

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA**



**EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ZSM-5, AI-MCM-41 Y SISTEMA COMBINADO
ZSM-5-AI-MCM-41 MEDIANTE REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Maribel Rodríguez L., para
optar al título de Licenciado en
Química

Tutoras: Dra. Virginia Sazo
Dra. Carmen Milena López

Caracas, Mayo de 2010



Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ZSM-5, Al-MCM-41 Y SISTEMA COMBINADO ZSM-5-Al-MCM-41 MEDIANTE REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA”. Presentado por la Br. Maribel Rodríguez L., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Carmen Milena López
(Tutora)

Dra. Virginia Sazo
(Tutora)

Dra. Caribay Urbina
(Jurado)

Dra. Eglee Pietri
(Jurado)



Yo la Profesora Carmen Milena López, Investigadora del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y la Profesora Virginia Sazo, Investigadora del Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“EVALUACIÓN CATALÍTICA DE ZSM-5, Al-MCM-41 Y SISTEMA COMBINADO ZSM-5-Al-MCM-41 MEDIANTE REACCIONES DE CATÁLISIS ÁCIDA”.

Que presenta la Br. Maribel Rodríguez L., para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante los años 2009 y 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, 27 de Abril 2010

Dra. Carmen Milena López

Dra. Virginia Sazo



Dedicado...



A Dios a mis padres y a mi abue...



Agradecimientos

A Dios y mi Virgencita, por ponerme siempre frente a las situaciones indicadas en los momentos precisos para que todo saliera bien, por ayudarme a que sin importar cuán malo pareciera todo, siempre pudiera encontrar una salida para resolver los problemas que se me presentaron.

A mis padres, por nunca dejarme sola, por respetar mis decisiones y apoyarme siempre sin importar lo locas que parezcan mis ideas, LOS ADORO, SON LOS MEJORES!!!!

A los verdaderos amigos, esos que me acompañaron en las buenas y en las malas. A los que me quisieron y a los que no también, porque de todos aprendí, los seres humanos somos como libros llenos de lecciones que todos podemos aprender si sabemos cómo aprenderlos.

A mis tutoras: Profe Milena, gracias por enseñarme a cuestionar mis observaciones objetivamente y a prepararme para responder acertada y oportunamente los cuestionamientos de los demás. Profe Virginia, gracias por sus consejos, su apoyo, su sencillez y esas varias conversaciones de las que aprendí tanto, profe usted más que una guía, supo ser una amiga, gracias por eso.

A mis jurados, las Doctoras Caribay Urbina y Eglée Pietri por su amabilidad al estar siempre dispuestas a colaborar conmigo y cumplir cabalmente su labor docente, contribuyendo junto con mis tutoras a hacer de este el mejor trabajo posible.

Al CDCH: Proyecto de Grupo N° 03-7312-2008-1 por financiar este proyecto.



Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron la zeolita ZSM-5, el tamiz molecular mesoporoso Al-MCM-41 y un material combinado ZSM-5-Al-MCM-41. Estos tres sólidos fueron comparados con una mezcla mecánica (ZSM-5//Al-MCM-41) preparada mezclando cantidades iguales de zeolita y mesoporoso. Los cuatro materiales fueron caracterizados por fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido en conjunto con energía dispersiva de rayos X para el análisis químico. La evaluación catalítica fue realizada utilizando reacciones modelo basadas en la transformación de aromáticos, alcanos y olefinas, específicamente la transformación de m-xileno, n-hexano, 3-metilpentano y 1-buteno.

La caracterización de los sólidos mostró que se obtuvieron las fases de ZSM-5 y de Al-MCM-41 con las propiedades esperadas. En cuanto al material combinado, presentó características particulares que indicaron su naturaleza micro y mesoporosa.

La transformación de m-xileno se realizó a 370 °C bajo condiciones que permitieran comparar el comportamiento del material combinado con las fases puras en condiciones favorables a la reactividad de la fase correspondiente denominadas “condiciones de zeolita” (velocidad espacial VEHP de 40 h⁻¹ y relación $\text{Nitrógeno}/_{\text{m-xileno}}$ de 4) y “condiciones de mesoporoso” (velocidad espacial VEHP de 8 h⁻¹ y relación $\text{Nitrógeno}/_{\text{m-xileno}}$ de 1,5). A la mayor velocidad espacial y mezcla de alimentación más diluida, sólo la zeolita y la mezcla mecánica mostraron actividad. La disminución de la velocidad espacial y uso de alimentación más concentrada (condiciones más severas), permitió obtener conversiones del orden del 3 % para el material combinado y el mesoporoso, mientras que para la zeolita y la mezcla mecánica se obtuvo un aumento notable en la conversión y una menor relación $\text{p-xileno}/_{\text{o-xileno}}$ en



comparación a las “condiciones de zeolita”. Para los sólidos Al-MCM-41 y ZSM-5-Al-MCM-41, la relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ se fijó como 1, debido a la ausencia de limitaciones difusionales de estos isómeros dado el tamaño de poro de los materiales.

A partir de la transformación de n-hexano y de 3-metilpentano a 500 °C, se determinó el índice de restricción de los cuatro sólidos. La zeolita ZSM-5 y la mezcla mecánica presentaron valores mayores a 1, mientras que para el Al-MCM-41 y el material combinado se obtuvieron valores menores o iguales a 1, indicando diferentes características estructurales de los sólidos evaluados.

La transformación de 1-buteno fue realizada a 470 °C, obteniéndose el siguiente orden de conversión total del hidrocarburo: ZSM-5 > ZSM-5//Al-MCM-41 \approx ZSM-5-Al-MCM-41 \gg Al-MCM-41 y el siguiente orden de selectividad hacia la formación de isobuteno: Al-MCM-41 > ZSM-5//Al-MCM-41 > ZSM-5-Al-MCM-41 > ZSM-5. Los sólidos más activos fueron más selectivos hacia la formación de productos de craqueo, indicando una acidez más fuerte. Se evaluó la estabilidad catalítica de los sólidos Al-MCM-41 y ZSM-5-Al-MCM-41, realizando pruebas de 48 horas de duración, con regeneración del catalizador en corriente de aire y posterior uso del catalizador regenerado en las mismas condiciones de reacción y tiempo que el catalizador fresco. Ambos sólidos son activos después de la regeneración, obteniéndose mayor estabilidad con el sólido Al-MCM-41 debido probablemente a la menor conversión lograda.



Índice general

1. Introducción.....	1
2. Objetivos	
2.1. Objetivo general.....	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. Revisión bibliográfica	
3.1. Tamices moleculares.....	4
3.2. Zeolitas.....	6
3.2.1. Generalidades.....	6
3.2.2. Propiedades estructurales.....	7
3.2.2.1. Selectividad geométrica o de forma.....	8
3.2.2.2. Selectividad energética o electrostática.....	10
3.2.3. Aplicaciones industriales de las zeolitas.....	10
3.2.4. Síntesis de zeolitas.....	12
3.3. Zeolitas ZSM-5.....	13
3.4. Sólidos mesoporosos.....	15
3.5. Sólidos mesoporosos tipo MCM-41.....	18
3.6. Tamices moleculares micro-mesoporosos.....	21
3.7. Técnicas de caracterización.....	23
3.7.1. Fisisorción de nitrógeno.....	23
3.7.2. Difracción de rayos X.....	26
3.7.3. Microscopía electrónica de barrido SEM/EDS.....	29
3.8. Reacciones modelo.....	31
3.8.1. Transformación de m-xileno.....	33



3.8.2. Transformación de alcanos.....	36
3.8.2.1. Determinación del índice de restricción.....	39
3.8.3. Transformación de 1-buteno.....	40
3.8.3.1. Isomerización de doble enlace.....	40
3.8.3.2. Isomerización esquelética.....	41
4. Antecedentes	45
5. Parte experimental	
5.1. Reactivos.....	50
5.2. Síntesis.....	50
5.2.1. Zeolita ZSM-5.....	51
5.2.2. Mesoporoso Al-MCM-41.....	51
5.2.3. Material combinado ZSM-5-Al-MCM-41.....	52
5.3. Pruebas catalíticas.....	55
5.3.1. Transformación de m-xileno.....	55
5.3.2. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano (Determinación del índice de restricción).....	59
5.3.3. Transformación de 1-buteno.....	62
6. Presentación y discusión de resultados	
6.1. Caracterización de los sólidos sintetizados.....	66
6.1.1. Fisisorción de nitrógeno.....	66
6.1.1.1. Resumen de las propiedades texturales.....	70
6.1.2. Difracción de rayos X.....	72
6.1.3. Microscopía electrónica.....	77
6.1.4. Análisis químico (relación $^{Si}/_{Al}$).....	82



6.2. Pruebas catalíticas.....	83
6.2.1. Transformación de m-xileno.....	83
6.2.1.1. Condiciones de zeolita.....	84
6.2.1.2. Condiciones de mesoporoso.....	88
6.2.2. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano (Determinación del índice de restricción).....	93
6.2.3. Transformación de 1-buteno.....	96
6.2.3.1. Pruebas cortas.....	97
6.2.3.2. Pruebas largas.....	100
7. Conclusiones.....	104
8. Recomendaciones.....	106
9. Referencias.....	107
10. Anexos	
10.1. Espectros de infrarrojo.....	111
10.2. Cromatogramas tipo.....	113
10.2.1. Reacción de transformación de m-xileno.....	113
10.2.2. Reacciones de transformación de n-hexano y 3-metilpentano....	114
10.2.3. Reacción de transformación de 1-buteno.....	115
10.3. Tablas de resultados.....	116
10.3.1. Transformación de m-xileno.....	116
10.3.2. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano.....	119
10.3.3. Transformación de 1-buteno.....	120



Índice de figuras

<u>Figura 3.1.</u> - Ejemplos de estructuras interesantes en tamices moleculares.....	5
<u>Figura 3.2.</u> - Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5.....	14
<u>Figura 3.3.</u> - Sistema poroso de las zeolitas: a) ZSM-11, b) variante intermedia, c) ZSM-5.....	15
<u>Figura 3.4.</u> - Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 y MCM-50.....	16
<u>Figura 3.5.</u> - Mecanismo general de síntesis del MCM-41.....	17
<u>Figura 3.6.</u> - Estructura hexagonal de uno de los poros del Al-MCM-41.....	18
<u>Figura 3.7.</u> - Posibles rutas de síntesis para sistemas micro-mesoporosos.....	23
<u>Figura 3.8.</u> - Tipos básicos de isotérmicas de adsorción.....	25
<u>Figura 3.9.</u> - Condensación y evaporación desde un poro abierto en ambos extremos.....	26
<u>Figura 3.10.</u> - Difractograma modelo de un MCM-71.....	29
<u>Figura 3.11.</u> - Desplazamiento 1,2 de alquilos en un ión bencenio.....	34
<u>Figura 3.12.</u> - Desproporción directa de xileno vía transferencia directa de grupo metilo.....	35
<u>Figura 3.13.</u> - Desproporción de xileno vía intermediario carbocationico bencílico	35
<u>Figura 3.14.</u> - Isomerización y craqueo de parafinas sobre catalizadores ácidos...	37
<u>Figura 3.15.</u> - Formación del carbocatión terciario en la dismutación del 2,2,4-trimetilpentano.....	38
<u>Figura 3.16.</u> - Formación del carbocatión primario en la dismutación del pentano.	38
<u>Figura 3.17.</u> - Isomerización esquelética de una olefina con reordenamiento tipo A.....	42
<u>Figura 3.18.</u> - Reordenamiento carbocationico tipo B vía migración simple.....	42
<u>Figura 3.19.</u> - Reordenamiento carbocationico tipo B vía intermediario cíclico.....	42
<u>Figura 3.20.</u> - Isomerización de n-buteno a isobuteno.....	43
<u>Figura 5.1.</u> - Montaje completo para un reactor Parr donde se observa el reactor	



dentro del horno junto al controlador de temperatura del sistema.....	51
<u>Figura 5.2.</u> - Equipo de adsorción y desorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3000.....	53
<u>Figura 5.3.</u> - Difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 Discover...	54
<u>Figura 5.4.</u> - Microscopio electrónico de barrido.....	54
<u>Figura 5.5.</u> - Reactor utilizado en las pruebas catalíticas.....	55
<u>Figura 5.6.</u> - Cromatógrafo de gases HP GC 6890.....	56
<u>Figura 5.7.</u> - Esquema del equipo utilizado en la isomerización de m-xileno.....	58
<u>Figura 5.8.</u> - Cromatógrafo de gases HP GC 5890 Series II.....	60
<u>Figura 5.9.</u> - Esquema del equipo utilizado en la isomerización de n-hexano y 3-metilpentano.....	61
<u>Figura 5.10.</u> - Esquema del equipo utilizado en la isomerización de 1-buteno.....	65
<u>Figura 6.1.</u> - Isotherma de adsorción-desorción para la ZSM-5.....	67
<u>Figura 6.2.</u> - Isotherma de adsorción-desorción para el sólido mesoporoso Al-MCM-41.....	67
<u>Figura 6.3.</u> - Distribución de poros para el sólido mesoporoso Al-MCM-41.....	68
<u>Figura 6.4.</u> - Isotherma de adsorción-desorción para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.....	68
<u>Figura 6.5.</u> - Distribución de poros para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41..	69
<u>Figura 6.6.</u> - Isotherma de adsorción-desorción para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.....	69
<u>Figura 6.7.</u> - Distribución de poros para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.....	70
<u>Figura 6.8.</u> - Difractograma de rayos X para la ZSM-5 a ángulos altos.....	73
<u>Figura 6.9.</u> - Difractograma de rayos X para el Al-MCM-41 a ángulos bajos.....	74
<u>Figura 6.10.</u> - Difractograma de rayos X para la mezcla mecánica a ángulos bajos.....	74
<u>Figura 6.11.</u> - Difractograma de rayos X para la mezcla mecánica a ángulos altos.....	75



<u>Figura 6.12.</u> - Difractograma de rayos X para el ZSM-5-Al-MCM-41 a ángulos bajos.....	76
<u>Figura 6.13.</u> - Difractograma de rayos X para el ZSM-5-Al-MCM-41 a ángulos altos.....	76
<u>Figura 6.14.</u> - Micrografía de barrido para la ZSM-5 (Aumento: 600x).....	77
<u>Figura 6.15.</u> - Micrografía de barrido para la ZSM-5 (Aumento: 8000x).....	78
<u>Figura 6.16.</u> - Micrografía de barrido para el Al-MCM-41 (Aumento: 600x).....	79
<u>Figura 6.17.</u> - Micrografía de barrido para el Al-MCM-41 (Aumento: 6000x).....	79
<u>Figura 6.18.</u> - Micrografía de barrido para la ZSM-5//Al-MCM-41 (Aumento: 5000x).....	80
<u>Figura 6.19.</u> - Micrografía de barrido para el ZSM-5-Al-MCM-41 (Aumento: 3000x).....	81
<u>Figura 6.20.</u> - Micrografía de barrido para el ZSM-5-Al-MCM-41 (Aumento: 2000x).....	82
<u>Figura 6.21.</u> - Conversión en función del tiempo de uso del catalizador para la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.....	85
<u>Figura 6.22.</u> - Relación % para la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.....	86
<u>Figura 6.23.</u> - Comportamiento de selectividad para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.....	87
<u>Figura 6.24.</u> - Comportamiento de selectividad para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.....	87
<u>Figura 6.25.</u> - Conversión en función del tiempo de uso del catalizador en condiciones de mesoporoso.....	88
<u>Figura 6.26.</u> - Relación % en condiciones de mesoporoso.....	89
<u>Figura 6.27.</u> - Comportamiento de selectividad para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.....	90



<u>Figura 6.28.</u> - Comportamiento de selectividad para el mesoporoso Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso...	91
<u>Figura 6.29.</u> - Comportamiento de selectividad para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.....	92
<u>Figura 6.30.</u> - Comportamiento de selectividad para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.....	93
<u>Figura 6.31.</u> - Conversión de n-hexano y 3-metilpentano a 500 °C para los sólidos evaluados.....	94
<u>Figura 6.32.</u> - Rendimiento a los diferentes productos para la zeolita ZSM-5 en la reacción de transformación de 1-buteno.....	97
<u>Figura 6.33.</u> - Rendimiento a los diferentes productos para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno.....	98
<u>Figura 6.34.</u> - Rendimiento a los diferentes productos para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno..	99
<u>Figura 6.35.</u> - Rendimiento a los diferentes productos para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno...	99
<u>Figura 6.36.</u> - Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador fresco).....	100
<u>Figura 6.37.</u> - Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador regenerado).....	101
<u>Figura 6.38.</u> - Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador fresco).....	103
<u>Figura 6.39.</u> - Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el	



combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador regenerado).....	103
<u>Figura 10.1.</u> - Espectros de infrarrojo de las muestras líquidas obtenidas en la reacción de transformación de 1-buteno.....	111
<u>Figura 10.2.</u> - Espectros de infrarrojo de patrones.....	112
<u>Figura 10.3.</u> - Cromatograma tipo para la transformación de m-xileno (tomado para la zeolita ZSM-5 en condiciones de mesoporoso).....	113
<u>Figura 10.4.</u> - Cromatograma tipo para la transformación de hexano (tomado para la zeolita ZSM-5).....	114
<u>Figura 10.5.</u> - Cromatograma tipo para la transformación de 3-metilpentano (tomado para la zeolita ZSM-5).....	114
<u>Figura 10.6.</u> - Cromatograma tipo para la transformación de 1-buteno (tomado para la zeolita ZSM-5).....	115
<u>Figura 10.7.</u> - Cromatograma tipo para la transformación de 1-buteno (tomado para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41).....	115



Índice de tablas

<u>Tabla 3.1.</u> - Clasificación de las zeolitas respecto a su tamaño de poro.....	7
<u>Tabla 3.2.</u> - Aplicación industrial de las zeolitas.....	11
<u>Tabla 5.1.</u> - Reactivos a utilizar.....	50
<u>Tabla 5.2.</u> - Condiciones usadas para la isomerización de m-xileno.....	56
<u>Tabla 5.3.</u> - Condiciones del cromatógrafo.....	57
<u>Tabla 5.4.</u> - Condiciones usadas para la transformación de n-hexano y 3-metilpentano.....	59
<u>Tabla 5.5.</u> - Condiciones del cromatógrafo.....	60
<u>Tabla 5.6.</u> - Condiciones usadas para la transformación de 1-buteno.....	62
<u>Tabla 5.7.</u> - Condiciones del cromatógrafo.....	63
<u>Tabla 5.8.</u> - Condiciones usadas para la regeneración de los catalizadores.....	64
<u>Tabla 6.1.</u> - Tabla resumen de las propiedades texturales para los catalizadores evaluados.....	71
<u>Tabla 6.2.</u> - Resumen de las relaciones S_i/A_I para los catalizadores analizados.....	82
<u>Tabla 6.3.</u> - Índices de restricción determinados para cada catalizador.....	96
<u>Tabla 10.1.</u> - Actividad catalítica para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno.....	116
<u>Tabla 10.2.</u> - Actividad catalítica para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno.....	117
<u>Tabla 10.3.</u> - Actividad catalítica para el mesoporoso Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno.....	118
<u>Tabla 10.4.</u> - Actividad catalítica para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno.....	118
<u>Tabla 10.5.</u> - Blancos (realizados a T = 500 °C).....	119
<u>Tabla 10.6.</u> - Actividad catalítica para la zeolita ZSM-5.....	119
<u>Tabla 10.7.</u> - Actividad catalítica para el mesoporoso Al-MCM-41.....	119



<u>Tabla 10.8.</u> - Actividad catalítica para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.....	119
<u>Tabla 10.9.</u> - Actividad catalítica para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.....	120
<u>Tabla 10.10.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre la zeolita ZSM-5.....	120
<u>Tabla 10.11.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el mesoporoso Al-MCM-41 (catalizador fresco).....	121
<u>Tabla 10.12.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el mesoporoso Al-MCM-41 (catalizador regenerado).....	122
<u>Tabla 10.13.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.....	123
<u>Tabla 10.14.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 (catalizador fresco).....	124
<u>Tabla 10.15.</u> - Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 (catalizador regenerado).....	125



Índice de ecuaciones

<u>Ec. 3.1.</u> Ley de Bragg.....	28
<u>Ec. 3.2.</u> Índice de restricción.....	40
<u>Ec. 5.1.</u> Conversión de m-xileno.....	57
<u>Ec. 5.2.</u> Relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$	57
<u>Ec. 5.3.</u> Relación I/D	58
<u>Ec. 5.4.</u> Selectividad.....	58
<u>Ec. 5.5.</u> Conversión de hidrocarburo (n-hexano o 3-metilpentano según sea el caso).....	60
<u>Ec. 5.6.</u> Índice de restricción.....	61
<u>Ec. 5.7.</u> Conversión de 1-buteno, trans-buteno y cis-buteno.....	64
<u>Ec. 5.8.</u> Porcentaje de selectividad.....	65
<u>Ec. 5.9.</u> Porcentaje de rendimiento.....	65



1. Introducción

Dadas las numerosas aplicaciones de los tamices moleculares en la industria y el continuo avance de los procesos catalíticos desarrollados en ella, el día a día de la investigación dedicada a esta área se ha orientado a procurar el mejoramiento de estos materiales y obtener nuevos catalizadores que permitan optimizar y simplificar los procesos existentes.

Las zeolitas son los catalizadores utilizados más frecuentemente en refinerías y procesos petroquímicos, sin embargo aún existe gran interés en mejorar sus propiedades catalíticas, debido especialmente a que los poros de las zeolitas restringen el acceso de moléculas grandes y muchos procesos pueden estar controlados por fenómenos de transporte y desorción de productos voluminosos. A raíz de esto, existe un gran interés en cuanto a las posibilidades de sintetizar nuevos tipos de catalizadores sólidos que combinen las propiedades ácidas de las zeolitas con una mayor accesibilidad de los sitios activos para moléculas orgánicas grandes.

Los materiales mesoporosos ordenados son útiles para superar las restricciones de tamaño de poro de las zeolitas y permiten una mejor difusión de las moléculas más voluminosas. Estas propiedades son altamente deseables en aplicaciones como el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC). De cualquier manera, la estabilidad hidrotérmica y la acidez de los soportes mesoporosos de aluminosilicato son menores que los requeridos debido a la naturaleza amorfa de sus paredes. Se han investigado procedimientos mejorados para incluir aluminio en sus paredes y hacerlas más resistentes, adicionalmente se han preparado materiales compuestos que combinan las ventajas de tamices moleculares mesoporosos como el Al-MCM-41 y de zeolitas como la ZSM-5.



La actividad catalítica de gran parte de los materiales combinados acídicos descrita en la bibliografía es mayor que las de los aluminosilicatos mesoporosos preparados a través de procedimientos convencionales, pero menores que las de las zeolitas correspondientes. Esto es particularmente cierto en reacciones donde la acidez controla la velocidad de reacción, en otros casos donde el incremento de la velocidad de difusión influye notablemente sobre la velocidad de reacción, los sólidos combinados pueden ser más activos que la zeolita o el mesoporoso usados como referencia.

Es importante mencionar que se han reportado síntesis aparentemente satisfactorias de tamices moleculares que combinan micro y mesoporosidad, sin embargo, aún son necesarios más estudios para despejar completamente la incertidumbre en cuanto a si los catalizadores obtenidos son realmente una combinación entre una zeolita y un tamiz molecular mesoporoso. En este sentido, actualmente en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Facultad de Ciencias de la UCV, se desarrolla un proyecto sobre la síntesis y caracterización de tamices moleculares combinados ZSM-5-Al-MCM-41, dentro del cual está comprendido el presente trabajo.

En este trabajo, se realizó la comparación de las propiedades catalíticas de un sólido combinado (ZSM-5-Al-MCM-41) con las de una zeolita ZSM-5, un sólido mesoporoso Al-MCM-41, ambos con una relación $^{Si}/_{Al}$ similar, y con la correspondiente mezcla mecánica (ZSM-5//Al-MCM-41) de los sólidos de referencia. Se seleccionaron para este estudio reacciones de transformación de hidrocarburos aromáticos, de alcanos y de olefinas (m-xileno, n-hexano, 3-metilpentano y 1-buteno) que proceden mediante catálisis ácida. Estas reacciones están influenciadas por las características estructurales de los sólidos y por la acidez en cuanto a fuerza y concentración de sitios ácidos.



2. Objetivos

2.1. Objetivo general

Evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores ZSM-5, Al-MCM-41, ZSM-5-Al-MCM-41 y la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 usando reacciones de transformación de aromáticos, alcanos y olefinas, a fin de realizar una comparación de las características estructurales y de acidez de estos sólidos. Además de estudiar la estabilidad catalítica y el efecto de la regeneración en el sólido.

2.1. Objetivos específicos

- Estudiar la transformación de m-xileno a 350 °C y presión atmosférica para la determinación de las relaciones $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ y $\text{Dismutación}/\text{Isomerización}$, utilizadas para la comparación de los tamaños de poro y de acidez en cuanto a fuerza y densidad de sitios, en los sólidos estudiados.
- Estudiar la transformación de n-hexano y 3-metilpentano a 350 °C y presión atmosférica, para la determinación del índice de restricción, utilizado como parámetro de caracterización estructural de los sólidos.
- Realizar un estudio de la estabilidad catalítica de un sólido combinado seleccionado y los tamices de referencia (ZSM-5 y Al-MCM-41), en la transformación de 1-buteno a 470 °C y presión atmosférica, para determinar la desactivación del catalizador y el efecto de la regeneración del mismo sobre sus propiedades catalíticas.



3. Revisión bibliográfica

3.1. Tamices moleculares

Los tamices moleculares son sólidos que poseen una estructura ordenada, que le confiere uniformidad a las dimensiones de sus poros, esto les permite discriminar que moléculas pueden tener acceso al interior de su sistema poroso de acuerdo a su tamaño y forma (tamizar) ^[1]. El término fue acuñado por primera vez por James W. McBain en 1932, para describir sólidos microporosos que eran capaces de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño ^[2].

El ordenamiento espacial tridimensional de los átomos que conforman la estructura cristalina de los tamices moleculares, genera además un volumen poroso intracristalino compuesto por canales y cavidades que puede llegar a constituir hasta un 50% de volumen total del cristal, esto permite que gases y vapores de distinta naturaleza puedan ser adsorbidos reversiblemente siempre que sus dimensiones les permitan penetrar a través de las aberturas que conducen al interior del espacio cristalino; una vez allí las moléculas pueden difundirse con gran libertad, hasta el punto de comportarse como si estuviesen en una solución homogénea ^[1].

La gran accesibilidad a la superficie interna de los tamices moleculares permite realizar modificaciones sustanciales en su composición intra y extrarreticular, bien sea por remoción selectiva de alguno de los átomos que constituyen la red cristalina, sustitución isomórfica de átomos estructurales, incorporación de partículas metálicas por deposición de sales metálicas y posterior reducción o por intercambio iónico de los cationes compensatorios que pudieran existir en el tamiz molecular ^[1].



La composición química de los tamices moleculares permite definir al menos cuatro familias: zeolitas (silicoaluminatos cristalinos), arcillas con pilares intercalados (PILC), aluminofosfatos cristalinos (AlPO_4 y derivados) y carbones. Algunos ejemplos de estos se muestran en la Figura 3.1:

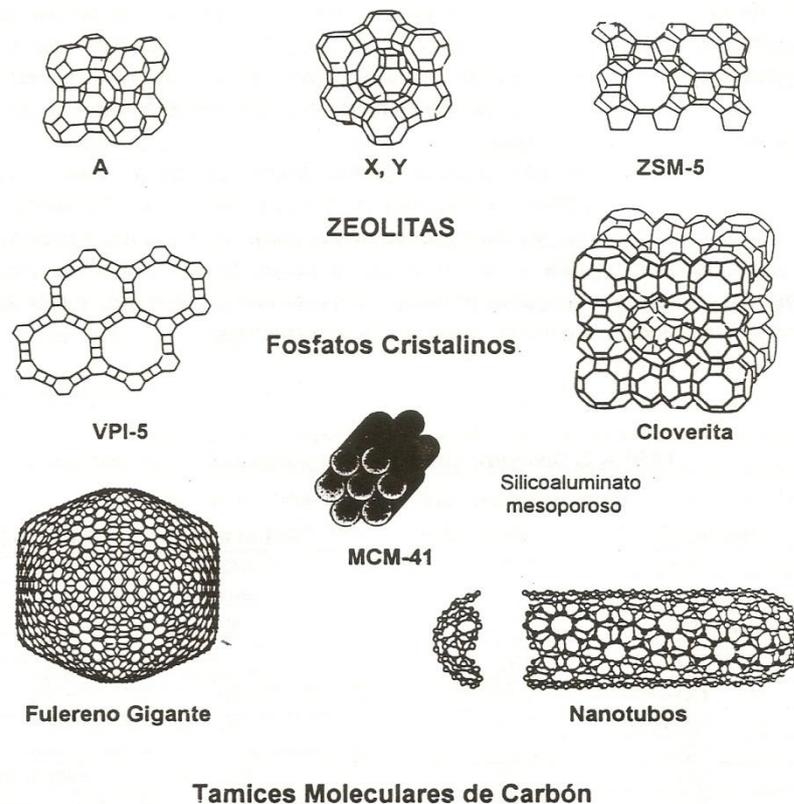


Figura 3.1.- Ejemplos de estructuras interesantes en tamices moleculares ^[1].

Los tamices moleculares pueden obtenerse sintéticamente con propiedades de adsorción específicas diseñando la forma y tamaño de sus poros, gracias a esto en la actualidad se conocen al menos cincuenta tipos distintos de tamices moleculares sintéticos. También pueden encontrarse en la naturaleza como rocas directamente relacionadas a una familia de silicatos llamada zeolitas ^[2].

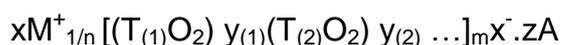


3.2. Zeolitas

3.2.1. Generalidades

El término zeolita proviene del griego *zeo*: que ebulle y *lithos*: roca y agrupa a un gran número de minerales naturales y sintéticos con un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, \dots$) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes [3]. La estructura presenta además, canales y cavidades (microporos) de dimensiones moleculares que pueden contener cationes de compensación, moléculas de adsorbato o sales, esto permite que la zeolita posea una superficie interna extremadamente grande en comparación con su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos es abierta, por lo que la estructura permite una transferencia de masa entre la parte intracristalina y el medio, limitada por el diámetro de los poros y las dimensiones de las moléculas implicadas (sólo podrán entrar o salir de sistema intracristalino las moléculas cuyas dimensiones sean menores a un cierto valor característico que varía de una zeolita a otra).

De manera general la fórmula química de una celda unitaria típica de una zeolita puede escribirse como:



donde: $M \Rightarrow$ catión de valencia n ($x > 0$)

$T_{(i)} \Rightarrow$ elementos del esqueleto cristalino

$A \Rightarrow$ agua, moléculas diversas, pares iónicos ($z > 0$)



En términos generales las zeolitas se caracterizan por ^[3]:

- Diámetro de poro \Rightarrow 2 a 12 Å.
- Diámetro de cavidades \Rightarrow 6 a 12 Å.
- Superficie interna \Rightarrow varios cientos de m²/g.
- Capacidad de intercambio catiónico \Rightarrow 0 a 650 meq/100 g.
- Capacidad de adsorción menor a 0,35 cm³/g.
- Estabilidad térmica desde 200° hasta más de 1000 °C.

3.2.2. Propiedades estructurales

Las zeolitas pueden ser clasificadas de acuerdo al número de átomos de oxígeno que conforman los poros mediante los cuales se ingresa al espacio intracrystalino. Esto se muestra en la Tabla 3.1:

Tabla 3.1: Clasificación de las zeolitas respecto a su tamaño de poro ^[4].

<i>Zeolita</i>	<i>Átomos de oxígeno que forman la abertura</i>	<i>Diámetro de poro (Å)</i>	<i>Ejemplos</i>
Poros extragrandes	≥ 14	$\theta > 9$	AIPO-54 (VPI-5); AIPO ₄ -8
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, ZSM-20, SAPO-5, CoAPSO-36
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11, FeAPO ₄
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	A, Erionita, SAPO-34

Cuando se trata de una zeolita que posee dos o más poros de diferente tamaño, la clasificación se hará tomando en cuenta la abertura con el mayor número de átomos de oxígeno. El que los poros de las zeolitas tengan un tamaño cercano al



de las moléculas comúnmente involucradas en procesos de adsorción y catálisis, les confiere a las zeolitas una selectividad muy particular en estos procesos, misma que puede ser de tipo geométrico o energético.

3.2.2.1. Selectividad geométrica o de forma

Está determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracristalino, de esta forma la zeolitas se comportan como tamices moleculares al permitirle el acceso a la zona intracristalina sólo a moléculas con dimensiones tales que puedan cruzar las aberturas de poro.

De manera general la selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es al menos de uno a dos ordenes de magnitud mayor que la difusividad de las otras moléculas en el medio. Las moléculas muy voluminosas que no pueden difundir a través de los poros presentan una difusividad nula ^[4].

En catálisis se pueden distinguir tres tipos de selectividad geométrica:

- **Selectividad hacia los reactivos:** es determinada por la dificultad de ciertas moléculas de reactivos para alcanzar los sitios activos de la zeolita. Esta propiedad es usada como base en el proceso industrial denominado “dewaxing” (desparafinado), donde una zeolita de poro mediano como la ZSM-5, impregnada con níquel, se utiliza para eliminar selectivamente sólo las parafinas lineales y monorramificadas responsables de los bajos puntos de congelación de las fracciones pesadas de combustibles y lubricantes.



- **Selectividad hacia los productos:** está relacionada con la imposibilidad que presentan ciertas moléculas de productos en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita, lo cual favorece la formación de las moléculas más pequeñas. Procesos como la obtención selectiva de p-xileno, bien sea por alquilación de tolueno con metanol o por isomerización de xilenos, aprovechan esta característica en la zeolita ZSM-5: todos los isómeros existen dentro de la zeolita, sin embargo debido a las dimensiones de los poros y al diámetro cinético de las moléculas, el p-xileno difunde más rápidamente al exterior de la estructura, haciendo que el equilibrio interno existente entre los isómeros se desplace cada vez más hacia la formación del isómero para.
- **Selectividad hacia los estados de transición:** está ligada a restricciones en la formación de ciertos estados de transición voluminosos a raíz del impedimento estérico ocasionado por el poco espacio disponible en las cercanías de los centros activos, es más común en reacciones bimoleculares. Un primer ejemplo de esta propiedad es la dismutación de xilenos que suele acompañar su isomerización; en zeolitas ZSM-5 el poco espacio disponible en torno a los sitios activos es insuficiente para permitir la formación de los voluminosos estados de transición requeridos para esta reacción, por lo tanto la isomerización de los xilenos se hace totalmente selectiva ya que los productos indeseados de la dismutación (tolueno y trimetilbencenos) no serán formados. Un segundo ejemplo a resaltar es la coquificación del catalizador, que se hace más lenta en zeolitas que en aluminosilicatos amorfos, debido a que los intermediarios en esta reacción son demasiado voluminosos como para formarse rápidamente en los poros de las zeolitas.



3.2.2.2. Selectividad energética o electrostática

Es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas e interviene en numerosos procesos industriales de purificación y separación. Depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas. Se origina en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que ingresan al espacio intracristalino y es determinada por la composición química del sólido (relación $S_{i/Al}$, naturaleza del catión de compensación, entre otros) [4].

En el caso de los aluminosilicatos, la relación $S_{i/Al}$ juega un papel muy importante en sus propiedades:

- Las zeolitas alumínicas ($1 < S_{i/Al} < 3$) son poco estables a tratamientos ácidos, térmicos o hidrotérmicos, son altamente hidrofílicas y poseen un alto contenido catiónico.
- Las zeolitas sílicas ($S_{i/Al} > 10$) son muy estables a los tratamientos ácidos, térmicos o hidrotérmicos, son altamente hidrofóbicas y poseen un bajo contenido de cationes.
- Las silicalitas ($S_{i/Al} \rightarrow \infty$) son muy estables, hidrofóbicas y no presentan capacidad de intercambio.

3.2.3. Aplicaciones industriales de las zeolitas:

Las zeolitas son usadas a nivel industrial como adsorbentes, intercambiadores iónicos y como catalizadores o soportes para catalizadores. Algunos usos específicos se indican en la Tabla 3.2.



Tabla 3.2: Aplicación industrial de las zeolitas ^[3]

Adsorción	Purificación	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Endulzamiento de gases ➤ Purificación de gases industriales ➤ Anticontaminantes ambientales
	Separación	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Parafinas lineales de ramificadas ➤ Xilenos ➤ Olefinas
Intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas ➤ Eliminación de iones NH_4^+ de aguas servidas ➤ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales ➤ Almacenamiento de desechos radiactivos 	
Catalizadores y soportes de catalizadores	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Craqueo catalítico ➤ Hidrocraqueo ➤ Hidroisomerización ➤ Transformación de metanol en gasolina ➤ Alquilación ➤ Isomerización de aromáticos C_8 ➤ Polimerización ➤ Síntesis orgánica ➤ Química inorgánica 	

La mayor acidez y selectividad geométrica tanto hacia reactivos y productos como a los estados de transición, derivan en mejoras en la actividad y la selectividad de las zeolitas lo cual ha llevado a que en la actualidad en muchos procesos industriales se haya reemplazado el uso de los catalizadores convencionales por zeolitas. Más aún, el número de procesos industriales que emplean zeolitas como catalizadores se incrementa rápidamente y las estimaciones prevén que esto se mantendrá en las próximas décadas debido al desarrollo de nuevos materiales zeolíticos y al perfeccionamiento alcanzado en los métodos de modificaciones de los sólidos existentes ^[3]. En efecto, hoy en día es posible ajustar la porosidad y las propiedades de los centros activos a la transformación selectiva deseada ^[4].



La utilización de zeolitas como catalizadores se basa en las características de estos materiales:

- Actúan como catalizadores selectivos respecto al tamaño y la forma de reactivos y productos.
- Presentan centros ácidos de tipo Brönsted y Lewis de interés para reacciones que requieren catálisis ácida.
- Pueden establecer relaciones de intercambio con iones presentes en el medio lo que les permite incorporar a su estructura elementos metálicos capaces de actuar como catalizadores, generando sistemas multifuncionales por la naturaleza de los centros activos que pueden concurrir sobre una misma estructura.

La adición de componentes metálicos mediante intercambio iónico y su posterior reducción favorece la formación de catalizadores altamente dispersos, puesto que los iones de metales de transición que quedan retenidos en el interior de las cavidades son difícilmente reducibles y por ende son estables a la aglomeración, formándose así grupos metálicos constituidos por un número bajo de átomos, asociados a actividades y selectividades semejantes a los conseguidos mediante catálisis homogénea.

3.2.4. Síntesis de zeolitas

Antecedentes geológicos, sugieren que las zeolitas se generan a partir de magma balsáltico rico en SiO_2 cuando disminuye la temperatura. También se forman si este magma se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas.



En condiciones de laboratorio la síntesis de zeolitas se realiza mediante cristalización hidrotérmica bajo presión autógena, de geles que contienen los elementos constituyentes del sólido, generalmente con agua como solvente y en un medio alcalino obtenido usando hidróxido de sodio. La cristalización ocurre en sistemas cerrados en condiciones de temperatura y tiempo dependientes de la estructura a obtener. En el caso de las zeolitas más comunes, los aluminosilicatos, se requiere de una fuente de silicio (silicato de sodio) y una fuente de aluminio (aluminato de sodio). La naturaleza de la zeolita obtenida está determinada por las condiciones de la síntesis: concentración de los reactivos, pH, tiempo de reacción, temperatura y naturaleza y concentración de los agentes plantilla introducidos. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio sino fases metaestables que con el tiempo evolucionan a fases más estables.

3.3. Zeolitas ZSM-5

Las “Zeolite Socony Mobil – 5”, más conocidas como ZSM-5, fueron patentadas por Mobil en 1975 y luego elucidadas por Kokotailo y col.^[5], estructuralmente pertenecen a la familia pentasil (una familia de zeolitas caracterizadas por un alto contenido de silicio, pertenecen al grupo C₅-T₁ y tienen por fórmula de celda unitaria: Na_nAl_nSi_{96-n}O₁₉₂·16H₂O). Su construcción se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura 3.2a) cuya asociación conduce a cadenas (Figura 3.2b) que al combinarse producen láminas características de la zeolitas pentasil (Figura 3.2c), la combinación de estas láminas produce la estructura tridimensional de la zeolita ^[3].

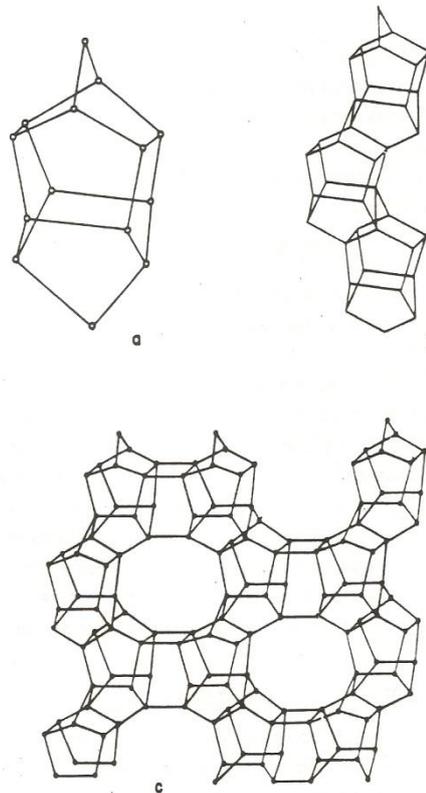


Figura 3.2.- Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5 [3].

En las zeolitas ZSM-5, la combinación ocurre de manera que existe una inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas, originando una estructura tridimensional de simetría ortorrómbica, que presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan: uno de ellos es rectilíneo y el otro sinusoidal, y el ingreso a los mismos se hace a través de aberturas formadas por anillos de diez átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å.

Variando algunos parámetros en la síntesis de la ZSM-5 es posible la obtención de una zeolita de características similares, la ZSM-11, que posee también dos sistemas de canales entrecruzados con aberturas formadas por diez átomos de oxígeno, pero la diferencia está en que la unión de las capas ocurre de manera que



existe una relación de reflexión entre todas las capas vecinas, lo cual origina canales rectilíneos y una estructura tridimensional de simetría tetragonal. También son posibles sistemas mixtos entre la ZSM-5 y la ZSM-11 producto de combinación al azar de las láminas tal como se muestra en la Figura 3.3:

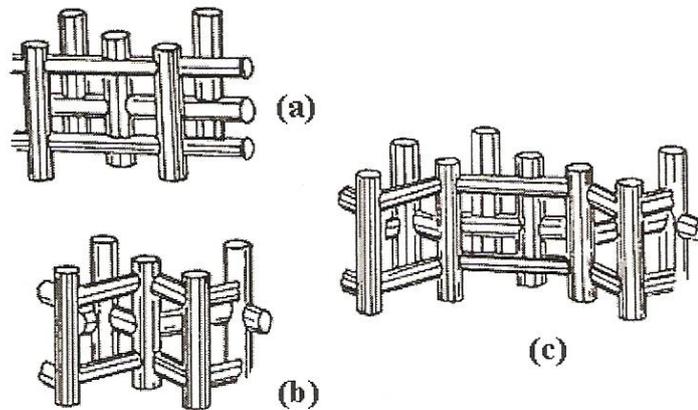


Figura 3.3.- Sistema poroso de las zeolitas: (a) ZSM-11, (b) variante intermedia, (c) ZSM-5

3.4. Sólidos mesoporosos

A grandes rasgos pueden definirse como materiales que contienen poros con diámetros entre 20 y 500 Å. Los materiales típicos contienen sílice y aluminio y poseen tamaños de poro similares en cuanto a sus dimensiones. Los sólidos mesoporosos disponibles hasta hace relativamente poco tiempo se limitaban a ciertos materiales amorfos (sílices, alúminas o sílice-alúminas) o polímeros. Los primeros con distribuciones de poro generalmente muy anchas y los últimos de poca aplicación en procesos catalíticos que requieren elevadas temperaturas ^[6].



No fue sino hasta 1992, cuando los investigadores de Mobil Oil Corporation patentaron y posteriormente publicaron una nueva familia de materiales mesoporosos denominada M41S que se caracteriza por poseer un sistema periódico mesoporoso y una distribución de poro estrecha, cuya formación se basa en el empleo de surfactantes como agentes directores de la estructura [6]. Identificaron además tres miembros de esta familia que presentaban diferentes ordenamientos cristalográficos [7] y que pueden ser vistos en la Figura 3.4:

- **MCM-41:** con una estructura de colmena a microescala como resultado de un arreglo hexagonal de canales no conectados.
- **MCM-48:** con un entrecruzamiento de hebras no conectadas y en conjunto con simetría cúbica.
- **MCM-50:** con un arreglo laminar inestable térmicamente.

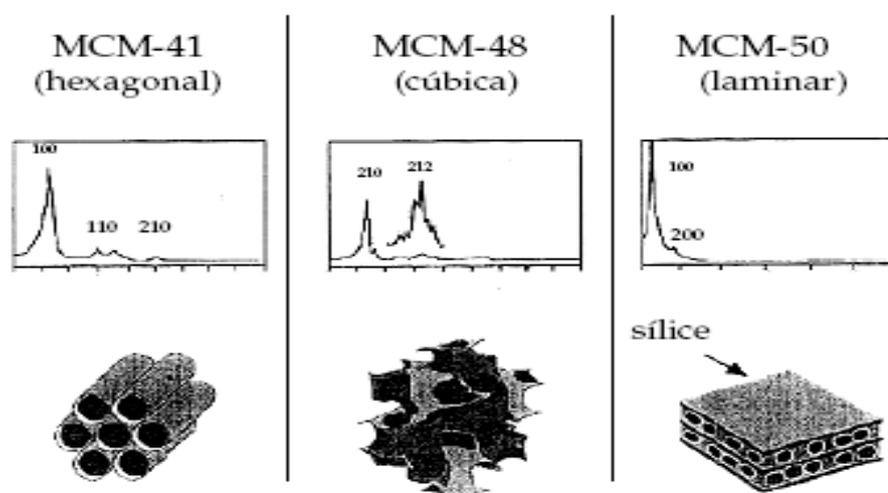


Figura 3.4.- Difractogramas de rayos X y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 y MCM-50.



Resulta interesante mencionar que en ese primer trabajo los investigadores de la Mobil ya afirmaban la posibilidad de seleccionar el tamaño de los poros del material dentro del intervalo 1,5-10 nm, mediante modificación de la longitud de las cadenas alquílicas del promotor e introduciendo un reactivo orgánico auxiliar (mesitileno) en el medio de síntesis. El promotor elegido era una sal de trimetilalquilamonio (cloruro o bromuro) en la que la longitud de cadena del sustituyente alquílico estaba comprendida en el intervalo de 8 a 16 carbonos. Esta molécula, dada su condición de surfactante, forma micelas en disolución acuosa, las cuales a su vez se organizan para originar cristales líquidos a partir de un cierto umbral de temperaturas y concentraciones.

En todos los casos las condiciones empleadas implicaban medio básico, temperaturas por encima de los 100 °C, presión autógena y tiempos de síntesis superiores a 24 horas. Los materiales obtenidos en estas condiciones podían presentar simetría hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) o laminar (MCM-50), dependiendo de las relaciones molares $\frac{\text{surfactante}}{\text{silicio}}$ introducidas en el medio de síntesis. La semejanza entre estas estructuras y las observadas en los sistemas de cristales líquidos, llevaron a Beck y col. ^[8] a postular un mecanismo para la síntesis del MCM-41 denominado LCT (“liquid crystal template”, molde de cristal líquido), esquematizado en la Figura 3.5:

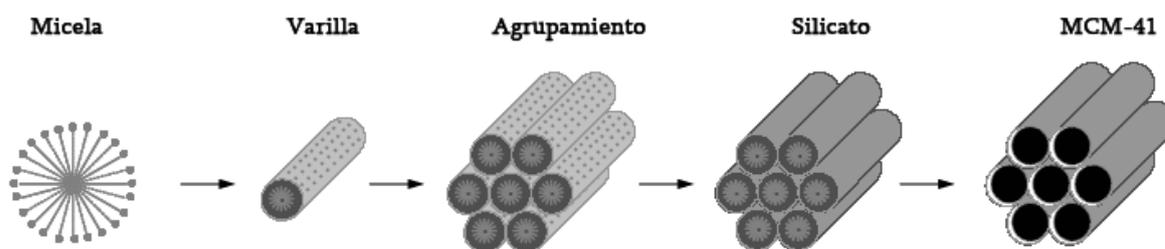


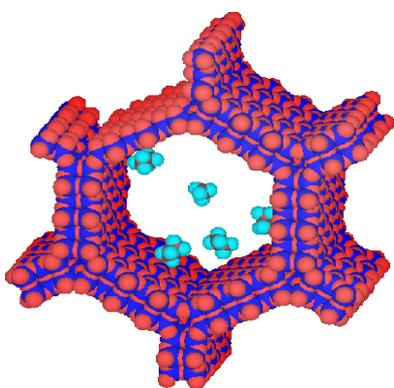
Figura 3.5.- Mecanismo general de síntesis del MCM-41^[5].



La síntesis de estos nuevos materiales impulsó la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de mesoporos, activos en procesos en los que materiales microporosos no funcionaban debido a su reducido diámetro de poro. Debido a esto se ha desarrollado una enorme actividad científica en cuanto al estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis de estos materiales se refiere, así como a la incorporación de especies activas a estos sólidos. Las aplicaciones de estos materiales incluyen catálisis, adsorción, óptica y aplicaciones fotovoltaicas ^[9].

3.5. Sólidos mesoporosos tipo MCM-41

Los sólidos MCM-41 o Mobile Crystalline Material N° 41 ^[9] presentan una estructura altamente ordenada, de arreglo hexagonal de poros unidimensionales, también hexagonales (Figura 3.6) no interconectados y distribución uniforme de los mismos, cuyos diámetros pueden variarse sistemáticamente entre 15 y 100 Å dependiendo del surfactante usado como agente plantilla, las condiciones de reacción y los materiales de partida empleados para la síntesis.



En la figura los átomos en rojo representan átomos de oxígeno, los átomos en azul sílice y las moléculas dentro de la estructura son de etano y metano

Figura 3.6.- Estructura hexagonal de uno de los poros del Al-MCM-41 (el poro mide aproximadamente 30 Å) ^[9].



Otras propiedades físicas muy interesantes de estos materiales son:

- Alta área superficial de hasta 1000 m²/g.
- Volumen específico de poros de hasta 1,3 cm³/g.
- Alta estabilidad térmica.

Esto sumado a sus propiedades de adsorción, los convierten en materiales muy atractivos para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox. Por otro lado la incorporación de aluminio y metales de transición en la red silícea permite incrementar la acidez, la capacidad de intercambio iónico y la actividad catalítica de estos materiales.

La posibilidad de incorporar aluminio en la estructura del material MCM-41 propició que surgiera un interés considerable por sus propiedades como catalizador ácido, ya que su carácter mesoporoso permitía una mejor accesibilidad a la totalidad de sus centros ácidos, convirtiéndolo en un potencial catalizador, sumamente interesante para reacciones que implicasen moléculas voluminosas ^[6].

El reemplazo de silicio por aluminio coordinado tetraédricamente en la red permite crear sitios ácidos de Brönsted por descomposición térmica de iones amonio (introducidos durante el proceso de acidificación del material) generando protones ácidos en los puentes O(H)-Si. Debido a que una de las más grandes aplicaciones de estos materiales es en la industria petrolera y a que la acidez de Brönsted es esencial para una variedad de reacciones catalíticas que involucran hidrocarburos, se han intensificado los esfuerzos por incorporar aluminio en posiciones tetraédricas en las paredes de estos materiales.



Hay muchos reportes sobre la síntesis y caracterización de Al-MCM-41 con un amplio rango de relaciones Si/Al en la red y con diferentes fuentes de silicio y de aluminio. La acidez de estos materiales es, sin embargo, más débil que la de las zeolitas HY y casi similar a la de la sílica-alumina amorfa ^[10].

A pesar de la baja acidez de los materiales Al-MCM-41, su alta área superficial aunada a la presencia de grupos capaces de ser funcionalizados, los hace muy útiles como soportes para óxidos metálicos y compuestos organometálicos, sobre los cuales se puede lograr una alta dispersión de la fase activa. Además, la red porosa altamente regular del Al-MCM-41 sugiere también su uso en la industria de refinamiento de petróleo en procesos que requieren moderada acidez e involucran moléculas de gran tamaño (hidrodesulfuración, hidroisomerización e hidrocrackeo) o como reservorios para otras especies químicamente activas ^[10], sin embargo su uso está seriamente limitado por la baja estabilidad de estos sólidos a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua. En general, las aplicaciones de catalizadores mesoporosos ácidos tienden a su empleo en procesos en los que los reactivos o productos sufran serias limitaciones difusionales en catalizadores convencionales zeolíticos.

Adicionalmente, la falta de cristalinidad en las paredes de sílice que separan los canales o poros, es la principal característica que diferencia a estos materiales de las zeolitas. Estas paredes están repletas de defectos estructurales originados por la hidrólisis de la sílice en medio básico y su posterior condensación, lo cual ocasiona la presencia de átomos de silicio unidos a grupos OH (Si-OH) en las paredes. Por esta razón, al calcinar los materiales y eliminar las moléculas de surfactante del interior de los poros se produce generalmente una ligera contracción



en el tamaño de la celda unitaria producto de la condensación de estos grupos silanol.

Es importante tener en cuenta la relación $S_{i/Al}$ del material de partida ya que la incorporación de aluminio en las estructuras mesoporosas genera una disminución en el ordenamiento de la misma, siendo este efecto mayor cuanto mayor es el contenido en aluminio, otro aspecto a cuidar es la estabilidad del aluminio en la red de MCM-41. En este sentido, se ha encontrado que, tras someter a estos catalizadores a calcinación para eliminar el surfactante, la señal asignada a aluminio en entornos tetraédricos del espectro de RMN de ^{27}Al disminuye su intensidad de forma muy importante, apareciendo un nuevo desplazamiento correspondiente a aluminio octaédrico y generalmente asociado con la presencia de aluminio en posiciones extrarreticulares.

Estos resultados sugieren que durante la calcinación una parte importante del aluminio migra de la estructura silíceo a posiciones extrarreticulares, generando un aumento de la relación $S_{i/Al}$ de la red y por tanto, una disminución del número de centros ácidos tipo Brønsted asociados con aluminio en entornos tetraédricos y un aumento de los centros ácidos tipo Lewis debido a la presencia de especies de alúmina sobre la superficie del catalizador. De este modo, la distribución de fuerza ácida resulta muy parecida a la encontrada para aluminosilicatos amorfos y muy inferior a la de las zeolitas.

3.6. Tamices moleculares micro-mesoporosos

En vista de que tanto zeolitas como sólidos mesoporosos son ampliamente utilizados a nivel industrial gracias a sus propiedades (las zeolitas poseen una alta



acidez pero tamaños de poro muy reducidos, mientras que los mesoporosos poseen diámetros de poro mayores y pero acidez baja) y a que cada vez más se incrementa el tratamiento de macromoléculas, se han incrementado los esfuerzos por desarrollar materiales combinados que puedan exhibir tanto la acidez típica de las zeolitas como los mesoporos de los tamices moleculares mesoporosos ordenados.

En este sentido ya se han hecho investigaciones en cuanto a lo que su síntesis respecta ^[11, 12, 13], sin embargo aún son necesarios más estudios para poder precisar con claridad si los materiales obtenidos son en realidad los anhelados sólidos micro-mesoporosos con una estructura combinada de ambos materiales o si son más bien deposiciones de un material sobre el otro.

En cuanto a lo que a su síntesis respecta, los métodos que han sido reportados como satisfactorios se basan en las siguientes técnicas:

- Preparar tamices moleculares mesoporosos y luego recristalizar las paredes originalmente amorfas en paredes zeolíticas cristalinas (ruta 1 en la Figura 3.7).
- Usar nanoclusters proto-zeolíticos como precursores de ensamblaje (ruta 2 en la Figura 3.7).
- Oclusión de partículas de carbón nanométricas (120 o 180 Å) o macromoléculas en los cristales zeolíticos durante la síntesis, seguido por remoción de las partículas mediante calcinación (ruta 3 en la Figura 3.7).
- Usar un medio básico para extraer silicio de la estructura de la zeolita y generar los mesoporos (ruta 4 en la Figura 3.7).

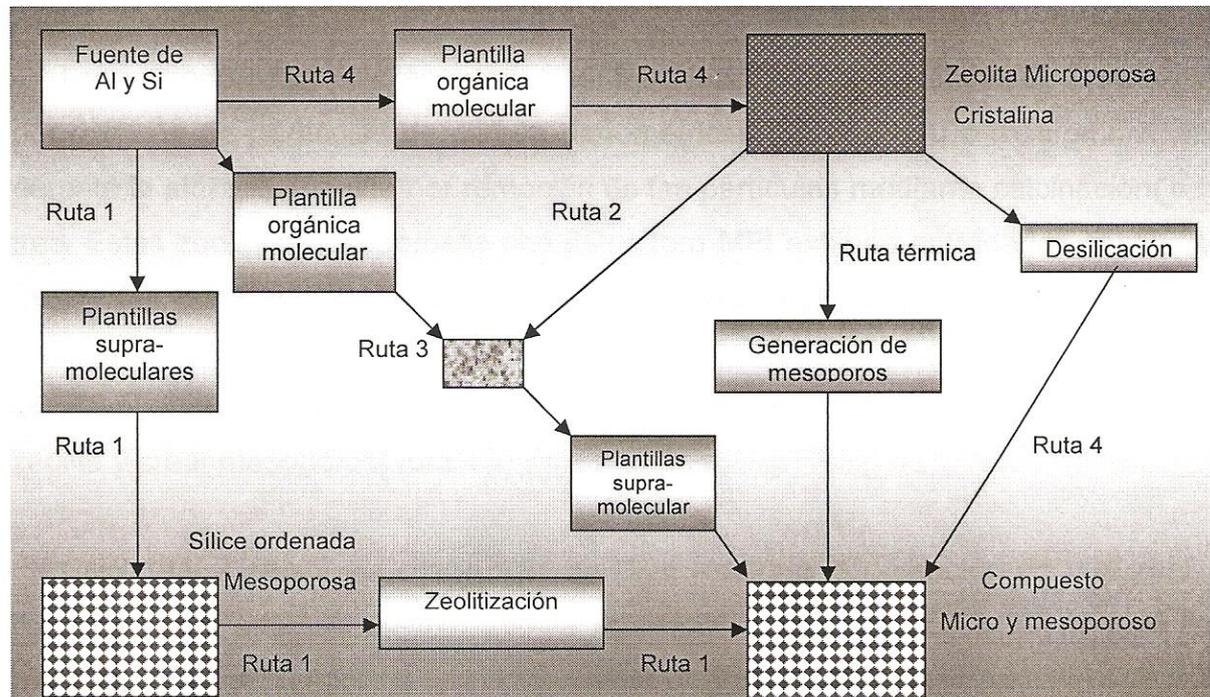


Figura 3.7.- Posibles rutas de síntesis para sistemas micro-mesoporosos.

3.7. Técnicas de caracterización

La caracterización de materiales se basa en el establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Existen para ello distintas técnicas de acuerdo al interés que despierte el material y una vez conocidas las características del mismo, puede establecerse su naturaleza y sus posibles aplicaciones.

3.7.1. Fisisorción de nitrógeno

Su relevancia en la caracterización de materiales proviene del interés que se tiene en la descripción de las propiedades superficiales de los mismos, siendo que



una proporción relativamente grande de los átomos (centros activos de interés) en un polvo fino se ubica en o muy cerca de su superficie. Más aún, si estas partículas tienen grietas o poros en su estructura, la proporción de átomos expuestos es aún mayor.

La adsorción física de gases sobre sólidos aumenta con la disminución de la temperatura y con el aumento de la presión. En función de esto, la técnica se basa en la medición de la cantidad molar de gas n adsorbido o desorbido a una temperatura constante T por una superficie sólida inicialmente limpia, en función de la presión del gas P , estableciendo así lo que es conocido como una isoterma de adsorción (o de desorción).

Generalmente la medición se hace a temperatura criogénica usando nitrógeno líquido a su punto de ebullición ($-195,8\text{ °C}$ y 1 atm de presión). Por convención la cantidad de gas adsorbido es expresada como su volumen en condiciones estándar de temperatura y presión (STP = 0 °C y 1 atm), mientras que la presión es expresada como presión relativa (presión real del gas P dividida por la presión de vapor P_0 del gas adsorbente a la temperatura a la cual ocurre la medición ^[14]).

La gráfica de V_a en función de P/P_0 revela mucho sobre la estructura del material adsorbente simplemente con su forma:

- **Isotermas tipo 1:** características de adsorbentes con poros extremadamente pequeños (aberturas de poro menores a 20 Å).
- **Isotermas tipo 2:** son indicativas de materiales no porosos.
- **Isotermas tipo 3 y 5:** se obtienen bajo condiciones donde las moléculas de adsorbato tienen gran afinidad entre si y por el sólido.



- **Isotermas tipo 4:** son típicas de adsorbentes con aberturas de poro mayores a 20 Å (consideradas mesoporos) y mayores a 500 Å (consideradas macroporos).
- **Isotermas tipo 6:** indicativas de materiales no porosos con superficie uniforme.

La Figura 3.8 muestra las distintas formas adoptadas por las isotermas descritas previamente.

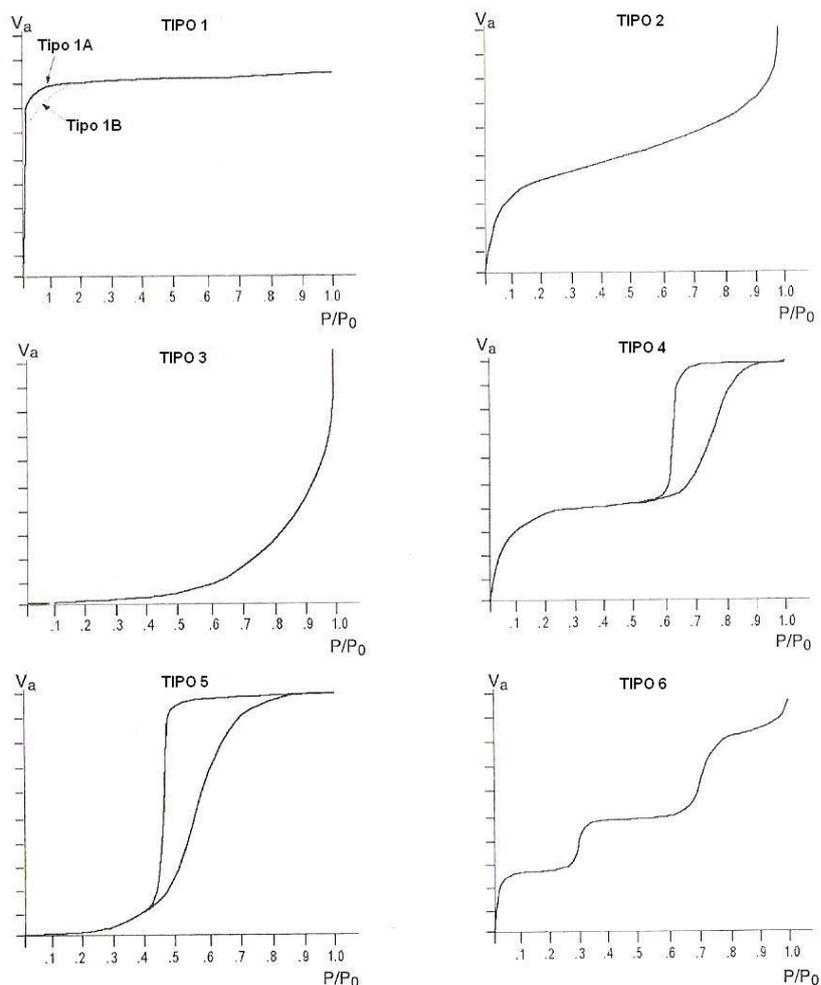


Figura 3.8.- Tipos básicos de isotermas de adsorción [14].



La ocurrencia de un ciclo de histéresis ancho y pronunciado indica que la evaporación desde un poro es un proceso característico distinto a la condensación dentro de él: cuando un gas se condensa en un poro, el condensado se construye desde las paredes interiores hacia un núcleo central de diámetro decreciente (Figura 3.9). Sin embargo debe evaporarse desde una superficie líquida con una curvatura muy diferente, esto inhibe la evaporación y origina un decrecimiento en la porción del ciclo que se retrasa hasta que todos los poros se hayan vaciado ^[14]. Materiales que presentan este comportamiento poseen un área superficial y una geometría de poro estrechamente relacionadas.

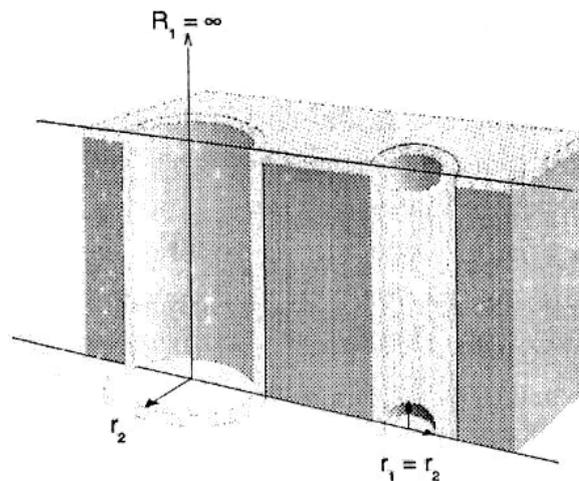


Figura 3.9.- Condensación y evaporación desde un poro abierto en ambos extremos ^[14].

3.7.2. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma. Los rayos X surgen de fenómenos



extranucleares, a nivel de la órbita electrónica, fundamentalmente producidos por desaceleración de electrones. Su energía generalmente se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente y son una radiación ionizante porque al interactuar con la materia produce la ionización de los átomos de la misma, es decir, origina partículas con carga (iones).

La difracción de rayos X es la modificación que experimentan las ondas cuando encuentran una perturbación en su camino. Cuando hay varias perturbaciones hay interferencia de ondas. A veces interferencia y difracción de rayos X se utilizan indistintamente. Los rayos X se pueden difractar, los minerales actúan como redes de difracción para los rayos X, ya que el interior de los minerales hay muchos átomos periódicamente dispuestos, siendo que la separación entre estos es similar a longitud de onda de los rayos X.

Los difractómetros que se utilizan para el análisis de minerales son relativamente sencillos, disponen de un generador de alta tensión (unos 5000 vatios) que se suministran al tubo de rayos X, que es donde se produce la radiación. El equipo genera mediante un transformador una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Al chocar los electrones contra el ánodo se frenan, perdiendo esa energía total o parcialmente. Esa energía perdida se emite en parte como radiación X.

La cristalografía de rayos X es una técnica que se basa en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se divide en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg.



La Ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La ecuación de Bragg permite calcular la longitud de onda de los rayos a partir de la constante reticular d , o inversamente, ésta última si se conoce la longitud de onda, y de aquí su doble aplicación al estudio de los rayos X y de la estructura de los cristales.

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \qquad \text{Ec. 3.1}$$

donde:

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos X,
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

El primer paso para el análisis por rayos X es pulverizar la muestra a analizar, esto hace que haya pequeñísimos cristales del mismo mineral pero diferentemente orientados. El haz de rayos X incide en la muestra y únicamente en los cristales que cumplan la Ley de Bragg sale difractado un haz.



El detector de rayos X (basado en la capacidad de ionización de los rayos) va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. En el difractograma de rayos X veremos una serie de picos a diferentes ángulos y con una intensidad determinada (como el que vemos en la Figura 3.10) que son característicos del material analizado.

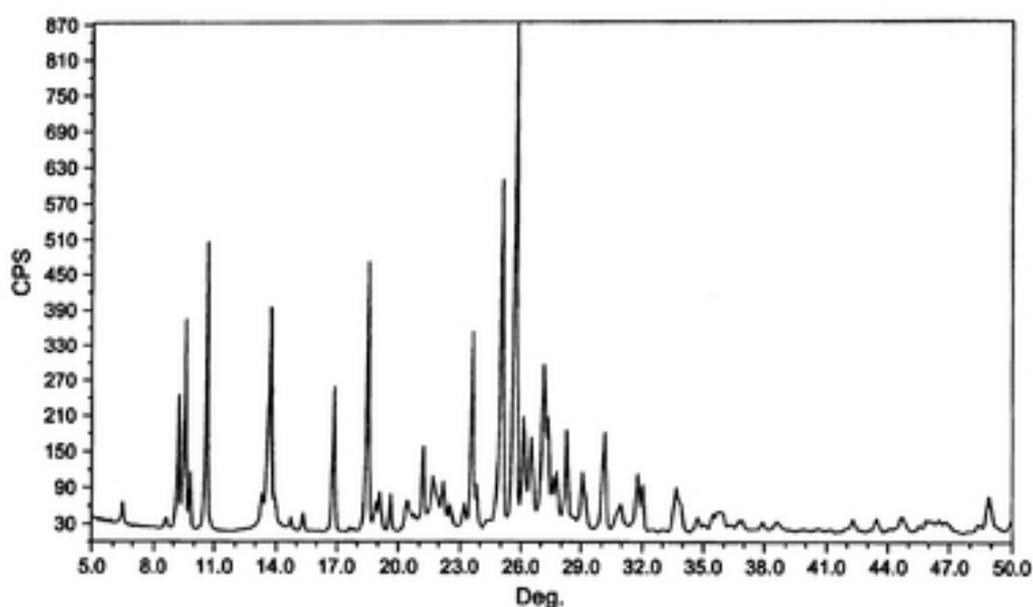


Figura 3.10.- Difractograma modelo de un MCM-71.

3.7.3. Microscopía electrónica de barrido SEM/EDS

En la microscopía electrónica de barrido un haz de electrones barre la superficie de la muestra. Cuando los electrones chocan con la superficie se generan una gran variedad de señales cuya detección específica genera una imagen o una composición elemental del material. Las tres señales que proporcionan mayor información en microscopía electrónica de barrido son ^[15]:



- **Electrones secundarios:** son emitidos por átomos en toda la muestra pero sólo los que se encuentran a unos micras de profundidad alcanzar el detector y producen una imagen de la misma. El contraste en la imagen es determinado por la morfología de la muestra y la alta resolución obtenida es atribuida al pequeño diámetro del haz de electrones incidente.

- **Electrones retrodispersados:** son electrones del haz incidente que son dispersados por átomos del sólido. El contraste en la imagen depende del número atómico (Z) de los átomos en la muestra. La imagen generada muestra la distribución de fases químicas en la muestra.

- **Rayos X característicos:** originados por transiciones electrónicas producto de la interacción del haz de electrones incidente con los átomos en la muestra, poseen la energía característica del elemento de origen por lo que la detección y medida de esta energía permite el análisis elemental: EDS (“Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”) provee una manera rápida cualitativa o semicuantitativa si se usan estándares adecuados, para analizar la composición elemental a una profundidad de 1 a 2 micrones. También pueden usarse para trazar mapas que muestren la distribución elemental de la superficie de la muestra.

Las muestras adecuadas para este tipo de análisis son materiales que sean estables bajo condiciones de vacío (metales, cerámicas, polímeros, minerales). Las muestras deben tener menos de 2 cm de diámetro y se preparan adhiriéndolas a una película de carbón e introduciéndolas a una cámara de vacío. Las imágenes digitales ^y/_o placas fotográficas son adquiridas a través del microscopio electrónico y



luego pueden ser impresas o guardadas en algún dispositivo de almacenamiento de información.

La técnica presenta algunas limitaciones como:

- Detección limitada para los elementos por debajo del carbono en la tabla periódica.
- No detecta elementos por debajo del carbono en la tabla periódica.
- El límite de detección de los rayos X es aproximadamente del 0,1 % dependiendo del elemento (detección elemental).
- Las muestras deben ser compatibles con el vacío.

3.8. Reacciones modelo

Las reacciones modelo ácido-catalizadas le brindan a fabricantes de catalizadores y a usuarios, una manera rápida y eficiente de verificar cuán apropiado es un sólido ácido como catalizador además de caracterizar su acidez antes de su uso en el ámbito industrial, mediante una comparación de todas las características principales del catalizador (actividad, selectividad y estabilidad) con una referencia hecha en condiciones operacionales similares a las del proceso industrial.

Por esto, se deben conocer muy bien todas las propiedades de los sitios activos, las reacciones deben ser simples y catalizadas por un único tipo de centro activo, su conversión inicial debe ser fácil de cuantificar (desactivación lenta...) y cualquier reacción colateral debe ser insignificante. Por ejemplo, se puede obtener una gran cantidad de información relacionada a un catalizador de craqueo a partir de la transformación de un alcano:



- Actividad del catalizador para el rompimiento de enlaces C-C.
- Transferencia de hidrógeno.
- Formación de coque.
- Estabilidad.

Se debe hacer una distinción clara entre sitio activo y sitio de adsorción, de hecho, la superficie de un catalizador ácido se compone de una gran variedad de especies que difieren en su naturaleza química y que pueden existir en muchas configuraciones distintas (sitios superficiales); para que estas especies, solas o en combinación, sean activas en un proceso dado (adsorción o reacción) deben satisfacer numerosos requerimientos geométricos configuracionales y energéticos. Estos requerimientos dependen del proceso y además, los sitios de adsorción no necesariamente son sitios activos.

La mejor manera de caracterizar catalizadores ácidos es a través de reacciones modelo, por esta razón es preferible proceder de manera sencilla y caracterizar el material por su actividad en varias reacciones simples. Las condiciones de operación como presión parcial del reactante, temperatura, entre otras, son de gran importancia.

La información esencial para la caracterización de sitios activos es obviamente el avance de la reacción, la cual debe ser determinada cuidadosamente (generalmente en un reactor de flujo) antes de la desactivación del catalizador, en este sentido, altas conversiones muy cercanas al equilibrio deben ser evitadas y en el caso de transformaciones reversibles es recomendable estudiar la reacción en la dirección más favorable termodinámicamente.



Varias son las reacciones que pueden utilizarse para este fin, siempre que cumplan con las características mencionadas previamente, sin embargo para efecto de este trabajo se han seleccionado sólo las siguientes reacciones:

- **Transformación de m-xileno:** para la evaluación indirecta de la acidez mediante la determinación de la relación $\frac{\text{Dismutación}}{\text{Isomerización}}$ y del tamaño de poro mediante la relación $\frac{\text{o-xileno}}{\text{p-xileno}}$.
- **Transformación de n-hexano y 3-metilpentano:** para la determinación del índice de restricción.
- **Transformación de 1-buteno:** para el estudio de la desactivación del catalizador y el efecto de la regeneración del sólido sobre sus propiedades catalíticas.

3.7.1. Transformación de m-xileno

El m-xileno puede sufrir reacciones de isomerización (I) y de desproporción o dismutación (D). Los mecanismos de isomerización y dismutación de aromáticos dependen del catalizador empleado, las condiciones de operación y de los sustituyentes alquílicos en el anillo aromático. Así, la isomerización de metilbencenos ocurre por un mecanismo intramolecular que involucra como paso limitante un desplazamiento 1,2 de grupos alquilo en un ión bencenio, tal como es esquematizado en la Figura 3.11:

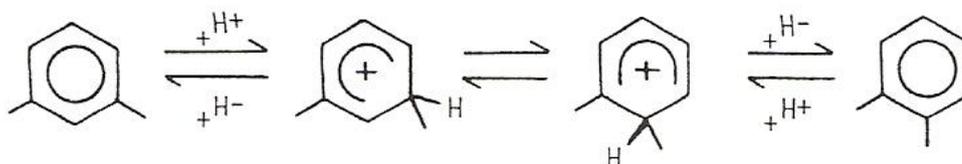


Figura 3.11.- Desplazamiento 1,2 de alquilos en un ión bencenio ^[17].

La isomerización de xileno es muy usada para caracterizar catalizadores ácidos, ya que es una reacción simple que ocurre sobre centros ácidos Brønsted, guardando una relación lineal entre el grado de isomerización del m-xileno y la concentración de sitios ácidos Brønsted ^[18].

La selectividad de la isomerización determinada por la relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ (selectividad de productos) permite caracterizar el camino difusional recorrido por estos isómeros. Las limitaciones difusionales fuertes favorecen la formación del isómero más pequeño, el p-xileno (5,7 Å) frente al o-xileno (6,3 Å). La relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ no depende de la densidad ni de la fuerza de los sitios ácidos, ya que ambas ocurren sobre el mismo tipo de sitios ^[19].

La isomerización de m-xileno generalmente está acompañada por la desproporción del xileno en tolueno y trimetilbenceno y la formación de coque. Hasta ahora se han propuesto dos mecanismos para explicar la reacción de dismutación ^[20].

- El primero ocurre a través de un ión bencenio intermediario con dos posibilidades (ver Figura 3.12):
 - a. Dealquilación – alquilación.
 - b. Transferencia directa del grupo alquílico de una molécula aromática a otra.

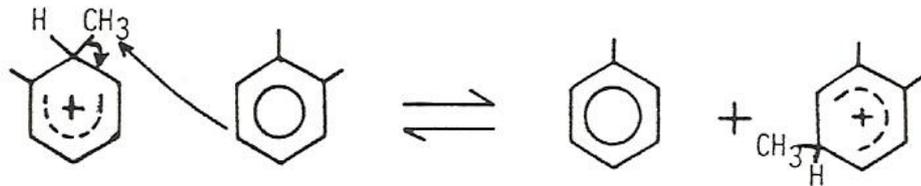


Figura 3.12.- Desproporción directa de xileno vía transferencia directa de grupo metilo ^[17].

- El segundo se esquematiza en la Figura 3.13 y ocurre a través de carbocatión bencílico y es el más aceptado en el caso de los xilenos:

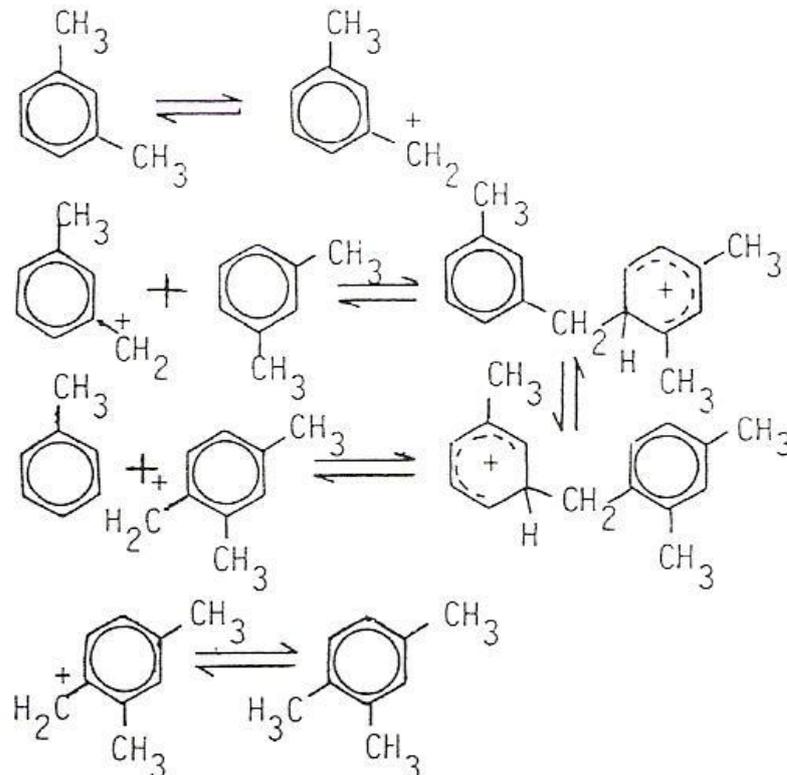


Figura 3.13.- Desproporción de xileno vía intermediario carbocationico bencílico ^[17].



Los sitios activos para desproporción probablemente sean distintos a los que intervienen en una isomerización ya que la relación $\frac{\text{Desproporción}}{\text{Isomerización}}$ depende ampliamente del catalizador empleado, esto no significa que los sitios activos sean de distinta naturaleza, ya que se ha comprobado que los sitios ácidos Brønsted son responsables tanto de reacciones de desproporción ^[21, 22,23] como de isomerización. Más aún, es posible demostrar mediante envenenamiento con piridina que la diferencia entre sitios activos no es el resultado de una diferencia entre sus fuerzas ácidas ^[24]. Son más bien los requerimientos de cada reacción los que explican el cambio en la relación $\frac{\text{Desproporción}}{\text{Isomerización}}$ con la acidez: una reacción de desproporción bimolecular requiere un par de sitios ácidos Brønsted adyacentes mientras que la isomerización sólo necesita uno. De esta forma la relación $\frac{\text{Desproporción}}{\text{Isomerización}}$ brinda además información valiosa en cuanto a la densidad de sitios ácidos.

La reacción de dismutación es bimolecular e involucra estados de transición voluminosos y productos con tamaños relativamente grandes, lo cual hace que se vea muy influenciada por las limitaciones estéricas para la formación del estado de transición y la difusión de los productos. Las limitaciones estéricas y difusionales favorecen la formación del 1,2,4-trimetilbenceno (7,4 Å) frente a la del 1,2,3-trimetilbenceno (7,9 Å) y de 1,3,4,-trimetilbenceno (8,6 Å) ^[19].

3.7.2. Transformación de alcanos

Los alcanos pueden sufrir tres tipos de reacciones principales sobre catalizadores ácidos: isomerización, craqueo y desproporción o dismutación. Todas ellas implican intermediarios carbocationicos y muy probablemente ocurren



capaces de mantenerla a 350 °C ^[21]. Este resultado ha sido explicado en base a la naturaleza del carbocatión intermediario en cada caso: el craqueo de 2,2,4-trimetilpentano por ejemplo requiere un carbocatión terciario, mientras que el craqueo de pentano involucra un carbocatión primario, tal como se muestra en las Figuras 3.15 y 3.16:

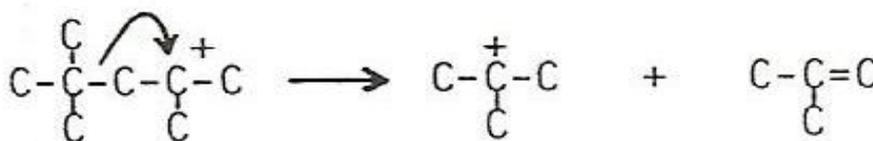


Figura 3.15.- Formación del carbocatión terciario en la dismutación del 2,2,4-trimetilpentano ^[17].

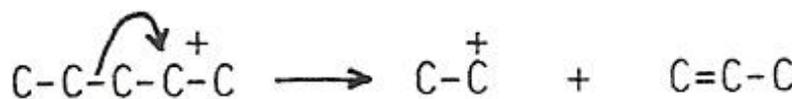


Figura 3.16.- Formación del carbocatión primario en la dismutación del pentano ^[17].

Se han propuesto mecanismos que involucran un carbocatión pentacoordinado ^[25] para explicar la formación de C₁ y C₂ en el craqueo de alcanos C₆ a altas temperaturas y bajas presiones sobre zeolitas y silica – alumina.

El craqueo de n-hexano es una de las reacciones más usadas para caracterizar la acidez de catalizadores, siendo la energía de activación de esta reacción la misma para catalizadores que difieren fuertemente en su acidez. Esto permite que la temperatura de la reacción pueda ser elegida en función de la acidez del catalizador de interés desde 300 °C para el más ácido, hasta 500 °C aproximadamente para el menos ácido, cubriendo un rango de actividades de más de cuatro ordenes de magnitud ^[26].



El que la energía de activación se mantenga constante a pesar de las grandes variaciones en la selectividad sugiere que existe uniformidad en el carácter del paso limitante (en este caso la formación del carbocatión, paso 1 en la Figura 3.14) y que las variaciones en los productos se deben a procesos de reacción secundarios que dependen de la temperatura de reacción y de la acidez. La selectividad puede por lo tanto arrojar información interesante sobre la acidez del catalizador si se determina a la misma temperatura.

Para el caso de las zeolitas de poro medio, una característica importante es la selectividad de forma, determinada por la propiedad de las zeolitas de seleccionar las moléculas que pueden ingresar a su sistema poroso y de generar sólo moléculas que puedan salir de este. Una prueba catalítica que ha sido utilizada para la caracterización de zeolitas, está basada en la velocidad relativa de craqueo de 3-metilpentano y n-hexano. Este método es útil para determinar el grado de restricción de la estructura interna de la zeolita, el término “Índice de Restricción” (como también es denominado) es usado para identificar el valor numérico obtenido a partir de esta medida.

3.7.2.1. Determinación del índice de restricción

El índice de restricción se determina pasando continuamente un flujo compuesto por una mezcla de n-hexano y 3-metilpentano a través del material en análisis, luego se mide que cantidad de ambos hidrocarburos no reaccionó y se calcula mediante la Ecuación 3.2 ^[27]. El índice de restricción aproxima la relación de las constantes de velocidad de craqueo para los dos hidrocarburos.



$$\text{Índice de restricción} = \frac{\log(\text{fracción de } n\text{-hexano que no reaccionó})}{\log(\text{fracción de } 3\text{-metilpentano que no reaccionó})}$$

Ec. 3.2

En términos generales y tomando como modelo las reacciones de craqueo de n-hexano y 3-metilpentano, la Erionita que es un ejemplo representativo de un catalizador selectivo de forma, posee un índice de restricción de 38. Zeolitas de poro grande como la ZSM-4, H-Zeolon, REY, zeolita beta y aluminosilicatos amorfos presentan índices de restricción entre 0,4 y 0,6. Mientras que zeolitas de poro intermedio como la ZSM-5 exhiben índices de restricción que varían entre 1 y 12.

3.7.3. Transformación de 1-buteno

Generalmente las reacciones de isomerización tanto de doble enlace como esqueletal, han sido usadas como reacciones modelo para evaluar la acidez de catalizadores, específicamente acidez clasificada de débil a media: en catalizadores fuertemente ácidos como la ZSM-5, las reacciones secundarias distintas a la isomerización pueden llegar a ser dominantes. Por el contrario, en los sólidos mesoporosos tipo Al-MCM-41, la isomerización puede ser la reacción principal.

La isomerización de olefinas puede ser de dos tipos:

- Isomerización cis-trans y desplazamiento del doble enlace.
- Isomerización esqueletal.

3.7.3.1. Isomerización de doble enlace

La simplicidad de esta reacción la ha convertido en una de las reacciones modelo más usadas, puede ocurrir sobre metales o bases, así como sobre ácidos a



través de una amplia variedad de mecanismos. Por ejemplo, sobre alúmina y usando reactantes deuterados y técnicas de envenenamiento se ha comprobado la existencia de al menos tres tipos de reacciones ^[28]:

- Desplazamiento del doble enlace e isomerización cis–trans mediante intercambio de hidrógeno entre la olefina y el catalizador sobre sitios ácidos puros (Lewis + Brönsted).
- Isomerización cis–trans sin intercambio independiente del doble enlace catalizada por sitios ácido – base Lewis débiles.
- Desplazamiento del doble enlace e isomerización cis–trans sin intercambio catalizado por sitios ácido – base Lewis fuertes.

3.7.3.2. Isomerización esquelética

Al contrario que en el caso anterior, la isomerización esquelética sólo ocurre en sitios ácidos Brönsted vía ión carbenio intermediario ^[29] a través de un mecanismo de tres pasos:

- Protonación del reactante.
- Rearreglo del carbocatión formado (paso limitante).
- Desorción del producto.

Si el rearreglo del carbocatión no implica un cambio en la ramificación, el rearreglo ocurre vía transferencia alquílica (rearreglo tipo A); caso contrario, si hay un cambio en la ramificación, la transferencia requerirá la formación de un carbocatión primario muy inestable (rearreglo tipo B), esto es mostrado en las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19:

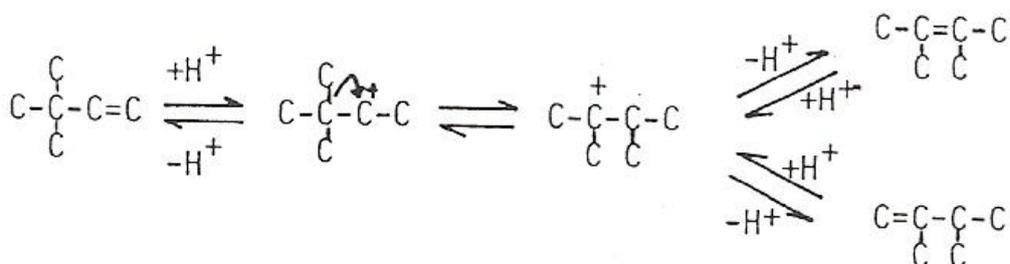


Figura 3.17.- Isomerización esquelética de una olefina con rearreglo tipo A ^[17].



Figura 3.18.- Rearreglo carbocationico tipo B vía migración simple ^[17].

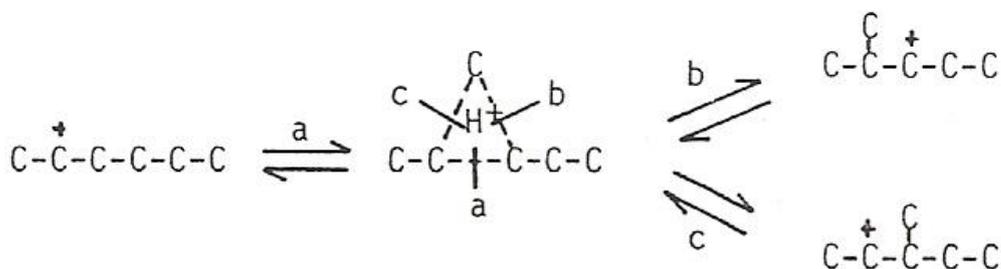


Figura 3.19.- Rearreglo carbocationico tipo B vía intermediario cíclico ^[17].

Los rearreglos tipo A son mucho más rápidos que los tipo B, mientras que estos últimos requieren de sitios ácidos más fuertes.

El desplazamiento del doble enlace e isomerización cis-trans son generalmente mucho más rápidos que la isomerización esquelética y las mezclas de reacción suelen ser mucho más complejas. Por otro lado, la isomerización de n-buteno a isobuteno es una reacción muy lenta (debido a que el intermediario es un



carbocatión primario)^[30] y está acompañada por la formación de productos secundarios^[31]. Esto se muestra en la Figura 3.20:

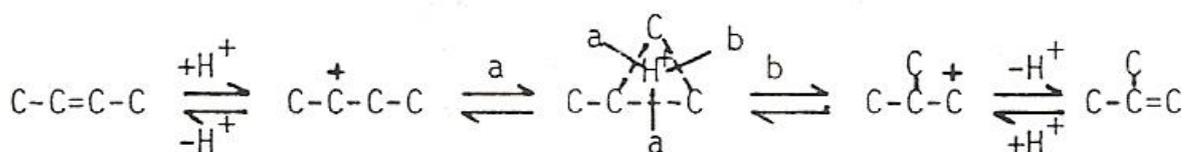


Figura 3.20.- Isomerización de n-buteno a isobuteno^[17].

Sobre catalizadores ácidos las olefinas también pueden experimentar una serie de reacciones secundarias: craqueo, oligomerización, polimerización, ciclación, transferencia de hidrógeno, coquificación.... Más aún, los catalizadores pueden desactivarse rápidamente por la formación de coque y la importancia de estas reacciones se incrementa con la acidez del catalizador lo cual conlleva a que sea muy difícil caracterizar la isomerización de olefinas sobre catalizadores muy ácidos.

Es importante mencionar que las reacciones secundarias y la desactivación del catalizador pueden minimizarse usando presiones parciales bajas de las olefinas ya que estas reacciones implican pasos bimoleculares mientras que la isomerización ocurre intramolecularmente.

En las reacciones mostradas los sitios activos pueden clasificarse en sitios ácido-base y sitios ácidos Brønsted. Los sitios ácidos Lewis por si solos no parecen ser responsables en ellas pero si podrían catalizar otras reacciones. Los sitios ácido-base pueden catalizar reacciones superficiales como desplazamiento de doble enlace e isomerización cis-tras de olefinas, mientras que los sitios ácidos Brønsted son responsables de transformaciones más complejas y la fuerza ácida que deben



tener depende de la reacción en particular, más aún, reacciones bimoleculares como la desproporción de alcanos y de aromáticos requiere de pares de sitios ácidos Brønsted adyacentes mientras que un sólo sitio ácido Brønsted es suficiente para catalizar reacciones monomoleculares.



4. Antecedentes

En el 2002, V. Sazo^[32] estudió el potencial catalítico de sólidos del tipo M41S con relaciones Si/Al de 15 y 50, mediante las reacciones de transformación de 1-buteno y m-xileno, a presión atmosférica. Encontrando que para los sólidos tipo Al-MCM-41 la isomerización de 1-buteno a 500 °C, presentó la mayor conversión para los sólidos con menor contenido de aluminio (relación $\text{Si}/\text{Al} = 50$) lo cual se atribuyó a que el aislamiento de los sitios ácidos Brønsted los convierte en sitios más fuertes al igual que ocurre con las zeolitas donde los sitios ácidos están asociados a aluminios ubicados en un entorno químico rodeado de cuatro átomos de silicio, mientras que si se incrementaba la concentración de aluminio en la estructura se creaban ambientes $\text{Si}(\text{nAl})$ donde los protones asociados son menos reactivos que los asociados a sitios $\text{Si}(\text{OAl})$. Por otro lado, la investigadora observó que la desactivación del catalizador por deposición de coque afectó las reacciones de craqueo (que requieren de sitios ácidos fuertes) e isomerización (que requieren sitios de fuerza ácida intermedia) para favorecer la selectividad hacia el isobuteno misma que se ubicó entre 72 y 78%.

En el caso de la isomerización del m-xileno sobre Al-MCM-41 a 350 °C, obtuvieron relaciones $\text{o-xileno}/\text{p-xileno}$ prácticamente iguales a 1 debido a que este tipo de materiales no ofrece restricciones al tamaño de poro, adicionalmente, la selectividad de los isómeros se mantuvo en 50% lo cual se justifica tomando en cuenta que esta relación no depende de la densidad ni de la fuerza de los sitios ácidos. En cuanto a la relación $\text{Dismutación}/\text{Isomerización}$ observaron que aunque los catalizadores son selectivos a la isomerización ($\text{Dismutación}/\text{Isomerización} \ll 1$) no hubo variación apreciable en la selectividad al aumentar el tiempo de uso de los mismos, comprobando que aún en aquellos casos donde se apreció formación de coque hay sitios fuertes capaces de isomerizar el m-xileno unimolecularmente.



En el 2007, N. F. Suárez ^[33] estudió la isomerización de m-xileno (a 350 °C) y de 1-buteno (a 470 °C), ambas a presión atmosférica, sobre tamices moleculares mesoporosos (comparación entre Al-SBA-15 y Al-MCM-41, obtenidos por distintos métodos y con relaciones Si/Al de 15 y 30 en ambos casos), encontrando de forma general que:

- La relación Si/Al , la distribución y la fuerza de los sitios ácidos y las dimensiones de poro de los materiales sintetizados afectan la distribución de productos de la reacción de isomerización de m-xileno y 1-buteno, lo cual permite establecer diferencias estructurales y de acidez entre los materiales.
- La dispersión y fuerza de los sitios ácidos Brønsted es mejor en sólidos tipo Al-SBA-15 gracias a la presencia de los microporos mientras que en los sólidos tipo Al-MCM-41 parte del aluminio puede quedar dentro de las paredes silíceas disminuyendo su disponibilidad para interactuar con los reactivos.

Para una velocidad espacial másica horaria (WHSV) de 7 h^{-1} en la isomerización de m-xileno, no observaron la formación de tolueno ni de trimetilbencenos y sus productos de reacción fueron orto y meta-xileno. Los ensayos fueron realizados también a VEHP menores ($5; 3,5$ y 2 h^{-1}) observándose que aunque la selectividad $\text{o-xileno}/\text{p-xileno}$ no varía (sigue cercana a la unidad), la conversión de m-xileno si se incrementa al disminuir la velocidad espacial y se hace constante con el tiempo para el Al-MCM-41, lo cual es consistente con una estructura de canales abiertos no interconectados.



En el 2006, M. L. Ribeiro y col. ^[34] compararon las propiedades estructurales de los poros y la actividad catalítica de varios sólidos del tipo Al-MCM-41 obtenidos unos a temperatura ambiente y otros por tratamiento hidrotérmico a 104 y 150 °C, partiendo de distintos tipos de fuentes de aluminio mediante la isomerización del 1-buteno a 2-buteno a 100 °C y presión atmosférica, concluyendo que aunque observaron cierta desaluminación a raíz de la calcinación parte del tratamiento de síntesis, las especies de aluminio predominantes seguían siendo tetracoordinadas y con la acidez suficiente para catalizar el desplazamiento del doble enlace en el 1-buteno, lo cual indicaba que los sitios activos fueron generados durante la calcinación y no era necesario un tratamiento adicional para el intercambio de iones, los investigadores atribuyeron esto a que el uso de amonio durante el proceso de síntesis de los sólidos contribuyó a reducir el número de iones de compensación.

En 1981, V. J. Frillette ^[17] y col. estudiaron el craqueo de n-hexano y 3-metilpentano sobre varias zeolitas (entre ellas la ZSM-5) y sobre aluminosilicatos amorfos, con la finalidad de determinar el grado de restricción de la estructura interna de las zeolitas (índice de restricción) con respecto a las moléculas de reactivo. Las pruebas fueron realizadas pasando un flujo continuo de una mezcla equivalente en peso de ambos hidrocarburos a través del catalizador a 315 °C en el caso de las zeolitas y 510 °C en el caso del aluminosilicato amorfo. Observaron que el índice de restricción variaba con la temperatura pero se mantenía constante independientemente del tamaño del cristal de ZSM-5 (si este se variaba de 0,05 a 15 μm) o de la presencia de “aluminio conector” (alumina binder). Encontraron además que sobre dos muestras de H-ZSM-5 de 2 y 4 μm respectivamente, el craqueo de n-hexano era mayor que el de 3-metilpentano lo cual interpretaron como una prueba de la mayor acidez intrínseca de estas muestras e indicativo además, de que el n-hexano presenta menores restricciones difusionales a través de la estructura de la



zeolita que el 3-metilpentano que es más ramificado; sin embargo sostienen que estos hechos no afectaron grandemente el índice de restricción.

En el 2005, F. Lemos y col. ^[35] estudiaron la relación entre la acidez y la actividad de zeolitas HZSM-5 mediante la reacción de craqueo de n-hexano a presión atmosférica y temperaturas de 300, 350, 400 y 450 °C. Partiendo de que sin importar si esta ocurría por protonación directa del n-hexano o por su reacción con un carbocatión previamente adsorbido, la reacción tendría un comportamiento endotérmico que se vería incrementado por la fuerza de los sitios ácidos debido a que el carbocatión sería más estabilizado por sitios ácidos más fuertes. Usando modelos teóricos, llegaron a la conclusión de que las actividades para el craqueo de n-hexano pueden ser relacionadas satisfactoriamente con sus valores teóricos y la distribución de sitios ácidos medida por desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD).

En el 2008, M. Niwa y col. ^[36] estudiaron la acidez y la actividad catalítica de ZSM-5 mesoporoso y las compararon con los valores obtenidos sobre ZSM-5, Al-MCM-41 y silica – alumina para el craqueo de octano a 773 K. Determinaron las TOF (Turn Over Frequency) a partir de las velocidades de reacción y del número de sitios ácidos Brönsted, medidos en condiciones de reacción de primer orden. Encontraron que la acidez Brönsted de la H-ZSM-5 mesoporosa era muy similar a la de la HZSM-5 (en vista de que obtuvieron valores similares de TOF) con lo que confirmaban la presencia de la estructura de la H-ZSM-5 en la H-ZSM-5 mesoporosa, mientras que el Al-MCM-41 mostró una acidez similar a la de la silica – alumina. Por otro lado, desde el punto de vista de la actividad catalítica en el craqueo de octano, la H-ZSM-5 mesoporosa mostró actividades similares a las exhibidas por la H-ZSM-5 común.



En el 2008, F. Launay y col. ^[37] prepararon dos series de materiales aluminosilicatos tipo Al-MCM-41 a partir de zeolitas ZSM-5. La preparación involucró el ataque alcalino con soluciones de hidróxido de sodio de 0,8 a 3 M, de la zeolita sola o en presencia de una fuente externa de silicio, seguido de un tratamiento hidrotérmico convencional por 48 horas a 100 °C, con cloruro de cetiltrimetil como agente director de la estructura. De esta forma lograron obtener materiales compuestos que presentan características fisicoquímicas que indican la presencia de la zeolita ZSM-5 y el sólido mesoporoso Al-MCM-41. La estabilidad de los materiales compuestos, así como su actividad catalítica en la transformación (por catálisis ácida) de metilciclohexano a 350 °C, fue comparada con la de zeolitas ZSM-5, Al-MCM-41 y una mezcla mecánica H-ZSM-5 y Al-MCM-41 (en adelante denominada Al-MCM-41//H-ZSM-5) en proporción 40:60 en peso respectivamente (la relación en peso de la mezcla mecánica fue establecida por comparación de los datos de difracción de rayos X de los sólidos combinados sintetizados), encontrándose el siguiente orden para la actividad catalítica: H-ZSM-5 > Al-MCM-41//H-ZSM-5 (60/40) >> Al-MCM-41, con una muy baja actividad para el Al-MCM-41. Los materiales compuestos fueron activos para la transformación de metilciclohexano, particularmente los preparados usando una fuente adicional de silicio fueron más activos que la zeolita de partida y resultan sólidos de mayor estabilidad, comparados con los materiales obtenidos a partir de la zeolita sola.



5. Parte experimental

5.1. Reactivos

Tabla 5.1.- Reactivos utilizados.

1-buteno	<i>Casa comercial</i> ⇒ Matheson
3-metilpentano	<i>Casa comercial</i> ⇒ Aldrich <i>Densidad</i> ⇒ 0,664 g/ml <i>Porcentaje de pureza</i> ⇒ 99%
n-hexano	<i>Casa comercial</i> ⇒ Aldrich <i>Densidad</i> ⇒ 0,659 g/ml <i>Porcentaje de pureza</i> ⇒ 99%
m-xileno	<i>Casa comercial</i> ⇒ Sigma-Aldrich <i>Densidad</i> ⇒ 0,864 g/ml <i>Porcentaje de pureza</i> ⇒ 99% (anhidro)
Nitrógeno	<i>Casa comercial</i> ⇒ BOC Gases

5.2. Síntesis

En términos generales los catalizadores utilizados fueron sintetizados siguiendo la metodología propuesta por P. Pérez ^[38], siendo la única excepción, una pequeña variación en la síntesis del material combinado. Los procedimientos de síntesis serán descritos a continuación:



5.2.1. Zeolita ZSM-5

Se disolvió aluminato de sodio e hidróxido de sodio en agua destilada, se agregó el tetraetilortosilicato (las cantidades correspondientes se calcularon de manera a mantener relaciones: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,18$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 45$) y la mezcla se agitó por 1 hora a temperatura ambiente. Seguidamente la cristalización se hizo por 24 horas en un reactor Parr (similar al mostrado en la Figura 5.1) a 190 °C y presión autógena, luego de lo cual el sólido obtenido se recuperó por centrifugación y se lavó con agua destilada hasta lograr el pH neutro de las aguas de lavado. Luego se secó en estufa por 12 horas a 70 °C.



Figura 5.1.- Montaje completo para un reactor Parr donde se observa el reactor dentro del horno junto al controlador de temperatura del sistema ^[39].

5.2.2. Mesoporoso Al-MCM-41

Se mezcló una solución acuosa de hidróxido de sodio y otra de bromuro de cetiltrimetilamonio también en agua y se agitó por 2 horas. Luego de esto se añadió agua y se continuó con la agitación por 30 minutos más. Transcurrido este tiempo, se añadió tetraetilortosilicato, se agitó por 1 hora y se agregó una solución de aluminato de sodio acuoso (las cantidades correspondientes se calcularon de manera a mantener relaciones: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$) y se ajustó el pH del gel a 11 usando ácido sulfúrico 2M.



La cristalización se llevó a cabo por 24 horas a 150 °C y presión autógena en un reactor Parr (Figura 5.1). El sólido se recuperó por filtración y se lavó con agua destilada hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado. Luego fue secado en estufa por 12 horas a 70 °C y se le eliminó el surfactante en flujo de nitrógeno (45 ml/min) a 300 °C por 3 horas, para finalmente ser calcinado en flujo de aire a 500 °C por 8 horas.

5.2.3. Material combinado ZSM-5-Al-MCM-41

Se mezcló una solución de hidróxido de sodio acuoso, con una de aluminato de sodio acuoso. Se agregó agua manteniendo la agitación mientras se agregaba el tetraetilortosilicato (las cantidades correspondientes se calcularon de manera a mantener relaciones: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,27$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 132$) y se agitó por 1 hora. Transcurrido ese tiempo se agregó una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (2,83 g) en agua (20 ml) y se agitó por 1 hora. La cristalización se hizo en un reactor Parr (Figura 5.1) por 24 horas a 190 °C y presión autógena.

El sólido obtenido fue recuperado por filtración y lavado con agua destilada hasta lograr el pH neutro de las aguas de lavado, luego de esto fue secado en estufa por 12 horas a 70 °C y se procedió a retirar el surfactante por arrastre con nitrógeno (45 ml/min) por 3 horas a 300 °C. Finalmente el sólido fue calcinado por 8 horas a 500 °C.

Todos los sólidos fueron intercambiados para ser llevados a su forma protónica con una solución de acetato de amonio 3M (20 ml de solución por cada gramo de catalizador) a 60 °C por 4 horas, posteriormente fueron filtrados, secados en estufa a 70 °C por 12 horas y calcinados en flujo de aire por 8 horas a 500 °C.



Por otra parte, se preparó una mezcla mecánica mezclando en el reactor cantidades iguales de Al-MCM-41 y de ZSM-5, ambos en forma ácida, esto con el objetivo de garantizar que la mezcla fuera homogénea y de relación 1:1 en ambos materiales. A la mezcla obtenida se le denotó ZSM-5//Al-MCM41.

Los cuatro materiales ensayados en las pruebas catalíticas (ZSM-5, Al-MCM-41, ZSM-5-Al-MCM-41 y ZSM-5//Al-MCM-41 todos en forma protónica) antes de realizar las pruebas catalíticas fueron caracterizados por:

- *Fisorción de nitrógeno*: usando un equipo de adsorción y desorción de nitrógeno marca Micromeritics Tristar 3000 (ver Figura 5.2), dispuesto en el Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica de la Facultad de Ciencias de la UCV.



Figura 5.2.- Equipo de adsorción y desorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3000.

- *Difracción de rayos X*: usando un difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 Discover (similar al de la Figura 5.3), ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la UCV.



Figura 5.3.- Difractómetro de rayos X marca Bruker AXS modelo D-8 Discover.

- *Microscopía electrónica de barrido/EDX*: usando un microscopio electrónico marca Hitachi S-2400 (ver Figura 5.4), dispuesto en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UCV.



Figura 5.4.- Microscopio electrónico de barrido.



5.3. Pruebas catalíticas

5.3.1. Transformación de m-xileno

Como primer paso el catalizador fue activado en corriente de nitrógeno por calentamiento durante 1 hora a 400 °C, luego fue llevado a la temperatura de reacción (350 °C) y se comenzó la inyección de m-xileno. El m-xileno ingresó en flujo continuo a un reactor tubular de vidrio de placa porosa (como el mostrado en la Figura 5.5) mediante una bomba perfusora que reguló el flujo del mismo al interior del sistema de reacción y fue arrastrado en fase gaseosa mediante una corriente de nitrógeno. Para evitar la pérdida de catalizador a través de la placa porosa se colocó lana de vidrio sobre la misma.



Figura 5.5.- Reactor utilizado en las pruebas catalíticas.

Las condiciones de reacción se muestran en la Tabla 5.2:

**Tabla 5.2.-** Condiciones usadas para la isomerización de m-xileno.

Variable	Condiciones de mesoporoso	Condiciones de zeolita
Temperatura de reacción	350 °C	350 °C
Peso de catalizador	0,25 g	0,05 g
Tiempo de uso del catalizador	180 min	180 min
Velocidad espacial horaria en peso (VEHP)	8 h ⁻¹	40 h ⁻¹
Flujo de nitrógeno	12 ml/min	31 ml/min
Flujo de m-xileno	2,34 ml/h	2,34 ml/h
Relación molar ^{Nitrógeno} / _{Hidrocarburo}	1,5	4

Luego de la reacción, los productos fueron condensados a la salida del reactor por medio de una trampa enfriada con hielo. Las muestras correspondientes a los distintos tiempos de reacción fueron recolectadas en viales y se analizaron por cromatografía de gases usando un cromatógrafo de gases marca HP GC 6890 (ver Figura 5.6) con detector FID y usando una columna capilar Bentona de diámetro interno de 0.2 pulgadas y longitud de 50 pies.

**Figura 5.6.-** Cromatógrafo de gases HP GC 6890.



Tabla 5.3.- Condiciones del cromatógrafo.

Temperatura del inyector (°C)	250
Temperatura del detector (°C)	250
Temperatura del horno (°C)	110
Gas de arrastre	Nitrógeno
Velocidad de flujo dentro de la columna (ml/min)	15
Relación de split	55:1

Las muestras obtenidas para los distintos tiempos de reacción fueron diluidas cerca de un 50 % con hexano para mejorar la separación del p- y el m-xileno, ya que estos tendían a solaparse en las condiciones usadas. Los cromatogramas tipo se encuentran en los anexos y fueron elegidos a manera de dar una mejor representación de la distribución de productos obtenida en cada caso.

Las ecuaciones utilizadas en el cálculo de la conversión de m-xileno, la relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$, la relación I_D y la selectividad de los productos se muestran a continuación:

- Conversión de m-xileno

$$\% X = \frac{\text{moles de reactivo consumidos}}{\text{moles de reactivo alimentados}} \times 100 \quad \text{Ec. 5.1}$$

- Relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$

$$\frac{p}{o} = \frac{\% \frac{P}{p} \text{ p-xileno}}{\% \frac{P}{p} \text{ o-xileno}} \times 100 \quad \text{Ec. 5.2}$$



➤ Relación I/D

$$\frac{I}{D} = \frac{\sum \text{productos de isomerización}}{\sum TMB} \times 100 \quad \text{Ec. 5.3}$$

➤ Selectividad

$$S_i = \frac{\text{moles } C_i}{\sum \text{moles de productos}} \times 100 \quad \text{Ec. 5.4}$$

El esquema del montaje experimental utilizado se muestra en la Figura 5.7:

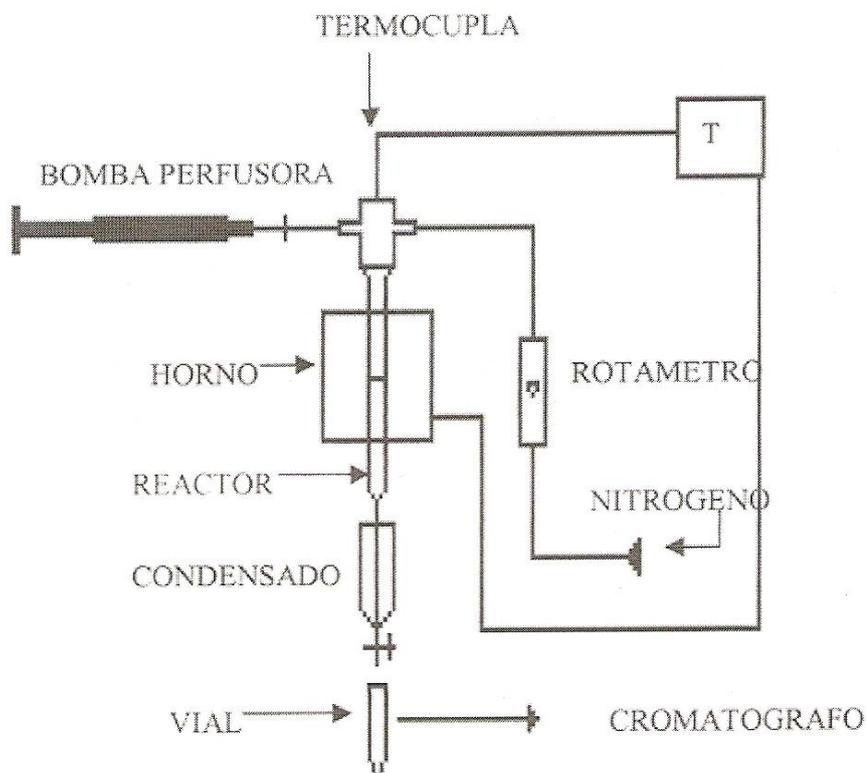


Figura 5.7.- Esquema del equipo utilizado en la isomerización de m-xileno ^[30].



5.1.1. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano (Determinación del índice de restricción)

La activación del catalizador se hizo en flujo de nitrógeno a 500 °C por 1 hora. Transcurrido este tiempo la reacción se inició haciendo pasar el nitrógeno por un saturador que contenía el hidrocarburo (n-hexano o 3-metilpentano según el caso, ya que las reacciones fueron realizadas por separado sobre catalizador fresco) y de ahí se circuló al reactor de lecho fijo. El saturador estaba sumergido en un baño de agua a temperatura ambiente (28 °C) y se asumió que la corriente de nitrógeno al salir del mismo se encontraba saturada del hidrocarburo correspondiente. Las condiciones en las cuales se realizó la reacción fueron:

Tabla 5.4.- Condiciones usadas para la transformación de n-hexano y 3-metilpentano.

Variable	n-hexano	3-metilpentano
Temperatura de reacción	500 °C	500 °C
Peso de catalizador	0,15 g	0,15 g
Tiempo de uso del catalizador	120 min	120 min
Velocidad espacial horaria en peso (VEHP)	0,1 h ⁻¹	0,1 h ⁻¹
Flujo de nitrógeno	15 ml/min	15 ml/min
Flujo de hidrocarburo	0,02 ml/min	0,03 ml/min
Relación molar $\frac{\text{Nitrógeno}}{\text{Hidrocarburo}}$	3,58	2,76

La corriente de salida del reactor fue analizada en un cromatógrafo de gases marca HP GC 5890 Series II (Figura 5.8) con detector de ionización a la llama (FID)



y columna Chrompack Fused Silica Plot de KCl/Al₂O₃ de 50 m de largo y 0,32 mm de diámetro interno conectado en línea con el reactor.

Tabla 5.5.- Condiciones del cromatógrafo.

Temperatura del inyector (°C)	200
Temperatura del detector (°C)	200
Temperatura del horno (°C)	120
Gas de arrastre	Nitrógeno
Velocidad de flujo dentro de la columna (ml/min)	5,5
Relación de split	9,5:1



Figura 5.8.- Cromatógrafo de gases HP GC 5890 Series II.

Las ecuaciones usadas para calcular la conversión tanto de hexano como de 3-metilpentano y el índice de restricción se muestran a continuación:

- Conversión de hidrocarburo (n-hexano ó 3-metilpentano según sea el caso)

$$\% X = \frac{(A_{total} - A_{hidrocarburo})}{A_{total}} \times 100 \quad \text{Ec. 5.5}$$



➤ Índice de restricción

$$\text{Índice de restricción} = \frac{\log(\text{fracción de } n\text{-hexano que no reaccionó})}{\log(\text{fracción de } 3\text{-metilpentano que no reaccionó})} \quad \text{Ec. 5.6}$$

El esquema del montaje utilizado es presentado a continuación en la Figura 5.9:

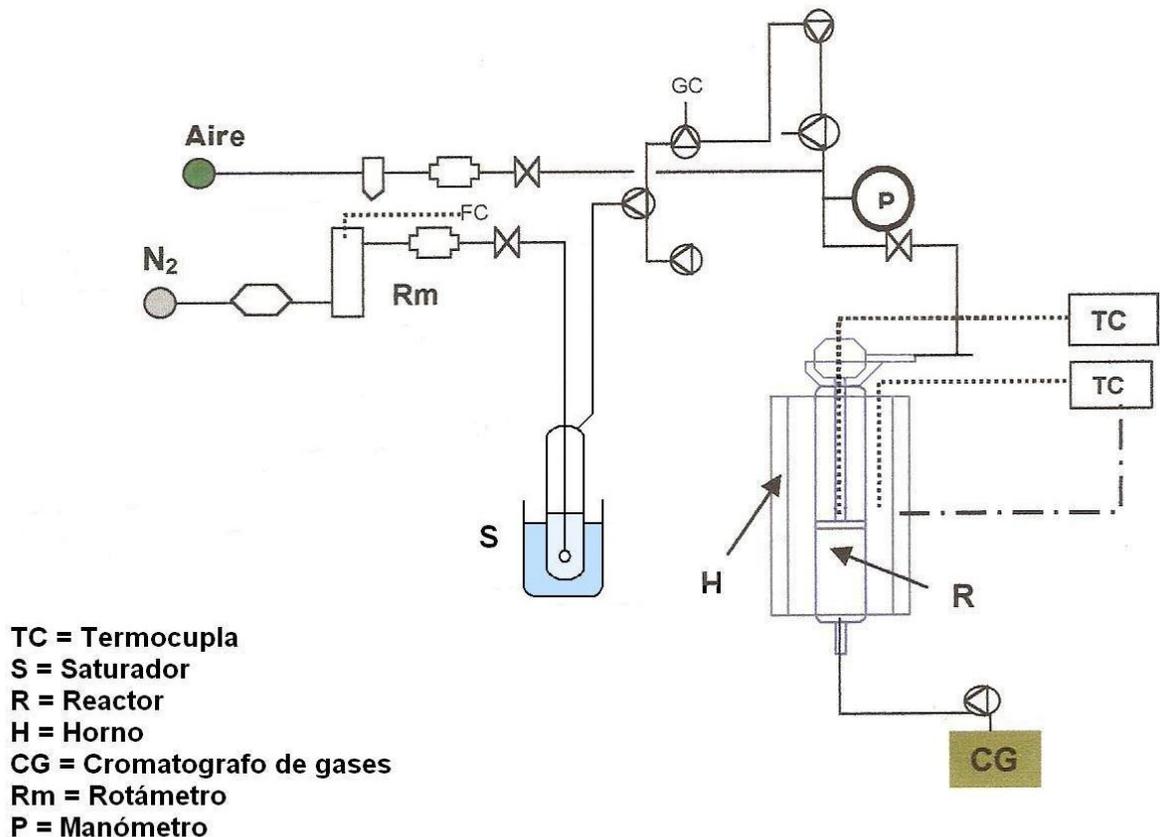


Figura 5.9.- Esquema del equipo a utilizar en la isomerización de n-hexano y 3-metilpentano.



5.3.3. Transformación de 1-buteno

El catalizador se activó en flujo de nitrógeno por calentamiento a 485 °C por 1 hora y luego fue llevado a la temperatura de reacción. La alimentación al reactor consistente en 1-buteno y nitrógeno se premezcló antes de su ingreso al sistema. Para la reacción se usó un reactor de vidrio de forma tubular termostatzado por un horno de acero inoxidable de 90 cm de largo.

La reacción fue llevada a cabo en las siguientes condiciones:

Tabla 5.6.- Condiciones usadas para la transformación de 1-buteno.

Variable	ZSM-5 y ZSM-5//Al-MCM-41	Al-MCM-41 y ZSM-5-Al-MCM-41
Temperatura de reacción	470 °C	470 °C
Peso de catalizador	0,3 g	0,3 g
Tiempo de uso del catalizador	6 horas	48 horas
Velocidad espacial horaria en peso (VEHP)	1,44 h ⁻¹	1,44 h ⁻¹
Flujo de nitrógeno	14,84 ml/min	14,84 ml/min
Flujo de 1-buteno	3 ml/min	3 ml/min
Relación molar ^{Nitrogeno} / _{Hidrocarburo}	4,82	4,82

Luego de la reacción los productos gaseosos fueron analizados en el mismo equipo donde se analizaron los productos de las reacciones de n-hexano y 3-metilpentano (Figura 5.8). Esta vez usando las condiciones mostradas en la Tabla 5.7:



Tabla 5.7.- Condiciones del cromatógrafo.

Temperatura del inyector (°C)	250
Temperatura del detector (°C)	250
Temperatura del horno (°C)	80
Gas de arrastre	Nitrógeno
Velocidad de flujo dentro de la columna (ml/min)	5
Relación de split	10:1

Con base en el comportamiento observado durante la reacción se seleccionaron los sólidos Al-MCM-41 y el ZSM-5-Al-MCM-41 para desactivarlos en las mismas condiciones de temperatura y alimentación usadas en la reacción pero durante un tiempo prolongado de uso del catalizador. Transcurrido este tiempo el catalizador fue regenerado por combustión “in situ” en corriente de aire para eliminar el coque depositado.

La regeneración de los catalizadores se realizó por oxidación del coque depositado combinando nitrógeno y aire a alta temperatura de acuerdo con la metodología propuesta por Vanessa Aguilar ^[40], esto es: realizar un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 500 °C a razón de 5 °C/min manteniendo un porcentaje de oxígeno del 2%; alcanzada esta temperatura se procede a incrementar el porcentaje de oxígeno a 5, 7, 10 y 17% cada 30 minutos y finalmente se siguen 4 horas a 500 °C y 21% de oxígeno (sólo aire). La siguiente tabla resume las condiciones para esta reacción:

**Tabla 5.8.-** Condiciones usadas para la regeneración de los catalizadores.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Porcentaje de oxígeno (%)	Flujo de aire (l/min)	Flujo de nitrógeno (l/min)
0 - 100	0 - 500	2	6,14	55,5
100 - 130	500	5	9,22	28,0
130 - 160	500	7	15,00	28,0
160 - 190	500	10	15,00	18,0
190 - 220	500	17	37,50	9,2
220 - 460	500	21	37,50	0,0

Finalmente, ambos catalizadores (Al-MCM-41 y ZSM-5-Al-MCM-41) fueron sometidos nuevamente a reacción durante 48 horas para evaluar el efecto de la regeneración sobre el comportamiento catalítico del sólido y con ello evaluar su estabilidad catalítica. La reacción fue llevada a cabo en las condiciones mostradas en la Tabla 5.8.

Los productos líquidos recolectados en las reacciones de isomerización sobre ZSM-5//Al-MCM-41 y sobre ZSM-5-Al-MCM-41 (segunda reacción) fueron analizados usando un equipo de infrarrojo marca Nicolet.

Las ecuaciones usadas para calcular la conversión, la selectividad y el porcentaje de rendimiento se muestran a continuación:

➤ Conversión de 1-buteno, trans-buteno y cis-buteno

$$\% X = \frac{A_{total} - (A_{1-buteno} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno})}{A_{total}} \times 100 \quad \text{Ec. 5.7}$$



➤ Porcentaje de selectividad

$$\% S_i = \frac{A_i}{A_{total} - (A_{1-buteno} + A_{trans-buteno} + A_{cis-buteno})} \times 100 \quad \text{Ec. 5.8}$$

➤ Porcentaje de rendimiento

$$\% R = \frac{(S_i \times X)}{100} \quad \text{Ec. 5.9}$$

El esquema del montaje utilizado se muestra a continuación en la Figura 5.11:

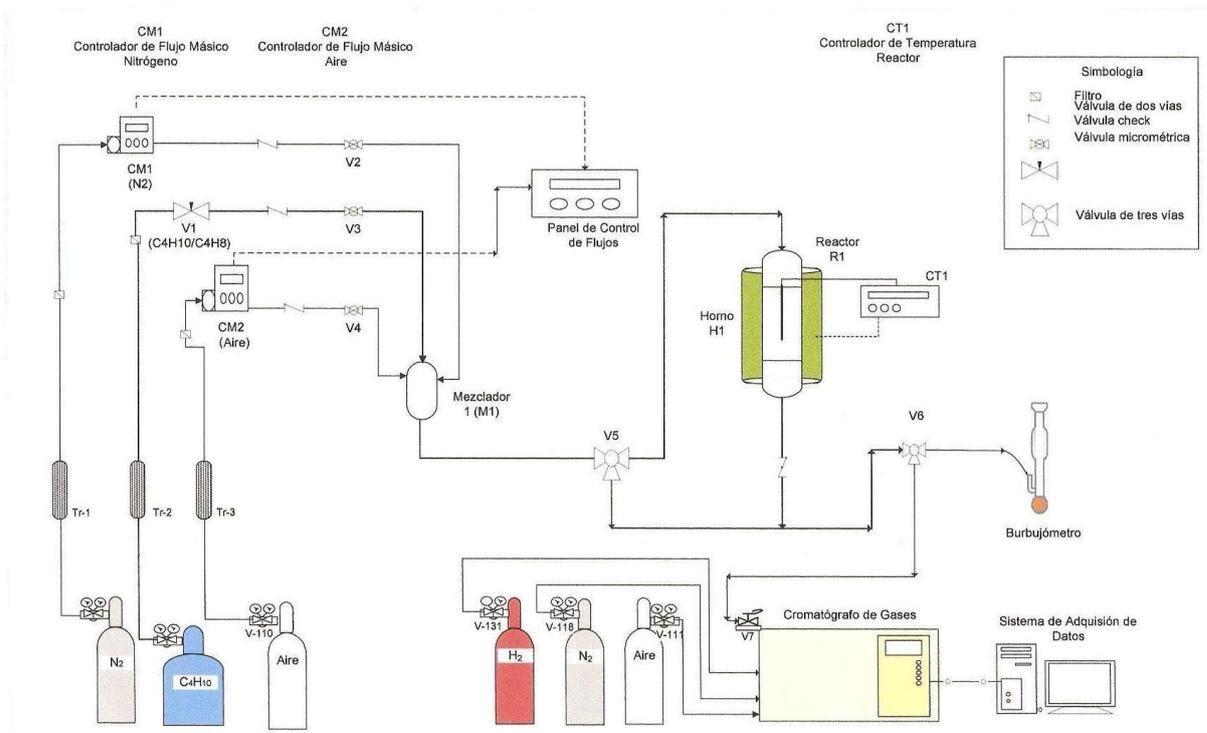


Figura 5.10.- Esquema del equipo a utilizar en la reacción de isomerización de 1-buteno.



6. Presentación y discusión de resultados

6.1. Caracterización de los sólidos sintetizados

Los sólidos evaluados en las pruebas catalíticas fueron caracterizados en forma protónica, por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido en conjunto con mediciones de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS), con el objetivo de conocer y verificar la estructura de estos materiales antes de realizar las pruebas catalíticas. Los resultados de estas pruebas son mostrados a continuación, acompañados de las respectivas discusiones acerca de las particularidades observadas.

5.3.2. Fisisorción de nitrógeno

La isoterma de adsorción de nitrógeno de la zeolita ZSM-5 mostrada en la Figura 6.1 corresponde a una isoterma típica tipo 1 característica de materiales microporosos. En ella podemos apreciar claramente una primera zona en la cual ocurre un aumento pronunciado de la adsorción a presiones parciales P/P_0 bajas, producto del llenado de los microporos, mismo que es favorecido no sólo por las dimensiones de los poros sino también por un incremento de las fuerzas de atracción intermoleculares a raíz de su cercanía dentro de las paredes de los poros.

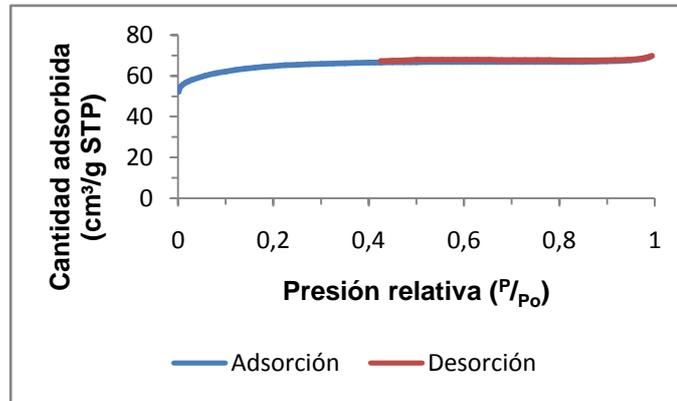


Figura 6.1.- Isotherma de adsorción-desorción para la ZSM-5.

El sólido mesoporoso Al-MCM-41 presentó la isoterma mostrada en la Figura 6.2 y que es clasificada como tipo 4. En cuanto a la histéresis se observa que esta está prácticamente ausente por lo que puede decirse que el material se caracteriza mayoritariamente por la presencia de poros de tamaño uniforme. La distribución de poros (Figura 6.3), muestra un pico estrecho indicando una distribución de poros relativamente uniforme y con un máximo cercano a 28 Å, lo cual coincide por lo reportado en la bibliografía ^[9] para este tipo de material, siendo que es reconocido que los materiales MCM-41 poseen poros de entre 15 y 100 Å.

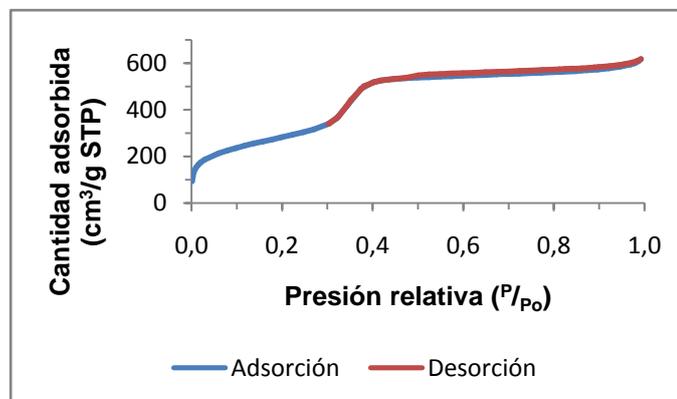


Figura 6.2.- Isotherma de adsorción-desorción para el sólido mesoporoso Al-MCM-41.

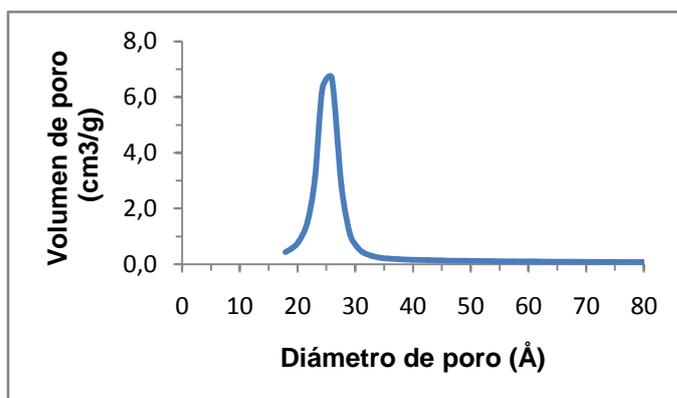


Figura 6.3.- Distribución de poros para el sólido mesoporoso Al-MCM-41.

Para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 se obtuvo una isoterma similar a la del sólido mesoporoso Al-MCM-41 debido a la mayor capacidad de adsorción de este material (ver Figura 6.4), comparado con la fase pura ZSM-5. Igualmente la distribución de mesoporos según el método BJH (Figura 6.5) fue similar a la del Al-MCM-41. Se debe aclarar que no se observa la distribución de tamaño de poro en la región de microporos debido a que no se dispone del método de análisis (HK por ejemplo) para microporos.

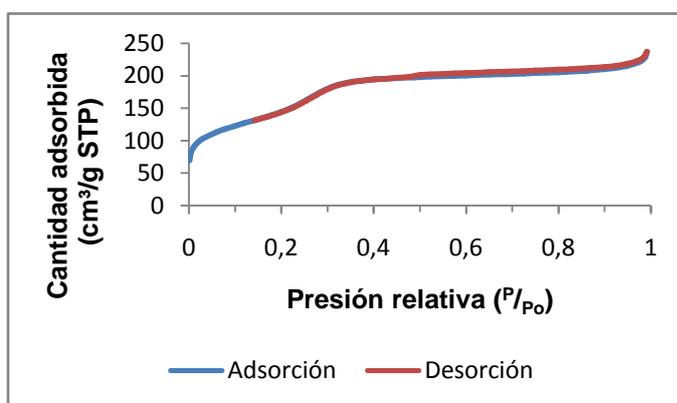


Figura 6.4.- Isotherma de adsorción-desorción para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.

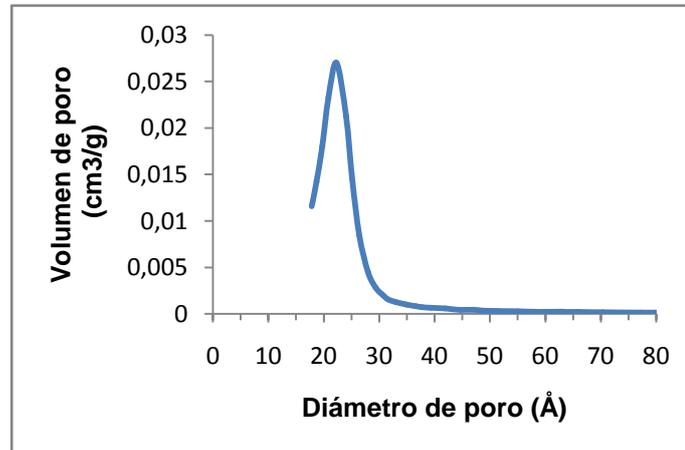


Figura 6.5.- Distribución de poros para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.

En la isoterma obtenida para el material combinado (Figura 6.6), podemos apreciar que en la región de bajas presiones relativas, el material posee una adsorción similar a la de la zeolita ZSM-5 (típica de microporos), sin embargo a diferencia de esta, el incremento en la zona de presiones intermedias es similar aunque menos pronunciado que en el caso del Al-MCM-41, esto puede atribuirse a la amplia distribución de tamaños de poro mostrada en la Figura 6.7.

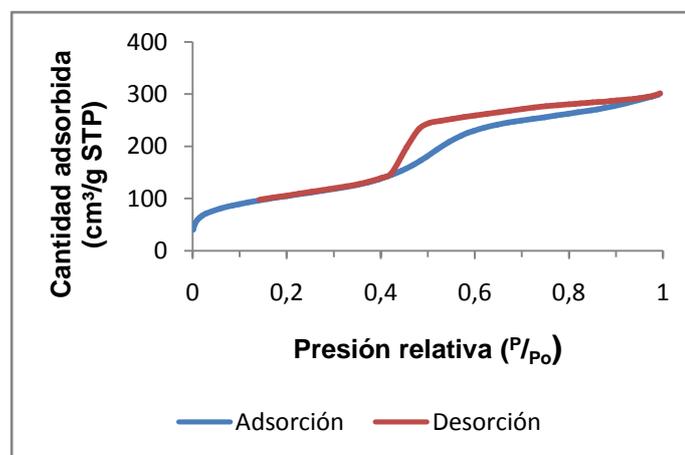


Figura 6.6.- Isotherma de adsorción-desorción para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.



En la Figura 6.7 observamos una distribución de poros ancha con un máximo principal cercano a 40 Å (4 nm), este valor coincide con los valores reportados en la bibliografía para materiales mesoporosos MCM-41 (entre 15 y 100 Å), sin embargo y a diferencia de la fase pura Al-MCM-41, la mayor amplitud de esta distribución podría atribuirse a la presencia de poros de distintos tamaños en el material combinado.

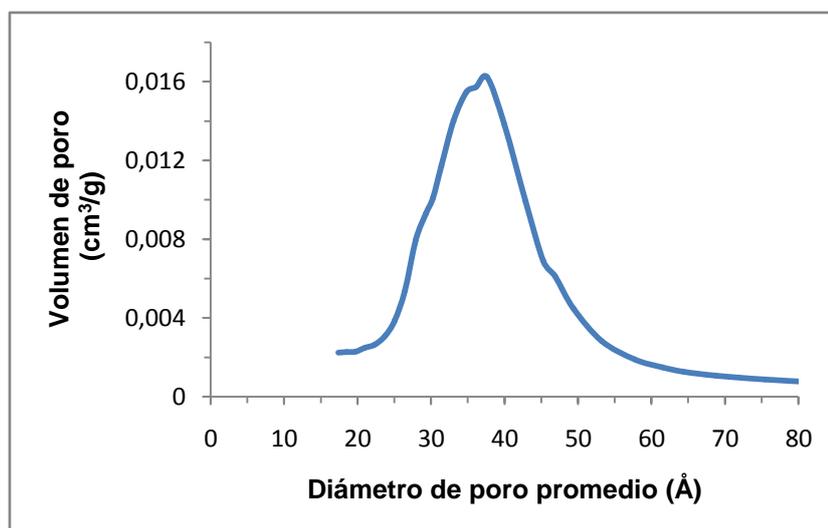


Figura 6.7.- Distribución de poros para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.

5.3.2.1. Resumen de las propiedades texturales

En la Tabla 6.1 se resumen las propiedades texturales medidas por fisisorción de nitrógeno para los catalizadores evaluados:



Tabla 6.1.- Tabla resumen de las propiedades texturales para los catalizadores evaluados.

Sólido	ZSM-5	Al-MCM-41	ZSM-5//Al-MCM-41 (mezcla)	ZSM-5-Al-MCM-41 (combinado)
Área específica BET (m ² /g)	198	1059	557	367
Área externa (m ² /g)	2	84	30	61
Volumen total de poros (cm ³ /g) *	0,11	0,96	0,37	0,47
Volumen de mesoporo BJH (cm ³ /g) **	0,03	0,79	0,27	0,41
Volumen de microporo (cm ³ /g) ***	0,08	0,17	0,10	0,06
Diámetro de poro BJH (Å)	---	28,80	28,88	43,36

* Volumen total determinado para $P/P_0 = 0,99$.

** Volumen determinado por el método BJH en la rama adsorción.

*** Volumen microporo = $V_{total} - V_{mesoporo BJH}$.

El área de la zeolita es comparable con el valor reportado por P. Pérez ^[38] y el volumen total de poros es típico de materiales zeolíticos, mientras que el volumen de microporos equivale a cerca de un 73 % del volumen total del material, siendo el volumen restante (27 %) atribuido a espacio interpartículas.

En cuanto al Al-MCM-41 observamos que sus propiedades texturales se corresponden con lo registrado en la bibliografía. El sólido Al-MCM-41 posee un área de 1059 m²/g (la bibliografía sugiere para estos materiales áreas de hasta 1000 m²/g) y un volumen de poro total de 0,96 cm³/g (según la bibliografía estos materiales alcanzan hasta 1,3 cm³/g de volumen de poro).

Por otro lado, analizando los valores obtenidos para la mezcla mecánica nos percatamos de que si comparamos el área específica real (557 m²/g) con el valor



promedio suponiendo igual contribución por ambas fases puras ($629 \text{ m}^2/\text{g}$), los valores son del mismo orden. Lo mismo ocurre con el volumen total de poro ($0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ el real y $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$ el calculado con la proporción 1:1 en peso de la mezcla). Vale la pena notar que el diámetro de poro es prácticamente el del material mesoporoso, lo cual es razonable tomando en cuenta que el método empleado para la determinación de la distribución de tamaño de poro no mide la contribución de los microporos.

Para el material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 observamos que el área específica corresponde a casi el doble que la de zeolita mientras que el volumen de poros es casi la mitad del mesoporoso, y en general, tanto su área, como volumen y diámetro de poros difieren de los de la mezcla mecánica. El volumen de mesoporo, para el material combinado es mayor que el de la zeolita ZSM-5 y equivale a casi la mitad del volumen poroso de Al-MCM-41 indicando que en el sólido combinado se logró generar más mesoporos comparado con la zeolita pero sin igualar al Al-MCM-41. Por otra parte, el volumen de microporo del material combinado es similar al de la zeolita ZSM-5, sugiriendo la presencia de esta fase en este material.

5.3.3. Difracción de rayos X

Para las fases puras ZSM-5 y Al-MCM-41 se obtuvieron patrones de difracción de rayos X típicos de las estructuras, tal y como se puede observar en las Figuras 6.8 y 6.9. Mientras que en lo que respecta a la mezcla mecánica y al combinado, podemos observar difractogramas que exhiben señales propias de las fases zeolítica y mesoporosa.



En el difractograma de la zeolita ZSM-5 mostrado en la Figura 6.8, se pueden apreciar claramente los picos característicos de la zeolita ZSM-5 a ángulos 2θ de 7,8; 8,8; 23,0; 23,8; 24,3; 44,9 y 45,4. También se observa un pico de cierta intensidad a 2θ de 26,5 que puede ser atribuido a la presencia de cuarzo.

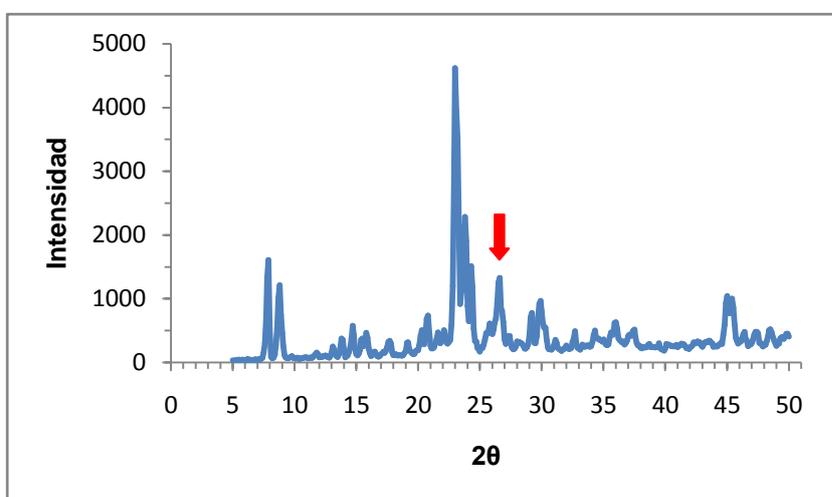


Figura 6.8.- Difractograma de rayos X para la ZSM-5 a ángulos altos.

En el difractograma del Al-MCM-41 (Figura 6.9) puede verse un pico cercano a 2θ igual a 2 que se corresponde con la señal del plano (1 0 0), de un material mesoporoso como el Al-MCM-41. Sin embargo, no se observan las dos reflexiones características de los materiales ordenados hexagonalmente a 2θ iguales a 4,0 y 4,5 (correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0)). Lo ancho del pico observado puede atribuirse a un bajo ordenamiento en el sólido o como ocurre en los MCM-41, hay orden pero de corto alcance.

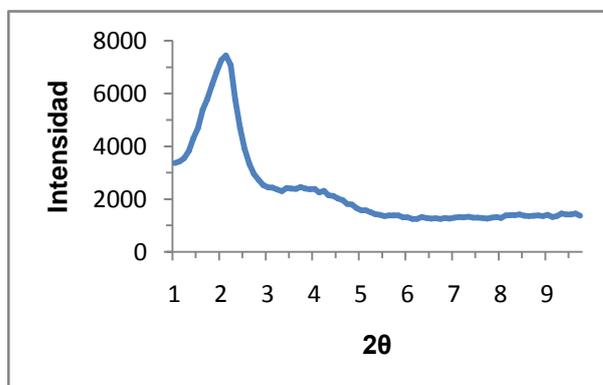


Figura 6.9.- Difractograma de rayos X para el Al-MCM-41 a ángulos bajos.

El difractograma de la mezcla mecánica a ángulos bajos (Figura 6.10) muestra tres señales interesantes: la primera de ellas ancha y cercana a 2θ igual 2 que puede ser atribuida a la contribución del material mesoporoso Al-MCM-41 ya que la misma es similar a la observada en la fase pura de este material (Figura 6.9). Las otras dos corresponden a señales típicas de la zeolita ZSM-5 en 2θ iguales a 7,8 y 8,5 y se asocian a la contribución de este material en la mezcla.

Al igual que en el caso de la fase pura Al-MCM-41 no es posible observar las señales asociadas a 2θ iguales a 4 y 4,5.

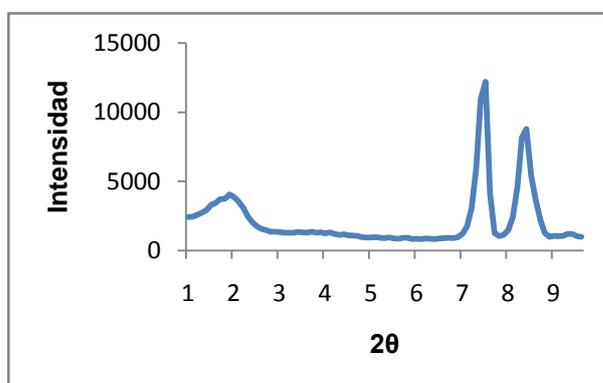


Figura 6.10.- Difractograma de rayos X para la mezcla mecánica a ángulos bajos.



En el difractograma de la Figura 6.11, se pueden apreciar claramente los picos característicos de la fase pura ZSM-5 a ángulos 2θ de 7,8; 8,8; 23,0; 23,8; 24,3; 44,9 y 45,4. También se observa un pico de cierta intensidad a 2θ de 26,5 que puede ser atribuido a la presencia de cuarzo. A diferencia del difractograma tomado para la fase zeolítica pura, en este caso se observa un aumento general de la intensidad de todas las señales por encima de 2θ igual a 20 aproximadamente, lo cual puede atribuirse al efecto de la presencia del material mesoporoso, es importante mencionar que este aumento de la señal no modifica la forma general de los picos sino que sólo traslada los picos a intensidades mayores.

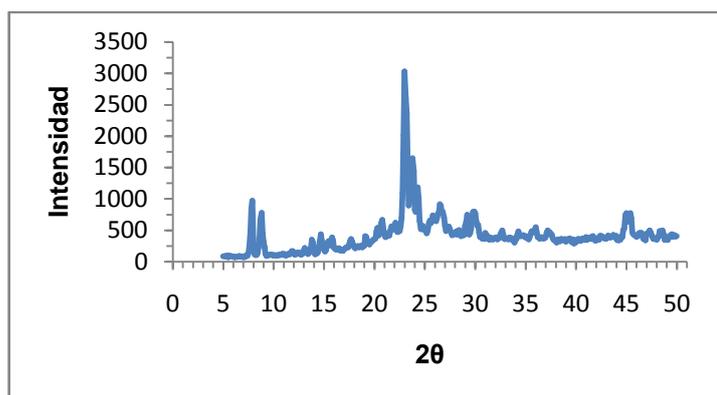


Figura 6.11.- Difractograma de rayos X para la mezcla mecánica a ángulos altos.

Para el material combinado en la zona de ángulos bajos se observó una señal con un máximo cercano a 2θ igual a 1,5 aproximadamente y que se asemeja mucho con la señal observada para la fase pura mesoporosa Al-MCM-41 en esta región.

Resultan de interés además dos señales a 2θ cercanas a 7,8 y 8,8 coincidentes con las observadas para la fase pura zeolítica ZSM-5, que prueban la presencia de una fase zeolítica al menos incipiente formando parte del material combinado ZSM-5-Al-MCM-41.

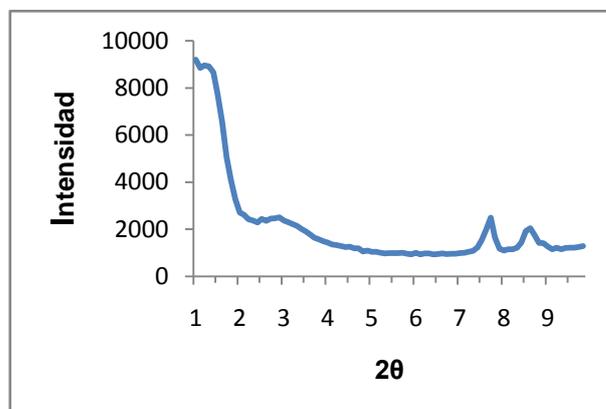


Figura 6.12.- Difractograma de rayos X para el ZSM-5-Al-MCM-41 a ángulos bajos.

El difractograma a ángulos altos mostrado en la Figura 6.13, es típico de materiales con cierto ordenamiento espacial a nivel nanoscópico, esto se demuestra básicamente por la presencia de un pico principal muy cercano a 2θ igual a 23 que coincide con el pico principal observado previamente para la fase zeolítica ZSM-5 pura a 2θ de 23. También pueden observarse picos de cierta intensidad que coinciden de igual manera con la fase zeolítica a ángulos 2θ de 7,8 y 8,8. Esto indica que el material a pesar de tener una estructura no cristalina como el Al-MCM-41 posee cuando menos regiones en donde existe una fase zeolítica incipiente.

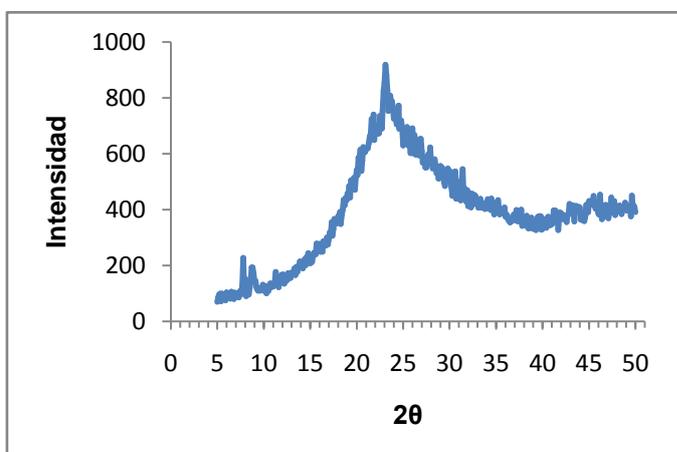


Figura 6.13.- Difractograma de rayos X para el ZSM-5-Al-MCM-41 a ángulos altos.



5.3.4. Microscopía electrónica

En primera instancia la micrografía tomada para ver la morfología general de la zeolita ZSM-5 (Figura 6.14), muestra que está compuesta de grupos de partículas cristalinas de distintas morfologías, siendo llamativa la presencia de cristales de forma cúbica y cristales de forma hexagonal (esta última forma típica esperada para materiales del tipo zeolita ZSM-5), de los cuales, los primeros están compuestos por una menor cantidad de aluminio que los segundos (relación Si/Al de 28 para los cubos y de 24 para los hexágonos).

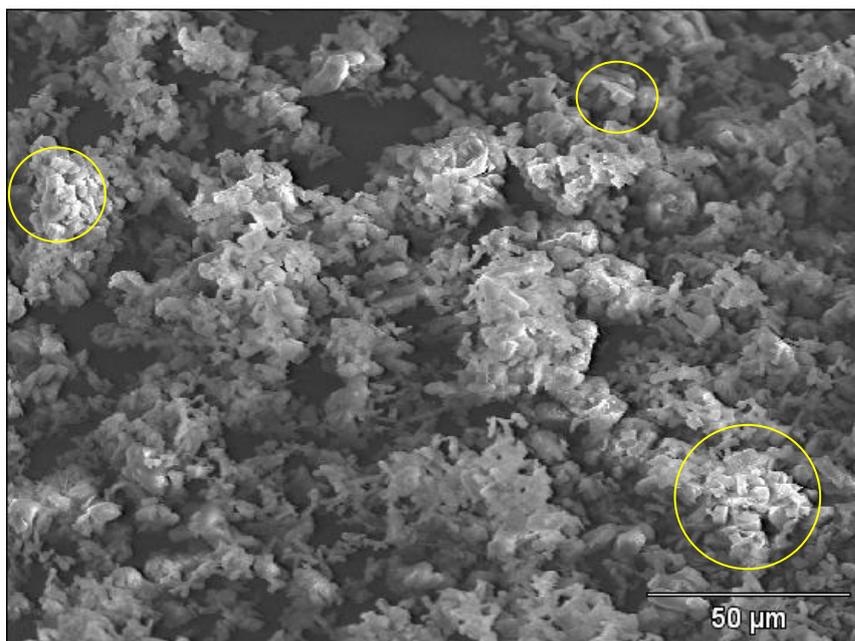


Figura 6.14.- Micrografía de barrido para la ZSM-5.

(Aumento: 600x)

Un aumento de la imagen (Figura 6.15) permite observar más claramente la presencia de sólidos de forma hexagonal de entre 3 y 5 μm de largo por casi 2,5 μm



de ancho y entre 0,5 y 1 μm de profundidad aproximadamente. Se observan algunos cristales con bordes irregulares y con fracturas en su estructura (consecuencia quizás del tratamiento para el intercambio con amonio o a que no se formaron completamente), sin embargo en términos generales, la mayoría de los cristales exhiben una superficie homogénea. También llama la atención la presencia de una estructura “con forma de pirámide” la cual, presenta una menor cantidad de aluminio en su composición que los cristales cúbicos (relación Si/Al de 57).

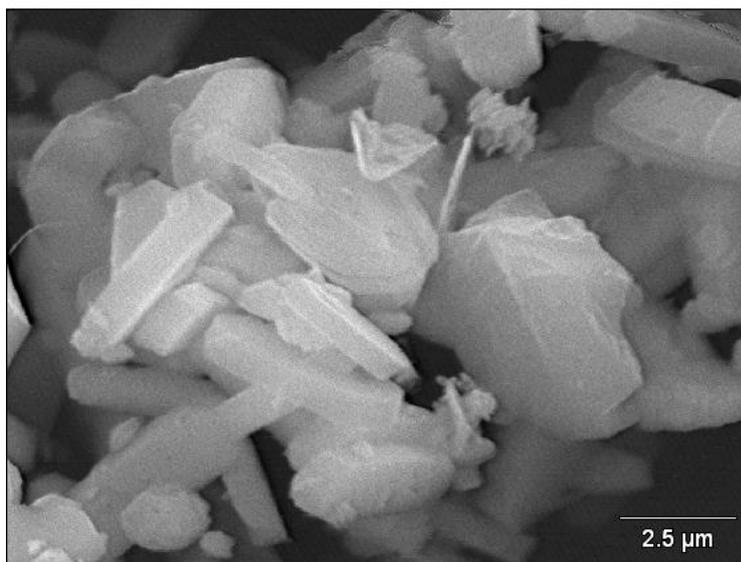


Figura 6.15.- Micrografía de barrido para la ZSM-5.
(Aumento: 8000x)

La Figura 6.16 muestra una micrografía del aspecto general del Al-MCM-41. El sólido consiste en un conglomerado formado por la agrupación de pequeñas esferas que le confieren una gran área superficial externa ($1059 \text{ m}^2/\text{g}$) que resulta atractiva para la funcionalización del material por deposición de metales o simplemente para la catálisis por su gran área de contacto. Resaltan a la vista grandes cavidades de cerca de $2 \mu\text{m}$ (mostrados en la Figura 6.17).

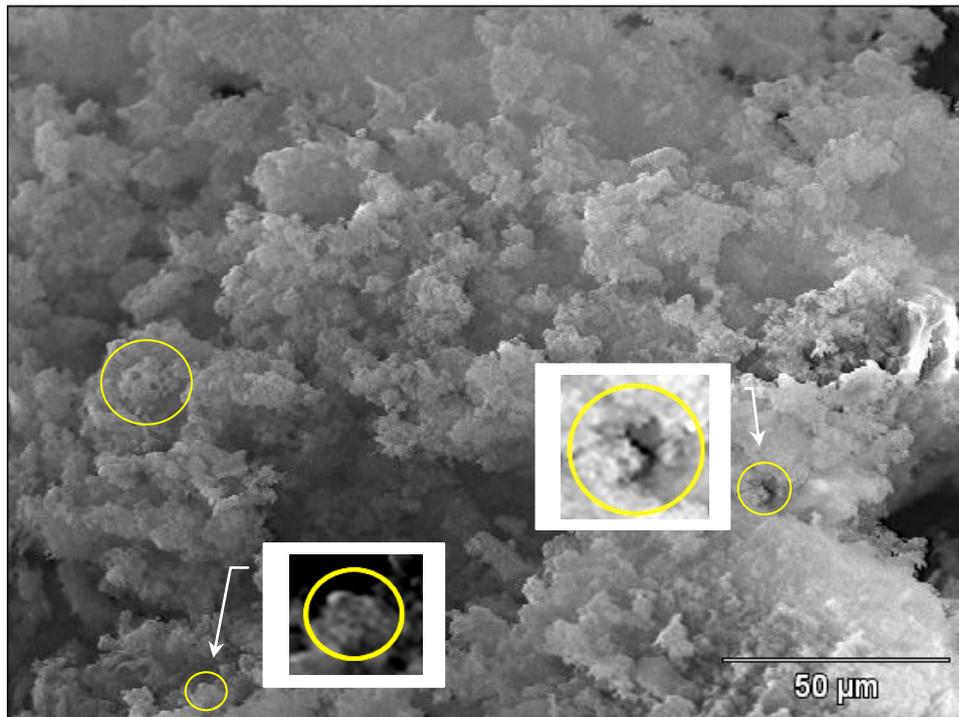


Figura 6.16.- Micrografía de barrido para el Al-MCM-41.
(Aumento: 600x)

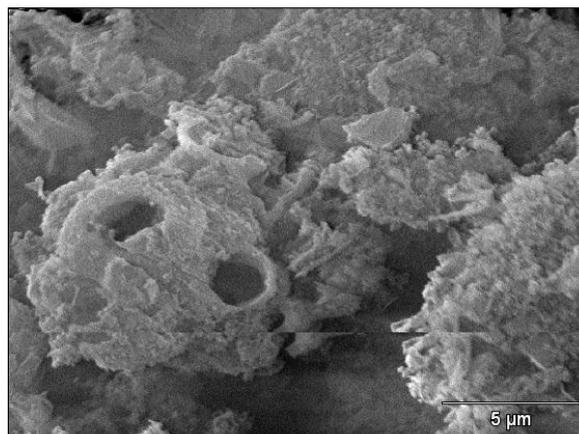


Figura 6.17.- Micrografía de barrido para el Al-MCM-41.
(Aumento: 6000x)



La Figura 6.18 muestra la estructura de la mezcla mecánica observándose claramente la contribución de la zeolita ZSM-5 y el mesoporoso Al-MCM-41 en una sola imagen: tanto en la parte superior derecha como en la parte inferior de la micrografía podemos observar aunque ladeados, algunos cristales hexagonales típicamente zeolíticos iguales a los vistos en las Figuras 6.14 y 6.15. La figura central de la micrografía es un sólido similar a los observados en la Figura 6.16 que posee dos grandes cavidades.



Figura 6.18.- Micrografía de barrido para la ZSM-5//Al-MCM-41.
(Aumento: 5000x)

En términos generales la micrografía de la Figura 6.19 muestra que el material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 está compuesto por una aglomeración de pequeñas esferas. También es posible observar zonas de alta porosidad y regiones con poros de distintos tamaños que dada la técnica, podrían atribuirse a espacio



interpartículas. Por otro lado, también es posible observar un patrón de poros de arreglo hexagonal similar al arreglo observado en la fase pura Al-MCM-41.

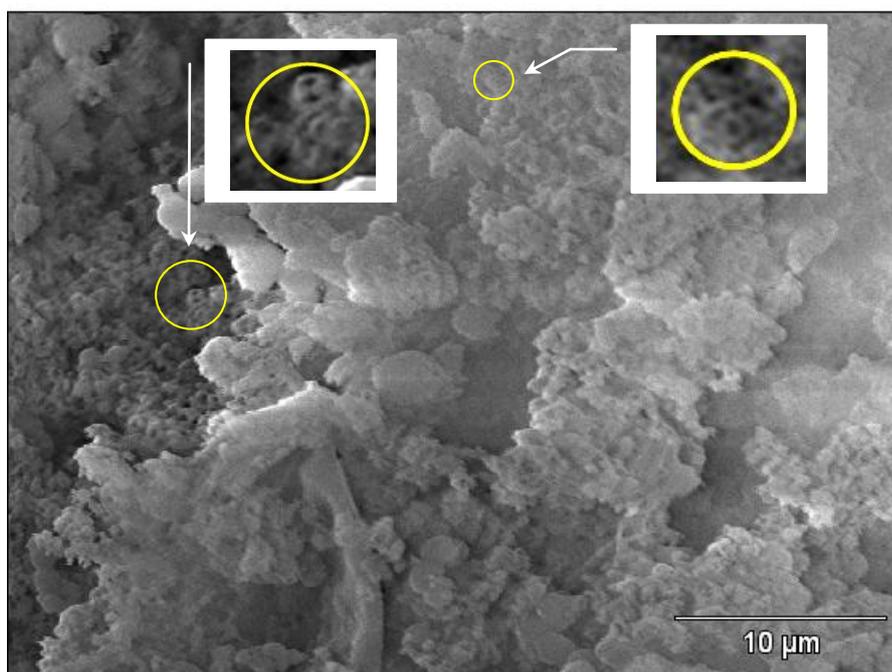


Figura 6.19.- Micrografía de barrido para el ZSM-5-Al-MCM-41.
(Aumento: 3000x)

En la Figura 6.20 resaltan a la vista entre los conglomerados de esferas, formaciones de sólidos de superficie homogénea, muy lisa y con bordes dentados, cuya estructura presenta una menor cantidad de aluminio que el resto del material (relación S_{i}/Al de 47). También pueden verse aunque ladeadas algunas estructuras que muestran un ángulo que parece coincidir con las estructuras hexagonales observadas en las micrografías correspondientes a la zeolita ZSM-5.

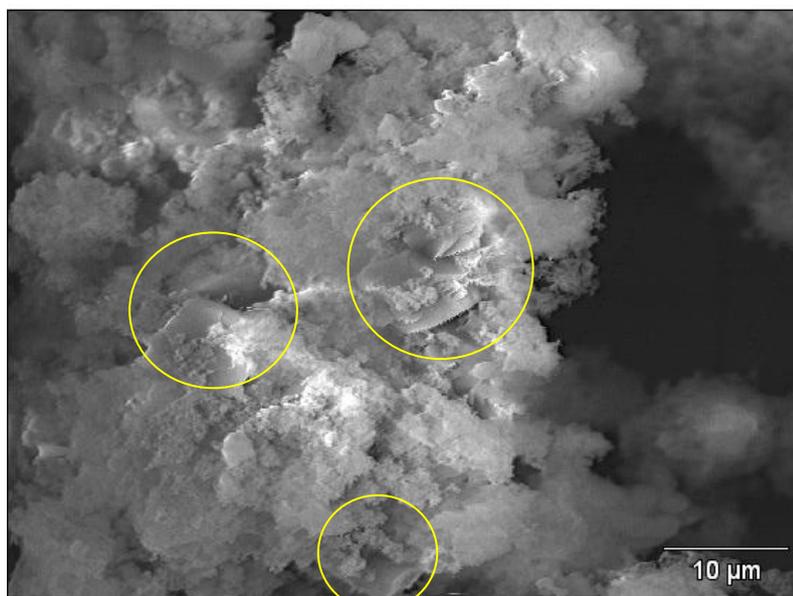


Figura 6.20.- Micrografía de barrido para el ZSM-5-Al-MCM-41.
(Aumento: 2000x)

5.3.5. Análisis químico (relación Si/Al)

En la tabla 6.2 se presentan los valores de la relación Si/Al nominal de los sólidos, determinada a partir de la composición del gel de síntesis y la relación Si/Al experimental promedio, determinada a partir del análisis químico mediante EDS.

Tabla 6.2.- Resumen de las relaciones Si/Al para los catalizadores analizados.

Sólido	Relación Si/Al nominal	Relación Si/Al experimental
ZSM-5	37	31
Al-MCM-41	33	33
ZSM-5//Al-MCM-41	-	24
ZSM-5-Al-MCM-41	33	17



Para las fases simples ZSM-5 y Al-MCM-41, la relación $S_{i/Al}$ experimental es similar a la nominal indicando una buena incorporación del silicio y el aluminio del gel en los sólidos.

Para la mezcla mecánica no se determinó la relación $S_{i/Al}$ nominal, ya que este material es producto de la mezcla de las fases puras ZSM-5 y Al-MCM-41, por lo que se muestra sólo la relación experimental a fines de tener una idea de cómo podrían ser los resultados de las pruebas catalíticas de acuerdo con el contenido de aluminio en el catalizador. En este caso se esperaría una reactividad intermedia suponiendo que todo el aluminio incorporado en las fases puras se encuentre accesible a los reactivos y en la coordinación adecuada que le permita ser reactivo.

En cuanto al material combinado, la relación $S_{i/Al}$ es casi la mitad de la nominal, lo cual es indicativo de una mayor presencia de aluminio en la región analizada en comparación con las fases puras ZSM-5 y Al-MCM-41.

6.2. Pruebas catalíticas

6.2.1. Transformación de m-xileno

Esta reacción se realizó bajo dos condiciones: una donde se favorecía la reactividad para catalizadores del tipo zeolítico (condiciones de zeolita) y otra donde se favorecía la reactividad para catalizadores como el Al-MCM-41 (condiciones de mesoporoso). Ambas fueron realizadas a la misma temperatura (350 °C) y manteniendo el mismo flujo de reactivo (2,34 ml/h), siendo la única diferencia que la primera se realizó con mayor flujo de nitrógeno (31,02 ml/h) y usando menos



catalizador (0,05 g) que la segunda (11,70 ml/h de nitrógeno y 0,25 g de catalizador). La justificación para ésta metodología radica en que probar el material combinado en condiciones que ya han demostrado ser favorables para las fases puras estudiadas, permitiría hacer una mejor comparación en cuanto a la similitud entre el comportamiento del ZSM-5-Al-MCM-41 y la ZSM-5 en condiciones que lo llevarían a reaccionar como esta, o entre él y el Al-MCM-41 en condiciones que favorecerían su actuación como Al-MCM-41.

6.2.1.1. Condiciones de zeolita

Bajo las condiciones de reacción denominadas “condiciones de zeolita” el sólido mesoporoso Al-MCM-41 y el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 no mostraron conversión. En la Figura 6.21 se presenta la variación de la conversión con el tiempo de uso del catalizador para la zeolita y la mezcla mecánica que fueron los sólidos activos bajo estas condiciones. Para la mezcla mecánica se obtuvo una conversión menor en comparación a la obtenida con la zeolita. Sin embargo, la conversión no disminuye a la mitad, tal y como se esperaría asumiendo que el mesoporoso fuera totalmente inactivo. Este comportamiento parece indicar que puede existir una contribución a la reactividad de la mezcla mecánica por parte del mesoporoso no detectada cuando se usa sólo este material en la reacción.

En la Figura 6.21, también podemos observar que existe una leve disminución de la conversión para la zeolita que es comparable a la de la mezcla mecánica. Este comportamiento parece indicar que la contribución de la ZSM-5 en la mezcla mecánica es mayor que la del mesoporoso y el efecto resultante es simplemente de “dilución” (nótese en la Figura 6.21 que la conversión de la mezcla mecánica es prácticamente la mitad de la de la zeolita y que los comportamientos son similares)

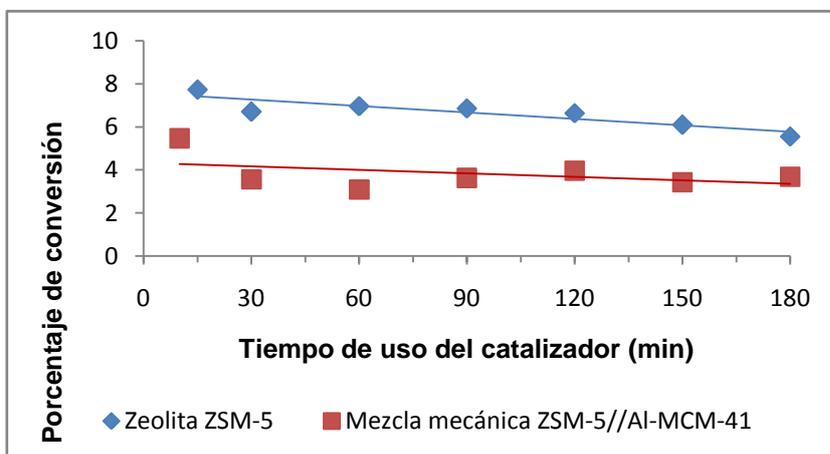


Figura 6.21.- Conversión en función del tiempo de uso del catalizador para la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.

La relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ promedio obtenida para la zeolita ZSM-5 ($P/o = 1,85$) fue mayor que la obtenida para la mezcla mecánica ($P/o = 1,63$). En este sentido, la mayor selectividad observada para la zeolita puede atribuirse a que su menor tamaño de poro (5 a 6 Å) tiende a favorecer la producción de p-xileno por tener menor diámetro cinético (5,7 Å) con respecto al o-xileno (6,3 Å). En el caso de la mezcla mecánica la menor relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$, de nuevo puede deberse a la posible contribución del sólido Al-MCM-41, ya que por su mayor tamaño de poro (28,80 Å) este no ofrece restricciones difusionales.

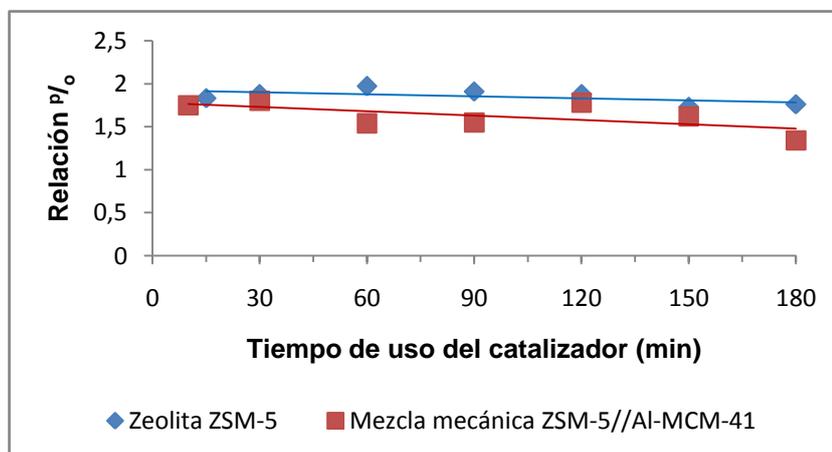


Figura 6.22.- Relación $P\%$ para la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.

Para la zeolita ZSM-5 la Figura 6.23 muestra que además de p-xileno y o-xileno, en los productos de reacción se pudo cuantificar una pequeña proporción de tolueno (inferior al 3 %) que puede provenir de la reacción de desproporción de m-xileno para dar tolueno y trimetilbenceno, sin embargo este último no fue detectado (quizás su concentración fue tan baja que el equipo no pudo cuantificarlo, (algo razonable tomando en cuenta la estequiometría)). Otra posible explicación es la reacción de desmetilación de m-xileno para dar tolueno y metano, este último no cuantificado ya que sólo se analizaron los productos líquidos de la reacción.

En la Figura 6.23 también observamos que la selectividad hacia la formación de los productos se mantiene prácticamente constante a lo largo de la reacción. La estabilidad en la selectividad mostrada por la ZSM-5 se atribuye a que su estructura porosa sufre pocas alteraciones en el transcurso de la reacción, lo cual en el caso de la isomerización de m-xileno (por involucrar moléculas voluminosas), resulta de vital importancia ya que la distribución de productos es influenciada directamente por el diámetro de poro del material.

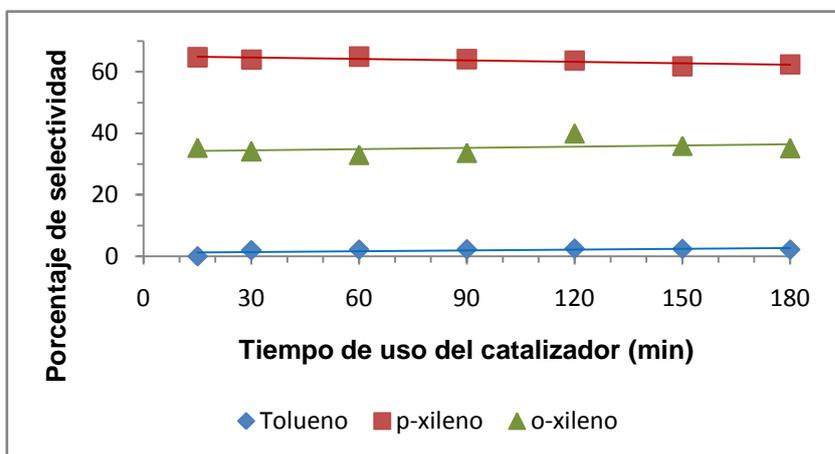


Figura 6.23.- Comportamiento de selectividad para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.

En lo que respecta a la mezcla mecánica observamos en la Figura 6.24 que la selectividad hacia la formación de ambos productos se mantiene constante a lo largo del tiempo de uso del catalizador, siendo para el p-xileno de 62 % y para el o-xileno de 38 %.

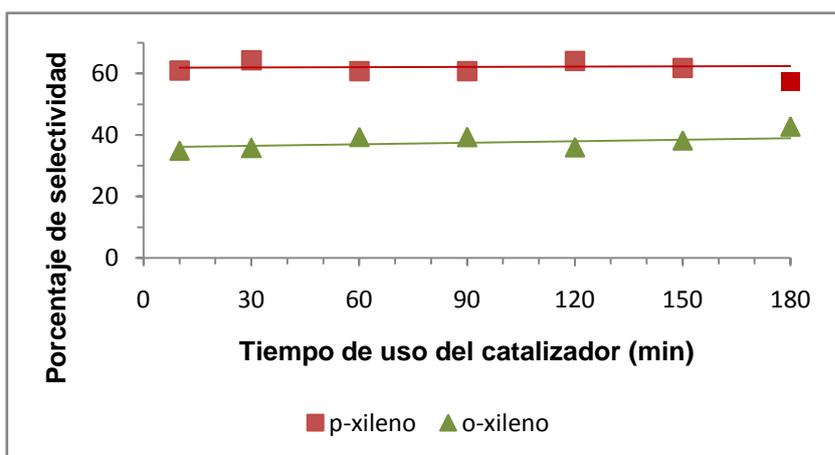


Figura 6.24.- Comportamiento de selectividad para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de zeolita.



6.2.1.2. Condiciones de mesoporoso

Empleando las condiciones de reacción denominadas “condiciones de mesoporoso” fue posible obtener los resultados mostrados en la Figura 6.25. Bajo estas condiciones a diferencia de lo observado con las “condiciones de zeolita”, se obtiene conversión con los cuatro catalizadores evaluados según el siguiente orden:

$$\text{ZSM-5} > \text{ZSM-5//Al-MCM-41} > \text{Al-MCM-41} \approx \text{ZSM-5-Al-MCM-41}$$

En estas condiciones los catalizadores mostraron una mejor estabilidad catalítica, ya que se observaron menores cambios en la conversión en comparación con los correspondientes en el caso anterior.

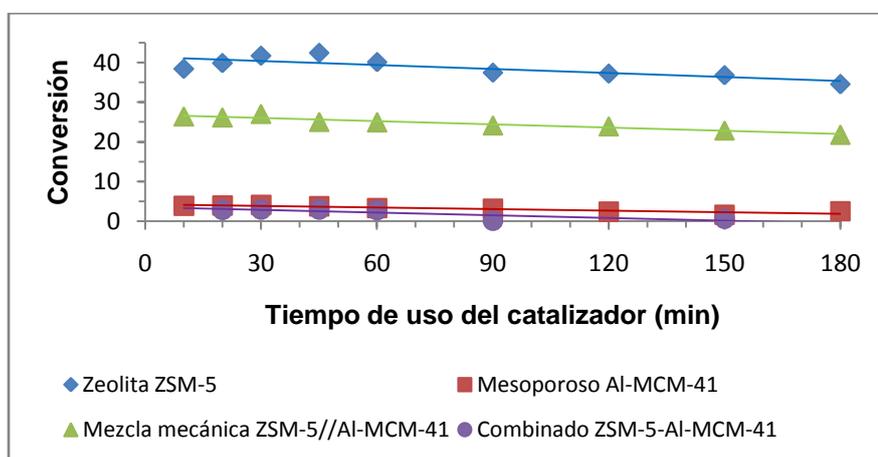


Figura 6.25.- Conversión en función del tiempo de uso del catalizador en condiciones de mesoporoso.

La relación $\frac{p\text{-xileno}}{o\text{-xileno}}$ para los sólidos se muestra en la Figura 6.26. Es importante notar las diferencias en la selectividad alcanzada: en este caso se obtuvo en promedio una menor relación $\frac{p\text{-xileno}}{o\text{-xileno}}$ para la zeolita ($P/o = 1,43$) en



comparación a la mezcla mecánica ($P/o = 1,85$) y a la misma zeolita evaluada en “condiciones de zeolita” ($P/o = 1,85$ ver Figura 6.22), esto se explica en función de las diferencias de conversión observadas en cada caso ya que la relación $p\text{-xileno}/o\text{-xileno}$ depende del grado de conversión: disminuye a medida que aumenta la conversión para acercarse al valor correspondiente al control termodinámico (relación $P/o = 1$).

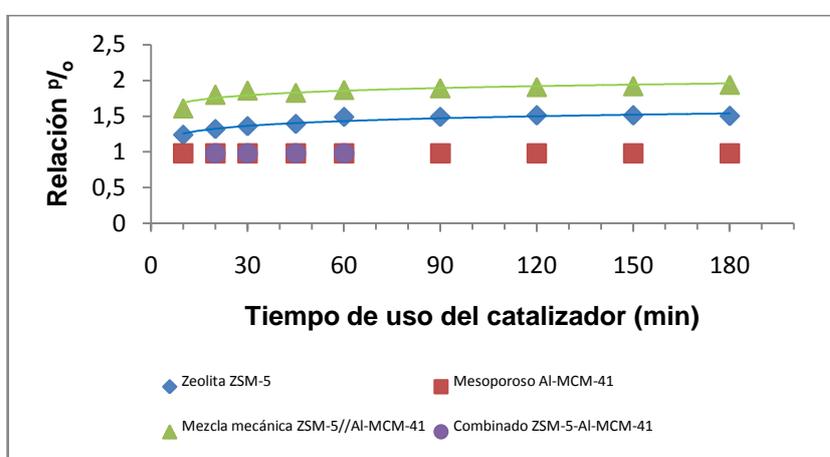


Figura 6.26.- Relación P/o en condiciones de mesoporoso.

En relación a la fase pura Al-MCM-41 y al combinado, debemos mencionar que el comportamiento observado en la Figura 6.26, responde a una estimación realizada partiendo de que la cantidad de o-xileno generada debería ser aproximadamente igual a la de p-xileno si las estructuras no presentan restricciones difusionales a ambos reactivos. Esta suposición se hizo necesaria dado que sólo se pudo cuantificar el o-xileno, lo cual dado que este es un producto con un mayor diámetro cinético y por ende mayores restricciones en su generación, implica que si este se encontraba presente en los productos, también debería encontrarse el p-xileno, pero posiblemente en cantidades tan pequeñas que el pico del m-xileno sin reaccionar lo “solapó” y no permitió que el cromatógrafo lo cuantificara.



Bajo “condiciones de mesoporoso” la ZSM-5 permite la obtención de trimetilbencenos (cerca de 2 % en promedio), principalmente el isómero 1,2,4-trimetilbenceno (de menor diámetro cinético: 7,4 Å), debido a las restricciones de tipo estérico para la formación del intermediario de reacción, sin embargo los productos de isomerización fueron mayoritarios (52 % p-xileno y 37 % o-xileno). También se observa tolueno en una proporción mayor a la estequiométrica (9 %), indicando una producción adicional probablemente por desmetilación, tal y como se describió en las “condiciones de zeolita”.

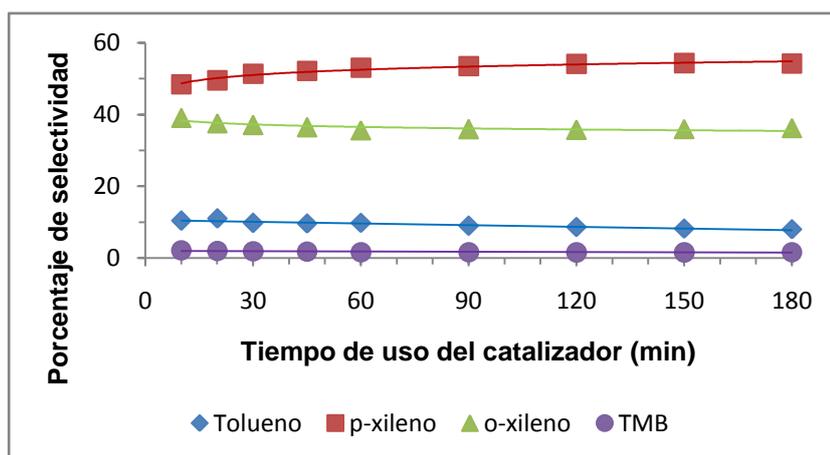


Figura 6.27.- Comportamiento de selectividad para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.

Numéricamente observamos que un incremento de la selectividad hacia la formación de p-xileno del 11 % es seguido por un descenso de la selectividad hacia el o-xileno del 9 %, (el incremento de la restricción estérica a la formación de un producto más voluminoso (o-xileno) favorece la transformación de ese espacio hacia la formación de un producto más pequeño (p-xileno)). También observamos una disminución de la selectividad hacia la formación de tolueno y trimetilbenceno (27 y 26 % respectivamente) que es consistente con una disminución de la densidad de



sitios ácidos en el material, dando como resultado un incremento de la relación I/D del 29 % en el transcurso de la reacción.

En el caso del Al-MCM-41 (tal como se muestra en la Figura 6.28) la reacción predominante es la isomerización y se detecta tolueno sin trimetilbenceno, esto último se justifica con la baja conversión (3 % en promedio) y el tolueno presente se atribuye a la reacción de desmetilación descrita antes.

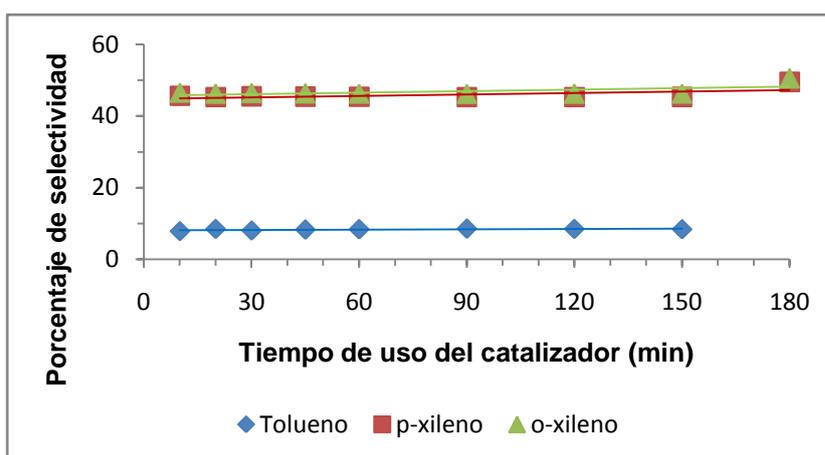


Figura 6.28.- Comportamiento de selectividad para el mesoporoso Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.

Para la mezcla mecánica observamos un comportamiento similar al descrito para la zeolita: se obtuvo 1,2,4-trimetilbenceno y tolueno en proporciones no estequiométricas (el exceso de tolueno puede provenir de reacciones de desmetilación). La reacción predominante es la isomerización, tal como se muestra en la Figura 6.29.

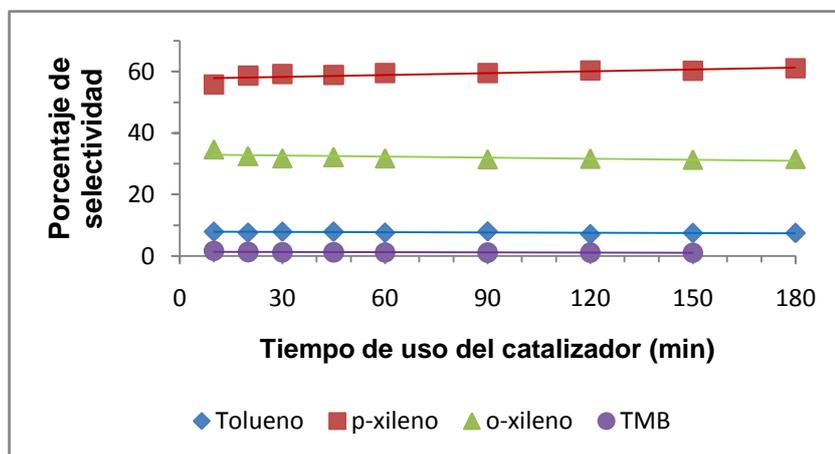


Figura 6.29.- Comportamiento de selectividad para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.

Numéricamente la selectividad hacia p-xileno se incrementa un 9 %, mientras que la de o-xileno disminuye un 10 %, la de tolueno permanece prácticamente constante y la selectividad hacia trimetilbencenos cae 100 %, la justificación es esto es nuevamente la obstrucción de estructuras porosas que favorecen la difusión del p-xileno sobre la del o-xileno y la disminución de sitios ácidos Brønsted adyacentes que se encargan de la formación de tolueno y trimetilbencenos.

Para el material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 (Figura 6.30) observamos un comportamiento similar al del mesoporoso. Observamos también un incremento de la selectividad hacia tolueno.

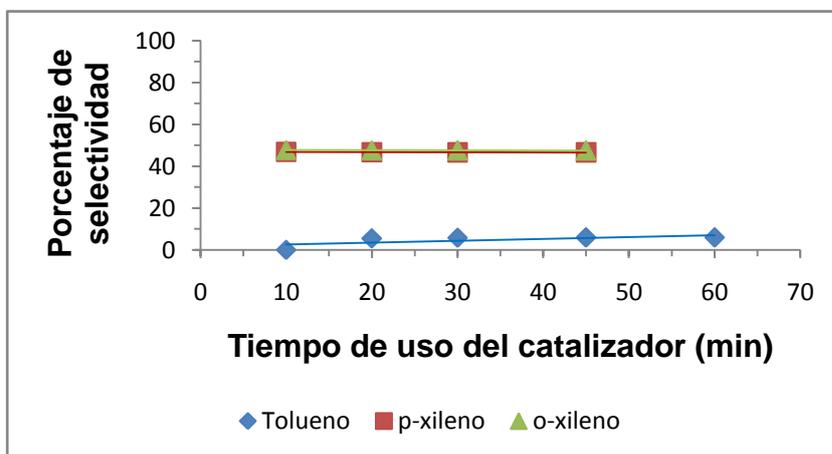


Figura 6.30.- Comportamiento de selectividad para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno en condiciones de mesoporoso.

6.2.2. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano (Determinación del índice de restricción)

Para este estudio se evaluaron los cuatro catalizadores probando su comportamiento ante la transformación de n-hexano y de 3-metilpentano por separado. Los resultados obtenidos de estas observaciones se muestran para cada catalizador en la Figura 6.31. Para todos los sólidos, la reacción principal es el craqueo del hidrocarburo, obteniendo principalmente propileno, propano y butanos. Adicionalmente se realizó una prueba sin catalizador (blanco) para evaluar la contribución de la reacción en fase homogénea. A 500 °C, se obtuvo una conversión de 2 % para hexano y 0,5 % para 3-metilpentano, indicando que existe poca influencia de esta reacción en la conversión lograda con estos sólidos.

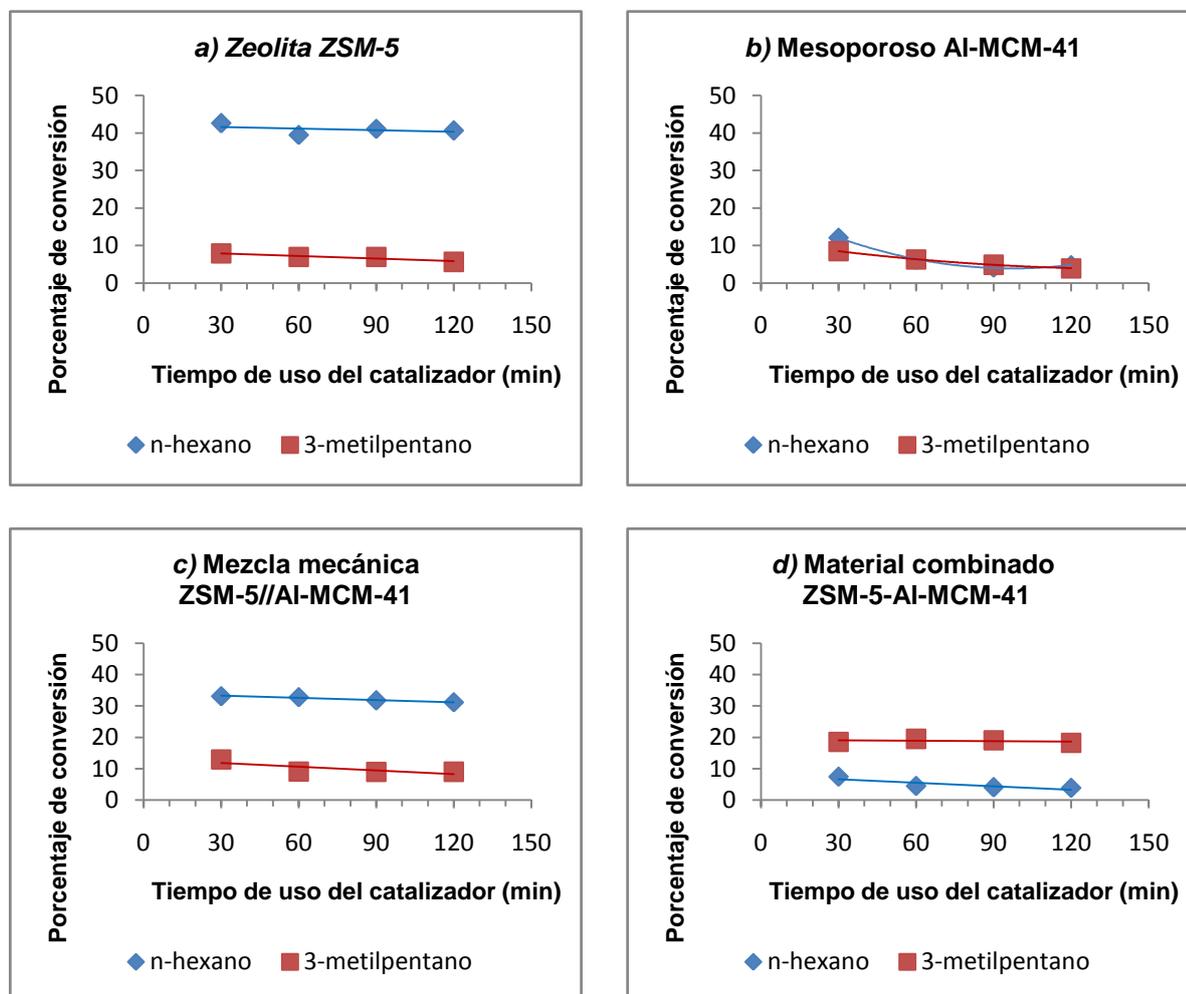


Figura 6.31.- Conversión de n-hexano y 3-metilpentano a 500 °C para los sólidos evaluados.

A partir de la Figura 6.31 se puede decir que la zeolita (Figura 6.31a) y la mezcla mecánica (Figura 6.31c) presentan una mayor reactividad para n-hexano en comparación a 3-metilpentano. Este comportamiento se observa comúnmente en zeolitas ZSM-5 y se explica en base a una mayor limitación difusional para la parafina ramificada con respecto a la parafina lineal, ya que en lo que a acidez respecta, el alcano más ramificado debería ser más fácil de craquear que el lineal.



Para la mezcla mecánica, la conversión de n-hexano disminuye con respecto a la de la zeolita, mientras que la conversión de 3-metilpentano no se modifica notablemente. En este caso es posible que exista un efecto de dilución causado por el Al-MCM-41 presente en la mezcla, este efecto influiría más sobre el n-hexano debido a los requerimientos de mayor fuerza ácida para craqueo de este reactivo.

El sólido Al-MCM-41 presentó una reactividad muy similar para los dos hidrocarburos (Figura 6.31 b), con una disminución significativa de la conversión de n-hexano en relación a la obtenida con la zeolita, indicando diferencias importantes en la acidez de estos sólidos. Ya que no se esperan limitaciones difusionales de los reactivos en este sólido, debido a su tamaño de poro, se puede inferir que la acidez existente (en cuanto a concentración y fuerza) es adecuada para el craqueo de 3-metilpentano.

El comportamiento del material combinado (Figura 6.31d) es muy particular, ya que presentó mayor reactividad hacia 3-metilpentano. Dado que este material tiene un diámetro de poro promedio de 43 Å, no debe presentar limitaciones difusionales para los reactivos al igual que ocurrió con el Al-MCM-41. De este modo, la diferencia de reactividad parece deberse a diferencias de acidez (en cuanto a concentración y fuerza) entre los sólidos. Dado que los valores de conversión de n-hexano son similares en el material combinado y en el mesoporoso Al-MCM-41, se puede pensar que la concentración y fuerza de sitios responsables de esta transformación, son similares en ambos sólidos. En el caso del 3-metilpentano, los dos sólidos poseen sitios ácidos adecuados para el craqueo de estos reactivos, sin embargo tomando en cuenta que con el material combinado se logró una mayor conversión, es posible que este último sólido pasea sitios ácidos algo más fuertes o una mayor concentración de sitios ácidos con fuerza similar a los presentes en el Al-



MCM-41. Para tener una mayor claridad al respecto, son necesarias medidas de acidez de los materiales.

Tomando los valores promedio de conversión y aplicando la Ecuación 3.2, se calcularon los valores de índice de restricción para los sólidos, mostrados en la Tabla 6.3. Estos valores (sin tomar en cuenta algunas diferencias, entre ellas la acidez) clasifican al material combinado dentro de la categoría de zeolitas de poro grande y al Al-MCM-41 dentro de grupo de zeolitas de poro medio (ver sección 3.8.2). Por lo tanto, en este caso particular se hacen necesarias las medidas de acidez para una mejor interpretación de estos valores. En todo caso, son evidentes las diferencias estructurales y de acidez, entre los materiales de mayor tamaño de poro (combinado y mesoporoso) y la zeolita y la mezcla mecánica.

Tabla 6.3.- índices de restricción determinados para cada catalizador.

Sólido	Índice de restricción
ZSM-5	7,48
Al-MCM-41	1,13
ZSM-5//Al-MCM-41	3,78
ZSM-5-Al-MCM-41	0,25

6.2.3. Transformación de 1-buteno

Esta prueba catalítica se realizó con dos objetivos: el primero de ellos, como prueba indirecta para evaluar la acidez de los sólidos, con pruebas de seis horas de duración y evaluando los cuatro catalizadores frescos. El segundo, involucró únicamente al material combinado y al mesoporoso Al-MCM-41, evaluando la (estabilidad catalítica en experiencias de 48 horas) y el efecto de la regeneración del



catalizador (luego de las 48 horas de uso) en corriente de aire y evaluando nuevamente el sólido regenerado durante igual tiempo que el usado con el catalizador fresco.

6.2.3.1. Pruebas cortas

En las Figuras 6.32 a 6.35, se presentan los gráficos de conversión y rendimiento para los cuatro sólidos evaluados.

Para la zeolita ZSM-5 (Figura 6.32) observamos que la conversión se dirige principalmente a reacciones de craqueo y con el avance de la reacción disminuye el rendimiento hacia estos productos, mientras que aumenta de forma menos pronunciada el de isobutano y de productos de oligomerización. Esto puede deberse a la desactivación de sitios ácidos fuertes responsables de las reacciones de craqueo. Este sólido presentó la mayor conversión total de 1-buteno.

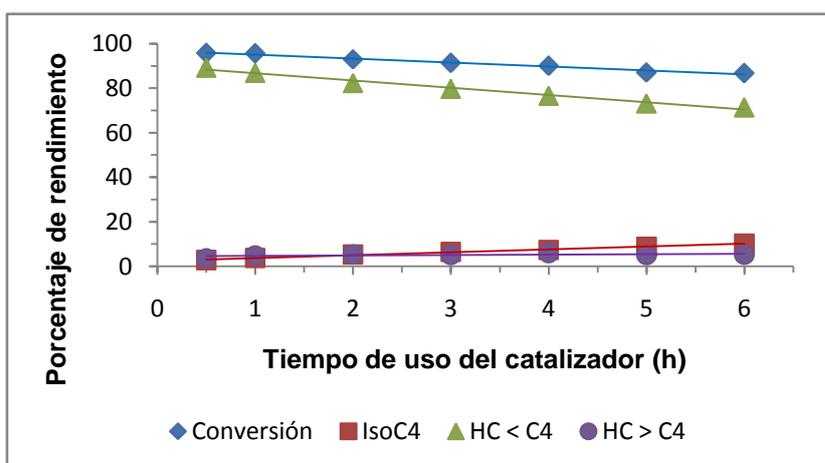


Figura 6.32.- Rendimiento a los diferentes productos para la zeolita ZSM-5 en la reacción de transformación de 1-buteno.



El sólido mesoporoso (Figura 6.33) presentó menor conversión, debido probablemente a su baja conversión. Este sólido mostró gran estabilidad y la reacción predominante es la formación de isobuteno (rendimiento del 8 %), se observan productos de craqueo (rendimiento del 2 %) más no de oligomerización.

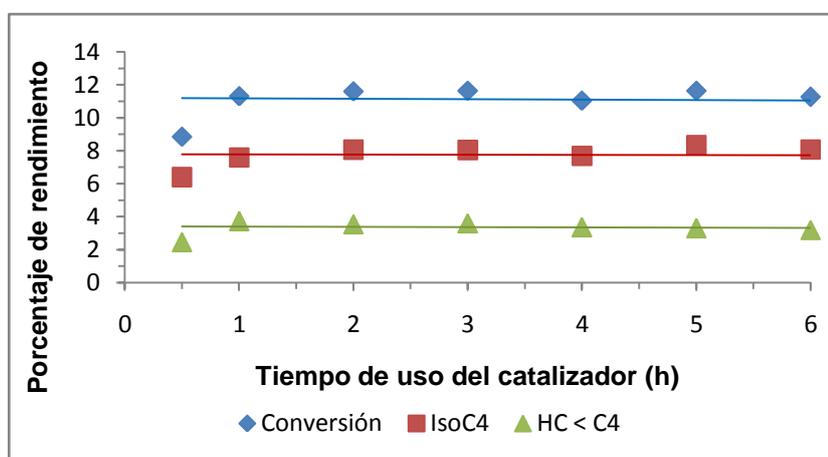


Figura 6.33.- Rendimiento a los diferentes productos para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno.

Para la mezcla mecánica (Figura 6.34) se obtuvo un rendimiento hacia isobuteno del 22 % (mayor que el de la zeolita). Su rendimiento hacia el craqueo es del 43 % (mayor que el del mesoporoso) y para la oligomerización es del 16 % (mayor que el de ambas fases puras). En cuanto a la desactivación, se observó una tendencia similar a la mostrada por el material combinado y la zeolita, sin embargo su conversión es comparable a la del material combinado. Aquí es importante mencionar que entre los productos de reacción se obtuvo un líquido amarillo, con olor similar a la gasolina, cuyo espectro de infrarrojo se muestra en los anexos y coincide con el de parafinas como el iso-octano, heptano y hexano.

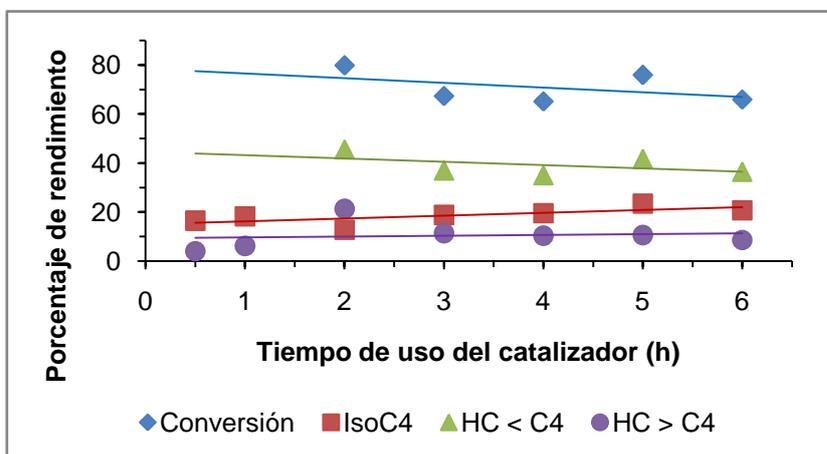


Figura 6.34.- Rendimiento a los diferentes productos para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno.

En cuanto al sólido combinado (Figura 6.35) observamos que presenta gran estabilidad y la reacción predominante es el craqueo con un rendimiento de 50 %, seguida por la formación de isobuteno con un rendimiento del 18 % y la oligomerización con 2 % de rendimiento. En estas circunstancias, su desempeño es similar al de la mezcla mecánica.

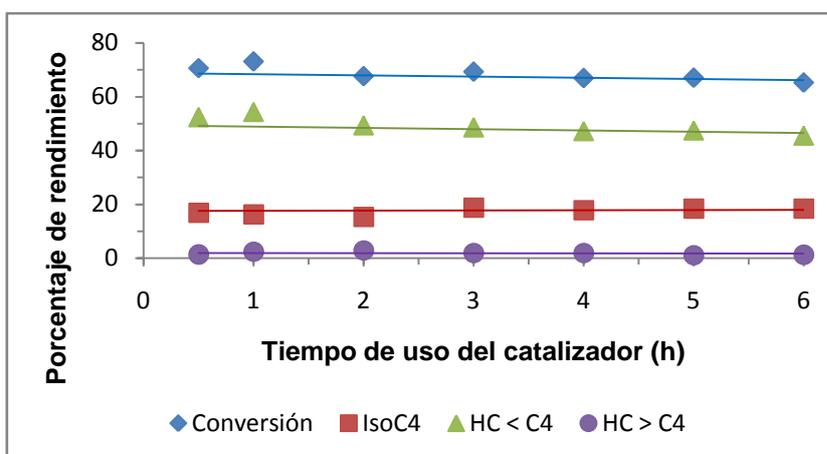


Figura 6.35.- Rendimiento a los diferentes productos para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno.



6.2.3.2. Pruebas largas

Los catalizadores seleccionados para la prueba larga se eligieron tomando en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo para la transformación de m-xileno, procurando realizar la comparación del combinado con la fase pura cuyo comportamiento fuera el más semejante, en este caso el sólido mesoporoso Al-MCM-41. Adicionalmente, de la revisión bibliográfica ya se conocía que la ZSM-5 era muy estable a este tipo de pruebas (baja desactivación) por lo que su selección fue descartada al igual que ocurrió con la mezcla mecánica por dar resultados comparables con los de la zeolita.

El sólido mesoporoso Al-MCM-41 (catalizador fresco) en su primera desactivación muestra gran estabilidad, lo cual no es común para este tipo de materiales pero podría ser atribuido a la baja conversión obtenida (Figura 6.36), también observamos la predominancia en la formación de isobuteno con un rendimiento de 8 %, mientras que para el craqueo fue de un 3 %. No se observaron productos de oligomerización.

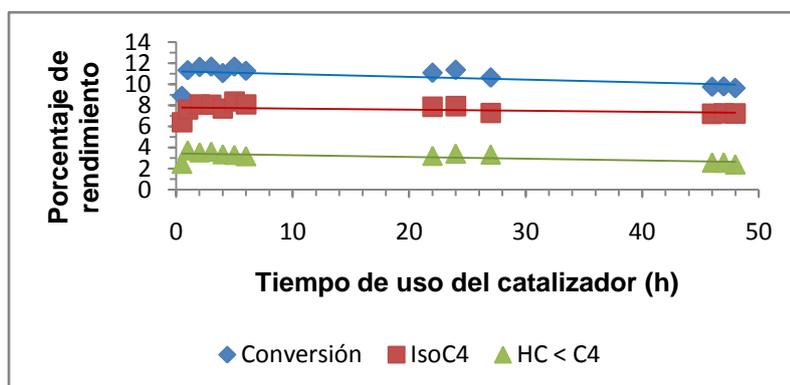


Figura 6.36.- Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador fresco).



Luego de las 48 horas de uso, el sólido Al-MCM-41 fue regenerado en corriente de aire, realizando luego la reacción en iguales condiciones que el catalizador fresco.

En la Figura 6.37, observamos que para el catalizador regenerado hubo un cambio de comportamiento con respecto al catalizador fresco favoreciendo esta vez las reacciones de craqueo sobre las que llevan a la producción de isobuteno, esto parece indicar un cambio en los sitios ácidos del material. También observamos que el rendimiento hacia la formación de isobuteno aumenta un 15 %, mientras que el craqueo y la oligomerización disminuyeron 11 y 100 % respectivamente. Llama la atención que el Al-MCM-41 exhibe una mayor conversión inicial después de ser regenerado, lo cual podría deberse a la generación de sitios ácidos de defecto adicionales (basados en el modelo propuesto por M. V. Landau y col. ^[41]) que originarían un pequeño aumento en los primeros tiempos de reacción pero que se desactivan rápidamente dejando al catalizador con su conversión original.

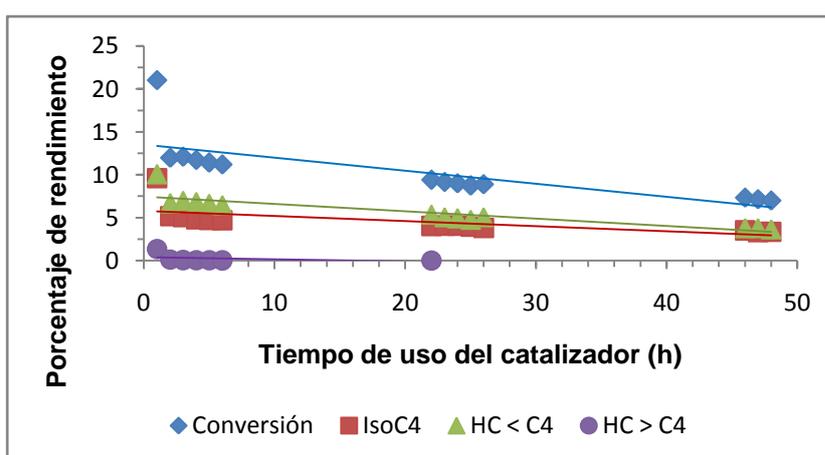


Figura 6.37.- Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el mesoporoso Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador regenerado).



El comportamiento catalítico del material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 según la Figura 6.38, indica que el rendimiento hacia el craqueo y hacia la oligomerización disminuyen con el tiempo de uso del catalizador, mientras que aumenta el rendimiento de isobuteno, esto puede ser evidencia de la ocurrencia de un mecanismo pseudo-monomolecular donde el coque (de carácter bencílico) depositado en la superficie del material actúa como “catalizador” favoreciendo la formación de isobuteno ^[42]. Comparándolo con su comportamiento después de regenerado (Figura 6.41) observamos que la regeneración disminuye la conversión (quizás ocurre una pérdida de área) pero no modifica apreciablemente la selectividad.

En el caso del combinado observamos que la conversión es menor después de la regeneración, esto se puede explicar tomando en cuenta que la reactividad observada antes y después de la regeneración fue distinta: antes de la regeneración todos los productos observados fueron gases, sin embargo después de la regeneración se observó la presencia de condensado a la salida del reactor (similar al observado para la mezcla mecánica). Este hecho indica que hubo un cambio en la naturaleza y/o densidad de los sitios ácidos presentes en la superficie del catalizador, ya que para reacciones de craqueo e isomerización no se requieren sitios ácidos adyacentes, mientras que para las reacciones de condensación (bimoleculares) sí.

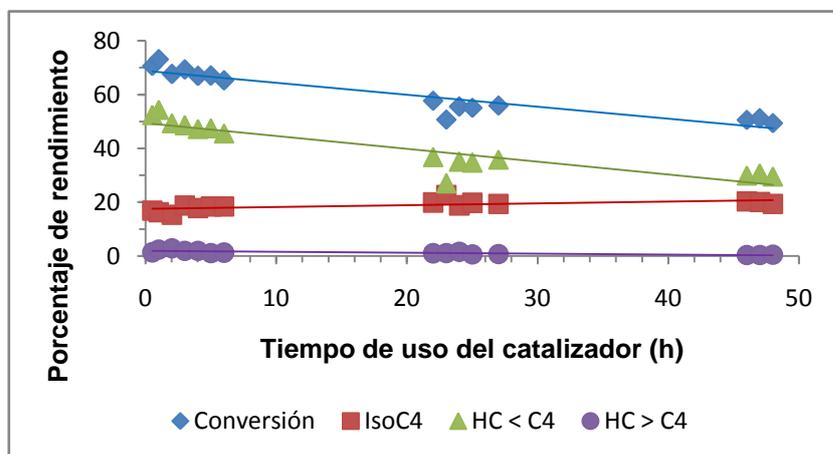


Figura 6.38.- Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador fresco).

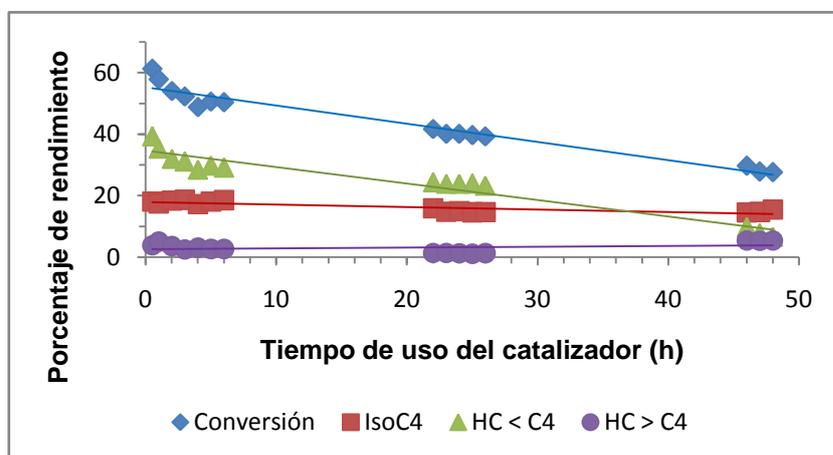


Figura 6.39.- Rendimiento en función del tiempo de uso del catalizador para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 en la reacción de transformación de 1-buteno (catalizador regenerado).



7. Conclusiones

- La síntesis de los catalizadores resultó eficiente, obteniendo sólidos con las características esperadas para cada fase, lo cual fue confirmado por las técnicas de caracterización.
- Para la transformación de m-xileno en las condiciones menos severas, el sólido mesoporoso Al-MCM-41 y el material combinado ZSM-5-Al-MCM-41 no mostraron actividad catalítica, mientras que para la zeolita ZSM-5 y la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 se lograron conversiones menores de 10 %. La disminución de la velocidad espacial y de la relación $\text{Nitrógeno}/_{\text{m-xileno}}$, ocasionó un aumento de la conversión para la zeolita y la mezcla mecánica, mientras que para los materiales mesoporosos la misma estuvo por debajo del 5 %.
- En la transformación de n-hexano y 3-metilpentano, los sólidos Al-MCM-41 y combinado ZSM-5-Al-MCM-41 presentaron una reactividad distinta a la de la ZSM-5 y a la mezcla mecánica, resultando valores de índice de restricción mayores a 1 para estos últimos dos sólidos y menores de 1 para los dos primeros.
- Todos los sólidos fueron activos para la transformación de 1-buteno, obteniéndose la mayor conversión para la zeolita ZSM-5 y la menor para el mesoporoso Al-MCM-41, mientras que la mezcla mecánica y el material combinado mostraron una actividad similar, con una conversión intermedia. Para los sólidos más activos se obtuvo un mayor rendimiento a productos de craqueo, indicando una acidez más fuerte.



- Las pruebas de estabilidad catalítica indicaron una mayor estabilidad para el Al-MCM-41 en comparación al material combinado y la regeneración no parece generar efectos negativos.



7. Recomendaciones

- Evaluar la acidez de los catalizadores por TPD de amoníaco o piridina para ayudar a explicar el comportamiento observado en las pruebas catalíticas.
- Analizar los sólidos por microscopía electrónica de transmisión para identificar con mayor claridad las estructuras de los materiales.
- Realizar la reacción de transformación de n-hexano y 3-metilpentano usando más catalizador para evaluar si existen variaciones en las conversiones por separado de ambos hidrocarburos y por ende en los índices de restricción observados.
- Realizar un espectro de masa del líquido obtenido en la reacción de transformación de 1-buteno con la mezcla mecánica y con el combinado (luego de ser regenerado) para conocer mejor la identidad de los compuestos presentes.
- Realizar la reacción de transformación de 1-buteno con la mezcla mecánica y con el combinado regenerado, analizando la corriente gaseosa y la corriente líquida para poder realizar un balance de masas y poder establecer mejor la conversión total.



Referencias

- [1] F. Machado, Tamices moleculares. 1er Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, CYTED. Ediciones Técnicas INTEVEP. Caracas, Venezuela. Diciembre, 1993. p. 1.
- [2] BBC h2g2, <http://www.bbc.co.uk/dna/hub/A823547> 14 de octubre de 2008, 3:45 p.m.
- [3] G. E. Giannetto, Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, 1990.
- [4] G. E. Giannetto, Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales. 1er Curso Iberoamericano Sobre Tamices Moleculares, CYTED. Ediciones Técnicas INTEVEP. Caracas, Venezuela. Diciembre, 1993. p. 25.
- [5] G.T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, M. W. Meier, Properties and Applications of Zeolites, Soc. Chem. 133 (1980) 219.
- [6] A. García S., Isomerización de epóxidos lineales en fase líquida sobre catalizadores heterogéneos. Tesis Doctoral, Universidad Rey Juan Carlos. España. 2005.
- [7] C. Ortiz, Transformación de n-pentano Sobre Catalizadores Bifuncionales en Base a Pt, Empleando AIMCM-41y AISBA-15 Como Soportes, Obtenidos por Síntesis Directa e Indirecta. Tesis de Grado, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Septiembre, 2007.
- [8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. T. Roth, J. C. Votaw, J. S. Beck. Nature 359 (1992) 710.
- [9] V. Gusev, Molecule of the Month: MCM-41. Bristol Chemistry Dept Home Page. <http://www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/mcm41.htm> 3 de Noviembre de 2008, 10:30 a.m.
- [10] G. Eimer, Materiales catalíticos para Química Fina (M41S, LDH, etc.)



Proyecto promocional UTN. Enero 2005 – Enero 2006

http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/citeq/proyectos/proye_1_04/catalizadores_general.htm 3 de Noviembre de 2008, 10:32 a.m.

- [11] C. Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K. Wan, *Microporous and Mesoporous Materials*, 62 (2003) 157.
- [12] Y. H. Chou, C. S. Cundy, A. A. Garforth, V. L. Zholobenko, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 78.
- [13] M. L. Gonçalves, L. D. Dimitrov, M. H. Jordão, M. Wallau, E. A. Urquieta-González, *Catalysis Today*, 69 (2008) 133.
- [14] Webb, P. A., Orr, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA. 1997
- [15] <http://www.sdm.buffalo.edu/scic/sem-eds.html>
- [16] <http://www.monografias.com/trabajos7/micro/micro.shtml>
- [17] M. Guisnet, *Catalysis by Acids and Bases*. Elsevier Science Publicaciones. Nueva Zelanda, 1985. p. 283.
- [18] J. W. Ward y R. C. Hansford, *Journal of Catalysis*, 13 (1969) 154.
- [19] J. A. Rabo, *Zeolite Chemistry and Catalysis (ACS Monograph; 171)*. Americal Chemical Society. Washington, 1976. p. 437.
- [20] M. L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*. J. A. Rabo Ed. ACS Monografía.
- [21] P. A. Jacobs, H. E. Leeman y J. B. Uytterhoeven, *Journal of Catalysis*, 33 (1974) 31.
- [22] H. G. Karge, J. Ladebeck, Z. Sarbak y K. Hatada, *Zeolites*, 2 (1982) 94.
- [23] H. G. Karge, K. Hatada, Y. Zhang y R. Fiedorow, *Zeolites*, 3 (1983) 13.
- [24] M. Guisnet, N. S. Gnep, *Zeolites: Science and Technology*, NATO ASI Series. Martinus Nijhoff Publishers. Lancaster, 1984. p. 571
- [25] W. O. Haag, R. M. Dessau, *Proceedings 8th International Congress of Catalysis*. Dechema, 1984, Vol. 2, p. 305.



- [26] J. N. Miale, N. Y. Chen y P. B. Weisz, *Journal of Catalysis*, 6 (1966) 278.
- [27] V. J. Frillette, W. O. Haag, R. M. Lago, *Journal of Catalysis*, 67 (1981) 218.
- [28] M. Guisnet, J. L. Lemberton, G. Perot y R. Maurel, *Journal of Catalysis*, 48 (1977) 166.
- [29] C. S. John, C. Kemball y R. A. Rajadhyaksha, *Journal of Catalysis*, 57 (1979) 264.
- [30] F. Chevalier, M. Guisnet y R. Maurel, *Proceedings 6th International Congress of Catalysis*. G. C. Bond P. B Wells F. C. Tompkins Eds, The Chemical Society, Londres, 1977, Vol. 1, p. 478.
- [31] J. Dubien, L. de Morgues et Y. Trambouze, *Bull. Soc. Chim.*, (1967) 108.
- [32] V. Sazo H., *Preparación, Caracterización y Estudio del Potencial Catalítico de Tamices Moleculares Mesoporosos del Tipo M41S*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Octubre, 2002.
- [33] N. F. Suárez F., *Isomerización de m-xileno con Tamices Moleculares Mesoporosos de Estructura Hexagonal Conteniendo Aluminio*. Tesis de Grado, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Junio, 2007.
- [34] M. M. L. Ribeiro C., F. L. Conceição, J. M. Lopes, P. J. M. Carrot, C. Bernardes, J. Rocha, F. Ramôa R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 92 (2006) 270.
- [35] P. Borges, R. Ramos P., M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J. C. Védrine, E. G. Derouane, F. Ramôa R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 127 (2005) 229.
- [36] K. Suzuki, Y. Aoyagi, N. Katada, M. Choi, R. Ryoo, M. Niwa, *Catalysis Today*, 38 (2008) 132.
- [37] S. Habib, F. Launay, S. Laforge, J. D. Comparot, A. C. Faust, Y. Millot, T. Onfroy, V. Montouillot, P. Magnoux, J. L. Paillaud, A Gédéon, *Applied*



- Catalysis A: General, 61 (2008) 344.
- [38] P. Pérez, Síntesis de ZSM-5 Mediante Cristalización de Geles Aluminosilicatos en Presencia de Surfactante. Tesis de Grado, Facultad de Ciencias Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Abril, 2009.
- [39] <http://www.instrumentalia.com.ar/instrumentalia/catalogo/images/shop/product/react/parr4570.jpg>
- [40] V. Aguilar, Isomerización Esqueletal del 1-penteno Sobre Tamices Moleculares Mesoporosos Conteniendo Aluminio en su Estructura. Tesis de Grado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Octubre, 1997.
- [41] M. V. Landau, S. P. Varkey, M. Herskowitz, O. Regev, S. Pevzner, T. Sen, Z. Luz, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33 (1999) 149.
- [42] S. Van Donk, J. H. Bitter, K. P. de Jong, *Applied Catalysis A: General*, 97 (2001) 212.



7. Anexos

7.1. Espectros de infrarrojo

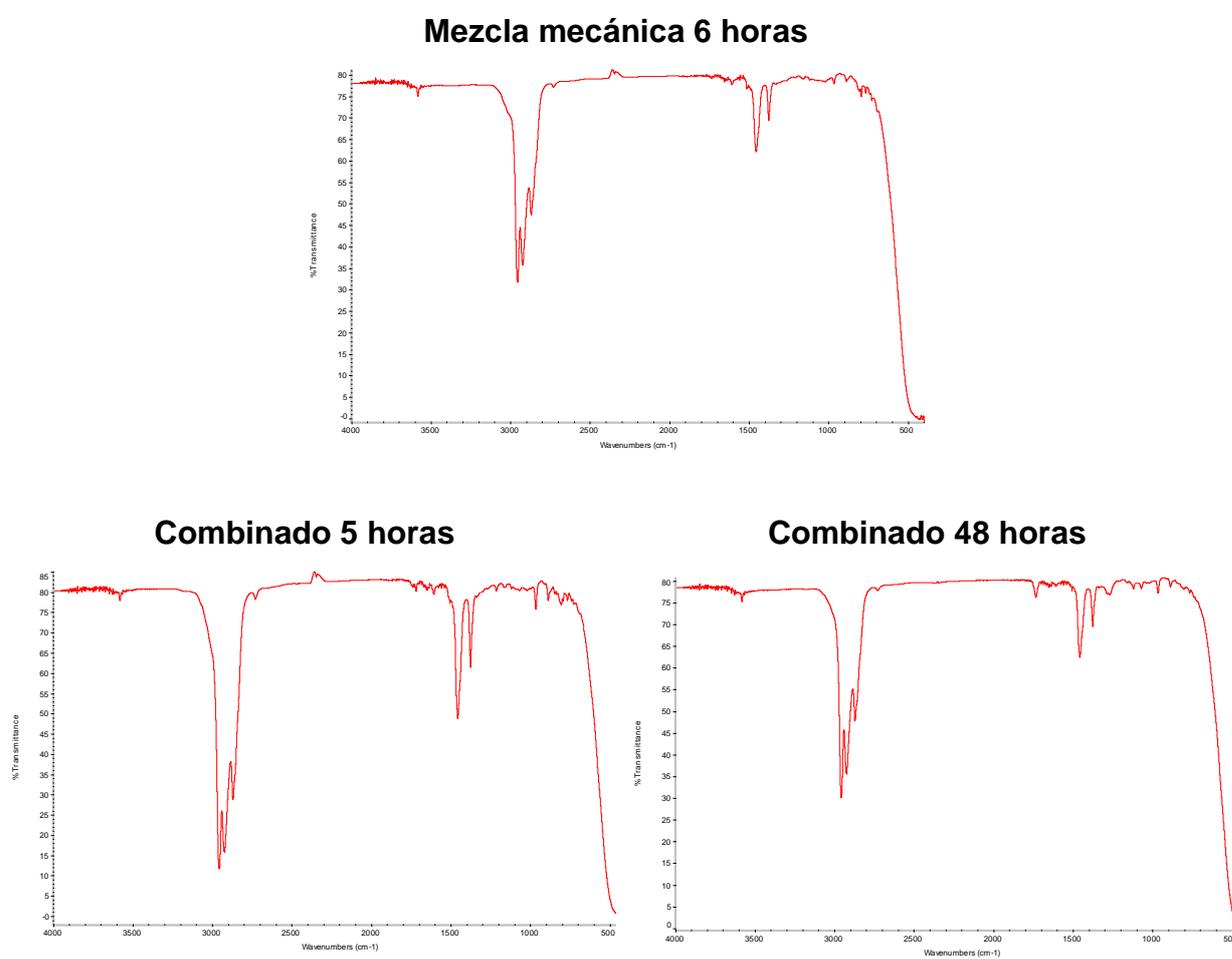


Figura 10.1.- Espectros de infrarrojo de las muestras líquidas obtenidas en la reacción de transformación de 1-buteno.

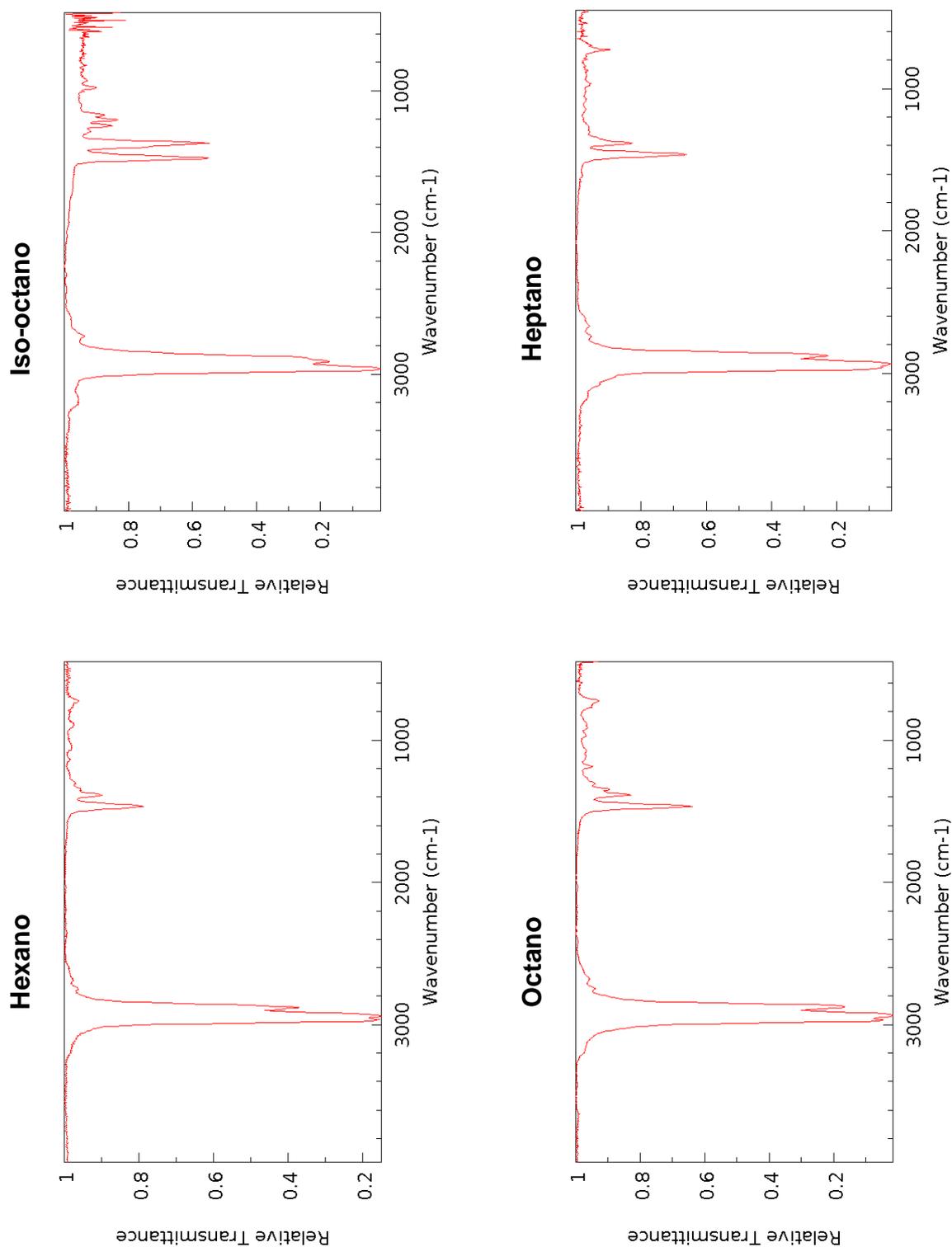


Figura 10.2.- Espectros de infrarrojo de patrones [<http://webbook.nist.gov/chemistry/>].



10.2. Cromatogramas tipo

10.2.1. Reacción de transformación de m-xileno

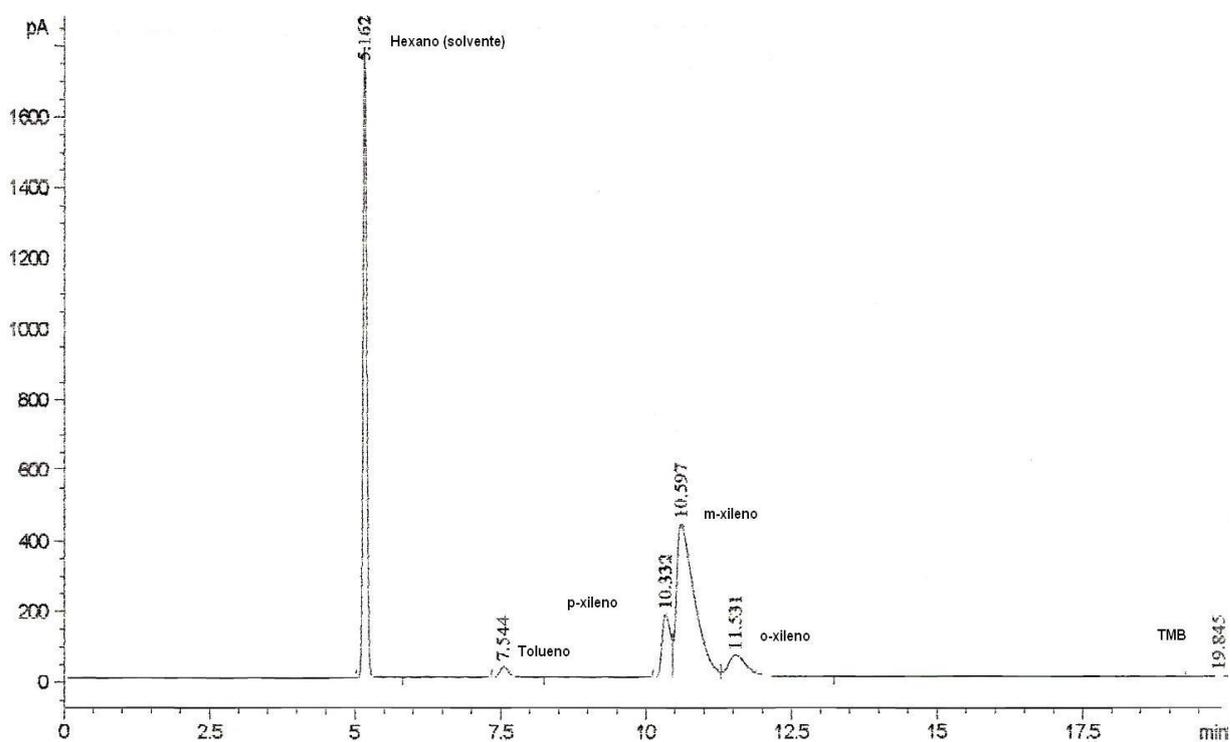
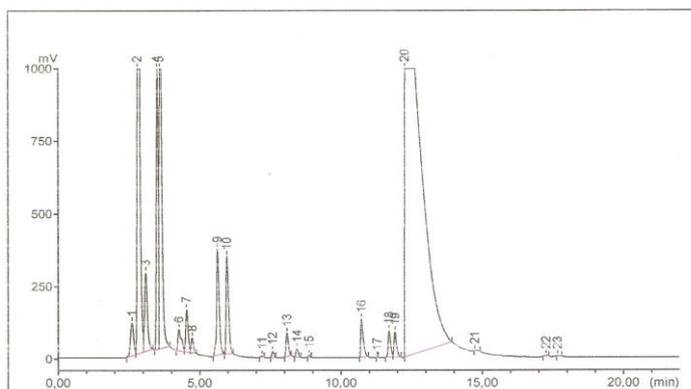


Figura 10.3.- Cromatograma tipo para la transformación de m-xileno (tomado para la zeolita ZSM-5 en condiciones de mesoporoso).

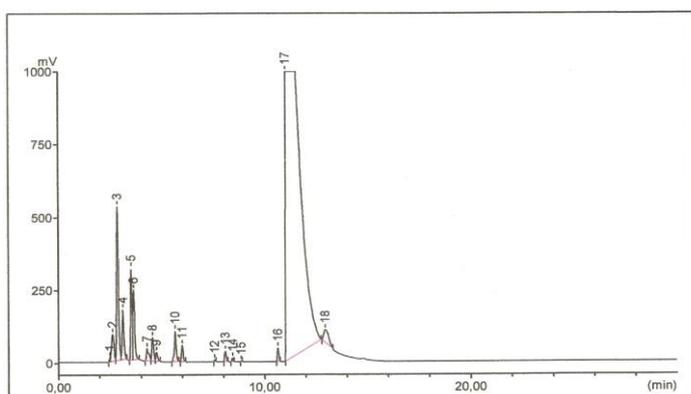


10.2.2. Reacciones de transformación de n-hexano y 3-metilpentano



Identificación de los picos				
1. Etileno	4. Isobutano	7. Isobuteno	10. n-pentano	20. n-hexano
2. Propano	5. n-butano	8. cis-buteno	11-15. Isom. C ₅ H ₁₀	
3. Propileno	6. trans-buteno	9. Isopentano	16-19,21. Isom. C ₆ H ₁₄	

Figura 10.4.- Cromatograma tipo para la transformación de hexano (tomado para la zeolita ZSM-5).

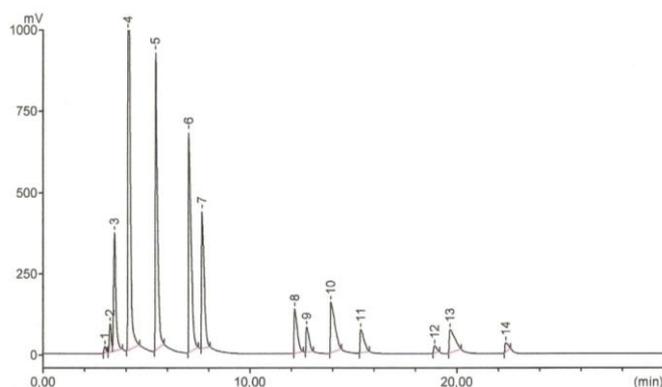


Identificación de los picos				
1. Etano	4. Propileno	7. trans-buteno	9. Isopentano	17. 3-metilpentano
2. Etileno	5. Isobutano	8. Isobuteno	11. n-pentano	
3. Propano	6. n-butano	9. cis-buteno	12-15. Isom. C ₅ H ₁₀	

Figura 10.5.- Cromatograma tipo para la transformación de 3-metilpentano (tomado para la zeolita ZSM-5).

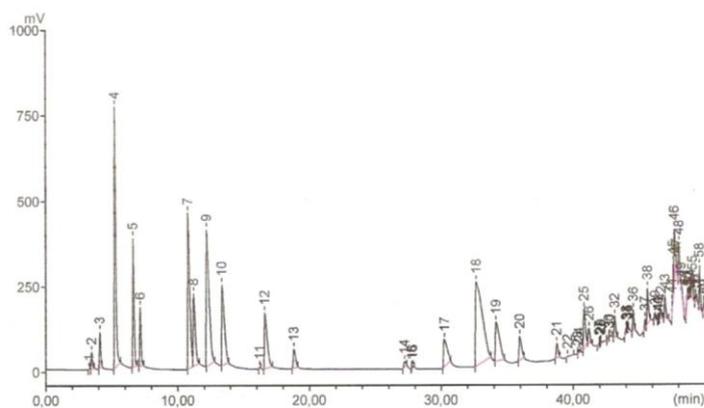


10.2.3. Reacción de transformación de 1-buteno



Identificación de los picos				
1. Metano	4. Propano	7. n-butano	10. Isobuteno	13. n-pentano
2. Etano	5. Propileno	8. trans-buteno	11. cis-buteno	14. 1,3-butadieno
3. Etileno	6. Isobutano	9. 1-buteno	12. Isopentano	

Figura 10.6.- Cromatograma tipo para la transformación de 1-buteno (tomado para la zeolita).



Identificación de los picos				
1. Etano	4. Propileno	7. trans-buteno	10. cis-buteno	13. 1,3-butadieno
2. Etileno	5. Isobutano	8. 1-buteno	11. Isopentano	> 14. HC > C ₆
3. Propano	6. n-butano	9. Isobuteno	12. n-pentano	

Figura 10.7.- Cromatograma tipo para la transformación de 1-buteno (tomado para la mezcla mecánica).



10.3. Tablas de resultados

10.3.1. Transformación de m-xileno

Tabla 10.1.- Actividad catalítica para la zeolita ZSM-5 en la transformación de m-xileno.

Condiciones de:	Tiempo de uso (min)	% Selectividad				% conversión	Relación P/o	Relación I/o
		Tolueno	p-xileno	o-xileno	1,2,4-TMB			
Zeolita	15	0,00	64,71	35,29	0,00	7,72	1,83	∞
	30	1,95	63,96	34,09	0,00	6,70	1,88	∞
	60	2,14	64,92	32,94	0,00	6,96	1,97	∞
	90	2,28	64,09	33,63	0,00	6,85	1,91	∞
	120	2,43	63,65	39,92	0,00	6,63	1,88	∞
	150	2,35	61,77	35,88	0,00	6,09	1,73	∞
	180	2,14	62,40	35,11	0,00	5,55	1,76	∞
Mesoporoso	10	10,38	48,42	39,07	2,12	38,28	1,24	39,89
	20	10,99	49,53	37,54	1,94	39,83	1,32	44,79
	30	9,74	51,36	37,05	1,86	41,70	1,39	45,37
	45	9,64	52,14	36,45	1,77	42,42	1,43	50,14
	60	9,79	53,03	35,58	1,60	40,05	1,49	55,33
	90	8,96	53,50	35,91	1,63	37,42	1,49	54,77
	120	8,62	54,10	35,72	1,57	37,20	1,51	57,34
	150	8,17	54,33	35,93	1,57	36,79	1,51	57,52
	180	7,99	54,16	36,22	1,62	34,48	1,50	55,75



Tabla 10.2.- Actividad catalítica para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41 en la transformación de m-xileno.

Condiciones de:	Tiempo de uso (min)	% Selectividad				% conversión	Relación P/O	Relación I/D
		Tolueno	p-xileno	o-xileno	1,2,4-TMB			
Zeolita	10	4,25	60,90	34,86	0,00	5,47	1,75	∞
	30	0,00	64,24	35,76	0,00	3,56	1,80	∞
	60	0,00	60,70	39,30	0,00	3,09	1,54	∞
	90	0,00	60,72	39,28	0,00	3,63	1,55	∞
	120	0,00	64,05	35,95	0,00	3,96	1,78	∞
	150	0,00	61,78	38,22	0,00	3,43	1,62	∞
	180	0,00	57,31	42,69	0,00	3,68	1,34	∞
Mesoporoso	10	7,89	55,77	34,68	1,65	26,38	1,61	54,71
	20	7,55	58,62	32,52	1,31	26,16	1,80	69,56
	30	7,88	59,15	31,78	1,19	27,06	1,86	76,63
	45	7,84	58,83	32,13	1,20	25,04	1,83	75,84
	60	7,60	59,48	31,79	1,13	24,92	1,87	80,76
	90	8,02	59,45	31,44	1,09	24,13	1,89	83,05
	120	7,00	60,29	31,62	1,09	23,93	1,91	84,35
	150	7,43	60,20	31,30	1,07	22,89	1,92	85,27
	180	7,41	61,06	31,53	0,00	21,79	1,94	∞



10.3.2. Transformación de n-hexano y 3-metilpentano

Tabla 10.5.- Blancos (realizados a T = 500 °C)

Muestra	Porcentaje de conversión	
	n-hexano	3-metilpentano
1	1,17	0,54
2	1,47	0,45

Tabla 10.6.- Actividad catalítica para la zeolita ZSM-5.

Tiempo de uso (min)	Porcentaje de conversión		Índice de restricción
	n-hexano	3-metilpentano	
30	42,61	7,95	6,71
60	39,48	6,98	6,94
90	41,12	6,99	7,31
120	40,64	5,65	8,96

Tabla 10.7.- Actividad catalítica para el mesoporoso Al-MCM-41.

Tiempo de uso (min)	Porcentaje de conversión		Índice de restricción
	n-hexano	3-metilpentano	
30	12,11	8,51	1,45
60	6,24	6,30	0,99
90	4,14	4,90	0,84
120	4,78	3,94	1,22

Tabla 10.8.- Actividad catalítica para la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.

Tiempo de uso (min)	Porcentaje de conversión		Índice de restricción
	n-hexano	3-metilpentano	
30	33,13	12,94	2,91
60	32,84	9,04	4,20
90	31,73	8,96	4,07
120	31,17	8,99	3,97

**Tabla 10.9.-** Actividad catalítica para el combinado ZSM-5-Al-MCM-41.

Tiempo de uso (min)	Porcentaje de conversión		Índice de restricción
	n-hexano	3-metilpentano	
30	7,44	18,55	0,38
60	4,50	19,50	0,21
90	4,00	19,04	0,19
120	3,87	18,23	0,20

10.3.3. Transformación de 1-buteno

Tabla 10.10.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre la zeolita ZSM-5.

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
0,5	98,91	95,72	2,99	93,22	3,79	2,86	89,24	3,62
1	98,97	95,59	3,90	90,90	5,20	3,73	86,89	4,97
2	98,23	92,94	5,72	88,53	5,75	5,32	82,28	5,35
3	97,85	91,29	7,16	87,31	5,53	6,53	79,70	5,06
4	97,44	89,97	8,23	85,09	6,68	7,40	76,56	6,01
5	97,17	87,02	10,08	84,05	5,87	8,76	73,15	5,11
6	96,58	86,72	11,74	82,29	5,97	10,18	71,36	5,18



Tabla 10.11.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el mesoporoso Al-MCM-41 (catalizador fresco).

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
0,5	71,37	8,86	72,24	27,76	0,00	6,40	2,46	0,00
1	73,85	11,32	67,09	32,91	0,00	7,60	3,73	0,00
2	72,80	11,61	69,53	30,47	0,00	8,07	3,54	0,00
3	74,12	11,65	69,14	30,86	0,00	8,05	3,60	0,00
4	75,21	11,05	69,63	30,37	0,00	7,69	3,36	0,00
5	75,39	11,65	71,65	28,35	0,00	8,35	3,30	0,00
6	73,53	11,27	71,68	28,32	0,00	8,08	3,19	0,00
22	73,50	11,07	70,99	29,01	0,00	7,86	3,21	0,00
24	74,42	11,34	69,87	30,13	0,00	7,92	3,42	0,00
27	72,65	10,61	68,52	31,48	0,00	7,27	3,34	0,00
46	74,60	9,75	73,76	26,24	0,00	7,19	2,56	0,00
47	73,88	9,79	73,83	26,17	0,00	7,23	2,56	0,00
48	74,80	9,62	75,06	24,94	0,00	7,22	2,40	0,00



Tabla 10.12.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el mesoporoso Al-MCM-41 (catalizador regenerado).

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
1	76,29	21,01	45,69	47,91	6,40	9,60	10,06	1,35
2	78,15	11,99	43,23	55,73	1,04	5,18	6,68	0,13
3	77,49	12,08	42,04	57,47	0,49	5,08	6,94	0,06
4	76,62	11,72	40,99	58,54	0,47	4,81	6,86	0,05
5	78,05	11,40	41,55	58,14	0,31	4,73	6,63	0,04
6	76,55	11,20	41,95	57,77	0,28	4,70	6,47	0,03
22	75,89	9,40	43,03	56,97	0,00	4,04	5,36	0,00
23	75,42	9,15	44,57	55,43	0,00	4,08	5,07	0,00
24	78,01	9,00	45,09	54,91	0,00	4,06	4,94	0,00
25	76,21	8,72	45,36	54,64	0,00	3,96	4,76	0,00
26	75,46	8,90	42,80	56,98	0,22	3,81	5,07	0,02
46	75,69	7,32	48,05	51,95	0,00	3,52	3,80	0,00
47	76,11	7,15	46,71	53,29	0,00	3,34	3,81	0,00
48	75,12	7,00	47,86	52,14	0,00	3,35	3,65	0,00



Tabla 10.13.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre la mezcla mecánica ZSM-5//Al-MCM-41.

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
0,5	78,76	34,31	48,22	39,83	11,95	16,54	13,67	4,10
1	84,76	41,76	43,85	41,13	15,03	18,31	17,17	6,27
2	95,17	79,75	16,07	57,19	26,74	12,82	45,60	21,33
3	92,74	67,30	28,03	54,93	17,04	18,86	36,97	11,47
4	92,33	65,12	30,12	53,87	16,01	19,62	35,08	10,42
5	92,39	75,88	31,00	54,90	14,10	23,52	41,66	10,70
6	93,46	65,90	31,51	55,34	13,15	20,77	36,46	8,67



Tabla 10.14.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 (catalizador fresco).

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
0,5	91,62	70,58	23,86	74,21	1,93	16,84	52,38	1,36
1	93,08	73,01	22,28	74,44	3,28	16,26	54,35	2,40
2	91,35	67,56	22,66	73,06	4,28	15,31	49,36	2,89
3	91,69	69,24	27,05	70,20	2,75	18,73	48,60	1,91
4	90,85	66,87	26,57	70,59	2,84	17,77	47,20	1,90
5	90,84	66,99	27,48	70,86	1,66	18,41	47,47	1,11
6	90,24	65,21	28,17	69,90	1,93	18,37	45,58	1,26
22	88,12	57,70	34,47	63,75	1,78	19,89	36,79	1,02
23	84,13	50,67	44,67	53,26	2,07	22,63	26,99	1,05
24	87,01	55,47	33,92	63,24	2,84	18,82	35,08	1,57
25	86,91	55,06	35,87	62,99	1,14	19,75	34,69	0,62
27	87,13	55,88	34,63	64,06	1,31	19,35	35,80	0,73
46	85,69	50,57	40,18	59,14	0,68	20,32	29,91	0,34
47	86,70	51,08	39,19	60,16	0,65	20,02	30,73	0,33
48	84,88	49,33	39,20	59,82	0,98	19,34	29,51	0,48



Tabla 10.15.- Resultados de la transformación de 1-buteno sobre el combinado ZSM-5-Al-MCM-41 (catalizador regenerado).

Tiempo de uso (h)	Porcentaje de conversión		Porcentaje de selectividad			Porcentaje de rendimiento		
	(1-C ₄ H ₈)	(1-C ₄ H ₈ + t-C ₄ H ₈ + c-C ₄ H ₈)	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈	IsoC ₄ H ₈	HC < C ₄ H ₈	HC > C ₄ H ₈
0,5	91,23	61,25	29,54	64,17	6,29	18,09	39,30	3,86
1	90,73	57,78	30,16	61,13	8,71	17,43	35,32	5,03
2	89,36	53,95	34,10	59,22	6,68	18,40	31,95	3,60
3	89,26	52,20	35,72	59,54	4,74	18,64	31,08	2,48
4	87,66	48,74	35,33	58,37	6,30	17,22	28,45	3,07
5	88,98	50,56	35,76	59,01	5,23	18,08	29,83	2,65
6	88,96	50,31	36,82	57,90	5,28	18,52	29,13	2,66
22	86,62	41,60	38,17	58,51	3,32	15,88	24,34	1,38
23	86,27	40,07	36,86	59,68	3,46	14,77	23,91	1,39
24	86,27	40,09	37,33	59,51	3,16	14,96	23,86	1,27
25	85,91	39,61	36,82	60,45	2,73	14,59	23,94	1,08
26	86,00	39,21	37,37	59,32	3,31	14,65	23,26	1,30
46	80,42	29,63	48,98	32,75	18,27	14,51	9,71	5,41
47	80,32	27,76	52,94	27,88	19,18	14,69	7,75	5,32
48	78,81	27,57	56,24	24,08	19,68	15,50	6,64	5,43