo de isobutano, mientras que el buteno reacciona inmediatamente [76]. Sucede que la olefina oligomeriza dando lugar a la formación de un conjunto de polímeros, a los que se denomina **ASO (acid soluble oil)** o red oil ya que se encuentran en la fase ácida y poseen un color rojo oscuro. Se trata de una mezcla de hidrocarburos altamente ramificados con simple o dobles enlaces y anillos de 5 y 6 átomos de carbono, con pesos moleculares de 265 a 360 [77]. Estos compuestos pueden tomar un hidruro de una molécula de isobutano, formando el ion carbenio terciario [78,79]. Existen reportes que muestran que se obtiene una mejor calidad del producto alquilado cuando la reacción se inicia con sulfúrico conteniendo algo de ASO [80], reduciéndose de esta manera el período inicial con bajo rendimiento y mala calidad del producto [81].

### 1.5.2 Adición de alqueno e isomerización.

Los iones carbenios terciarios formados en la etapa de iniciación pueden sufrir adición electrofílica con moléculas de alquenos según la **reacción 4**. Se trata de una reacción exotérmica con importante contribución al calor de reacción total. También se ha planteado que sean los ésteres los que se adicionen al ion carbenio, regenerándose de esta manera el ácido (**reacción 5**) [82], siendo el producto obtenido el mismo.

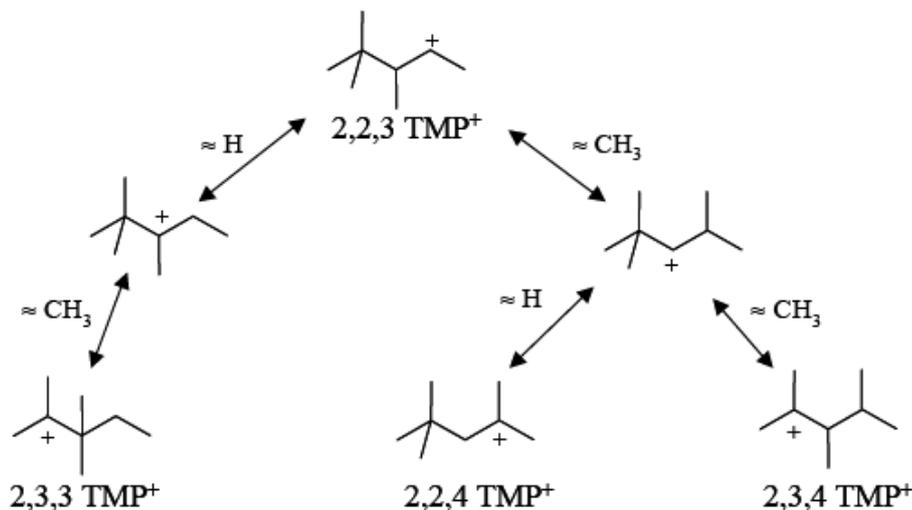


Dependiendo de que isómero de buteno y que tipo de ion carbenio se adicionen se obtienen diferentes cationes iso-octilos, como se muestra en la **Figura 1.7**. El conjunto de reacciones en las que participa el ion carbenio secundario son despreciables en el caso de catalizadores líquidos y de menor importancia para las zeolitas.



**Figura 1.7:** Productos primarios producidos por la adición de isómeros de buteno a iones butilos secundarios y terciarios.

Puede verse que cuando se alimenta 2-buteno, luego de la transferencia de hidruro se obtendría el 2,2,3-TMP como producto. Sin embargo este isómero se encuentra en muy pequeñas cantidades, siendo los mayores componentes de la fracción de trimetilpentanos el 2,3,3-TMP, el 2,3,4-TMP y el 2,2,4-TMP, cambiando la selectividad según el catalizador empleado y las condiciones de reacción. Lo que ocurre es una rápida isomerización del catione TMP<sup>+</sup> primario, mediante el corrimiento de hidruros y metilos, como se indica en la **Figura 1.8**.



**Figura 1.8:** Corrimientos de hidruro y metilo entre isómeros de TMP.

Cuando se alimenta 1-buteno se produce una rápida isomerización del mismo, alcanzándose casi las composiciones de equilibrio, donde el 2-buteno está favorecido. Es por eso que a partir de 1-buteno en la mayoría de los casos no se obtienen sólo dimetilhexanos (DMH) como se esperaría, sino también una mezcla de TMP.

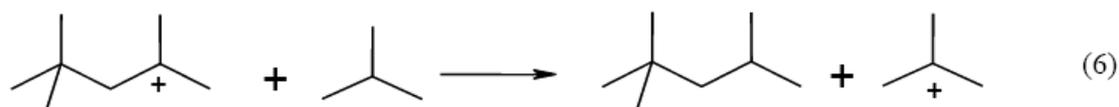
En general, aun las zeolitas que poseen baja acidez son excelentes catalizadores de isomerización por corrimiento de doble enlace. Con zeolitas H-BEA se obtienen selectividades similares ya se empleando 1-buteno o 2-buteno [83].

En el caso del ácido sulfúrico se obtienen productos de alquilación muy parecidos con 1- y 2-buteno [80,84]. El HF en cambio, produce mayores cantidades de DMH al emplear 1-buteno [85,86].

Los productos deseados en la reacción de alquilación son los TMP, pero lamentablemente en las condiciones de operación ocurre una importante isomerización de los cationes TMP<sup>+</sup> hacia cationes DMH<sup>+</sup> (y cationes metil-heptil), si bien este tipo de isomerización tiene una energía de activación mucho mayor que los corrimientos de hidruro y metilo.

### 1.5.3 Transferencia de hidruro.

Esta es la etapa clave en la reacción de alquilación. Una molécula de isobutano transfiere un hidruro al ion alquil-carbenio, transformándolo en el correspondiente alcano y regenerándose el catión ter-butilo para continuar la secuencia de reacción.



La importancia de la transferencia de hidruro radica en que permite asegurar continuidad en el ciclo de reacción y lleva a la desorción de compuestos saturados. En general las transformaciones de hidrocarburos catalizadas por ácidos tienen como etapa elemental la transferencia de hidruro entre alcanos e iones alquil-carbenios [87].

La transferencia de hidruro entre átomos de carbono terciarios es mucho más rápida que entre carbonos secundarios. Además esta reacción es acelerada por la presencia de grupos vecinos, que ayudan a la estabilización del ion resultante [88].

Estudios en fase gas de esta reacción mostraron que la misma se produce con baja energía de activación [89-92]. También se encontró que la velocidad de reacción presenta un régimen de cinética rápida a baja temperatura, y otro de baja cinética a elevada temperatura. Esto se explica por un mecanismo de dos etapas consecutivas que son primero la formación de un complejo libre entre el ion y el alcano, que luego reacciona para dar otro complejo, inmóvil, que tiene un puente de hidrógeno entre los dos fragmentos.

Las velocidades de reacciones de transferencia de hidruro entre distintos iones carbenios y diferentes alcanos dependen de la entalpía de reacción y de factores estéricos, involucrando interacciones de tipo van der Waals entre el ion que se aproxima y el hidrógeno y los grupos metilos del átomo de carbón adyacente, cercano al carbón terciario. En experiencias llevadas a cabo en fase líquida con catalizadores superácidos también se ha reportado la presencia de impedimento estérico en reacciones de transferencia de hidruro terciario a terciario [93]. Estas restricciones estéricas son probablemente las responsables de la baja selectividad al isómero 2,2,3-TMP. Esto se debe a que el corrimiento de hidruros o metilos es mucho más factible que la transferencia de hidruro a un átomo de carbono centro de carga positiva de difícil

acceso. En la **Figura 1.8** puede verse que los iones carbenios precursores de los TMP más abundantes poseen el centro de carga próximo al final de la cadena carbonada, en un átomo de carbono terciario.

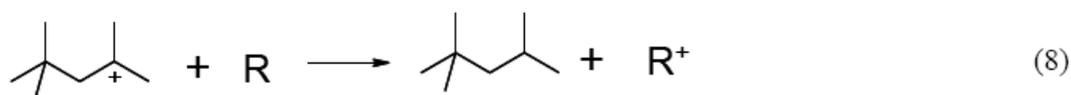
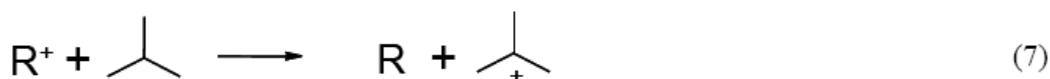
Mientras que en fase gas la transferencia de hidruro ocurre con baja energía de activación, en fase líquida existe una barrera de 13 a 17 KJ/mol y no se detectan iones carbonio como intermediarios, cuando iones carbenio secundarios o terciarios están presentes [63]. Estas diferencias se explican por la solvatación que ocurre en fase líquida. Los iones carbenios son más eficientemente estabilizados por solvatación que los iones carbonio, porque los primeros poseen átomos de carbón trivalentes insaturados. Es por esto que la barrera de energía entre los dos estados se ve aumentada.

En el caso de las zeolitas, esta barrera de energía es aún mayor. En la etapa de iniciación se discutió la formación de alcóxidos en lugar de iones carbenios, debido a la menor fuerza ácida y a la interacción entre los átomos de oxígeno de la zeolita y fragmentos de hidrocarburos. Por lo tanto se requiere de energía extra para transformar los ésteres en iones carbonios como estados de transición. Se han realizados cálculos de química cuántica de transferencia de hidruro entre alquenos adsorbidos y alcanos libres sobre clusters que representan sitios ácidos de zeolitas, dando como resultado energías de activación de aproximadamente 200 KJ/mol, por ejemplo para la reacción entre isobutano y ter-butóxido [67]. En otro trabajo [94] se reportó una energía de activación de 88 a 109 KJ/mol para la transferencia de hidruro isobutano/isobuteno. En este caso los iones carbonio no se detectaron como estados de transición sino como intermediarios de reacción de alta energía. Los autores propusieron que estos iones carbonio existen como intermediarios cuando la carga es deslocalizada y no accesible a los oxígenos de la red. Estos iones descomponen directamente en el alqueno y el alcano, sin la formación de alcóxidos, y por eso la barrera de energía reportada resulta ser 100 KJ/mol menor, ya que no deben romperse enlaces covalentes para alcanzar el estado de transición.

Se ha propuesto que la transferencia de hidruro en zeolitas requiere la presencia de dos sitios ácidos Brønsted adyacentes [95]. Sin embargo del análisis teórico realizado anteriormente y del resultado de isothermas de adsorción de 1-buteno y butano en zeolitas USY con distinto contenido de aluminio [96], esto parece poco probable.

Por otro lado, la entalpía de reacción de la transferencia de hidruro generalmente tiene un bajo valor absoluto, y será endo o exotérmica dependiendo de la estabilidad (evidenciada por el calor de formación) de los iones carbenios involucrados. Los iones ramificados son más estables que los lineales, y los más largos que los cortos. Así, cuando se reemplaza un ion de cadena más larga que el alcano que se forma, el proceso es endotérmico. Este es el caso de la transferencia de hidruro desde una molécula de isobutano a un ion carbenio C8.

En el caso de los catalizadores líquidos, y en mayor medida con el sulfúrico, la transferencia de hidruro a los iones carbenios no se da exclusivamente desde el isobutano, sino que también desde los polímeros formados [79,81]. Los compuestos cíclicos e insaturados presentes en este conjunto de polímeros (ASO - acid soluble oil) son donadores de hidruros [97]. Estas especies pueden tomar un hidruro de un isobutano para formar el ion carbenio ter-butilo, o ceder un hidruro a un ion carbenio para producir el alcano, por ejemplo TMPs (**reacciones 7 y 8**).



En las zeolitas se forman compuestos poliméricos similares. Se trata de moléculas pesadas de hidrocarburos, las cuales desactivan el catalizador por bloqueo de poro o de sitios activos, y que generalmente se las denomina coque blando o de baja temperatura, ya que no presenta especies aromáticas.

Con respecto a la influencia de la formación de coque en el mecanismo de la reacción, no hay disponible demasiada información. Se ha planteado que moléculas pesadas insaturadas participan en la transferencia de hidruro, similarmente a lo que ocurre con los polímeros en los ácidos líquidos, si bien no existe evidencia directa de ello [95]. En otro trabajo, se dedujo la transferencia de hidrógeno de anillos de hidrocarburos insaturados a partir de un período de iniciación en la actividad de zeolitas NaHY, observándose que la conversión completa del buteno solo se alcanzaba luego de una suficiente formación de dichos compuestos [98].

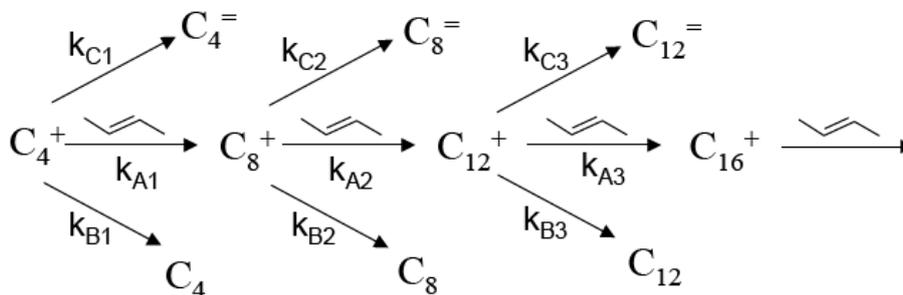
También se realizaron estudios de craqueo de alcanos y alquenos con zeolitas Y para analizar el efecto de la formación de coque sobre la conversión [99,100]. Los autores observaron que el coque presentaba actividad para la transferencia de hidruro, la cual puede compensar por un tiempo al efecto desactivante de las moléculas de coque.

La transferencia de hidruro desde iso-alcanos más largos que el isobutano puede ocurrir tanto en los catalizadores líquidos como en los sólidos. Sin embargo, no se dispone de datos acerca de la importancia de las reacciones de transferencia de hidruro de hidrocarburos superiores.

#### **1.5.4 Oligomerización y craqueo.**

La distribución de productos obtenida depende de las velocidades relativas de adición de alquenos (oligomerización) y transferencia de hidruro. La adición de alquenos es mucho más rápida que la transferencia de hidruro con todos los catalizadores ácidos. Por ejemplo con sulfúrico la oligomerización de buteno es cuatro veces más rápida que la transferencia de hidruro [101]. En el caso de las zeolitas, existen reportes en los que se estima que es dos órdenes de magnitud más rápida [49], y en otros hasta tres órdenes de magnitud [102]. Si la relación parafina/olefina interna es muy baja, los alquenos oligomerizan antes de que puedan ser removidos vía transferencia de hidruro. Se forma un polímero que crece rápidamente, el cual finalmente bloquea los sitios ácidos, siendo este el principal problema en el uso de catalizadores sólidos. En el caso de los catalizadores líquidos se tiene la ventaja de que los polímeros ayudan a mantener la actividad para transferencia de hidruro. Sin embargo, cuando la concentración alcanza un cierto nivel crítico, la fuerza ácida resulta ser demasiado baja produciendo un alquilado de baja calidad. Es por eso que en un proceso continuo se reemplaza constantemente una corriente de ácido agotado por otra de ácido fresco para obtener el nivel de fuerza ácido óptimo.

En la **Figura 1.9** se muestran las posibles rutas de oligomerización [102].

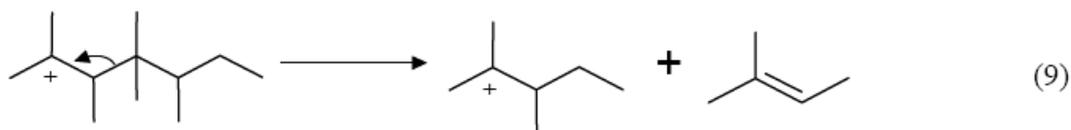


**Figura 1.9:** Caminos de reacción hacia productos de oligomerización.

La velocidad de reacción de adición de alquenos está definida por la constante  $k_A$ ;  $k_B$  corresponde a la velocidad de transferencia de hidruro, y  $k_C$  a la velocidad de desprotonación. Un parámetro que permite determinar si un catalizador será efectivo para la alquilación o se desactivará rápidamente es la relación  $r_B/(r_A+r_C)$ . Altas relaciones pueden lograrse trabajando con baja concentración de alqueno (operación del reactor) y maximizando la velocidad de transferencia de hidruro (propiedades del catalizador).

La presencia de reacciones de oligomerización se manifiesta por la detección de hidrocarburos de hasta 16 átomos de carbono en el producto alquilado [103]. La velocidad de oligomerización es mayor para los iso-alquenos que para los alquenos lineales, tanto cuando se emplean catalizadores líquidos [84] como sólidos [104,105].

De acuerdo al esquema de reacciones de la **Figura 1.9** se forman compuestos con un número múltiplo de 4 de átomos de carbono. Sin embargo en el producto alquilado están presentes hidrocarburos  $C_5$ - $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  y de más número de carbonos. Esto se debe a reacciones de craqueo que se dan a partir de los cationes de cadena largas producidos por oligomerización. Los mismos tienden a sufrir fragmentaciones de acuerdo a la regla de ruptura  $\beta$ , formando cationes  $C_4$ - $C_{16}$  y alquenos. En la **reacción 9** por ejemplo, se muestra el craqueo de un ion carbenio dodecilo dando como productos isopenteno y el catión heptilo.



El isopenteno se puede protonar, dando isopentano (C5), o adicionarse a otro ion carbenio, por ejemplo a un butilo dando el ion carbenio nonilo de C9.

Por otro lado el catión heptilo formado puede recibir un hidruro formando heptano (C7), o adicionarse con buteno para dar el carbenio C11.

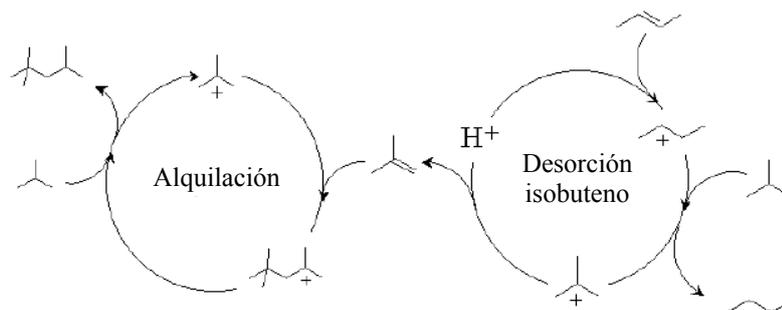
Estas son solo algunas de las posibles reacciones, pudiendo formarse una gran cantidad de productos.

Los productos de oligomerización y craqueo generalmente poseen menor número de octano que los TMP. Se han reportado valores de RON de 92-93 para la fracción C5-C7 y de 80-85 para C9-C16 [78]. Sin embargo, cierta cantidad de la fracción C8 es producida vía estas reacciones, como los dimetilhexanos [101] especialmente cuando se alimenta isobuteno [81], y también algo de TMP [61].

### 1.5.5 Auto-alquilación o transferencia de hidrógeno.

El mecanismo de autoalquilación, también denominado transferencia de hidrógeno, está presente en los procesos con HF [62,86] y en menor medida cuando se usan zeolitas [102,104,106-108]. Para el proceso con sulfúrico la auto-alquilación es apreciable solo cuando se usan pentenos o alquenos de cadena larga [84,109].

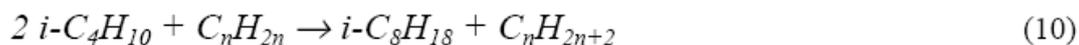
Este mecanismo depende del alqueno, del ácido y de la temperatura de reacción. Su importancia aumenta a mayor peso molecular y a mayor cantidad de ramificaciones de la olefina alimentada [110].



**Figura 1.10:** Mecanismo de auto-alquilación. Alimentación con 2-buteno.

En la **Figura 1.10** se esquematiza el mecanismo para una alimentación de isobutano y 2-buteno. La etapa principal es la descomposición del butóxido en isobuteno y un sitio ácido Brönsted libre, lo cual ocurre por la transferencia de un protón del ion carbenio ter-butilo a la zeolita. El isobuteno, luego reacciona con otro ion tert-butilo formando el ion carbenio iso-octilo. Al mismo tiempo, otra molécula de olefina alimentada repite la etapa de iniciación para dar un ion sec-butilo, el cual luego de recibir un hidruro lleva a la formación de un ion ter-butilo y butano.

La reacción global para un alqueno lineal  $C_nH_{2n}$  puede escribirse con la **reacción 10**.



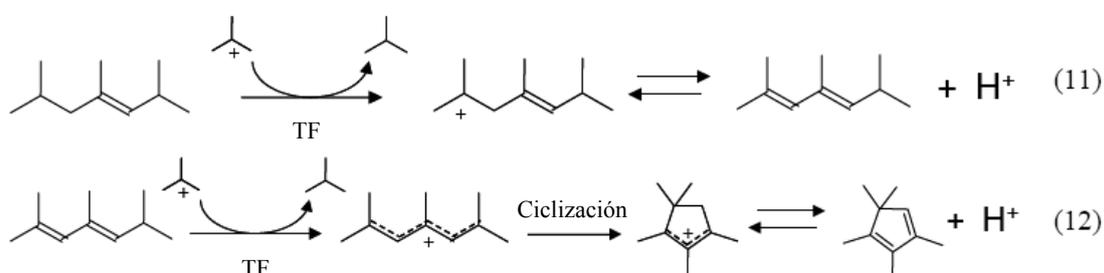
Esta ruta de reacción tiene la desventaja de generar importantes cantidades de alcanos lineales, haciendo que el rendimiento hacia los productos deseados se vea disminuido [78]. Por ejemplo en la alquilación con HF alimentando con propeno se llega a producir más de 15 %v de propano [85].

### 1.5.6 Reacciones de ciclización.

En el caso de las zeolitas usadas en la reacción, los residuos de carbón que quedan son altamente ramificados, contienen dobles enlaces simples y conjugados, y también pueden tener anillos de 5 y 6 átomos [43,98,107]. La relación H/C es alrededor de 1,8 [111], que es similar a lo visto en los polímeros formados en alquilación con ácidos líquidos. En general para temperaturas menores a 200 °C, el coque en

catalizadores ácidos involucra etapas de condensación y reordenamiento, y no se forman compuestos aromáticos [112].

En las condiciones de la reacción de alquilación, ocurre que algunas moléculas de alqueno oligomerizan y se craquean o desprotonan formando alquenos ramificados de cadena larga. Estos pueden transferir un hidruro a un ion carbenio y así formar un ion carbenio de alqueno, el que finalmente puede desorberse como un dieno vía transferencia de protón (**reacción 11**). Una siguiente transferencia de hidruro lleva a que se forme un catión dienilo, el cual puede reordenarse fácilmente dando un anillo aromático sustituido a través de una ciclización 1,5 y corrimientos de hidruro y metilo (**reacción 12**).



Los iones carbenios ciclo-alquenilos, especialmente los ciclo-pentenilos, pueden encontrarse como cationes libres en las zeolitas [113,114], debido a que son muy estables [115,116]. Estos iones polimerizan y bloquean de manera irreversible los sitios ácidos de la zeolita. En el caso de los catalizadores líquidos, estos oligómeros producen una dilución del ácido disminuyendo así su fuerza ácida.

### 1.5.7 Conclusiones acerca del mecanismo de reacción.

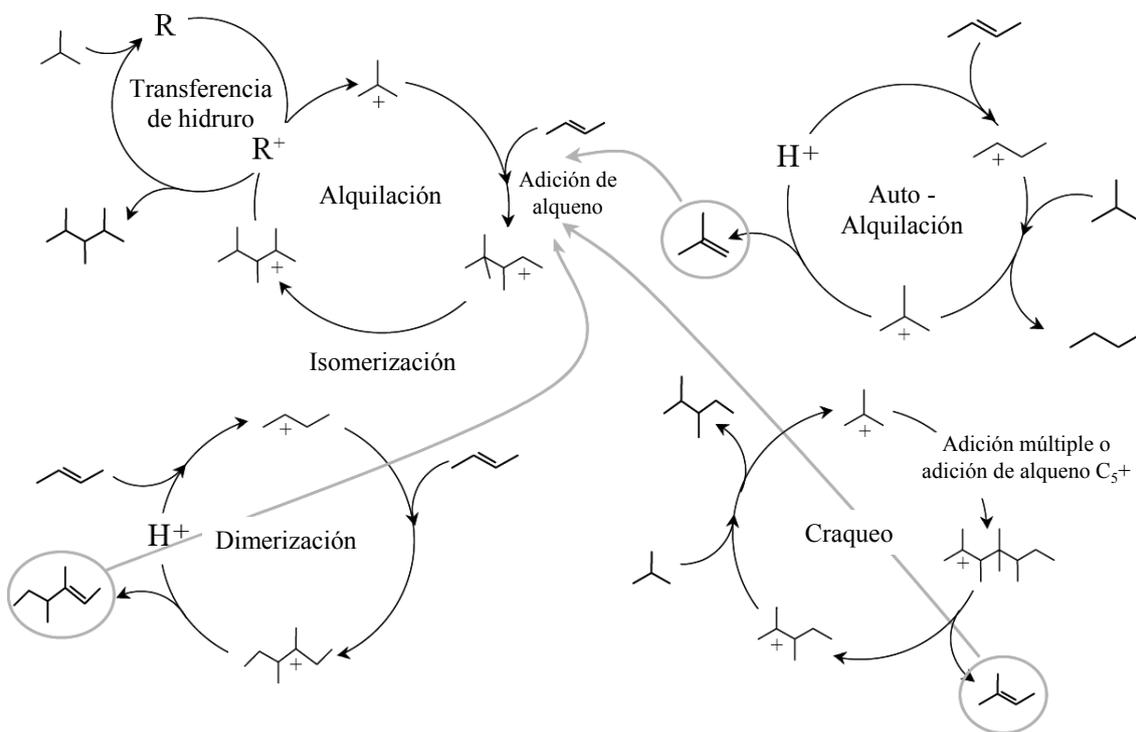
Las principales reacciones que ocurren durante la alquilación pueden resumirse en la **Figura 1.11**.

En los catalizadores de zeolitas con sitios ácidos de baja fuerza ácida o en catalizadores líquidos diluidos, es donde se hacen más apreciables las reacciones de dimerización y oligomerización.

La autoalquilación resulta ser más importante con HF, mientras que con sulfúrico lo es la transferencia de hidruro desde los polímeros.

Por otro lado, la repetición del ciclo de alquilación sin transferencia de hidruro (alquilación múltiple) y del ciclo de dimerización sin transferencia de protón (oligomerización) lleva a la formación de compuestos pesados, los cuales pueden craquearse, sufrir transferencia de hidruro o protón y formar anillos.

La transferencia de hidruro es esencial para la alquilación, ya que cuanto más tiempo esté presente dicha reacción en el catalizador, todas las olefinas reaccionarán y solo productos saturados dejarán los ciclos de reacción.



**Figura 1.11:** Resumen de reacciones involucradas en el mecanismo de reacción.

---

## 1.6 Referencias.

- [1] V.N. Ipatieff, A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1616.
- [2] V.N. Ipatieff, “*Catalytic Reactions at High Pressures and Temperatures*”, Macmillan, New York (1936) 673.
- [3] L. Schmerling, “*The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*”, Rheingold Publishing Corp., New York (1955) 363.
- [4] R.M. Kenedy, “*Catalysis, Alkylaton, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydrotreating*”, Vol. VI, Rheingold Publishing Corp., New York (1958) 1.
- [5] J.O. Iverson, I. Schmerling, *Adv. Petr. Chem. Refin.* 1 (1958) 336.
- [6] W.L. Lafferty Jr., R.W. Stokeld, *Adv. Chem. Ser.* 103 (1971) 130.
- [7] J.H. Sheckler, B.R. Shah, UOP HF alkylation technology, in: R.E. Meyers (Ed.), “*Handbook of Refining Processes*”, 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, New York (1997) 131.
- [8] J.C. Sheckler, H.U. Hammershaimb, UOP alkylation into the 21st century, in: Proceedings of the 1995 UOP Refining Technology Conference.
- [9] J.C. Sheckler, H.U. Hammershaimb, L.J. Ross, K.R. Comey III, “*HF mitigation via the Texaco–UOP HF additive technology*”, in: Proceedings of the AM-94-14 NPRA Meeting, San Antonio, TX, 1994.
- [10] G.A. Olah, “*Environmentally Safe Catalytic Alkylation Using Liquid Onium Poly(hydrogen fluorides)*”, US Patent 5,073,674 (1991).
- [11] L. Shoemaker, “*Revap: Phillips reduced volatility alkylation technology*”, in: Proceedings of the 127c, AIChE Spring Meeting, Houston, TX, (1997).
- [12] L. Shoemaker, K. Hovis, B. Randolph, M. Pfile, in: Proceedings of the AM-97-44 NPRA Meeting, San Antonio, TX, (1997).
- [13] US Patents 5,264,647; 5,264,649; 5,264,651; 5,276,243; 5,276,245; 5,498,818; 5,569,807; 5,639,932; 5,648,587; 5,648,588; 5,654,251.
- [14] L.F. Albright, “*Alkylation-Industrial*” *Enciclopedia of Catálisis*, 1 (2003) 226.
- [15] S. Kinnear, in: Proceedings of the STRATCO Alkylation seminar, Phoenix, Arizona (1998).
- [16] S. Ackerman, G.K. Chitnis, D.S. McCaffrey Jr., *Preprints, Div. Petr. Chem. Am. Chem. Soc.* 46 (2001) 241.

- [17] L.F. Albright, J.M. Ryan, "Alkylation Processes to Produce High-Quality Alkylates", *Encyclopedia of Chemical Processing*; CRC Press: Boca Raton, FL, (2006) 57.
- [18] L.F. Albright, D.J. Ende, "Alkylations Homogeneous". *Encyclopedia of Catalysis*; I.T. Howath, Ed.; John Wiley and Sons: New York 1 (2003) 191.
- [19] L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 4283.
- [20] R.G. Abbott, R.B. Randolph, "Control of Synthetic Isopentane Production During Alkylation of Amylenes". U.S. Patent 5,382,744 (1995).
- [21] L.F. Albright, M.A. Spalding, C.G. Kopser, R.G. Ecker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 386.
- [22] D.J. Ende, L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 840.
- [23] HPI Construction Boxscore. *Hydrocarbon Process* 87 (2008) (Supplement).
- [24] M. Mukherjee, J. Nehlsen, *Hydrocarbon Process.* 86 (2007) 110.
- [25] M.A. Mukherjee, "Viable Solid-Acid Alkylation Technology". Presented at the 12th Annual ERTC Meeting, Barcelona, Spain, Nov 19-21 (2007).
- [26] C.M. Roeseler, D.J. Shields, S.M. Black, C.D. Gosling, "Improved Solid Catalyst Alkylation Technology for Clean Fuels: The Alkylene Process". Presented at the NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, Mar 17-19 (2002).
- [27] S.M. Black, C.D. Gosling, K.Z. Steigleder, D.J. Shields, in: Proceedings of the NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, USA, (2000).
- [28] T.K. McBride, M.L. Bricker, K.Z. Steigleder, U.S. Patent 5,883,039 (1999).
- [29] V.J. D'Amico, E.H. van Broekhoven, P.J. Nat, H. Nousiainen, J. Jakkula, in: Proceedings of the NPRA 2002 Annual Meeting, San Antonio, TX, USA (2002).
- [30] E.H. van Broekhoven, F.R. Mas Cabre, P. Bogaard, G. Klaver, M. Vonhof, U.S. Patent 5,986,158 (1999).
- [31] H. Buchold, H. Dropsch, J. Eberhardt, in: Proceedings of the World Petroleum Congress 2002, Rio de Janeiro (2002).
- [32] S.I. Hommeltoft, *Appl. Catal. A* 221 (2001) 421.
- [33] B. Sarup, S.I. Hommeltoft, M. Sylvest-Johansen, P. Sogaard-Andersen, in: Proceedings of the DGMK-Conference, Berlin, 175 (1996).
- [34] T.K. Sherwood, N.L. Pigford, C.R. Wilke, In "Mass Transfer"; McGraw-Hill, Inc., New York (1975) 17-35, 379-382.
- [35] J. Weitkamp, in B. Imelik et al (Eds), "Catalysis by Zeolites", Elsevier, Amsterdam (1980) 65.

- 
- [36] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *J. Catal.* 146 (1994) 185.
- [37] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal. A: General* 128 (1995) 243.
- [38] T. Okuhara, M. Yamashita, K. Na, M. Misono, *Chem. Letters* (1994) 1451.
- [39] N. Essayem, S. Kieger, G. Coudurier, J. Védrine, *St. Surf. Sc. Catal.* 101 (1996) 591.
- [40] G. Baronetti, H. Thomas, C.A. Querini, *Appl. Catal. A: Gen* 217 (2001) 131.
- [41] C. Guo, S. Yao, J. Cao, Z. Qian, *Appl. Catal. A: General* 107 (194) 229.
- [42] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J. López-Nieto, A. Martínez, C. Martínez, *Appl. Catal. A: General* 111 (1994) 175.
- [43] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker, M.G. Clerici, *Appl. Catal. A* 124 (1995) 107.
- [44] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, in: B. Delmon, G. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation* (1994) 585.
- [45] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Appl. Catal. A* 134 (1996) 169.
- [46] M. Stocker, H. Mostad, T. Rorvik, *Catal. Lett.* 28 (1994) 203.
- [47] M. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, R. Anastas, T. Williamson (Eds.), *Am. Chem. Soc.* (1996) 105.
- [48] T. Rørvik, H. Mostad, O.H. Ellestad, M. Stocker, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 235.
- [49] K.R. de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. deGroot, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2053.
- [50] S. Unverricht, S. Ernst, J. Weitkamp, in: J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer (Eds.), *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, (1994) 1693.
- [51] A. Corma, V. Gomez, A. Martinez, *Appl. Catal. A* 119 (1994) 83.
- [52] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Catal. Lett.* 29 (1994) 187.
- [53] Y.E. Chu, A.W. Chester, *Zeolites* 6 (1986) 195.
- [54] J. Weitkamp, E.A. Jacobs, in: L. Guzzi et al. (Eds.), “*New Frontiers in Catalysis*”, (1993) 1735.
- [55] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, *St. Surf. Sc. Catal.* 88 (1994) 585.
- [56] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catalysis A: General* 163 (1997) 199.
- [57] C.A. Querini, E. Roa, C.L. Pieck, J.M. Parera, *St. Surf. Sc. Catal.* 111 (1997) 407.
- [58] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1778.
- [59] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 275.
- [60] L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1447.

- [61] L.F. Albright, M.A. Spalding, J. Faunce, R.E. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 391.
- [62] J.H. Gary, G.E. Handwerk, in *"Petroleum Refining - Technology and Economics"* (L. F. Albright, R. N. Maddox, J. J. McKetta, Eds.) (1979) 142.
- [63] M.V. Frash, V.N. Solkan, V.B. Kazansky, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 515.
- [64] V.B. Kazansky, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, M.L.V. Vorstenbosch, *Catal. Lett.* 69 (2000) 51.
- [65] V.B. Kazansky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (2001) 199.
- [66] L.F. Albright, M.A. Spalding, J.A. Nowinski, R.M. Ybarra, R.E. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 381.
- [67] V.B. Kazansky, *Catal. Today* 51 (1999) 419.
- [68] R.J. Gorte, D. White, *Topics Catal.* 4 (1997) 57.
- [69] V.B. Kazansky, in *"Handbook of Heterogeneous Catalysis"* (G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, Eds.) 2 (1997) 740.
- [70] A.M. Rigby, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *J. Catal.* 170 (1997) 1.
- [71] C.J.A. Mota, P.M. Esteves, A. Ramirez-Solis, R. Hernandez-Lamoneda, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5193.
- [72] H. Hogeveen, C.J. Gaasbeek, A.F. Bickel, *Rec. Trav. Chim.* 88 (1969) 703.
- [73] G.A. Olah, J.A. Olah, in *"Carbonium Ions"* (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.) *Interscience, New York* 2 (1970) 715.
- [74] M.A. Sanchez-Castillo, N. Agarwal, C. Miller, R.D. Cortright, R.J. Madon, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 205 (2002) 67.
- [75] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 982.
- [76] T.D. Stewart, W.H. Calkins, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1006.
- [77] L. Miron, R.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 150.
- [78] L.F. Albright, *Chemtech* (1998) 40.
- [79] L.F. Albright, K.W. Li, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9 (1970) 447.
- [80] K.W. Li, R.E. Eckert, L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9 (1970) 441.
- [81] J.E. Hofmann, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 953.
- [82] S.I. Hommeltoft, O. Ekelund, J. Zavilla, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3491.
- [83] G.S. Nivarthy, Y. He, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 192.
- [84] L.F. Albright, K.E. Kranz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 475.

- [85] T. Hutson, R.S. Logan, *Hydrocarbon Processing Sept. 1975* (1975) 107.
- [86] B.R. Shah, in *"Handbook of petroleum refining processes"* (R. A. Meyers, ed.), McGraw-Hill, New York (1986) 1.
- [87] K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- [88] B.W. Wojciechowski, A. Corma, in *"Catalytic cracking - Catalysts, Chemistry and Kinetics"* Marcel Dekker, New York 1986 (1986) 5.
- [89] P. Ausloos, S.G. Lias, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5037.
- [90] M. Meot-Ner, F.H. Field, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 277.
- [91] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7947.
- [92] J.A. Sunner, K. Hirao, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 4010.
- [93] G.A. Olah, Y.K. Mo, J.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 4939.
- [94] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 9863.
- [95] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 33.
- [96] A. Corma, M. Faraldos, A. Martinez, A. Mifsud, *J. Catal.* 122 (1990) 230.
- [97] C.D. Nenitzescu, in *"Carbonium ions"* (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.), Interscience, New York, 1970 2 (1970) 463.
- [98] R. Schöllner, H. Hölzel, *Z. Chem.* 15 (1975) 469.
- [99] M.F. Reyniers, H. Beirnaert, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 49.
- [100] M.F. Reyniers, Y. Tang, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 202 (2000) 65.
- [101] L. Lee, P. Harriott, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 16 (1977) 282.
- [102] M. F. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3861.
- [103] L.F. Albright, K.V. Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2110.
- [104] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, *J. Catal.* 27 (1972) 142.
- [105] R. Schöllner, H. Hölzel, *Journal f. prakt. Chemie* 317 (1975) 694.
- [106] M. Daage, F. Fajula, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5-6 (1984) 153.
- [107] J. Pater, F. Cardona, C. Canaff, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3822.
- [108] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 224 (2004) 80.
- [109] D.C. Graves, K. Kranz, J. Millard, *Preprints, Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc.* 39 (1994) 398.
- [110] J.E. Hofmann, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 1497.
- [111] J. Weitkamp, S. Maixner, *Zeolites* 7 (1987) 6.
- [112] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 83.

- [113] J.B. Nicholas, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 11804.
- [114] S. Yang, J.N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* 73 (2002) 113.
- [115] N.C. Deno, in "*Carbonium Ions*", Interscience, New York 2 (1970) 783.
- [116] T.S. Sorensen, in "*Carbonium Ions*", Interscience, New York 2 (1970) 807.

# *Capítulo 2*

*“Experimental”*



## 2.1 Preparación de los catalizadores.

### 2.1.1 Sólidos microporosos: Zeolitas intercambiadas con iones $\text{La}^{+3}$ y $\text{NH}_4^+$ .

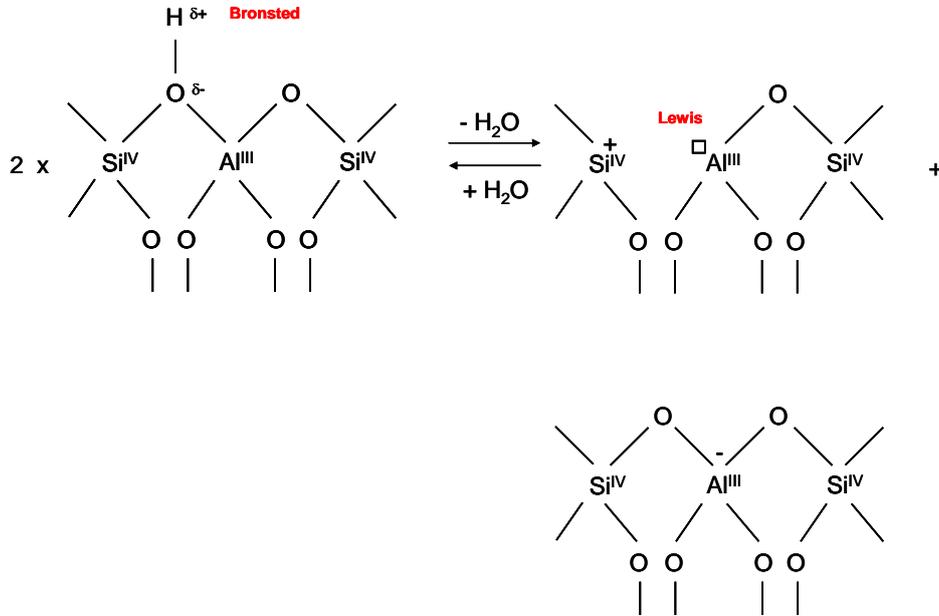
Las zeolitas a emplear en la reacción de alquilación deben ser lo suficientemente ácidas como para formar y estabilizar los carbocationes intermediarios que intervienen en el mecanismo de reacción. La capacidad de transferencia de hidrógeno de estos materiales debe permitir la desorción de carbocationes  $\text{C}_8$ , y la generación de cationes terbutílicos a partir de cationes sec-butílicos e isobutano. Además, el tamaño de sus poros debe ser tal que permita la difusión de los trimetilpentanos hacia el exterior de la partícula. Por otro lado, la acidez del material no debería favorecer la polimerización de las olefinas.

La estructura de las zeolitas consiste en una red tridimensional de cationes  $\text{Si}^{+4}$  y  $\text{Al}^{+3}$ , los cuales se encuentran ligados a 4 átomos de oxígeno vecinos. El tetraedro  $\text{SiO}_4$  es neutro, mientras que el  $\text{AlO}_4$  tiene asociada una carga (-1). La electroneutralidad de este último es alcanzada por la presencia de cationes compensadores de carga como  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , los cuales son intercambiables iónicamente. Cuando el catión es un  $\text{H}^+$ , se genera un sitio Brönsted y la zeolita se encuentra en su forma ácida.

Un parámetro fisicoquímico importante en las zeolitas es el tamaño de celda unitaria (UCS). El mismo es función de la relación Si/Al en la estructura y es una medida del número total de átomos de aluminio con coordinación tetraédrica. Debido a que estos átomos de aluminio son responsables de la acidez en la zeolita, el UCS es un indicador directo del número de sitios ácidos potencialmente disponibles.

Las zeolitas en las que los cationes compensadores de carga son  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ , no poseen acidez. Sin embargo, estos iones pueden ser reemplazados fácilmente por intercambio iónico con otros cationes di o trivalentes, o por  $\text{NH}_4^+$ , entre otros. Una calcinación posterior al intercambio iónico permite la formación de grupos hidroxílicos ácidos. La coordinación tipo “onium” del átomo de oxígeno es la causa de la elevada acidez del protón enlazado al mismo como se indica en la **Figura 2.1**. La presencia de sitios Brönsted en una zeolita siempre está acompañada por la aparición de sitios de Lewis, por la interconversión que ocurre entre los mismos debido a la pérdida de agua. Este proceso es reversible siempre que las temperaturas de calcinación durante la

preparación sean las adecuadas. Temperaturas superiores a los 700 °C producen lo que se denomina desaluminización del material [1], proceso mediante el cual átomos de aluminio quedan fuera de la red, dando lugar a sitios Lewis que no pueden reconvertirse en Brönsted al adicionar agua.



**Figura 2.1:** Interconversión sitios Brönsted con Lewis en zeolitas.

Las distintas Zeolitas empleadas en esta tesis se intercambiaron con iones  $\text{La}^{+3}$  y/o  $\text{NH}_4^+$  a los fines de regular la acidez en las mismas. El catión intercambiado dependió del material de partida, siendo generalmente zeolitas en forma sódica ( $\text{Na}^+$ ) o protónica ( $\text{H}^+$ ). En la **Tabla 2.1** se indican las distintas zeolitas empleadas como material de partida y la procedencia de cada una de ellas.

**Tabla 2.1:** Características texturales de las zeolitas empleadas.

Zeolita	Proveedor	Si/Al	Volumen microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Na-Y	UOP	5,3	0,337	700
Na-X	ANASORB	1,2	0,228	474
H-Beta	UOP	15	0,254	588
H-Mordenita	PQ Corporation	15	0,3	512

### 2.1.1.a Procedimiento de preparación – Material de partida Zeolita Na-Y.

A continuación se describe el procedimiento de preparación de los catalizadores basados en la zeolita Y por intercambio iónico. El método que se siguió para los otros materiales zeolíticos es similar.

De acuerdo a la composición de la zeolita, más precisamente a la cantidad de sodio (Na) presente en la misma, puede estimarse la cantidad de lantano (La) a incorporar para lograr un determinado porcentaje de intercambio. Para el caso de la zeolita Y empleada, se tiene un 10,34 % de Na<sub>2</sub>O, por lo que los moles de Na presentes para una masa M de zeolita serán:

$$\text{Moles Na} = 2 \times 0,1034 \times M / \text{PM}_{\text{Na}_2\text{O}} \quad \text{Ec. 1}$$

M = masa de zeolita, g

PM<sub>Na<sub>2</sub>O</sub> = peso molecular del Na<sub>2</sub>O, g mol<sup>-1</sup>

Con el objetivo de intercambiar todo el sodio de la zeolita, se empleó una concentración de La<sup>+3</sup> de tal manera de lograr un exceso del 300%. Debido a que un ion de La<sup>+3</sup> desplaza 3 iones Na<sup>+</sup>, para trabajar con el exceso mencionado, los moles de lantano contenidos en la solución de intercambio vienen dados por los moles de Na presentes en el material de partida, calculados con la Ec. 1.

Se utiliza una solución acuosa 0,5 M de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, por lo que para las condiciones de intercambio mencionadas anteriormente, el volumen de solución a agregar por gramo de zeolita viene dado por la Ec. 2:

$$V \text{ (ml/g)} = [2 \times 0,1034 / \text{PM}_{\text{Na}_2\text{O}}] \times 1000 / 0,5 = 6,67 \cong 7 \quad \text{Ec. 2}$$

El intercambio se efectuó con agitación, calentando a reflujo durante 2,5 h. Luego del intercambio iónico, se dejó enfriar y se filtró en vacío. El sólido se secó en estufa a 100 °C, y posteriormente se calentó en flujo de aire a 1,5 °C min<sup>-1</sup> hasta 550 °C, temperatura a la que se calcinó durante 2 h.

A continuación se realizó un segundo intercambio iónico con solución acuosa 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . En este caso, se emplearon 20 ml de solución por gramo de catalizador, lo que nuevamente corresponde a un exceso de 3 veces la cantidad de sodio presente en el material de partida, ya que el intercambio entre iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Na}^+$  es 1 a 1. Las condiciones de temperatura, agitación y tiempo de intercambio se mantuvieron iguales a las del primer intercambio.

Finalmente se filtró, se secó en estufa y se calcinó siguiendo el mismo programa que en el caso anterior. Este catalizador se rotuló **Y-LCH**.

Por otro lado, a la zeolita Na-Y se la sometió a intercambios iónicos pero empleando la solución de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  tanto en el primer como en el segundo intercambio. De esta manera se obtuvo el catalizador **Y-LCL**.

También, al mismo material de partida, se lo intercambió solo con la solución 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  obteniéndose la muestra **Y-H**.

Los procedimientos de intercambio se repitieron variando los materiales de partida, obteniéndose los distintos catalizadores como se indican en la **Tabla 2.2**.

**Tabla 2.2:** Catalizadores microporosos preparados por intercambio iónico.

<b>Zeolita de partida</b>	<b>LCH</b>	<b>LCL</b>	<b>H</b>
Na-Y	Y-LCH	Y-LCL	Y-H
Na-X	X-LCH	X-LCL	X-H
H-Beta	B-LCH	B-LCL	B-H (*)
H-Mordenita	M-LCH	M-LCL	M-H (*)

(\*) Estos catalizadores son idénticos a los materiales de partida correspondientes, que se encuentran en su forma protónica.

### **2.1.2 Sólidos mesoporosos: sílices del tipo SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos.**

El desarrollo de materiales mesoporos se plantea con el objetivo de eliminar problemas difusivos intrapartícula, facilitando la salida de los productos fuera de los poros para de esta manera disminuir la velocidad de deposición de coque, y evitar el bloqueo de los poros a bajos tiempos de reacción. Por otro lado, la regeneración se vería facilitada al tratarse de materiales de poros grandes, siendo factible analizar la extracción con solventes de los depósitos carbonosos.

En 1998 Stucky et al. propusieron la síntesis de nuevos materiales mesoporosos con ordenamiento hexagonal, denominados SBA-15 [2], que mostraron mejor estabilidad hidrotérmica que los MCM-41. Estos materiales pueden sintetizarse con elevadas superficies específicas ( $600 - 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), volúmenes de poros de hasta  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , y con tamaños de poros de 4,6 a 30 nm [2-7].

Los SBA-15 funcionalizados, surgen como sólidos de interés debido a sus aplicaciones en catálisis y en procesos de adsorción y separación. Existen trabajos donde materiales mesoporosos funcionalizados con grupos mercapto (SH) se emplean como adsorbedores de metales [8-13]. Por otro lado, cuando el grupo mercapto es oxidado a sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), estos sólidos han sido utilizados como intercambiadores de iones [14] y como catalizadores sólidos ácidos [15-20].

En esta tesis se estudian las sílices SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónico. Estos materiales fueron sintetizados por el grupo de investigación a cargo de la Dra. Elena Basaldella del Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas (CINDECA) de la Universidad Nacional de La Plata. Se emplearon tres metodologías para lograr la incorporación de grupos sulfónicos en la superficie de la sílice SBA-15:

#### ***A) Funcionalización con grupos mercapto (SH) durante la síntesis y posterior oxidación a grupos sulfónicos ( $\text{SO}_3\text{H}$ ).***

Los materiales mesoporosos conteniendo grupos propil-SH en la superficie, se prepararon por co-condensación de tetraetilortosilicato TEOS (Aldrich) y mercaptopropiltrimetoxisilano MPTS (Aldrich) en presencia de poli(etilenglicol)-block-

poli(propilenglicol)-block-poli(etilenglicol), (PE-PP-PE) (Aldrich) en medio acidificado con HCl (Baker). Esta muestra se rotuló como ***SBAsh1***. Luego de la funcionalización con el grupo mercapto, se realizó la oxidación colocando el sólido en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 %vol), siguiendo la metodología descrita en [17]. Para eliminar el estructurante PE-PP-PE que quedó dentro de los poros, se realizó un lavado con etanol. Posteriormente se filtró y se secó durante 2 h a 120 °C. Este catalizador se nombró ***SBAulf1***.

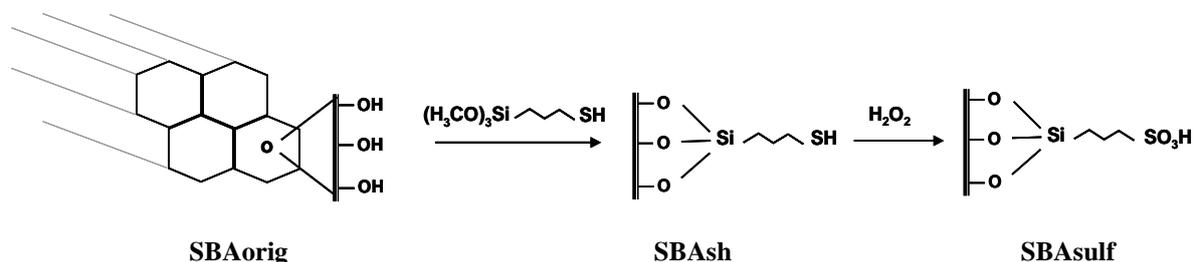
***B) Funcionalización con grupos mercapto y oxidación a sulfónicos en una misma etapa.***

En este caso el material conteniendo los grupos mercapto-propil en la superficie se preparó siguiendo la técnica sol-gel de acuerdo a como se describió en el punto (A), con la diferencia que la incorporación del peróxido de hidrógeno para producir la oxidación se realizó en forma simultánea con el MPTS. Esta muestra se rotuló ***SBAulf2*** [21].

***C) Oxidación de los grupos mercapto post síntesis seguido de la funcionalización con grupos sulfónicos.***

La sílice SBA-15 mesoporosa calcinada (muestra ***SBAorig***), obtenida previamente según el procedimiento descrito por Zhao [6], se colocó a reflujo con una solución de MPTS en tolueno, bajo agitación y en atmósfera de N<sub>2</sub> durante 24 h. El sólido obtenido (***SBAsh2***) se sumergió en una solución de ácido clorosulfónico (Baker, 99%) siguiendo el método empleado en [22]. Este sólido se rotuló ***SBAulf3***.

En la **Figura 2.2** se muestra un esquema que resume las reacciones involucradas en la funcionalización de las sílices mesoporosas SBA-15.



**Figura 2.2:** Esquema de preparación SBA-15 funcionalizadas.

## 2.2 Caracterización.

### 2.2.1 Superficie específica y volumen de poros.

Las determinaciones de superficie específica de los sólidos se realizaron mediante experiencias de fisisorción de  $\text{N}_2$ , aplicando la teoría BET (Brunauer-Emmett-Teller) [23] para los cálculos. A diferencia de Langmuir, que plantea la adsorción molecular en monocapa, BET extiende la adsorción molecular a multicapas realizando las siguientes hipótesis:

- (a) Las moléculas se adsorben físicamente formando infinitas capas.
- (b) Se consideran las fuerzas entre el adsorbente y el adsorbato, despreciando las interacciones entre las moléculas de adsorbato vecinas.
- (c) Puede aplicarse la teoría de Langmuir a cada capa. Todas las moléculas en las capas después de la primera se tratan como equivalentes (aunque es de esperar que la interacción con la superficie disminuya considerablemente con la distancia a la misma).
- (d) La condensación hasta formar una película de líquido ocurre a la presión de saturación del adsorbato (en el caso de poros muy chicos esta condensación podría producirse a presiones menores debido a fenómenos de tensión superficial). Por lo tanto, la primer capa de adsorbato se produce con un calor de adsorción fijo  $E_1$ , y las

siguientes capas se caracterizan por un calor de adsorción que es igual al calor latente de condensación o licuefacción  $E_L$ .

La ecuación BET, en su forma linealizada, viene dada por la siguiente expresión:

$$\frac{1}{v[(P_0/P)-1]} = \frac{c-1}{v_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m c} \quad \text{Ec. 3}$$

$P$  = presión de equilibrio a la temperatura de adsorción.

$P_0$  = presión de saturación a la temperatura de adsorción.

$v$  = volumen de gas adsorbido.

$v_m$  = volumen de gas de la monocapa.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Ec. 4}$$

$E_1$  = calor de adsorción de la primer capa.

$E_L$  = calor de adsorción para las capas sucesivas.

Los datos experimentales se procesaron de modo de graficar  $1/v[(P_0/P)-1]$  vs  $P/P_0$ , y se realizó una regresión lineal para determinar la ordenada al origen  $A$  y la pendiente de la recta  $B$ . Esto es válido para un rango de presiones relativas  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ , en el caso de isotermas del tipo II y IV como las que se tiene para los sólidos estudiados. Con los valores de  $A$  y  $B$  pueden determinarse el volumen de la monocapa  $v_m$  y la constante  $c$  de la ecuación BET de acuerdo a las siguientes expresiones:

$$v_m = \frac{1}{A+B} \quad \text{Ec. 5} \quad , \quad c = 1 + \frac{B}{A} \quad \text{Ec. 6}$$

Finalmente la superficie BET viene dada por:

$$S_{BET} = \frac{v_m N_s 10^{-18}}{V} \quad \text{Ec. 7}$$

$S_{\text{BET}}$  = superficie específica BET en  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .

$v_{\text{m}}$  = volumen de la monocapa en  $\text{cm}^3$  (STP)  $\text{g}^{-1}$ .

$N$  = número de Avogadro.

$s$  = sección transversal molécula adsorbato.  $0,162 \text{ nm}^2$  para el  $\text{N}_2$ .

$V$  = volumen molar del adsorbato,  $22414 \text{ cm}^3$  (STP)  $\text{g}^{-1}$ .

Por otro lado, para distinguir entre microporos y superficie externa, se aplicó el método t-plot. Para calcular el espesor estadístico  $t$  de la capa adsorbida de  $\text{N}_2$  se empleó la ecuación propuesta por Harkins and Jura [24].

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log(P/P^0)}} \quad \text{Ec. 8}$$

$t$  = espesor estadístico, en Å

En el t-plot se graficó  $t$  vs el volumen adsorbido y mediante una regresión lineal se obtuvieron el volumen de microporos ( $v_{\text{t-plot}}$ ) con la ordenada al origen y la superficie externa  $S_{\text{ext}}$  con la pendiente de la recta.

Las isothermas de adsorción de  $\text{N}_2$  se llevaron a cabo en un equipo Quantachrome Autosorb 1. Previamente, las muestras se desgasaron en vacío durante 3 h, siendo la temperatura de tratamiento  $250\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  para las zeolitas microporosas.

En el caso de los materiales mesoporos SBA funcionalizados, el pretratamiento consistió en un desgasado en vacío a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h.

### 2.2.2 Difracción de Rayos X (DRX).

Un cristal se caracteriza por una distribución regular del espaciado entre sus átomos, iones o moléculas constituyentes y la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los sólidos cristalinos, de acuerdo con las leyes ópticas, produce difracciones del haz incidente. Cada red

cristalina presenta un patrón de difracción definitivo e inequívoco que es suficiente para su identificación.

En la **Tabla 2.3** se presenta un resumen de la información de un material que puede obtenerse a partir del análisis de su difractograma de rayos X.

**Tabla 2.3:** Información contenida en un difractograma de rayos X.

<b>Características</b>	<b>Información</b>
Posiciones de las señales ( $2\theta$ ).	Parámetros de red.
Línea de base, halo.	Material amorfo, cristalinidad.
Posición e intensidad de las señales.	Fases cristalinas.
Ancho de las señales.	Tamaño de cristalita, distorsiones.

Las experiencias de DRX se realizaron en un equipo marca Shimadzu modelo XD-D1, con monocromador y radiación  $\text{CuK}\alpha$  con una velocidad de barrido de  $1^\circ \text{min}^{-1}$ . Mediante estas experiencias se analizaron las fases presentes y la cristalinidad de los soportes usados como materiales de partida, y de los catalizadores frescos.

Las principales características y componentes del equipo empleado se detallan a continuación:

**Equipo: Shimadzu, modelo XD-D1.**

**Tubo de Rayos X:**

Ánodo: Cobre.

Voltaje de trabajo: 30 kV.

Corriente de trabajo: 40 mA.

Filtro: Ni (Estándar para el Cobre).

**Goniómetro:**

Tipo: Horizontal.

Radio: 180 mm.

Mínimo incremento de ángulo:  $0.0025^\circ$ .

Reproducibilidad de ángulo:  $\pm 0,002^\circ$ .

Rango de toma de Datos:  $-15^\circ$  a  $82^\circ$ ; difractogramas se obtuvieron en el rango de  $10^\circ$  a  $70^\circ$ .

Detector:

Tipo: Contador de Centelleo.

Centellador: NaI.

Fotomultiplicador: 9924B.

### **2.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).**

Un espectro infrarrojo (IR) es la resultante de la interacción entre la materia y la radiación infrarroja. Esta radiación corresponde a la región del espectro electromagnético entre  $14300$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  expresado en números de onda ( $\nu$ ), siendo la zona de mayor interés el infrarrojo medio entre  $4400$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ .

La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas, a través de la determinación de la frecuencia de vibración (número de onda) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas y gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida y de una alta sensibilidad y además el costo de estos equipos es relativamente bajo. Como desventajas, la principal es que para que la muestra presente un espectro IR debe poseer enlaces químicos. Por lo tanto los átomos y los iones monoatómicos no absorberán radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$ .

Para estas experiencias se empleó un espectrofotómetro Shimadzu, modelo IR-Prestige 21, con las siguientes características:

**Equipo: Shimadzu, modelo IR-Prestige 21.**

Interferómetro: Interferómetro de Michelson (Ángulo de Incidencia  $30^\circ$ ).

Sistema Óptico: Óptica de rayo simple.

Divisor del haz de IR: Placa de KBr recubierta con Germanio.

Fuente de IR: Fuente cerámica de alta energía.

Detector: Detector de alta sensibilidad Piroeléctrico ( $\text{LiTaO}_3$ ).

Precisión en el número de onda:  $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras se prepararon en pastillas mezclando aprox. 1% de muestra en KBr. Los espectros se tomaron con una acumulación de 40 barridos y una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Se puso especial énfasis en identificar grupos funcionales a los cuales se les atribuye el comportamiento ácido de los catalizadores, y en ver la dependencia de los mismos con el método de preparación. En catalizadores desactivados se empleó esta técnica para la observación de depósitos de coque.

#### **2.2.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).**

En un equipo TGA/SDTA851<sup>e</sup> Metler Toledo se realizaron experiencias de termogravimetría en forma dinámica, es decir midiendo la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura y/o tiempo, al calentar la muestra con una rampa determinada.

Con esta técnica se estudió la estabilidad térmica en función de la composición del material inicial, así como la estabilidad de compuestos intermedios que puedan formarse y del residuo carbonoso.

Aproximadamente 10 mg de la muestra se cargaron en un crisol de alúmina, manteniendo un flujo de  $\text{N}_2$  con un caudal de  $90 \text{ ml min}^{-1}$  aumentando la temperatura desde  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $12 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

A los termogramas (TG) obtenidos se les aplicó la derivada del cambio de masa con respecto al tiempo  $dm/dt$ , obteniéndose los perfiles de termogravimetría diferencial (DTG). El perfil de DTG ofrece ventajas como ser:

(a) Una rápida determinación de la temperatura a la que la pérdida de masa es máxima, la cual se corresponde con un pico en el perfil del DTG.

(b) El área del pico es proporcional a la pérdida de masa.

(c) Se puede lograr la separación de picos superpuestos, caracterización y cuantificación de efectos muy solapados.

(e) La altura del pico DTG a una dada temperatura representa la velocidad de pérdida de masa a esa temperatura.

### 2.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La principal diferencia entre la microscopía óptica y la electrónica estriba en la naturaleza del haz que incide sobre la muestra, siendo luz visible en la primera y un haz de electrones en la segunda ( $\lambda = 0,5$  a  $10 \text{ \AA}$ ). Esto origina una mayor ampliación, mejor resolución, mayor profundidad de campo y mayor versatilidad. Así pues, es posible examinar la estructura tridimensional y la textura de las superficies porosas objeto de este trabajo.

En la **Tabla 2.4** se presenta un resumen de la información que se puede obtener a partir de esta técnica.

**Tabla 2.4:** Información obtenida a partir de las micrografías SEM.

Tópico	Detalles
Forma del cristal	Tipo de material, aspecto y tamaño de cristales, agregación.
Superficie	Morfología y topología de cristales, homogeneidad.
Contraste de grises (retrodispersión)	Diferenciación de la composición, distribución.

Para la obtención de las micrografías se utilizó un microscopio electrónico JEOL modelo JSM-35C, que permitió observar la morfología de los materiales.

Previo a la observación, las muestras se adhirieron sobre cinta de doble faz sobre portamuestras metálicos. Se cubrieron con oro depositado por bombardeo (*sputtering*) empleando un evaporador marca VECCO, modelo VE-300 operado en atmósfera de argón.

### 2.2.6 Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX).

El microscopio electrónico JEOL JSM-35C se encuentra equipado con un sistema dispersivo de energía, marca EDAX, con el cual se puede realizar análisis químico elemental por rayos X. El equipo permite detectar elementos con números atómicos comprendidos entre 11 (Sodio) y 92 (Uranio) inclusive.

Mediante un método cuantitativo teórico denominado SEMIQ, que no requiere el uso de estándares, se pudieron obtener resultados semicuantitativos en las muestras estudiadas. Los espectros de rayos X se adquirieron con una tensión de 20 kV. Se considera como el 100 % el total de los elementos detectados, y la distribución porcentual se expresa en base a dicha consideración.

### 2.2.7 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

Esta espectroscopia se basa en el efecto fotoeléctrico, el cual es consecuencia de irradiar una sustancia con un haz electromagnético de energía superior a la correspondiente a la ligadura de los electrones de los átomos que componen dicha sustancia. Por ende, los electrones se desprenden con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura.

El balance de energía se representa en la **Ecuación 9**:

$$E_c = h\nu - EL - \Phi_{espec} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

$E_c$ : es la energía cinética del electrón desprendido.

$h\nu$ : es la energía del haz incidente.

$EL$ : es la energía de ligadura.

$\Phi$ : es la función de trabajo.

Aún cuando este balance resulta sencillo, ocurren una serie de efectos acoplado que hacen que la interpretación de un espectro XPS resulte complejo, entre ellos se mencionan: la temperatura de análisis, el efecto de incertidumbre, efecto del espín del electrón, efecto de carga, y el efecto de la interacción entre la radiación y la materia.

Los análisis de XPS se llevaron a cabo empleando un espectrómetro marca Physical Electronics modelo PHI 5700. El mismo está provisto de una fuente de radiación no monocromática  $MgK\alpha$  (300 W, 15 kV, 1253,6 eV) y un detector multicanal. Se analizaron las señales correspondientes a niveles interiores del O 1s, Si

---

2p, S 2p y C 1s. Previo a la adquisición del espectro, las muestras sólidas se desgasaron durante 12 h en alto vacío. Los espectros fueron tomados con una energía de paso constante de 29,35 eV, y un área de análisis de 720  $\mu\text{m}$  de diámetro. Las energías de enlace fueron referidas a la señal XPS característica del carbón de contaminación (C 1s): 284,8 eV. La adquisición y análisis de los datos se hizo empleando el software PHI ACCESS ESCA-V6.0 y la sustracción de la línea de base se realizó utilizando un background del tipo Shirley. El ajuste de los espectros se realizó empleando funciones del tipo Gauss-Lorentz, determinando así las energías de enlace para los distintos elementos de una manera más precisa, con un error estimado de 0,1 eV.

### **2.2.8 Espectroscopia de emisión atómica con plasma inductivo (ICP-OES).**

Mediante esta técnica puede determinarse la concentración de diferentes metales en los catalizadores. Las mediciones se realizaron en un equipo Perkin Elmer modelo Optima 2100 DV.

La utilización de esta técnica requiere que las muestras se introduzcan en el equipo en forma líquida. Por este motivo, previo a las mediciones se realizó una digestión ácida de los catalizadores. Se utilizó una mezcla de ácido perclórico y ácido nítrico, y se calentó para favorecer la disolución de los sólidos. Posteriormente se llevó a volumen y se realizó la dilución adecuada para proceder a la medición.

### **2.2.9 Test de Actividad Catalítica.**

#### *2.2.9.a Descripción del sistema de reacción.*

Los distintos catalizadores fueron ensayados en la reacción en fase líquida de alquilación de isobutano con 1-buteno. La **Figura 2.3** muestra un esquema del sistema de reacción. Las experiencias se realizaron en un reactor de lecho fijo (R). El mismo consiste en un cilindro de 1,5 cm de diámetro externo y 7 cm de altura, construido en acero inoxidable. Para la calefacción se emplea un horno (H) con control de temperatura.

La mezcla de reacción se almacena en un tanque de acero inoxidable (TK), provisto de indicadores de nivel y presión. Este recipiente se carga con isobutano (99,9% - Indura) y 1-buteno (99,9%) líquidos, valiéndose del indicador de nivel para aproximarse a una relación de isobutano a olefina I/O = 15, la cual es posteriormente verificada por cromatografía gaseosa. La adsorción preferencial de las olefinas frente a las parafinas implica que la relación I/O en la superficie del catalizador es mucho menor a la del volumen. Por ese motivo para mejorar la adsorción del isobutano, la reacción se llevó a cabo con relaciones globales I/O en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica. Esta mezcla se mantiene en estado líquido. Para presurizar y alimentar el líquido al reactor, el tanque pulmón se carga con N<sub>2</sub> gaseoso hasta alcanzar una presión de 25 kg cm<sup>-2</sup>.

En el sistema de alimentación se tiene instalado un conjunto de válvulas de 3 vías que permite: (a) Cambiar la corriente de alimentación entre gas de pretratamiento o mezcla reaccionante; (b) Sectorizar y detectar posibles puntos de pérdida; (c) Efectuar un by-pass del reactor, de manera de estabilizar el caudal de operación como así también poder analizar la composición de la alimentación.

El caudal de la mezcla líquida se mide con un rotámetro (Rt) instalado luego del tanque de alimentación y antes del sistema de válvulas. El flujo se estabiliza en un valor por medio de una válvula de ajuste fino que se encuentra a la salida del reactor, y donde se produce la despresurización.

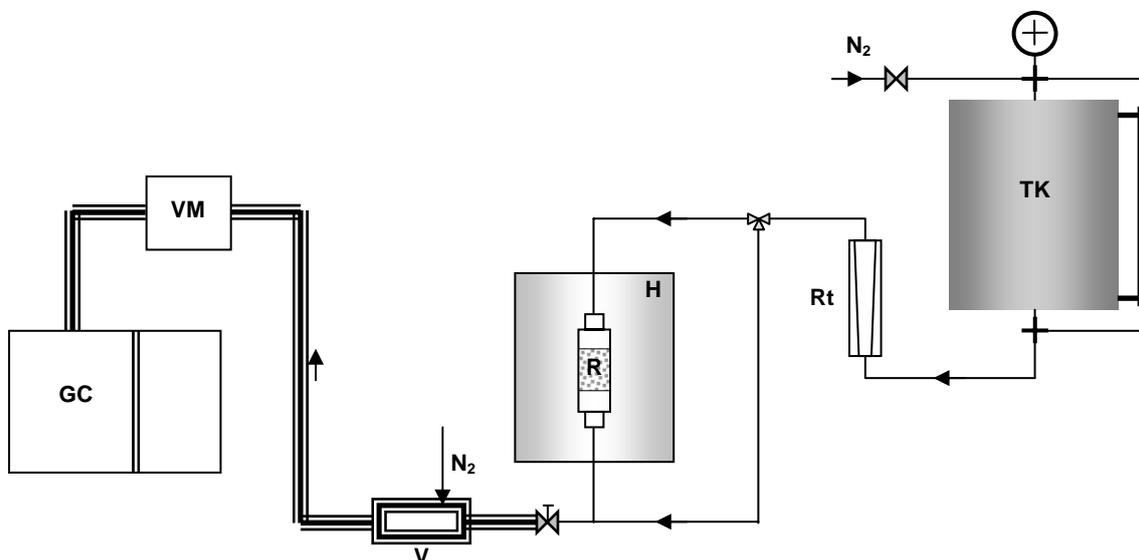
La corriente proveniente del reactor pasa por un vaporizador (V), por el que circula N<sub>2</sub> y se calienta a 120 °C, a los fines de facilitar el arrastre de los hidrocarburos más pesados. Desde el vaporizador en adelante, todas las líneas se encuentran calefaccionadas, para evitar que compuestos pesados queden retenidos y asegurar que toda la corriente llegue al sistema de análisis.

En todo el sistema de reacción descrito, las líneas han sido construidas en acero inoxidable 1/16" para disminuir volúmenes muertos.

El sistema de análisis se compone de una válvula multiloop, de 10 loops (VM), que se mantiene calefaccionada a 150 °C, seguida de un cromatógrafo gaseoso (GC) con detector FID. Para la identificación de los compuestos se emplea una columna Petrocol DH<sup>TM</sup> 100 m de largo, 0,25 mm de diámetro interno y 0,5 µm de espesor de fase activa de sílice fundida.

Con este sistema, se pueden coleccionar muestras de la corriente proveniente de la reacción a distintos tiempos, y posteriormente realizar el análisis de cada una de ellas.

Esto es necesario debido a que cada determinación cromatográfica insueme un tiempo de entre 40 y 45 min, siendo el tiempo total de corrida de 1 h debido a la rápida desactivación de los catalizadores en este sistema.



**Figura 2.3:** Esquema sistema de reacción. TK: tanque de alimentación, Rt: rotámetro, H: horno, R: reactor, V: vaporizador, VM: válvula multiloop, GC: cromatógrafo.

Para la identificación de los compuestos se realizaron comparaciones con mezclas de referencias provistas por una empresa productora de este corte (Petrobrás, San Lorenzo), adición de estándares, y se emplearon los índices de Kovatz como se describe la bibliografía [25,26], y se reporta en [27].

Para cada ensayo de reacción, se cargó 400 mg de catalizador, con un tamaño de partícula correspondiente a malla 35-80 (partículas entre 0,425 y 0,180 mm), soportándolo sobre lana de cuarzo. Se pretrató in situ en corriente de  $N_2$ ,  $H_2$  o aire a distintas temperaturas dependiendo del material ensayado. La temperatura se estabilizó en  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , y se operó en fase líquida a una presión comprendida entre 20 y  $30\text{ kg cm}^{-2}$ , con una velocidad espacial referida a la olefina (WHSV) de  $1\text{ h}^{-1}$ . Las reacciones se llevaron a cabo generalmente durante 1 h. Luego se hizo pasar una corriente de  $N_2$ , 1 h a la temperatura de reacción, a los fines de estabilizar el catalizador para posteriormente descargarlo y realizar experiencias de caracterización.

### **2.2.10 Oxidación a temperatura programada (TPO).**

Para la caracterización de los depósitos carbonosos se emplean diversas técnicas con el objetivo de obtener información acerca de la localización, composición y estructura de los mismos. Algunas de ellas son TEM [28-30], Espectroscopia Raman [31], Espectroscopia Electrónica de Pérdida de Energía EELS [32], Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear  $^{13}\text{C}$  NMR [33] y Oxidación a Temperatura Programada (TPO), siendo esta última la más empleada.

Los métodos de detección comúnmente empleados en TPO son:

- (a) Determinación del  $\text{CO}_2$  mediante un detector de conductividad térmica (TCD). En este caso debe realizarse la separación del  $\text{CO}_2$  del  $\text{O}_2$  mediante una columna cromatográfica GC [34], lo que resulta en un análisis discontinuo. Además este método tiene como desventaja que se pierde información acerca de la estructura fina, altura y temperatura de los picos.
- (b) Cuantificación del  $\text{CO}_2$  con espectrómetro de masas [35]. En este caso se puede tomar muestras en intervalos de pocos segundos, pero esta técnica no es tan simple como TCD.
- (c) Empleo de análisis térmico diferencial (DTA) [36] para el seguimiento del incremento de temperatura por encima de una muestra de referencia. Este análisis tiene como inconveniente que la presencia de metales, azufre y otros contaminantes contribuyen a la señal. Además es complicada la determinación de parámetros cinéticos.
- (d) Medidas de pérdida de peso por análisis termogravimétrico (TGA) [37]. Esta técnica generalmente no tiene la posibilidad de pasar flujo a través de la muestra, por lo que la cinética de la oxidación del coque está influenciada por la difusión del  $\text{O}_2$ . Por otro lado, la pérdida de peso no siempre está asociada solamente a la combustión del coque y la sensibilidad de esta técnica no es buena.

Por las desventajas enunciadas para los métodos de detección anteriores, las experiencias de TPO realizadas en esta tesis se llevaron a cabo empleando una técnica modificada, desarrollada por Querini y Fung [38]. El principal cambio consiste en

---

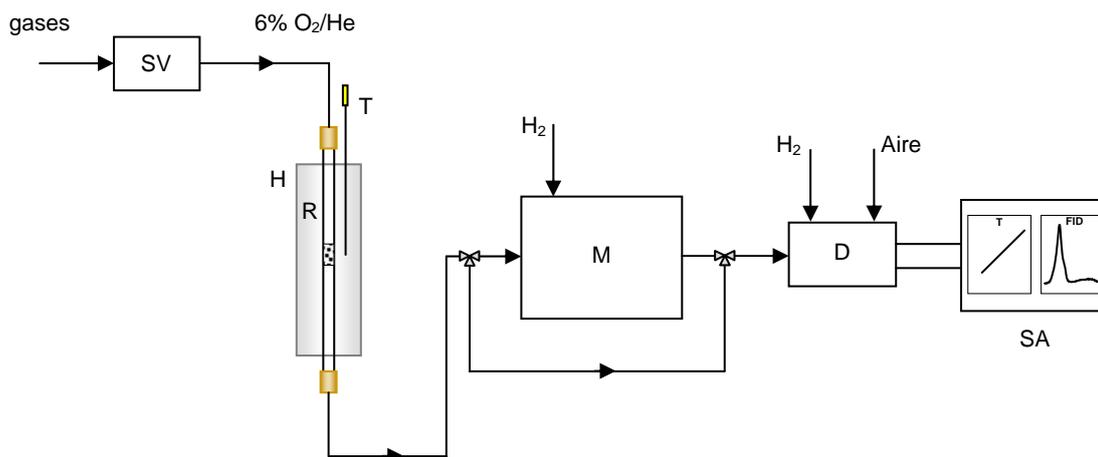
convertir el CO<sub>2</sub> y el CO producidos en la combustión a CH<sub>4</sub>, detectando este último en forma continua con un detector FID, lo que permite lograr una elevada sensibilidad.

El sistema se compone de un reactor de cuarzo, donde se carga el catalizador soportado sobre lana de cuarzo. Dicho reactor se coloca en un horno programable, y la temperatura de la muestra se aumenta linealmente a la velocidad de calentamiento deseada desde temperatura ambiente hasta una temperatura suficiente para la oxidación completa de los depósitos de carbón. El control de temperatura y adquisición de datos se realiza mediante el software QuickLog PC<sup>TM</sup> v2.1.0 Strawberry Tree Incorporated.

Por la celda de análisis se hace pasar una corriente de O<sub>2</sub> al 4% en N<sub>2</sub>, con un caudal de 40 ml min<sup>-1</sup> a los fines de producir la oxidación de los compuestos de carbón a CO y/o CO<sub>2</sub>. Los gases que salen de la celda, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, pasan por un reactor de metanación que contiene un catalizador de Ni y opera a 400 °C con flujo de H<sub>2</sub> (60 ml min<sup>-1</sup>), donde se produce la conversión completa de los CO<sub>x</sub> a CH<sub>4</sub>, siendo este último analizado por un detector de ionización de llama FID. En un experimento típico, se cargan aproximadamente 10 mg del catalizador y se realiza el análisis de TPO desde 20 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 12 °C min<sup>-1</sup>.

A los fines de posibilitar la cuantificación de los depósitos de carbón, se efectúa una calibración del equipo enviando a la celda de análisis pulsos de 1% CO<sub>2</sub> diluido en He.

Con esta técnica, no es necesaria una columna cromatográfica, ya que el detector FID es insensible al O<sub>2</sub> y al H<sub>2</sub>O presentes en la corriente gaseosa que sale del reactor. Este método de detección permite una mejora importante en la sensibilidad y la resolución de los espectros, lo que se demuestra cuando se los compara con los obtenidos por TCD, TGA y DTA.



**Figura 2.4:** Esquema sistema TPO. SV: sistema válvulas, H: horno, R: reactor, T: termocupla, M: metanador, D: detector FID, SA: sistema adquisición.

### 2.2.11 TPD de Piridina.

Una de las técnicas empleadas para las determinaciones de acidez de los catalizadores es la desorción a temperatura programada de una base, previamente adsorbida en los sitios ácidos. El compuesto usado en este estudio es la piridina, la cual está compuesta por una molécula de benceno donde se reemplaza un grupo CH del anillo aromático por un átomo de nitrógeno. El par de electrones ecuatoriales del nitrógeno no participa en el sistema  $\pi$  aromático en la piridina. Esto hace que la piridina sea una base con propiedades químicas similares a las aminas terciarias, siendo el pKa de su ácido conjugado 5,30. La piridina reacciona con ácidos, se protona y forma un ion aromático poliatómico cargado positivamente al que se le da el nombre de catión piridinio.

Previo a la adsorción de la piridina, los catalizadores se pretrataron in situ con flujo de  $N_2$ . Las zeolitas se secaron a 350 °C durante una hora, mientras que la temperatura de pretratamiento para los materiales SBA mesoporosos fue de 120 °C.

La adsorción de la piridina se hizo a temperatura ambiente, inyectando piridina líquida en exceso de manera de inundar el sólido. Típicamente, para 10 mg del catalizador se agregaron 0,5 ml de piridina. Luego de un tiempo de contacto a 50 °C, se hizo pasar  $N_2$  y se calentó hasta 150 °C, eliminando la piridina fisisorbida (PE = 115 °C). El sistema de detección y análisis es el mismo que se describió en la técnica de TPO,

solo que en este caso el carrier es N<sub>2</sub>. Cuando la señal FID se estabilizó a 150 °C, se inició la experiencia de desorción de la piridina adsorbida en los sitios ácidos, calentando en flujo de N<sub>2</sub> a 12 °C min<sup>-1</sup>.

Se realizaron calibraciones con pulsos de CO<sub>2</sub> para poder cuantificar la cantidad de base desprendida en el análisis de TPD. Suponiendo que se produce la adsorción de una molécula de piridina por cada sitio ácido del catalizador, la densidad de sitios puede estimarse a partir del %C como:

$$D_{piridina} = 10 \times \%C \times (1/12) \times (1/5) , \text{ mmoles Piridina g}^{-1} \quad \text{Ec. 10}$$

### 2.2.12 TPD de 1-buteno.

Como se explicó previamente, la adsorción de la olefina es una etapa clave para la iniciación del mecanismo de reacción. Es por eso que se evaluó la adsorción de 1-buteno en los distintos catalizadores, realizando experiencias de desorción a temperatura programada.

Los sólidos se pretrataron como se describió en el punto anterior, y la adsorción de la olefina se realizó pasando una corriente de 1-buteno puro a través de la muestra durante 15 min. Transcurrido dicho tiempo, se realizó la eliminación del buteno fisisorbido con flujo de N<sub>2</sub> estabilizando la señal FID a 20 °C, temperatura a partir de la cual se llevó a cabo el TPD, calentando a 12 °C min<sup>-1</sup>.

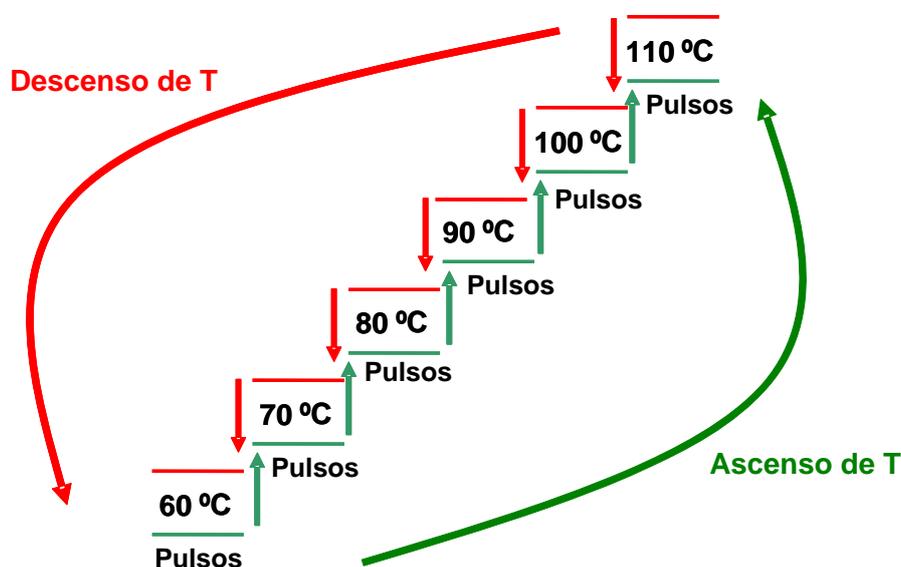
En este caso, considerando la adsorción de una molécula de 1-buteno por sitio ácido, puede calcularse una densidad de sitios disponibles para la adsorción de buteno como:

$$D_{buteno} = 10 \times \%C \times (1/12) \times (1/4) , \text{ mmoles de buteno g}^{-1} \quad \text{Ec. 11}$$

### 2.2.13 Pulsos de 1-buteno.

Se estudió la adsorción/desorción dinámica de la olefina en la superficie de los distintos catalizadores, realizando experiencias en las cuales pulsos de 1-buteno diluido al 2% en N<sub>2</sub> fueron enviados a la celda de análisis conteniendo la muestra, cada 10 segundos y a diferentes temperaturas.

Previo a la experiencia, los sólidos se pretrataron como se describió anteriormente para los ensayos de TPD. Posteriormente la temperatura se estabilizó en el valor deseado para la primera serie de pulsos. Típicamente, el primer ciclo de pulsos se realizó a 60 °C. A continuación, luego de estabilizada la señal FID, la temperatura se aumentó hasta 70 °C y una nueva serie de pulsos se envió a esa temperatura. Este procedimiento se repitió aumentando la temperatura hasta 100 °C con incrementos de 10 °C. Luego, se fue descendiendo la temperatura a 90 °C, 80 °C, 70 °C y 60 °C, efectuando nuevas series de pulsos a cada una de las temperaturas. El procedimiento se resume en la **Figura 2.5**.



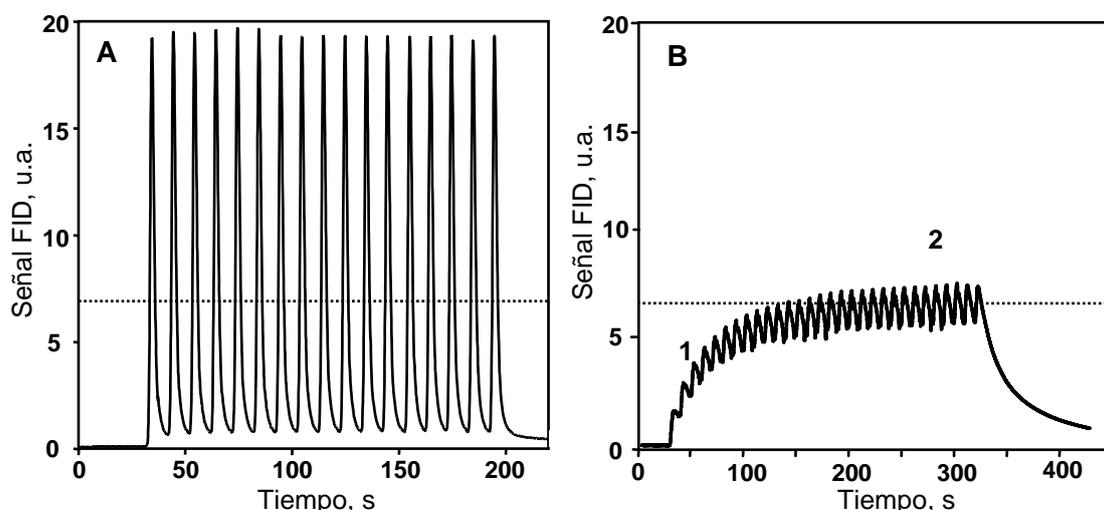
**Figura 2.5:** Esquema del diseño experimental empleado para las experiencias de pulsos de buteno.

Con este diseño experimental, se obtiene información acerca de la fuerza con que la olefina interacciona con la superficie, y si lo hace de manera reversible o no.

Además, la comparación de los resultados obtenidos a cada temperatura durante el aumento de esta variable, con aquellos observados cuando se disminuye la misma, permite sacar conclusiones con respecto al efecto que el 1-buteno remanente en la superficie produce en la capacidad de adsorción del catalizador.

Esta técnica resulta ser una herramienta rápida y simple al momento de seleccionar catalizadores para la reacción de alquilación de isobutano, empleando muy poca cantidad de sólido y reactivos, además de ser un experimento simple comparado con el ensayo de reacción a alta presión.

A los fines de ayudar en la interpretación de los resultados de esta técnica, en la **Figura 2.6 (A)** se muestra la respuesta obtenida para la experiencia llevada a cabo con la celda vacía, y que representa el ensayo en “Blanco”. Se pueden observar que los pulsos enviados salen sin modificación alguna, ya sea en su amplitud como así también en el valor medio (línea punteada).



**Figura 2.6:** **A)** Pulsos de buteno celda vacía “blanco”. **B)** Pulsos buteno catalizador con interacción.

En la **Figura 2.6 (B)** se tiene la respuesta obtenida cuando existe interacción entre la olefina y el catalizador. Se puede observar una primera **zona**, marcada como **1**, donde el valor medio de los pulsos es menor que la cantidad enviada a la celda. Esto indica que cierta cantidad del buteno está siendo adsorbida irreversiblemente en el catalizador. En la **zona 2**, se observa una pequeña y constante amplitud de los pulsos, lo que indica que puede estar ocurriendo difusión dentro y fuera del sistema microporoso

y/o la adsorción y desorción en un estado pseudo estacionario. En ambos casos, todo el buteno inyectado sale de la celda. Si la olefina estuviese siendo adsorbida irreversiblemente, la amplitud de oscilación de los pulsos debería ir aumentando a medida que se incrementa el número de pulsos debido a una disminución en la cantidad de sitios disponibles para la adsorción.

Cuando la respuesta obtenida para el catalizador se compara con el blanco, si el valor medio de la señal es menor al que corresponde al blanco, se concluye que el buteno se está adsorbiendo irreversiblemente en el catalizador.

Por otro lado, la comparación de la respuesta obtenida para un catalizador, a una dada temperatura, durante el ascenso de temperatura, con la observada durante el descenso (de acuerdo a la **Figura 2.5**), permite sacar conclusiones acerca de la presencia o no de buteno adsorbido irreversiblemente en la superficie y el efecto que el mismo pueda tener en la capacidad de adsorción del material.

## **2.3 Referencias.**

- [1] J.W. Ward, *J. Catal.* 9 (1967) 225.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [3] M.E. Davis, *Chem. Ind.*, 4 (1992) 137.
- [4] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [5] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [6] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [7] A. Stein, *Adv. Mater.* 15 (2003) 763.
- [8] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science* 276 (1997) 923.
- [9] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2749.
- [10] J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* 10 (1998) 161.

- 
- [11] S.V. Mattigod, X.D. Feng, G.E. Fryxell, J. Liu, M.L. Gong, *Separ. Sci. Technol.* 34 (1999) 2329.
- [12] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* (2000) 1145.
- [13] Q.H. Yang, H. Liu, H. Yang, L. Zhang, Z.C. Feng, J. Zhang, C. Li, *Microp. Mesop. Mater.* 77 (2005) 257.
- [14] V. Ganesan, A. Walcarius, *Langmuir* 20 (2004) 3632.
- [15] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.* (1998) 317.
- [16] D. Das, J.F. Lee, S.F. Cheng, *Chem. Commun.* (2001) 2178.
- [17] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156.
- [18] X.D. Yuan, H.I. Lee, J.W. Kim, J.E. Yie, J.M. Kim, *Chem. Lett.* 32 (2003) 650.
- [19] I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.Y. Lin, B.H. Shanks, *J. Catal.* 219 (2003) 329.
- [20] D. Das, J.F. Lee, S.F. Cheng, *J. Catal.* 223 (2004) 152.
- [21] D. Margollese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 448.
- [22] K. Niknam, D. Saberi, M. Baghernejad, *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 1444.
- [23] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [24] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1944) 1366.
- [25] B. Dabrio, “*Cromatografía de gases*”, Madrid 1971.
- [26] D.A. Leathard, B.C. Shurlock, *Wiley Interscience*, 58 (1971).
- [27] J.A. Rijas, C.A. Cramers, “*High Precision Capillary Gas Chromatography of Hydrocarbons*”, Vol 7, N.3 (1974).
- [28] R.A. Cabrol, Oberlin A., *J. Catal.* 89 (1984) 256.
- [29] T.S. Chang, N.M. Rodriguez, T.B. Baker, *J. Catal.* 123 (1990) 486.
- [30] E. Traez, R. Scholtz, T. Borowiecki, *Appl. Catal.* 66 (1990) 133.
- [31] D. Espinat, H. Dexpert, E. Freund, G. Martino, M. Couzi, R. Lespade, F. Cruege, *Appl. Catal.* 16 (1985) 343.
- [32] P. Gallezot, C. Leclercq, J. Barbier, P. Marecott, *J. Catal.* 116 (1989) 164.
- [33] F. Diez, B.C. Gates, J.T. Miller, D.J. Sajkowski, S.G. Kukes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1999.
- [34] J. Barbier, E. Churin, P. Marecot, *J. Catal.* 126 (1990) 228.
- [35] S.M. Augustine, G.N. Alameddin, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 115 (1989) 217.
- [36] J.M. Parera, R.J. Verderone, C.L. Pieck, E.M. Traffano, *Appl. Catal.* 23 (1986) 15.

[37] J. Biswass, P.G. Gray, D.D. Do, *Appl. Catal.* 32 (1987) 249.

[38] S.C. Fung, C.A. Querini, *J. Catal.* 138 (1992) 240.

# *Capítulo 3*

## *“Estudio de Catalizadores Sólidos Microporosos”*



### **3.1 Introducción.**

Las zeolitas son sólidos ampliamente empleados en la refinación de petróleo para la síntesis de intermediarios o en la elaboración de productos de química fina [1,2]. La posibilidad de sintetizar estos materiales con diferentes concentraciones y naturaleza de sitios ácidos hace que sean de interés para múltiples aplicaciones.

La superficie de las zeolitas, especialmente aquellas con baja relación Si/Al, presenta una elevada polaridad que hace que moléculas polares se adsorban de manera preferencial. Esta quimisorción fuerte y selectiva de compuestos insaturados es la principal diferencia de estos catalizadores con los ácidos líquidos. Además, dentro de los poros de las zeolitas existen fuerzas electrostáticas que favorecen la adsorción de moléculas polarizables [3]. En el proceso de alquilación particularmente, este fenómeno hace que la concentración de olefinas en los poros sea mucho mayor a la del seno del líquido, lo que lleva a una mayor velocidad de oligomerización frente a la de transferencia de hidruro, tal como se discutió en el Capítulo 1. Esto a su vez es uno de los principales factores que llevan a una rápida desactivación de las zeolitas. Sin embargo, la adsorción de alquenos puede variar para una misma zeolita, dependiendo de la concentración de aluminio en la red y del procedimiento empleado para la modificación de la estructura [4].

En lo que refiere a la acidez, las zeolitas presentan una concentración de sitios Brönsted (protones ácidos) menor que la que poseen los ácidos líquidos. Por ejemplo para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se tiene una concentración de 20 mmoles de  $\text{H}^+$   $\text{g}^{-1}$ , mientras que para una zeolita Y-H, con una relación Si/Al = 5, se tiene como máximo 3 mmoles  $\text{H}^+$   $\text{g}^{-1}$ . Esto es considerando que en ambos materiales todos los protones se encuentran disponibles. Otra diferencia es que en un catalizador líquido con una determinada composición se tiene una fuerza ácida bien definida, mientras que en una zeolita se tienen diferentes tipos de sitios que varían tanto en su naturaleza como en su fuerza ácida. Como se describió en el Capítulo 2 (sección 2.1.1), las zeolitas presentan sitios ácidos Brönsted y Lewis, y la concentración y fuerza de cada uno de ellos va a depender del tipo de zeolita, del contenido de aluminio y del procedimiento de intercambio iónico.

Las diferentes reacciones involucradas en el mecanismo de alquilación requieren distintos niveles de acidez para ser catalizadas por una zeolita. La reacción que requiere menor nivel de acidez es la isomerización de doble enlace en las olefinas. Aún en

zeolitas USY (zeolitas desaluminizadas por tratamiento con vapor) totalmente desactivadas se ha observado algo de actividad para la isomerización de butenos [5,6]. El nivel de acidez necesario de acuerdo al tipo de reacción disminuye según al siguiente orden: craqueo > alquilación > dimerización (oligomerización) [7].

Existen diferentes opiniones acerca de cual es el nivel de acidez adecuado para optimizar el rendimiento de las zeolitas en la reacción de alquilación. Las características ácidas deben ser tales que favorezcan la transferencia de hidruro, ya que es la etapa del mecanismo que determina la calidad del producto y la estabilidad del catalizador. Algunos autores reportan que se necesitan sitios ácidos Brönsted fuertes para catalizar efectivamente la transferencia de hidruro [8-10]. Corma et al. estudiaron los sólidos USY, Mordenita, Beta, ZSM-5 y MCM-22, y concluyeron que el descenso de la actividad para la producción de TMP durante la reacción depende de la concentración inicial de sitios Brönsted fuertes en la zeolita fresca [11]. Sin embargo, otros autores indicaron que sitios Brönsted de fuerza ácida intermedia son adecuados para una mejor performance en alquilación, como por ejemplo Diaz-Mendoza et al. [12] que estudiaron zeolitas USY, REY (zeolita Y intercambiada con tierras raras) y Beta.

Además de los sitios Brönsted, en las zeolitas se encuentran sitios ácidos de Lewis (ver Capítulo 2, sección 2.1.1). Si bien los sitios Lewis no catalizan la reacción de alquilación, su presencia influye en el comportamiento catalítico de las zeolitas. Se ha planteado que estos sitios promueven la formación de compuestos insaturados [12]. Esto también fue observado por Flego et al. [13], que estudiando la desactivación de zeolitas La-H-FAU en la reacción de alquilación, encontraron un aumento en la producción de iones carbenios insaturados a mayor concentración de sitios Lewis.

Por otro lado, la presencia de sitios Lewis también produce un aumento de la concentración de olefinas en las cercanías de los sitios Brönsted, lo que a su vez acelera la oligomerización y lleva a la desactivación rápida [14].

Otro punto a tener en cuenta en las zeolitas es la relación Si/Al, ya que es un parámetro que influye en la concentración y fuerza ácida de los sitios Brönsted. A mayor contenido de aluminio en la red, es decir menor relación Si/Al, se tiene una mayor concentración total de sitios Brönsted. Por otro lado, se cree que la fuerza de dichos centros ácidos disminuye al aumentar la cantidad de aluminio. Además, altas concentraciones de aluminio disminuyen la estabilidad térmica de la zeolita en su forma protónica, favoreciéndose la formación de especies aluminio fuera de la red (EFAL) y la consecuente aparición de sitios Lewis.

Resultados de experiencias de craqueo en zeolitas con varias relaciones Si/Al mostraron que la reacción bimolecular de transferencia de hidruro se encuentra favorecida a menor relación Si/Al [15-17]. Así, la “tendencia general” es que zeolitas con mayores contenidos de aluminio presentan un mejor comportamiento en la reacción de alquilación.

Por otro lado, la estructura porosa de la zeolita debe ser la adecuada para la reacción de alquilación. Solo las zeolitas de poros grandes presentan suficiente actividad y selectividad para esta reacción. La zeolita ZSM-5 que posee poros de tamaño medio resultó ser inactiva [5], debido a limitaciones difusionales intrapartícula. Corma et al. [11] ensayaron zeolitas H-ZSM-5 y H-MCM-22 a 50 °C, y encontraron que la ZSM-5 presenta menor actividad y se desactiva completamente, produciendo principalmente dimetilhexanos y dimetilhexenos. Los autores atribuyeron dicho comportamiento, a que la alquilación tiene lugar principalmente en la superficie, mientras que dentro de los poros se da la dimerización, que tiene menores impedimentos estéricos. Las zeolitas ZSM-5 mostraron actividad a temperaturas mayores a 150 °C [18], pero no se observó la presencia de TMP, siendo la distribución de productos muy distinta a la de alquilación. Esto se explica por las restricciones estéricas dentro de los poros de estos materiales, que impiden la formación de iones carbenios altamente ramificados. La actividad a alta temperatura se explica porque en esas condiciones ocurren reacciones que involucran iones carbenios con poca o sin ramificaciones, que requieren mayores energías de activación.

Los materiales de tipo MCM-22, que tienen un tamaño de poro mayor que las zeolitas ZSM-5, mostraron un comportamiento intermedio entre las zeolitas de poros grandes y medios [11]. Unverricht et al. estudiaron estos materiales a 80 y 120 °C, observando que se desactivan rápidamente y producen mayormente productos de craqueo y dimetilhexanos [19].

Experiencias de craqueo en zeolitas de poros de tamaño medio y pequeño evidenciaron que en esos materiales se favorecen las reacciones monomoleculares frente a aquellas que involucran caminos de reacción bimoleculares, como la transferencia de hidruro [17].

Por lo tanto las zeolitas a emplear en la reacción de alquilación de isobutano son aquellas de poros grandes, que permiten obtener una distribución de productos típica de alquilación. La selectividad y estabilidad de estos materiales dependerá del tipo de acidez logrado durante la preparación.

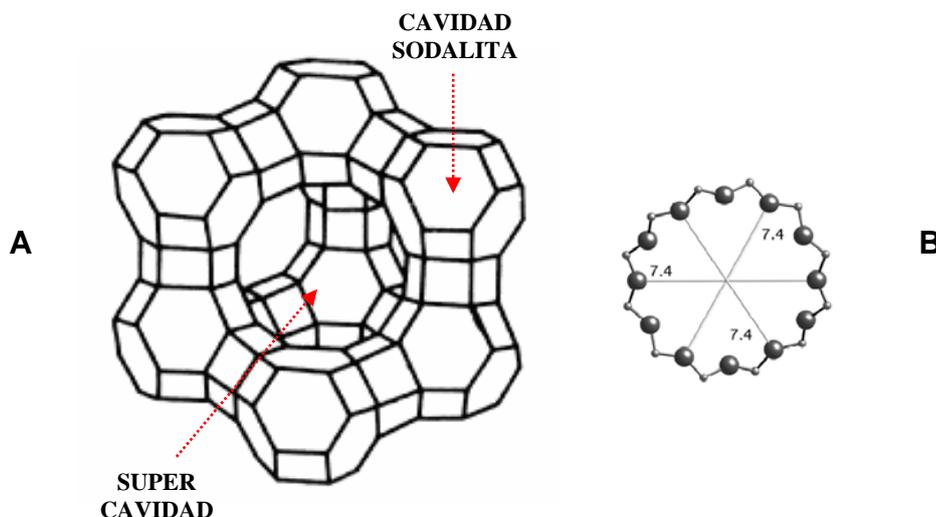
En este capítulo se presentan resultados obtenidos para zeolitas de poros grandes con diversas estructuras y relaciones Si/Al. Se estudian las zeolitas Faujasitas Y y X, la zeolita Beta y la Mordenita. En todos los casos se procede a realizar intercambios iónicos con iones  $\text{La}^{+3}$  y/o  $\text{NH}_4^+$  para regular la acidez de los materiales.

## 3.2 Estudio de catalizadores basados en Zeolita Y.

### 3.2.1 Introducción.

La zeolita Y, como así también la X, pertenecen al grupo de zeolitas minerales del tipo Faujasitas (FAU). Estos materiales se caracterizan por poseer unidades de celda (UC) compuestas por 192 tetrahedros de  $\text{SiO}_4$ , con relaciones Si/Al que van de 1 a 1,5 para las zeolitas X; y mayores a 1,5 para las Y. En la **Figura 3.1 A** se presenta un esquema simplificado de la estructura FAU, en la cual 24 átomos de Si y Al se unen entre sí formando un cubo octahédrico que se denomina sodalita (o cavidad pequeña) que tiene un diámetro de 6,6 Å. El acceso a esta cavidad es a través de anillos de 6 átomos de oxígeno, que poseen un diámetro libre de 2,6 Å. Por lo que solo moléculas pequeñas, como el agua, pueden ingresar a dichas sodalitas. Estas unidades de sodalitas se conectan entre sí por las caras hexagonales, formando la estructura de la zeolita, y generando las cavidades más grandes o super cavidades (*supercages*), de aproximadamente 13 Å de diámetro. La apertura de esta supercavidad está delimitada por las unidades de sodalitas, formándose un anillo de 12 átomos de oxígeno con un diámetro de 7,4 Å (**Figura 3.1 B**). De esta manera se forma la estructura porosa tridimensional de las faujasitas, con canales de microporos de 7,4 Å de diámetro.

La zeolita Y es uno de los materiales que más se ha estudiado en la reacción de alquilación debido a su exitosa aplicación como catalizador de craqueo [20,21]. En el año 1980, Weitkamp fue uno de los primeros en realizar investigaciones relacionadas con la aplicación de estos materiales a la reacción de alquilación, estudiando zeolitas Y intercambiadas con Cerio [22]. Le continuaron otros trabajos que involucraron estudios de catalizadores preparados a partir de la zeolita Y mediante intercambios iónicos con  $\text{NH}_4^+$  y/o  $\text{La}^{+3}$  [23].



**Figura 3.1:** (A) Estructura zeolita FAU. Vértices: átomos de Al y Si; Líneas: enlaces de átomos de oxígeno puente.  
(B) Anillo de 6 átomos de O que comunica entre super cavidades.

Tanto las características de adsorción de las zeolitas, con su adsorción preferencial de olefinas [4], como la capacidad de transferencia de hidrógeno [24] dependen de la concentración de aluminio en la red, es decir del tamaño de celda unitaria (UCS). Chester et al. [5] compararon la actividad de diferentes zeolitas Y con relaciones Si/Al de 2,6 a 4,4, pero no aportaron discusiones acerca de la distribución de productos obtenida en cada caso. Esto fue realizado por Corma et al., al estudiar USY (zeolitas Y desaluminadas con vapor) con relaciones Si/Al de 5,4 a 62,2 (UCS de 2,45 a 2,426 nm) [7]. A bajos tiempos de reacción, en ausencia de desactivación, los autores encontraron un máximo en la conversión de buteno para UCS entre 2,435 y 2,445 nm (Si/Al: 13,6 – 7). Por debajo de 2,435 nm el descenso de la conversión fue pronunciado, y por encima de 2,445 nm la disminución fue mucho menos marcada. Esto indicaría que los sitios ácidos fuertes son los necesarios para la reacción de alquilación. Sin embargo, la conversión de buteno no puede tomarse como un indicador de actividad de la zeolita para la alquilación, ya que también ocurre la oligomerización de la olefina. Debido a esto los autores tomaron como parámetro la relación TMP/DMH, siendo los trimetilpentanos (TMP) los productos primarios de alquilación y los dimetilhexanos (DMH) aquellos formados principalmente a partir de la olefina por reacciones de dimerización. En ese caso, observaron un aumento continuo de esta relación con el UCS.

Es decir que zeolitas Y con bajo UCS (alta relación Si/Al) poseen muy baja concentración de sitios Brönsted fuertes, y favorecen las reacciones de dimerización de olefinas. En cambio, altos UCS (baja relación Si/Al) producen altas concentraciones de TMP.

Además de los trabajos mencionados anteriormente, otros autores han efectuado investigaciones con estos materiales [8,13,25-30]. En la mayoría de los casos encontraron buena actividad y selectividad de los catalizadores, pero la estabilidad resultó ser muy baja. La desactivación a bajos tiempos de reacción se debe a la deposición de coque en los sitios ácidos y el bloqueo de los poros. Flego et al. [13,26] presentaron una caracterización por espectroscopia de estos depósitos de carbono, pero no reportaron datos de actividad. La formación de coque durante la reacción en zeolitas Y fue estudiada previamente en nuestro grupo, encontrándose mayor cantidad de coque en la zeolita Y-LCH que mostró mejor estabilidad [31].

En esta sección se presentan resultados obtenidos con distintos catalizadores preparados a partir de una zeolita Na-Y (relación Si/Al 5,3), mediante la incorporación de iones lantano y protones en su estructura, de modo de lograr la acidez adecuada para tener una buena actividad para la reacción de alquilación y tratar de extender la estabilidad del catalizador en comparación a lo reportado anteriormente. Se analiza como influyen los diversos niveles de acidez, obtenidos variando la proporción y tipo de catión intercambiado, en la estabilidad y actividad de cada muestra en la reacción, como así también en las características de los depósitos carbonosos responsables de la desactivación. Por otro lado se implementaron experiencias de caracterización que permiten predecir el comportamiento catalítico de los sólidos.

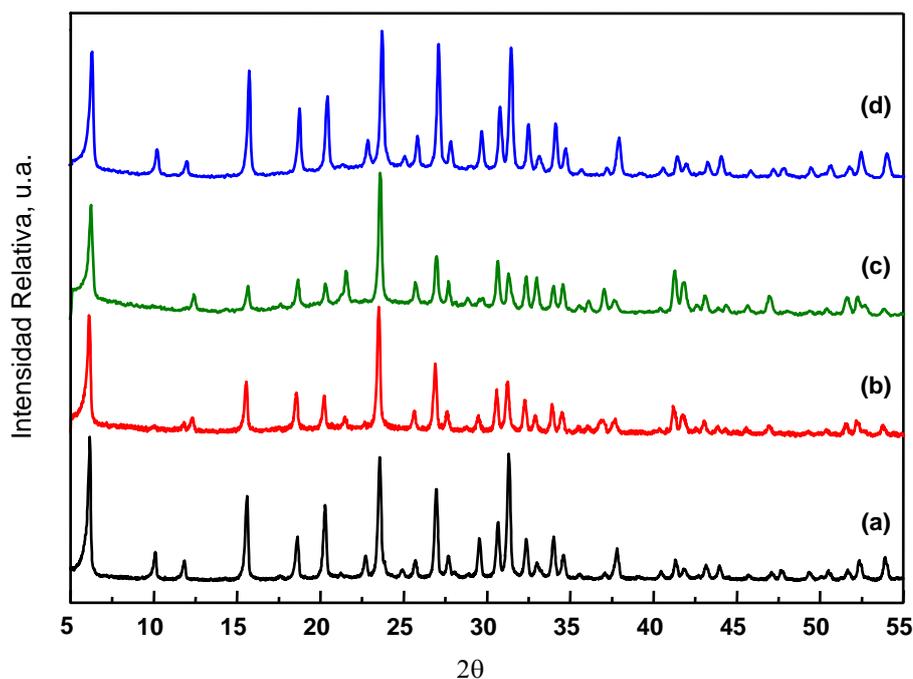
## **3.2.2 Resultados.**

### **3.2.2.1 DRX.**

En la **Figura 3.2** se presentan los espectros de difracción de rayos X obtenidos para los distintos catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-Y comercial.

El **espectro (a)** correspondiente a la zeolita **Na-Y**, muestra las señales características de los planos de difracción para este tipo de sólidos de estructura cristalina tipo Faujasita [32,33].

Los **espectros (b) y (c)** corresponden a la zeolita **Y-LCH** e **Y-LCL** respectivamente. Se observa que existen modificaciones en la intensidad de algunos picos de difracción en las muestras intercambiadas respecto del material de partida, lo cual se hace más apreciable en el caso del catalizador Y-LCL. En cambio para el material **Y-H (espectro (d))**, se tienen señales muy similares a las de la zeolita Na-Y.



**Figura 3.2:** Espectros DRX Zeolitas a) Na-Y, b) Y-LCH, c) Y-LCL, d) Y-H.

Los iones de compensación  $\text{Na}^+$  presentes en la zeolita Na-Y se encuentran localizados tanto en las sodalitas como en las super cavidades. Cuando se describió la estructura de la zeolita se mostró que las aperturas de estas cavidades difieren marcadamente en su tamaño. Por lo tanto, la posibilidad de intercambio se restringe a iones con radios de hidratación menores a las aperturas dichas cavidades. En el caso del ion  $\text{La}^{+3}$ , en su forma hidratada tiene un radio de  $3,96 \text{ \AA}$ , por lo que su acceso está limitado solo a las supercavidades. Sin embargo, cuando se realiza la calcinación de la zeolita intercambiada, se produce la hidrólisis de los iones  $\text{La}^{+3}$  hidratados, y de esta manera pueden migrar hacia posiciones dentro de las sodalitas. Lee et al. estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en la migración de los iones lantano, y encontraron que la migración comienza a los  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  y que la cantidad de lantano en las sodalitas se mantiene constante a partir de los  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [34]. También se ha reportado que

un aumento de la temperatura durante el intercambio iónico remueve moléculas de agua de la esfera de hidratación del catión, lo que permite reemplazar una fracción de los sodios de las sodalitas [35]. Las temperaturas empleadas durante la preparación de los catalizadores que se estudian aquí, tanto durante el intercambio iónico como en las calcinaciones intermedias (550 °C), permiten un alto grado de intercambio de los iones  $\text{Na}^+$ .

Por otro lado, en el caso de las zeolitas Y la presencia de iones  $\text{La}^{+3}$  producen una estabilización de la estructura superior a las H-USY obtenidas por tratamiento moderado con vapor [36]. Estos iones  $\text{La}^{+3}$  son los que generan sitios ácidos Brønsted fuertes por hidrólisis del agua [37-39], vía polarización de la estructura de la zeolita [36].

Por lo tanto, pueden asociarse los cambios en los espectros de DRX a la incorporación de iones lantano en la estructura de la zeolita. Además se debe tener en cuenta que para las muestras Y-LCH e Y-LCL se tienen dos calcinaciones intermedias, lo que puede producir modificaciones en la estructura si se produce el movimiento de aluminio fuera de la red (EFAL).

De todos modos, en todos los casos se mantiene un patrón de difracción similar al del material de partida y puede concluirse que los diferentes tratamientos seguidos durante la preparación no producen modificaciones importantes en la estructura cristalina de la zeolita Y. van Bokhoven et al. [36] midieron por  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR la relación Si/Al en la zeolita Na-Y de partida y luego de la incorporación de lantano en diferentes proporciones. Los autores no observaron variación de la relación Si/Al en las muestras luego del intercambio iónico, lo que indica que el UCS no se ve alterado y es esperable entonces que ocurran pequeños cambios en los difractogramas.

Si se asigna un 100 % de cristalinidad a la zeolita Na-Y de partida y tomando la intensidad del pico de difracción característico del plano 111 a  $6,18^\circ$  como referencia, pueden estimarse valores de cristalinidad para los distintos catalizadores. Realizando el cociente de intensidades entre la muestra preparada y la referencia, las concentraciones de fase cristalina obtenidas resultan 87% para el Y-H, 84% para el Y-LCH y 75% para el Y-LCL, siendo este último el que sufrió mayores modificaciones en su estructura.

### 3.2.2.2 Propiedades texturales materiales frescos.

En la **Tabla 3.1** se resumen los valores de superficie específica y volumen de microporos para los diferentes catalizadores. La zeolita Na-Y comercial de partida posee una  $S_{\text{BET}}$  de  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un volumen de poros de  $0,333 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Se observa una clara disminución de estos parámetros durante el procedimiento de preparación de los diferentes catalizadores. A su vez, este fenómeno se da en mayor medida en la zeolita doblemente intercambiada con iones lantano Y-LCL, siendo además la que mostró la menor cristalinidad en los resultados de DRX.

**Tabla 3.1:** Propiedades texturales catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-Y.

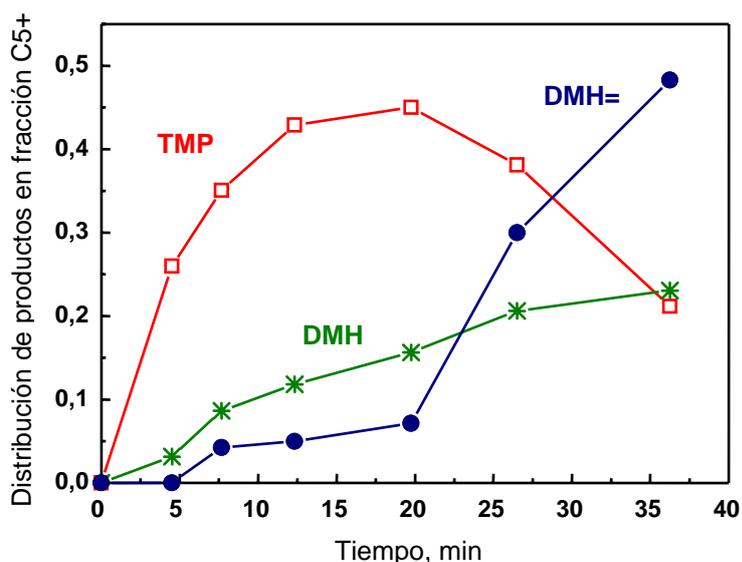
Muestra	Volumen microporo ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
Y-LCH	0,265	588
Y-LCL	0,240	521
Y-H	0,287	622
Na-Y	0,333	700

### 3.2.2.3 Actividad.

Al tratarse de un proceso donde intervienen varias reacciones, la actividad de los catalizadores no se evalúa siguiendo la conversión del 1-buteno. Se analiza la distribución de productos durante la reacción, analizando la selectividad hacia los componentes de interés.

En la **Figura 3.3** se muestra la *Distribución de productos* en la fracción C5+ (productos con 5 o más átomos de carbono) obtenida para el catalizador **Y-LCH** en función del tiempo de reacción (*TOS: time on stream*). Dentro de los productos que se muestran en la gráfica se tienen los isómeros trimetilpentanos (TMP), que son los compuestos deseados, los dimetilhexanos (DMH) y los dimetilhexenos (DMH=). Tal como se planteó en el mecanismo de reacción (Capítulo 1, sección 1.5.4), los DMH= surgen por reacciones de dimerización de olefinas e indican que el catalizador ha perdido capacidad de transferencia de hidruro, y consecuentemente pueden continuar los procesos de oligomerización desactivando más rápidamente el catalizador.

Puede observarse una evolución de los TMP típica para reactores de lecho fijo, con un incremento en la cantidad de estos compuestos al inicio de la reacción, y luego un descenso pronunciado debido a la desactivación del catalizador por deposición de coque. A bajos tiempos de reacción, se producen TMP y DMH sin formación de DMH=. En esa etapa de la reacción, la velocidad de transferencia de hidruro es lo suficientemente rápida como para evitar la formación de productos indeseados por dimerización de olefinas.



**Figura 3.3:** Distribución de productos; catalizador Y-LCH.

Para este catalizador, se observa que la producción de TMP aumenta hasta alcanzar un máximo en la selectividad cercano al 45% a los 20 minutos de reacción. Luego de ese tiempo la cantidad de isoparafinas ramificadas comienza a disminuir a expensas de un aumento en la producción de DMH=. Si bien estas olefinas comienzan a aparecer a los 5 min de TOS y su cantidad crece lentamente, luego de los 20 min su crecimiento se hace más pronunciado pasando a ser los componentes mayoritarios poco antes de la media hora de reacción. La causa de este comportamiento, es la disminución en la velocidad de transferencia de hidruro a medida que se deposita coque en los sitios ácidos, lo que produce cambios en la selectividad favoreciendo las reacciones de oligomerización de olefinas. El instante en el que la cantidad de DMH= iguala a la de TMP es el tiempo durante el cual se considera que el catalizador opera en forma estable.

En la **Figura 3.4** se muestra la distribución de productos obtenidas para el catalizador Y-LCL. Se tiene un rápido crecimiento de los TMP con una selectividad

inicial hacia TMP muy buena, alcanzándose un máximo del 58 % a bajos tiempos de reacción. Sin embargo, a partir de los 10 min se produce un descenso en la cantidad de TMP, siendo superados por los DMH= antes de los 20 min de TOS. Si bien la producción inicial de TMP es mejor, este catalizador presenta una estabilidad menor que el Y-LCH.

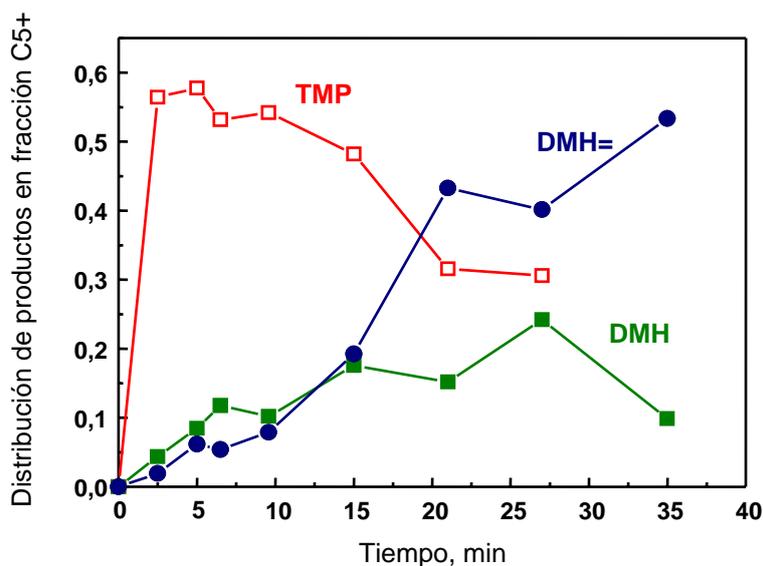


Figura 3.4: Distribución de productos; catalizador Y-LCL.

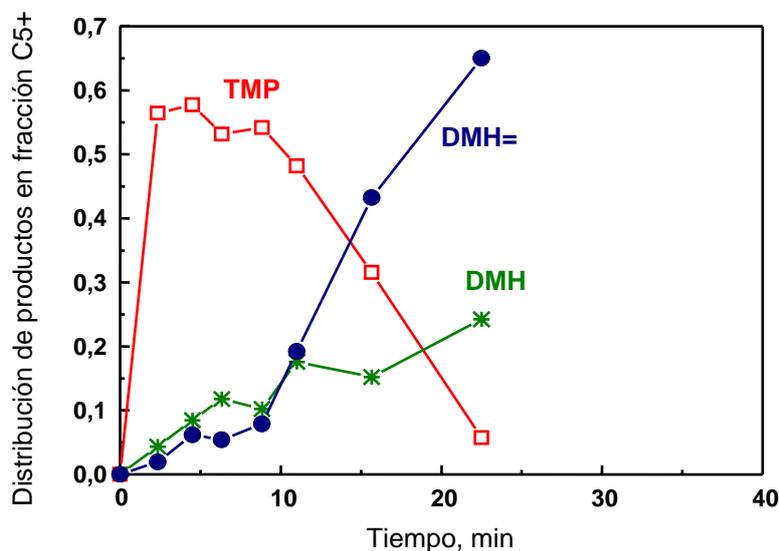


Figura 3.5: Distribución de productos; catalizador Y-H.

La distribución de productos obtenida con el catalizador Y-H se muestra en la Figura 3.5. Nuevamente se observa que los TMP aumentan muy rápidamente desde el

inicio de la reacción, llegando en este caso a una selectividad en el orden del 60%. Este material pierde capacidad de transferencia de hidruro rápidamente y desde el comienzo de la reacción se obtienen DMH=, los cuales crecen exponencialmente. Antes de los 15 min superan a los TMP, por lo que la estabilidad lograda para este catalizador es aún más baja que para el catalizador **Y-LCL**.

En un estudio anterior Querini et al. [31] reportaron distribuciones de productos similares con estos materiales. En ese trabajo también se obtuvo una selectividad a TMP mayor para la Y-LCL, pero las estabilidades de los dos catalizadores Y-LCH e Y-LCL fueron similares. Además, los autores reportaron que la zeolita en su forma protónica Y-H no era activa para la formación de TMP a 50 °C, solo observándose DMH=. Esto se asoció a una mayor fuerza ácida de ese catalizador, que provoca una adsorción fuerte de las olefinas y su oligomerización, quedando insuficientes sitios ácidos disponibles para la alquilación. En el caso del catalizador Y-H estudiado en esta sección, puede notarse en la Figura 3.5 la rápida desactivación y la presencia de productos de oligomerización desde el inicio de la reacción, pero también se producen TMP. Por lo tanto la densidad de sitios ácidos de este material debe ser tal que permita la disponibilidad de centros ácidos para la producción de TMP, al menos a bajos tiempos de reacción.

Por otro lado, este tipo de curvas está en concordancia con lo visto al ensayar distintos catalizadores en reactores de lecho fijo, como MCM-22 [11], USY [27] y sulfato zirconias superácidas a 50 °C [40].

#### **3.2.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).**

Los catalizadores luego de la reacción, se estabilizaron durante 1 h a 80 °C en flujo de nitrógeno, para posteriormente ser descargados y almacenados para su caracterización. Una de las técnicas utilizadas, fue la oxidación a temperatura programada para cuantificar los depósitos de coque y analizar las características del mismo.

En la **Figura 3.6** se muestra el perfil de TPO obtenido para el catalizador **Y-LCH** coqueado a 80 °C. Puede observarse un pico importante a aproximadamente 200 °C que corresponde a depósitos de coque de estructura alifática [13] que se generan durante la reacción de alquilación. El mismo termina de quemar a baja temperatura, por debajo de los 300 °C, y puede eliminarse aún en flujo de inerte [31]. Luego aparece una

zona entre los 300 °C y los 600 °C, que se asocia con coque de estructura aromática que no es propio de la reacción, sino que surge por cambios en la estructura de los depósitos carbonosos alifáticos durante el calentamiento realizado en el análisis, para quemarlos. Experiencias previas en las que se analizó la producción de CO<sub>2</sub> y el consumo de O<sub>2</sub> como se describe en [41], permitieron determinar que la relación H/C en los depósitos carbonosos disminuye al aumentar la temperatura durante el TPO, indicando que el coque remanente en el catalizador se va deshidrogenando [42]. Por estos motivos, la regeneración se hace complicada y se requieren elevadas temperaturas para eliminar completamente los residuos de coque [31,43].

Por otro lado, cuando se realizaron estudios del coque obtenido a distintas temperaturas de reacción en fase gas [44], se observó que al aumentar dicho parámetro el primer pico del TPO se hacía menos ancho. Esto se debe a que si se aumenta la temperatura de reacción se favorece la desorción y craqueo de los depósitos de carbón, y por lo tanto la cantidad de hidrocarburos eliminados durante la reacción aumenta. En cambio, la segunda parte del perfil de TPO fue igual para todas las temperaturas, lo que indica que el coque que se quema en esta parte del perfil, no se forma durante la reacción sino que se genera en la misma experiencia de TPO, tal como se planteó previamente.

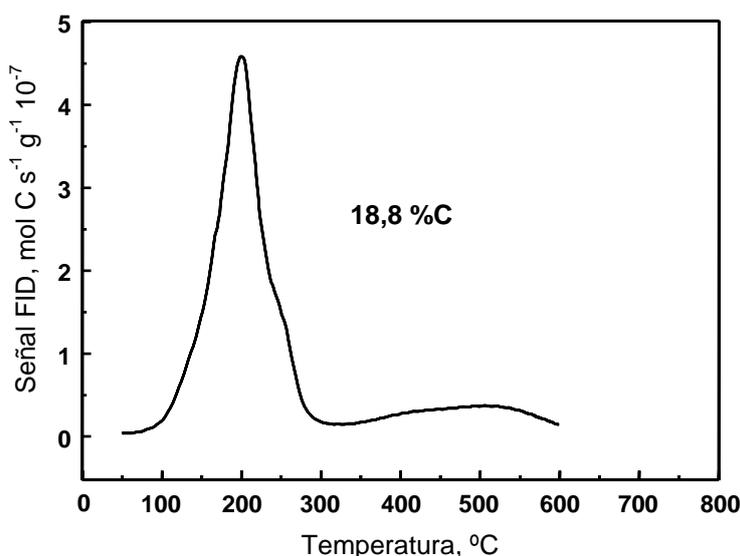


Figura 3.6: Perfil de TPO; catalizador Y-LCH coqueado.

De acuerdo a la Figura 3.6, puede verse que en el caso de este catalizador este fenómeno de reorganización de estructura del coque no es tan pronunciado, siendo eliminado en su mayoría a los 300 °C. Sin embargo, existe una baja cantidad de coque selectivamente depositada sobre los sitios ácidos del catalizador, que quema a mayor temperatura, e impide recuperar la actividad del material por regeneración a baja temperatura.

Por otro lado, mediante esta técnica se puede cuantificar el contenido de carbón, encontrándose un 18,8 %C para este catalizador luego de la reacción.

Si se toma la densidad del 224TMP ( $0,8 \text{ g cm}^{-3}$ ) para una estimación del volumen ocupado por los depósitos carbonosos, ese contenido de coque equivale a  $0,235 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , lo que correspondería a un 88% del volumen total de microporos disponibles en el material fresco. Podría pensarse que de esta manera se calcula un valor por exceso, ya que durante la regeneración el cambio en la estructura del coque va acompañado por un aumento en su densidad, pudiendo llegar a valores de  $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ . En dicho caso, un 18,8 %C representaría  $0,157 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (59% del volumen total). Sin embargo, el cambio en la estructura se da en la experiencia de TPO, y como se discutió más arriba, al final de la reacción los depósitos de carbón son de estructura alifática. Por lo tanto, puede considerarse un llenado importante de los microporos con el coque formado, cercano al 88 % para este catalizador, indicando el uso eficiente de la superficie interna.

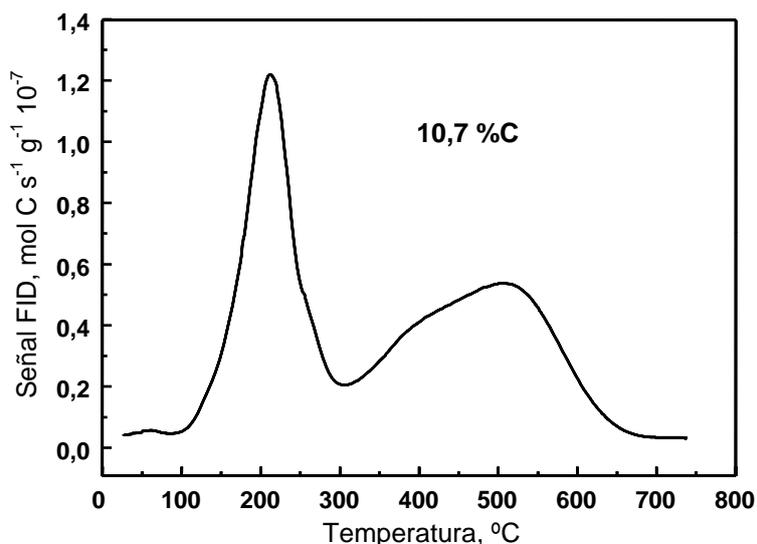
Existe una correlación directa entre el porcentaje de carbón detectado y la actividad de los catalizadores para la producción de TMP [31]. Aquellos materiales más activos que producen más TMP presentan una mayor cantidad de depósitos carbonosos. Esto se debe a que los sitios activos también participan en sucesivas reacciones de alquilación que llevan a hidrocarburos de C12, C16, etc. Debido a su tamaño, los mismos no pueden difundir fuera de los poros y quedan retenidos como depósitos carbonosos en la superficie interna del catalizador. Si el catalizador se desactiva rápidamente por bloqueo de las bocas de los poros, la superficie interna del mismo no es aprovechada de manera efectiva lo que se traduciría en un menor contenido de coque luego de la reacción.

El catalizador Y-LCH mostró un contenido importante de carbón, del 18,8% indicando que la superficie interna fue aprovechada casi en su totalidad, llenándose una gran parte del volumen de microporos disponible, antes de que ocurra el bloqueo de los poros y la desactivación. Es posible también que una vez tapados los poros, se continúe

depositando coque en la superficie externa del catalizador, acumulándose en capas sucesivas. Sin embargo, una vez que se bloquean los poros no existe disponibilidad de sitio ácido para el avance de la reacción, ya que los reactivos no pueden acceder a la superficie interna del catalizador. Por lo tanto, es posible que la cantidad de coque que se forme en la superficie externa no sea una proporción significativa del total.

El contenido de coque del catalizador **Y-LCL** es 10,7 %C, significativamente menor que para el catalizador Y-LCH. Esta cantidad de carbón depositada en el catalizador **Y-LCL** representa un volumen ocupado de  $0,134 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , lo que corresponde a un llenado de los microporos del 56 %. Por lo tanto, la superficie interna de este catalizador no fue utilizada de manera tan efectiva como en el caso del Y-LCH. Es decir, el bloqueo de la boca de poros se produjo a menor tiempo dando una menor estabilidad en reacción para las condiciones de operación empleadas.

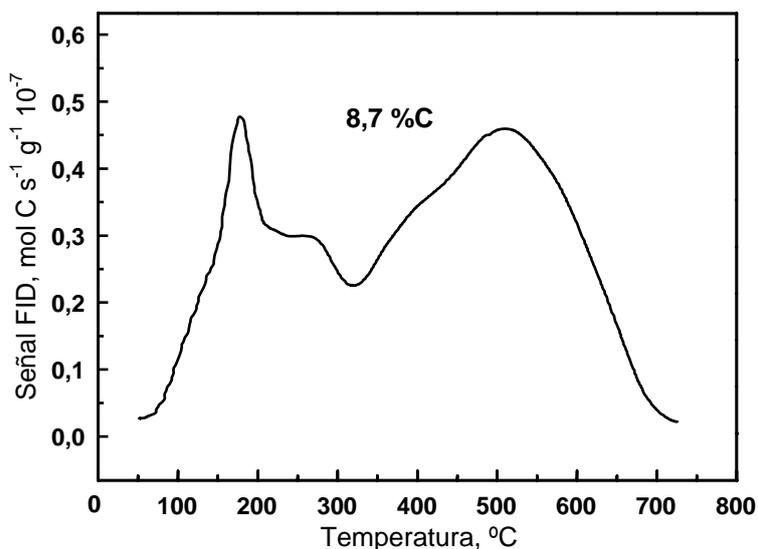
El perfil de TPO obtenido (**Figura 3.7**) es similar al del catalizador Y-LCH, con una primera zona de quemado de coque a baja temperatura con un máximo a los 200 °C y que termina de quemar a los 300 °C. Sin embargo, en este caso la región de alta temperatura se hace más apreciable, presentándose un máximo en la velocidad de combustión a 530 °C. Esto indica que el fenómeno de cambio de estructura del coque se da en mayor medida en el tipo de sitios ácidos presentes en el catalizador Y-LCL, en comparación con lo visto para el Y-LCH.



**Figura 3.7:** Perfil de TPO; catalizador Y-LCL coqueado.

Finalmente, en la **Figura 3.8** se presenta el perfil de TPO para el catalizador **Y-H** coqueado. En este caso se obtuvo un contenido de coque total del 8,7 %C, que indica un llenado del volumen total de microporos del 38%. El perfil de TPO es diferente del obtenido con los dos catalizadores anteriores. La zona correspondiente al coque alifático presenta, además del máximo a 200 °C, un hombro a 280 °C que no se resolvía claramente en los materiales anteriores. Se observa gran cantidad de coque de características aromáticas que termina de quemar a temperaturas cercanas a los 700 °C, con un máximo en la velocidad de combustión a 530 °C. Puede inferirse que la densidad y el tipo de sitios ácidos presentes en este catalizador favorecen a la reorganización de la estructura de los depósitos carbonosos durante la experiencia de TPO.

En este catalizador se tuvo la menor estabilidad, lo que se asociado a un taponamiento temprano de los poros.



**Figura 3.8:** Perfil de TPO; catalizador **Y-H** coqueado.

En la **Tabla 3.2** se resumen los resultados cuantitativos de TPO, incluyendo los valores de estabilidad para esta serie de catalizadores.

**Tabla 3.2:** %C para los catalizadores obtenidos a partir de la zeolita Na-Y.

Catalizador	Estabilidad (min)	%C	% volumen ocupado
Y-LCH	28	18,8	88
Y-LCL	18	10,7	56
Y-H	14	8,7	38

De estas experiencias puede concluirse que se observa una mayor cantidad de coque conforme mayor es la estabilidad del catalizador en reacción, que se asocia a un uso más eficiente de la superficie interna. Por otro lado, las características estructurales de los depósitos de carbón están asociadas con el tipo de sitio ácido presente en la superficie, que depende a su vez del ion de intercambio empleado en la preparación. Se hace necesario entonces evaluar las características ácidas en la superficie de los sólidos para poder correlacionarlas con los resultados obtenidos hasta aquí.

### **3.2.2.5 Propiedades texturales materiales desactivados.**

Se midieron las propiedades texturales de los materiales luego de la reacción. Si pudiera realizarse el estudio de fisisorción de N<sub>2</sub> a los catalizadores tal cual salen del reactor sin ningún pretratamiento, al encontrarse totalmente tapados los poros se tendrían valores prácticamente nulos de superficie BET y volumen de poros. En el caso de las mediciones de estos parámetros a los materiales desactivados, se realizaron pretratando de igual forma los catalizadores coqueados que a los frescos, mediante un desgasado en vacío a 250 °C durante 3 h. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.3**.

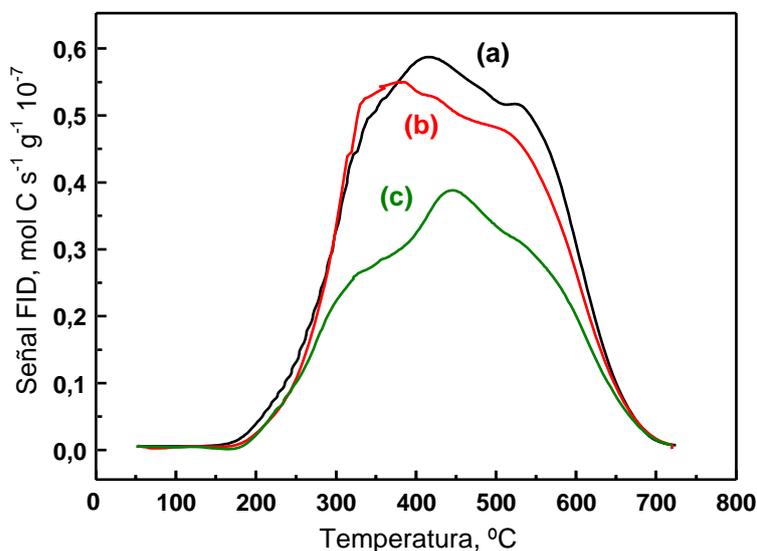
Los valores de volumen de poros y superficie específica están muy por debajo de los del material fresco, indicando que gran cantidad de coque no logra eliminarse en el pretratamiento. El catalizador Y-H es el que muestra una mayor disminución de estos parámetros.

**Tabla 3.3:** Propiedades texturales de catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-Y desactivados.

Catalizador	Volumen microporo ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
Y-LCH	0,182 <sup>(0,265)</sup>	411 <sup>(588)</sup>
Y-LCL	0,167 <sup>(0,240)</sup>	369 <sup>(521)</sup>
Y-H	0,129 <sup>(0,287)</sup>	288 <sup>(622)</sup>

(Valores catalizadores frescos)

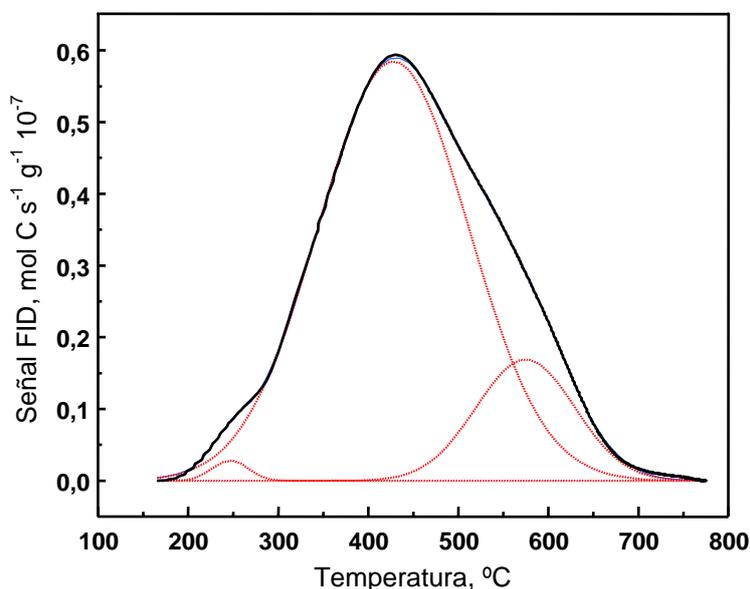
A las muestras luego de las mediciones de superficie se les determinó la cantidad de carbón remanente, obteniéndose los perfiles de TPO de la **Figura 3.9**. Las diferencias con los TPO de las muestras desactivadas corresponden a la cantidad de coque extraído durante el desgasado, resultando 9,7 % para el catalizador Y-LCH, 2,5% en el caso del Y-LCL y 2,9 % en el Y-H. Así, el catalizador Y-LCH es el que muestra una mayor facilidad para la eliminación del coque a baja temperatura, lo que concuerda con el perfil de TPO de la Figura 3.6.

**Figura 3.9:** Perfil de TPO; catalizadores usados desgasados. (a) Y-LCH, (b) Y-LCL, (c) Y-H.

### 3.2.2.6 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (Py-TPD).

La evaluación de la acidez de los materiales frescos se realizó mediante experiencias de desorción a temperatura programada de piridina (Py-TPD). Con esta técnica se cuantifica la cantidad de piridina adsorbida, que permite determinar la densidad de sitios ácidos totales. Por otro lado, la temperatura de desorción de la base es un parámetro que permite sacar conclusiones acerca de la fuerza de dichos centros ácidos.

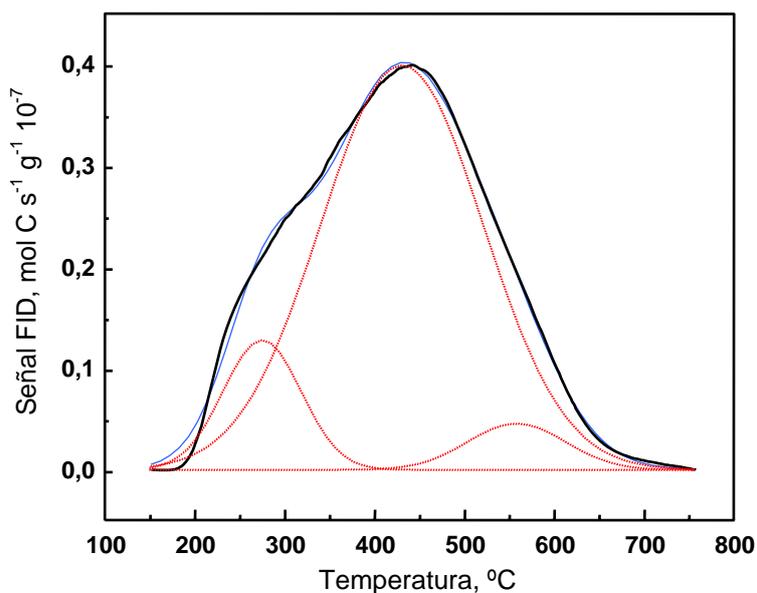
En la **Figura 3.10** se muestra la respuesta obtenida para el catalizador **Y-LCH**. Se tiene un pico ancho, centrado a aproximadamente 440 °C, indicando una importante cantidad de sitios de fuerza moderada. También puede notarse la presencia de dos hombros uno a baja y otro a elevada temperatura. La deconvolución gaussiana del perfil (curvas en rojo) muestra la contribución de sitios ácidos débiles, representados por un pico pequeño a 250 °C, y por otro lado sitios de mayor fuerza ácida con un máximo a los 575 °C.



**Figura 3.10:** Perfil de Py-TPD; catalizador **Y-LCH**.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

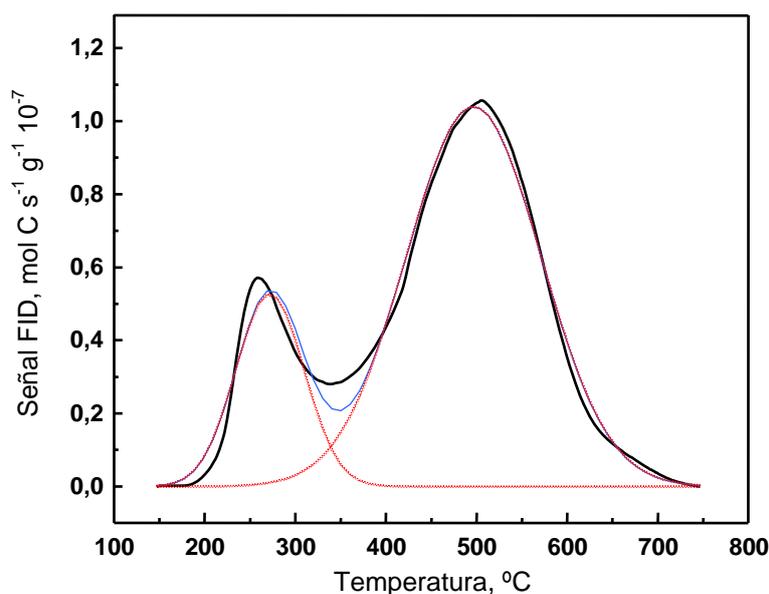
Integrando la señal del perfil de TPD, resulta un contenido de carbón total del 8,1 % equivalente a **1,35 mmoles de Piridina g<sup>-1</sup>** (**2,29 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>**), de los cuales el 1 % de los sitios son débiles, 16 % fuertes y 83 % de fuerza moderada.

Para la zeolita Y intercambiada solo con iones lantano, catalizador **Y-LCL**, se tiene una densidad de sitios de **0,95 mmoles de Py g<sup>-1</sup>** (**1,82 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>**), algo menor que para la muestra Y-LCH. La **Figura 3.11** muestra que la fuerza ácida de los sitios es comparable al catalizador anterior, observándose nuevamente un pico ancho centrado a 440 °C. Sin embargo en este caso puede verse la aparición de un hombro en la zona de 250 – 300 °C, indicando la presencia de centros de menor fuerza ácida en mayor cantidad. De la deconvolución de los picos se tienen en este caso un 12,6% de sitios de fuerza débil con un máximo a 275 °C, 82% de fuerza moderada con el máximo a 440 °C y los restantes sitios de acidez fuerte.



**Figura 3.11:** Perfil de Py-TPD; catalizador **Y-LCL**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Diferencias más apreciables se presentan en el caso del catalizador **Y-H**, como se muestra en la **Figura 3.12**. Se observa un primer pico claramente resuelto a los 272 °C, que corresponde a sitios de baja acidez (20,4%) y que son comparables a los que se observaron como un hombro en el catalizador Y-LCL.



**Figura 3.12:** Perfil de Py-TPD; catalizador Y-H.

— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Por otro lado se puede notar la presencia de gran cantidad de centros de mayor fuerza ácida (70,6%), donde la desorción de la piridina se da con un máximo a 510 °C aproximadamente. Se debe remarcar que en el conjunto de los catalizadores preparados a partir de la zeolita Y, este es el que presenta la mayor densidad total de sitios, **2,22 mmoles de Piridina g<sup>-1</sup> (3,57 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>)**. Similares perfiles de Py-TPD han sido reportados por otros autores para este catalizador. Arena et al. [45] reportó la contribución de dos tipos de sitios, a 264 °C y 555 °C, y una densidad total de centros ácidos de 1,14 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>.

La siguiente tabla resumen los resultados de TPD de piridina para esta serie de catalizadores.

**Tabla 3.4:** Cuantificación de sitios ácidos por Py-TPD en catalizadores a partir de zeolita Na-Y.

Catalizador	Débil (%)	Moderado (%)	Fuerte (%)	D <sub>piridina</sub> (mmoles m <sup>-2</sup> )
Y-LCH	1 (250 °C)	83 (430 °C)	16 (575 °C)	2,29 10 <sup>-3</sup>
Y-LCL	13 (276 °C)	82 (430 °C)	5 (560 °C)	1,82 10 <sup>-3</sup>
Y-H	20,4 (272 °C)	-	79,6 (510 °C)	3,57 10 <sup>-3</sup>

(Valores de temperaturas correspondientes a la T<sub>máx</sub> para cada tipo de sitio ácido)

Los catalizadores Y-LCH e Y-LCL presentan fuerzas ácidas similares, observándose que la mayor parte de la piridina desorbe a temperaturas moderadas de aproximadamente 430 °C. La muestra Y-LCL presenta menor contenido de coque luego de la reacción, lo que correlaciona con la menor densidad total de sitios disponibles en este catalizador. Se debe tener en cuenta que este catalizador tiene más sitios débiles, que son activos para las reacciones de oligomerización, llevando a que se desactive a menor tiempo que el Y-LCH.

Por otro lado, se observa que el catalizador Y-H es el que presenta en proporción mayor cantidad de sitios de fuerza ácida elevada. Estos sitios ácidos son necesarios para la reacción de alquilación, catalizando la reacción de transferencia de hidrógeno. La distribución de productos para este catalizador (Figura 3.5) mostró que a bajos tiempos de reacción la concentración de DMH= aumenta rápidamente, debido a la adsorción fuerte de la olefina y su oligomerización. Esos sitios fuertes dejan de estar disponibles para la producción de TMP, pero la elevada densidad de sitios detectada en este catalizador permite la formación de esos productos por cierto tiempo. Los sitios débiles quedan accesibles, y favorecen la oligomerización formando más DMH= y desactivando el catalizador a muy bajo tiempo.

Similares conclusiones con respecto a la fuerza ácida de estos catalizadores se obtuvieron mediante experiencias de TPD de NH<sub>3</sub> [31], si bien las densidades de sitios totales obtenidas en ese trabajo fueron menores: 1,044; 0,668 y 1,001 mmoles NH<sub>3</sub> g<sup>-1</sup> para Y-LCH, Y-LCL e Y-H respectivamente. Es decir que en la serie de catalizadores preparados en esta tesis se obtuvieron mayores concentraciones de sitios, más aún considerando que generalmente la cuantificación por TPD de amoníaco da mayores valores que por TPD de piridina, debido a limitaciones de transporte para la difusión de la piridina en materiales microporosos [46,47]. Por ejemplo, en el mismo trabajo que Arena et al. reportaron para la zeolita Y-H 1,14 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>, por TPD de NH<sub>3</sub> los autores cuantificaron 2,47 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup> [45]. Sin embargo, en otro trabajo de Karge et al. [48], la cantidad de sitios ácidos que cuantificaron por TPD de piridina para una zeolita Y intercambiada con NH<sub>4</sub><sup>+</sup> fue 2,2 mmoles g<sup>-1</sup>, muy similar a lo mostrado para el catalizador Y-H.

Para zeolitas Y conteniendo lantano (LaY) Sievers et al. totalizaron por TPD de NH<sub>3</sub> 1,19 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>, mientras que por IR con piridina cuantificaron una cantidad menor, de 7,34 10<sup>-4</sup> mmoles m<sup>-2</sup> [46].

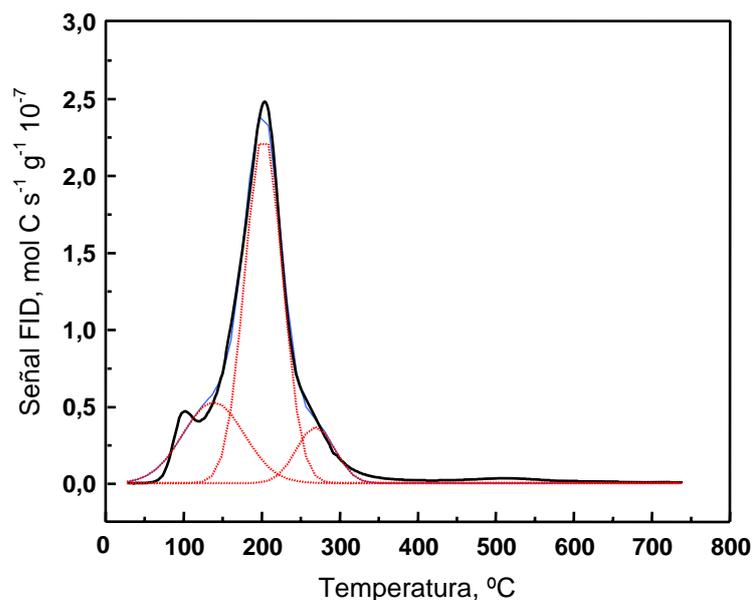
### **3.2.2.7 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno (But-TPD).**

Si bien los resultados de Py-TPD dan información valiosa acerca de la fuerza ácida de los materiales, con esa técnica algunos sitios podrían no ser detectados por ser inaccesibles para dicha base, fundamentalmente en materiales microporosos. Esto puede deberse tanto al tamaño de la molécula de piridina [47,49,50] como al arreglo geométrico durante la quimisorción de la base [47,49].

La naturaleza de los sitios ácidos puede también contribuir a dificultar la adsorción de la piridina. Mientras que para la formación del ion piridinio sobre los sitios Brønsted no se requiere una configuración especial, en los sitios Lewis la piridina debe ubicarse perpendicularmente (piridina coordinada) para interactuar con su par de electrones, implicando grandes restricciones difusionales [49]. Además de los fenómenos difusivos, existen trabajos que indican la presencia de un mecanismo de desorción de la piridina en las zeolitas, mediante el cual se produce la transformación del ion piridinio en piridina coordinada, a temperaturas por encima de los 400 °C [48,49].

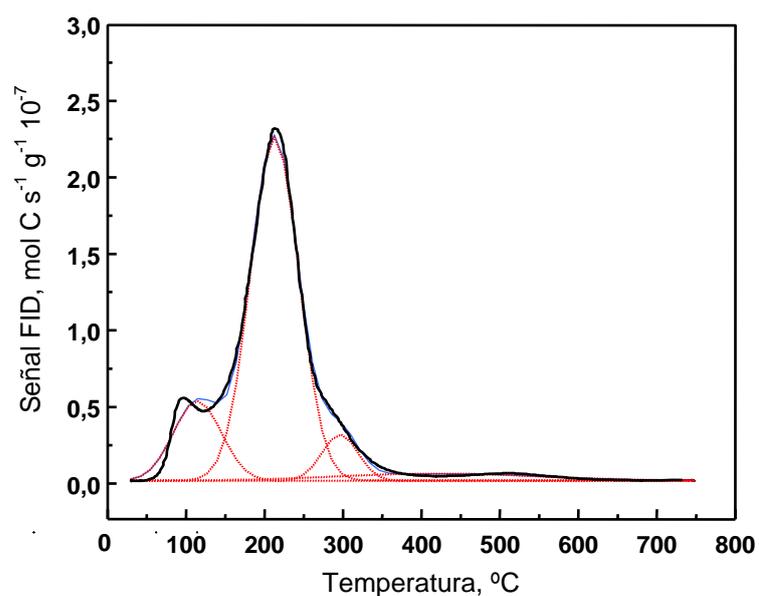
Por lo tanto, de acuerdo a lo observado en el punto anterior, se puede inferir si la interacción de la olefina con la superficie del catalizador se dará con mayor o menor fuerza. No obstante, para tener información acerca de lo que puede ocurrir durante la reacción, es conveniente complementar estos resultados con estudios de adsorción de la molécula reaccionante, por ejemplo utilizando como molécula sonda a la propia olefina. Por este motivo se efectuaron experiencias de TPD de buteno para sacar conclusiones acerca de la interacción entre la olefina y la superficie de los diferentes catalizadores. Se analiza la capacidad de adsorción de buteno y la fuerza con la que el mismo queda adsorbido en la superficie.

Como se muestra en las **Figuras 3.13 y 3.14**, los perfiles de TPD de buteno obtenidos para los catalizadores Y-LCH e Y-LCL son similares.

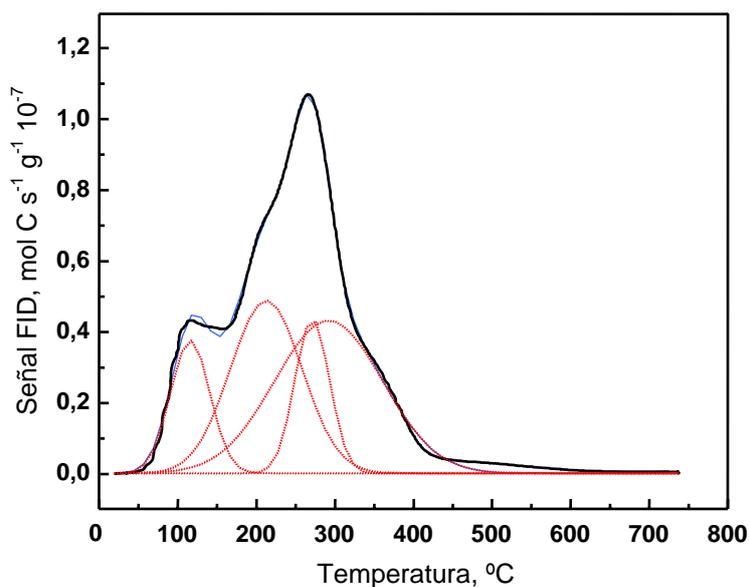


**Figura 3.13:** Perfil de But-TPD; catalizador Y-LCH.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Se tiene un primer pico de menor intensidad, resuelto a baja temperatura, apenas por encima de los 100  $^{\circ}\text{C}$ . Esto da indicios de la presencia de algunos sitios donde la olefina se encuentra débilmente adsorbida. Por otro lado se tiene un pico principal correspondiente a una adsorción de buteno con fuerza moderada, encontrándose este máximo para los catalizadores Y-LCH y Y-LCL entre los 200 y 210  $^{\circ}\text{C}$ . Finalmente para estos materiales se puede ver algo de buteno adsorbido con mayor fuerza, que termina de desorber a 350  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.14:** Perfil de But-TPD; catalizador Y-LCL.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.



**Figura 3.15:** Perfil de But-TPD; catalizador **Y-H**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Para el catalizador **Y-H** en cambio, en la **Figura 3.15** puede verse que se produce un corrimiento del perfil de TPD a mayores temperaturas, apareciendo en este caso un pico principal a aproximadamente 300 °C. Además se observa que temperaturas mayores a los 450 °C son necesarias para la completa remoción de la olefina. Esto se correlaciona directamente con la presencia de sitios de mayor acidez en este catalizador, donde la interacción con el buteno se da con mayor fuerza, lo que concuerda con lo visto en los TPD de piridina.

Las curvas en líneas de puntos mostradas en las figuras anteriores corresponden a la deconvolución con funciones tipo gaussianas de los perfiles de TPD, obteniéndose una estimación de la cantidad de olefina adsorbida en cada uno de los tipos de sitios ácidos. En la **Tabla 3.5** se resumen la capacidad de adsorción de buteno y el porcentaje correspondiente a cada tipo de sitio para los tres catalizadores estudiados en esta sección. La capacidad de adsorción de buteno es similar para los catalizadores Y-LCH e Y-LCL, mientras que la densidad de sitios disponibles en la muestra Y-H es algo menor. Pero la información más valiosa que resulta de estas experiencias está relacionada con la fuerza de la adsorción del buteno sobre el catalizador. Se observa que el catalizador Y-H que es el menos estable, es el que presenta una adsorción más fuerte de la olefina, lo que lleva a que durante la reacción los sitios muy ácidos quedan

ocupados irreversiblemente por buteno y no disponibles para la transferencia de hidrógeno necesaria para la alquilación.

**Tabla 3.5:** Capacidad de adsorción de 1-buteno en catalizadores de zeolita Na-Y.

Catalizador	Débil	Moderado	Fuerte	D <sub>1-buteno</sub> (mmoles m <sup>-2</sup> )
<b>Y-LCH</b>	24,6 <sup>(130 °C)</sup>	64,7 <sup>(202 °C)</sup>	10,7 <sup>(268 °C)</sup>	3,89 10 <sup>-3</sup>
<b>Y-LCL</b>	17,3 <sup>(114 °C)</sup>	75 <sup>(212 °C)</sup>	7,7 <sup>(296 °C)</sup>	4,95 10 <sup>-3</sup>
<b>Y-H</b>	13,2 <sup>(115 °C)</sup>	31,4 <sup>(212 °C)</sup>	55,4 <sup>(271 °C – 292 °C)</sup>	3,04 10 <sup>-3</sup>

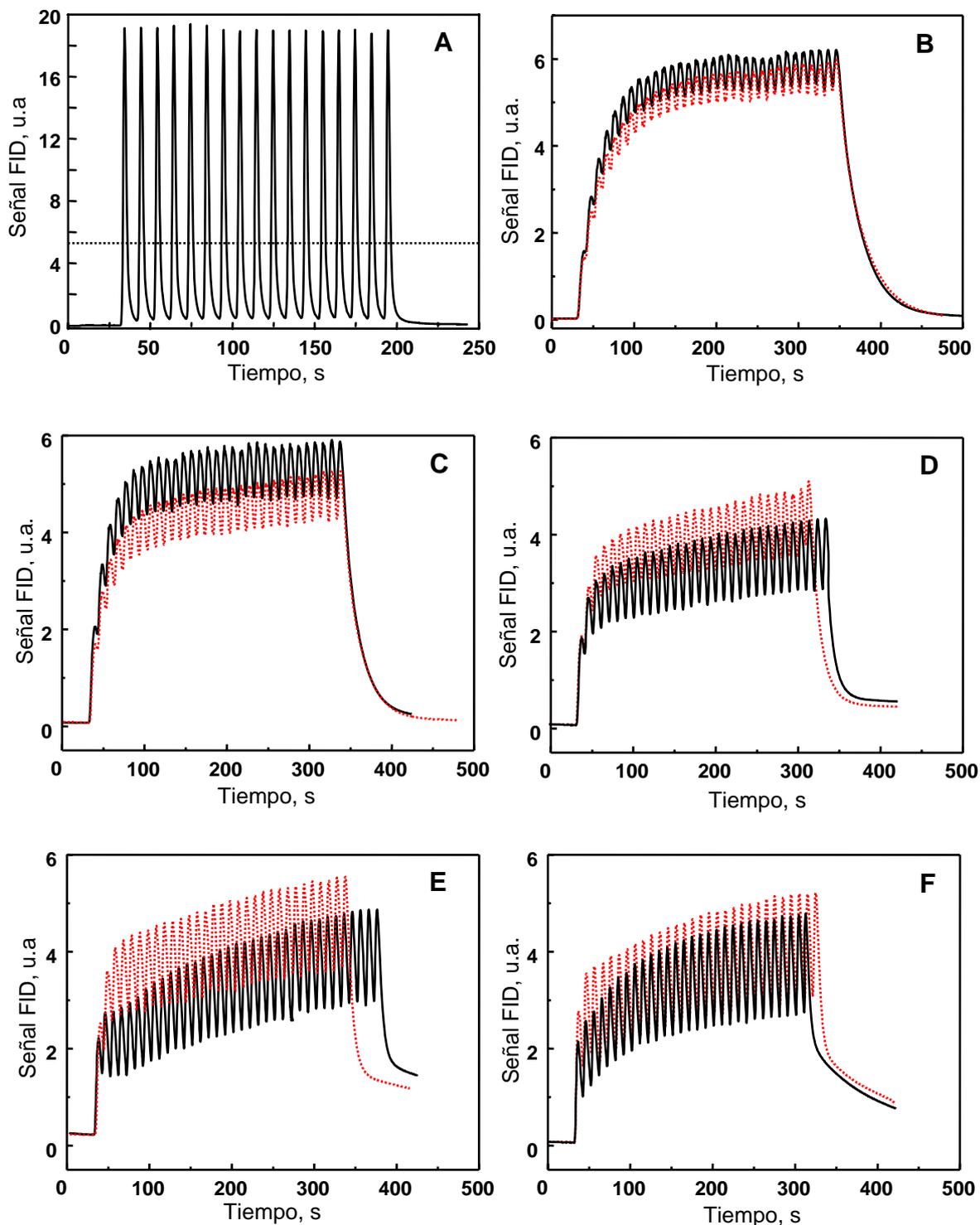
(Valores de temperaturas correspondientes a la T<sub>máx</sub> para cada tipo de sitio ácido.)

Por otro lado, puede verse un leve corrimiento de los máximos de los distintos tipos de sitios hacia mayores temperaturas en el catalizador Y-LCL comparado con el Y-LCH. Los catalizadores más estables muestran preferentemente una adsorción con fuerza moderada de la olefina.

### 3.2.2.8 Pulsos de 1-buteno.

La interacción entre la olefina y los sitios ácidos del catalizador **Y-LCH** se estudió también con experiencias de pulsos de 1-buteno a distintas temperaturas, obteniéndose las respuestas mostradas en las **Figuras 3.16 B - F**. Las líneas llenas corresponden a la secuencia de pulsos durante el ascenso de temperatura, mientras que las punteadas son durante el descenso de dicha variable, como se describió en el Capítulo 2 (sección 2.2.13). Comparando con el resultado correspondiente al blanco, mostrado en la **Figura 3.16 A** (pulsos con celda vacía), puede notarse que en la superficie de este catalizador se produce la adsorción y desorción de la olefina. A 60 y 70 °C, la etapa 1 de adsorción irreversible es de corta duración. El estado pseudo-estacionario (etapa 2) se alcanza a baja cantidad de pulsos enviados a la celda, y el valor medio de la señal es muy similar al del blanco (línea de puntos Figura 3.16 A). Esto indica que prácticamente toda la olefina que se inyecta a la celda y es adsorbida por el catalizador, es desorbida a la misma velocidad promedio. Por lo tanto, los sitios que quedan ocupados irreversiblemente a la temperatura de la experiencia, corresponden a lo que se adsorbió en la etapa 1. A partir de los 80 °C, el fenómeno de adsorción irreversible se hace más marcado, necesiándose mayor cantidad de pulsos para alcanzar

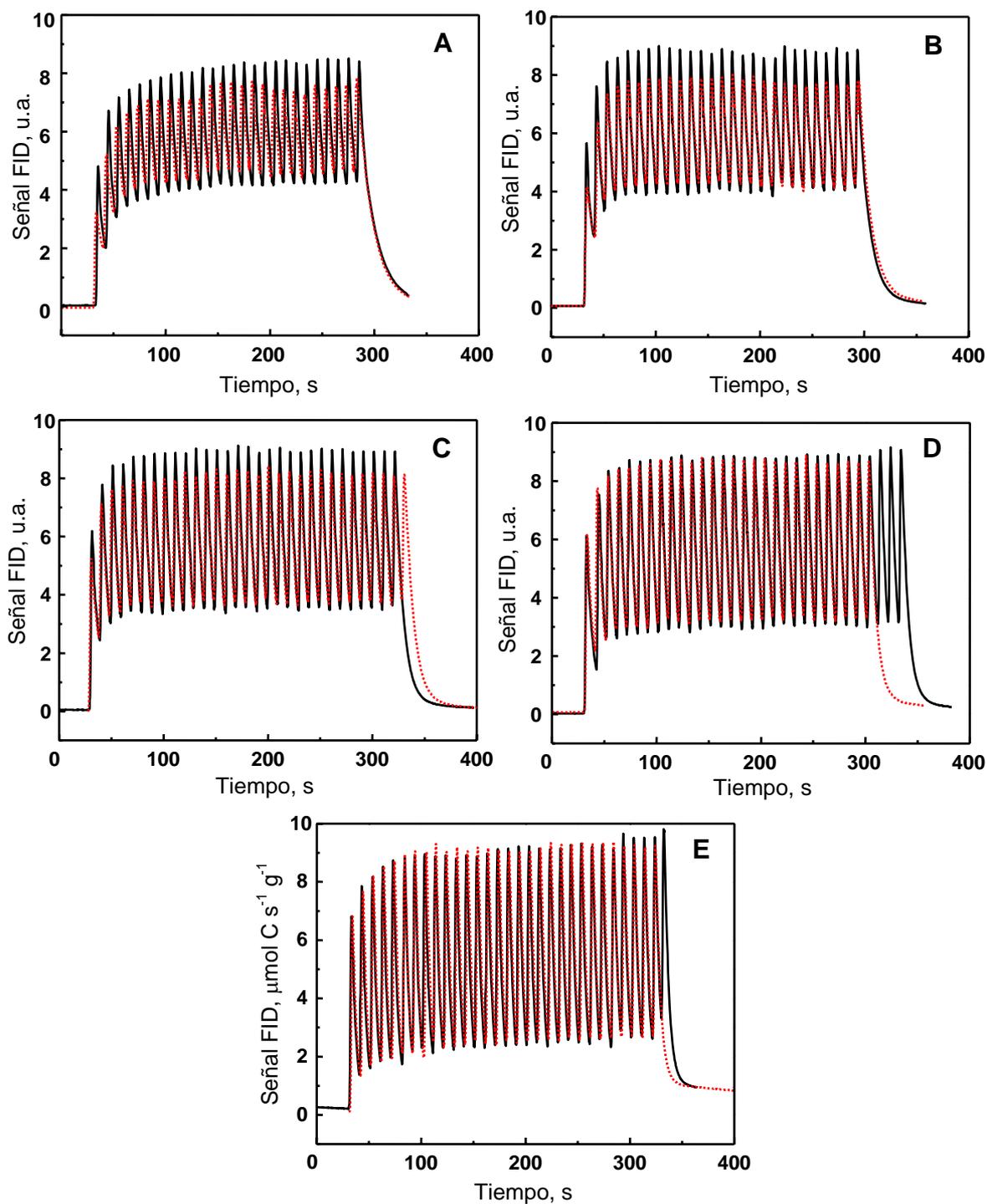
el estado pseudo-estacionario. En las respuestas a 80, 90 y 100 °C, el valor medio de la señal una vez estabilizado el equilibrio de adsorción/desorción está por debajo de lo visto para el blanco, lo que indica que una cierta cantidad de buteno queda adsorbido de manera irreversible sobre los sitios ácidos del catalizador.



**Figura 3.16:** Pulsos 1-buteno. (A) Ensayo en blanco (celda vacía). (B) Ensayo con catalizador Y-LCH a 60 °C, (C) 70 °C, (D) 80 °C, (E) 90 °C (F), 100 °C.  
 — Ascenso de T, ..... descenso de T.

Por otro lado, comparando las respuestas obtenidas a estas temperaturas durante el ascenso (líneas llenas) con las que corresponden a las mismas temperaturas pero durante el descenso (línea de puntos), se observa que el valor medio de la señal para estas últimas es levemente mayor, lo que también se asocia a la presencia de olefina en los sitios ácidos que quedó sin desorber en las distintas series de pulsos realizadas. Estas diferencias se hacen menos apreciables a medida que se va bajando la temperatura, por lo que puede decirse que el catalizador Y-LCH prácticamente recupera su capacidad de adsorción de buteno. La pequeña diferencia en la amplitud de los pulsos y el valor medio de la señal, entre los pulsos realizados al aumentar la temperatura, y los realizados al bajar la temperatura, indica que no se produce una retención irreversible de olefina que conduzca a una pérdida de sitios disponibles para la adsorción. Esta información puede usarse para predecir el comportamiento en reacción, respecto de la estabilidad del catalizador.

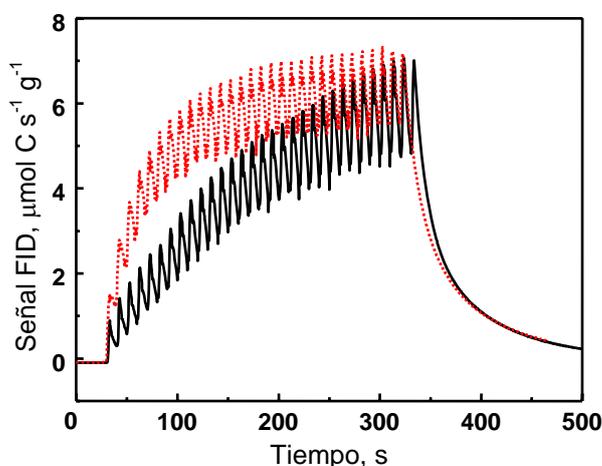
Las **Figuras 3.17 A - E** muestran los resultados para el catalizador **Y-LCL**. Se observa que la modulación de la señal respecto del blanco es mucho menor que lo visto para el catalizador Y-LCH. Esto indica que existe una menor interacción de la olefina con la superficie de este catalizador. En esta muestra, la etapa 1 de adsorción irreversible es apenas apreciable, y el estado pseudoestacionario se alcanza rápidamente con un valor medio de la señal comparable al del blanco. Por otro lado, no se observan diferencias entre las respuestas obtenidas durante el ascenso y el descenso de temperatura, por lo que puede concluirse que no existe buteno que quede irreversiblemente adsorbido en los sitios ácidos de este material.



**Figura 3.17:** Pulsos 1-buteno; ensayo con catalizador Y-LCL.  
 (A) 60 °C, (B) 70 °C, (C) 80 °C, (D) 90 °C, (E) 100 °C.  
 — Ascenso de T, ..... descenso de T.

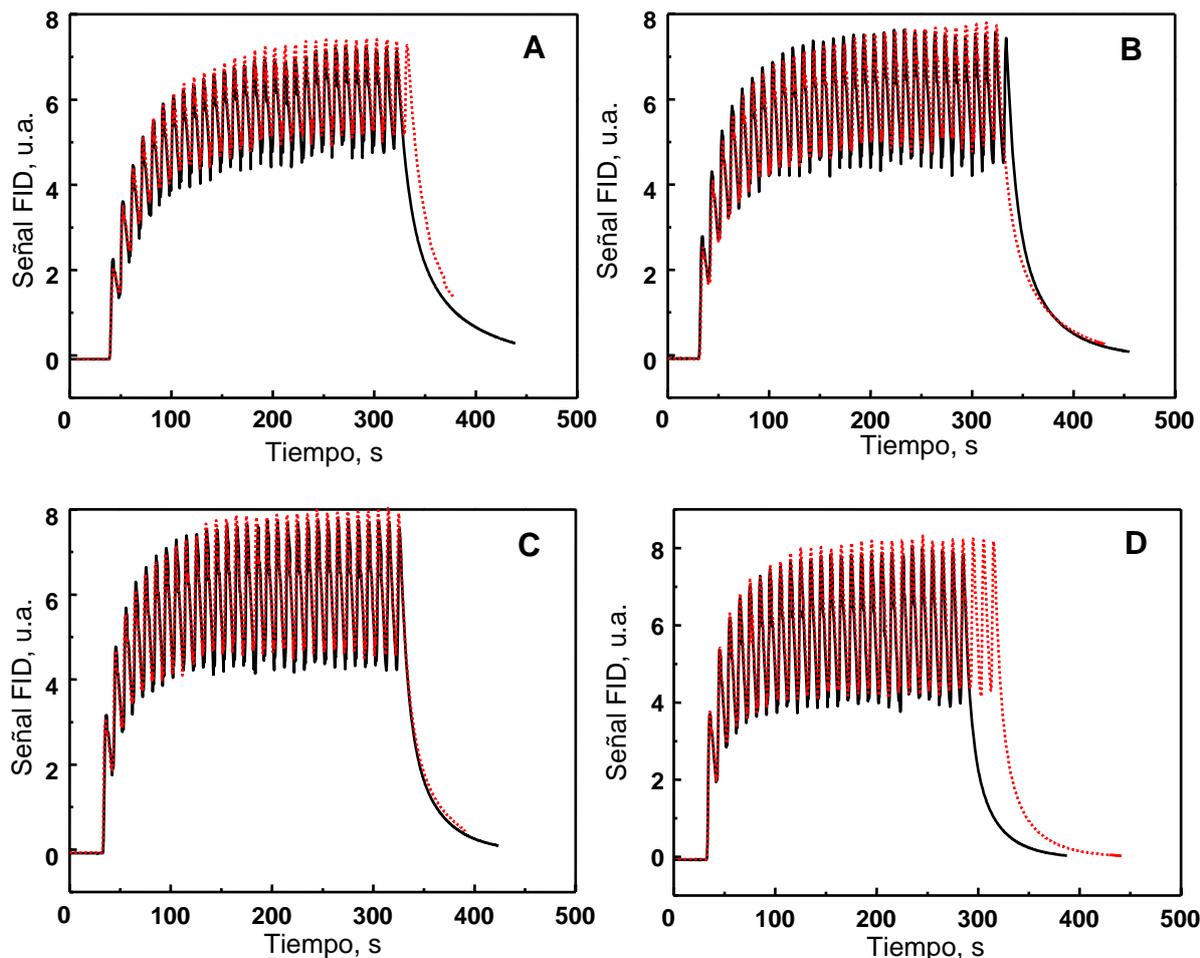
Finalmente, se presentan los resultados para el catalizador Y-H. Se observa que durante la primera serie de pulsos enviados a la celda a 60 °C (**Figura 3.18**) se tiene una gran interacción entre el buteno y los sitios ácidos. Puede verse una clara adsorción

irreversible de la olefina, estando prácticamente todos los pulsos comprendidos dentro de la etapa 1.



**Figura 3.18:** Pulsos 1-buteno; ensayo con catalizador **Y-H** a 60 °C.  
— Ascenso de T, ..... descenso de T.

A aumentar la temperatura, en las **Figuras 3.19 A - D** puede notarse que la interacción olefina-catalizador no es tan fuerte como lo ocurrido a 60 °C, siendo la etapa 1 más corta y alcanzándose el estado estacionario de la etapa 2 con menor cantidad de pulsos enviados. Teniendo en cuenta el resultado mostrado en la Figura 3.18, se puede inferir que una fracción importante de los sitios ácidos más fuertes de este catalizador quedó irreversiblemente ocupada durante la experiencia a 60 °C, y por lo tanto, en las secuencias de pulsos posteriores intervienen los sitios ácidos más débiles. Esto también está de acuerdo con la diferencia de respuesta obtenida a 60 °C durante el ascenso (línea llena) con lo que ocurre al final del experimento (línea de puntos). Puede visualizarse una gran diferencia entre las señales, lo que indica que una gran cantidad de sitios ácidos quedaron ocupados por la olefina. Para las otras temperaturas en cambio no se aprecian diferencias entre las señales obtenidas al aumentar y al bajar la temperatura.



**Figura 3.19:** Pulsos 1-buteno, ensayo con catalizador Y-H.

(A) 70°C, (B) 80 °C; (C) 90 °C, (D) 100 °C.

— Ascenso de T, ..... descenso de T.

Puede concluirse que la respuesta obtenida depende de la fuerza ácida de los sitios, y se correlaciona perfectamente con lo observado por TPD de 1-buteno. Una interacción muy fuerte de la olefina con los sitios ácidos lleva a que los mismos queden irreversiblemente ocupados y no estén disponibles para la reacción de alquilación, interactuando los más débiles, que como se dijo anteriormente favorecen las reacciones de oligomerización. Esto es lo que sucede en el material Y-H, que fue el que mostró la menor estabilidad en reacción.

En el otro extremo, el catalizador Y-LCH más estable es el que mostró una interacción intermedia. Este nivel de acidez moderado es necesario para favorecer la reacción de transferencia de hidrógeno frente a la de oligomerización, y además para ayudar al craqueo de compuestos precursores de coque para prolongar la estabilidad del catalizador.

### **3.2.3 Conclusiones: catalizadores basados en zeolita Y.**

El método de preparación por intercambio iónico de catalizadores a partir de la zeolita Na-Y permite obtener sitios ácidos activos para la reacción de alquilación de isobutano con olefinas.

Se observa que cuando a la zeolita se la intercambia totalmente con protones, la acidez alcanzada resulta ser demasiado elevada, provocando una interacción muy fuerte de la olefina con la superficie del catalizador que lleva a una muy baja estabilidad.

Por otro lado, un intercambio total con iones lantano regula la acidez, pero la fuerza de los sitios resulta ser demasiado débil. Esto hace que en este catalizador si bien no existe adsorción irreversible, el tipo de sitios ácidos presentes cataliza la reacción de alquilación como así también las reacciones de oligomerización, y no se dispone de suficiente cantidad de sitios fuertes como para producir el craqueo de los compuestos de cadena larga que son los precursores de la formación de coque.

Finalmente, los mejores resultados se obtuvieron para la zeolita parcialmente intercambiada con  $\text{La}^{+3}$ , Y-LCH. En este material se logra una regulación adecuada de la acidez para favorecer la velocidad de transferencia de hidrógeno y extender la estabilidad. En este catalizador se produjo el uso más eficiente de la superficie, formándose coque que llena un gran porcentaje del volumen de microporos, lo que está asociado a un uso muy eficiente de la estructura porosa del catalizador.

### **3.3 Estudio de catalizadores basados en Zeolita X.**

#### **3.3.1 Introducción.**

Las zeolitas X poseen la estructura Faujasita descrita en la sección 3.2.1, con una relación Si/Al menor que la zeolita Y. También se caracterizan por una red de poros tridimensional, que permite la difusión más eficiente de los productos y tener mejor estabilidad en comparación con zeolitas de poros bi o unidimensionales [51].

Algunos autores sugieren que la transferencia de hidruro es favorecida en aquellas zeolitas con baja relación Si/Al [52,53]. Sin embargo, Yoo y Smirniotis encontraron que la actividad de zeolitas betas con diferentes relaciones Si/Al de 6 a 15 no sufría cambios. Solo para una relación Si/Al de 30 observaron una reducción en la actividad [54].

Los primeros estudios de la reacción de alquilación catalizada por zeolitas fueron hechos con las de tipo X [55,56]. Weitkamp comparó las zeolitas Y y X intercambiadas con cerio (Ce), encontrando una mayor estabilidad en las Ce-X debido a una mayor concentración de sitios ácidos [22]. El uso de metales di y trivalentes para el intercambio iónico, con o sin un intercambio adicional con amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), ha sido investigado [57-59]. Las zeolitas X intercambiadas con lantano resultan de particular interés, ya que en las mismas puede lograrse una elevada concentración de sitios ácidos Brönsted fuertes [60-63], los cuales se generan por el mismo mecanismo que se mencionó para las zeolitas Y. Sievers et al. realizaron comparaciones entre zeolitas Y y X intercambiadas con lantano [64]. Observaron un menor grado de intercambio en la zeolita LaY, y una mayor estabilidad en reacción para la LaX. La distribución de productos obtenida indicó que la zeolita LaX poseía mayor actividad para la transferencia de hidruro y auto-alquilación, como así también una mayor concentración de sitios ácidos Brönsted fuertes. Los autores atribuyeron estas diferencias a una mayor concentración residual de iones sodio en la zeolita LaY, lo que lleva a una disminución de la cantidad y la fuerza de los sitios Brönsted fuertes en dicho material. El reemplazo de los iones  $\text{Na}^+$  por  $\text{La}^{+3}$  se ve menos favorecido en la zeolita Y debido a una menor concentración de sitios con dos o tres átomos de aluminios vecinos, que son los adecuados para alojar cationes multivalentes.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-X con una relación Si/Al de 1,2, mediante intercambios iónicos con lantano y/o  $\text{NH}_4^+$ .

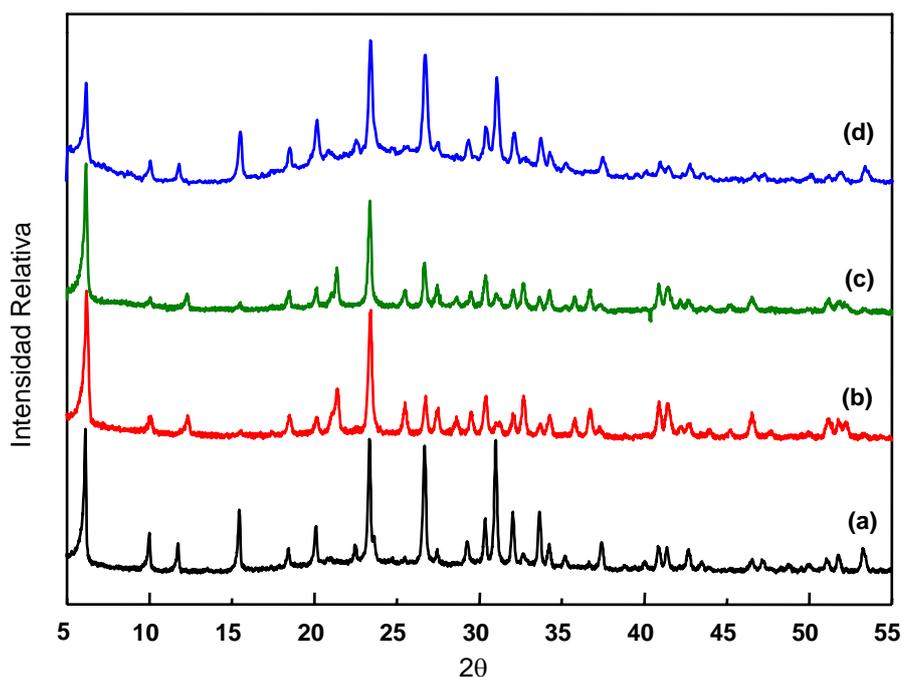
### 3.3.2 Resultados.

#### 3.3.2.1 DRX.

La **Figura 3.20** presenta los espectros de DRX para los catalizadores preparados. El **espectro (a)** muestra las señales de difracción para la zeolita **Na-X** que, al tratarse de una Faujasita, son las mismas que se observaron para la zeolita Na-Y.

Para los catalizadores **X-LCH** y **X-LCL**, **espectros (b) y (c)** respectivamente, se observan algunas modificaciones en las intensidades de las señales debido a la incorporación de lantano en la estructura. Esto se debe a que durante las calcinaciones los iones  $\text{La}^{+3}$  migran desde las supercavidades (*supercages*) (la posición inicial luego del intercambio iónico) hasta las unidades sodalita [65], tal como ocurrió en la preparación de los catalizadores de zeolitas Y. Además, luego de la primera calcinación se producen cambios locales de la estructura durante la rehidratación de la zeolita al entrar en contacto con el ambiente. Guzman et al. atribuyeron estas variaciones a la desaluminización inducida por la presencia simultánea de agua y de grupos hidroxilos ácidos [63]. En ese mismo trabajo los autores reportaron cambios en el tamaño de celda unitario (UCS), medido por DRX según norma ASTM D-3942-85, asociados al grado de intercambio y a la desaluminización. Notaron que el intercambio iónico aumentaba el tamaño de celda, pero la desaluminización producida en la calcinación hacía que disminuya, por lo que la variación final del tamaño de celda no fue significativa. Por ejemplo midieron un tamaño de celda unitaria de 24,98 Å para la zeolita Na-X y 25,01 Å luego del intercambio con lantano con dos calcinaciones.

De acuerdo a los espectros de DRX de la Figura 3.20, los catalizadores que contienen lantano muestran señales a los mismos ángulos que la zeolita Na-X de partida, por lo que puede decirse que las estructuras cristalinas de estos sólidos no se modifican en forma significativa. Los trabajos reportados que estudiaron zeolitas X modificadas con lantano, no muestran estudios de DRX que indiquen lo contrario.



**Figura 3.20:** Espectros DRX Zeolitas a) Na-X, b) X-LCH, c) X-LCL, d) X-H.

Por otro lado, para la zeolita **X-H (d)**, si bien las intensidades relativas de los picos principales no sufren mayores cambios, puede notarse una importante variación del pico a  $6,18^\circ$ , como así también la presencia de un halo en el espectro de difracción. Esto indica que en este material se han producido alteraciones en la estructura cristalina. Kühl et al [66] estudiaron la cristalinidad de las zeolitas X-H mediante mediciones de capacidad de adsorción de ciclohexano. Encontraron que la zeolita era estable térmicamente durante las calcinaciones de la forma  $X-NH_4^+$  solo si no se generaban más de 32 protones por unidad de celda durante la preparación, lo que corresponde a una relación Na/Al de al menos 0,6. En nuestro caso, el elevado grado de intercambio alcanzado durante la preparación del catalizador X-H, lleva a una muy baja cantidad de sodio residual, haciendo que la estructura de la zeolita colapse durante la calcinación.

Los valores de cristalinidad para estos catalizadores, estimados tomando la intensidad del pico a  $6,18^\circ$  como referencia y asignando 100 % a la zeolita Na-X, son un 99%, 99% y 76% para X-LCH, X-LCL y X-H respectivamente. Esto indica que durante el procedimiento de preparación del catalizador X-H se produjeron modificaciones profundas en su estructura.

### 3.3.2.2 Propiedades texturales materiales frescos.

La zeolita Na-X de partida posee una  $S_{\text{BET}}$  de  $474 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un volumen de poros de  $0,221 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Cuando se la somete al procedimiento de preparación por intercambio iónico se producen alteraciones en estos parámetros, tal como se indica en la **Tabla 3.6**.

En concordancia con lo visto por DRX, el catalizador X-H es el que sufrió más daños en su estructura durante la preparación, pudiéndose inferir esto por la importante disminución del volumen de microporos y superficie específica en este material.

**Tabla 3.6:** Propiedades texturales catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-X.

Muestra	Volumen microporo ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
X-LCH	0,166	381
X-LCL	0,158	358
X-H	0,101	315
Na-X	0,221	474

Los volúmenes de microporos y superficie específica para los catalizadores X-LCH y X-LCL son similares a los obtenidos por otros autores que estudiaron estos materiales [60,62,67]. Por otro lado, estos valores son menores a los observados para los catalizadores de zeolita Y, ya que esta última posee una superficie específica y volumen de poros inicialmente mayores.

### 3.3.2.3 Resultados de Actividad.

En la **Figura 3.21** se observa la distribución de productos obtenida para el catalizador **X-LCH**. Se tienen perfiles similares a los visto para la zeolita Y-LCH. Un crecimiento rápido de los TMP, alcanzando un máximo en la selectividad cercano al 55 %, a los 27 min de reacción. A partir de ese momento la cantidad de TMP en la corriente de productos decrece notablemente, a expensas del aumento en la concentración de DMH=.

La estabilidad para este catalizador se acerca a los 35 min para las condiciones en las que se llevaron a cabo las experiencias, siendo levemente mejor a lo alcanzado para el catalizador Y-LCH.

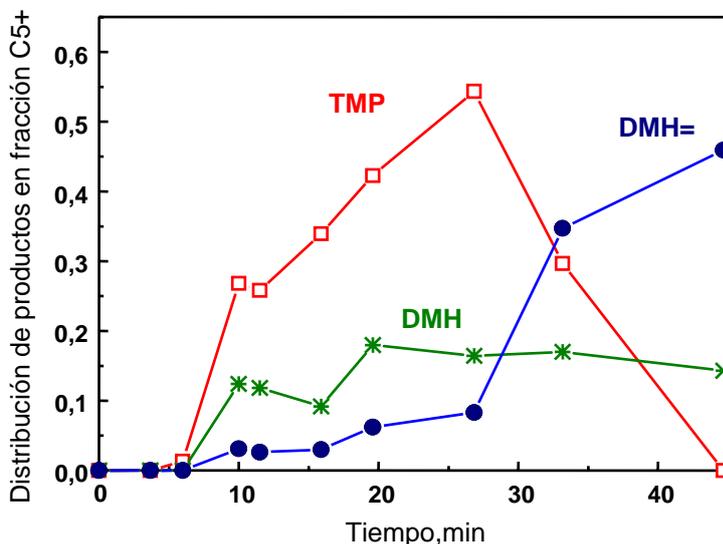


Figura 3.21: Distribución de productos; catalizador X-LCH.

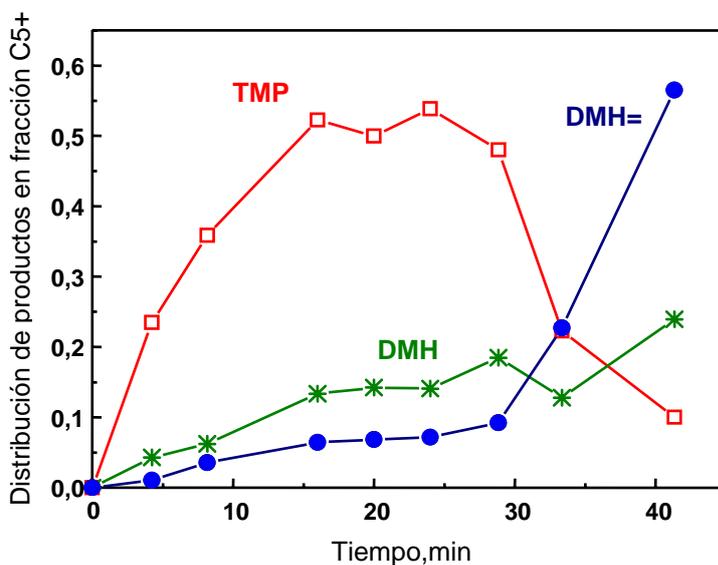


Figura 3.22: Distribución de productos; catalizador X-LCL.

Para el catalizador X-LCL se tiene un comportamiento muy similar (Figura 3.22). Los TMP alcanzan un máximo del 55 % a los 25 min de TOS y los DMH= se mantienen en baja cantidad hasta los 30 min, momento en que su concentración crece exponencialmente. La estabilidad es muy similar a la del catalizador X-LCH.

Puede notarse que con los catalizadores preparados con la zeolita X, X-LCH y X-LCL, se logra mejorar la estabilidad con respecto a los de zeolita Y. Además, se obtiene una selectividad hacia TMP mayor que con el catalizador Y-LCH. Esto concuerda con los trabajos de Weitkamp et al. [61,68] y Lercher et al. [60] que compara a las zeolitas X e Y intercambiadas con lantano en iguales condiciones de operación. En un trabajo posterior, Lercher et al. [64] concluyeron que dicho comportamiento se debe a que en la zeolita Y queda una mayor concentración residual de iones sodios, lo que produce una menor concentración de sitios Brönsted y además una menor fuerza ácida de los mismos.

Cuando a la zeolita X se la intercambió a la forma protónica **X-H**, este catalizador no mostró actividad para la reacción de alquilación de isobutano. El análisis de la corriente a la salida del reactor mostró solo la presencia de los componentes de la alimentación y de isomerización del 1-buteno. De acuerdo a los resultados texturales y de DRX mostrados anteriormente, la inactividad de este material se debe a los daños sufridos en su estructura durante la preparación.

#### **3.3.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).**

El perfil de TPO obtenido para el catalizador **X-LCH** se muestra en la **Figura 3.23**. Se puede ver una primera zona correspondiente al quemado del coque alifático propio de la reacción, con un máximo a los 200 °C. Por encima de los 300 °C se aprecia una meseta que es el coque de características aromáticas generado durante la misma experiencia de TPO, tal como se explicó en la sección 3.2.2.4.

La forma del perfil es muy similar a lo visto para la muestra Y-LCH, si bien en el caso de la zeolita X-LCH las modificaciones de estructura del coque durante la experiencia de TPO son más notables.

El contenido de coque detectado en este caso (11 %C) es menor al 18,8 % del Y-LCH. Sin embargo, este catalizador posee una menor superficie específica y volumen de poros que su homólogo de zeolita Y. Un 11 %C en este material equivale a un rango de llenado del volumen total de microporos que va desde 55 al 83 %, por lo que se tiene una efectividad en el uso de la superficie interna similar al Y-LCH. Esto a su vez concuerda con los valores cercanos de estabilidad mostrados por estos dos catalizadores.

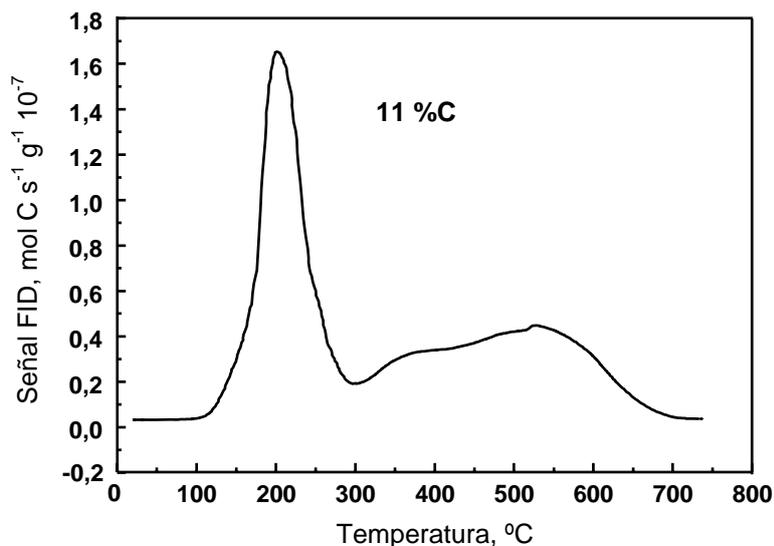


Figura 3.23. Perfil de TPO; catalizador X-LCH coqueado.

El catalizador X-LCL coqueado muestra un perfil de TPO similar (ver **Figura 3.24**), siendo la zona de coque de mayor temperatura aún más notable, indicando que el fenómeno de reorganización de la estructura carbonosa se da en mayor medida en el tipo de sitios presentes en este catalizador. Para este material se determinó un 12 %C depositado durante la reacción, el cual ocupa un volumen máximo de  $0,15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  que indicaría que prácticamente todo el volumen de poros (aproximadamente 95%) se encuentra ocupado por el depósito carbonoso.

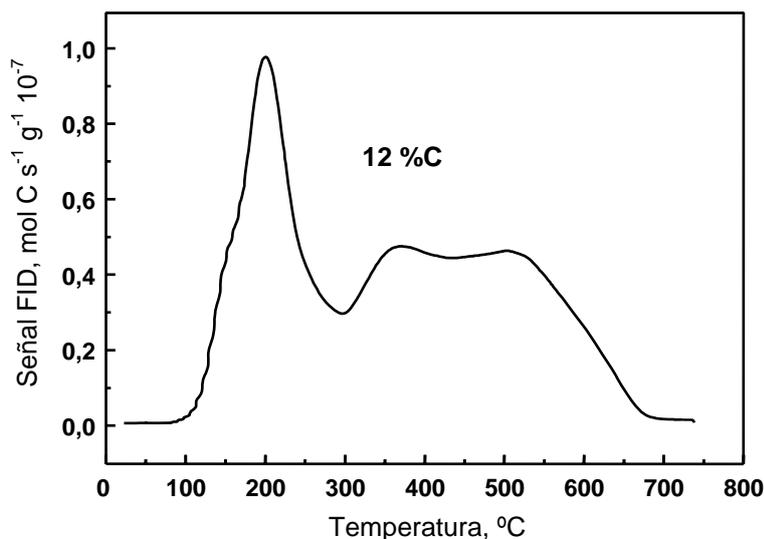


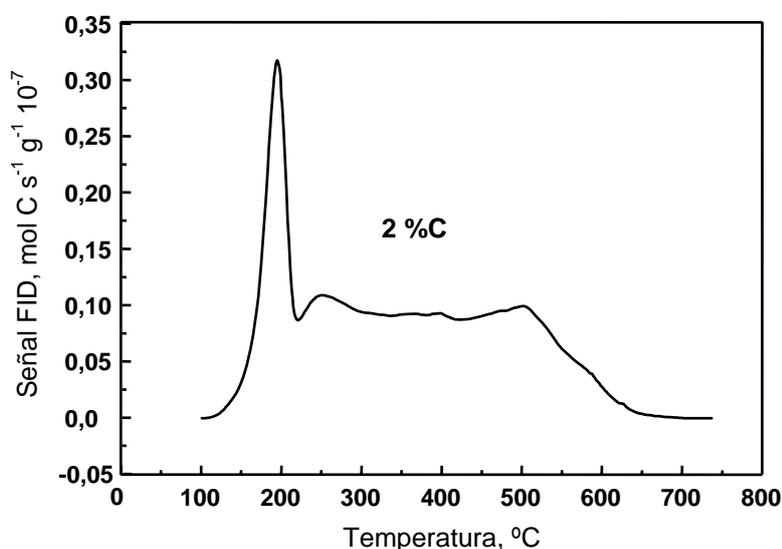
Figura 3.24: Perfil de TPO; catalizador X-LCL coqueado.

De este análisis surge que para el catalizador X-LCL se ha logrado el uso más eficiente de la superficie interna durante la reacción, llevando a una buena estabilidad del mismo y con la mejor producción de TMP.

Una fracción del depósito carbonoso puede estar en la superficie externa del catalizador, pero las modificaciones estructurales del coque se dan en presencia de los sitios ácidos ubicados tanto en la superficie externa como en la interna del material.

El perfil de TPO del catalizador **X-H** se muestra en la **Figura 3.25**. Si bien la forma del perfil de TPO es similar, la cantidad de coque formada durante la experiencia de reacción es muy inferior a la de los catalizadores anteriores. Los depósitos carbonosos detectados en este material corresponden a hidrocarburos que quedan irreversiblemente depositados sobre los sitios ácidos, ya que no se detectan a la salida del reactor, y provocan la desactivación temprana del catalizador.

Puede ocurrir que los daños sufridos por la estructura del material hagan que la difusión de productos hacia afuera de los poros se vea perjudicada, quedando atrapados y polimerizando en los sitios ácidos del catalizador.



**Figura 3.25:** Perfil de TPO; catalizador **X-H** coqueado.

En la **Tabla 3.7** se detallan los resultados cuantitativos de TPO comentados en este punto, incluyendo los valores de estabilidad para esta serie de catalizadores.

**Tabla 3.7:** %C para los catalizadores obtenidos a partir de la zeolita Na-X.

Catalizador	Estabilidad (min)	%C	% volumen ocupado
X-LCH	33	11	83
X-LCL	33	12	95
X-H	Inactivo	2	24

### 3.3.2.5 Propiedades texturales materiales desactivados.

Los catalizadores desactivados se pretrataron de igual forma que para la serie Y, efectuando un desgasado en vacío a 250 °C durante 3 h. Los resultados se muestran en la **Tabla 3.8**.

**Tabla 3.8:** Propiedades texturales catalizadores preparados a partir de la zeolita Na-X desactivados.

Catalizador	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
X-LCH	0,116 <sup>(0,166)</sup>	287 <sup>(381)</sup>
X-LCL	0,091 <sup>(0,158)</sup>	211 <sup>(358)</sup>

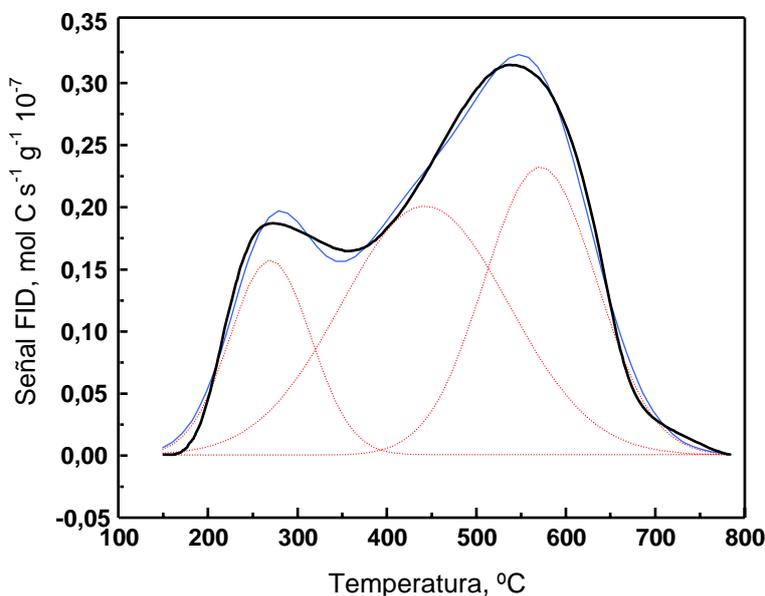
(Valores catalizadores frescos)

Los valores de volumen de poros y superficie específica sufren una disminución apreciable respecto del material fresco, más importante en el caso del X-LCL, indicando que queda coque que no logra eliminarse en el pretratamiento.

### 3.3.2.6 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (Py-TPD).

El análisis de acidez por medio de Py-TPD para el catalizador **X-LCH** se muestra en la **Figura 3.26**. Para este catalizador se tiene una densidad de sitios total de **0,85 mmoles de Py g<sup>-1</sup>**, que resulta menor a los 1,35 mmoles de Py g<sup>-1</sup> observados para

el Y-LCH. Sin embargo, la densidad superficial de sitios ácidos es  $2,3 \cdot 10^{-3}$  mmoles Py  $m^{-2}$ , prácticamente igual para los dos materiales.

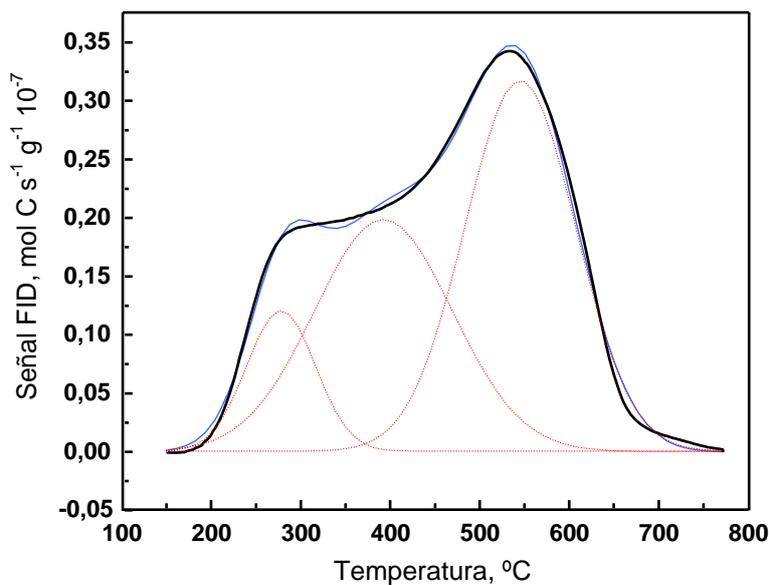


**Figura 3.26:** Perfil de Py-TPD; catalizador **X-LCH**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Los sitios ácidos de la zeolita X-LCH pueden considerarse distribuidos en tres tipos de acuerdo al resultado de la deconvolución del perfil de TPD, siendo más importante la cantidad de centros de fuerza ácida moderada (46,5% -  $T_{max}$  442 °C).

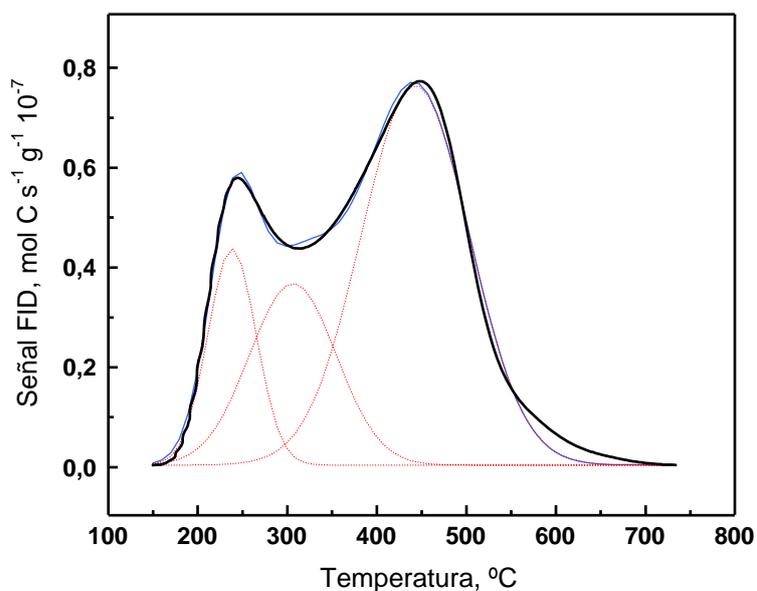
Para el catalizador **X-LCL** se obtiene como resultado un perfil muy similar al anterior, tal como se indica en la **Figura 3.27**. Se tiene una densidad de sitios total de  $0,83$  mmol Py  $g^{-1}$ , equivalente a una densidad superficial para este sólido de  $2,3 \cdot 10^{-3}$  mmoles Py  $m^{-2}$ , igual que para el X-LCH. Estos resultados concuerdan con comportamiento en reacción y características del coque depositado para las muestras X-LCH y X-LCL, que en ambos casos fueron similares.

Para el catalizador X-LCL la cantidad de sitios ácido fuertes es un 49% del total ( $T_{max}$  de 546 °C), lo que es levemente más alto que para la zeolita X-LCH.



**Figura 3.27:** Perfil de Py-TPD; catalizador **X-LCL**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

La zeolita **X-H**, si bien no mostró actividad en reacción, presenta acidez según lo indica el TPD de piridina mostrado en la **Figura 3.28**. Este catalizador no sólo muestra adsorción de la base, sino que además presenta la mayor densidad de sitios **1,6 mmoles Py g<sup>-1</sup> (5 10<sup>-3</sup> mmoles Py m<sup>-2</sup>)**.



**Figura 3.28:** Perfil de Py-TPD; catalizador **X-H**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

En cuanto a la fuerza con que la piridina se adsorbe, se puede apreciar un corrimiento hacia menores valores de temperatura del TPD, en comparación con lo visto para el X-LCH y X-LCL. Nuevamente se puede deconvolucionar en tres tipos de sitios, siendo el 60 % los de mayor fuerza ácida, con una  $T_{\max}$  de 443 °C. Sin embargo, de acuerdo a las temperaturas de desorción máximas, el X-H resulta ser el catalizador con mayor cantidad de sitios totales pero con una fuerza ácida global menor. La inactividad de este catalizador no puede ser explicada mediante estos resultados.

En la **Tabla 3.9** se resumen los resultados de acidez evaluados por TPD de piridina para los materiales sintetizados a partir de la zeolita Na-X.

**Tabla 3.9:** Cuantificación de sitios ácidos por Py-TPD en catalizadores a partir de zeolita Na-X.

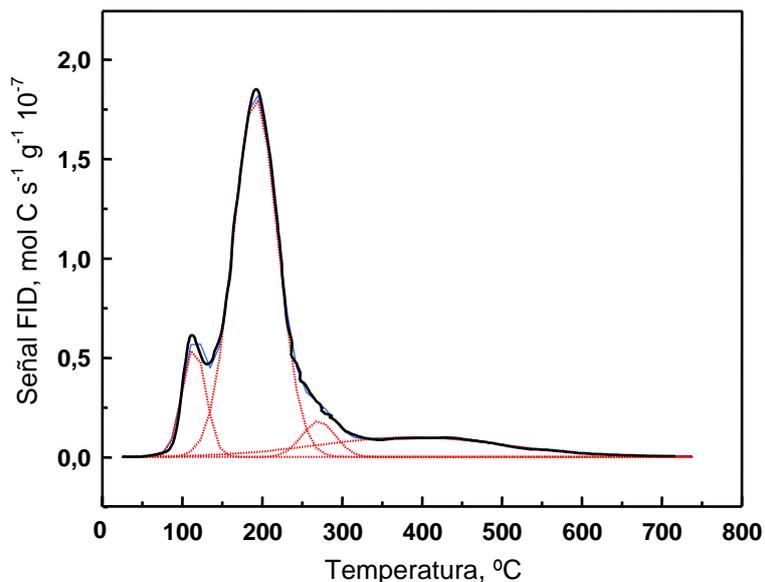
Catalizador	Débil (%)	Moderado (%)	Fuerte (%)	$D_{\text{piridina}}$ (mmoles $\text{m}^{-2}$ )
X-LCH	17,5 <sup>(269 °C)</sup>	46,5 <sup>(442 °C)</sup>	36 <sup>(572 °C)</sup>	$2,3 \cdot 10^{-3}$
X-LCL	11,7 <sup>(277 °C)</sup>	38,7 <sup>(393 °C)</sup>	49,6 <sup>(546 °C)</sup>	$2,3 \cdot 10^{-3}$
X-H	16,6 <sup>(238 °C)</sup>	23,4 <sup>(306 °C)</sup>	60 <sup>(443 °C)</sup>	$5 \cdot 10^{-3}$

(Los valores de temperaturas corresponden a la  $T_{\max}$  para cada tipo de sitio ácido.)

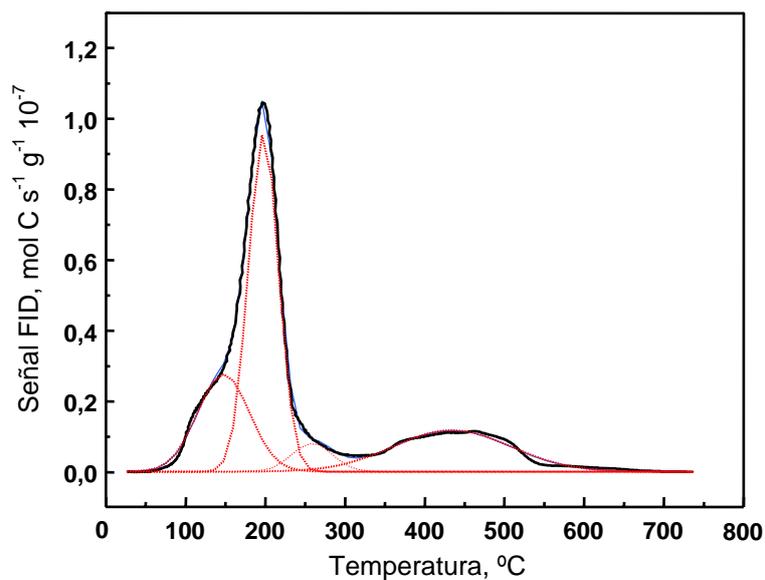
Lercher et al. determinaron la concentración total de sitios ácidos en zeolitas X intercambiadas con lantano (La-X) por TPD de  $\text{NH}_3$ , obteniendo  $0,93 \text{ mmoles g}^{-1}$ , que para la superficie BET del catalizador que estudiaron implica una densidad superficial de  $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mmoles m}^{-2}$  [64]. En otro trabajo [62] obtuvieron aún menores densidades de sitios para ese tipo de catalizadores La-X, siendo  $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mmoles m}^{-2}$ , mientras que cuando además de intercambiar con lantano lo hicieron con  $\text{NH}_4^+$  (La-H-X) cuantificaron  $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ mmoles m}^{-2}$ . En todos los casos las densidades de sitios reportadas son algo menores a lo mostrado en la Tabla 3.9 para los catalizadores X-LCL y X-LCH.

### 3.3.2.7 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno (But-TPD).

Los análisis de adsorción de la olefina en los catalizadores **X-LCH** y **X-LCL** se muestran en las **Figuras 3.29** y **3.30**. Puede verse que en ambos casos se tiene un máximo a los 200 °C, tal como se observó en la serie de materiales preparados a partir de la zeolita Na-Y.



**Figura 3.29:** Perfil de But-TPD; catalizador **X-LCH**.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.



**Figura 3.30:** Perfil de But-TPD; catalizador **X-LCH**.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

El pico a menor temperatura, aproximadamente 100 °C, está bien resuelto en el X-LCH, mientras que en el X-LCL se alcanza a apreciar un hombro. En este último catalizador también se observa una meseta correspondiente a olefina adsorbida con mayor fuerza en sitios ácidos del catalizador.

Por otro lado, la capacidad de adsorción de 1-buteno para estos catalizadores también resulta ser comparables. La zeolita **X-LCH** adsorbió **1,875 mmol g<sup>-1</sup> (4,9 10<sup>-3</sup> mmol m<sup>-2</sup>)** mientras que para la **X-LCL** se obtuvo **1,04 mmol g<sup>-1</sup> (2,9 10<sup>-3</sup> mmol m<sup>-2</sup>)**. Los resultados de actividad mostraron estabilidades similares para estos materiales, lo que correlaciona con la similar distribución de tipos de sitios ácidos en estas muestras.

En la **Tabla 3.10** se resumen los resultados cuantitativos de TPD de 1-buteno para estas dos muestras.

**Tabla 3.10:** Capacidad de adsorción de 1-buteno en catalizadores de zeolita Na-X.

Catalizador	Débil	Moderado	Fuerte	D <sub>1-buteno</sub> (mmol g <sup>-1</sup> )
<b>X-LCH</b>	10,9 <sup>(115 °C)</sup>	68,7 <sup>(192 °C)</sup>	20,4 <sup>(270 – 387 °C)</sup>	1,875
<b>X-LCL</b>	23,8 <sup>(147 °C)</sup>	48 <sup>(198 °C)</sup>	28,2 <sup>(259 – 434 °C)</sup>	1,04

(Valores de temperaturas correspondientes a la T<sub>máx</sub> para cada tipo de sitio ácido.)

Por otro lado, se realizó esta experiencia al catalizador X-H, que si bien mostró la presencia de sitios ácidos por TPD de piridina, no presentó actividad para la reacción en estudio. La explicación de su comportamiento viene dada por el perfil de TPD que se muestra en la **Figura 3.31**, observándose una muy baja capacidad de adsorción de la olefina en este material, que es de **0,17 mmol g<sup>-1</sup> (0,55 10<sup>-3</sup> mmol m<sup>-2</sup>)**. Notar que la escala de la ordenada de la Figura 3.31 es un orden de magnitud menor a la usada en las Figuras 3.29 y 3.30.

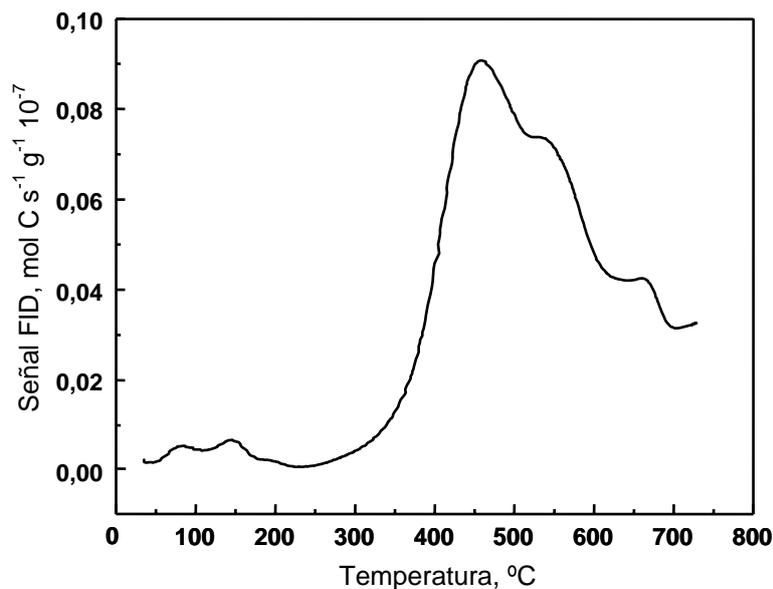


Figura 3.31: Perfil de But-TPD; catalizador X-H.

Notar en el perfil de desorción, que la pequeña cantidad de buteno que desorbe lo hace a muy alta temperatura, lo que indica una gran fuerza de adsorción. Esto explica que durante la reacción no se detecten productos a la salida del reactor, pero que se forme un 2 % de coque en el catalizador luego de descargado del reactor.

En la **Figura 3.32** se presentan a modo comparativo los tres perfiles de TPD, observándose la muy baja capacidad de adsorción del buteno en el catalizador X-H comparado con los otros dos.

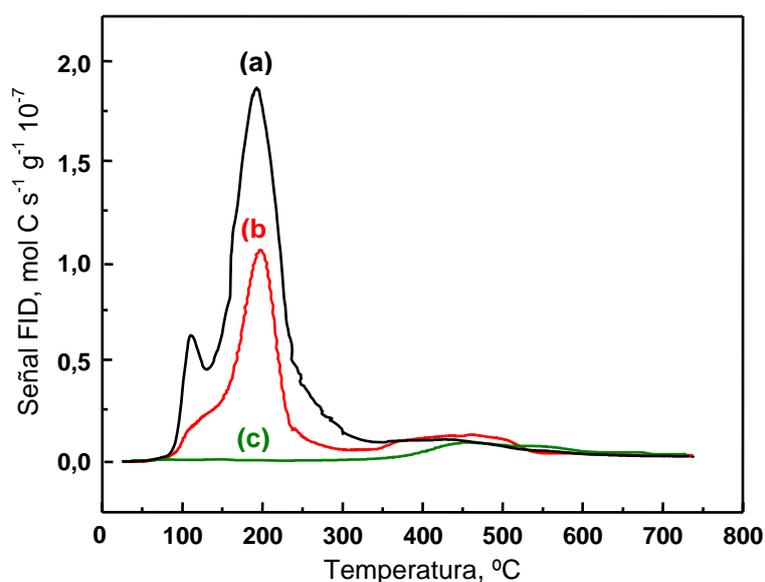
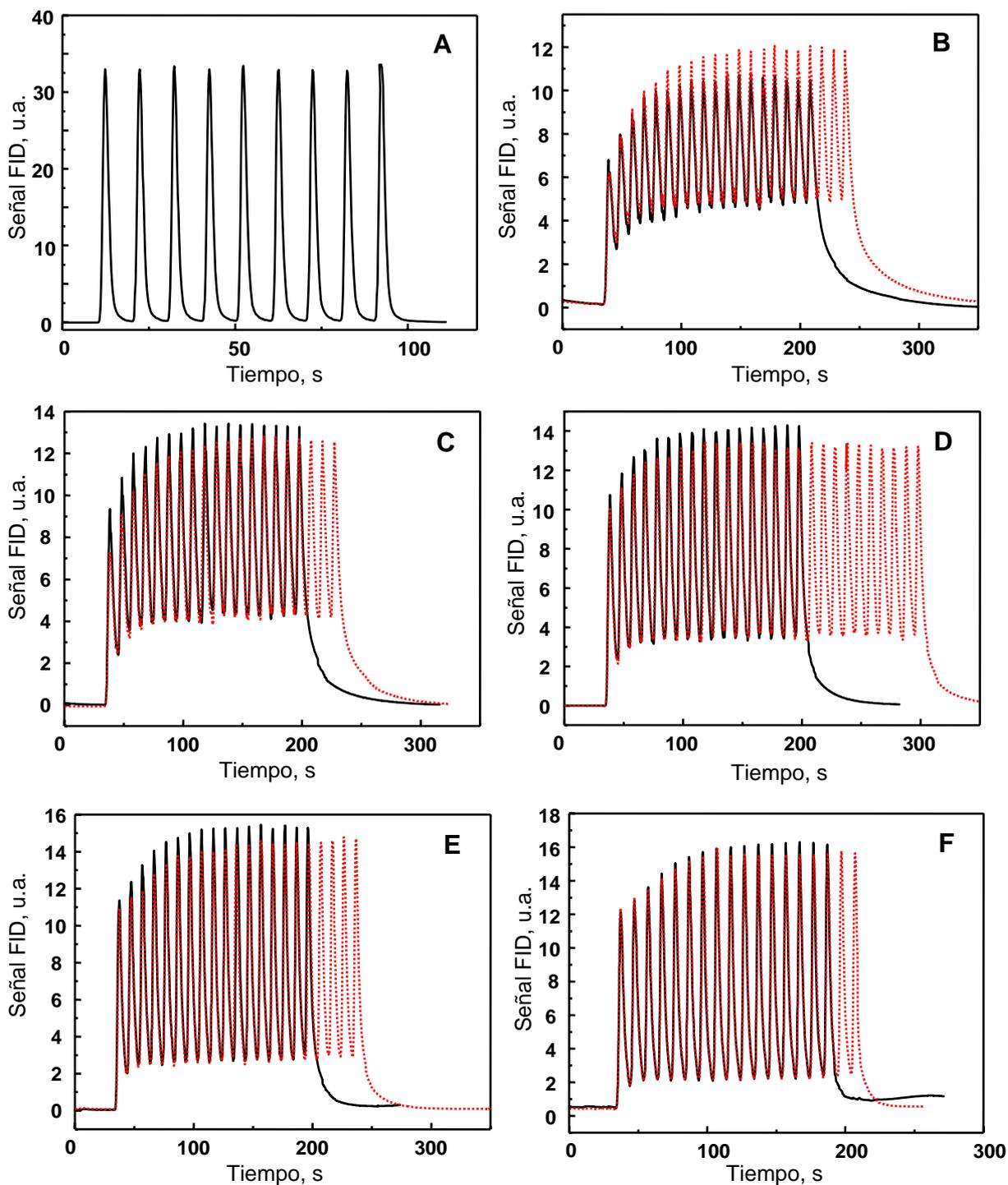


Figura 3.32: Perfil de But-TPD; catalizadores (a) X-LCH, (b) X-LCL, (c) X-H.

### 3.3.2.8 Pulsos de 1-buteno.

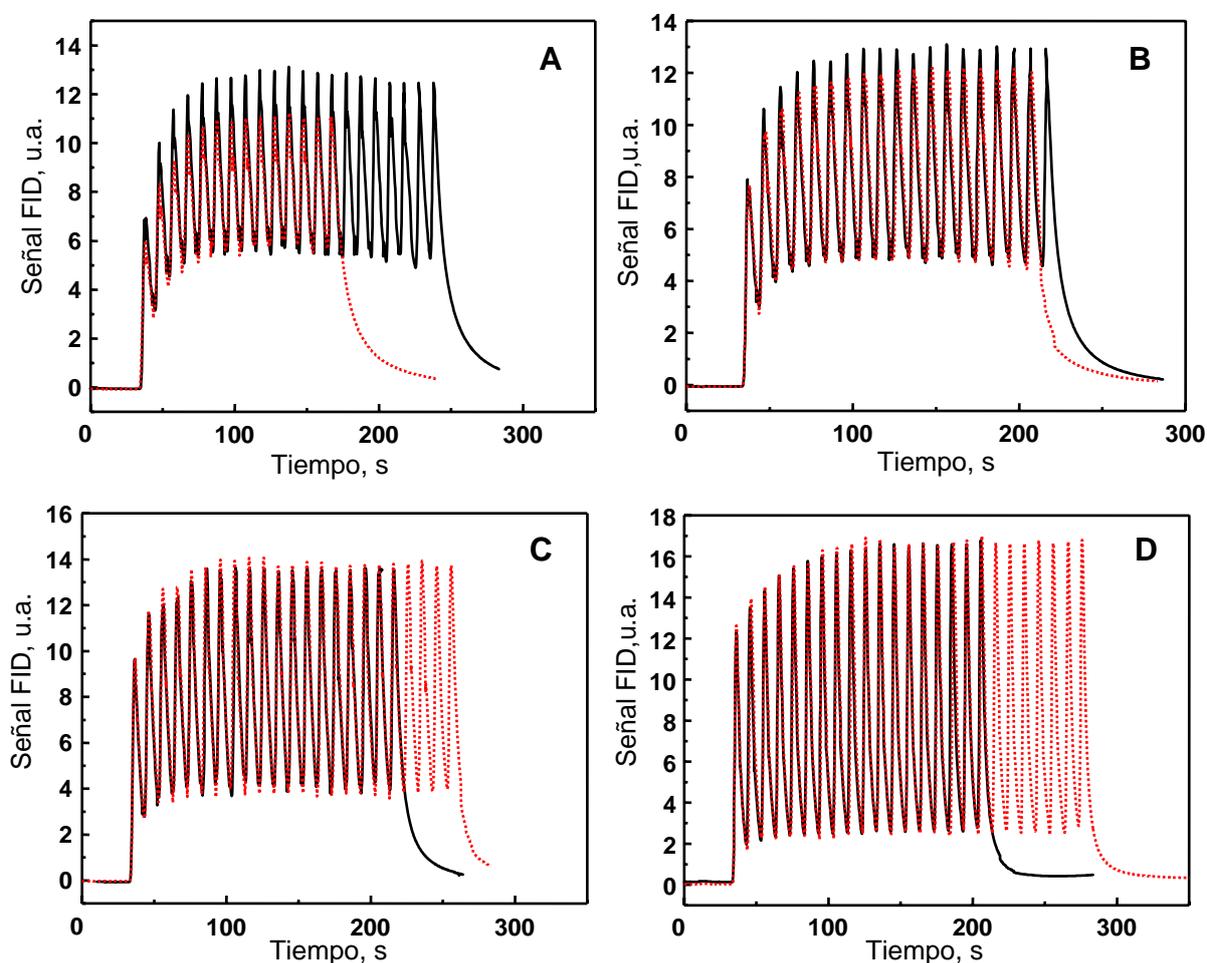
En la **Figura 3.33 A** se muestra el “blanco” realizado y con el cual se comparan las respuestas obtenidas para los pulsos enviados a la celda conteniendo los diferentes catalizadores de la serie X.



**Figura 3.33:** Pulsos 1-buteno. (A) Ensayo en blanco (celda vacía). (B) Ensayo con catalizador X-LCH a 60 °C, (C) 70 °C, (D) 80 °C, (E) 90 °C, (F) 100 °C. — Ascenso de T, ..... descenso de T.

Los resultados obtenidos con la muestra **X-LCH** a diferentes temperaturas se muestran en las **Figuras 3.33 B - F**. Se observa una clara interacción entre la olefina y la superficie del catalizador. Durante la primera serie de pulsos a 60 °C (**Figura 3.33 B**), se aprecia una pequeña zona de adsorción irreversible, alcanzándose rápidamente el estado estacionario, con un valor medio de la señal comparable al del blanco. Este patrón se repite para todas las temperaturas a lo largo del experimento, con la diferencia de que a mayor temperatura menor es la modulación de la señal.

Un comportamiento muy similar se obtuvo con el catalizador **X-LCL**, tal como lo muestran las **Figuras 3.34 A - D**.



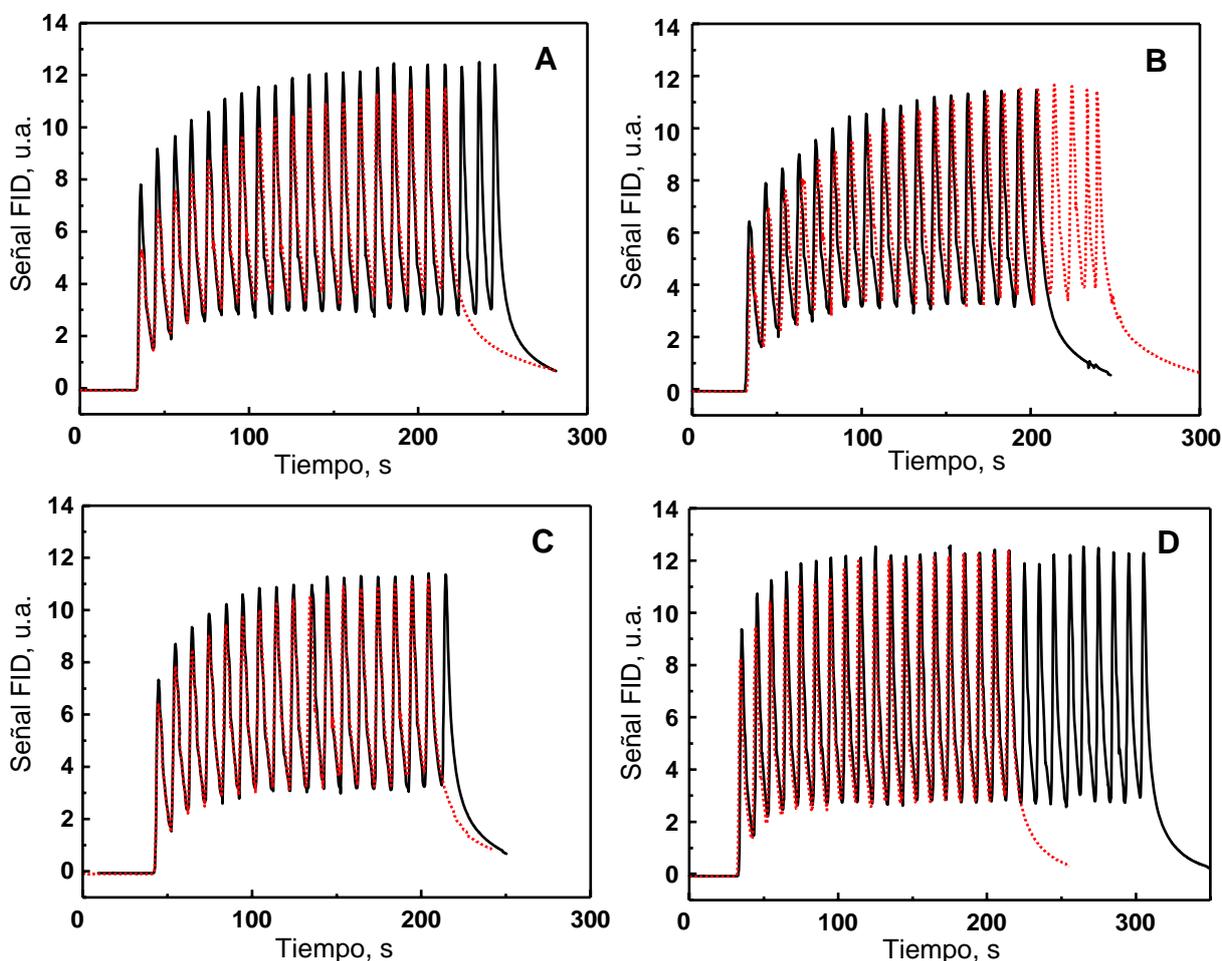
**Figura 3.34:** Pulsos 1-buteno, ensayo con catalizador **X-LCL**.

(A) 60°C, (B) 70 °C, (C) 80 °C, (D) 100 °C.

— Ascenso de T, ..... descenso de T.

Por otro lado, para las muestras X-LCH y X-LCL se observa que no existen diferencias apreciables entre las señales obtenidas durante el ascenso de temperatura con aquellas que resultan al ir descendiendo la temperatura. Esto indica que la capacidad de adsorción de buteno para estos catalizadores se mantiene prácticamente sin cambios a lo largo de las experiencias, lo que correlaciona con la buena estabilidad de estos materiales.

Los resultados para el catalizador X-H se muestran en las **Figuras 3.35 A - D**. Si bien la capacidad de adsorción de este material, determinada en el punto anterior, es muy baja, la sensibilidad de la técnica de pulsos de buteno permite apreciar interacción entre la olefina y el catalizador.



**Figura 3.35:** Pulsos 1-buteno, ensayo con catalizador X-H.  
(A) 60°C, (B) 70 °C, (C) 80 °C, (D) 100 °C.  
— Ascenso de T, ..... descenso de T.

Comparando las respuestas obtenidas con los tres catalizadores a una dada temperatura, por ejemplo 60 °C (Figuras 3.33 B, 3.34 A y 3.35 A), puede verse que en el caso del catalizador X-H se tiene una mayor cantidad de pulsos con adsorción irreversible, y se llega más lentamente al estado pseudoestacionario. Esto se correlaciona con la adsorción mucho más fuerte del buteno en los sitios ácidos de este catalizador.

### **3.3.3 Conclusiones: catalizadores basados en zeolita X.**

Las zeolitas X intercambiadas con iones lantano y protones resultan materiales activos para la reacción de alquilación de isobutano. Comportamiento similares se obtienen entre la zeolita X-LCH y la X-LCL. Los resultados de estos dos materiales en las experiencias de actividad se correlacionan con el parecido contenido de coque luego de la reacción. Las experiencias de TPD de piridina muestran que los niveles de acidez también son similares en estos catalizadores, así como la capacidad de adsorción de buteno y las respuestas a los pulsos de alta frecuencia.

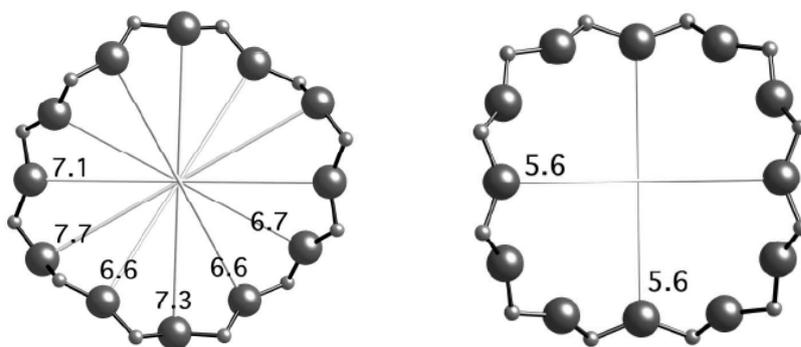
Existe una sensible mejora en la estabilidad respecto de los catalizadores homólogos de zeolita Y. Esto se debe a una mayor capacidad de la zeolita X para acomodar los iones lantano, debido a su menor relación Si/Al con respecto a la zeolita Y, quedando menos Na<sup>+</sup> residual y generando sitios Brønsted de mayor acidez. De esta manera se facilita el craqueo y la desorción de las moléculas precursoras de coque, aumentando la estabilidad del los catalizadores.

Por otro lado el catalizador X-H no mostró actividad para la reacción en estudio. Se detectaron profundos cambios en su estructura durante la preparación, asociados al elevado grado de intercambio y la baja cantidad de iones sodios en el material final. Si bien se detectó acidez por TPD de piridina, al realizar el ensayo de TPD de buteno se observó que la capacidad de adsorción de la olefina es muy baja en este material. Además, el buteno que queda retenido lo hace con elevada fuerza. Esto da lugar a que durante la reacción la olefina ocupe de manera irreversible los centros de elevada acidez, se produzca la oligomerización y la desactivación rápida del catalizador.

## 3.4 Estudio de catalizadores basados en zeolita Beta.

### 3.4.1 Introducción.

La zeolita Beta corresponde al grupo de zeolitas de poros grandes, como las X e Y, con una estructura de canales tri-dimensional con anillos de 12 átomos de O, como se indica en la **Figura 3.36**. Tiene una relación Si/Al mayor que las Faujasitas.



**Figura 3.36:** Anillos átomos de O que definen apertura de canales zeolita Beta.

Estas zeolitas también han sido investigadas para la reacción de alquilación [69-76], debido a que poseen una alta densidad de sitios ácidos Brönsted [75] y una estructura porosa favorable [76]. Algunos autores plantearon que para mejorar la estabilidad de estas zeolitas en reacción debía aumentarse el contenido de aluminio [30,72,74,75], mientras que otros no encontraron correlación entre el contenido de aluminio y la actividad catalítica [70]. En un trabajo posterior, Smirniotis et al. [69] estudiaron zeolitas betas con distintas relaciones Si/Al y encontraron que para una relación I/O = 20 en la alimentación, existía un óptimo en la estabilidad en reacción al usar un catalizador con una relación Si/Al = 15.

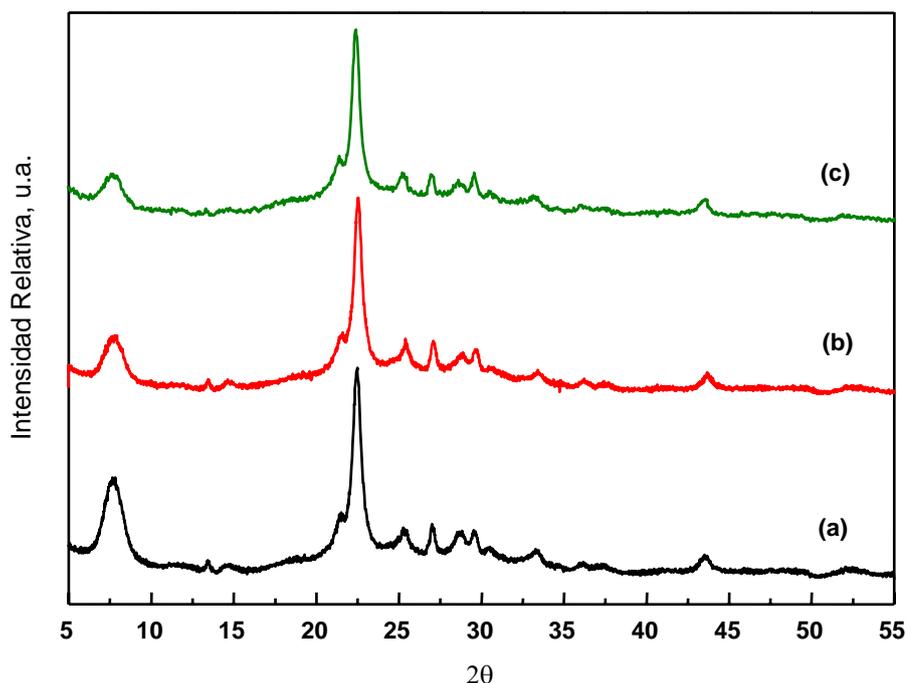
No existen reportes del uso de zeolitas Beta intercambiadas con iones lantano, a pesar de los beneficios observados en otras zeolitas. En esta sección se presentan resultados obtenidos con zeolitas Beta parcial y totalmente intercambiadas con lantano. La zeolita Beta de partida se seleccionó con una relación Si/Al = 15 por lo mencionado anteriormente. La metodología de trabajo es similar a lo aplicado para los catalizadores

de las secciones anteriores, incluyéndose en este caso resultados de reacción a diferentes temperaturas y estudios de regeneración con hidrógeno a baja temperatura del catalizador conteniendo Pt.

### 3.4.2 Resultados.

#### 3.4.2.1 DRX.

La **Figura 3.37** muestra los espectros de DRX para los diferentes catalizadores basados en zeolita Beta. El **espectro (a)** muestra las señales de difracción para la zeolita **B-H** comercial, a partir de la cual se prepararon los otros dos materiales, por intercambio iónico parcial con lantano **B-LCH (b)** o total **B-LCL (c)**. Puede observarse que la estructura cristalina de la zeolita Beta no se ve alterada por los diferentes tratamientos seguidos durante la preparación.



**Figura 3.37:** Espectros DRX Zeolitas a) B-H, b) B-LCH, c) B-LCL.

El grado de cristalinidad de las muestras se estimó de la misma forma que en los catalizadores anteriores, basándose en la intensidad de los principales picos de difracción. Tomando un 100 % para la zeolita B-H y realizando la relación de

intensidades se calculó la concentración de fase cristalina, que fue del 98 % para las otras dos muestras. En la Figura 3.36 puede verse sólo una leve disminución de la intensidad del pico de difracción a  $8^\circ$ , por lo que el intercambio de protones con lantano en diferentes proporciones no modifica la estructura cristalográfica de la zeolita de manera apreciable. Por otro lado, las elevadas cristalinidades observada en estos catalizadores se corresponden con lo reportado por otros autores [69] para zeolitas Beta con una relación Si/Al = 15. Por otro lado, existen trabajos donde se reporta que para muy bajas relaciones Si/Al no pueden obtenerse altas concentraciones de fase cristalina [77].

#### **3.4.2.2 Microanálisis de Rayos X por Sonda de Electrones (EDX).**

Mediante esta técnica se determinó la relación Si/Al en los catalizadores de la serie Beta. Tanto para el B-LCH como para el B-LCL se observó la misma relación que en el material de partida B-H, Si/Al = 15.

Por otro lado, se midió la relación La/Al. La misma fue cercana a 0 para el catalizador B-LCH, y 0,35 para el B-LCL. De acuerdo a estos resultados, y para la precisión de esta técnica, puede inferirse que en el caso del catalizador B-LCH todo el lantano que se introdujo durante el primer intercambio iónico con nitrato de lantano fue removido cuando se efectuó el segundo intercambio con nitrato de amonio. En el caso del la zeolita B-LCL, la relación La/Al detectada indica que se intercambian completamente los protones, ya que para los valores estequiométricos se tiene una relación La/Al = 0,33.

#### **3.4.2.3 Propiedades texturales materiales frescos.**

En la **Tabla 3.11** se resumen los valores de superficie específica y volumen de poros para los catalizadores que fueron preparados a partir de la zeolita Beta protónica UOP, B-H. Nuevamente se observan variaciones en los parámetros de superficie y volumen de microporos al realizar la preparación de los catalizadores. Sin embargo, la disminución que sufren estos últimos no es tan importante como lo visto anteriormente para los catalizadores de zeolitas X e Y.

**Tabla 3.11:** Propiedades texturales catalizadores preparados a partir de la zeolita B-H.

Catalizador	Volumen microporos ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )
B-LCH	0,217	512
B-LCL	0,224	512
B-H	0,254	588

#### 3.4.2.4 Actividad.

Los catalizadores de la serie Beta fueron ensayados en la reacción en las mismas condiciones que para los catalizadores anteriores. En la **Figura 3.38** se muestra la distribución de productos obtenida para la zeolita **B-H**, que corresponde al material comercial. En este caso, los TMP aumentan y se mantienen en un valor aproximadamente constante de selectividad, cercano al 40%, para luego caer rápidamente a partir de los 25 min. La cantidad formada de DMH= es despreciable hasta los 20 min, indicando una excelente capacidad de transferencia de hidruro en ese período. Sin embargo, el aumento exponencial de estos compuestos a partir de ese tiempo hace que poco después de los 25 min pasen a ser los componentes mayoritarios, limitando la estabilidad del catalizador.

En la **Figura 3.39** puede apreciarse un comportamiento similar para el catalizador **B-LCH**. Los TMP alcanzan una selectividad cercana al 40 % y prácticamente no aparecen DMH= hasta los 20 min de reacción. Como se mencionó anteriormente, este catalizador posee cantidades muy bajas de lantano, y consecuentemente su composición es similar a la del B-H. Sin embargo, esa pequeña cantidad de lantano que puede haber quedado en el catalizador (no detectado por EDX) produce una sensible mejora en la estabilidad, que en este caso alcanza los 30 min.

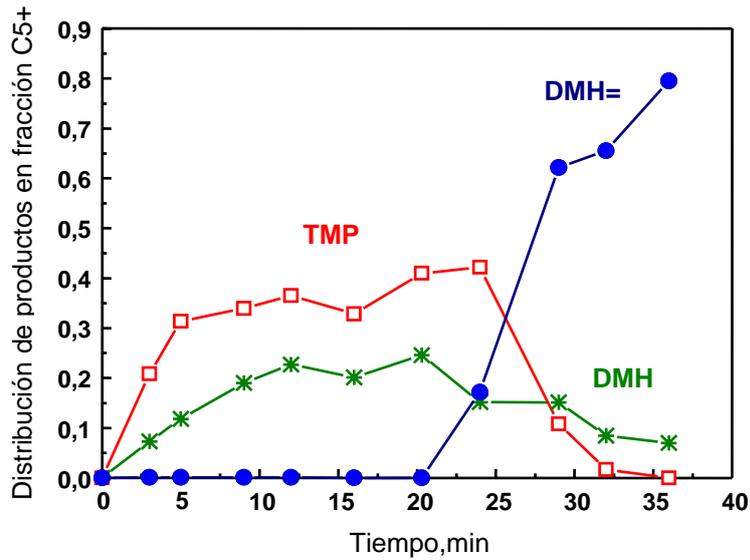


Figura 3.38: Distribución de productos; catalizador B-H.

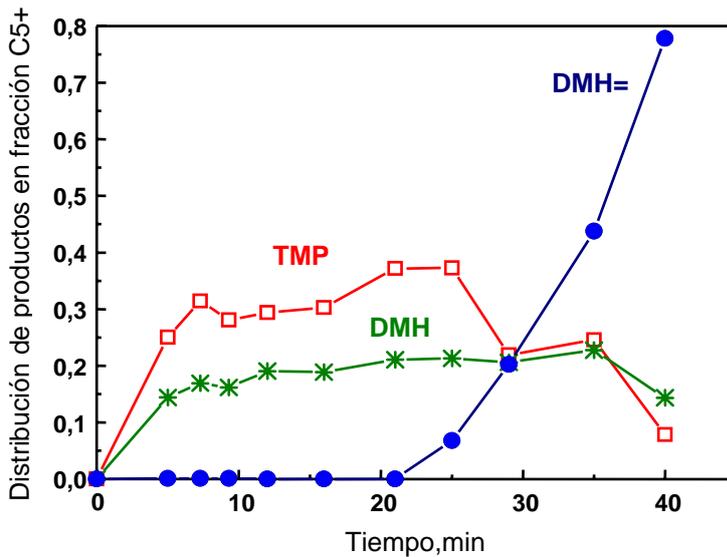


Figura 3.39: Distribución de productos; catalizador B-LCH.

Esta mejora en la estabilidad no se logra si se intercambian todos los protones con iones lantano. El catalizador B-LCL es el que mostró la menor estabilidad, que es apenas superior a los 15 min, como se ve en la **Figura 3.40**. Otro aspecto muy importante es que la producción de TMP es muy pequeña, con una selectividad hacia estos productos alrededor del 20%.

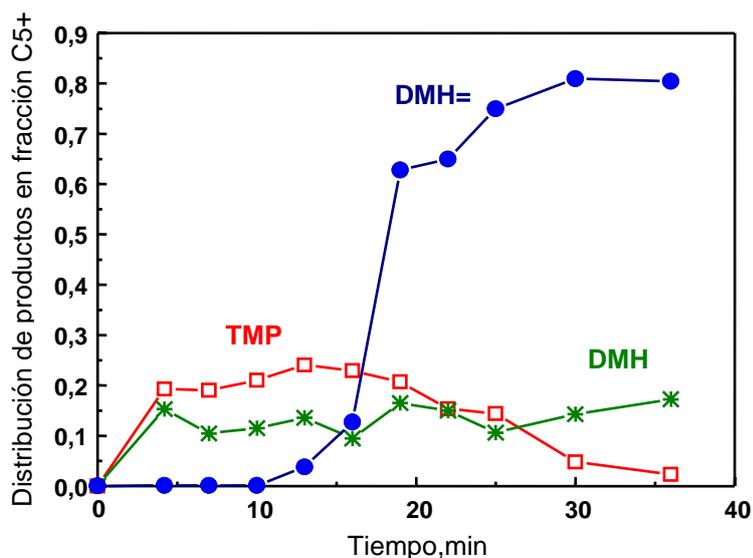
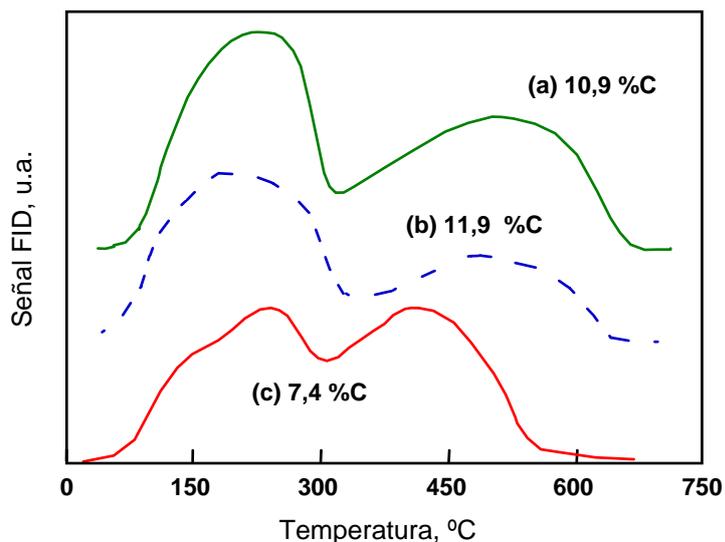


Figura 3.40: Distribución de productos; catalizador B-LCL.

### 3.4.2.5 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

En la **Figura 3.41** se muestran los perfiles de TPO obtenidos para estos materiales. En todos los casos se observa la primera zona de coque alifático y la otra de mayor temperatura correspondiente a coque aromático. Como se mencionó previamente, esta reorganización de los depósitos carbonosos formados durante la reacción, ocurre en los sitios ácidos durante el calentamiento de la experiencia de TPO. Cuanto más ácido son los sitios, más pronunciado es este fenómeno, y por lo tanto se requieren mayores temperaturas para poder remover completamente el coque. De manera que los perfiles de la figura sugieren que la acidez del catalizador B-LCL es menor que la del B-LCH y B-H. Mientras en el primero el perfil termina a los 550 °C, en los otros dos la temperatura supera los 650 °C.



**Figura 3.41:** Perfil de TPO; catalizadores zeolita Beta coqueados. (a) B-LCH, (b) B-H, (c) B-LCL.

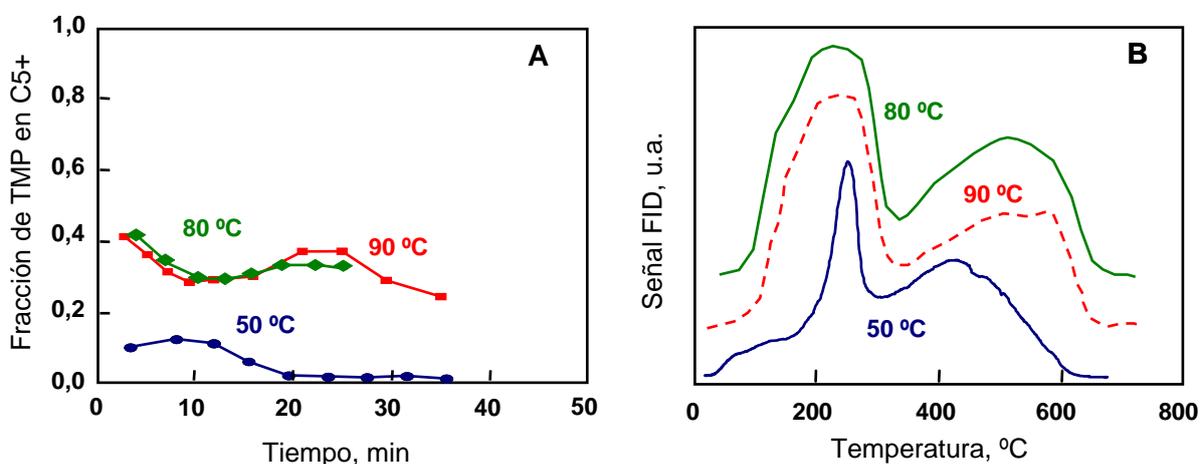
La **Tabla 3.12** resume la cantidad de residuos carbonosos que queda en los catalizadores luego de la reacción.

Teniendo en cuenta los resultados de actividad del punto anterior, puede verse nuevamente que a mayor producción de TMP y mejor estabilidad del catalizador, se obtiene más cantidad de coque. Esta correlación se debe a que en todos los catalizadores activos para alquilación de isobutano con butenos, los sitios involucrados en esta reacción también participan en sucesivas reacciones de alquilación, dando lugar a compuestos de C12, C16, etc. Estos compuestos de gran tamaño no pueden difundir fuera de los poros y quedan retenidos dando lugar a los depósitos carbonosos. Por este motivo un catalizador que produce mayor cantidad de TMP necesariamente produce mayor cantidad de coque. Esto también está relacionado con el mecanismo de desactivación, dado que si el catalizador se desactiva muy rápidamente debido al bloqueo de las bocas de poros, la superficie interna del sólido no es completamente usada en la reacción, y consecuentemente se deposita una menor cantidad de coque. Con respecto a este último punto, en la Tabla 3.12 se indican los % de volumen de microporos ocupados por el coque de reacción, observándose que en todos los casos se tapan los poros, siendo el catalizador B-LCL el menos estable, y en el que se tiene la menor eficiencia en el uso de la superficie interna.

**Tabla 3.12:** %C para los catalizadores obtenidos a partir de la zeolita Beta.

Catalizador	Estabilidad (min)	%C total	% volumen ocupado <sup>(1)</sup>
B-H	26	11,9	59
B-LCH	30	10,9	63
B-LCL	16	7,4	41

Para esta serie de catalizadores se realizaron también estudios para evaluar el efecto de la temperatura de reacción en la cantidad de coque depositada en el catalizador. En la **Figura 3.42** se muestran resultados de actividad de la zeolita B-LCH a 50, 80 y 90 °C, junto con los correspondientes perfiles de TPO de los materiales desactivados luego de la reacción. En las reacciones llevadas a cabo a 80 y 90 °C no se observan diferencias en lo que respecta a la producción de TMP. Sin embargo, cuando la temperatura se disminuye a 50 °C se tiene una reducción importante en la cantidad de los mismos.



**Figura 3.42** (A) Fracción de TMP para el catalizador B-LCH a distintas temperaturas; (B) Perfiles de TPO luego de la reacción.

Este comportamiento en reacción se ve reflejado en los perfiles de TPO, donde las cantidades de coque depositado a 80 y 90 °C son similares, mientras que a 50 °C es la mitad. En la **Tabla 3.13** se resumen las cantidades de coque obtenidas para este catalizador en función de la temperatura de reacción.

**Tabla 3.13:** %C catalizador B-LCH usado a distintas temperaturas de reacción.

Temperatura (°C)	%C
50	5,9
80	10,9
90	10,5

Lo que sucede a baja temperatura es una muy rápida desactivación, debido a que el proceso de adsorción-polimerización de la olefina es más rápido que el de desorción-cracking de los oligómeros formados [78].

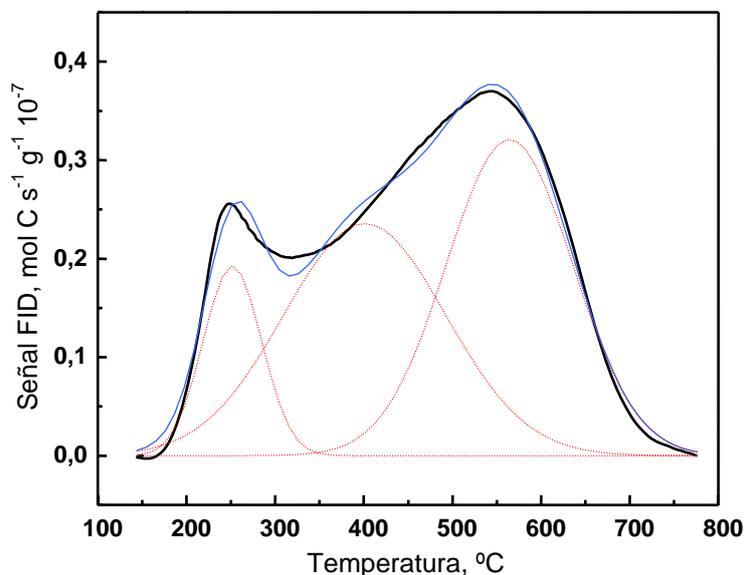
La temperatura afecta apreciablemente todos los pasos en la reacción de alquilación. Altas temperaturas favorecen la difusión de los reactivos hacia dentro de los poros y de los productos hacia el exterior. Por otro lado, la energía de activación para el craqueo es mayor que para la transferencia de hidruro, y por lo tanto un aumento de la temperatura implica un incremento en la cantidad de productos livianos [70,71]. Otra desventaja de aumentar la temperatura, es que se disminuye la relación TMP/DMH [44,46,71], perjudicando la calidad del producto.

Si en cambio la temperatura es demasiado baja, la difusividad es baja, prevalece la adsorción y oligomerización y ocurre una rápida desactivación. Esto se observa en la **Figura 3.42 A**, donde a 50 °C se pierde actividad a la mitad del tiempo necesario para desactivar completamente el catalizador a 80 °C. Nivarthi et al. [71] encontraron una temperatura de 75 °C como la óptima para la zeolita H-BEA, logrando la mayor selectividad a TMP y la máxima relación TMP/DMH.

#### **3.4.2.6 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (Py-TPD).**

La **Figura 3.43** corresponde al perfil de TPD de piridina para el catalizador **B-H**. Puede verse que el mismo presenta dos máximos bien marcados correspondientes a sitios de acidez débil y fuerte, a baja y a elevada temperatura de desorción respectivamente. En la zona central se tiene la contribución de sitios de fuerza

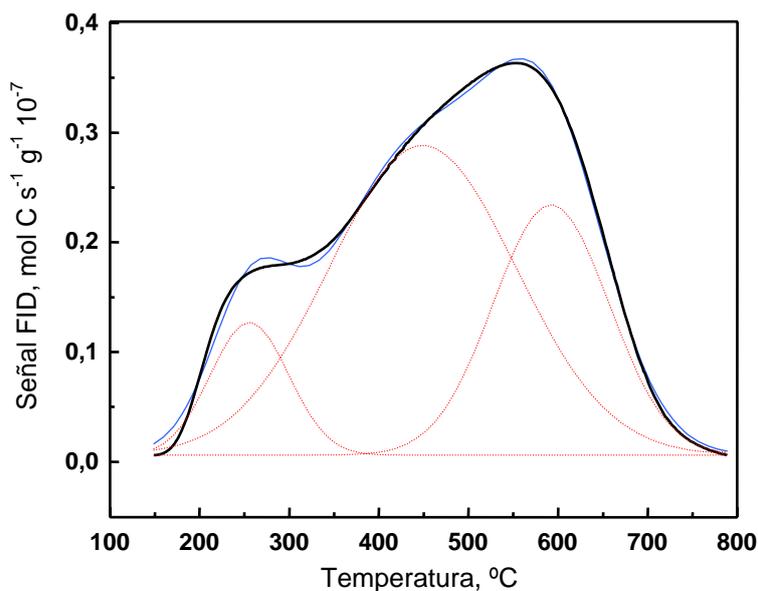
moderada. La densidad total de sitios determinada para este catalizador es de **1,1 mmoles de Py g<sup>-1</sup>** que para la superficie de este material equivale a **1,87 10<sup>-3</sup> mmoles de Py m<sup>-2</sup>**. De acuerdo a la deconvolución del perfil, dichos centros ácidos se encuentran distribuidos en débiles (12,5%), moderados (42,5%) y fuertes (45%).



**Figura 3.43:** Perfil de Py-TPD; catalizador **B-H**.

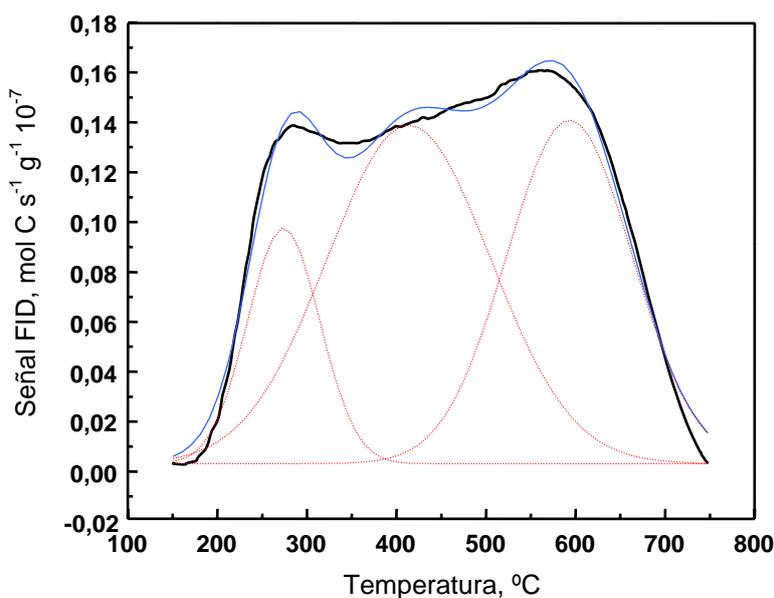
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

El perfil de TPD de piridina de la zeolita **B-LCH**, se muestra en la **Figura 3.44**. La densidad total de sitios es de **1,0 mmoles de Py g<sup>-1</sup> o 1,95 10<sup>-3</sup> mmoles de Py m<sup>-2</sup>**, similar a la de la zeolita B-H. Sin embargo, en este caso se ve aumentada la cantidad de sitios de fuerza moderada (59,5%) disminuyendo apreciablemente los de elevada acidez (29,8%) y en menor medida los de fuerza débil (10,7%). Por lo tanto se observa un efecto de disminución de la acidez de la zeolita B-H de partida al incorporar lantano en su estructura.



**Figura 3.44:** Perfil de Py-TPD; catalizador **B-LCH**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Cuando se intercambian todos los protones con iones lantano, como en el caso del catalizador **B-LCL**, se tiene el perfil de TPD de la **Figura 3.45**. En este caso también se produce una moderación de la acidez respecto del B-H, disminuyendo la cantidad de sitios fuertes y aumentando los más débiles. Sin embargo, para este material la densidad total de sitios obtenida durante la preparación es de **0,51 mmoles de Py g<sup>-1</sup>** o **9,96 10<sup>-4</sup> mmoles de Py m<sup>-2</sup>**, que resulta ser la menor de los tres catalizadores.



**Figura 3.45:** Perfil de Py-TPD; catalizador **B-LCL**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

En la **Tabla 3.14** se resumen los resultados de TPD de piridina para los catalizadores de la serie Beta. Puede notarse que el catalizador que mostró el mejor comportamiento en reacción, es decir el B-LCH, es el que presenta mayor cantidad de sitios de acidez moderada y menos sitios de fuerte acidez. Por otro lado, el catalizador menos activo para la producción de TMP es el B-LCL que tiene una densidad total de sitios muy baja, que se desactivan por deposición de coque a menor tiempo.

**Tabla 3.14:** Cuantificación de sitios ácidos por Py-TPD en catalizadores de zeolita Beta.

<b>Catalizador</b>	<b>Débil (%)</b>	<b>Moderado (%)</b>	<b>Fuerte (%)</b>	<b>D<sub>piridina</sub> (mmoles m<sup>-2</sup>)</b>
<b>B-LCH</b>	10,7 <sup>(256 °C)</sup>	59,5 <sup>(449 °C)</sup>	29,8 <sup>(592 °C)</sup>	1,95 10 <sup>-3</sup>
<b>B-H</b>	12,5 <sup>(252 °C)</sup>	42,5 <sup>(402 °C)</sup>	45 <sup>(565 °C)</sup>	1,87 10 <sup>-3</sup>
<b>B-LCL</b>	14,7 <sup>(274 °C)</sup>	47,9 <sup>(414 °C)</sup>	37,4 <sup>(593 °C)</sup>	0,99 10 <sup>-3</sup>

(Valores de temperaturas correspondientes a la T<sub>máx</sub> para cada tipo de sitio ácido.)

Por otro lado, la zeolita Beta empleada posee una relación Si/Al = 15 y una concentración teórica de sitios de aluminio de 1,05 mmoles g<sup>-1</sup>. Es decir que la capacidad de adsorción de la piridina en los catalizadores B-LCH y B-H está cercana al valor teórico.

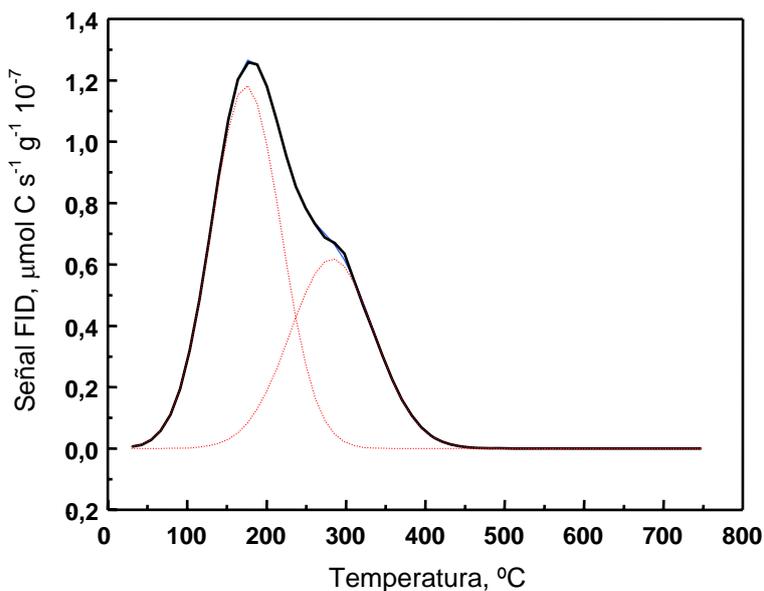
No existen reportes de medidas de acidez en zeolitas betas intercambiadas con lantano como para poder comparar con los valores obtenidos en esta sección, pero si de zeolitas betas protónicas H-BEA. Para estos materiales Smirniotis et al. [69] y Nivarthi et al. [74] obtuvieron densidades de sitios totales por TPD de NH<sub>3</sub> de 0,7 mmoles g<sup>-1</sup>, 1,3 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup> aproximadamente para las superficies reportadas. Estos valores son algo menores a lo estimado por TPD de piridina para la muestra B-H.

### **3.4.2.7 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno (But-TPD).**

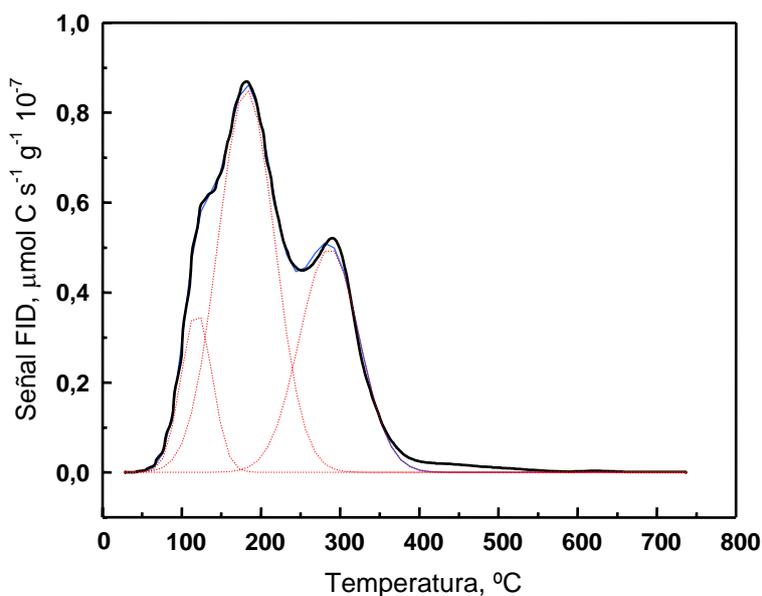
En las **Figuras 3.46** y **3.47** se muestran los perfiles de TPD de buteno obtenidos con los catalizadores **B-H** y **B-LCH** respectivamente, que resultan ser similares entre si. En ambos casos se tiene un pico principal de desorción a 180 °C y otro a 290 °C, bien resuelto en el caso del B-LCH y evidente en el B-H. Las capacidades de adsorción de

buteno son similares para ambas muestras, siendo  $1,78 \text{ mmoles g}^{-1}$  ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ mmoles m}^{-2}$ ) para el **B-H** y  $1,5 \text{ mmoles g}^{-1}$  ( $2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mmoles m}^{-2}$ ) para el **B-LCH**.

Sólo se observa una pequeña diferencia entre ambos perfiles: en el catalizador B-LCH aparece un pequeño hombro a baja temperatura, a aproximadamente  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que indica una mayor contribución de sitios de interacción débil con la olefina. Este pequeño cambio explica la sensible mejora en la estabilidad con respecto al B-H.

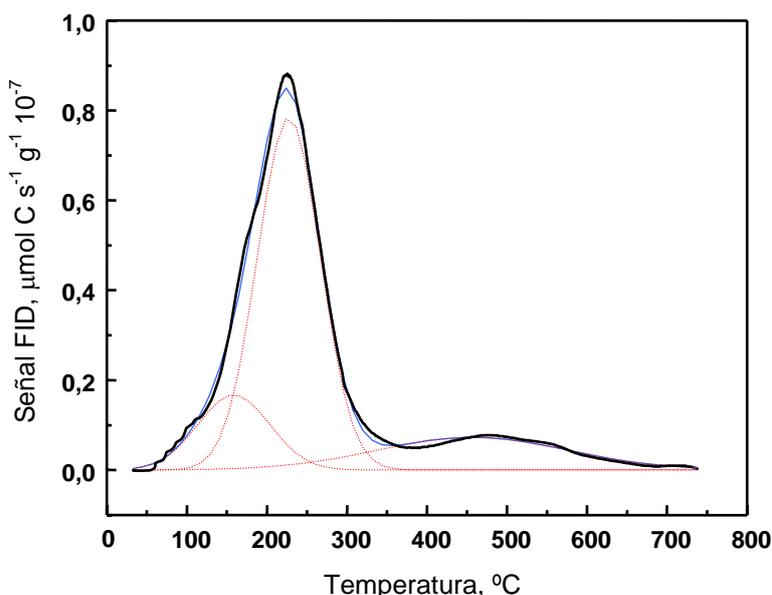


**Figura 3.46:** Perfil de But-TPD; catalizador **B-H**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.



**Figura 3.47:** Perfil de But-TPD; catalizador **B-LCH**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Para el catalizador **B-LCL** se obtuvo el perfil mostrado en la **Figura 3.48**. Se observa un pico principal de desorción a 225 °C y un hombro a 175 °C. También puede notarse una pequeña contribución de buteno adsorbido débilmente y lo más interesante, no visto en los casos anteriores, una cantidad apreciable de buteno que termina de desorber a elevada temperatura. Seguramente las especies que están siendo desprendidas a altas temperaturas no son moléculas de buteno sino productos de la oligomerización del mismo.



**Figura 3.48:** Perfil de But-TPD; catalizador **B-LCL**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Este comportamiento para el catalizador B-LCL se correlaciona con la menor estabilidad del mismo en la reacción. Este catalizador tiene la menor capacidad de adsorción de buteno, que es **1,19 mmoles g<sup>-1</sup> (2,3 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>)**.

En la **Tabla 3.15** se resumen las capacidades de adsorción de buteno para estos catalizadores, además de las contribuciones de cada tipo de sitio obtenidas por deconvolución de los perfiles de TPD. Para el catalizador B-LCL se incluye el dato de adsorción muy fuerte, en sitios donde se produce más rápidamente la oligomerización de la olefina.

**Tabla 3.15:** Capacidad de adsorción de 1-buteno catalizadores de zeolita Beta.

Catalizador	Débil	Moderado	Fuerte	Muy Fuerte	D <sub>1-buteno</sub> (mmoles m <sup>-2</sup> )
<b>B-LCH</b>	12,4 <sup>(119 °C)</sup>	54,4 <sup>(182 °C)</sup>	33,2 <sup>(287 °C)</sup>	-	2,9 10 <sup>-3</sup>
<b>B-H</b>	6,2 <sup>(150 °C)</sup>	55,5 <sup>(178 °C)</sup>	38,3 <sup>(284 °C)</sup>	-	3 10 <sup>-3</sup>
<b>B-LCL</b>	6,5 <sup>(121 °C)</sup>	3,9 <sup>(166 °C)</sup>	70,6 <sup>(225 °C)</sup>	19 <sup>(452 °C)</sup>	2,3 10 <sup>-3</sup>

(Valores de temperaturas correspondientes a la T<sub>máx</sub> para cada tipo de sitio ácido.)

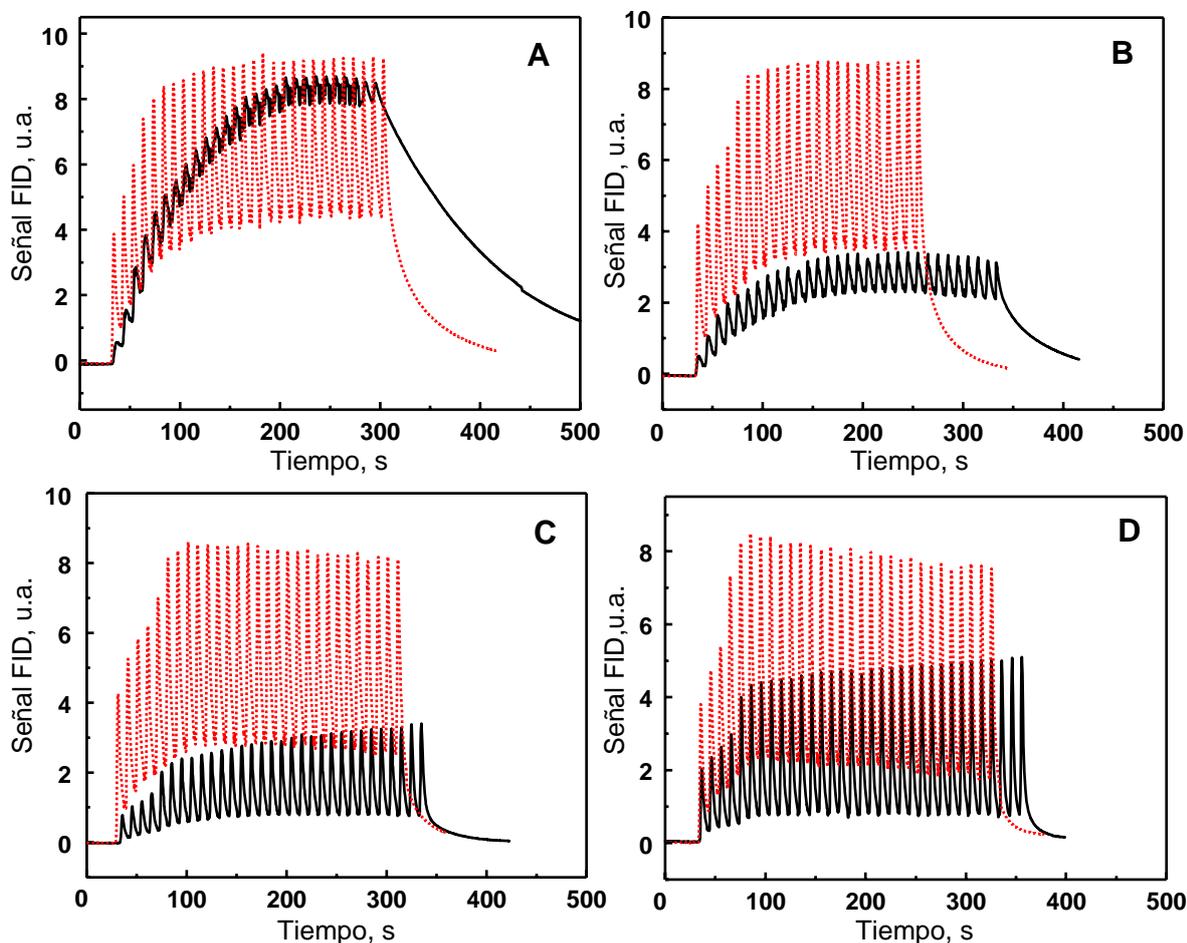
Como se mencionó anteriormente, para este tipo de zeolitas se tiene una concentración de sitios de Al teórica de 1,05 mmoles g<sup>-1</sup>. Por lo tanto, en estas experiencias la cantidad de buteno detectado durante la desorción corresponde a más de una molécula por sitio ácido. Esto indica que durante el experimento la olefina oligomeriza produciéndose la deposición de buteno en posiciones adyacentes a los sitios ácidos.

### 3.4.2.8 Pulsos de 1-buteno.

En las **Figuras 3.49 A - D** se presentan los resultados de las experiencias de adsorción dinámica de 1-buteno para el catalizador **B-H**. Durante la primera secuencia de pulsos a 60 °C se produce una importante interacción entre la olefina y la superficie del catalizador, siendo claro el proceso de adsorción irreversible y requiriéndose gran cantidad de pulsos para alcanzar el estado pseudoestacionario. A 70 °C también se observa este fenómeno, aunque en menor medida. En las experiencias a mayores temperaturas, se observa una amplitud mayor de la señal que indica una menor interacción, lo que se puede atribuir a la acumulación de buteno adsorbido irreversiblemente durante los pulsos realizados a menos temperatura. Por otro lado, se ve un aumento de esa amplitud en función del número de pulsos enviados a la celda, lo que puede asociarse a la acumulación irreversible de buteno en la superficie del catalizador.

Los pulsos obtenidos durante el ascenso de temperatura (líneas llenas) muestran amplitudes muy diferentes de aquellos obtenidos cuando se disminuye la temperatura (líneas de puntos). Se observan importantes diferencias tanto en la amplitud de la oscilación como en el valor medio de la señal. Este aumento considerable en la amplitud

indica que a lo largo de las experiencias se produjeron cambios profundos en la capacidad de adsorción de buteno, y posiblemente se deba al bloqueo de los poros.

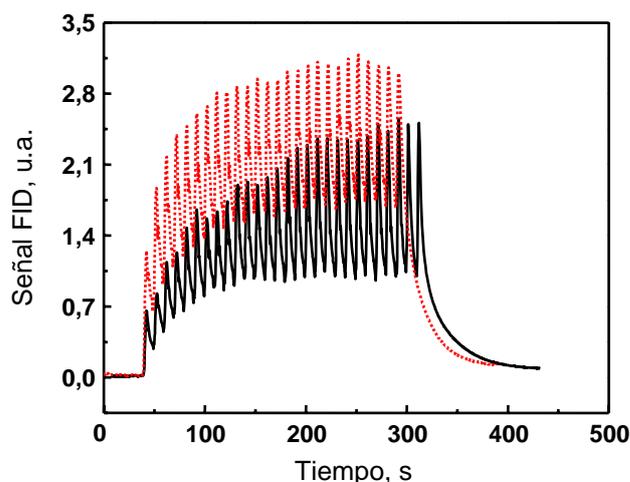


**Figura 3.49:** Pulsos 1-buteno; ensayo con catalizador B-H.

(A) 60°C, (B) 70°C, (C) 80°C, (D) 90°C.

— Ascenso de T, ..... descenso de T.

Para la muestra B-LCH se obtiene un nivel de interacción similar al del B-H, con respuestas a los pulsos durante el ascenso de temperatura del mismo tipo a lo visto para el catalizador anterior. Sin embargo, el incremento de la amplitud de la señal cuando se hicieron los pulsos al descender la temperatura no es tan importante como lo visto para el B-H. Esto indica, en concordancia con las mediciones de acidez, que a pesar de que la cantidad de lantano detectada por EDX es demasiado pequeña, es suficiente para modificar la acidez del catalizador, y consecuentemente la interacción con la olefina. Esto puede verse por ejemplo en las respuestas a 80 °C para este catalizador, mostradas en la **Figura 3.50**.



**Figura 3.50:** Pulsos 1-buteno; ensayo con catalizador **B-LCH** a 80 °C.  
— Ascenso de T, ..... descenso de T.

### 3.4.3 Conclusiones: catalizadores basados en zeolita Beta.

La zeolita Beta en su forma protónica (B-H) y parcialmente intercambiada con lantano (B-LCH) muestra actividad para la producción de TMP, lográndose una sensible mejora en la estabilidad para el catalizador B-LCH. Esto no ocurre cuando se realiza el intercambio total con lantano. El catalizador B-LCL no sólo muestra la menor estabilidad sino que también presenta una inferior selectividad a TMP.

El comportamiento en reacción de las muestras se correlaciona con el contenido de coque detectado por TPO, obteniéndose que a mayor actividad para la producción de TMP mayor es el %C depositado. Los perfiles de TPO indican que para el catalizador B-LCL se requieren menores temperaturas para terminar de quemar los depósitos carbonosos, lo que se asocia a una menor fuerza ácida en ese material.

La acidez de las muestras fue analizada por TPD de piridina y TPD de buteno. Los catalizadores B-H y B-LCH que muestran estabilidades similares presentan niveles de acidez total comparables. Sin embargo, la baja cantidad de lantano incorporada produce una leve disminución en la fuerza ácida, que hace aumentar ligeramente la estabilidad del catalizador B-LCH. El catalizador menos activo es el B-LCL, y es el que tiene la menor densidad de sitios, que se desactivan rápidamente por deposición de coque.

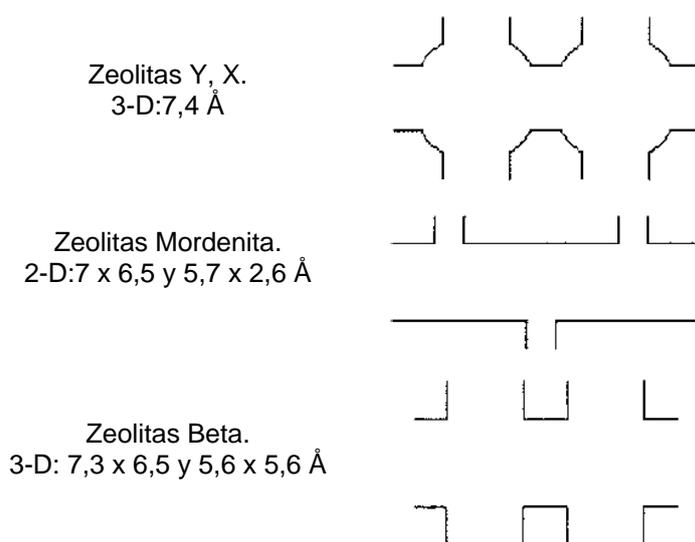
Las experiencias de pulsos de buteno permiten concluir que el catalizador más ácido B-H muestra una interacción fuerte irreversible con la olefina, se producen cambios importantes en la capacidad de adsorción, y la desactivación en reacción se da por bloqueo de los poros.

Finalmente, los estudios de actividad a diferentes temperaturas muestran que la desactivación del catalizador se produce antes si se trabaja a bajas temperaturas, debido a que se favorecen la adsorción y oligomerización de la olefina. Pero en el otro extremo, si se aumenta demasiado la temperatura, se incrementa la cantidad de productos livianos y se disminuye la relación TMP/DMH, haciendo menor la calidad del producto alquilado.

## 3.5 Estudio de catalizadores basados en zeolita Mordenita.

### 3.5.1 Introducción.

La Mordenita es una zeolita de poros grandes, con relaciones Si/Al que pueden ir de 10 a 35. La principal diferencia con las zeolitas estudiadas en las secciones anteriores es que la estructura de poros en este caso es bi-dimensional. En la **Figura 3.51** se muestran las estructuras porosas de las diferentes zeolitas estudiadas en este capítulo.



**Figura 3.51** Estructuras de poros de las zeolitas Faujasitas, Mordenita y Beta.

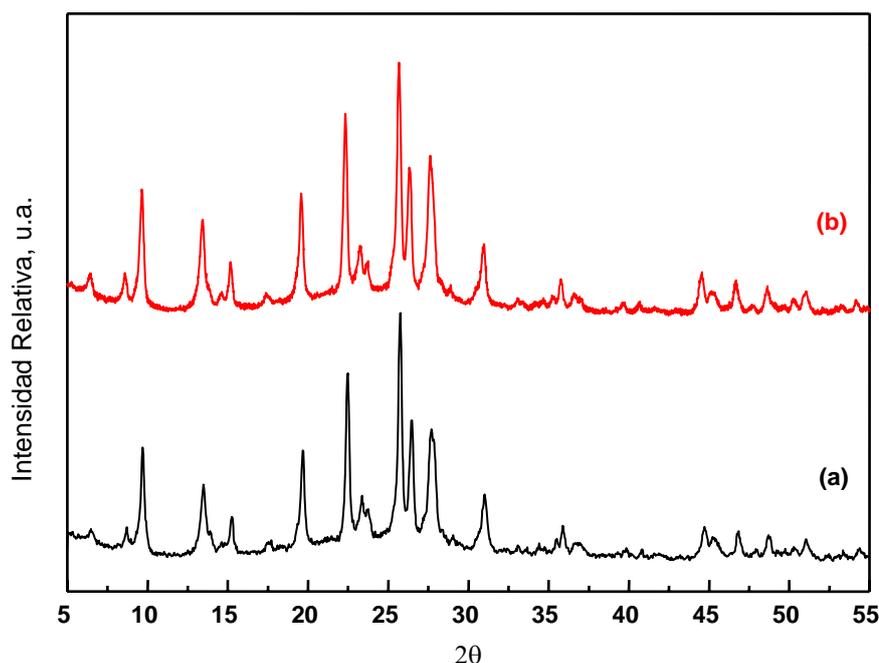
Este material ha sido estudiado previamente por otros autores [11,79] y en nuestro grupo realizando intercambio iónico parcial o total con lantano [31], encontrándose una muy baja estabilidad para la reacción de alquilación. En esta sección se estudia la mordenita M-LCH, con el objetivo de completar estudios de acidez y aportar más herramientas para comprender el mecanismo de desactivación de este material.

### 3.5.2 Resultados.

#### 3.5.2.1 DRX.

La Mordenita comercial (PQ Corporation) de partida se encuentra en forma amónica, por lo que fue calcinada a 530 °C durante 4 horas para dar el material M-H con una cristalinidad del 97%. A partir de este último se obtuvo el catalizador M-LCH mediante intercambio iónico con soluciones de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tal como se describió en el Capítulo 2 (Sección 2.1.1 ).

En la **Figura 3.52** se observa que el catalizador M-LCH presenta el patrón de difracción característico para una Mordenita [80] y además no se visualizan cambios en la estructura cristalográfica del material en el proceso de preparación. Para el catalizador preparado M-LCH se estima una concentración de fase cristalina del 90%.



**Figura 3.52:** Espectros DRX Zeolitas (a) Mordenita comercial, (b) M-LCH.

#### 3.5.2.2 Propiedades texturales materiales frescos.

La Mordenita comercial de partida tiene una superficie BET de  $512 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un volumen de microporos de  $0,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . Durante la preparación del catalizador M-LCH

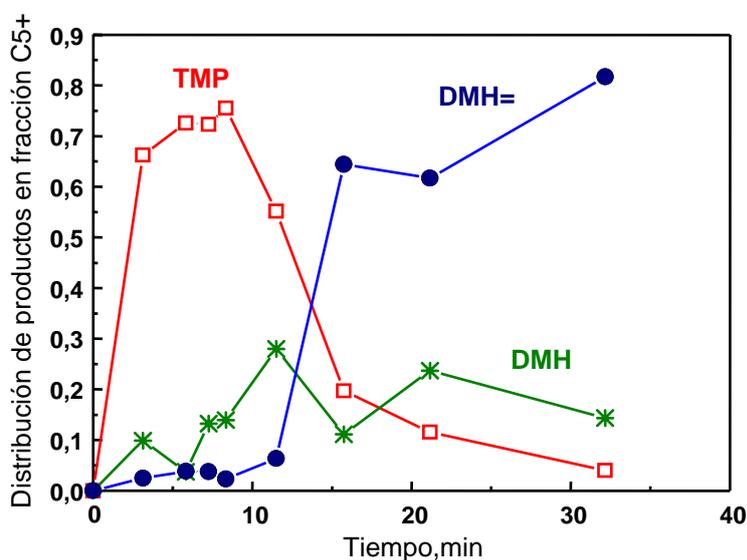
se produce una disminución de la superficie BET y el volumen de microporos. En la **Tabla 3.16** se resumen los resultados obtenidos al realizar la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a este catalizador.

**Tabla 3.16:** Propiedades texturales catalizador M-LCH.

Muestra	Volumen microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
M-LCH	0,198	463
M-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,3	512

### 3.5.2.3 Actividad.

La mordenita protónica M-H no muestra actividad para la formación de trimetilpentanos (TMP), obteniéndose solo dimetilhexenos (DMH=) [31]. Sin embargo, cuando se la intercambia con iones lantano a la forma M-LCH el catalizador muestra actividad para la reacción.



**Figura 3.53:** Distribución de productos; catalizador M-LCH.

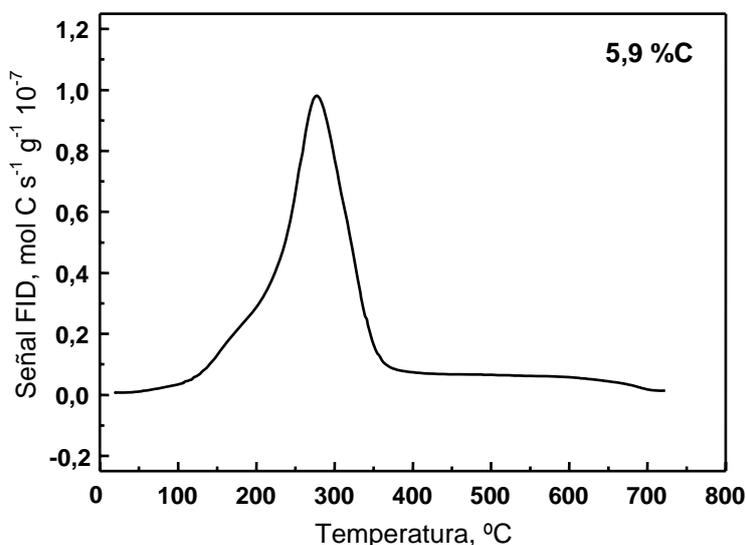
En la **Figura 3.53** se muestra la distribución de productos obtenida para este material. Puede verse que la producción de TMP aumenta rápidamente alcanzándose un

máximo en la selectividad cercano al 80 % a los 8 minutos de reacción. Durante ese período y hasta los 10 min inclusive, se observa muy poca cantidad de DMH=. Sin embargo, a partir de ese momento un crecimiento acelerado de dichos compuestos, acompañando del descenso en la cantidad de TMP, hace que la estabilidad del catalizador sea menor a los 15 min.

### 3.5.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).

La **Figura 3.54** muestra el perfil de TPO que se obtiene para el catalizador M-LCH luego de 1 h de reacción a 80 °C.

Se tiene un pico principal por debajo de los 300 °C con un hombro cercano a los 200 °C. El coque presente en el material termina de quemar a los 350 °C. Por lo que los depósitos de carbón son de características alifáticas y no se presenta la aromatización de los mismos, al menos en forma muy extensa.



**Figura 3.54:** Perfil de TPO; catalizador M-LCH coqueado.

Como se explicó anteriormente, este fenómeno se da debido a que los compuestos gasificados no alcanzan a salir de los poros, se readsorben en los sitios ácidos y sufren una aromatización durante el aumento de temperatura en la experiencia de TPO. Los sitios ácidos del catalizador interaccionan con los depósitos carbonosos e influyen en la gasificación de los mismos de dos formas opuestas entre si. Por un lado

facilitan la regeneración catalizando el craqueo de compuestos de elevado peso molecular, pero por otro, promueven la aromatización de los depósitos carbonosos a medida que la temperatura aumenta. Estas reacciones poseen diferentes velocidades y energías de activación, y se ha reportado que elevadas velocidades de calentamiento favorecen a la aromatización [31]. Por lo tanto, de acuerdo al perfil de TPO para este catalizador podría pensarse que los sitios ácidos y la moderada velocidad de calentamiento ( $12\text{ }^\circ\text{ min}^{-1}$ ) favorecen a la reacción de craqueo.

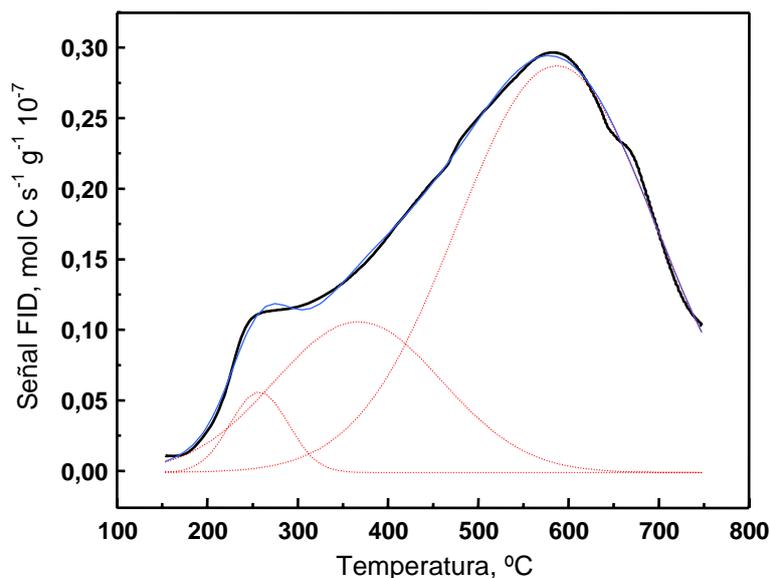
Otra opción es que los depósitos de coque no se encuentren dentro de los poros, sino que las bocas de los mismos se tapan y se deposita el carbón en la superficie externa de los cristales. Esta hipótesis puede ser la más acertada ya que este catalizador mostró una muy baja estabilidad en reacción.

Por otro lado, el 5,9 % de carbón detectado correspondería a un llenado de los poros muy bajo, del orden del 37 % del volumen total de microporos.

### **3.5.2.5 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (Py-TPD).**

El perfil de TPD de piridina para el catalizador M-LCH se muestra en la **Figura 3.55**. Se observa un pico importante cercano a los  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , que corresponde a piridina adsorbida en sitios ácidos muy fuertes, requiriéndose temperaturas superiores a los  $750\text{ }^\circ\text{C}$  para la remoción completa de la base. También se visualiza un pico pequeño a baja temperatura, aproximadamente a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , dando indicios de la presencia de sitios de menor acidez. La deconvolución del perfil de TPD permite distinguir además la presencia de sitios de fuerza ácida moderada, con un máximo a aproximadamente  $360\text{ }^\circ\text{C}$ .

El contenido total de piridina adsorbida es de  **$0,8\text{ mmoles Py g}^{-1}$** , equivalente a  **$1,73\text{ }10^{-3}\text{ mmoles Py m}^{-2}$**  para la superficie interna del catalizador. Esta cuantificación se realizó tomando los datos hasta la máxima temperatura de desorción alcanzada en el TPD, por lo que es de esperar que la cantidad adsorbida sea algo superior.



**Figura 3.55:** Perfil de Py-TPD; catalizador **M-LCH**.  
 — Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

Los valores se resumen en la **Tabla 3.17**. Se tiene una gran cantidad de sitios ácidos fuertes, y esto puede explicar la baja estabilidad mostrada por este catalizador en la reacción. En estos sitios ácidos se produce la adsorción muy fuerte de la olefina durante la reacción, y los mismos dejan de estar disponibles para la reacción de transferencia de hidruro y la producción de TMP. Solo quedan activos sitios de acidez más débil, lo que lleva a productos de oligomerización y a la desactivación del catalizador.

**Tabla 3.17:** Cuantificación de sitios ácidos por Py-TPD para el catalizador M-LCH.

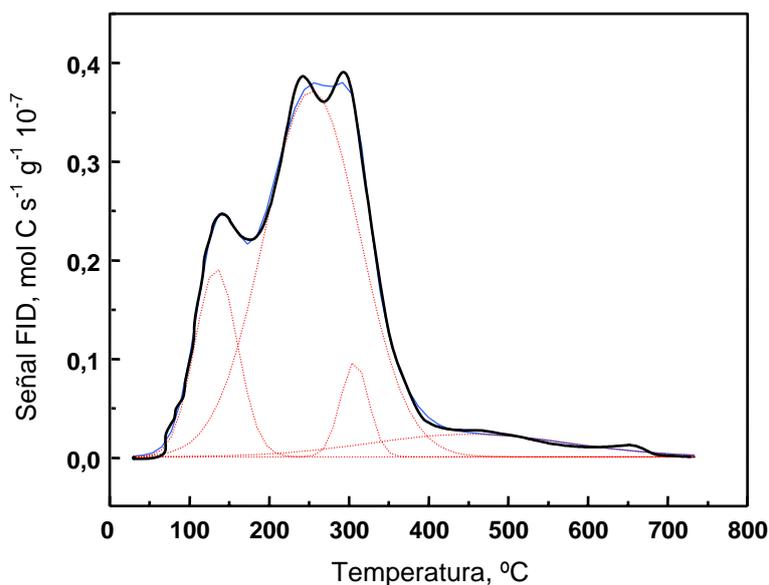
Catalizador	Débil (%)	Moderado (%)	Fuerte (%)	$D_{\text{piridina}}$ (mmoles $\text{m}^{-2}$ )
<b>M-LCH</b>	4,2 <sup>(257 °C)</sup>	22,7 <sup>(367 °C)</sup>	73,1 <sup>(587 °C)</sup>	$1,73 \cdot 10^{-3}$

(Valores de temperaturas correspondientes a la  $T_{\text{máx}}$  para cada tipo de sitio ácido.)

### 3.5.2.6 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno (But-TPD).

La adsorción de la olefina para este catalizador muestra un corrimiento hacia mayores temperaturas, comparado con lo visto para los otros materiales como la zeolita Y-LCH. En el perfil de TPD de la **Figura 3.56** se pueden distinguir tres zonas. La

primera que corresponde a buteno débilmente adsorbido, presenta un pico a los 135 °C, luego una zona de fuerza moderada/fuerte con dos picos a 255 y 310 °C, y por último sitios de adsorción muy fuertes con algo de buteno (u oligómeros) que termina de desorber por encima de los 600 °C.



**Figura 3.56:** Perfil de Py-TPD; catalizador M-LCH.  
— Experimental, — Ajuste, ..... Deconvolución.

La capacidad de adsorción de buteno para este catalizador también resulta inferior a la de la zeolita Y-LCH, siendo **0,83 mmoles g<sup>-1</sup>** o **1,79 10<sup>-3</sup> mmoles m<sup>-2</sup>**. El total de olefina adsorbida puede distribuirse en distintos niveles de interacción con la superficie de acuerdo a la deconvolución del perfil de TPD. En la **Tabla 3.18** se resumen los resultados de adsorción de buteno para este catalizador.

El corrimiento del perfil a mayores temperaturas de desorción da indicios de una interacción más fuerte de la olefina con la superficie del catalizador. Mediante esta experiencia se da sustento a la hipótesis de desactivación del catalizador por adsorción de la olefina en los sitios fuertes, dejando disponibles los de menor fuerza que favorecen las reacciones de oligomerización.

**Tabla 3.18:** Capacidad de adsorción de 1-buteno (%) para la mordenita M-LCH.

Catalizador	Débil	Fuerte	Muy Fuerte	$D_{1\text{-buteno}}$ (mmoles $m^{-2}$ )
<b>B-LCH</b>	15,9 <sup>(133 °C)</sup>	69,9 <sup>(254 °C)</sup> + 5,3 <sup>(307 °C)</sup>	8,9 <sup>(451 °C)</sup>	$1,79 \cdot 10^{-3}$

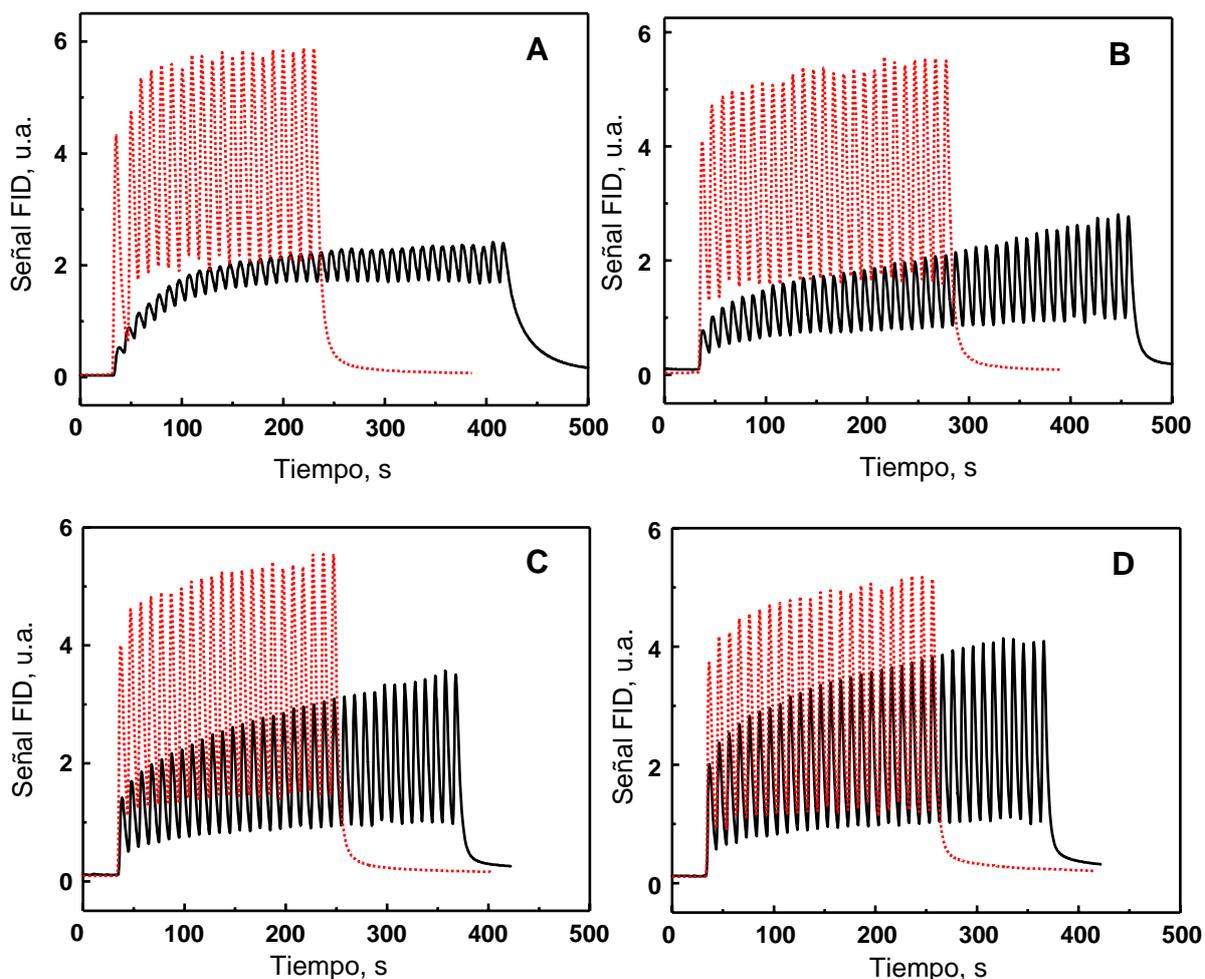
(Valores de temperaturas correspondientes a la  $T_{m\acute{a}x}$  para cada tipo de sitio ácido.)

### 3.5.2.7 Pulsos 1-buteno.

Las experiencias de adsorción dinámica de buteno se muestran en las **Figuras 3.57 A - D**. A 60 °C, durante los primeros 250 segundos el buteno enviado a la celda interacciona de manera irreversible con la superficie del catalizador. Luego la señal se hace modulada pero con un valor medio constante indicando que se alcanzó el equilibrio de adsorción/desorción. El hecho de que el valor medio de la señal se encuentre por debajo de lo que corresponde al blanco, indica que cierta cantidad de buteno queda retenido en los sitios ácidos de este material.

Cuando se aumenta la temperatura en las secuencias posteriores de pulsos, se puede ver que la amplitud de la señal va aumentando a medida que se envían los pulsos a la celda, y no se alcanza el régimen pseudoestacionario. Esto se asocia a que en este catalizador se va produciendo acumulación irreversible de olefinas, probablemente con bloqueo de los poros. Es posible suponer que si se continuara haciendo ingresar buteno a la celda la amplitud de la señal seguiría en aumento hasta igualar a la respuesta del blanco.

Por otro lado, las respuestas obtenidas durante el descenso de temperatura (líneas de punto) poseen un valor medio por encima de aquellas correspondientes al ascenso de temperatura (líneas llenas), dando cuenta de que el material no recupera su capacidad de adsorción a lo largo del experimento.



**Figura 3.57:** Pulsos 1-buteno; ensayo con catalizador M-LCH.

(A) 60°C, (B) 70 °C, (C) 80 °C, (D) 90 °C.

— Ascenso de T, ..... descenso de T.

### 3.5.3 Conclusiones: catalizador M-LCH.

La Mordenita intercambiada en la forma M-LCH muestra actividad para la producción de TMP, pero su estabilidad en reacción resulta ser muy baja. Se observa que el material presenta en mayor proporción sitios de acidez muy fuerte, donde se produce la adsorción irreversible de la olefina durante la reacción. Los sitios débiles disponibles favorecen las reacciones de oligomerización de olefinas, se generan compuestos de cadena larga que no pueden craquearse debido a la falta de centros ácidos, y posteriormente se produce la desactivación del catalizador por taponamiento

de las bocas de poros. Además de las características de acidez logradas en este material, la propia estructura porosa bi-dimensional de la Mordenita no favorece a la difusión de los productos de reacción, lo que contribuye a la menor estabilidad del catalizador.

### **3.6 Conclusiones.**

Diferentes zeolitas se estudiaron para la reacción de alquilación de isobutano con 1-buteno. El comportamiento catalítico de cada una de ellas depende de sus características estructurales. Si bien todas poseen tamaños de poros similares, se observa que las estructuras de canales tri-dimensionales son más adecuadas para la difusión de los reactivos y productos, sobre todo en este último caso que se trata de moléculas ramificadas. La Mordenita de estructura bi-dimensional tiene mayores limitaciones difusivas que se traducen en una menor estabilidad en reacción.

Por otro lado, la actividad catalítica está íntimamente relacionada con el tipo y la densidad de sitios presentes en el catalizador. Como tendencia general, los catalizadores con sitios ácidos de fuerza moderada son los que dan mayor estabilidad. Si los sitios son muy fuertes, se produce la adsorción irreversible de la olefina durante la reacción. Esto hace que queden libres los sitios más débiles, que favorecen las reacciones de oligomerización, llevando a la desactivación del catalizador por bloqueo de los poros.

La regulación del nivel de acidez en las zeolitas puede realizarse mediante la incorporación de lantano por intercambio iónico. Se logran mejoras en la estabilidad de los catalizadores cuando se realiza el intercambio parcial con  $\text{La}^{+3}$  y  $\text{NH}_4^+$ , en las formas LCH. Esto se observa más claramente en los catalizadores Y-LCH y B-LCH. En cambio para la zeolita X-LCH y X-LCL se tuvieron estabilidades similares.

La incorporación de lantano disminuye la fuerza ácida de los materiales respecto de la forma protónica. Al realizar el intercambio total en las formas LCL, la densidad de sitios y la fuerza resultan ser demasiado bajas, y el catalizador es menos activo.

En todos los casos se observa una relación directa entre el contenido de coque y la estabilidad del material. Aquellos catalizadores con mayor producción de TMP y mejor estabilidad muestran más cantidad de coque. Esto se debe a que los sitios involucrados en la reacción de alquilación necesariamente participan en la formación de

hidrocarburos de cadena larga, que no pueden difundir fuera de los poros y se depositan en la superficie. A mayor estabilidad, más eficiente es el uso de la superficie interna.

El fenómeno de desactivación de los catalizadores puede ser estudiado también mediante las experiencias de adsorción/desorción dinámica de buteno. La interpretación de las respuestas obtenidas a los pulsos de buteno permite predecir el comportamiento catalítico. Aquellos materiales que mantienen su capacidad de adsorción a lo largo del experimento son los que muestran mejor estabilidad. En cambio, las muestras que presentan adsorción irreversible de la olefina resultan ser muy ácidas y se desactivan a menor tiempo.

Si bien en varios de los catalizadores ensayados en este capítulo se tienen buena actividad y selectividad a TMP, las estabilidades logradas no son lo suficientemente buenas como para poder reemplazar a los catalizadores líquidos. Pareciera ser que las mejoras en la estabilidad por modificaciones en la acidez de estos materiales están cercanas a su punto máximo. Por lo tanto, la aplicabilidad en procesos industriales de estos sólidos dependerá del desarrollo de métodos de regeneración adecuados y el planteo de operaciones en ciclos de reacción-regeneración.

Otra alternativa es plantear el desarrollo de nuevos catalizadores, con estructuras de poros más grandes, buscando eliminar los problemas difusivos, y con niveles de acidez adecuados para lograr maximizar el rendimiento en reacción.

### 3.7 Referencias.

- [1] W. Hölderich, P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137 (2001) 821.
- [2] A. Corma, H. García, *Catal. Today* 38 (1997) 257.
- [3] S. Ramachandran, T.G. Lenz, W.M. Skiff, A.K. Rappé, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 5898.
- [4] A. Corma, M. Faraldos, A. Martínez, A. Mifsud, *J. Catal.* 122 (1990) 230.
- [5] Y.F. Chu, A.W. Chester, *Zeolites* 6 (1968) 195.
- [6] J. Weitkamp, in "*Proc. 5th International Zeolite Conference*" (L. V. C. Rees, ed.), Heyden, London (1980) 858.
- [7] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *J. Catal.* 146 (1994) 185.
- [8] M. Stöcker, H. Mostad, T. Rørvik, *Catal. Lett.* 28 (1994) 203.

- [9] M. Stöcker, H. Mostad, A. Karlsson, H. Junggreen., B. Hustad, *Catal. Lett.* 40 (1996) 51.
- [10] T. Rørvik, H.B. Mostad, A. Karlsson, O.H. Ellestad, *Appl. Catal. A* 156 (1997) 267.
- [11] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *Catal. Lett.* 28 (1994) 187.
- [12] F.A. Diaz-Mendoza, L. Pernet-Bolano, N. Cardona-Martinez, *Thermochem. Acta* 312 (1998) 47.
- [13] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker Jr, M.G. Clerici, *Appl. Catal. A* 124 (1995) 107.
- [14] G.S. Nivarthi, K. Seshan, J.A. Lercher, *Microp. Mesop. Mater.* 22 (1998) 379.
- [15] K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- [16] A. Corma, A.V. Orchillés, *Microp. Mesop. Mater.* 35-36 (2000) 21.
- [17] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- [18] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, in "New Frontiers in Catalysis" (L. Guczi, F. Solymosi, and P. Tétényi, Eds.) *Akadémiai Kiadó, Budapest B* (1993) 1735.
- [19] S. Unverricht, S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 1693.
- [20] F.W. Kirsch, J.D. Potts, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet Chem.* 15 (1970) 109.
- [21] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, *J. Catal.* 27(1972) 142.
- [22] J. Weitkamp, *St. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 65.
- [23] Gy. Gardos, A. Redey, M. Kovacs, J. Kristof, *Hung. J. Ind. Chem.* 11 (1983) 403.
- [24] L. Pine, P.J. Maher, W.A. Watcher, *J. Catal.* 85 (1984) 466.
- [25] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal. A* 128 (1995) 243.
- [26] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, in: B. Delmon, G. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation 1994, Elsevier, Amsterdam* (1994) 585.
- [27] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *Appl. Catal. A: Gen.* 134 (1996) 169.
- [28] M. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, R Anastas, T. Williamson (Eds.), *ACS Symp. Series 626; American Chemical Society* (1996) 105.
- [29] T. Rorvik, H. Mostad, O.H. Ellestad, M. Stocker, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 235.
- [30] K.R de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. deGroot, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2053.
- [31] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A: Gen.* 163 (1997) 199.
- [32] M.M.J. Treacy, J.B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, (2001).
- [33] J.J. Hriljac, M.M. Eddy, A.K. Cheetham, J.A. Donohue, G.J. Ray, *J. Solid State Chem.* 106 (1993) 66.

- [34] E.F.T. Lee, L.V.C. Rees, *Zeolites* 7 (1997) 143.
- [35] H.S. Sherry, *J. Colloid Interf. Sci.* 28 (1968) 288.
- [36] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Konigsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6743.
- [37] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, J.A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 309.
- [38] P.B. Venuto, L.A. Hamilton, P.S. Landis, *J. Catal.* 5 (1966) 484.
- [39] J.W. Ward, *J. Catal.* 14 (1969) 365.
- [40] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, *J. Catal.* 149 (1994) 52.
- [41] J. Barbier, E. Churín, J.M. Parera, J. Riviere, *React. Kinet. Catal. Lett.* 29 (1985) 323.
- [42] C.A. Querini, *Catal. Today* 62 (2000) 135-143.
- [43] T. Rorvick, H. Mostad, O.H. Ellestad, M. Stocker, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 235.
- [44] B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, *Chem. Eng. Journal* 162 (2010) 829.
- [45] Francesco Arena, Roberto Dariob, Adolfo Parmaliana, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 127.
- [46] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* 336 (2008) 89.
- [47] S.B. Sharma, B.L. Meyers, D.T. Chen, J. Miller, J.A. Dumesic, *Appl. Catal.* 102 (1993) 253.
- [48] H.G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 283.
- [49] N.Y. Topsøe, K. Pedersen, E.G. Derouane, *J. Catal.* 70 (1981) 41.
- [50] G.I. Kapustin, T.R. Brueva, A.L. Klyachko, S. Beran, B. Wichterlova, *Appl. Catal.* 42 (1988) 239.
- [51] K. Yoo, E. Burckle, P. Smirniotis, *Catal. Lett.* 74 (2001) 85.
- [52] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51.
- [53] K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- [54] K. Yoo, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal. A: Gen* 227 (2002) 171.
- [55] W.E. Garwood, P.B. Venuto, *J. Catal.* 11 (1968) 175.
- [56] W.E. Garwood, W.K. Leaman, C.J. Plank, *U.S. Patent 3,251,902* (1966).
- [57] V.I. Kashkovskii, P.N. Galich, K.I. Patrilyak, L.M. Royev, *Petrol. Chem.* 31 (1991) 480.
- [58] P.N. Galich, I.N. Tsupryk, A.N. Vasil'yev, *Petrol. Chem.* 37 (1997) 332.
- [59] F.W. Kirsch, D.S. Barmby, J.D. Potts, *U.S. Patent 4,300,015* (1981).

- [60] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 224 (2004) 80.
- [61] R. Josl, R. Klingmann, Y. Traa, R. Gläser, J. Weitkamp, *Catal. Commun.* 5 (2004) 239.
- [62] A. Feller, J.O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 220 (2003) 192.
- [63] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Siervers, J.A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 83 (2005) 309.
- [64] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* 336 (2008) 89.
- [65] E.F.T. Lee, L.V.C. Rees, *Zeolites* 7 (1987) 143.
- [66] G.H. Köhl, A.E. Schweizer, *J. Catal.* 38 (1975) 469.
- [67] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Siervers, J.A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 97 (2006) 49-57.
- [68] R. Klingmann, R. Josl, Y. Traa, R. Gläser, J. Weitkamp, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 215.
- [69] K. Yoo, P.G. Smirniotis, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 171–179.
- [70] A. Corma, V. Gomez, A. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen.* 119 (1994) 83–96.
- [71] G.S. Nivarthi, Y. He, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 192–203.
- [72] R. Loenders, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *J. Catal.* 176 (1998) 545–551.
- [73] A. Corma, A. Martinez, P.A. Arroyo, J.L.F. Monteiro, E.F. Sousa-Aguiar, *Appl. Catal. A: Gen.* 142 (1996) 139–150.
- [74] G.S. Nivarthi, K. Seshan, J.A. Lercher, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 379–388.
- [75] J. Weitkamp, Y. Traa, *Catal. Today* 49 (1999) 193–199.
- [76] K. Yoo, E.C. Burckle, P.G. Smirniotis, *Catal. Lett.* 74 (2001) 85–90.
- [77] F. Vaudry, F. Di Renzo, P. Espiau, F. Fajula, Ph. Schulz, *Zeolites* 19 (1997) 253.
- [78] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A: Gen.* 163 (1997) 199-215.
- [79] K. Yoo, E.C. Burckle, P.G. Smirniotis, *J. Catal.* 211 (2002) 6.
- [80] G. J. Kim, W. S. Ahn, *Zeolites* 11(1991) 745.



# *Capítulo 4*

## *“Estudio de Catalizadores Sólidos Mesoporosos”*



## 4.1 Introducción.

Los materiales mesoporosos funcionalizados con grupos orgánicos han generado gran interés por su posible aplicación, ya sea en procesos de adsorción y separación, como así también en catálisis. Pueden sintetizarse con una estructura mecánicamente estable, con elevadas superficies específicas y con un ordenamiento regular de poros de tamaños grandes (20 a 300 Å) [1-7].

Los sólidos mesoporosos funcionalizados con grupos sulfónicos resultan ser atractivos para su empleo en reacciones que requieran catálisis ácida. La aplicación exitosa de estos sólidos permitiría eliminar el uso de los catalizadores ácidos homogéneos, los cuales presentan serias desventajas como ser peligrosidad en su manejo, corrosión, acumulación de desechos tóxicos y dificultades en el proceso de separación.

Las sílices mesoporosas son una forma de sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que se ha desarrollado inicialmente en el campo de la nanotecnología, dentro de las cuales se encuentran los MCM-41 y las SBA-15. Estos últimos materiales surgieron en el año 1998, cuando Zhao et. al. [4,5] ampliaron la familia de las sílices mesoporosas al sintetizar un tipo de material que denominaron **Santa Barbara Amorphous (SBA)**, haciendo referencia a la Universidad de California donde desarrollaron el material. Las mismas fueron sintetizadas en medio ácido empleando como estructurante un copolímero poly(ethylene oxide)–poly(propylene oxide)–poly(ethylene oxide), comercialmente conocido como Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ). Las SBA-15 se caracterizan por su estructura porosa con un alto ordenamiento hexagonal, pueden prepararse con elevadas superficies BET de 690-1040  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , 46-300 Å de tamaño de poros, espesor de pared de 31-64 Å, y un volumen de poros de hasta 2,5  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

Estos materiales han sido funcionalizados de diversas maneras de acuerdo a la aplicación de los mismos. Cuando se adicionan grupos mercapto (SH) a la superficie pueden emplearse como adsorbedores de metales [8-13]. Por otro lado, cuando el grupo mercapto es oxidado a sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), estos sólidos han sido utilizados como intercambiadores de iones [14] y como catalizadores sólidos ácidos [15-20].

Las sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos han sido empleadas en reacciones de condensación y esterificación [15], como por ejemplo la síntesis de monoglicéridos por esterificación del glicerol [17]. También han sido

utilizadas con éxito en la reacción de síntesis y alquilación de fenol, mostrando mayor actividad catalítica que la zeolita ZSM-5 y mayor estabilidad que los MCM-41 funcionalizados con el mismo grupo [18]. I.K. Mbaraka et al. [19] reportaron que las sílices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónicos muestran una mayor reactividad que ciertos catalizadores sólidos de esterificación comerciales, como ser las resinas ácidas, para la conversión de ácidos grasos libres en metilésteres.

La selección de un material mesoporoso para la reacción de alquilación se realiza con el objeto de disminuir los problemas difusivos intrapartícula, facilitando la salida de los compuestos promotores de coque y así evitar la desactivación temprana del catalizador. Las sílices SBA-15, con su estructura de poros bien definida y su facilidad para modificar la superficie, se presentan como potenciales materiales para la inmovilización de varios catalizadores debido a su buena estabilidad física y térmica, y a que el tamaño controlado de sus poros permite la difusión selectiva de distintos sustratos. El hecho de que las sílices SBA-15 hayan sido estudiadas en diversas reacciones que requieren catálisis ácida, y que puedan sintetizarse con grandes tamaños de poros, hace que las mismas se presenten como una alternativa interesante para la reacción que se estudia. Además, los catalizadores basados en sílice son más baratos, fáciles de preparar, e insolubles en la mayoría de los solventes orgánicos, lo que permite reciclarlos. No existen a la fecha reportes de alquilación de isobutano con estos catalizadores.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para las sílices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónicos. Como se describió en el Capítulo 2 (sección 2.2), se emplearon distintos procedimientos para la síntesis y funcionalización de estos materiales con el objetivo de lograr una adecuada acidez en la superficie de los mismos. La **Tabla 4.1** resume las diferentes metodologías de preparación y la nomenclatura empleada para cada una de las muestras.

**Tabla 4.1:** Método de preparación para los diferentes catalizadores.

Muestra	Método de preparación
<b>SBAorig</b>	SBA-15 obtenida según Zhao [4].
<b>SBAsh1</b>	Funcionalización con grupos SH durante la síntesis de la SBA.
<b>SBAulf1</b>	Oxidación de SBASH1 con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , <b>Método 1</b> [17].
<b>SBAulf2</b>	Funcionalización con SH y oxidación a sulfónico durante la síntesis de la SBA, <b>Método 2</b> [21].
<b>SBASH2</b>	Funcionalización con SH posterior a la síntesis de SBAorig.
<b>SBAulf3</b>	SBASH2 + ácido clorosulfónico para incorporar los grupos sulfónicos, <b>Método 3</b> [22].

## 4.2 Resultados.

### 4.2.1 Caracterización.

#### 4.2.1.1 FTIR.

En la **Figura 4.1** se muestran los espectros FTIR para la muestra original (SBAorig) y las funcionalizadas.

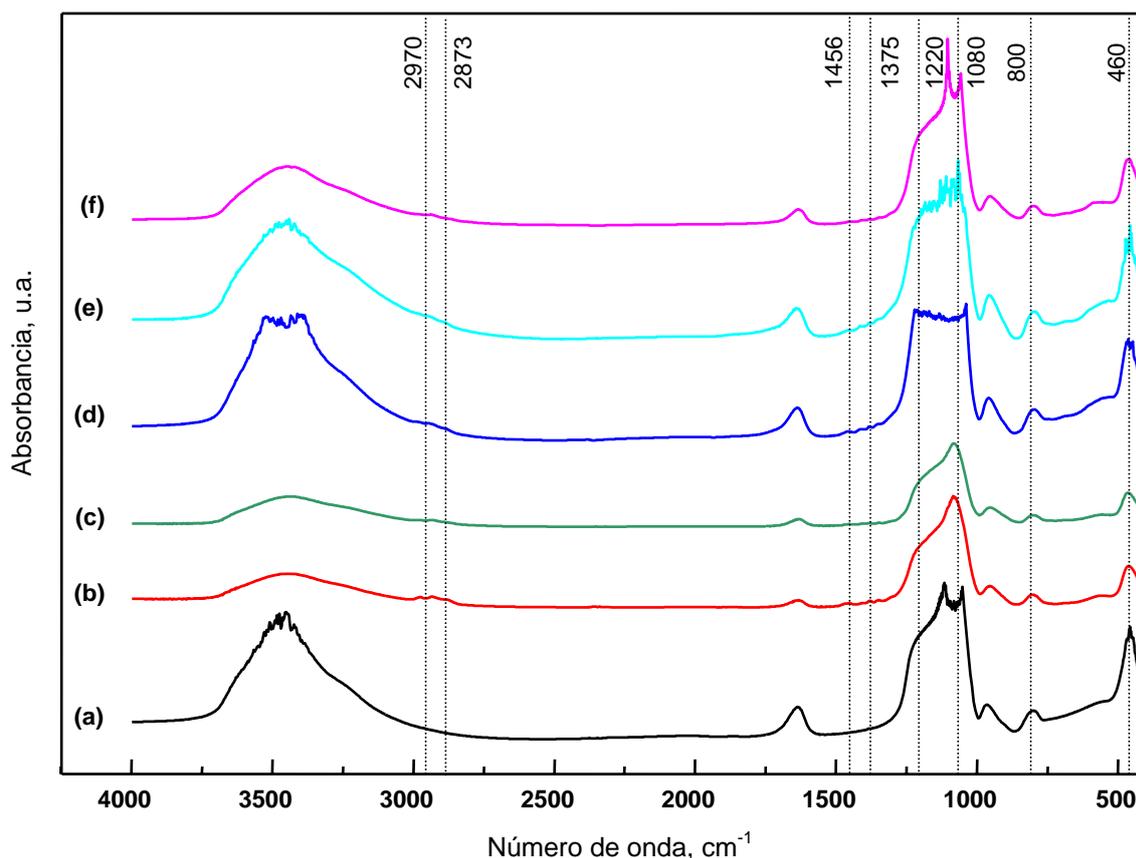
La muestra SBAorig (**curva a**) presenta las bandas de absorción típicas de los materiales silíceos en la región de 400 a 2000 cm<sup>-1</sup>. Por un lado se tiene un pico principal a 1080 cm<sup>-1</sup> junto con un hombro a 1220 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si. La señal débil a 800 cm<sup>-1</sup> se asigna al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si, y otra señal un poco más intensa a 460 cm<sup>-1</sup> corresponde a la torsión Si-O-Si. Estas señales son consistentes con lo reportado en la literatura [23,24]. Por otro lado, la banda de absorción en la región entre 3000 y 3600 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la presencia de grupos silanoles y agua [25].

En los espectros de las muestras funcionalizadas, además de las bandas descritas anteriormente, se observan las señales a 2970 y 2873 cm<sup>-1</sup> asignadas a las vibraciones C-H [26,27], y a 1375 y 1456 cm<sup>-1</sup> bandas apenas visibles asociadas al enlace C-O-C. Estas señales de muy baja intensidad indican la presencia de restos del copolímero en los catalizadores.

En el caso de las muestras que contienen grupos sulfónicos (**curvas d, e y f**) puede notarse un leve corrimiento de la banda de estiramiento Si-O de 1220 cm<sup>-1</sup> a

mayores longitudes de onda y un aumento en su intensidad. Esto se debe a la vibración del enlace S=O asociada a las bandas de absorción a  $1201$  y  $1121$   $\text{cm}^{-1}$ .

En el caso de las muestras funcionalizadas SBASH1 (**curva b**) y SBASH2 (**curva c**) se observa una importante reducción en la región de los grupos O-H (silanoles), lo que permite corroborar la sustitución de estos grupos por los grupos mercapto [28].

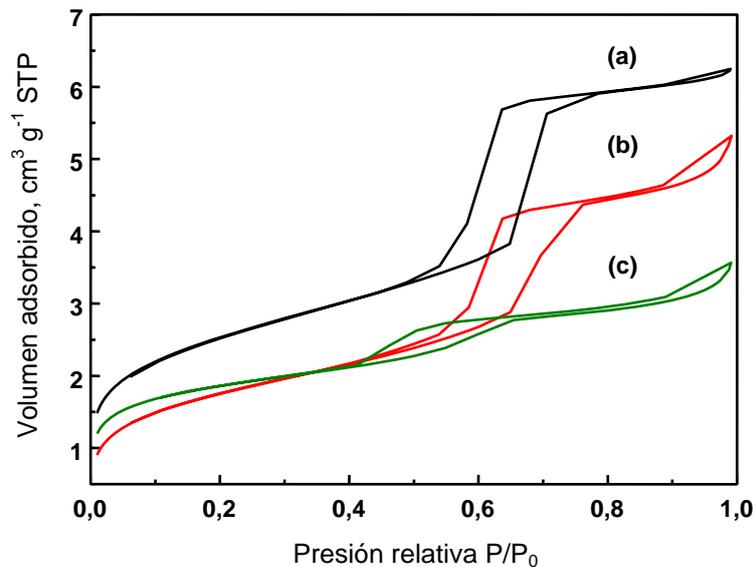


**Figura 4.1:** Espectros FTIR muestras SBAorig (a), SBASH1 (b), SBASH2 (c), SBASulf1 (d), SBASulf2 (e), SBASulf3 (f).

#### 4.2.1.2 Propiedades texturales.

Las isotermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  para estos materiales se muestran en la **Figura 4.2**. En 1985 la IUPAC estableció una clasificación de seis tipos de isotermas según su forma [29,30]. De acuerdo a dicha clasificación, puede verse que las isotermas obtenidas en este caso son del tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H1 [31] a elevada presión relativa, lo que indica la presencia de canales mesoporosos de ordenamiento regular [32].

Para la muestra SBAorig se obtuvo la isoterma (a), mientras que las curvas (b) y (c) corresponden a las muestras funcionalizadas SBAsulf1 y SBAsulf2 respectivamente. A presiones relativas entre 0,6 y 0,8 puede verse un salto bien definido en la isoterma, el cual corresponde a la condensación capilar en los mesoporos y da una idea de la uniformidad en el tamaño de poros. También puede notarse una clara disminución del volumen adsorbido en las muestras funcionalizadas, siendo más marcado este efecto en el caso de la SBAsulf2.



**Figura 4.2:** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K. (a) SBAorig, (b) SBAsulf1, (c) SBAsulf2.

Por otro lado, la relación entre el incremento en la adsorción a  $P/P_0 < 0,1$  asociado a la adsorción monocapa, y el segundo salto a  $P/P_0$  entre 0,4 y 0,7, depende de la presencia de grupos sulfónicos. El aumento en el volumen adsorbido en la región  $P/P_0 < 0,1$  es menor en las muestras funcionalizadas que en la SBA original, lo que indica que existe también una disminución en la microporosidad del material al funcionalizarlo.

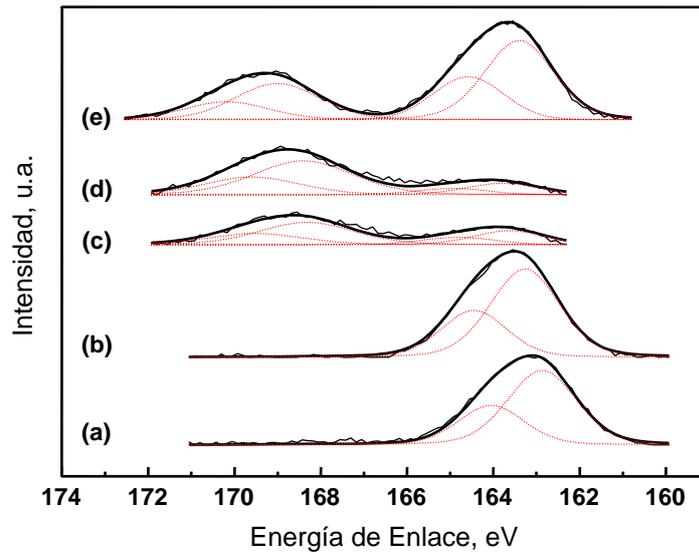
En la **Tabla 4.2** se resumen las propiedades texturales de los catalizadores con grupos sulfónicos y la SBAorig. Puede notarse una clara reducción de la superficie BET luego de la funcionalización, como así también una disminución en los valores de tamaño y volumen de poros. Esto se debe a la presencia de los grupos propilsulfónicos anclados en la superficie interna de los catalizadores.

**Tabla 4.2.** Propiedades texturales muestras SBAorig y SBAsulf.

Catalizador	Volumen poro ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Dp ( $\text{\AA}$ )
SBAorig	0,819	904	85
SBAsulf1	0,707	631	57
SBAsulf2	0,411	662	67
SBAsulf3	0,421	670	69

#### 4.2.1.3 Caracterización por XPS.

Mediante esta técnica se buscó detectar la presencia de grupos funcionales en la superficie de las distintas muestras preparadas. Para una estimación de la cantidad de dichos grupos y el grado de oxidación alcanzado en cada muestra, se analizan los espectros XPS de la señal S 2p. En dichos espectros pueden distinguirse distintas señales de acuerdo al estado de oxidación del azufre,  $\text{S}^{-2}$  o  $\text{S}^{+6}$ . Aquellas a mayores energías de enlace (169 eV aprox.) corresponden al azufre en su forma oxidada, presente en los grupos funcionales del tipo propilsulfónicos –  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}$ . Por otro lado, las señales a aprox. 164 eV se asocian a las especies propilmercaptanos –  $\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ , en las cuales el azufre se encuentra sin oxidar [33-36]. Los espectros XPS de la señal S 2p para las diferentes muestras se presentan en la **Figura 4.3**. En el caso de los sólidos SBAsulf1 y SBAsulf2, espectros (a) y (b) respectivamente, se observa que el azufre se encuentra solo como  $\text{S}^{-2}$  con un doblete S  $2p_{3/2}$  y S  $2p_{1/2}$ , estando el pico S  $2p_{3/2}$  centrado en 163 eV. En el caso de las muestras oxidadas SBAsulf1 (c), SBAsulf2 (d) y SBAsulf3 (e), puede detectarse azufre en los dos estados de oxidación:  $\text{S}^{+6}$  y  $\text{S}^{-2}$ , indicando la presencia de los grupos sulfónicos (S  $2p_{3/2}$  a 168,5 eV) y mercaptanos (S  $2p_{3/2}$  a 163,2 eV).



**Figura 4.3:** Espectros XPS S2p. (a) SBASH1, (b) SBASH2, (c) SBASulf1, (d) SBASulf2, (e) SBASulf3.

Mediante XPS pueden observarse considerables cantidades de carbón y azufre en las distintas muestras, cuyas concentraciones atómicas se resumen en la **Tabla 4.3**. Notar que el contenido de carbón aumenta considerablemente en las muestras funcionalizadas, debido a la presencia de los grupos propilos.

**Tabla 4.3:** Composición química superficial determinada por XPS (concentración atómica %).

Muestra	%C	%O	%Si	%S
<b>SBAorig</b>	1,65	65,41	32,94	-
<b>SBASH1</b>	23,57	50,72	23,62	2,09
<b>SBASulf1</b>	14,08	56,34	27,84	1,40
<b>SBASulf2</b>	10,70	59,71	27,42	1,61
<b>SBASH2</b>	16,85	54,54	26,33	2,28
<b>SBASulf3</b>	15,67	55,10	25,91	3,32

Los porcentajes de ambos tipos de azufre, sin oxidar ( $S_{merc}$ ) y oxidado ( $S_{sulf}$ ), se indican en la **Tabla 4.4**. Los resultados obtenidos para el primer y el segundo procedimiento de preparación (SBASulf1 y SBASulf2) muestran que no se alcanza la

completa oxidación de los grupos mercapto, siendo el porcentaje oxidado mayor para la segunda metodología.

En el caso del tercer método de preparación, se realiza la incorporación de los grupos sulfónicos directamente a la superficie previamente funcionalizada con grupos mercaptanos. Debido a que no se lleva a cabo una oxidación posterior, la fracción correspondiente a grupos sulfónicos es mucho menor en este caso, aunque se alcanza una incorporación de azufre total mayor. Si bien la fracción de grupos oxidados es menor que en los otros dos métodos, es interesante notar la mayor cantidad de grupos, que potencialmente podrían oxidarse y aumentar así la densidad de sitios.

Los análisis de XPS permiten corroborar la funcionalización efectiva de las muestras, pero debe tenerse presente que estos resultados son superficiales y la situación dentro de los poros puede ser diferente a la de la superficie externa.

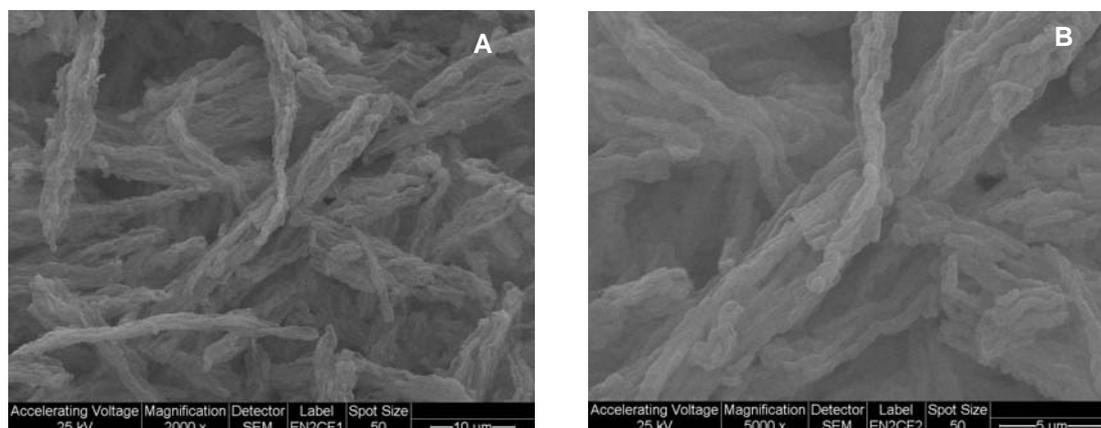
**Tabla 4.4:** Distribución de azufre entre grupos mercapto y sulfónicos.

Muestra	%S <sub>total</sub>	%S <sub>merc</sub>	%S <sub>sulf</sub>	S 2p <sub>3/2</sub> (eV)
SBAsh1	2,09	100	-	162,8
SBAsulf1	1,40	34	66	163,7 168,7
SBAsulf2	1,61	23	77	163,8 168,6
SBAsh2	2,28	100	-	163,1
SBAsulf3	3,32	67	33	163,2 168,7

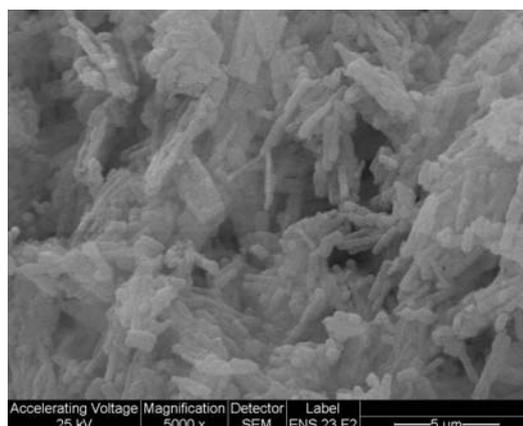
#### 4.2.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En la **Figura 4.4** se muestran las micrografías SEM para la sílice SBAorig. Se observa la estructura típica de los SBA-15 con aglomerados en forma de granos de trigo compuestos de pequeños cilindros. En el caso de las muestras funcionalizadas el tamaño de estos aglomerados fue menor, pero no se tienen cambios importantes en la

morfología de las muestras. En la **Figura 4.5** se presenta la foto obtenida para la muestra SBASulf1.



**Figura 4.4:** Micrografías SEM para la muestra SBAorig. A) 2000 x, B) 5000 x.



**Figura 4.5:** Micrografías SEM muestra SBASulf1, 5000 x.

### **4.2.3 Ensayos de Actividad – Reacción de Alquilación de Isobutano.**

Las muestras sulfónicas sintetizadas fueron sometidas a ensayos de reacción en las mismas condiciones que los catalizadores microporosos. Se analizó la corriente de salida del reactor y las inyecciones a distintos tiempos no presentaron productos de reacción en la fracción C5+, observándose solamente la presencia de los reactivos isobutano, 1-buteno y los productos de isomerización de la olefina, es decir, el cis y trans 2-buteno.

De acuerdo a los resultados mostrados en los puntos anteriores, es claro que se ha logrado la funcionalización de los mesoporos. Por lo tanto, es necesario investigar si la

acidez alcanzada en estos materiales es la adecuada para que se produzca la adsorción de la olefina, paso fundamental para la formación del carbocatión responsable del inicio de la reacción catalítica [37-44].

Con el objeto de analizar la acidez de estos materiales, se tomará como referencia a la zeolita **Y-LCH**, que fue uno de los materiales microporosos que mostró buena actividad en la reacción de alquilación. Los resultados de Py-TPD para este material arrojaron una densidad de sitios ácidos de  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol m}^{-2}$ . De acuerdo a los datos de las tablas mostradas en las secciones anteriores, para la muestra **SBAulf3**, que contiene 3,32 % de azufre, 670 m<sup>2</sup>/g de superficie y 33 % de azufre en su forma oxidada, puede estimarse una densidad de sitios de  $0,46 \cdot 10^{-3} \text{ mmol m}^{-2}$ . Esta densidad de sitios es significativamente inferior a la del catalizador Y-LCH, y puede ser una causa de menor actividad, y probablemente de la inactividad total para la reacción de alquilación. La presencia de esta acidez en el catalizador es la que da lugar a las reacciones de isomerización de la olefina, que en principio es una reacción unimolecular. Esta es una diferencia significativa comparada con la reacción de alquilación, para la cual se requiere la adsorción de la olefina y del isobutano para participar de la reacción bimolecular de alquilación. Es de preveer que la densidad de sitios sea por tanto un factor de central importancia en este sistema.

#### **4.2.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO).**

Luego de la reacción, los catalizadores se descargaron del reactor y se analizó el contenido de material carbonoso por TPO.

En la **Figura 4.6 (curva a)** se muestra el perfil de TPO para la muestra **SBAulf1**. Pueden distinguirse dos zonas, un primer pico a 400 °C y otro por encima de los 500 °C. El contenido total de carbono detectado para esta muestra es del 7,6 %, lo que equivaldría a un llenado del volumen de poros del 13,4 %.

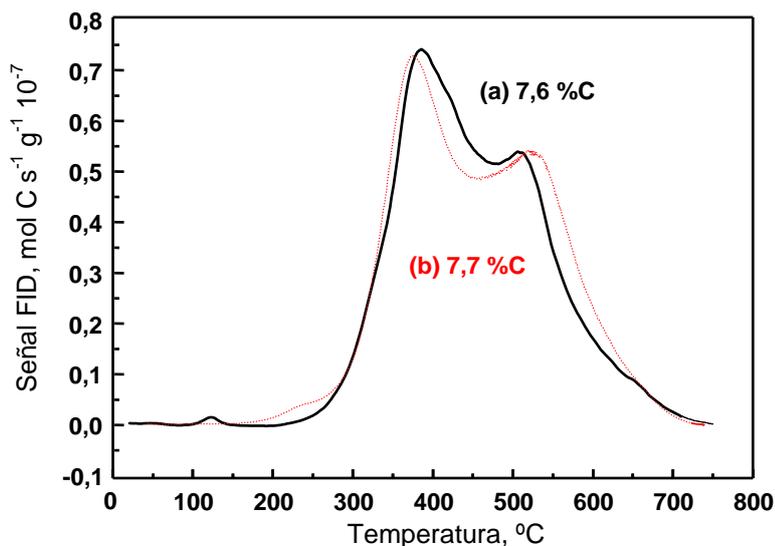


Figura 4.6: Perfil de TPO catalizador **SBASulf1**: (a) usado, (b) fresco.

El perfil de TPO de la muestra **SBAsulf2** se muestra en la **Figura 4.7** (curva a). En este caso solo se visualiza el pico a 400 °C, siendo el contenido total de carbono del 12,3 %, que corresponde a un llenado del 37,4 % del volumen de poros.

En ambos casos, temperaturas mayores a los 600 °C son necesarias para remover completamente los compuestos carbonosos.

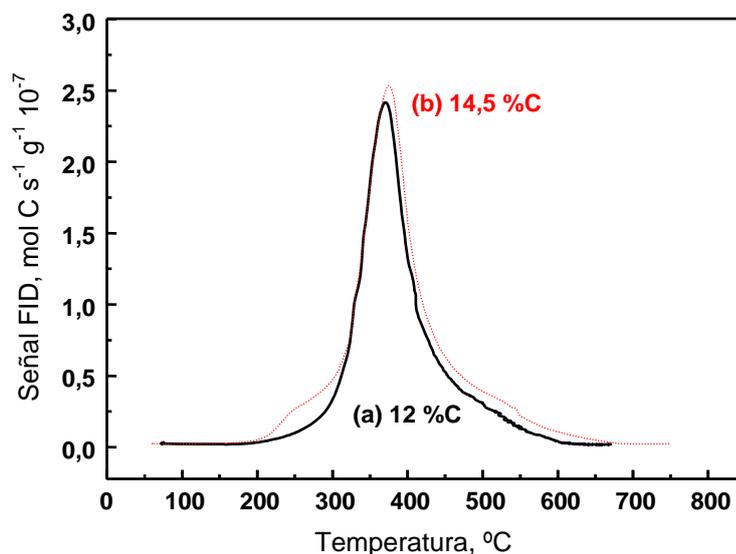


Figura 4.7: Perfil de TPO catalizador **SBAsulf2**: (a) usado, (b) fresco.

En el Capítulo 3, al estudiar los sólidos microporosos, se encontró que aquellos materiales más activos para la reacción de alquilación, son los que presentan un mayor

contenido de coque luego de la reacción. En el caso de estos sólidos mesoporosos, no mostraron actividad para la reacción de alquilación, ni tampoco se observaron productos de craqueo. Por lo tanto, el carbón detectado por esta técnica correspondería a la estructura propia del material fresco. En estas sílices funcionalizadas ese carbono está asociado a los grupos propilos anclados a la superficie, o en menor medida a la presencia de restos del copolímero empleado en la síntesis.

Esto se comprobó al realizar el TPO de los materiales frescos, obteniéndose los perfiles de las **Figuras 4.6 (curva b) y 4.7 (curva b)**. Puede verse que las formas de los perfiles y la cantidad de carbón son prácticamente iguales a lo obtenido para los catalizadores usados en reacción, por lo que puede concluirse que no se produjeron depósitos de coque durante la reacción. Esto sigue la tendencia general ya enunciada, es decir, que se mantiene la proporcionalidad entre la actividad y la cantidad de carbón depositada. En el caso de los sólidos mesoporosos, no presentan actividad, y consecuentemente, tampoco producen depósitos carbonosos.

#### **4.2.5 Desorción a Temperatura Programada de Piridina (Py-TPD).**

En las **Figuras 4.8 (curva a) y 4.9 (curva a)** se presentan los perfiles de Py-TPD para las muestras **SBAulf1 y SBAulf2** respectivamente. En líneas de puntos, en las **Figuras 4.8 (curva b) y 4.9 (curva b)**, se muestran los perfiles obtenidos al realizar stripping en N<sub>2</sub> del catalizador fresco. Se puede concluir que no ocurre adsorción de piridina de manera apreciable en estas muestras. Solo una pequeña cantidad de adsorción de la base se detecta en el catalizador SBAulf1 entre los 200 y 300 °C.

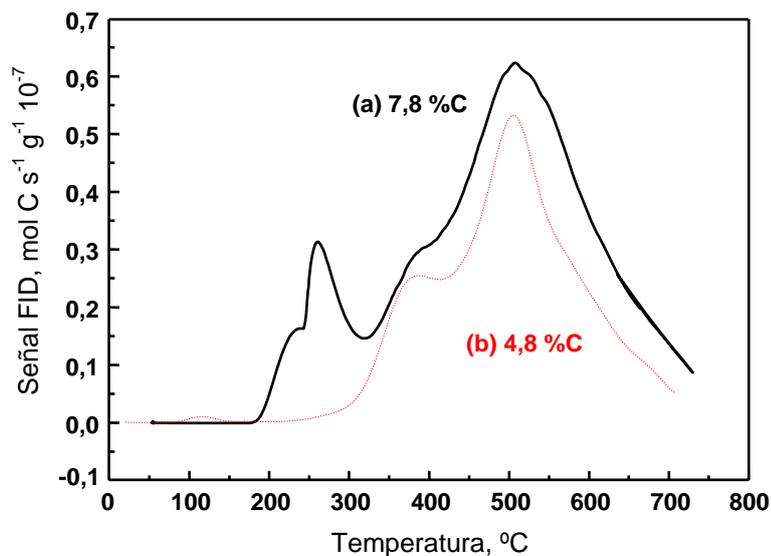


Figura 4.8: (a) Perfil de Py-TPD catalizador **SBAsulf1**. (b) Stripping.

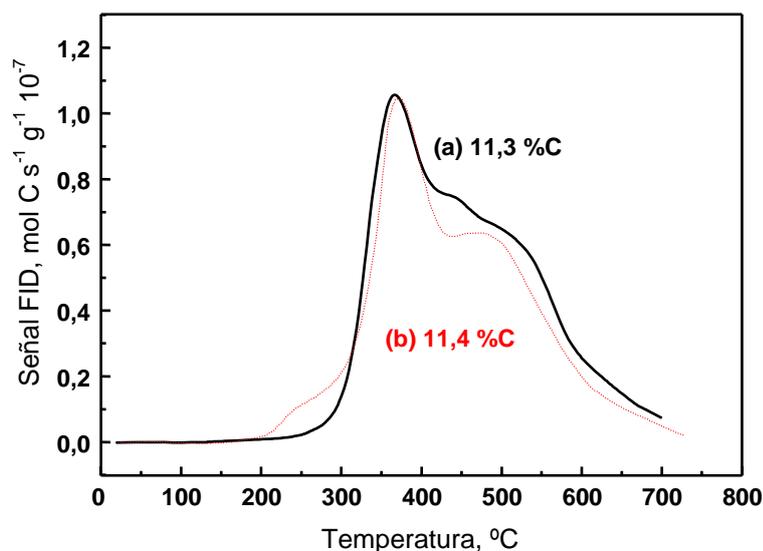


Figura 4.9: (a) Perfil de Py-TPD catalizador **SBAsulf2**. (b) Stripping.

#### 4.2.6 Desorción a Temperatura Programada de 1-Buteno (But-TPD).

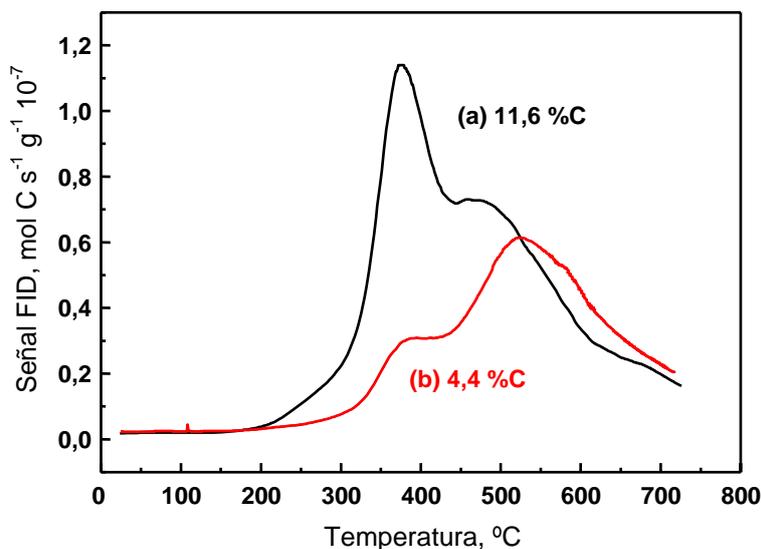
El buteno es uno de los reactivos de la reacción de alquilación, por lo que el nivel de interacción entre este compuesto y el catalizador, es relevante desde el punto de vista de los mecanismos de reacción, y determinará la velocidad de la misma. La desorción a temperatura programada provee información acerca de la cantidad de sitios activos para la adsorción de la molécula, y de la fuerza de interacción.

Por otro lado, debido a los problemas de estabilidad térmica que complican la interpretación de los resultados de Py-TPD, el análisis de desorción a temperatura programada de buteno puede proveer información adicional sobre los sitios ácidos. Para los catalizadores microporosos se observó que la zona de máxima desorción de la olefina se encuentra por debajo de los 300 °C, por lo que no existe una superposición con la pérdida de grupos funcionales en estos materiales.

En la **Figura 4.10** se muestran los perfiles de TPD de buteno para las muestras **SBAulf1** y **SBAulf2**.

Las experiencias de But-TPD con las SBA funcionalizadas, mostraron que no se produce adsorción de buteno, ni en la zona de baja temperatura (por debajo de 300 °C), ni tampoco en el resto del TPD, donde los perfiles prácticamente coinciden con los stripping de los materiales frescos mostrados anteriormente.

Esta falta de capacidad de adsorción de buteno se correlaciona con la inactividad mostrada por estos materiales en la reacción de alquilación de isobutano.



**Figura 4.10:** (a) Perfil de But-TPD catalizador **SBAulf2**.  
(b) Perfil de But-TPD catalizador **SBAulf1**.

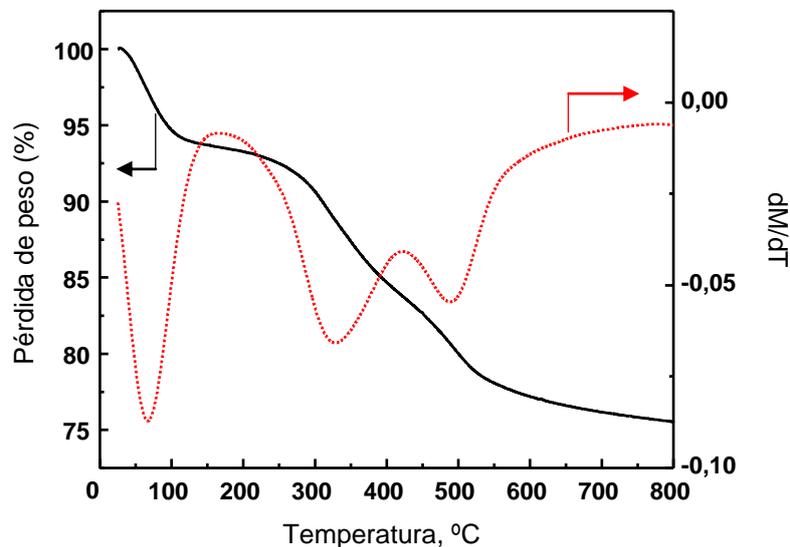
#### 4.2.7 Análisis Termogravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica de estos catalizadores mesoporosos se analizó también por termogravimetría.

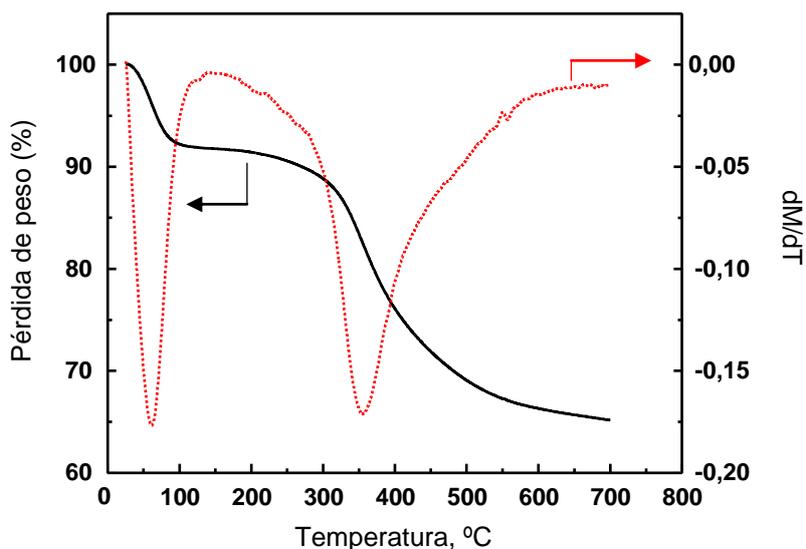
En las **Figuras 4.11, 4.12 y 4.13** se muestran los perfiles de TGA con su correspondiente DTA para las muestras estudiadas. En todos los casos, se visualiza una primera zona alrededor de los **100 °C**, asociada a la pérdida de agua fisisorbida. Para las muestras SBAsulf1 y SBAsulf2 se tiene un contenido de agua cercano al 7,5 %, mientras que para la SBAsulf3 está próximo al 15%.

El perfil correspondiente a la muestra SBAsulf1 (**Figura 4.11**) muestra por un lado un pico a aproximadamente **350 °C** en el perfil de DTA que corresponde al desprendimiento de los grupos **propil-SH**, y por otro la pérdida de masa en la zona de **450 a 500 °C**, que se asocia a la descomposición de los grupos **propil-SO<sub>3</sub>H** [21].

La **Figura 4.12** muestra el perfil de DTA para el catalizador SBAsulf2. Comparando la pérdida de masa observada para este catalizador con la del SBAsulf1, se puede ver que el SBAsulf2 tiene un contenido total de grupos funcionales mayor. Sin embargo, en este caso la baja sensibilidad de esta técnica no permitió distinguir entre grupos SH y SO<sub>3</sub>H, mientras que por XPS se observaron ambos tipos de grupos.



**Figura 4.11:** Perfil de TGA y DTA catalizador SBAsulf1.



**Figura 4.12:** Perfil de TGA y DTA catalizador SBAsulf2.

Un comportamiento algo diferente se tiene para la muestra SBAsulf3 (ver **Figura 4.13**). Se observa una pequeña cantidad de grupos propil-SH a 350 °C y un descenso de masa lento desde los 450 °C en adelante, asociado a la pérdida de grupos propil-SO<sub>3</sub>H, si bien no logra definirse la contribución de los mismos en el perfil de DTA.

Finalmente, en la zona de 200 a 250 °C puede verse una pequeña pérdida de masa que corresponde a restos del copolímero que no fueron eliminados en la preparación. En el caso de las muestras SBAsulf1 y SBAsulf2 la cantidad de estructurante detectada es menor.

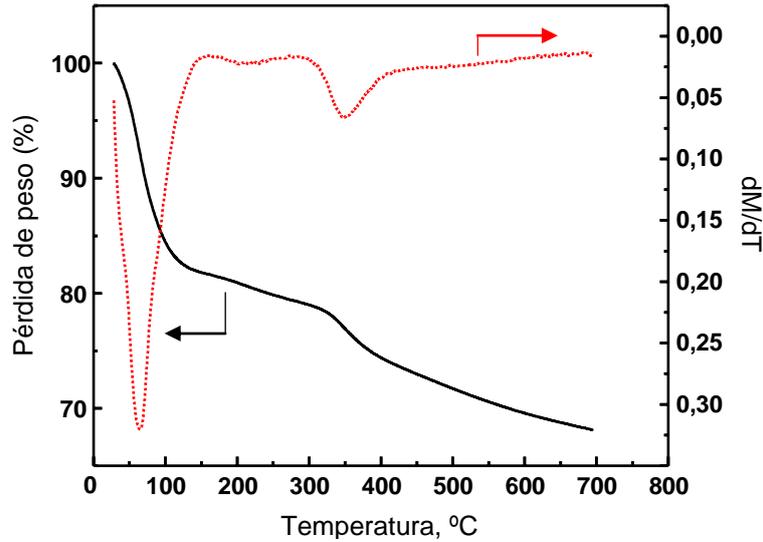
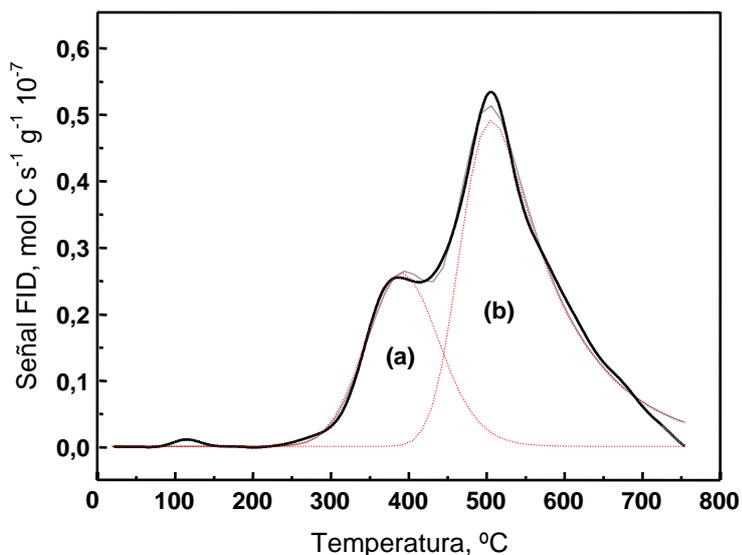


Figura 4.13: Perfil de TGA y DTA catalizador SBAsulf3.

#### 4.2.8 TPD de catalizadores frescos.

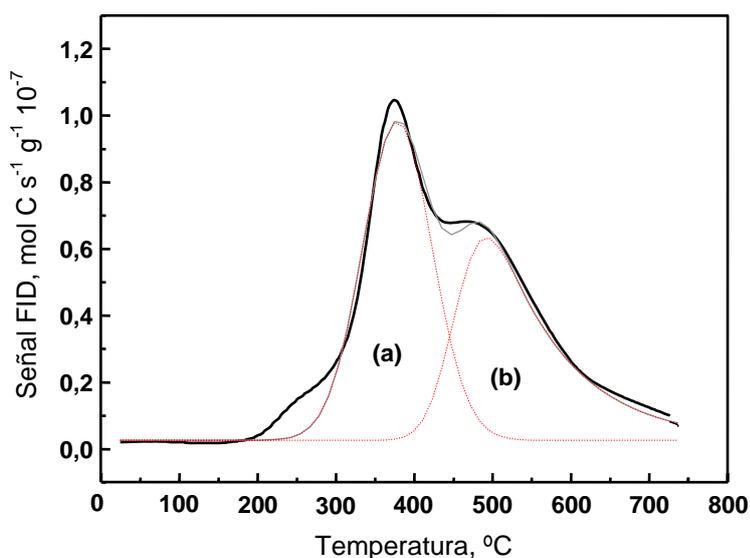
Los resultados de desorción a temperatura programada (TPD - Stripping) de los materiales frescos aportan información complementaria a los de termogravimetría para interpretar los resultados de TGA.

En la **Figura 4.14** se muestra la deconvolución del perfil de TPD, obtenido en flujo de gas inerte con la muestra **SBAsulf1**. En línea gris se muestra la función de ajuste y en líneas de puntos la contribución de cada tipo de sitio. El primer pico a 393 °C corresponde al desprendimiento de los grupos propil-SH, y el segundo a 506 °C, que es más importante en tamaño, se asocia a los propil-SO<sub>3</sub>H. De acuerdo a esta técnica el 69,6% de los grupos funcionales se encuentran en su forma oxidada, mientras que por XPS se había estimado el 66%. En cambio, el análisis por DTA arrojó una menor cantidad de sitios oxidados respecto de los SH.



**Figura 4.14:** TPD de catalizador fresco, muestra SBAulf1. (a) Grupos SH, (b) Grupos SO<sub>3</sub>H

Por otro lado, en la **Figura 4.15** se presenta el resultado para la muestra **SBAulf2**. Se observa el primer pico más importante a 375 °C debido a los grupos propil-SH, mientras que es menor la componente de grupos oxidados con un máximo a 495 °C. En este catalizador, de acuerdo a esta técnica se tiene un 47% de grupos oxidados, lo cual es significativamente inferior al 77% estimado por XPS. Esto puede deberse a que por XPS solo se observa la superficie externa de la partícula, y que en general puede ser diferente a la del interior de la estructura porosa.

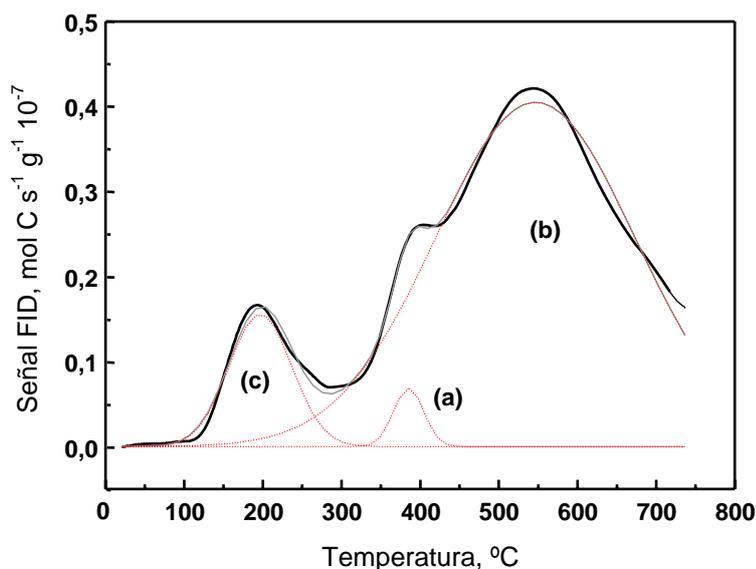


**Figura 4.15:** TPD catalizador fresco, muestra SBAulf2. (a) Grupos SH, (b) Grupos SO<sub>3</sub>H.

El contenido total de carbono, obtenido a partir de los resultados de TPD, es de un 5% para la muestra SBAsulf1 y un 11,4% para la SBAsulf2, indicando un mayor grado de incorporación de grupos funcionales en esta última. Sin embargo, los análisis de TPD indican que la oxidación en esta muestra no fue tan buena como en el caso de la SBAsulf1 (ver **Figura 4.15**). Por otro lado, los perfiles de TPD muestran que se logra una mejora en la estabilidad térmica del material que presenta un mayor grado de oxidación (ver **Figura 4.14**).

En la **Figura 4.16** se muestra el TPD del catalizador SBAsulf3. Por limitaciones experimentales, la máxima temperatura alcanzada durante estas experiencias fue 750 °C. Se observa que en esas condiciones quedan compuestos carbonosos sin eliminar del catalizador, siendo el contenido de carbón eliminado hasta esa temperatura, 5,8 %C. Comparando estos resultados con los mostrados en las **Figuras 4.14** y **4.15**, puede verse que se requieren mayores temperaturas para la gasificación completa de los grupos funcionales en el catalizador SBAsulf3, lo que da indicios de una mayor estabilidad térmica en este catalizador en comparación con los otros dos.

Por otro lado, de acuerdo a esta experiencia, el catalizador SBAsulf3 presenta mayor cantidad de grupos SO<sub>3</sub>H (87 %C) que SH (3 %C). Estos resultados son diferentes a los observados por XPS, lo que muestra que la composición externa e interna de las partículas no es homogénea.



**Figura 4.16:** TPD catalizador fresco, muestra SBAsulf3. (a) Grupos SH, (b) Grupos SO<sub>3</sub>H, (c) Restos copolímero.

Finalmente, puede notarse que la preparación de este catalizador es la que condujo a una mayor cantidad de polímero estructurante sin eliminar (10 %C), lo que se manifiesta por la presencia del primer pico a 200 °C en el perfil de desorción (ver **Figura 4.16**).

Comparando los perfiles obtenidos por TGA (**Figuras 4.11, 4.12 y 4.13**), con los de desorción a temperatura programada (**Figuras 4.14, 4.15 y 4.16**), se observa que la detección de los compuestos de carbón luego de la metanación utilizando un detector FID, aumenta notablemente la sensibilidad del método. Esto permite observar la presencia de grupos propil-SO<sub>3</sub>H en la muestra SBAsulf2, los cuales no se lograron visualizar por TGA.

En el caso de la muestra SBAsulf3, la mejora en la sensibilidad respecto del TGA es aun más notable (comparar **Figuras 4.13 y 4.16**). Además, se observó la mejor estabilidad térmica para este material, ya que se necesitaron mayores temperaturas para eliminar los grupos funcionales.

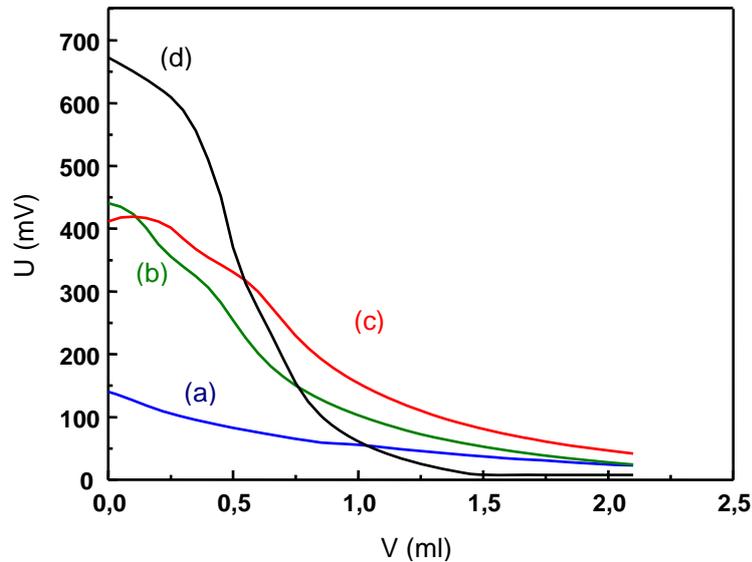
En todos los casos, las experiencias de TPD (*stripping*) dan una idea más clara acerca de la funcionalización lograda por cada método de preparación, en comparación con las estimaciones realizadas por XPS, que como se dijo anteriormente, sólo nos muestran la composición a nivel superficial externo.

#### **4.2.9 Titulación potenciométrica.**

Los resultados mostrados en las secciones anteriores muestran la complejidad existente para caracterizar la acidez de estas muestras por técnicas que impliquen el aumento de temperatura, debido al desprendimiento de los grupos funcionales. Por lo tanto, se complementaron esas determinaciones con experiencias de titulación potenciométrica.

Mediante esta técnica también puede evaluarse el grado de funcionalización de la superficie, que da evidencias directas de la presencia de grupos sulfónicos.

En la **Figura 4.17** se muestran las curvas de titulación de las muestras sintetizadas, observándose una dependencia de la acidez con el método de síntesis empleado. Según estos resultados, el catalizador **SBAulf3 (curva d)**, donde la funcionalización se hizo con ácido clorosulfónico, es el que presenta un mayor número de centros ácidos de elevada acidez.



**Figura 4.17:** Curvas de titulación potenciométrica con butilamina. a) SBAorig, b) SBAulf1, c) SBAulf2, d) SBAulf3

Por otro lado las muestras **SBAulf1 (curva b)** y **SBAulf2 (curva c)** poseen un nivel de acidez similar entre ellas.

Por lo tanto estos resultados indican que los sitios ácidos son más fuertes cuando se funcionaliza la superficie con ácido clorosulfónico [45].

Con las técnicas de TGA, TPD de los materiales frescos (*Stripping*) y Titulación potenciométrica, se pudo corroborar la presencia de grupos funcionales en las muestras sintetizadas, y el carácter ácido de las mismas. Sin embargo, estos catalizadores no mostraron actividad para la reacción de alquilación de isobutano. Los TPD de buteno indicaron que no existe adsorción de la olefina en la superficie de estos sólidos, y por lo tanto no se inicia la reacción química. La menor densidad de sitios ácidos observados en estas muestras comparadas con los otros catalizadores activos, como las zeolitas, es probablemente la causa principal de la falta de actividad.

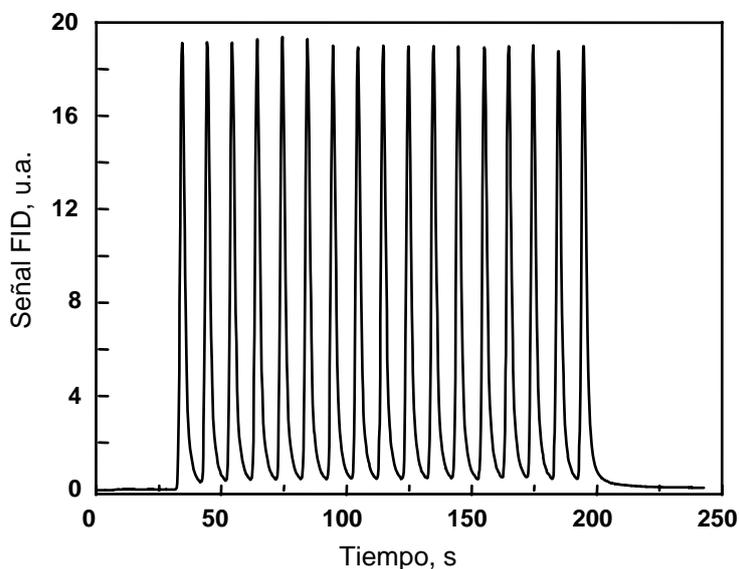
#### 4.2.10 Experiencias de pulsos de 1-buteno.

La dinámica de la interacción de la olefina con la superficie del catalizador se estudió utilizando una técnica de adsorción dinámica, enviando pulsos de 1-buteno al catalizador, como se describió en la sección 2.2.13 del Capítulo 2.

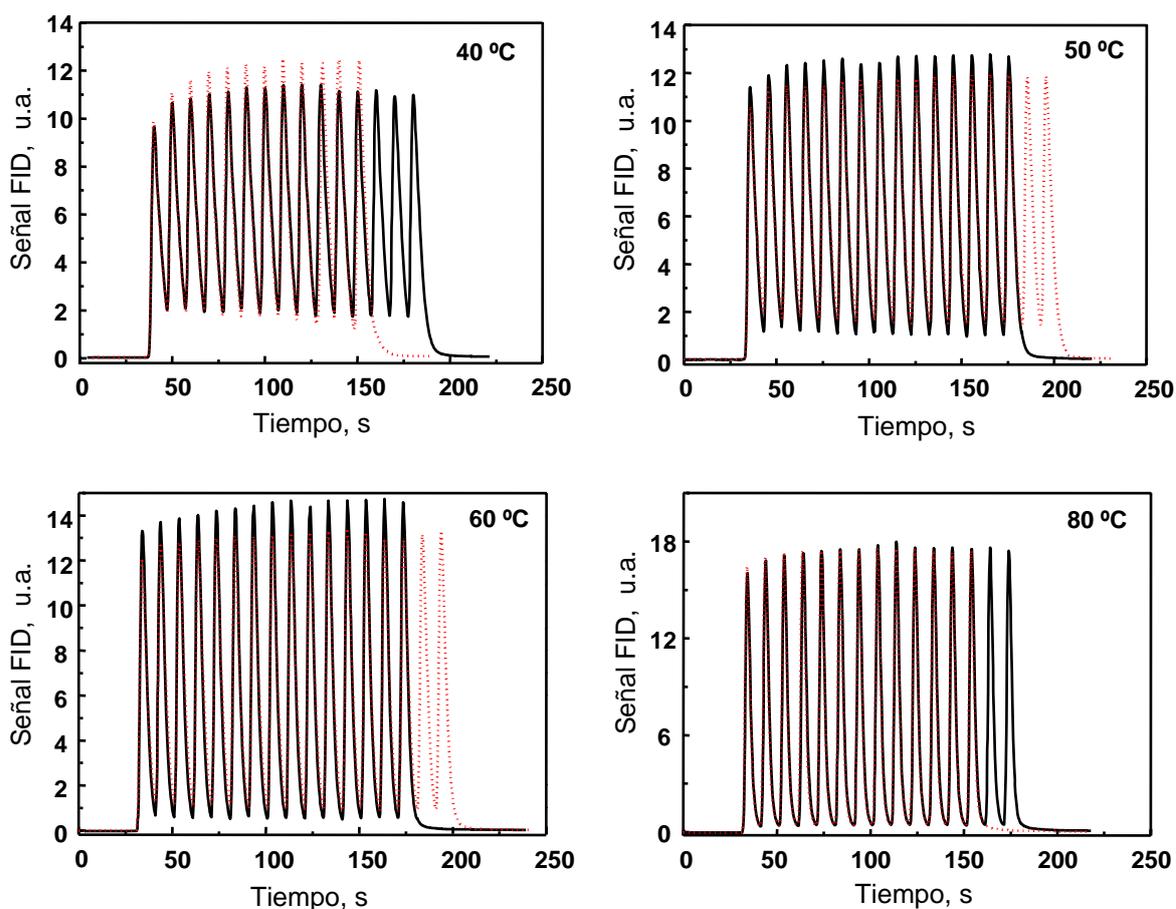
La **Figura 4.18** muestra la señal obtenida para el blanco, experimento llevado a cabo enviando pulsos a la celda vacía. Luego, las experiencias para las muestras sintetizadas se comparan con este blanco tal como se procedió para los sólidos microporosos. Cuando existe interacción entre el catalizador y la olefina, necesariamente debe observarse una reducción en la amplitud y una modulación en la señal de respuesta a los pulsos.

Se realizaron secuencias de pulsos de manera consecutiva a distintas temperaturas, primero ascendiendo la temperatura desde 40 °C hasta 100 °C (líneas llenas), y luego descendiendo la misma (líneas de puntos), con saltos de 10 °C.

En la **Figura 4.19** se presentan las respuestas obtenidas a distintas temperaturas para la muestra **SBAulf3**.



**Figura 4.18:** Pulsos de 1-buteno. Ensayo en blanco (celda vacía).

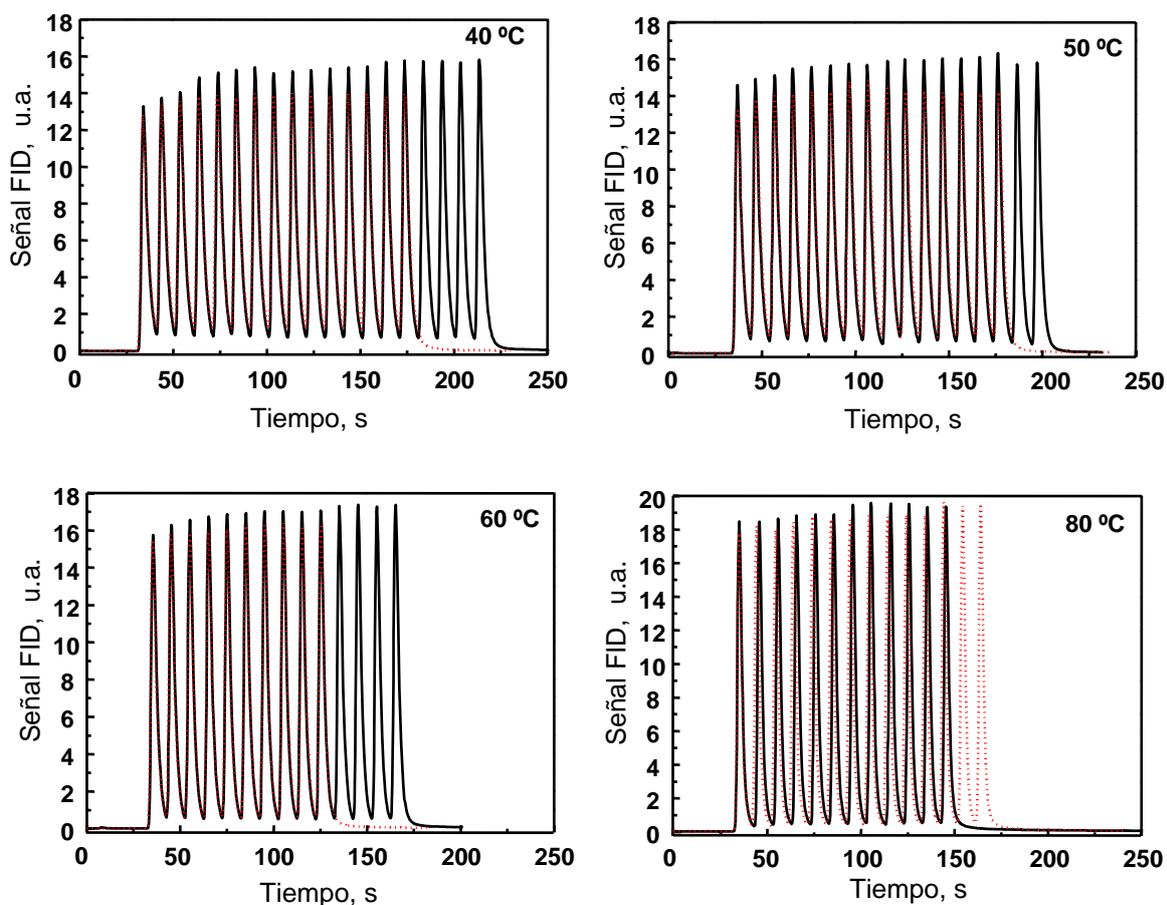


**Figura 4.19:** Pulsos 1-buteno SBAulf3 a distintas temperaturas. Líneas llenas: ascenso de T; líneas de puntos: descenso de T.

Se observa que no existe interacción de la olefina con la superficie del catalizador a ninguna de las temperaturas. Solo puede verse alguna pequeña modulación a baja temperatura, que se puede asignar a fenómenos difusionales dentro de los poros.

Resultados similares se obtuvieron para las muestras SBAulf1 y SBAulf2. En la **Figura 4.20** se muestran los pulsos para el catalizador **SBAulf1**.

Por lo tanto, la inactividad de estos catalizadores para la reacción de alquilación de isobutano, está asociada a que los grupos propil-SO<sub>3</sub>H anclados en la superficie no son capaces de adsorber la olefina para formar y estabilizar el carbocatión, la cual es una etapa necesaria para que ocurra la reacción de alquilación.



**Figura 4.20.** Pulsos 1-buteno SBA sulf1 a distintas temperaturas. Líneas llenas: ascenso de T; líneas de puntos: descenso de T.

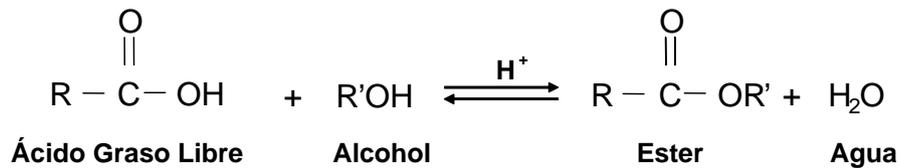
## 4.2.11 Ensayos de Actividad – Esterificación de ácidos grasos.

### 4.2.11.a Introducción.

Las sílices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas se ensayaron en otra reacción que requiere catálisis ácida, pero que está relacionada con un medio de polaridad muy diferente al de la reacción de alquilación. La misma consiste en la esterificación de ácidos grasos libres (AGL) con metanol, para obtener ésteres de ácidos grasos. Esta reacción es de importancia en el proceso de producción de biodiesel, cuando las materias primas de partida son de elevada acidez, y la neutralización de los AGL presentes en esos materiales llevaría a una excesiva pérdida de rendimiento. Con la

esterificación se transforman los ácidos grasos directamente en biodiesel (éster de ácido graso) y el rendimiento se ve aumentado.

La reacción de esterificación se realiza con un alcohol de cadena corta y en presencia de un catalizador ácido, de acuerdo al siguiente esquema:



Esta reacción es extremadamente lenta en ausencia de catalizadores [46-48], por lo que generalmente el proceso se lleva a cabo en fase homogénea empleando catalizadores ácidos minerales líquidos, como ser el ácido sulfúrico [49]. También se ha reportado en bibliografía el uso del ácido clorhídrico, ácidos organosulfónicos, trifluoruro de boro y ácido fosfórico [50]. Sin embargo, estos ácidos suelen ser corrosivos y su manejo es peligroso, por lo que se busca reemplazarlos por catalizadores sólidos ácidos que también facilitarían las etapas de purificación del biodiesel.

En la esterificación de ácidos carboxílicos con catalizadores heterogéneos se ha reportado el uso de materiales mesoporosos [51], resinas aniónicas [52], resinas comerciales (Nafion1) soportadas [53] y materiales soportados como  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{ZrO}_2$  [54,55]. Todos ellos mostraron actividad para la esterificación de diferentes ácidos grasos.

En general los catalizadores sólidos ácidos sólo son activos a altas temperaturas, lo cual implica altas presiones de vapor del metanol. Los sólidos inorgánicos como las zeolitas, sílices, heteropoliácidos, óxidos metálicos sulfatados, etc, son adecuados para trabajar a altas temperaturas. Sin embargo, para la mayoría de ellos la formación de agua durante la reacción de esterificación disminuye su capacidad catalítica (y por ende la velocidad de reacción) disolviendo o modificando los sitios activos.

El catalizador  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$  [56] debido a su alta fuerza ácida presenta buena actividad en la esterificación de AGL, pero se desactiva debido a la pérdida de grupos sulfatos. Sin embargo, otros autores [57] lograron atenuar la desactivación modificando la ruta de preparación. Juan et al. [58] propusieron soportar el  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$  (ZS) en carbón activado (CA) con resultados satisfactorios.

Los heteropoliácidos (HPAs) son típicamente ácidos de Brønsted fuertes y catalizan una gran variedad de reacciones en fase homogénea y heterogénea, ofreciendo procesos más limpios y eficientes [59-62]. La principal desventaja de estos catalizadores es su baja estabilidad térmica y la solubilidad en medios polares. Algunos autores han utilizado dichos HPAs soportados con el fin de obtener catalizadores sólidos ácidos insolubles con buena actividad. Se han utilizado diversos soportes, como la sílice [59,60], titania [61,62], carbón activado [63-65], MCM-41 [66-68], resinas de intercambio iónico ácidas [64,69] y arcillas [70-72]. Las resinas no son estables a temperaturas superiores a los 140°C, lo que limita sus aplicaciones. Para las resinas comerciales, Amberlyst 15 y BD20 [73], se ha reportado su uso, obteniendo buenos resultados, siendo considerablemente mejores para la BD20 debido a su hidrofobicidad.

En el caso de las sílices se han desarrollado materiales mesoporosos funcionalizados, con el objetivo de lograr los requisitos de hidrofobicidad, y tamaños de poros relativamente grandes, para minimizar las limitaciones difusivas. Dichas sílices han sido funcionalizadas con grupos ácidos organosulfónicos [19], evaluando la reacción para la mezcla de 15%p de ácido palmítico (PA) en aceite de soja (SBO) con metanol (1:20 p/p PA:MeOH), 10%p de catalizador a 85°C, con conversiones similares a las obtenidas para el ácido sulfúrico. Las sílices también han sido funcionalizadas con grupos orgánicos hidrofóbicos [51] reportándose conversiones similares al trabajo anterior, pero mucho más resistentes a la presencia de agua, la cual es un inevitable producto de reacción.

Por todo lo expuesto anteriormente, la reacción de esterificación resulta de utilidad para ensayar a las SBA-15 funcionalizadas y evaluar su acidez.

#### ***4.2.11.b Experimental.***

Como materia prima fuente de ácidos grasos, se utilizó *tall oil* (subproducto de la industria celulósica) provistos por Liberman & CIA S.R.L. - Arizona Chemical, con una acidez  $A = 96,5$ . La misma se mezcló con aceite comercial de modo de partir de una mezcla con 40% de ácidos grasos libres (AGL).

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable tipo Parr (modelo 4842), el cual cuenta con un sistema de muestreo que permite seguir la

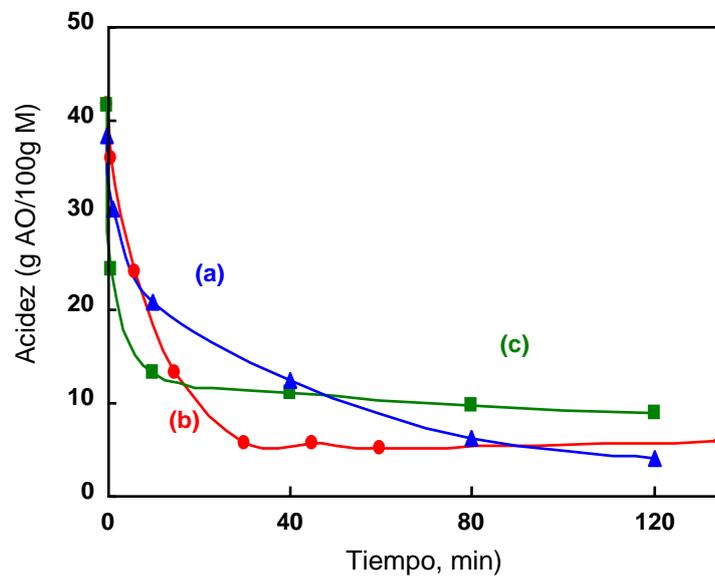
evolución de la reacción en el tiempo. Las muestras tomadas, se lavaron, centrifugaron y se prepararon para analizar el contenido de AGL de acuerdo a la norma IRAM 5-512.

Estas experiencias se hicieron con una relación molar alcohol/AGL 3:1 y a 170 °C, con 6 %p de catalizador. Los reactivos se cargaron a temperatura ambiente, y una vez cerrado el reactor se ejecutó el programa de temperatura, que consistió en una rampa de calentamiento, luego 2 h a la temperatura de reacción, y finalmente enfriamiento hasta la temperatura de reacción.

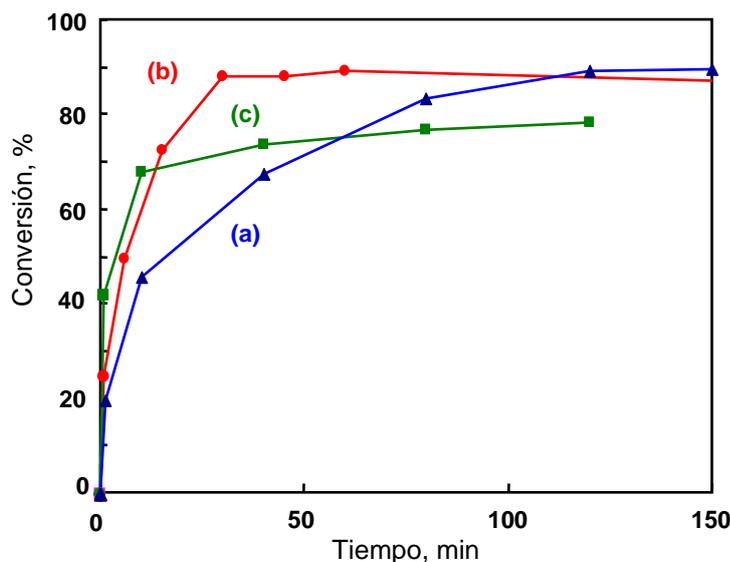
Las evoluciones de acidez de la mezcla en función del tiempo de reacción para las distintas muestras se representan en la **Figura 4.21**, y en la **Figura 4.22** se grafican las conversiones alcanzadas.

Para los catalizadores SBAsulf2 y SBAsulf1 se obtuvieron conversiones finales similares, del 89,3%, y 89,7% respectivamente, a las 2 horas de reacción.

Por otro lado, la sílice SBAsulf2 presentó la mayor velocidad de reacción, alcanzando la máxima conversión a los 30 minutos, mientras que con el catalizador SBAsulf1 se alcanzó dicha conversión recién a los 120 minutos.



**Figura 4.21:** Evolución de la acidez. (a) SBAsulf1, (b) SBAsulf2, (c) SBAsulf3.



**Figura 4.22:** Conversión de AGL. (a) SBAulf1, (b) SBAulf2, (c) SBAulf3.

Para el caso de las experiencias catalizadas con SBAulf3, si bien la velocidad inicial de reacción es mayor a las mostradas anteriormente (notar la mayor pendiente en el origen), la conversión final alcanzada es menor (78,7% a los 120 minutos).

El hecho de que estos materiales sean activos para esta reacción de esterificación indica que los mismos poseen una acidez importante. Por lo tanto, la inactividad de los mismos para la reacción de alquilación no es debida a un problema de falta de acidez en estos catalizadores. Otros dos factores fundamentales, como la densidad de sitios ácidos, y la hidrofiliidad de la superficie, pueden estar definiendo la falta de actividad de estos catalizadores.

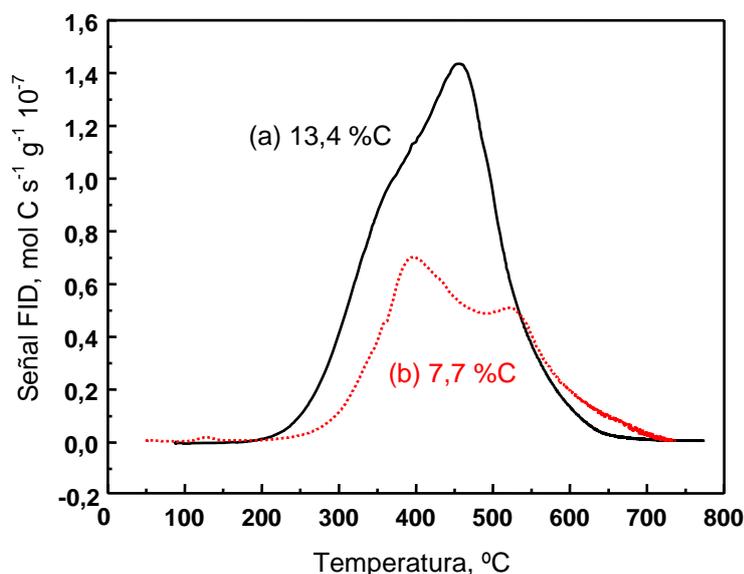
Cuando Mbaraka et al. [19] estudiaron la esterificación de ácidos grasos libres con metanol, encontraron que el rendimiento del catalizador disminuía debido a la formación de agua durante la reacción y a que la misma permanecía dentro de los poros, a causa de la hidrofiliidad de la superficie interna. Al tratarse de una reacción reversible, esto hacía que se limite la conversión alcanzada, haciendo menor el rendimiento del catalizador. En un trabajo posterior [51] trabajaron en el diseño de sílices SBA-15 multifuncionalizadas, incorporando además de los propil-sulfónicos otros grupos como por ejemplo fenil-sulfónicos, con el objetivo de aumentar la hidrofobicidad dentro de los poros, y de esta manera disminuir la cantidad de agua adsorbida [74,75]. Estas modificaciones en la superficie podrían plantearse para tratar de lograr actividad de estos materiales en la reacción de alquilación.

#### 4.2.12 TPO catalizadores usados en Esterificación.

Luego de las reacciones de esterificación de AGL, los catalizadores fueron descargados del reactor y acondicionados para analizarlos por TPO, y evaluar la cantidad de depósitos carbonosos producidos durante la reacción.

La mezcla de reacción se descargó y se filtró de modo de retener el catalizador. Al sólido se lo acondicionó mediante sucesivos lavados con metanol, con agitación manual, y finalmente se lo secó en estufa a 100 °C durante 1 hora.

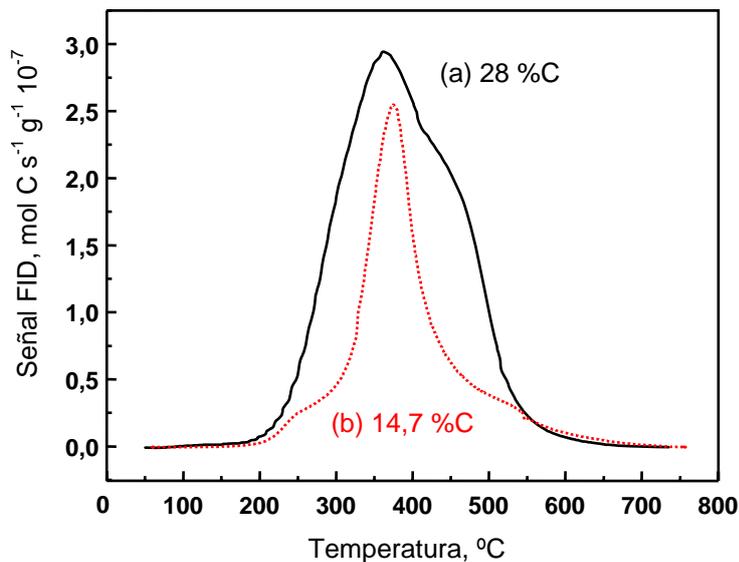
En la **Figura 4.23** se muestran los perfiles de TPO para el catalizador SBAsulf1 usado (**curva a**) y fresco (**curva b**). Se observa una cantidad de depósito de carbono formado durante la reacción, equivalente a un 5,7 %C. Este coque se quema en la misma zona que los grupos funcionales del catalizador fresco, por lo que puede pensarse que se depositan selectivamente sobre los sitios ácidos y se desprenden junto con éstos por la descomposición del grupo propilo.



**Figura 4.23.** TPO catalizador SBAsulf1. (a) Post reacción esterificación, (b) Fresco.

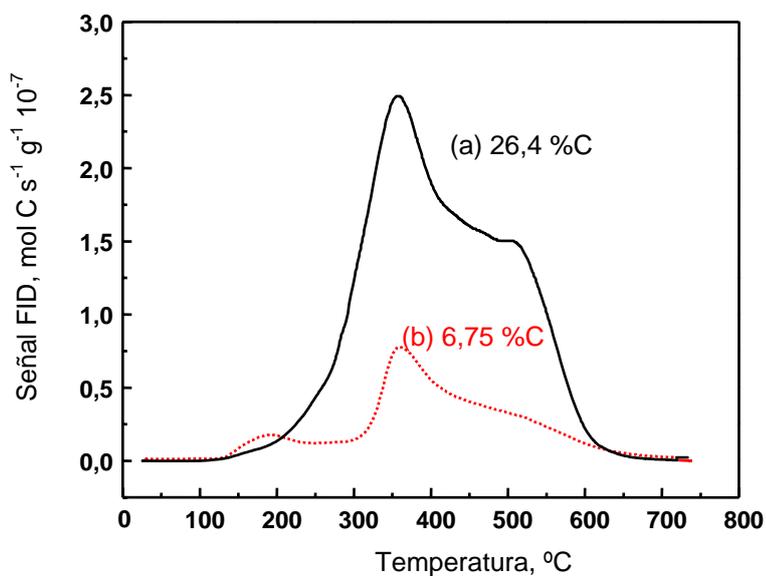
Para el catalizador SBAsulf2 también se detectan depósitos de carbón generados durante la reacción de esterificación, tal como se indica en la **Figura 4.24**. Al igual que en el caso anterior, el rango de temperaturas de combustión está entre 200 °C y 600 °C, y la deposición de coque se da sobre los grupos funcionales. Sin embargo en este caso se produjo más coque de reacción, alcanzando un 13,3 %C. Esto concuerda con la

mayor cantidad de sitios sulfónicos presentes en este catalizador, y la mayor conversión alcanzada en la reacción.



**Figura 4.24:** TPO catalizador SBASulf2. (a) Post reacción esterificación, (b) Fresco.

Finalmente en la **Figura 4.25** se presenta el perfil de TPO para el catalizador SBAsulf3. Esta muestra es la que presentó el mayor contenido de coque luego de la reacción, siendo un 19,65 %C. Una de las razones del mayor coqueo de este catalizador puede ser la mayor fuerza ácida de sus sitios.



**Figura 4.25:** TPO catalizador SBAsulf3. (a) Post reacción esterificación, (b) Fresco.

### 4.3 Conclusiones.

Los catalizadores mesoporosos SBA-15 funcionalizados con grupos sulfónicos no mostraron actividad para la reacción de alquilación de isobutano con olefinas de C4. Los resultados de TPD y pulsos de buteno permitieron inferir que la olefina no se adsorbe en los sitios ácidos del catalizador. Por lo que la inactividad puede deberse a que la mezcla reaccionante de características no polares, se encuentra dentro de los poros del catalizador con un ambiente polar, hidrofílico, debido a la presencia de los grupos sulfónicos. La no adsorción de la olefina impide la formación del carbocatión e iniciación del mecanismo de reacción. Solo se observaron productos de isomerización de 1-buteno en baja cantidad, reacción que requiere muy baja acidez para que ocurra.

Técnicas de caracterización como XPS, FTIR, TGA, *Stripping* y titulación potenciométrica permitieron comprobar la incorporación efectiva de los grupos funcionales en la superficie interna del catalizador, mediante diferentes métodos de preparación. Se observó que la fuerza ácida lograda es mayor cuando la incorporación de los grupos sulfónicos se hace con ácido clorosulfónico en forma directa sobre los grupos mercaptanos previamente anclados (catalizador SBAsulf3). Sin embargo, la mayor densidad de sitios ácidos o grado de funcionalización más elevado, se obtuvo cuando se empleó el método de síntesis y funcionalización en una sola etapa (muestra SBAsulf2).

Por otro lado, el carácter ácido de estos catalizadores fue probado en la reacción de esterificación de ácidos grasos con metanol. La actividad de los catalizadores en este caso puede deberse a la afinidad entre la mezcla reaccionante y el ambiente dentro de los poros, lo que favorece el acceso de los reactivos a los sitios ácidos en la superficie del sólido. En esta reacción el catalizador SBAsulf2 es el que mostró el mejor comportamiento, alcanzándose la mayor conversión de ácidos grasos. Este resultado se correlaciona directamente con la mayor cantidad de sitios ácidos presentes en esta muestra. El catalizador SBAsulf3, si bien produce la mayor velocidad de reacción inicial debido a que tiene sitios ácidos más fuertes, no lleva a una conversión tan buena debido a que el grado de funcionalización en el mismo es menor que en las otras muestras.

Por lo tanto, para poder emplear estos catalizadores en la reacción de alquilación, se hacen necesarios cambios en el diseño de la funcionalización de su

superficie. Se plantea la posibilidad de incorporar otros tipos de grupos, además de los propilsulfónicos, de manera de modificar las características hidrofílicas de la superficie y favorecer la adsorción de la olefina [51,74,75].

#### 4.4 Referencias.

- [1] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988.
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W.J. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [4] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024.
- [5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [6] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813.
- [7] A. Stein, *Adv. Mater.* 15 (2003) 763.
- [8] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Science* 276 (1997) 923.
- [9] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2749.
- [10] J. Liu, X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, M. Gong, *Adv. Mater.* 10 (1998) 161.
- [11] S.V. Mattigod, X.D. Feng, G.E. Fryxell, J. Liu, M.L. Gong, *Separ. Sci. Technol.* 34 (1999) 2329.
- [12] A.M. Liu, K. Hidajat, S. Kawi, D.Y. Zhao, *Chem. Commun.* (2000) 1145.
- [13] Q.H. Yang, H. Liu, H. Yang, L. Zhang, Z.C. Feng, J. Zhang, C. Li, *Microp. Mesop. Mater.* 77 (2005) 257.
- [14] V. Ganesan, A. Walcarius, *Langmuir* 20 (2004) 3632.
- [15] W.M. Van Rhijn, D.E. De Vos, B.F. Sels, W.D. Bossaert, P.A. Jacobs, *Chem. Commun.* 3 (1998) 317.
- [16] D. Das, J.F. Lee, S.F. Cheng, *Chem. Commun.* (2001) 2178.

- [17] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156.
- [18] X.D. Yuan, H.I. Lee, J.W. Kim, J.E. Yie, J.M. Kim, *Chem. Lett.* 32 (2003) 650.
- [19] I.K. Mbaraka, D.R. Radu, V.S.Y. Lin, B.H. Shanks, *J. Catal.* 219 (2003) 329.
- [20] D. Das, J.F. Lee, S.F. Cheng, *J. Catal.* 223 (2004) 152.
- [21] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 448.
- [22] K. Niknam, D. Saberi, M. Baghernejad, *Chin. Chem. Lett.* 20 (2009) 1444.
- [23] L. Saikia, J.K. Satyarthi, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.* 252 (2007) 148.
- [24] J.K. Shon, X. Yuan, C.H. Ko, H.I. Lee, S.S. Thakur, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 1201.
- [25] G.W. Griffith, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 590.
- [26] N.T.S. Phan, C.W. Jones, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 253 (2006) 123.
- [27] N. Li, X. Li, W. Wang, W. Geng, S. Qiu, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 128.
- [28] C.T. Yang, M.H. Huang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17842.
- [29] IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [30] IUPAC Recommendations, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego (1999).
- [32] IUPAC Recommendations, K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 2201.
- [33] J.G.C. Shen, R.G. Herman, K. Klier, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 9975.
- [34] M. Johansson, K. Klier, *Top. Catal.* 4 (1997) 99.
- [35] J.G.C. Shen, T.H. Kalantar, R.G. Herman, J.E. Roberts, K. Klier, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4479.
- [36] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobul, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (1992).
- [37] J. Weitkamp, Y. Traa, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* 4 (1997) 2039.
- [38] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1778.
- [39] L. Schmerling, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 275.
- [40] L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 1447.
- [41] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal. A* 128 (1995) 243.
- [42] A. Corma, A. Martínez, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 483.
- [43] A. Feller, I. Zuazo, A. Guzmán, J.O. Barth, J.A. Lercher, *J. Catal.* 216 (2003) 313.

- [44] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 33.
- [45] V.M. Fuchs, L.R. Pizzio, M. N. Blanco, *Catalysis Today*, 133-135 (2008) 181.
- [46] M. Canacki, J. Van Germe, *Trans. ASAE* 44 (2001) 1429.
- [47] M. Berrios, J. Siles, M.A. Martín, A. Martín, *Fuel* 86 (2007) 2383.
- [48] T. Kocsisová, J. Cvengros, J. Lutisan, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107 (2005) 87.
- [49] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J.G. Goodwin, *J. Ing. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353.
- [50] K.S. Liu, *JAOCs* 71 (1994) 1179.
- [51] I.K. Mbaraka, B.H. Shanks, *J. Catal.* 229 (2005) 365.
- [52] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 416.
- [53] J. Ni, F.C. Meunier, *Appl. Catal. A: Gen.* 333 (2007) 122.
- [54] S. Ramu, N. Lingaiah, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, I. Suryanarayana, P.S.S. Prasad, *Appl. Catal. A: Gen.* 276 (2004) 163.
- [55] M.G. Kulkarni, R. Gopinath, L.C.Meher, A.K. Dalai, *Green Chem.* 8 (2006) 1056.
- [56] F. Omota, A.C. Dimian, A. Bliet, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3175.
- [57] G.D. Yadav, A.D. Murkute, *J. Catal.* 224 (2004) 218.
- [58] J.C. Juan, J. Zhang, Y. Jiang, W. Cao, M.A. Yarmo, *Catal. Lett.* 117 (2007) 153.
- [59] C.R. Deltcheff, M. Amirouche, G. Herve, M. Fournier, M. Che, J.M. Tatibouet, *J. Catal.* 126 (1990) 591.
- [60] P.G. Vázquez, M.N. Blanco, C.V. Cáceres, *Catal. Lett.* 60 (1999) 205.
- [61] S. Swanmi, N. Shin-ichi, T. Okuhara, M. Misono, *J. Catal.* 166 (1997) 263.
- [62] L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, *Appl. Catal. A: Gen.* 167 (1998) 283.
- [63] M.A. Schwejter, P. Vinke, M. Vijk, H. Bekkum, *Appl. Catal. A: Gen.* 80 (1992) 41.
- [64] P. Dupont, J.C. Vadrine, E. Paumard, G. Hecquet, F. Lefebve, *Appl. Catal. A: Gen.* 129 (1995) 217.
- [65] P. Dupont, F. Lefebve, *J. Mol. Catal. A* 114 (1996) 299.
- [66] I.V. Kozhevnikov, A. Sinnema, R.J. Jansen, K. Panin, H.V. Bekkum, *Catal. Lett.* 30 (1995) 241.
- [67] K. Nowinska, W. Kaleta, *Appl. Catal. A: Gen.* 203 (2000) 91.
- [68] T. Blanco, A. Corma, A. Martinez, P.M. Escolano, *J. Catal.* 177 (1998) 306.
- [69] K. Nomiya, H. Murasaki, M. Miwa, *Polyhedron* 5 (1986) 1031.
- [70] G.D. Yadav, N.S. Doshi, *Catal. Today* 60 (2000) 263.
- [71] G.D. Yadav, N. Kirthivasan, *Appl. Catal. A: Gen.* 154 (1997) 29.

- [72] G.D. Yadav, N.S. Doshi, *Org. Process. Res. Dev.* 6 (2002) 263.
- [73] Ji-Yeon Park, Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee, *Bioresource Technology* 101 (2009) S62-S65.
- [74] M. Park, S. Komarneni, *Micropor. Mesopor. Mater.* 25 (1998) 75.
- [75] A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catal.* 189 (2000) 31.



## *Capítulo 5*

# *“Alternativas de Proceso para la Alquilación de Isobutano”*



## **5.1 Introducción.**

En los capítulos anteriores se mostró que los catalizadores que presentan actividad para la reacción de alquilación de isobutano, catalizan reacciones de oligomerización y de múltiple alquilación, las cuales llevan a la formación de coque y a la rápida desactivación por envenenamiento de sitios y bloqueo de poros. Si bien se ha trabajado en el diseño de los catalizadores para favorecer la transferencia de hidruro y la desorción de compuestos saturados, las estabilidades alcanzadas no resultan ser lo suficientemente buenas como para pensar en una aplicación industrial.

De manera paralela a las investigaciones relacionadas con el desarrollo de los catalizadores, se ha trabajado también en el diseño del proceso de alquilación, de manera de minimizar la oligomerización y la formación de hidrocarburos pesados.

Subramaniam et al. [1-3] estudiaron la alquilación en condiciones supercríticas, con el objetivo de favorecer la remoción de los depósitos carbonosos. Mediante la incorporación de CO<sub>2</sub>, los autores lograron extender la actividad para la producción de alquilado con catalizadores del tipo H-USY y sulfato-zirconia, trabajando en condiciones supercríticas a temperaturas por debajo de la temperatura crítica del isobutano (135 °C). Este fenómeno se lo atribuyeron a la capacidad del CO<sub>2</sub> de mitigar la formación de coque y así mantener la accesibilidad a los poros por parte de los reactivos [1].

También se ha estudiado la regeneración continua del catalizador incorporando un metal [4]. Querini et al. [5] reportaron que la incorporación de platino o paladio en catalizadores de zeolita Y permite la regeneración en hidrógeno a la temperatura de reacción, logrando recuperar una fracción de la actividad ya que algo de coque queda selectivamente depositado en los sitios ácidos del material.

Se puede operar con relaciones isobutano/olefina elevadas, de modo de extender la vida útil del catalizador [6], pero uno de los factores más importantes para mejorar la estabilidad es el tipo de reactor empleado. Los reactores tanque agitados continuos (CSTR) son una de las mejores opciones, ya que operan con baja concentración de olefinas [7].

A continuación se presentan los diferentes estudios realizados en lo que refiere al diseño del proceso con el objetivo de mejorar el rendimiento y la estabilidad de distintos catalizadores. Se plantea la opción de realizar la reacción de alquilación en fase

gas, a mayores temperaturas que en fase líquida. Además, se presentan resultados obtenidos cuando se realiza el proceso con secuencias consecutivas de reacción-regeneración en hidrógeno de catalizadores conteniendo platino.

Finalmente se estudia el efecto de la regeneración con aire de un catalizador desactivado, siguiendo la evolución de los tratamientos a distintas temperaturas mediante experiencias de pulsos de 1-buteno.

## **5.2 Diseño de proceso. Reacción de alquilación de isobutano en fase gas.**

Una variable de operación que tiene mucha influencia en la velocidad de desactivación de los catalizadores, es la temperatura. Esto se debe a que, como se detalló en el Capítulo 1, el mecanismo de alquilación comprende reacciones de oligomerización, craqueo, transferencia de hidrógeno y aromatización, además de fenómenos físicos de adsorción, desorción y difusión. Estas etapas presentan diferentes energías de activación, por lo que un cambio en la temperatura se traduce en modificaciones en las velocidades relativas de cada una de ellas. Bajas temperaturas favorecen la adsorción y oligomerización, mientras que a elevadas temperaturas ocurre la aromatización de los depósitos de coque. Por lo tanto, la desactivación se puede minimizar a una temperatura óptima para la cual se favorezca el craqueo y desorción de moléculas de hidrocarburos pesados [8-11]. Mediante cambios en la acidez y estructura porosa del catalizador, junto con modificaciones en la temperatura de reacción y la fase en la que se lleva a cabo la misma, pueden ajustarse las velocidades relativas de transferencia de hidrógeno, craqueo, oligomerización y difusión.

Cuando la reacción se realiza en fase líquida, se tiene la ventaja de favorecer la disolución de los compuestos precursores de coque. Sin embargo, si se quiere mejorar la difusión de reactivos y productos es conveniente hacer la reacción en fase gas [12].

A continuación se muestran resultados obtenidos para la alquilación de isobutano con olefinas de C4 en fase gas, en un amplio rango de temperaturas. El objetivo de seleccionar mayores temperaturas es ayudar al craqueo y desorción de compuestos pesados, de manera de compensar la menor estabilidad del catalizador en

fase gas. Se presentan resultados para la zeolita Y, en sus formas protónica o intercambiada con lantano.

## **5.2.1 Resultados.**

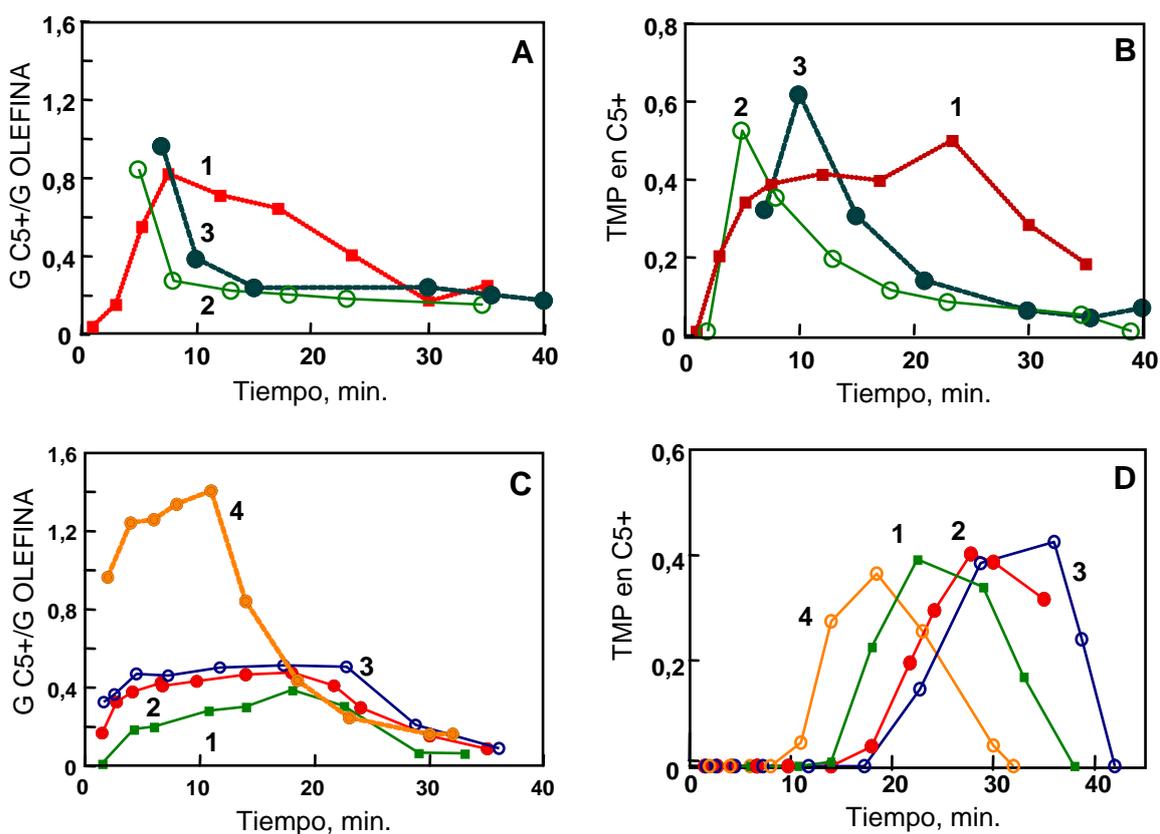
### **5.2.1.1 Rendimiento y producción de TMP.**

La **Figura 5.1** muestra la cantidad de producto alquilado obtenido por gramo de olefinas alimentada al reactor, es decir el rendimiento expresado como g de hidrocarburos C<sub>5</sub>+ / g de olefinas, y la fracción de TMP en dicha corriente.

Las Figuras **5.1.A** y **5.1.B** muestran los resultados obtenidos para el catalizador **Y-LCL** en fase gas a 112 y 120 °C. A los fines de comparar con el comportamiento catalítico en fase líquida, se incluye y se toma como referencia la curva para el catalizador **Y-LCH** a 80 °C. Por otro lado en las **Figuras 5.1.C** y **5.1.D** se indican las respuestas obtenidas cuando el catalizador **Y-LCH** se emplea en fase gas a diferentes temperaturas.

La mayor producción se tiene con el catalizador **Y-LCH** a 150 °C en fase gas, durante los primeros 10 minutos de reacción (**curva 4, Figura 5.1.C**), siendo a su vez mayor que lo obtenido para el mismo catalizador en fase líquida a 80 °C (**curva 1, Figura 5.1.A**). Este comportamiento puede deberse a una mayor velocidad de desorción y difusión de los productos hacia fuera de los poros del catalizador.

La evolución de TMPs en fase gas tiene la misma forma que lo visto en fase líquida, ya que es un patrón característico del reactor de lecho fijo empleado para las experiencias. Es decir un incremento a bajos tiempos de reacción, y luego una caída pronunciada debido a desactivación del catalizador. En ambos casos, ese momento coincide con la aparición de los dimetilhexenos (DMH=) en la corriente de productos, lo que se debe a una disminución en la capacidad de transferencia de hidrógeno por la deposición de coque en el catalizador.



**Figura 5.1:** Rendimiento y distribución de TMP en la fracción C5+.

(A) y (B): (1) Y-LCH, líquido a 80 °C, (2) Y-LCL, gas a 112 °C, (3) Y-LCL, gas a 120 °C.  
(C) y (D): Y-LCH en fase gas a 80 °C (1), 120 °C (2), 135 °C (3) y 150 °C (4).

Un efecto interesante a analizar es el de aumento de la temperatura cuando las reacciones se hacen en fase gas, notándose un corrimiento del máximo en la fracción de TMP a mayores tiempos de reacción. Esto puede verse para el catalizador Y-LCL al pasar de 112 °C a 120 °C (**curvas 2 y 3 de la Figura 5.1.B**) y para el Y-LCH al aumentar de 80 °C a 120 °C y luego a 135 °C (**curvas 1-3 de la Figura 5.1.D**). Ese período de inducción para obtener los productos principales aumenta con la temperatura, pero si es demasiado alta el fenómeno se invierte. Esto se visualiza cuando se opera a 150 °C con el catalizador Y-LCH (**curva 4, Figura 5.1.D**). En esas condiciones lo que sucede es una rápida oligomerización y aromatización de las olefinas, haciendo que la desactivación ocurra a mayor velocidad.

### **5.2.1.2 Distribución de productos.**

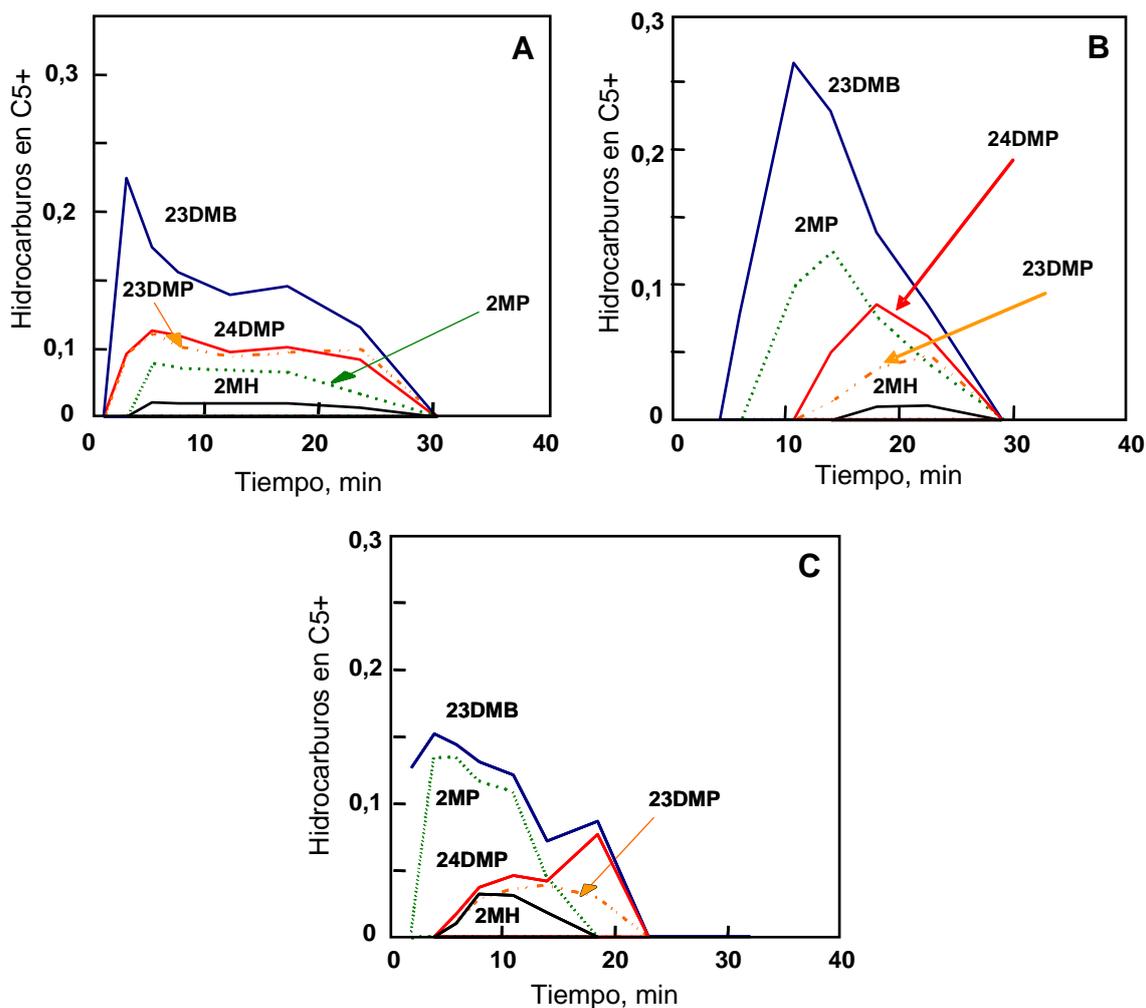
La **Figura 5.2** muestra la distribución de productos de craqueo en la fracción C5+ para el catalizador Y-LCH en fase líquida a 80 °C (**Figura 5.2.A**), a la misma temperatura pero en fase gas (**Figura 5.2.B**) y en fase gas a 150 °C (**Figura 5.2.C**). A 80 °C en fase gas puede notarse un período de inducción luego del cual aparecen los productos. Por ejemplo, mientras en fase líquida el 2,3-dimetilpentano (2,3-DMP) y el 2,4-dimetilpentano (24DMP) se obtienen desde el comienzo de la reacción, en fase gas aparecen después de los 10 min.

Otra diferencia a notar es que en fase líquida los productos principales son parafinas con dos ramificaciones, mientras que en fase gas uno de los productos mayoritarios es el 2-metilpentano (2-MP). En el caso de los compuestos de 7 átomos de carbono, los mismos son producto del craqueo de un hidrocarburo C12, que puede dar C5 + C7 o 2 moléculas de C6.

Al aumentar la temperatura a 150 °C, el período de inducción se reduce. Esta elevada temperatura favorece la producción de los compuestos de craqueo desde el inicio de la reacción, indicando que a altas temperaturas se producirán menos depósitos de coque en el catalizador.

Por otro lado, de la comparación de las Figuras 5.2.A y 5.2.B surge que la estabilidad en fase líquida a 80 °C es levemente superior que en fase gas a la misma temperatura. Además, el 2,3-DMB que es un compuesto con un RON de 104,3 es uno de los principales componentes de la fracción C5+ tanto en fase gas como líquida.

Una diferencia importante entre la reacción en fase líquida y fase gas es la relación isobutano/olefina dentro de los poros, a pesar de que la relación global sea la misma. Esta relación es menor en fase gas debido a la adsorción preferencial de la olefina, lo que lleva a una mayor formación de hidrocarburos C12, C16, e incluso más pesados, que luego son craqueados produciendo compuestos C5-C7 [12]. Por lo tanto, la elección de la temperatura debe hacerse de manera de compensar la mayor adsorción de la olefina con un incremento en las velocidades de craqueo y desorción.



**Figura 5.2:** Distribución de productos en la fracción C5+ para el catalizador Y-LCH. (A) 80 °C fase líquida, (B) 80 °C fase gas, (C) 150 °C fase gas.

La **Tabla 5.1** muestra la menor relación TMP/DMH obtenida para cada corrida en fase gas con el catalizador Y-LCH a distintas temperaturas, observándose un máximo en esta relación a los 90 °C.

Estos valores son similares a los observados en fase líquida, previamente reportados por otros autores. Por ejemplo para la zeolita Beta, a bajas temperaturas (50-75 °C) y cortos tiempos de reacción la relación TMP/DMH fue cercana a 8, mientras que a temperaturas mayores (110-150 °C) se encontró por debajo de 1 en incluso cercana a 0,1 (próxima al valor de equilibrio termodinámico) [13]. En otro trabajo, Lercher et al. [14] estudiaron las zeolitas X y Y intercambiadas con lantano y reportaron relaciones TMP/DMH de 19 y 13 respectivamente.

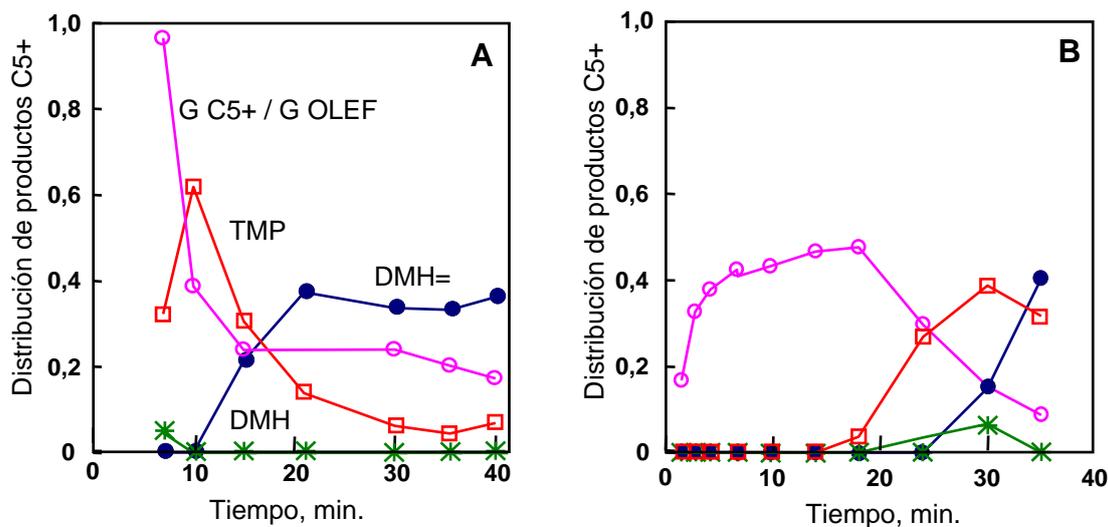
**Tabla 5.1:** Menor relación TMP/DMH obtenida a distintas temperaturas en fase gas.

Catalizador Y-LCH.

Temperatura (°C)	TMP/DMH
80	9
90	10,8
120	5,8
135	3,7
150	1,9

En el Capítulo 3 (Sección 3.2.2.6) se analizó la acidez de los catalizadores por TPD de piridina, y se encontró que los catalizadores Y-LCH e Y-LCL presentan una fuerza ácida comparable. Sin embargo, en el material Y-LCL se apreció un leve corrimiento del perfil a menores valores de temperatura, y principalmente la presencia de mayor cantidad de sitios de baja acidez, lo que resulta en una acidez global menor que en el catalizador Y-LCH. Además, para el Y-LCL se tiene una menor cantidad de sitios ácidos ( $0,95 \text{ mmoles g}^{-1}$ ) que en el catalizador Y-LCH ( $1,35 \text{ mmoles g}^{-1}$ ). Similares resultados se obtuvieron en un trabajo anterior mediante TPD de amoníaco [8]. Estas diferencias en la acidez repercuten en el comportamiento catalítico, tal como se aprecia en las **Figuras 5.3. A** y **5.3. B** para la reacción en fase gas a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa que el catalizador con menor acidez tiene la mayor producción inicial. Además, si se comparan las curvas de DMH= puede notarse que el catalizador menos ácido se desactiva antes, debido a una menor velocidad de craqueo de los precursores de coque y consecuentemente a una más rápida pérdida de actividad para la transferencia de hidruro. También es menor el tiempo de inducción necesario para obtener TMP. Por otro lado, el catalizador Y-LCH si bien tiene una producción más estable desde el inicio, su selectividad a TMP a bajos tiempos es menor que para el Y-LCL. Notar que los TMP aparecen a los 17 min, mientras que la corriente total de productos C5+ está por encima del 40% a los 5 min.

Cuando estos catalizadores se utilizaron en fase líquida a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  (ver Capítulo 3) se tuvieron comportamientos similares. El catalizador Y-LCL presentó la mayor producción inicial de TMP pero su estabilidad fue menor.



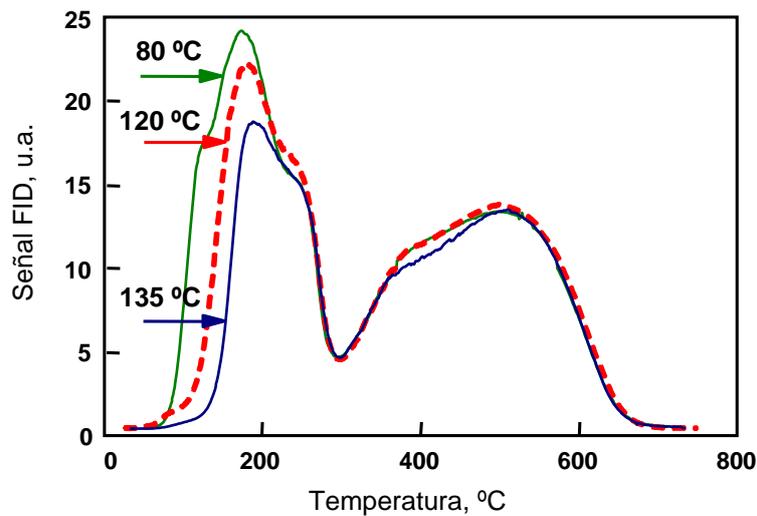
**Figura 5.3:** Rendimiento y distribución de productos en la fracción C5+, reacción en fase gas a 120 °C. (A) Catalizador Y-LCL, (B) Y-LCH.

### 5.2.1.3 Caracterización de depósitos de coque.

Los perfiles de TPO de los catalizadores coqueados en fase gas resultan ser similares a los visto en el Capítulo 3 para la reacción en fase líquida. El primer pico corresponde a hidrocarburos que son desprendidos del catalizador durante el calentamiento y pueden eliminarse en flujo de inerte [8]. Este pico se hace cada vez más estrecho a medida que se aumenta la temperatura de reacción, ya que el craqueo y la desorción de los residuos de coque ocurren más rápidamente y aumenta la cantidad de hidrocarburos liberados durante la reacción, implicando un menor contenido final de carbón en el catalizador. El efecto de la temperatura puede apreciarse en la **Figura 5.4**, que muestra los perfiles de TPO obtenidos para el catalizador Y-LCH coqueado en fase gas a 80, 120 y 135 °C. Es interesante notar que la segunda parte del perfil de TPO se mantiene sin cambios, lo que indica que dicha parte del perfil no se forma durante la reacción sino durante el análisis térmico mientras se aumenta la temperatura, como previamente se reportó [8]. Se ha demostrado que este pico corresponde a la transformación de los depósitos alifáticos obtenidos durante la alquilación, en especies aromáticas, reorganización que es catalizada por los sitios ácidos fuertes. Este coque

está principalmente ubicado dentro de los poros y se requieren temperaturas muy altas (> 600 °C) para su completa remoción.

Las diferencias entre estos perfiles se encuentran en el primer pico. Se observa que durante la reacción a mayor temperatura se logra gasificar más cantidad de coque, lo que está reflejado en una disminución en el ancho del pico. Por otro lado, los depósitos de hidrocarburos que quedan en el catalizador requieren temperaturas superiores a la usada en reacción para ser eliminados.



**Figura 5.4.** Perfiles de TPO para el catalizador Y-LCH coqueado en fase gas a distintas temperaturas.

En general, la cantidad de coque depositado durante la reacción en fase gas es mayor que cuando el catalizador se usa en fase líquida. Esto puede deberse a que a mayor temperatura se ve aumentada la velocidad de craqueo de los compuestos intermediarios que forman coque, además de su desorción y difusión, en comparación con las velocidades de estas etapas en fase líquida. Así, el bloqueo de los poros no ocurre a bajos tiempos de reacción y mayores cantidades de coque alcanzan a depositarse en el catalizador.

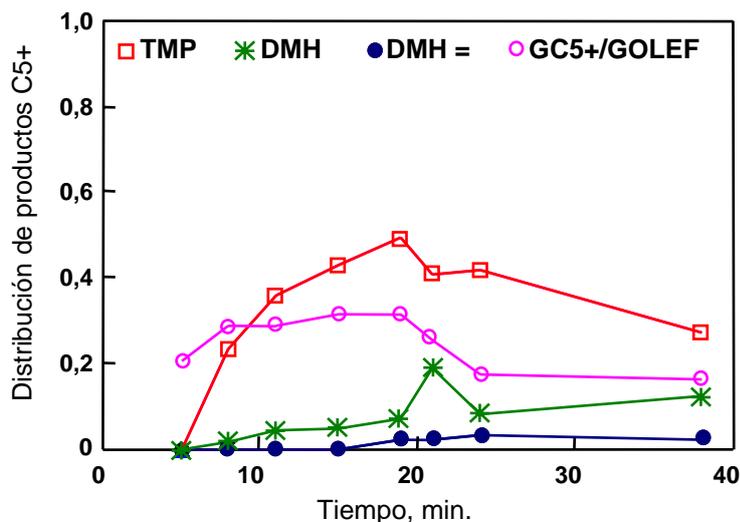
#### **5.2.1.4 Diseño del proceso.**

Del análisis de los resultados de actividad y depósitos de coque vistos en los puntos anteriores puede resumirse que:

- A bajos tiempos de reacción el catalizador es muy activo y consecuentemente poco selectivo.
- Al producirse la desactivación, la selectividad a TMP aumenta y luego cae a mayores contenidos de coque.
- A alta temperatura, se logra desprender del catalizador una mayor cantidad de depósitos de hidrocarburos durante la reacción.
- Los perfiles de TPO de los catalizadores coqueados en fase gas a elevada temperatura, muestran que la temperatura necesaria para remover completamente los depósitos de coque no se ve afectada.

Teniendo en cuenta estos resultados, se diseñó un proceso en el cual la reacción se lleva a cabo a temperatura programada, comenzando la reacción a baja temperatura, para evitar la baja selectividad inicial, y aumentándola continuamente para remover los depósitos de coque por craqueo.

La **Figura 5.5** muestra el resultado de una experiencia realizada con el catalizador Y-LCH, donde la temperatura se aumentó de 110 °C a 170 °C durante la reacción. Puede verse que se tiene muy buena selectividad a TMP y una muy baja fracción de DMH=. Esto indica que la pérdida de actividad para la transferencia de hidruro puede ser compensada al ir aumentando la temperatura, favoreciendo la formación de TMP y manteniendo una baja producción de productos de oligomerización.

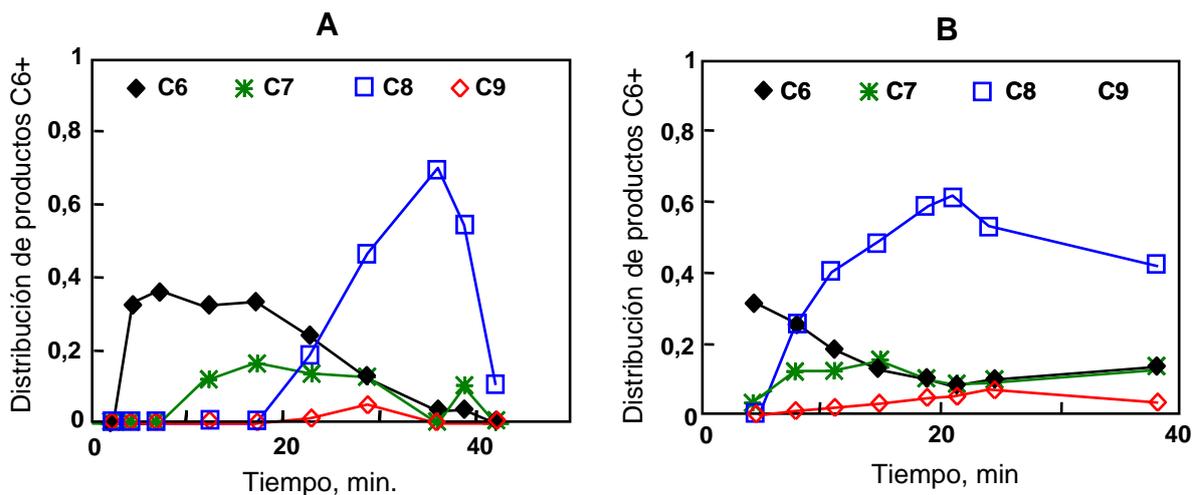


**Figura 5.5:** Distribución de productos en la fracción C5+. Catalizador Y-LCH, reacción en fase gas variando la temperatura de 110 °C a 170 °C.

El efecto positivo de proceder con una rampa de calentamiento durante la reacción en fase gas se visualiza con mayor claridad en la **Figura 5.6**.

Cuando el catalizador Y-LCH se emplea a una temperatura constante de 135 °C se obtiene la respuesta de la **Figura 5.6.A**. En ese caso no se producen compuestos de C8 hasta los 20 min de reacción, y luego de los 35 min la cantidad de los mismos cae significativamente.

Cuando se opera a temperatura variable desde 110 °C hasta 170 °C, **Figura 5.6.B**, los hidrocarburos de C8 aparecen a los 5 min, y se alcanza una mayor concentración de los mismos en la fracción C5+ a bajos tiempo de reacción. Otro punto interesante es notar que estos hidrocarburos C8 siguen siendo los productos principales aun a 170 °C. Además, la cantidad de coque depositado durante esta experiencia resulta ser 16,5 %, algo mayor que lo detectado en fase gas a menores temperaturas.

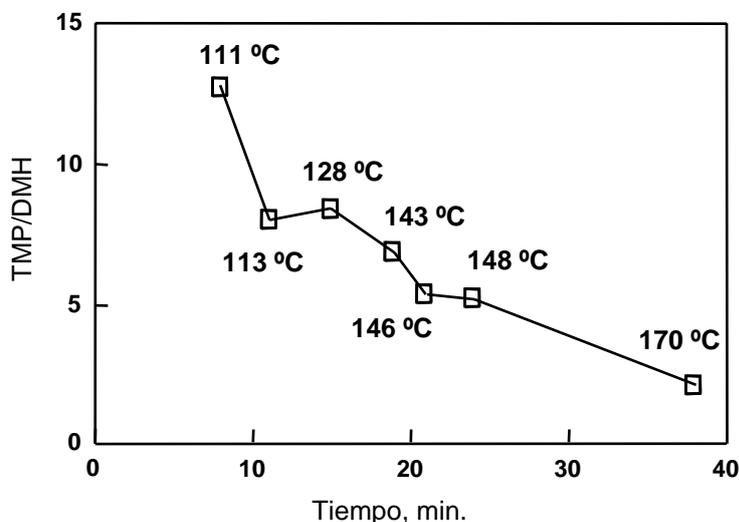


**Figura 5.6.** Distribución de productos C6+ para el catalizador Y-LCH en fase gas. (A) A temperatura constante de 135 °C, (B) A temperatura programada de 110 °C a 170 °C.

Si bien esta estrategia de reacción puede optimizarse, variando la temperatura inicial y la velocidad de calentamiento, los resultados mostrados indican que la pérdida en la capacidad de transferencia de hidrógeno puede ser compensada, al menos parcialmente, por un aumento de temperatura manteniendo la producción de TMP y extendiendo la estabilidad del catalizador.

Es importante analizar qué fracción de los C8 obtenidos son TMP, para lo cual se calculó la relación TMP/DMH obtenida durante el experimento a temperatura variable. En la **Figura 5.7** puede verse que el comportamiento global concuerda con lo visto en los experimentos anteriores, es decir, una disminución de la relación TMP/DMH con el tiempo, que en el caso de la Figura 5.7 también corresponde a un incremento de la temperatura. Si se compara esta figura con los resultados de la **Tabla 5.1** puede notarse que la relación TMP/DMH es mayor en el caso de la experiencia llevada a cabo aumentando la temperatura, lo que indica una mejora en el comportamiento del catalizador. Los TMP son los productos primarios de la alquilación de isobutano con buteno, mientras que los DMH se forman principalmente por dimerización del buteno. De esta manera, la relación inicial TMP/DMH puede tomarse como una medida de la actividad intrínseca de alquilación de la zeolita, y como la capacidad de transferencia de hidrógeno disminuye debido a la deposición de coque, esta relación decrece con el tiempo de reacción. Estos resultados, de un pronunciado

descenso de la relación TMP/DMH en función del tiempo, concuerdan con lo reportado por Lercher et al. [13,14].



**Figura 5.7:** Relación TMP/DMH durante la reacción en fase gas a temperatura programada. Se indican las temperaturas a las que se tomó la muestra para análisis.

Por otro lado el TPO realizado al catalizador al final del experimento, es similar a los mostrados en la Figura 5.4 para las experiencias a temperatura constante (no mostrado). El primer pico del perfil es mas chico que el observado en el catalizador usado a 135 °C, y la temperatura final necesaria para quemar los depósitos de coque es la también la misma, lo que indica que esta variable no depende de la temperatura de reacción.

Por lo tanto los resultados mostrados indican que el aumento de la temperatura durante la reacción mejora el comportamiento del catalizador, y se puede considerar la reacción en fase gas como una alternativa para este proceso. De esta manera se evita el uso de elevadas presiones para operar en fase líquida, más aún, a elevada temperatura. Por otro lado, se facilita la difusión de moléculas grandes fuera de los poros, disminuyendo así la velocidad de reacciones secundarias como alquilación múltiple y deposición de coque.

### **5.2.2 Conclusiones.**

La reacción de alquilación de isobutano puede llevarse a cabo con catalizadores sólidos en fase gas, a temperaturas mayores que las empleadas en fase líquida. La estabilidad en fase líquida a 80 °C resulta ser mejor que en fase gas, lo que se atribuye a la menor concentración de olefinas en la superficie del catalizador, como así también a un mejor efecto de extracción de la fase líquida. Los cambios de temperatura afectan a las velocidades relativas de adsorción y desorción de olefinas, difusión, craqueo y transferencia de hidruro. El craqueo y la difusión de oligómeros fuera de los poros se ven favorecidos por elevadas temperaturas, además de las reacciones de alquilación múltiple. A altas temperaturas, se tiene una muy baja producción de hidrocarburos de C8 a bajos tiempos de reacción, y al depositarse coque en la superficie del catalizador, aumenta la cantidad de TMP. De esta manera se mejora la estabilidad del catalizador.

Sabiendo que la deposición de coque disminuye la actividad para craqueo y la capacidad de transferencia de hidrógeno, y que el incremento de la temperatura produce el efecto inverso, se diseñó un proceso con aumento de la temperatura durante la reacción. De esta manera se logró mejorar notablemente el rendimiento y la concentración de TMP, trabajando en fase gas a presión atmosférica.

A su vez, elevadas temperaturas durante la reacción que permiten el craqueo rápido de los depósitos de carbón, hacen posible disminuir el bloqueo de los poros. De esta manera se logra una mejor utilización de la superficie interna del catalizador, observándose una mayor cantidad de coque.

### **5.3 Diseño de proceso. Reacción en fase líquida con ciclos de reacción-regeneración.**

Independientemente del tipo de reactor empleado y de cómo se diseñe el proceso, la máxima vida útil del catalizador dependerá del proceso de regeneración. Por estos motivos, la selección del método de regeneración resulta de suma importancia para recuperar actividad en el catalizador y extender la durabilidad del mismo.

Existen varias formas para eliminar depósitos de carbón en un catalizador desactivado. Una de ellas es la regeneración con aire a elevada temperatura. Esta metodología se ha estudiado previamente [8], variando la velocidad de calentamiento, la temperatura final y el tiempo a esta temperatura. Con temperaturas finales en el rango de 285-500 °C se logra remover solo una fracción del coque, y por lo tanto la reactivación no es completa. Como se mencionó anteriormente, la razón por la que no se puede remover todo el coque, que inicialmente tiene una elevada relación H/C, es la reorganización de su estructura [8,15,16]. Esta reorganización de la estructura hace que se requieran temperaturas mayores a los 600 °C para eliminar completamente el coque que queda selectivamente depositado en los sitios ácidos.

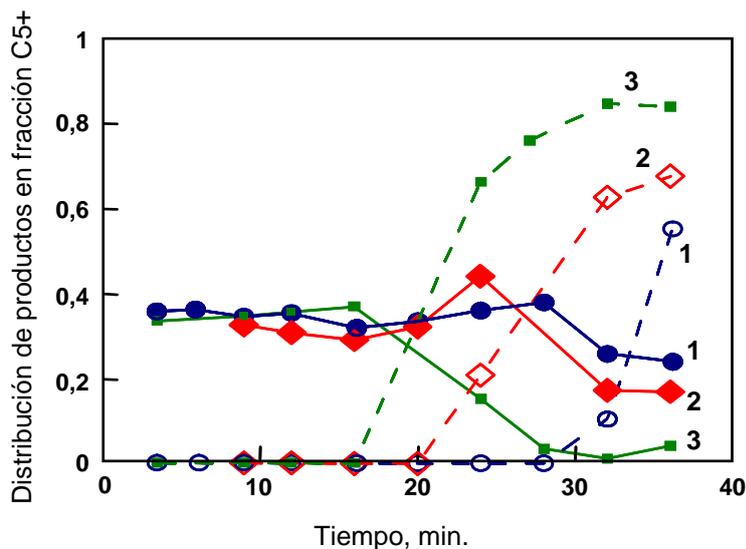
Debido a los inconvenientes de la regeneración con aire, se han estudiado otras posibilidades de regeneración a baja temperatura. Mediante el tratamiento con ozono se puede recuperar la actividad inicial del catalizador, pero se requieren tiempos demasiado elevados [17]. Sin embargo, el tratamiento con ozono además de reducir la cantidad de coque produce cambios en la estructura del coque remanente, lo que hace que sea más fácil de eliminar por combustión [17,18]. Debido a esto se ha planteado el tratamiento combinado con ozono a 125 °C seguido de aire a 250 °C, logrando reestablecer la actividad en catalizadores de zeolita Y [17]. También se estudió la regeneración combinada de ozono seguida de un stripping con He o H<sub>2</sub>, quedando un 0,16 y 0,06 %C residual respectivamente [15].

Otra posibilidad, es la incorporación de metales al catalizador para luego regenerarlo en corriente de H<sub>2</sub>. Se estudió la incorporación de Pt o Pd a zeolitas Y, observándose que la regeneración con H<sub>2</sub> a la temperatura de reacción elimina una fracción del coque y permite recuperar una parte de la actividad [5].

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al plantear una forma de operación que consiste en ciclos sucesivos de reacción-regeneración con H<sub>2</sub>. Para estas experiencias se utilizó el catalizador B-H, al cual se le incorporó platino por impregnación seca con (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pt, de modo de lograr un contenido de metal del 0,5 %p. Al catalizador conteniendo metal se lo denomina Pt-B-H. El experimento consistió en realizar ciclos consecutivos de reacción-regeneración, ambos a 80 °C. Las regeneraciones se hicieron con hidrógeno a una presión de 8 kg cm<sup>-2</sup>, teniendo la primera una duración de 12 h y la segunda 8 h. Previo a cada etapa de regeneración, se tomaron muestras de catalizador para analizar el contenido de coque.

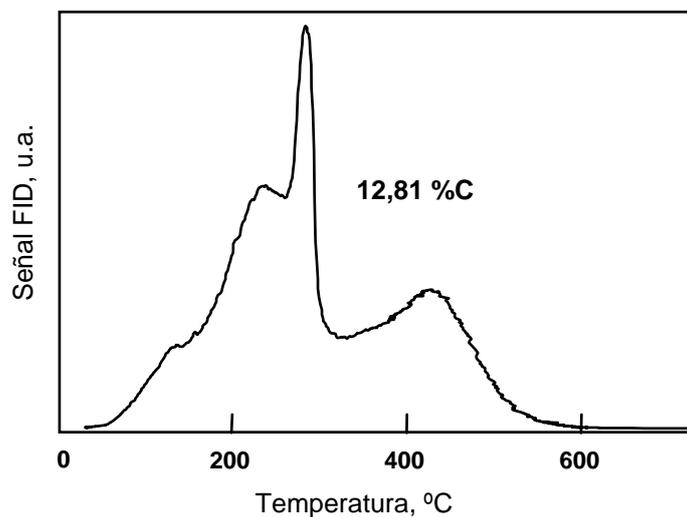
### **5.3.1 Resultados.**

En la **Figura 5.8** se muestran los resultados de actividad de los tres ciclos realizados. Para el primer ciclo (**curva 1**) se observa un comportamiento muy parecido al obtenido con la zeolita B-H sin platino, con una selectividad hacia TMP en la fracción C5+ cercana al 40% y una estabilidad de 30 min, momento en el que se incrementa rápidamente la concentración de DMH=. En los tres ciclos, la selectividad hacia TMP no se ve alterada, lo que indica que durante la regeneración se recupera totalmente la actividad. Sin embargo, la estabilidad del catalizador va disminuyendo en cada ciclo, lo que se manifiesta por la disminución del tiempo al cual comienzan a aparecer los DMH=. Esto significa que con el hidrógeno a 80 °C se logra remover el coque de una importante fracción de sitios activos, que mantienen la misma actividad que el catalizador fresco. Sin embargo, al no regenerarse la totalidad de los sitios, se produce una disminución en la estabilidad del material.



**Figura 5.8:** Producción de TMP y DMH= en tres ciclos consecutivos de reacción-regeneración. Regeneraciones con H<sub>2</sub> a 80 °C, 12 h la primera y 8 h la segunda.

El perfil de TPO del catalizador al final de la experiencia, es decir luego de los tres ciclos, se muestra en La **Figura 5.9**. La principal diferencia con el perfil correspondiente al catalizador sin metal (Capítulo 3) es el pico agudo a 250 °C, que se debe a la combustión del coque catalizada por el Pt.



**Figura 5.9:** Perfil de TPO catalizador Pt-B-H coqueado al final de los tres ciclos de reacción-regeneración.

### **5.3.2 Conclusiones.**

La incorporación de platino en la zeolita beta no produce cambios en la actividad o estabilidad del catalizador, permitiendo la regeneración del mismo con hidrógeno a baja temperatura (80 °C). Si bien este procedimiento requiere tiempos de tratamiento relativamente largos, estos pueden acortarse optimizando distintas variables como ser: el contenido y dispersión del metal, la presión de hidrógeno, la temperatura de regeneración, y principalmente el grado de desactivación al cual el catalizador es regenerado. Este método de regeneración a baja temperatura no requiere la remoción completa del coque, a diferencia de la regeneración con aire a alta temperatura que produce una desactivación selectiva para la producción de TMP. Por lo tanto, procesos basados en regeneraciones a baja temperatura resultan ser una opción para implementar en la alquilación de isobutano con catalizadores sólidos.

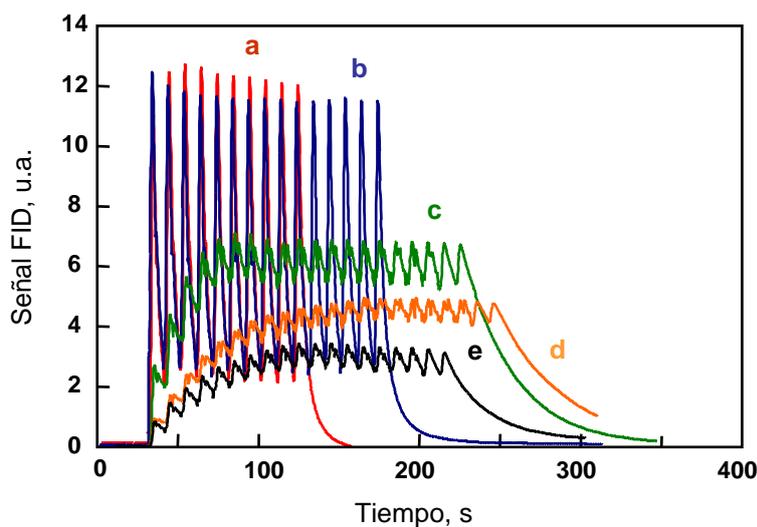
### **5.4 Seguimiento de la regeneración con aire mediante pulsos de 1-buteno.**

En este estudio se empleó el catalizador B-H desactivado luego de la reacción en fase líquida a 80 °C. El experimento consistió en realizar series de pulsos de 1-buteno a 80 °C al catalizador desactivado, y luego de cada etapa de regeneración en aire a 100 °C, 200 °C, 300 °C y 400 °C.

#### **5.4.1 Resultados.**

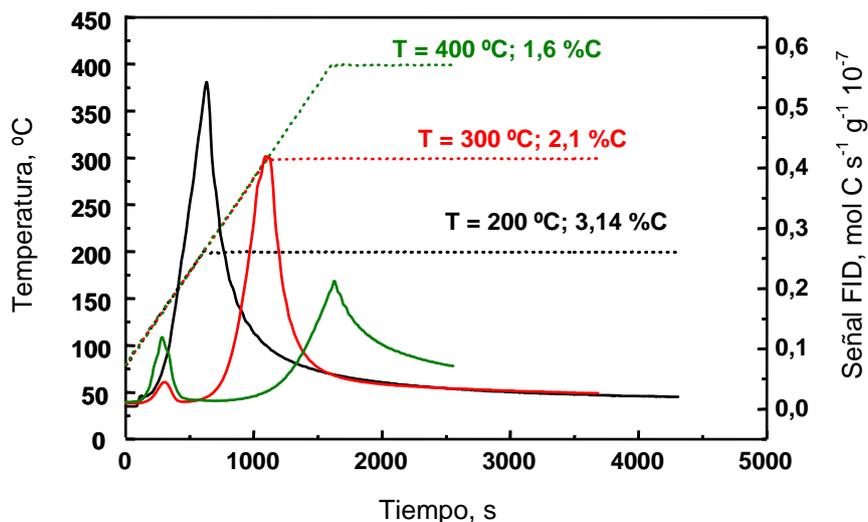
En la **Figura 5.10** se muestran los resultados de los pulsos realizados luego de las regeneraciones a diferentes temperaturas. Se observa que el catalizador desactivado (**curva a**) presenta una señal muy similar a la del blanco, indicando que en esas condiciones no existen procesos de adsorción ni de difusión de la olefina en la estructura porosa de la zeolita. Luego del tratamiento a 100 °C (**curva b**) se visualiza sólo un pequeño cambio debido a la eliminación de una muy baja cantidad de coque, pero los poros del catalizador no se logran abrir a esa temperatura. Luego de las

regeneraciones a 200, 300 y 400 °C existe una variación apreciable en la cantidad de 1-buteno que sale de la celda de análisis. En primer lugar, la amplitud de la señal se ve disminuida y se estabiliza a baja cantidad de pulsos en un valor medio constante, por debajo de la cantidad de 1-buteno enviada a la muestra. Por lo tanto existe una adsorción neta de la olefina, indicando que una fracción de los sitios se recupera durante las regeneraciones. A mayor temperatura de regeneración, mayor es la superficie que se recupera y es activa para la adsorción del buteno, lo que se manifiesta por la disminución del valor medio de la cantidad de buteno no adsorbido que sale de la celda. Por otro lado, la amplitud de la señal luego de la regeneración a 200, 300 y 400 °C, es similar, siendo considerablemente menor a la observada con el catalizador desactivado. Este comportamiento puede asociarse a que a 200 °C se logra desbloquear los poros, y el 1-buteno puede difundir dentro del estructura porosa de la zeolita.



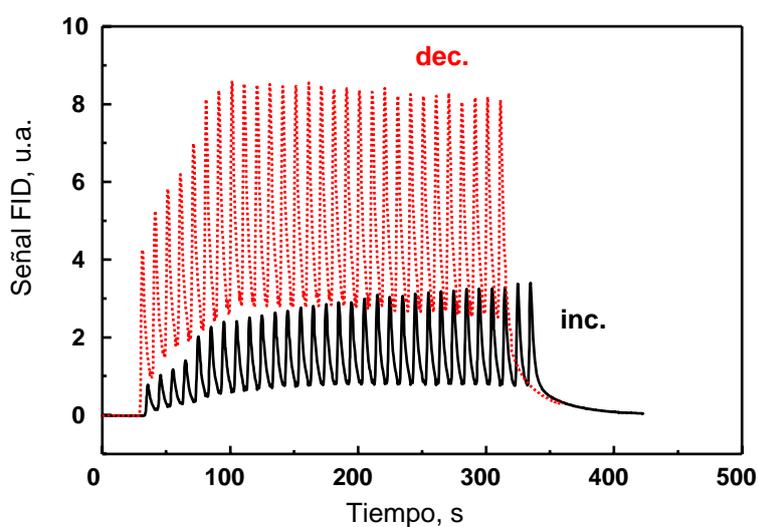
**Figura 5.10:** Pulsos de 1-buteno a 80 °C catalizador B-H. (a) Desactivado en reacción. Tratado en aire a 100 °C (b), 200 °C (c), 300 °C (d) y 400 °C (e).

En la **Figura 5.11** se muestran las etapas de regeneración a partir de los 200 °C, con la correspondiente cantidad de coque eliminada en cada una de ellas. A 80 °C no se eliminó coque, y a 100 °C fue prácticamente despreciable.



**Figura 5.11.** Etapas de regeneración en aire a distintas temperaturas.

Estos resultados concuerdan con lo visto en el Capítulo 3, cuando se analizó el catalizador fresco B-H mediante la técnica de pulsos de buteno. En la **Figura 5.12** se muestran los pulsos a 80 °C, observándose una amplitud de oscilación significativa, con un valor medio igual a la cantidad de 1-buteno enviado a la celda al final del experimento (**curva dec.**). Por otro lado, se observó una menor amplitud y valor medio en el caso del catalizador fresco (**curva inc.**).



**Figura 5.12:** Pulsos 1-buteno catalizador B-H fresco a 80 °C. (inc.) Durante ascenso de T, (dec.) Durante descenso de T.

Notar que las curvas (a) y (e) de la Figura 5.10 son muy similares a las de la **Figura 5.12**, indicando que el diseño experimental de las experiencias de pulsos descrito en el Capítulo 2 resulta muy útil para la predicción rápida de la actividad y estabilidad de los catalizadores empleados en la reacción de alquilación, y además permite determinar si el bloqueo de poros ocurre durante la reacción.

#### **5.4.2 Conclusiones.**

En el Capítulo 3 se utilizó la adsorción dinámica de 1-buteno como una herramienta simple para determinar cuando la acidez de un catalizador se encuentra en el nivel adecuado, de manera de interaccionar reversiblemente con la olefina, sin que se produzca la acumulación de depósitos de coque que llevarían a una desactivación del catalizador y a una pérdida en la capacidad de adsorción del mismo. En la sección 5.4 se mostró que esta técnica también resulta ser muy útil para el análisis de catalizadores desactivados, y para determinar si la desactivación fue debida al bloqueo de los poros. La regeneración del material puede ser monitoreada con pulsos de 1-buteno en diferentes etapas del proceso de regeneración, determinando las condiciones necesarias para la reapertura de los poros, y para la recuperación de los sitios ácidos.

## 5.5 Conclusiones.

El comportamiento de un determinado catalizador en la reacción de alquilación puede mejorarse trabajando en sus propiedades ácidas y estructura porosa. Sin embargo, existen también alternativas para el diseño del proceso que permiten extender la vida útil del material. La reacción en fase gas con temperatura programada resulta ser una buena opción para este proceso, ya que el aumento de temperatura facilita el craqueo de los compuestos formadores de coque y aumenta la actividad para la transferencia de hidruro. Esto permite extender la formación de TMP en el tiempo, mejorando el rendimiento del catalizador, y además, tiene la ventaja de que se trabaja a presión atmosférica.

Otra opción que se plantea en este capítulo es la de realizar el proceso en fase líquida, con ciclos de reacción-regeneración. La regeneración con hidrógeno del catalizador conteniendo platino puede hacerse a baja temperatura, recuperando la actividad del catalizador, sin que se remuevan completamente los depósitos de carbón.

Finalmente se encuentra que la herramienta de pulsos de 1-buteno es útil no solo para la predicción del comportamiento catalítico de un dado material, sino que también aporta información valiosa a la hora de estudiar el catalizador desactivado y la regeneración del mismo.

## 5.6 Referencias.

- [1] M.C. Clark, B. Subramaniam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1243.
- [2] B. Subramaniam, V. Arunajatesan, C. Lyon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 126 (1999) 63.
- [3] B. Subramaniam, *Appl. Catal. A* 212 (2001) 199.
- [4] T.K. McBride, M.L. Bricker, K.Z. Steigleder, *US Patent* 5,883,039 (1999).
- [5] M.G. Panattoni, C.A. Querini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 139 (2001) 181.
- [6] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, *Appl. Catal. A: Gen.* 128 (1995) 243.
- [7] K.P. de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. de Groot, *Chem. Eng. Sci.* 51 (1996) 2053.
- [8] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A: Gen.* 163 (1997) 199.

- [9] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *J. Catal.* 149 (1994) 52.
- [10] Y.F. Chu, A.W. Chester, *Zeolites* 6 (1986) 195.
- [11] K. Yoo, P. Smirniotis, *Appl. Catal. A: Gen.* 227 (2002) 171.
- [12] M. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, P. Anastas, T. Williamson (Eds.), ACS Symp. Series 626, *American Chemical Society* (1996) 105.
- [13] G.S. Nivarthi, Y. He, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998) 192.
- [14] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A: Gen.* 336 (2008) 89.
- [15] C.A. Querini, *Catal. Today* 62 (2000) 135.
- [16] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker, M.G. Clerici, *Appl. Catal. A: Gen.* 124 (1995) 107.
- [17] C.A. Querini, E. Roa, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 111 (1997) 407.
- [18] C.L. Pieck, C.A. Querini, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 207.



# *Capítulo 6*

## *“Conclusiones Generales y Actividades Futuras”*



## 6.1 Conclusiones generales.

Dentro de los materiales microporosos, las zeolitas de poros grandes y con estructuras de poros tri-dimensionales resultaron más adecuadas para la reacción de alquilación, ya que facilitan la difusión de moléculas ramificadas en su interior. La actividad catalítica y la estabilidad en reacción de estos materiales pudieron mejorarse mediante el intercambio iónico parcial con lantano y amonio. Los mejores resultados se obtuvieron con los catalizadores que presentan una fuerza ácida moderada. Si la acidez es muy débil, se desactivan rápidamente debido a que se favorecen las reacciones de oligomerización. Si los centros ácidos son muy fuertes, estos quedan irreversiblemente ocupados por la olefina, y nuevamente quedan disponibles sitios débiles que llevan a la desactivación temprana.

De los catalizadores microporosos estudiados, la zeolita X en sus formas X-LCH y X-LCL fueron los que mostraron el mejor comportamiento catalítico. Las sensibles mejoras respecto del material Y-LCH se deben a que en la zeolita Y quedan iones  $\text{Na}^+$  residuales, debido a una menor capacidad del material para acomodar los  $\text{La}^{+3}$  por su mayor relación Si/Al respecto de la X.

Las estabilidades logradas no resultan suficientes para la aplicación de estos catalizadores en procesos industriales en reemplazo de los ácidos líquidos. Sin embargo se estudiaron alternativas de proceso que permiten extender la vida útil de los sólidos. Realizando la reacción en fase gas se mejoró el rendimiento de los catalizadores, extendiendo en el tiempo la formación de TMP. Se concluyó que el aumento de temperatura facilita el craqueo de los compuestos precursores de coque e incrementa la actividad para transferencia de hidruro. También se obtuvieron buenos resultados trabajando en fase líquida, con ciclos de reacción-regeneración. En esas experiencias, empleando  $\text{H}_2$  a baja temperatura se logró recuperar la actividad del catalizador B-H conteniendo platino.

Las sílices mesoporosas SBA-15 funcionalizadas con grupos sulfónicos, no fueron activas para la reacción de alquilación, pero sí para la de esterificación de ácidos grasos. Se concluyó que la olefina no logra adsorberse en el tipo de sitios ácidos presentes en estos materiales debido al ambiente polar dentro de los poros y no se puede iniciar el mecanismo de reacción. Para poder emplear estos catalizadores en la reacción

de alquilación, se hacen necesarios cambios en el diseño de la funcionalización de su superficie. Queda planteada como actividad futura la posibilidad de incorporar otros tipos de grupos, además de los propilsulfónicos, de manera de modificar las características hidrofílicas de la superficie y favorecer la adsorción de la olefina.

La herramienta de pulsos de 1-buteno resultó útil para predecir el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores, como así también permitió el estudio de catalizadores desactivados y el seguimiento de la regeneración del mismo.

## **6.2 Actividades futuras.**

Queda planteada la necesidad de seguir trabajando en la funcionalización de las sílices SBA-15, tratando de ajustar las propiedades superficiales. Principalmente se buscará realizar modificaciones de las características hidrofílicas de la superficie de estos materiales, para obtener mayor afinidad entre la olefina y los grupos funcionales. Se realizarán estadías en los centros especializados en la preparación de estos materiales, para trabajar en conjunto en el ajuste de los métodos.

También se continuarán estudios ya iniciados con otros materiales mesoporosos, entre los que se encuentran zirconias funcionalizadas, Al-SBA y PMOs.

Por otro lado, en la tesis de doctorado los ensayos de actividad se realizaron en un reactor de lecho fijo continuo. Se considera realizar reacciones en un reactor discontinuo a alta presión con agitación. Este tipo de reactor presenta ventajas para la determinación de parámetros cinéticos.

Un aspecto de importancia, como herramienta de evaluación de catalizadores, es el modelado de las respuestas de los pulsos de alta frecuencia. Esto permitirá obtener información más precisa respecto de parámetros tales como la difusividad de las especies, el efecto de la temperatura y del diámetro efectivo de poro, y mejorar la interpretación de los resultados obtenidos con esta técnica.