



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral,
para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química
en el campo de Catálisis Heterogénea

***“Empleo de catalizadores mesoporosos en la reacción de
alquilación de isobutano con butenos.”***

Por Ing. Lucas Gabriel Tonutti

Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica
Dependiente de la Universidad Nacional del Litoral y del
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas

Dirección de tesis: **Dr. Bruno Oscar Dalla Costa**

Co-dirección de tesis: **Dr. Carlos Alberto Querini**

Jurados: **Dra. Alicia Viviana Boix**

Dra. Griselda Alejandra Eimer

Dr. Manuel Karim Sapag

Agradecimientos

Este trabajo es la conclusión de un largo camino que no se recorre solo. Quiero agradecer a muchas de las personas que me han acompañado a lo largo de este viaje y de alguna manera han sido parte de este trabajo.

A mis directores, **Bruno** y **Carlos**, por recibirme en el grupo, por su dedicación, por su guía y por lo mucho que trabajaron para que yo pueda completar esta tesis.

A mis demás compañeros de grupo, **Bárbara, Camila, Claudia, Gustavo, Hernán, Laura, Lourdes, Maira, Martín, Sol** y **Valen**, por su ayuda, por su compañía y por los agradables momentos compartidos dentro y fuera del trabajo.

Al personal de apoyo de **INCAPE** y **SECEGRIN**, que siempre han brindado su mano dispuesta y colaboración.

A quienes hicieron todo lo posible por concretar mi estadía en Alemania, en especial a **Viviana**, que tanto tiempo invirtió en ello. A **Pochó**, por acompañarme en todo el trayecto que representó conseguir irnos allá, incluyendo el viaje de ida, y algunos momentos memorables allá.

A **Johannes Lercher**, por admitirme en su grupo, a **Yue Liu**, por ser mi director y orientador allí, y a los demás investigadores y becarios de **Technische Chemie II**, por la camaradería, por incluirme como uno más de los suyos durante esa estadía y por los lindos momentos compartidos.

A quienes convivieron conmigo en Múnich, **Aurore, Chris, Edwin, Eva, Flo, Gianvito, Jacob, Lena** y **Tim**, por ser mi pequeña familia allí, por hacerme sentir como en casa y por darme recuerdos inolvidables en la casa 3C y la Studentenstadt.

A mis amigos de toda la vida, **Adriel, Agus, Caro, Cristian, Diego, Diego, Eli, Erica, Esteban, Javi, José, Juan, Martín, Meli, Nadia, Naty, Rusa** y **Vane**, por su incondicionalidad, por su confianza, por estar en las buenas y en las malas, por los momentos, las risas y los abrazos.

A mi enorme familia; a mis tíos, a mis primos y a mis abuelos **Chicho, Ezio, Kery** y **Neli**, por ser indispensables en este viaje, por ser esenciales en mi vida y por el amor mutuo que nos tenemos. También a los tíos postizos que siempre están y son para mí tan parte de la familia como los demás.

A mis viejos **Mary** y **Raúl** y mi hermano **Hernán**, por ser mi sostén, mi compañía, mi guía, por ser mi razón de vivir.

A todos ellos y muchos más, va mi más profundo y sincero agradecimiento.

Índice

Resumen.....	1
Objetivos	3
1. Introducción	
1.1. Materiales mesoporosos.....	5
1.1.1. Zeolitas mesoporosas.....	5
1.1.2. Sílices mesoporosas ordenadas	7
1.2. Estado del arte del proceso de alquilación de isobutano con butenos	8
1.2.1. Procesos tradicionales.....	9
1.2.1.1. Tecnología actualmente disponible a escala industrial	10
1.2.1.2. Análisis comparativo de los procesos	11
1.2.2. Catalizadores líquidos iónicos.....	12
1.2.3. Catalizadores sólidos.....	13
1.3. Mecanismo de la reacción de alquilación de isobutano con butenos	15
1.3.1. Etapas de iniciación	16
1.3.2. Adición de alqueno e isomerización	18
1.3.3. Transferencia de hidruro.....	20
1.3.4. Oligomerización y craqueo	23
1.3.5. Autoalquilación.....	25
1.3.6. Reacciones de ciclización.....	26
1.3.7. Conclusiones acerca del mecanismo de reacción	27
1.4. Referencias.....	28
2. Experimental	
2.1. Preparación de catalizadores	35
2.1.1. Desilicación de zeolitas.....	35
2.1.2. Incorporación de lantano en zeolitas	36
2.1.3. Síntesis de sílices mesoporosas	37
2.1.3.1. Síntesis de sílice tipo SBA-15.....	37
2.1.3.2. Síntesis de sílice tipo SBA-15 con grupos ácidos.....	38
2.1.3.3. Eliminación del template.....	38
2.1.3.4. Incorporación de grupos funcionales posterior a la síntesis.....	39
2.2. Caracterización de catalizadores	39
2.2.1. Sortimetría de nitrógeno	39
2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	40
2.2.3. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS).....	40
2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)	40
2.2.5. Espectroscopía infrarroja (FTIR)	40
2.2.5.1. FTIR con adsorción de piridina.....	42
2.2.5.2. FTIR con adsorción dinámica de buteno.....	42
2.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	42
2.2.7. Titulación potenciométrica.....	43
2.2.8. Oxidación a temperatura programada (TPO)	43
2.2.9. Desorción a temperatura programada de bases (TPD)	44
2.2.10. Pulsos de 1-buteno	44
2.2.11. Evaluación de la actividad catalítica.....	45
2.2.11.1. Alquilación de isobutano con butenos en fase gas.....	45
2.2.11.2. Esterificación de glicerol con ácido acético.....	46
2.3. Referencias.....	47

3. Estudio de zeolitas: efecto de la desilicación	
3.1. Introducción	49
3.1.1. Estado del arte	49
3.1.2. Características generales de las zeolitas MFI	51
3.1.3. Características generales de las zeolitas *BEA	52
3.2. Resultados con catalizadores basados en zeolita MFI	54
3.2.1. Evaluación de las condiciones de tratamiento	54
3.2.2. Evaluación de accesibilidad de sitios	60
3.2.3. Experiencias de adsorción dinámica	63
3.2.3.1. Pulsos de 1-buteno	63
3.2.3.2. Análisis por IR dinámico	67
3.2.4. Evaluación catalítica	69
3.2.4.1. Alquilación de isobutano con butenos	69
3.2.4.2. Esterificación de glicerol con ácido acético	74
Modelado cinético	76
3.3. Resultados con catalizadores basados en zeolita *BEA	80
3.3.1. Evaluación de las condiciones de tratamiento	80
3.3.2. Experiencias de adsorción dinámica	82
3.3.3. Evaluación catalítica	85
3.3.3.1. Alquilación de isobutano con butenos	85
3.4. Conclusiones	88
3.5. Referencias	89
4. Estudio de zeolitas: efecto del intercambio iónico con lantano	
4.1. Introducción	91
4.2. Resultados	93
4.2.1. Características generales	93
4.2.2. Adsorción dinámica de 1-buteno	98
4.2.3. Alquilación de isobutano con butenos	100
4.3. Conclusiones	105
4.4. Referencias	106
5. Estudio de sílices mesoporosas ordenadas	
5.1. Introducción	107
5.1.1. Generalidades	107
5.1.2. Características de los materiales tipo SBA-15	108
5.2. Resultados de evaluación de condiciones de síntesis	111
5.2.1. Envejecimiento	111
5.2.2. Extracción con solvente	112
5.2.3. Tiempo de síntesis	116
5.2.4. Incorporación de grupos hidrofóbicos	119
5.3. Resultados de evaluación catalítica y adsorptiva	121
5.3.1. Alquilación de isobutano con butenos	121
5.3.2. Experiencias de adsorción dinámica	124
5.3.3. Esterificación de glicerol con ácido acético	127
5.4. Conclusiones	132
5.5. Referencias	132
6. Conclusiones	
6.1. Conclusiones generales	135
6.2. Actividades futuras	136
6.3. Publicaciones	136
Anexo A: Caracterización adicional	
A.1. Difracción de rayos X (XRD)	137
A.2. Isotermas de adsorción – desorción de N ₂ a 77 K	140
A.3. Espectros de absorción infrarroja (FTIR)	145

Resumen

En el ámbito de las refinerías, se conoce como *producto alquilado* a una mezcla de isoparafinas multiramificadas obtenidas a partir de hidrocarburos más livianos provenientes de las unidades de craqueo catalítico (FCC). Esta mezcla presenta un elevado número de octanos (*research octane number* RON y *motor octane number* MON), baja presión de vapor y no contiene azufre, compuestos aromáticos ni olefinas, por lo que resulta un aditivo muy valioso para incorporar al *pool* de gasolina. En particular, dadas las crecientes restricciones al contenido de compuestos oxigenados, aromáticos y azufre, otros aditivos para las gasolinas se ven limitados en su empleo, entre ellos el metil-tertbutil-éter (MTBE) por ser contaminante, el etanol por su elevada presión de vapor y los cortes de reformado por su contenido de aromáticos.

La reacción involucrada, la alquilación, consiste en la adición de alquenos (1-buteno, 2-buteno, isobuteno) a alcanos (isobutano) para dar lugar, isomerización mediante, a isooctanos (trimetilpentanos). Esta reacción es catalizada por ácidos fuertes y, en la actualidad, predominan las unidades que operan con HF o H₂SO₄ como catalizadores, alcanzando capacidades instaladas superiores a dos millones de barriles por día. Estas unidades resultan ineficientes por su elevado consumo de ácidos y los costos adicionales de separación, y su operación representa un riesgo medioambiental, requiriendo costosos sistemas de mitigación en caso de fugas, en particular con HF. Para subsanar esto, se han desarrollado catalizadores sólidos, que, si bien han logrado buenas actividades y selectividades, han presentado muy baja estabilidad como para ser aplicados a nivel industrial en forma masiva. Entre ellos se incluyen heteropoliácidos soportados, catalizadores basados en circonia y zeolitas. En particular de estas últimas se ha estudiado en más detalle la familia FAU, aunque también se han evaluado sólidos de las familias MOR, *BEA, EMT y MFI, entre otras. La desactivación obedece a un mecanismo de depósito de coque, para el cual los factores más influyentes son el tamaño de los poros y la fuerza ácida. El primero afecta la capacidad de difusión de los precursores de coque y la facilidad con la que la estructura porosa se bloquea, mientras que la segunda provee a la capacidad de craqueo de los compuestos pesados, dando lugar a compuestos más livianos.

En esta tesis se estudia la síntesis de materiales mesoporosos y de acidez regulada con el objetivo de mejorar la estabilidad y selectividad logradas en catalizadores microporosos previamente evaluados en la reacción. Se analizan dos enfoques para la generación de mesoporosidad: *bottom-up*, consistente en la formación de un sólido por condensación de precursores alrededor de un *template*, que al removerse deja poros que usualmente resultan

ordenados y uniformes en forma y tamaño; y *top-down*, consistente en atacar parcialmente la estructura de un sólido con bases (también ácidos, vapor de agua o agentes oxidantes) para generar mesoporos. Por otra parte, la regulación de acidez en zeolitas fue realizada por intercambio iónico, para lo cual se emplearon cationes lantano en distintas proporciones.

Se pone especial énfasis en el estudio de la localización de los sitios ácidos en la estructura porosa y en la afinidad de la superficie sólida por los reactivos, recurriendo para ello a distintas experiencias de quimisorción, así como también a reacciones de esterificación como test.

En el **capítulo 1** se realiza una introducción a los procesos industriales de alquilación y los últimos desarrollos en el ámbito, así como también a los antecedentes de aplicación de sólidos ácidos hallados en la bibliografía y los mecanismos de reacción más aceptados.

En el **capítulo 2** se pormenorizan los procedimientos experimentales realizados para la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de los materiales estudiados en esta tesis.

En el **capítulo 3** se presenta el tratamiento alcalino de zeolitas MFI (Si/Al 15 y 40) y *BEA (Si/Al 12,5), abarcando el estudio de las condiciones más favorables para llevarlo a cabo y el análisis de la localización y accesibilidad de los sitios ácidos, así como su correlación con la actividad catalítica en reacciones de alquilación y esterificación.

En el **capítulo 4** se muestran los resultados del intercambio iónico de zeolita *BEA (Si/Al 12,5) con cationes lantano, haciendo hincapié en la influencia del grado de incorporación de los cationes sobre las propiedades ácidas y, con ello, sobre la actividad catalítica.

El **capítulo 5** se dedica a las sílices mesoporosas ordenadas tipo SBA-15, enfocándose primero en las condiciones de síntesis del material puramente silíceo, luego en la incorporación de grupos ácidos y, finalmente, en la modificación de la hidrofobicidad de la superficie. Se destaca la comparación de la actividad catalítica entre las reacciones de alquilación de isobutano con butenos en fase gas y la esterificación de glicerol con ácido acético.

Finalmente, en el **capítulo 6** se resumen las principales conclusiones y se proyectan las actividades futuras que se plantean a partir de los resultados de esta tesis.

Se destaca en este trabajo el desarrollo de un modelo cinético para la reacción de esterificación de glicerol con ácido acético y la implementación de un algoritmo evolutivo para su evaluación y la obtención de las constantes cinéticas correspondientes, el cual se presenta en la sección 3.2.5.2 y se aplica nuevamente en la sección 5.2.3.2.

Objetivos

El objetivo general del trabajo de Tesis es el estudio de catalizadores sólidos para la reacción de alquilación de isobutano con olefinas de cuatro átomos de carbono, analizando el comportamiento en reacción y correlacionándolo con las propiedades fisicoquímicas del catalizador.

Los objetivos particulares son los siguientes:

- Preparar catalizadores mesoporosos con sitios ácidos en su superficie. Se estudiarán zeolitas modificadas por tratamiento alcalino y sílices tipo SBA-15, SBA-16 y MCM-41, funcionalizados de diferentes maneras para obtener distintas fuerza y densidad de sitios, como así también características hidrofóbicas de la superficie.
- Emplear diferentes técnicas de caracterización de materiales sólidos, para obtener información de la estructura y propiedades ácidas.
- Evaluar la performance catalítica en la reacción de alquilación de isobutano con butenos en fase gaseosa.
- Analizar la influencia de la estructura porosa en la velocidad de desactivación, comparando con resultados previos en zeolitas microporosas.
- Determinar la estabilidad y regenerabilidad de los catalizadores evaluados.
- Estudiar otras reacciones catalizadas por ácidos para dilucidar la influencia de las propiedades superficiales sobre la actividad.

Capítulo 1

Introducción

En esta tesis se estudian catalizadores de diferente morfología en la reacción de alquilación de isobutano con butenos. En este capítulo se realizará una breve descripción de los catalizadores que se utilizarán en esta reacción, y se revisarán los mecanismos de reacción generalmente aceptados para la reacción de alquilación.

1.1 Materiales mesoporosos

De acuerdo con la IUPAC, los materiales porosos pueden clasificarse en sólidos microporosos (poros de tamaño menor a 2 nm), sólidos mesoporosos (cuyos poros poseen entre 2 y 50 nm de apertura) y sólidos macroporosos (con poros mayores a 50 nm) [1]. Limitándose a los silicatos, en el primer grupo son de interés en catálisis las zeolitas, también llamadas tamices moleculares (*molecular sieves*), caracterizadas por su estructura altamente cristalina y sistemas de microporos regulares y uniformes. Pueden ser utilizadas como soporte catalítico, así como también como catalizadores por sí mismos dada la acidez otorgada por la sustitución de átomos de silicio por aluminio en su matriz. Por otra parte, dentro de los materiales mesoporosos resultan de interés las sílices mesoporosas ordenadas, caracterizadas por su distribución regular y uniforme de mesoporos, pero con paredes no necesariamente cristalinas. La actividad catalítica en estos sólidos puede estar conferida por el depósito de otro material (metales, heteropoliácidos, polímeros), por la incorporación de heteroátomos en la red (como por ejemplo aluminio), o bien por la incorporación de silanos con grupos funcionales (aminas, ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, halógenos) [2,3].

1.1.1. Zeolitas mesoporosas

Debido a sus características estructurales, cristalinidad, elevada superficie específica, acidez, capacidad de intercambio iónico y carácter selectivo de forma, las zeolitas se han

utilizado con éxito como catalizadores en numerosas reacciones [4]. Sin embargo, la presencia de microporos en estos materiales a menudo impone limitaciones de difusión intracristalina y la desactivación sigue siendo un problema en muchos casos. Una causa de desactivación de zeolitas microporosas en reacciones en fase líquida es la pérdida por lixiviación de especies asociadas con sitios ácidos al medio de reacción, o la redistribución de especies de aluminio en medio ácido fuerte [5]. Por otro lado, en las reacciones en fase gaseosa a temperaturas más altas, y cuando están presentes los hidrocarburos, el depósito de coque suele ser una de las principales causas de desactivación [6].

Se han propuesto algunas modificaciones en las zeolitas, con el objetivo de generar mesoporosidad en sus estructuras, como una alternativa para mitigar el efecto de la desactivación. Las llamadas *hierarchical zeolites* (zeolitas jerárquicas) son sólidos que tienen un nivel adicional de mesoporosidad además de la estructura microporosa intrínseca inicialmente presente en el material [7]. Hay informes sobre el uso de estos materiales en diferentes reacciones tanto en fase gaseosa como líquida, presentando una mejor actividad catalítica que la observada para materiales puramente microporosos [8]. Esto se atribuye al hecho de que la interconexión presente entre mesoporos y microporos facilita el acceso de reactivos a los sitios activos, la mayoría de los cuales están presentes en la estructura microporosa [9].

Se pueden utilizar diferentes metodologías para obtener estos materiales [10]. En los métodos *bottom-up*, las condiciones de síntesis de la zeolita se modifican para generar la estructura microporosa característica añadida a la presencia de mesoporos. Al comienzo de la síntesis, se agrega un *template*, que luego de la formación del sólido se elimina (generalmente por calcinación), dejando como resultado la mesoporosidad en el material. Algunos *templates* utilizados pueden ser tensioactivos [11], polímeros catiónicos [12], agentes de dirección de estructura orgánicos [13] o plantillas de carbono [14]. La síntesis exitosa de zeolitas jerárquicas a través de métodos *bottom-up* se ha informado en diferentes trabajos [8]. El principal inconveniente que tienen es el precio de los *templates* utilizados, lo que las hace poco prácticas para la aplicación a escala industrial. Como alternativa más económica, los llamados métodos *top-down* [15] consisten en un tratamiento posterior de la zeolita microporosa convencional. Ejemplos de estos tratamientos son el uso de ácidos [16] y/o bases [17], agentes de hinchamiento [18] y/o agentes oxidantes [19], o tratamiento con vapor (*steaming*) [20].

La generación de mesoporosidad está destinada a mejorar la actividad y la estabilidad de los catalizadores, lo que se ha logrado para diferentes reacciones como se mencionó anteriormente. Un aumento en el área de los mesoporos permite reducir el fenómeno de

desactivación por depósitos de coque [21], sin embargo, una estructura pobre de mesoporos también puede conducir a una menor estabilidad en reacción del catalizador [22].

1.1.2. Sílices mesoporosas ordenadas

Este tipo de materiales ha ganado creciente interés desde el primer reporte, que fue del grupo M41S, hecho por Mobil Oil Corporation en 1992 [23]. Numerosas series de materiales han sido desarrolladas desde entonces, entre las que se destacan SBA (Universidad de Santa Bárbara, California, grupo del profesor Stucky), KIT (KAIST, Surcorea, grupo del profesor Ryoo) y FDU (Universidad de Fudán, China, grupo del profesor Zhao).

La sílice SBA-15 es uno de los mejores candidatos para la aplicación catalítica [24]. Fue informado por primera vez por Zhao en 1998 [25,26]. Es una sílice amorfa, con paredes gruesas, poros cilíndricos uniformes dispuestos en una estructura hexagonal 2-D y algunas interconexiones de poros al azar. El procedimiento de síntesis requiere medios altamente ácidos y la presencia del tensoactivo no iónico P123[®] como *template*. La eliminación de este último puede realizarse mediante calcinación [25], extracción [26], irradiación [27,28] u oxidación [29].

Como la sílice no tiene acidez intrínseca, se deben agregar grupos funcionales ácidos para obtener un material catalíticamente activo. La adición de grupos funcionales orgánicos puede además alterar el carácter hidrofílico-hidrofóbico de la superficie de sílice para dar selectividad química sorbente para moléculas o iones específicos [30,31]. En el caso de los grupos funcionales propilsulfónicos, su incorporación puede realizarse mediante técnicas de *grafting* post-síntesis o co-condensación en el primer paso de síntesis (síntesis directa) [32].

Las técnicas de *grafting* tienen como principal ventaja el hecho de ser independientes de la síntesis del material, por lo que es posible controlar de manera independiente sus propiedades estructurales (tamaño de poro, tamaño de partícula, interconexiones entre poros) y realizar la eliminación del surfactante por calcinación. Por otra parte, entre las desventajas de este método se incluyen las reducciones del tamaño y el volumen de poro causadas por la unión del grupo funcional en su superficie [33], la posibilidad de que el anclaje a los silanoles superficiales se vea limitada (por baja densidad de los mismos, por presencia de moléculas adsorbidas y por la competencia con la formación de puentes siloxanos entre los mismos precursores funcionales) [34], la dificultad para lograr la uniformidad en la distribución del grupo funcional y el proceso tedioso que involucra más de un paso de preparación, implicando grandes volúmenes de solvente [35].

La co-condensación del precursor funcional parece ser más conveniente para obtener catalizadores estándar para aplicaciones industriales. Existen evidencias de que la síntesis

directa propone una dispersión uniforme de grupos funcionales en la superficie y estructura del material que preservan sus propiedades superficiales [25]. La principal desventaja de este método es la interferencia de los precursores funcionales en el proceso sol-gel de síntesis, lo cual lleva a limitar la carga en el caso de SBA-15 [36]. Otra desventaja de este procedimiento es que los grupos funcionales ya están presentes en el material cuando se va a eliminar el tensoactivo, lo que limita la remoción del *template* a procedimientos de extracción que no sean perjudiciales para ellos. Los procedimientos estándar implican grandes cantidades de disolvente por gramo de catalizador, tiempo de contacto prolongado y no permiten alcanzar una remoción total del surfactante.

1.2 Estado del arte del proceso de alquilación de isobutano con butenos

La alquilación de isobutano con butenos en presencia de ácidos fuertes permite obtener una compleja mezcla de isoparafinas multirramificadas, la cual resulta ser un excelente componente para el *blending* con el *pool* de gasolina. Actualmente, entre el 13 y 15% de este *pool* es producido por alquilación, obteniendo productos con valores de RON (*Research Octane Number*) de 95 a 97. Las ventajas de este producto alquilado son que presenta baja presión de vapor, es libre de aromáticos, alquenos y contiene muy poco azufre. Por lo tanto, para los autos que funcionan con naftas de alto octanaje, la alquilación de isobutano permite obtener un producto con la calidad adecuada para la correcta formulación del combustible.

Por otro lado, los requerimientos legislativos referidos a la composición de las gasolinas tienden a fijar límites cada vez más bajos en el contenido de olefinas, aromáticos e impurezas como azufre y compuestos nitrogenados con el objetivo de hacer el combustible cada vez menos contaminante.

El metil tert-butil éter (MTBE) y otros éteres que fueron empleados inicialmente para mejorar las condiciones medioambientales de las naftas, luego fueron removidos de las mismas ya que resultaron ser contaminantes. Alcoholes como el etanol que podrían reemplazar a los éteres como fuente de oxígeno, llevan a una muy elevada presión de vapor cuando se mezcla con el *pool* de gasolina, lo que limita el uso de los mismos.

En la actualidad el proceso de alquilación de isobutano con olefinas es llevado a cabo utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) o fluorhídrico (HF) como catalizadores. El primer proceso consume de 70 a 100 kg de ácido por tonelada de producto alquilado, y los costos asociados con su regeneración son elevados. Por otro lado, el HF es altamente tóxico, corrosivo y genera nubes estables al producirse un escape del mismo. Más aun, hoy en día en los Estados Unidos no se autoriza la instalación de nuevas plantas industriales con esa tecnología.

Debido a todos los inconvenientes enunciados, desde hace varios años se ha intentado desarrollar catalizadores sólidos, no corrosivos, no tóxicos, ambientalmente benignos, y fácilmente regenerables, capaces de reemplazar a los ácidos líquidos. Sin embargo, si bien se han logrado buenas actividades y selectividades en muchos de ellos, la baja estabilidad de los catalizadores sólidos no ha permitido su aplicación a nivel industrial en forma masiva.

Por otra parte, investigaciones más recientes se han enfocado también en el desarrollo de catalizadores líquidos iónicos que, a pesar de no ser peligrosos para las personas y el ambiente como los ácidos tradicionales, requieren igualmente procesos de separación y regeneración.

1.2.1. Procesos tradicionales

La alquilación de isobutano fue descubierta a principio de la década de 1930, en simultáneo por investigadores de UOP, Shell, The Anglo-Iranian Oil Company (AIOC) y Texaco. Hasta ese momento se creía que las isoparafinas eran inertes excepto a temperaturas y presiones elevadas. Inicialmente los catalizadores empleados eran combinación de ácidos de Lewis fuertes como AlCl_3 o BF_3 con una fuente de protones como HCl , HF o agua [37].

El producto alquilado obtenido era un excelente combustible para aviación, alcanzaba un índice de octano de 100 y tenía una excelente respuesta al plomo [38]. La primera unidad de alquilación comercial, cuyo catalizador era ácido sulfúrico, fue puesta en funcionamiento en 1938 en Texas. En 1939, como parte del esfuerzo aliado durante la Segunda Guerra Mundial, seis petroleras estadounidenses reunieron sus conocimientos y desarrollaron los procesos clásicos de alquilación basados en ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico para proveer a la aviación militar. De este modo se construyeron durante la guerra unas 60 unidades de alquilación, aproximadamente un 50% con cada tecnología y que en su mayoría fueron discontinuadas al finalizar la contienda [39-44].

A mediados de los años '50, el uso de motores de mayor desempeño en los automóviles conllevó mayores demandas de cantidad y calidad de gasolinas, renovando el interés por el proceso de alquilación [40]. Aunque inicialmente el ácido sulfúrico dominaba la producción, el ácido fluorhídrico fue cobrando importancia debido a la flexibilidad con la que se cuenta respecto a la materia prima, admitiendo el uso de propileno y pentenos. Para mediados de los años '80 el empleo de HF alcanzaba el 50% de la producción [42].

Durante los años '80 fueron puestos en evidencia los peligros asociados al HF , como su alta toxicidad, elevada presión de vapor y la tendencia a formar aerosoles estables en caso de pérdidas al ambiente. En 1986, se hicieron pruebas en el Desierto de Nevada que indicaron que el HF líquido puede formar nubes de aerosol conteniendo niveles letales de ácido, que

pueden llegar arrastradas por el viento a importantes distancias (hasta 8 kilómetros). A su vez, se produjeron importantes fugas en plantas ubicadas en Texas, Oklahoma y California, que implicaron la evacuación de miles de personas, y la hospitalización y muerte de operarios.

Desde entonces, no se han instalado plantas con esa tecnología en los Estados Unidos, aunque sí en otras partes del mundo. Tanto las instalaciones nuevas como las existentes han debido instalar complejos sistemas de mitigación como detectores de fugas y cortinas de agua. También se han desarrollado aditivos que forman complejos con el HF para bajar la presión de vapor y minimizar la cantidad liberado a la atmósfera en caso de accidentes. El aditivo se añade al ácido previo al transporte del mismo y la mezcla suele denominarse MHF (*modified hydrofluoric acid*). Texaco y UOP desarrollaron su tecnología Alkad [45-47], la cual emplea compuestos “onium” (aminas o amoniaco) como aditivos [48], así como también Phillips y Mobil han desarrollado tecnologías ReVAP basadas en aditivos [49,50]. La formulación de estos últimos no ha sido revelada, pero Phillips posee patentes relacionadas con catálisis con HF en presencia de sulfonas (particularmente entre ellas sulfolano) y su recuperación posterior [51]. La combinación de estas medidas de mitigación logra reducir en un 90-95% la cantidad de HF liberada a la atmósfera en caso de accidente. Por otro lado, la presencia de aditivo mejora la calidad del producto. En contrapartida, el manejo y reciclado del aditivo agrega complejidad y costos al proceso y aunque se mejora la seguridad, grandes cantidades de HF debe ser manipuladas en la refinería.

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

1.2.1.1. Tecnología actualmente disponible a escala industrial

- Basadas en ácido sulfúrico:
 - Reactor de casco y tubos horizontal, con circulación forzada de reactivos por el casco y refrigerante por los tubos. Diseñado por Stratco (actualmente en manos de DuPont). Es el diseño más extendido en la industria entre los de ácido sulfúrico, empleada mundialmente por 90 unidades con una capacidad total de 800.000 BPD (barriles por día) de alquilado [52].
 - Reactor agitado compartimentado, emulando tanques en serie, autorefrigerado por vaporización flash del refrigerante. Diseñado por M.W.

Kellogg Co., luego la licencia fue adquirida por Exxon-Mobil [53]. La producción por este método alcanza los 230.000 BPD en 16 unidades.

- Reactor tubular vertical con mezclador estático, licenciado por CB&I, de reciente desarrollo y comercializado desde 2004. Se utiliza en 5 unidades alcanzando una capacidad de 32.000 BPD [54].
- Basadas en ácido fluorhídrico:
 - Reactor riser vertical no refrigerado de circulación natural, desarrollado por Phillips (COP). Actualmente la licencia pertenece a UOP, como así también el proceso ReVap desarrollado también por Phillips [52].
 - Reactor de casco y tubos, refrigerado a agua por los tubos, con los reactivos en flujo pistón, múltiples agregados intermedios de olefina y circulación forzada con bombas de ácido, desarrollada por UOP.

La capacidad instalada mundial supera el millón de barriles por día de alquilado entre ambos procesos con HF.

1.2.1.2. Análisis comparativo de los procesos

Con respecto a la seguridad, en el caso del ácido sulfúrico, a pesar de ser un químico peligroso, los peligros están relativamente localizados y al no ser volátil las fugas pueden contenerse con facilidad. Por otra parte, el ácido fluorhídrico forma nubes tóxicas que pueden tener un amplio alcance y se debe recurrir a una importante inversión en sistemas de monitoreo y mitigación de accidentes, como la incorporación de aditivos supresores de la presión de vapor y cortinas de agua. A pesar de ello, no hay información concluyente acerca del alcance de una fuga de MHF y sobre su interacción con los *sprays* de agua. Instalaciones para una rápida transferencia del HF líquido a un tanque de almacenamiento alternativo suelen estar presentes en algunas unidades.

En lo que respecta a las variables de proceso, el proceso con ácido sulfúrico consume menos isobutano, con un ahorro estimado del 5 al 10 % dependiendo de la olefina empleada [66], y se producen menores cantidades de dimetilhexanos (DMH), lo que se traduce en una mejor calidad del alquilado. Con HF, el 1-buteno siempre produce cantidades significativas de DMH [53,64,65].

La relación de isobutano/olefina en la alimentación es entre 7 y 9 para el H₂SO₄, siendo de 12 a 15 para el HF [53,63]. Esto lleva a que los costos de destilación para recuperar y recircular el isobutano sin reaccionar son considerablemente menores en las unidades con sulfúrico.

El proceso con HF opera a temperaturas mayores (30-40 °C) frente a los 5-10 °C en el proceso con sulfúrico. Por lo que en el primer caso puede utilizarse agua de enfriamiento y el

costo de refrigeración es en general menor. Además, el ácido sulfúrico presenta una viscosidad mucho mayor, consumiéndose mucha potencia en agitación para mantener emulsionada la mezcla reaccionante. Debido a estas condiciones inherentes a la química de cada proceso, la cinética de la reacción es mucho más rápida en las unidades con HF. El reactor de Conoco-Phillips es un simple tubo vertical, con un tiempo de residencia estimado en 10 s. En cambio, para el sulfúrico los tiempos de residencia van de 20 a 30 min. Así, los costos de los reactores para HF son mucho menores.

Para regenerar el HF se emplea una destilación, donde los costos operativos son relativamente bajos. El sulfúrico usado es generalmente enviado a una planta cercana que produce dicho ácido. Los costos de regeneración del mismo son alrededor del 25-30% del costo total de operación [53,63].

Uno de los mayores inconvenientes con el H_2SO_4 es la formación de una capa de pseudoalquilado en la superficie del ácido agotado, en los tanques de almacenamiento [61-63]. Se sabe que algunos sec-alquil sulfatos producidos en el reactor de alquilación son llevados al tanque de almacenamiento del ácido agotado, lugar donde descomponen formando polímeros junto con el pseudoalquilado. Algunas compañías mantienen un pulmón de nitrógeno en los tanques de almacenamiento y drenan el pseudoalquilado en forma periódica.

1.2.2. Catalizadores líquidos iónicos

En el año 1994 se reportó por primera vez el uso de líquidos iónicos como catalizadores para el proceso [55], lo que ha motivado estudios posteriores y ha dado lugar a numerosas patentes [56]. Estos compuestos consisten en aniones halometálicos (típicamente cloroaluminatos) acompañados de cationes organofosforados u organonitrogenados (alquilamonios, alquilpiridinius, alquilimidazolios y alquilfosfonios, entre otros).

Se caracterizan por ser ambientalmente más seguros y presentar elevada actividad catalítica [57]. Sin embargo, comparten varios inconvenientes propios de los ácidos minerales: elevada viscosidad, corrosión de los materiales, requieren de procesos adicionales para la separación del producto alquilado del catalizador y se forman compuestos solubles en ácido. Además, pueden formarse residuos sólidos [58] y generarse compuestos clorados solubles en el alquilado que se descomponen durante su combustión [59].

Se ha reportado la instalación de una planta de baja capacidad en China en 2013 (2.700 BPD), aunque la necesidad adicional de purificación, el mayor consumo de servicios auxiliares y el no mejoramiento significativo de la calidad no hacen al proceso económicamente atractivo [52,60].

1.2.3. Catalizadores sólidos

Han sido estudiados por más de 50 años distintos tipos de catalizadores sólidos porosos, para tener un área lo suficientemente grande como para catalizar la reacción. Se han testados al menos tres tipos de lechos catalíticos: lecho fijo, fluidizado, y lecho móvil. La relativamente rápida desactivación de los catalizadores ha sido y es el principal problema.

El proceso Alkylene de UOP utilizaba un catalizador zeolítico denominado HAL-100 en un reactor tipo riser. Hay reportes de ensayos que indican 9000 ciclos en más de 9 meses [69]. Por lo tanto, las reactivaciones fueron hechas cada 0,7-0,8 h. Se emplea hidrógeno para la reactivación. Los catalizadores tienen Pt depositado en su superficie, por lo que el H₂ actúa para hidrogenar las “especies desactivantes”. UOP reporta que, en sus unidades, el catalizador está parcialmente desactivado en un reactor de lecho móvil, y luego completamente activado en otro reactor. Oxígeno o aire son también empleados en la reactivación de otros catalizadores. El desarrollo de este proceso fue interrumpido en la escala banco durante 2005 [52]. UOP presentó también solicitudes de patente para procesos con sólidos en reactores slurry en 2011 y 2012, abandonando ambas presentaciones en 2013 y 2014 respectivamente [70].

Exelus ha desarrollado el catalizador ExSact y ha licenciado el proceso a KBR, que lo comercializa como K-SAAT. Emplea dos reactores de lecho fijo, uno en reacción y el otro en regeneración. El catalizador es reactivado cada 12 h [67,68]. No se han reportado unidades en funcionamiento con esta tecnología.

CB&I en asociación con Albemarle (que adquirió la división de catálisis de Akzo Nobel en 2004) comercializan el proceso AlkyClean, con el cual ya ha sido instalada una planta con una capacidad de 2.700 BPD en China en 2005. El catalizador es también de tipo zeolita Y y se ha denominado AlkyStar. El proceso emplea entre 3 y 5 reactores de lecho fijo y alternan la operación con una regeneración suave empleando isobutano e hidrógeno, trabajando entre 50 y 90 °C, mientras que periódicamente se produce una regeneración fuerte sólo con hidrógeno a 250-275 °C [60,71,72].

Sherwood *et al.* [73] resume distintos problemas que ocurren en los catalizadores porosos. Las velocidades de transferencia o difusión varían según cada molécula, por diferencias de tamaño, forma y peso molecular. Las condiciones en los poros llevan a que se formen, además del alquilado, polímeros y el pseudoalquilado. La difusión de estos polímeros es lenta y probablemente quedan enlazados en la superficie interior del catalizador.

Algunas compañías [67-69] que comercializan procesos con catalizadores sólidos aseguran que estos polímeros no son producidos en sus procesos y mencionan que se forma

coque. Sin embargo, no reportan ninguna evidencia experimental para dar soporte a sus planteos.

La discusión de Sherwood *et al.* [73] da soporte a conclusiones que indican que la desactivación del catalizador se ve afectada por distintas variables:

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

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

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

4º) Mayores temperaturas resultan en una más rápida desactivación y en un menor rendimiento al producto alquilado deseado.

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

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

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

A partir de un trabajo pionero de J. Weitkamp de 1980 [74], las zeolitas fueron los primeros materiales probados en la reacción [75,76]. También se han estudiado heteropoliácidos [77,78] y sulfato zirconia [79,80] entre otros materiales.

Las zeolitas Y son los sólidos que se han estudiado con mayor detalle [74-76,81-87]. Además las zeolitas Beta [80,82,87-89], Mordenita [90], EMT [84,86], y MCM-22 [88,90] han sido usadas, como así también zeolitas de tamaño de poros medios como ZSM-5 [91] y ZSM-11 [92]. Sin embargo, estos dos catalizadores no son activos para la producción de trimetilpentanos a bajas temperaturas debido a limitaciones espaciales dentro de los poros.

Recientemente, se ha reportado la síntesis de sílices mesoporosas SBA-15 y SBA-16 impregnadas con resina tipo Nafion y aumentando la hidrofobicidad superficial de los materiales mediante *capping* [93,94]. Aunque se observó que esta última modificación daba leves mejorías en la conversión, la desactivación fue rápida, probablemente debido a la elevada fuerza ácida de la resina y a la baja carga de grupos ácidos conseguida.

Como ya se mencionó, la limitante para llevar a escala industrial aquellos catalizadores que son activos y selectivos ha sido la estabilidad muy pobre que poseen los mismos. Esta rápida desactivación que sufren los materiales sólidos no ha sido resuelta aún. Existen pocos trabajos que atacan el problema de la caracterización de los depósitos de coque [81,83] o la regeneración de los sólidos en esta reacción [86]. Se hace necesario investigar en detalle las técnicas disponibles y buscar técnicas novedosas para remover los depósitos carbonosos.

En nuestro grupo se ha reportado previamente en este aspecto, tanto en la caracterización del coque como en la regeneración de los materiales [96,97]. Se encontró que los catalizadores que muestran la mejor estabilidad son los que forman más coque. Esto fue asociado a que los mecanismos de desactivación que tienen lugar en los materiales microporosos, tales como mordenitas y zeolitas Y, son tanto cobertura de sitios como bloqueo de poros. A mayor efectividad en el uso de la superficie interna del catalizador mayor es la cantidad de coque depositada.

Por otro lado, durante la misma regeneración del catalizador con aire, el coque cambia su estructura de alifático a aromático, haciendo que deban alcanzarse temperaturas superiores a los 600 °C para lograr la completa remoción del depósito carbonoso [86]. Esto complica el proceso y lleva a que sea necesario el uso de otras técnicas de eliminación de coque a baja temperatura, como por ejemplo la extracción con solventes.

1.3 Mecanismo de la reacción de alquilación de isobutano con butenos

Las primeras investigaciones relacionadas con el mecanismo de la reacción de alquilación fueron realizadas a partir del año 1945 por Schmerling [98-100], quien planteo un mecanismo basado en iones carbenios, con un conjunto de etapas de reacciones consecutivas y simultáneas. En trabajos posteriores Albright y colaboradores [101] realizaron aportes acerca del mecanismo para el proceso con H₂SO₄, mientras que para el proceso con HF no existe demasiada información disponible en la literatura.

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

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

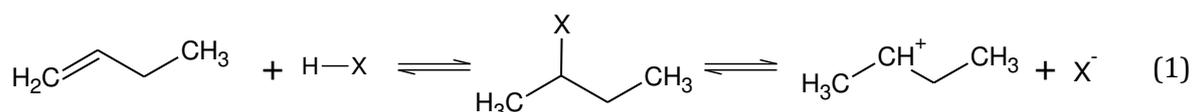
La reacción global de alquilación es altamente exotérmica, siendo la energía liberada de 82 a 93 KJ por mol de isobutano consumido [102].

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

1.3.1. Etapas de iniciación

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

Los ésteres formados son estables a bajas temperaturas y bajas relaciones ácido/hidrocarburo. Sin embargo, en las condiciones de operación reales con elevada concentración de ácido, el éster se estabiliza en la forma de ion carbenio y el anión correspondiente, tal como se esquematiza en forma genérica en la Reacción 1.



Diversos autores plantean que esta estabilización viene dada por una solvatación del éster en el medio ácido [102-105]. Esta formación de éster a su vez se da a partir de alquenos lineales, ya que si los mismos son ramificados se protonan fácilmente y polimerizan [106].

En el caso de las zeolitas no se forma un ion carbenio libre, sino un alcóxido superficial. Se dice que el alqueno sufre una "solvatación" por los átomos de oxígeno básicos en la superficie del sólido, y de acuerdo a la basicidad de estos oxígenos superficiales, la transferencia de protones hacia la olefina adsorbida implica la formación de un alcóxido superficial más o menos covalente, en lugar de los iones carbenio [107,108]. Cálculos cuánticos *ab initio* realizados por Kazansky [107,109] mostraron que cuando el alqueno se adsorbe sobre el sitio ácido forma un complejo, que es un estado de transición del tipo ion carbenio, y a partir del cual se forma el alcóxido. Este estado de transición forma un ciclo con

los átomos de oxígeno y de aluminio de la zeolita, y posee una carga mucho más positiva que el alcóxido.

El alcóxido formado no queda unido al oxígeno con el cual estaba conectado el hidrógeno, sino que lo hace con el átomo de oxígeno vecino. Este fenómeno que involucra a ambos oxígenos y el cambio entre ellos (*switching*) es una característica de las transformaciones de hidrocarburos en sitios ácidos de zeolitas [110]. En la Figura 1.1 se representa el esquema para la protonación del isobuteno.

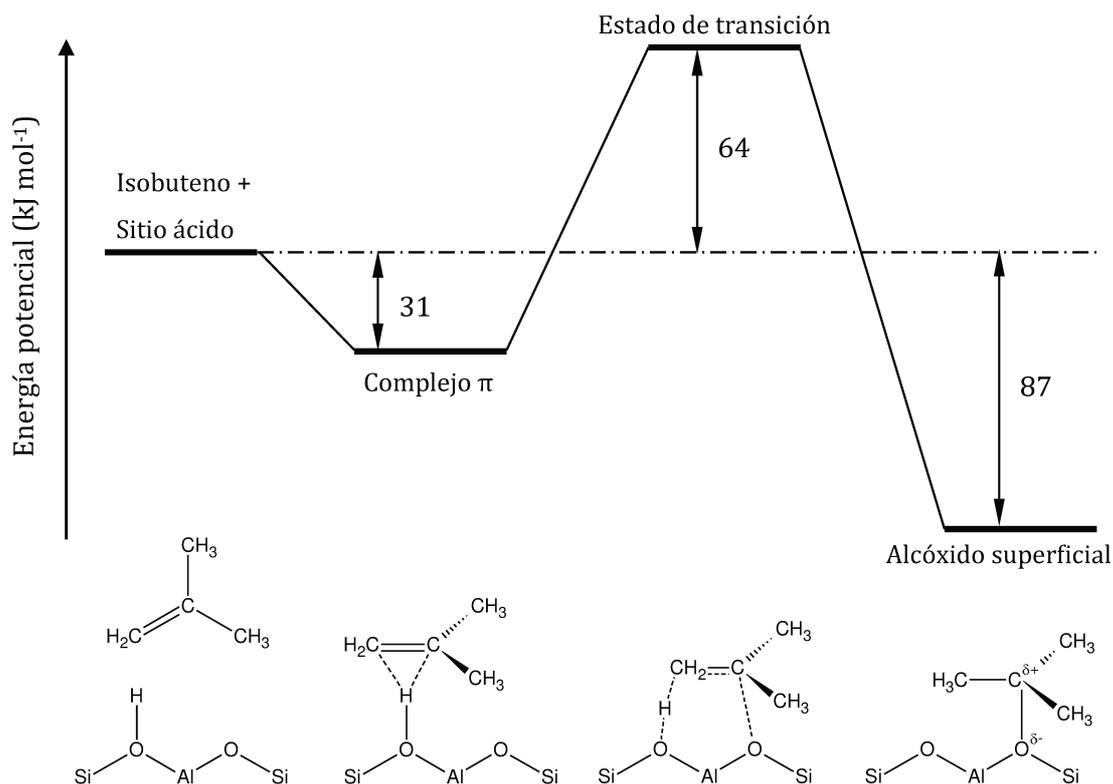
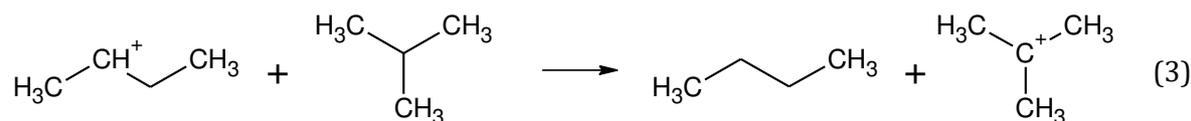
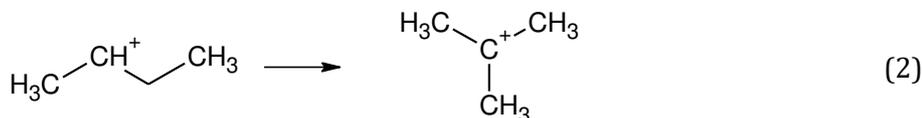


Figura 1.1. Perfil de energía potencial para la formación del alcóxido por adsorción de isobuteno en una zeolita y representación de las especies involucradas.

También puede plantearse como etapa de iniciación la protonación de la molécula de isobutano. Esta reacción daría lugar a la formación de un ion carbenio butilo terciario (terbutilo) e hidrógeno, o también podría obtenerse un ion carbenio propilo secundario y metano [111-113]. Sin embargo, esta reacción no se ve favorecida en las condiciones típicas para la alquilación. Por ejemplo, con zeolitas se requieren temperaturas por encima de 200 °C en fase gas para que esta reacción tenga lugar, por lo que la etapa de iniciación viene dada necesariamente por la adsorción de la olefina [114].

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

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



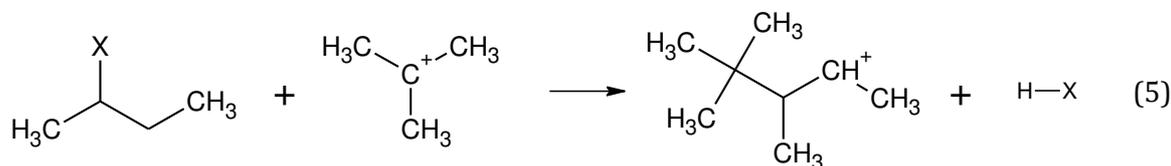
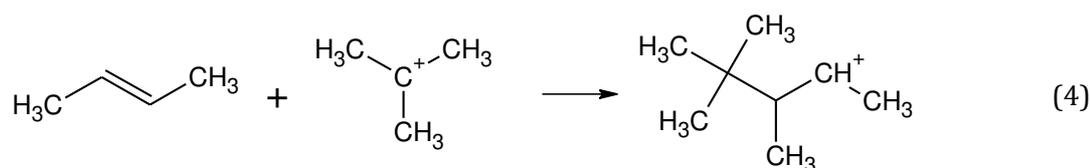
La reacción 2 involucra un estado de transición con un ion carbenio primario, para el que se tiene una energía de activación elevada (130 kJ mol^{-1}) [115], y en las condiciones de alquilación no se produce.

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

En el proceso de alquilación con sulfúrico se observa un comportamiento diferente en la etapa inicial, formándose muy poca cantidad de butano. Solo se consume algo de isobutano, mientras que el buteno reacciona inmediatamente [116]. Sucede que la olefina oligomeriza dando lugar a la formación de un conjunto de polímeros, a los que se denomina *acid soluble oil* (ASO) o *red oil*, ya que se encuentran en la fase ácida y poseen un color rojo oscuro. Se trata de una mezcla de hidrocarburos altamente ramificados con simple o dobles enlaces y anillos de 5 y 6 átomos de carbono, con pesos moleculares de 265 a 360 g mol^{-1} [117]. Estos compuestos pueden tomar un hidruro de una molécula de isobutano, formando el ion carbenio terciario [118,119]. Existen reportes que muestran que se obtiene una mejor calidad del producto alquilado cuando la reacción se inicia con sulfúrico conteniendo algo de ASO [120], reduciéndose de esta manera el período inicial con bajo rendimiento y mala calidad del producto [121].

1.3.2. Adición de alqueno e isomerización

Los iones carbenios terciarios formados en la etapa de iniciación pueden sufrir adición electrofílica con moléculas de alquenos según la Reacción 4. Se trata de una reacción exotérmica con importante contribución al calor de reacción total. También se ha planteado que sean los ésteres los que se adicionen al ion carbenio, regenerándose de esta manera el ácido (Reacción 5) [122], siendo el producto obtenido el mismo.



Dependiendo de qué isómero de buteno y qué tipo de ion carbenio se adicionen se obtienen diferentes cationes iso-octilos, como se muestra en la Figura 1.2. El conjunto de reacciones en las que participa el ion carbenio secundario son despreciables en el caso de catalizadores líquidos y de menor importancia para las zeolitas.

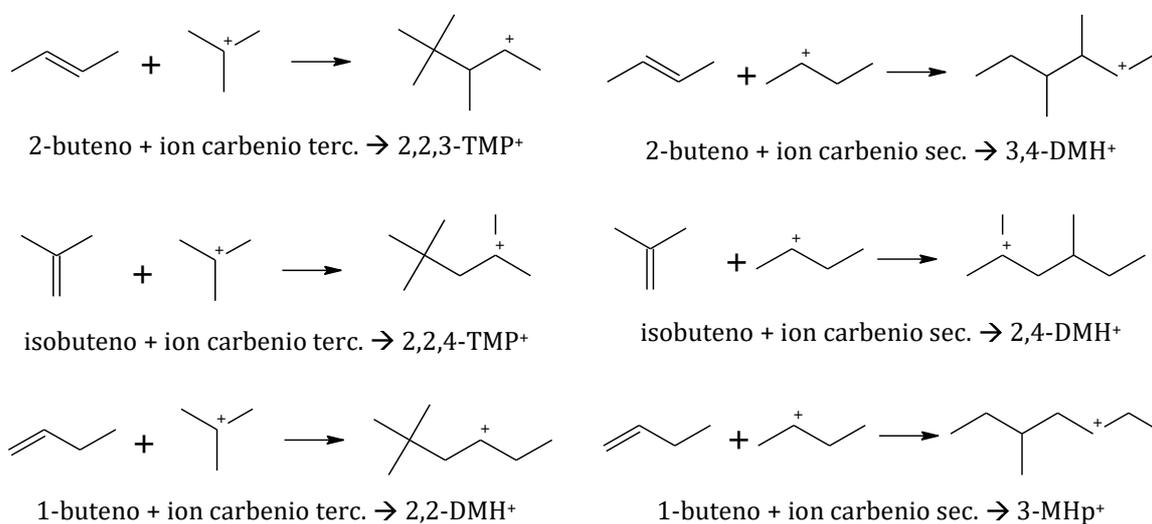


Figura 1.2. Productos primarios producidos por la adición de isómeros de buteno a iones butilos secundarios y terciarios.

Puede verse que cuando se alimenta 2-buteno, luego de la transferencia de hidruro se obtendría el 2,2,3-TMP como producto. Sin embargo, este isómero se encuentra en muy pequeñas cantidades, siendo los mayores componentes de la fracción de trimetilpentanos el 2,3,3-TMP, el 2,3,4-TMP y el 2,2,4-TMP, cambiando la selectividad según el catalizador empleado y las condiciones de reacción. Lo que ocurre es una rápida isomerización del catión TMP⁺ primario, mediante el corrimiento de hidruros y metilos, como se indica en la Figura 1.3.

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

En general, aun las zeolitas que poseen baja acidez son excelentes catalizadores de isomerización por corrimiento de doble enlace. Con zeolitas H-BEA se obtienen selectividades similares ya sea empleando 1-buteno o 2-buteno [123].

En el caso del ácido sulfúrico se obtienen productos de alquilación muy parecidos con 1- y 2-buteno [120,124]. El HF en cambio, produce mayores cantidades de DMH al emplear 1-buteno [125,126].

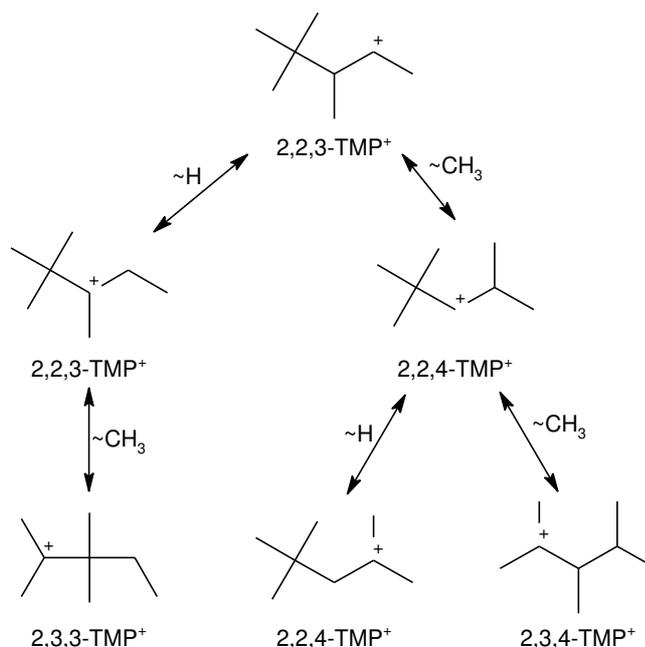
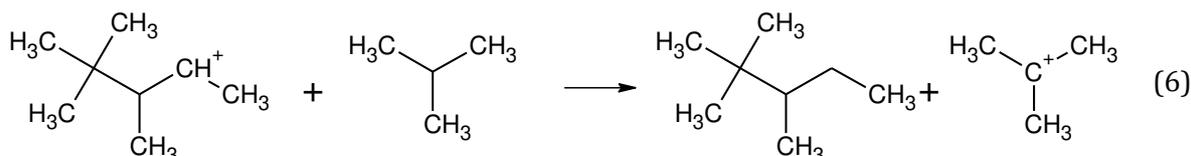


Figura 1.3. Corrimientos de hidruro y de metilo entre isómeros de trimetilpentano.

Los productos deseados en la reacción de alquilación son los TMP, pero en las condiciones de operación ocurre una considerable isomerización de los cationes TMP⁺ hacia cationes DMH⁺ y cationes metil-heptilo, a pesar de que este tipo de isomerización tiene una energía de activación mucho mayor que los corrimientos de hidruro y metilo.

1.3.3. Transferencia de hidruro

Esta es la etapa clave en la reacción de alquilación. Una molécula de isobutano transfiere un hidruro al ion alquilcarbenio, transformándolo en el correspondiente alcano y regenerándose el catión terbutilo para continuar la secuencia de reacción (Reacción 6).



La importancia de la transferencia de hidruro radica en que permite asegurar continuidad en el ciclo de reacción y lleva a la desorción de compuestos saturados. En general

las transformaciones de hidrocarburos catalizadas por ácidos tienen como etapa elemental la transferencia de hidruro entre alcanos y iones alquilcarbenios [127].

La transferencia de hidruro entre átomos de carbono terciarios es mucho más rápida que entre carbonos secundarios. Además, esta reacción es acelerada por la presencia de grupos vecinos, que ayudan a la estabilización del ion resultante [128].

Estudios en fase gas de esta reacción mostraron que la misma se produce con baja energía de activación [129-132]. También se encontró que la velocidad de reacción presenta un régimen de cinética rápida a baja temperatura, y otro de cinética lenta a elevada temperatura. Esto se explica por un mecanismo de dos etapas consecutivas que son primero la formación de un complejo libre entre el ion y el alcano, que luego reacciona para dar otro complejo, inmóvil, que tiene un puente de hidrógeno entre los dos fragmentos. A bajas temperaturas, la primera etapa es limitante (y es a su vez independiente de la temperatura). A altas temperaturas, la segunda etapa se vuelve limitante y depende de T^{-n} , donde n es mayor a 1 y alcanza valores más altos en carbenios terciarios que en secundarios. Entre ambos regímenes hay una transición, cuya temperatura depende de las especies involucradas.

Las velocidades de reacciones de transferencia de hidruro entre distintos iones carbenios y diferentes alcanos dependen de la entalpía de reacción y de factores estéricos, involucrando interacciones de tipo Van der Waals entre el ion que se aproxima y el hidrógeno y los grupos metilos del átomo de carbón adyacente, cercano al carbón terciario. En experiencias llevadas a cabo en fase líquida con catalizadores superácidos también se ha reportado la presencia de impedimento estérico en reacciones de transferencia de hidruro terciario a terciario [133]. Estas restricciones estéricas son probablemente las responsables de la baja selectividad al isómero 2,2,3-TMP, dado que el corrimiento de hidruros o metilos es mucho más factible que la transferencia de hidruro a un átomo de carbono centro de carga positiva de difícil acceso. En la Figura 1.3 puede verse que los iones carbenios precursores de los TMP más abundantes poseen el centro de carga próximo al final de la cadena carbonada, en un átomo de carbono terciario.

Mientras que en fase gas la transferencia de hidruro ocurre con baja energía de activación, en fase líquida existe una barrera de 13 a 17 kJ mol⁻¹ y no se detectan iones carbonio como intermediarios, cuando iones carbenio secundarios o terciarios están presentes [103]. Estas diferencias se explican por la solvatación que ocurre en fase líquida. Los iones carbenios son más eficientemente estabilizados por solvatación que los iones carbonio, porque los primeros poseen átomos de carbono trivalentes insaturados. Es por esto que la barrera de energía entre los dos estados se ve aumentada.

En el caso de las zeolitas, esta barrera de energía es aún mayor. Se han evaluado diferentes mecanismos mediante cálculos de química cuántica (DFT - *Density Functional*

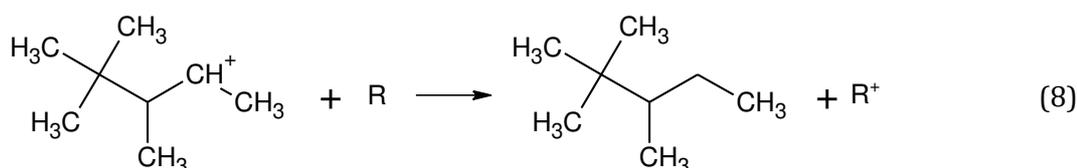
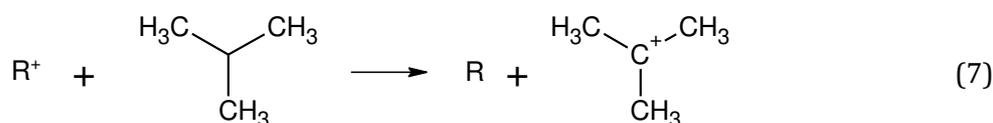
Theory), y se han establecido dos posibles mecanismos: un primer mecanismo involucra la transferencia de hidruro de un alcóxido a un alcano, que luego forma un alcóxido con otro sitio cercano mediante un intermediario tipo carbenio [134], por lo que requiere dos sitios ácidos. Otro mecanismo involucra en primer lugar la formación del ion carbenio a partir del alcóxido, y que este reaccione con el alcano para dar como especie intermediaria un carbonio no convencional, con ambos fragmentos de hidrocarburo (el que dona y el que recibe el hidruro) unidos por un enlace C-H-C, con dos electrones y tres centros [135,136]. La desproporción de este carbonio da lugar a un nuevo alcano y un carbenio, que luego se adsorbe como alcóxido. Varios autores [135-138] han hallado que el carbonio intermediario tiene una estabilidad similar a los mencionados carbenios, presentándose energías de activación entre ellos de alrededor de 100 kJ mol⁻¹. Los alcóxidos superficiales se encontrarían así en equilibrio con sus correspondientes carbenios [139], lo cual podría verse favorecido por la formación de un complejo libre entre el carbocatión y el alcano que recibirá el hidruro [136]. Revisiones de trabajos basados en DFT han mostrado que las energías calculadas por estos métodos son sensibles al tamaño del clúster, así como también a la relajación que se les permita a los átomos del *framework* [140]. Trabajos recientes han podido simular mayor cantidad de átomos, y estos indicarían que la celda ejerce un efecto estabilizante en los carbenios y carbonios intermediarios [136], al mismo tiempo que los estados de transición entre ellos parecen ser más inestables para hidrocarburos de mayor tamaño [137], lo que implicaría mayores energías de activación. Por otra parte, una mayor fuerza ácida daría mayor estabilidad a los carbocationes [138].

Estudios evaluando diferentes hidrocarburos como donantes y receptores en la transferencia de hidruro parecen indicar que ambos mecanismos están presentes en las zeolitas y que la preponderancia de uno sobre otro dependerá de la zeolita en cuestión, la temperatura y el alcano involucrado [141,142].

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

En el caso de los catalizadores líquidos, y en mayor medida con el sulfúrico, la transferencia de hidruro a los iones carbenios no se da exclusivamente desde el isobutano, sino que también desde los polímeros formados [119,121]. Los compuestos cíclicos e insaturados presentes en este conjunto de polímeros (ASO - *acid soluble oil*) tienen la

capacidad de transferir hidruros [144]. Estas especies pueden tomar un hidruro de un isobutano para formar el ion carbenio ter-butilo, o ceder un hidruro a un ion carbenio para producir el alcano, por ejemplo, TMP (Reacciones 7 y 8).



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

Con respecto a la influencia de la formación de coque en el mecanismo de la reacción, no hay disponible demasiada información. Se ha planteado que moléculas pesadas insaturadas participan en la transferencia de hidruro, similarmente a lo que ocurre con los polímeros en los ácidos líquidos, si bien no existe evidencia directa de ello [143]. En otro trabajo, se dedujo la transferencia de hidrógeno de anillos de hidrocarburos insaturados a partir de un período de iniciación en la actividad de zeolitas NaHY, observándose que la conversión completa del buteno solo se alcanzaba luego de una suficiente formación de dichos compuestos [145].

También se realizaron estudios de craqueo de alcanos y alquenos con zeolitas Y para analizar el efecto de la formación de coque sobre la conversión [146,147]. Los autores observaron que el coque presentaba actividad para la transferencia de hidruro, la cual puede compensar por un tiempo al efecto desactivante de las moléculas de coque.

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

1.3.4. Oligomerización y craqueo

La distribución de productos obtenida depende de las velocidades relativas de adición de alquenos (oligomerización) y transferencia de hidruro. La adición de alquenos es mucho más rápida que la transferencia de hidruro con todos los catalizadores ácidos. Por ejemplo,

con ácido sulfúrico la oligomerización de buteno es cuatro veces más rápida que la transferencia de hidruro [148]. En el caso de las zeolitas, existen reportes en los que se estima que es dos órdenes de magnitud más rápida [149], y en otros hasta tres órdenes de magnitud [150]. Si la relación parafina/olefina interna es muy baja, los alquenos oligomerizan antes de que puedan ser removidos vía transferencia de hidruro. Se forma un polímero que crece rápidamente, el cual finalmente bloquea los sitios ácidos, siendo este el principal problema en el uso de catalizadores sólidos. En el caso de los catalizadores líquidos se tiene la ventaja de que los polímeros ayudan a mantener la actividad para transferencia de hidruro. Sin embargo, cuando la concentración alcanza un cierto nivel crítico, la fuerza ácida resulta ser demasiado baja produciendo un alquilado de baja calidad. Es por eso que en un proceso continuo se reemplaza constantemente una corriente de ácido agotado por otra de ácido fresco para obtener el nivel óptimo de fuerza ácida. En la Figura 1.4 se muestran las posibles rutas de oligomerización [150].

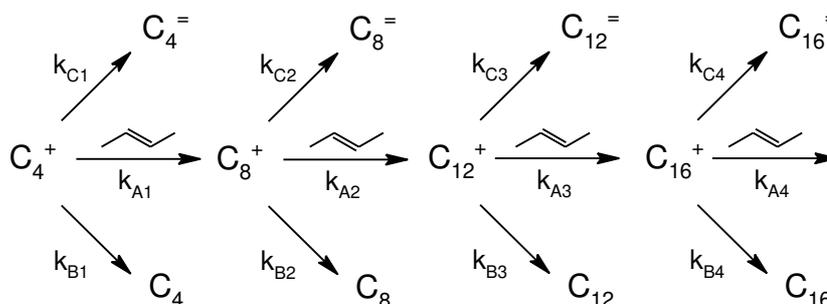


Figura 1.4. Caminos de reacción hacia productos de oligomerización.

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

La presencia de reacciones de oligomerización se manifiesta por la detección de hidrocarburos de hasta 16 átomos de carbono en el producto alquilado [151]. La velocidad de oligomerización es mayor para los isoalquenos que para los alquenos lineales, tanto cuando se emplean catalizadores líquidos [124] como sólidos [152,153].

De acuerdo al esquema de reacciones de la Figura 1.4 se forman compuestos con un número múltiplo de 4 de átomos de carbono. Sin embargo, en el producto alquilado están presentes hidrocarburos C5-C7, C9, C10 y de más número de carbonos. Esto se debe a reacciones de craqueo que se dan a partir de los cationes de cadena largas producidos por

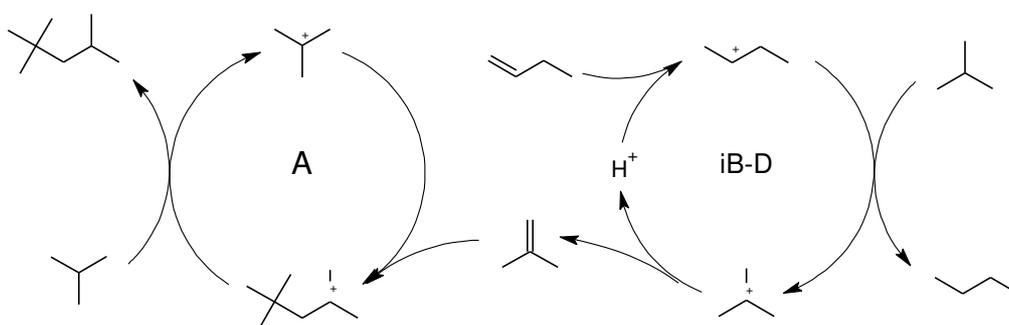
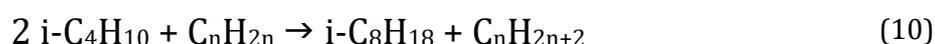


Figura 1.5. Mecanismo de autoalquilación, donde los ciclos representan la alquilación (A) y la desorción del isobuteno (iB-D).

La reacción global para un alqueno lineal C_nH_{2n} puede describirse con la Reacción 10.



Esta ruta de reacción tiene la desventaja de generar importantes cantidades de alcanos lineales, haciendo que el rendimiento hacia los productos deseados se vea disminuido [118]. Por ejemplo, en la alquilación con HF alimentando con propeno se llega a producir más de 15 %v de propano [125].

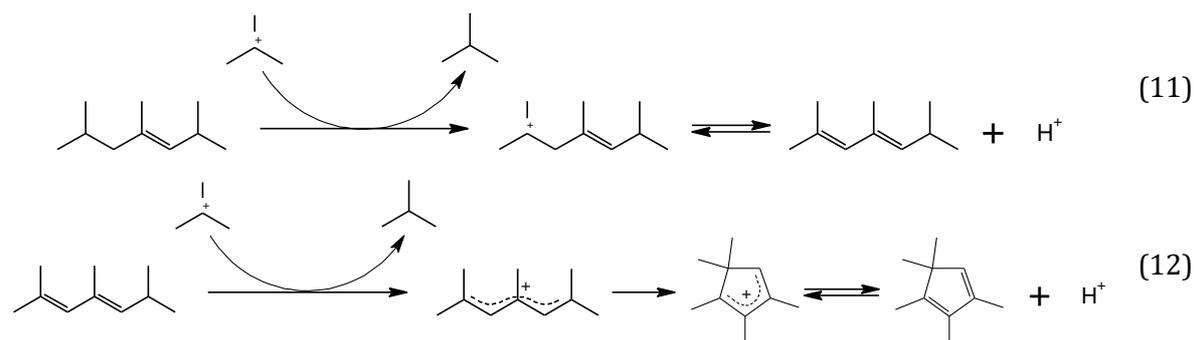
1.3.6. Reacciones de ciclización

En el caso de las zeolitas usadas en la reacción, los residuos de carbón que quedan son altamente ramificados, contienen dobles enlaces simples y conjugados, y también pueden tener anillos de 5 y 6 átomos [81,145,155]. La relación H/C es alrededor de 1,8 [159], que es similar a lo visto en los polímeros formados en alquilación con ácidos líquidos. En general para temperaturas menores a 200 °C, el coqueo en catalizadores ácidos involucra etapas de condensación y reordenamiento, y no se forman compuestos aromáticos [160].

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

Los iones carbenios cicloalquénulos, especialmente los ciclopentenilos, pueden encontrarse como cationes libres en las zeolitas [161,162] debido a que son muy estables [163,164]. Estos iones polimerizan y bloquean de manera irreversible los sitios ácidos de la

zeolita. En el caso de los catalizadores líquidos, estos oligómeros producen una dilución del ácido disminuyendo así su fuerza ácida.



1.3.7. Conclusiones acerca del mecanismo de reacción

Las principales reacciones que ocurren durante la alquilación pueden resumirse en la Figura 1.6.

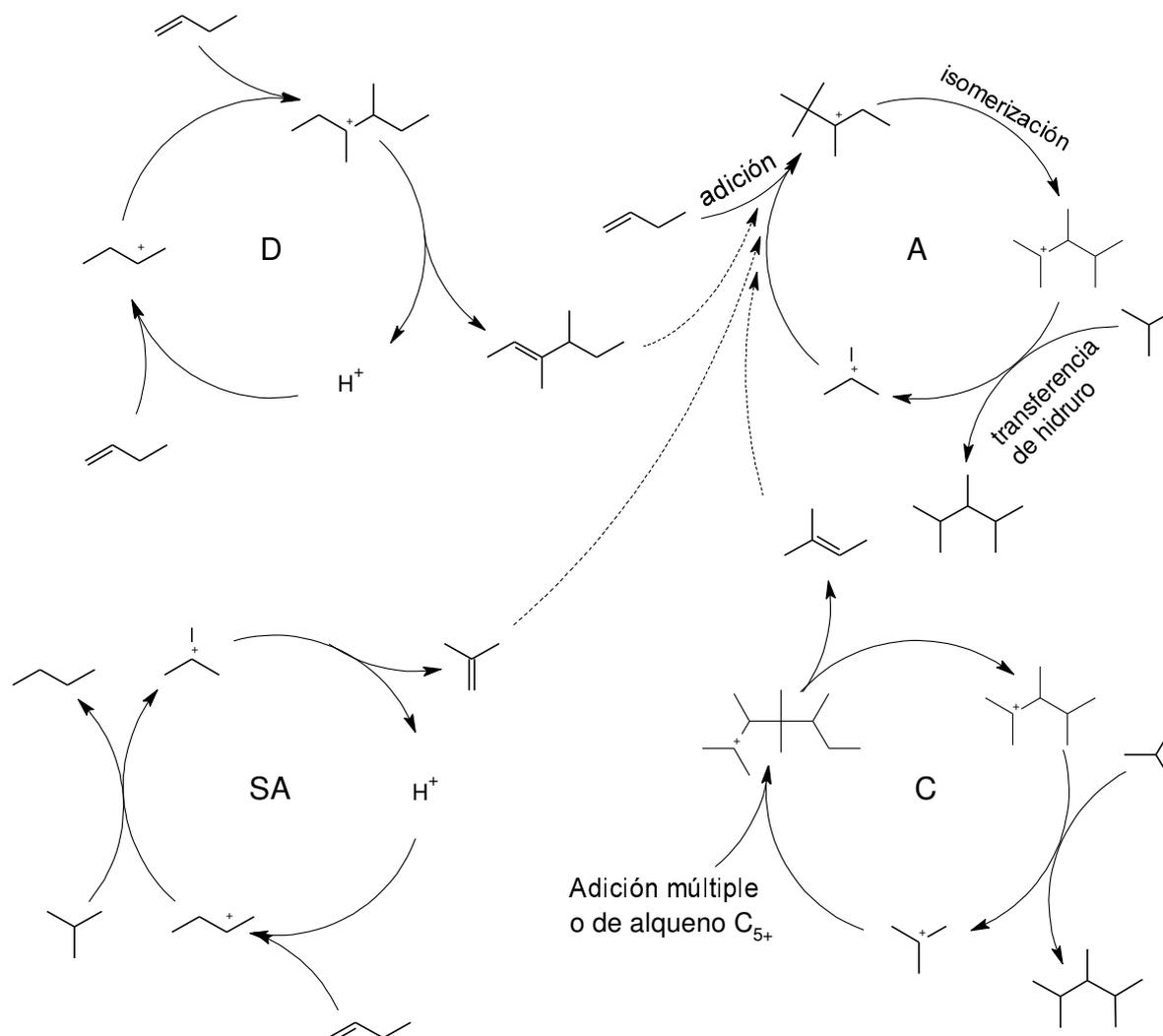


Figura 1.6. Resumen de las reacciones involucradas en el mecanismo: dimerización (D), alquilación (A), autoalquilación (SA) y craqueo (C).

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

La autoalquilación resulta ser más importante con HF, mientras que con sulfúrico lo es la transferencia de hidruro desde los polímeros. Por otro lado, la repetición del ciclo de alquilación sin transferencia de hidruro (alquilación múltiple) y del ciclo de dimerización sin transferencia de protón (oligomerización) lleva a la formación de compuestos pesados, los cuales pueden craquearse, sufrir transferencia de hidruro o protón y formar anillos.

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

1.4 Referencias

- [1] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985), 603-619.
- [2] A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997), 2373-2419.
- [3] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 77 (2005), 1-45.
- [4] P.B. Venuto, *Microporous Mater.* 2 (1994), 297-411.
- [5] V. Valchet, S. Mintova, *MRS Bull.* 41 (2016), 689-693.
- [6] J. Goetze, I. Yarulina, J. Gascon, F. Kapteijn, B.M. Weckhuysen, *ACS Catal.* 8 (2018), 2060-2070.
- [7] M.S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen, *Catal. Today* 168 (2011), 3-16.
- [8] C. Jo, W. Park, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.* 239 (2017), 19-27.
- [9] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011), 879-890.
- [10] A. Felickzac-Guzic, *Microporous Mesoporous Mater.* 259 (2018), 33-45.
- [11] Y. Wei, T.E. Parmentier, K.P. de Jong, J. Zecevic, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015), 7234-7261.
- [12] L.F. Wang, Z. Zhang, C.Y. Yin, Z.C. Zhan, F.S. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.* 131 (2010), 58-67.
- [13] X. Zhang, D. Liu, D. Xu, S. Asahina, K.A. Cychosz, K.V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, *Science* 336 (2012), 1684-1687.
- [14] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Sthäl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.* 13 (2001), 4416-4418.
- [15] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004), 53-58.
- [16] R. Caincedo-Realpe, J. Pérez-Ramírez, *Microporous Mesoporous Mater.* 128 (2010), 91-100.
- [17] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011), 879-890.
- [18] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, *Nature* 396 (1998), 353-356.

-
- [19] C.C. Pavel, R. Palkovits, F. Schüth, W. Schmidt, *J. Catal.* 254 (2008), 84-90.
- [20] S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, *Catal. Rev.* 45 (2003), 297-319.
- [21] F.L. Bleken, K. Barbera, F. Bonino, U. Olsbye, K.P. Lillerud, S. Bordiga, P. Beato, T.V.W. Janssens, S. Svelle, *J. Catal.* 307 (2013), 62-73.
- [22] M. Milina, S. Mitchell, P. Crivelli, D. Cooke, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* 5 (2014), 3922.
- [23] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartulli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992), 710-712.
- [24] G. M. Ziriani, N. Lashgari, A. Badiei, *J. Mol. Catal. A* 397 (2015), 166-191.
- [25] D. Y. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998), 548-552.
- [26] D. Y. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), 6024-6036.
- [27] K. W. Gallis, C. C. Landry, *Adv. Mater.*, 13 (2001), 23-26.
- [28] A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, O. Takai, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 3842-3847.
- [29] C.-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.*, 16 (2004), 2918-2925.
- [30] J. Li, L. Wang, T. Qi, Y. Zhou, C. Liu, J. Chu, Y. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 442-450.
- [31] S. Miao, B. H. Shanks, *Appl. Catal. A*, 359 (2009), 113-120.
- [32] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 2448-2459.
- [33] M. H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3285-3295
- [34] L. D. White, C. P. Tripp, *Journal of Colloid and Interface Science*, 232 (2000), 400-407.
- [35] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 12 (1999) 188-196
- [36] A. S. Cattaneo, C. Ferrara D. C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219 (2016), 219-229.
- [37] V.N. Ipatieff, A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 57 (1935), 1616-1621.
- [38] A.G. Cattaneo, A.L. Stanly, *Ind. Eng. Chem.* 31 (1941), 1370-1373.
- [39] L. Schmerling, Alkylation of saturated hydrocarbons, in: B.T. Brooks, C.E. Boord, S.S. Kurtz Jr., L. Schmerling (Eds.), *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons*, Rheingold Publishing Corp., New York, 1955, 363-408.
- [40] D.S.J. Jones, P.R. Pujadó, *Handbook of Petroleum Processing*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006, 355-371.
- [41] R.M. Kenedy, Catalytic alkylation of paraffins with olefins, in: P.H. Emmett (Ed.), *Catalysis, Alkylation, Isomerization, Polymerisation, Cracking and Hydroreforming*, Vol. VI, Rheingold Publishing Corp., New York, 1958, 1-41.
- [42] A. Feller, J. A. Lercher, *Adv. Catal.*, 48 (2004), 229-295.
- [43] J.O. Iverson, I. Schmerling, *Adv. Petr. Chem. Refin.*, 1 (1958), 336.
- [44] W.L. Lafferty Jr., R.W. Stokeld, *Adv. Chem. Ser.*, 103 (1971) 130.
-

- [45] J.H. Sheckler, B.R. Shah, UOP HF alkylation technology, in: R.E. Meyers (Ed.), *Handbook of Refining Processes*, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1997, 1-31.
- [46] J.C. Sheckler, H.U. Hammershaimb, UOP alkylation into the 21st century, in: *Proceedings of the 1995 UOP Refining Technology Conference*.
- [47] J.C. Sheckler, H.U. Hammershaimb, L.J. Ross, K.R. Comey III, HF mitigation via the Texaco-UOP HF additive technology, in: *Proceedings of the AM-94-14 NPRA Meeting*, San Antonio, TX, 1994.
- [48] US Patent 5073674 (1991).
- [49] L. Shoemaker, Revap: Phillips reduced volatility alkylation technology, in: *Proceedings of the 127c, AIChE Spring Meeting*, Houston, TX, 1997.
- [50] L. Shoemaker, K. Hovis, B. Randolph, M. Pfile, in: *Proceedings of the AM-97-44 NPRA Meeting*, San Antonio, TX, 1997.
- [51] US Patents 5264647, 5264649, 5264651, 5276243, 5276245, 5498818, 5569807, 5639932, 5648587, 5648588, 5654251.
- [52] S. Zhang, L. Wilkinson, L. Ogunde, R. Todd, C. Steves, S. Haydel (Norton Engineering), *Alkylation Technology Study FINAL REPORT for South Coast Air Quality Management District (SCAQMD), California, EE. UU., 09/09/2016*.
- [53] L.F. Albright, *Alkylation-Industrial*, *Enciclopedia de Catálisis* 1, 2003, 226-281.
- [54] CB&I Co., *CDAlky® Alkylation Technology, brochure*, 2014
- [55] Y. Chauvin, A. Hirschauer and H. Olivier, *J. Mol. Catal.*, 1994, 92, 155.
- [56] US Patents 9914674, 9399604; 9302951; 9096487,
- [57] US Patent 9914675 (2018)
- [58] US Patent 9567273 (2017)
- [59] H. Wang, X. Meng, G. Zhaoa, S. Zhang, *Green Chem.* 19 (2017), 1462.
- [60] CB&I Co., *Successful Operation of the First AlkyClean® Solid Acid Alkylation Unit*, *AIChE Lecture Dinner Meeting*, June 29, 2017.
- [61] L.F. Albright, M.A. Spalding, C.G. Kopser, R.G. Ecker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27 (1988), 386-391.
- [62] D.J. am Ende, L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994), 840-848.
- [63] L.F. Albright, J.M. Ryan, *Alkylation Processes to Produce High-Quality Alkylates*. In *Encyclopedia of Chemical Processing*; Lee, S., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2006; 57-65.
- [64] L.F. Albright, D.J. am Ende, *Alkylations Homogeneous*. In *Encyclopedia of Catalysis*; Howath, I. T., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 2003; Vol. 1, 191-210.
- [65] L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003), 4283-4289.
- [66] U.S. Patent 5,382,744, (1995).
- [67] M. Mukherjee, J. Nehlsen, *Hydrocarbon Process* 86 (2007), 110.
- [68] M. Mukherjee, *A Viable Solid-Acid Alkylation Technology*. Presented at the 12th Annual ERTC Meeting, Barcelona, Spain, Nov 19-21, 2007.

-
- [69] C.M. Roeseler, D.J. Shields, S.M. Black, C.D. Gosling, Improved Solid Catalyst Alkylation Technology for Clean Fuels: The Alkylene Process. NPRA Annual Meeting, San Antonio, TX, Mar 17-19, 2002.
- [70] US Patent Applications 2011/0060178 A1, 2012/0230882 A1.
- [71] US Patent 5986158.
- [72] S.K. Ritter, Chem. Eng. News 94 (2016), 20.
- [73] T.K. Sherwood, N.L. Pigford, C.R. Wilke, in *Mass Transfer*; McGraw-Hill, Inc., New York, 1975; 17-35, 379-382.
- [74] J. Weitkamp, Stud. Surf. Sci. Catal. 5 (1980) 65-75.
- [75] A. Corma, A. Martínez, C. Martínez, J. Catal. 146 (1994), 185-192.
- [76] F. Cardona, N.S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, P. Nascimento, Appl. Catal. A 128 (1995), 243-257.
- [77] T. Okuhara, M. Yamashita, K. Na, M. Misono, Chem. Letters, 1994, 1451.
- [78] N. Essayem, S. Kieger, G. Coudurier, J. Vadrine, St. Surf. Sc. And Catalysis 101 (1996), 591.
- [79] C. Guo, S. Yao, J. Cao, Z. Qian, Appl. Catal. A 107 (1994), 229-238.
- [80] A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J. López-Nieto, A. Martínez, C. Martínez, Appl. Catal. A 111 (1994), 175-189.
- [81] C. Flego, I. Kiricsi, W.O. Parker, M.G. Clerici, Appl. Catal. A 124 (1995), 107-119.
- [82] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, Stud. Surf. Sci. Catal. 88 (1994) 585-590.
- [83] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, Appl. Catal. A. 134 (1996), 169-182.
- [84] M. Stocker, H. Mostad, T. Rorvik, Catal. Lett. 28 (1994), 203.
- [85] M. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, ACS Symp. Ser. 626 (1996) 105-115.
- [86] T. Rorvik, H. Mostad, O.H. Ellestad, M. Stocker, Appl. Catal. A 137 (1996), 235-253.
- [87] K.R de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. deGroot, Chem. Eng. Sci. 51 (1996), 2053.
- [88] S. Unverricht, S. Ernst, J. Weitkamp, Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 1693-1700.
- [89] A. Corma, V. Gomez, A. Martinez, Appl. Catal. A. 119 (1994), 83-96.
- [90] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, Catal. Lett. 28 (1994), 187.
- [91] Y.E Chu, A.W. Chester, Zeolites 6 (1986), 195.
- [92] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, Stud. Surf. Sci. Catal. 75 (1993) 1735-1738.
- [93] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, D. Dubé, S. Kaliaguine, Appl. Catal. A. 377 (2010), 1-8.
- [94] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, R. Che, D. Dubé, S. Kaliaguine, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010), 7201-7209.
- [95] C. Flego, L. Galasso, I. Kiricsi, M.G. Clerici, St. Surf. Sc. Catalysis 88 (1994), 585.
- [96] C.A. Querini, E. Roa, Appl. Catal. A 163 (1997), 199-215.
- [97] C.A. Querini, E. Roa, C.L. Pieck, J.M. Parera, St. Surf. Sc. Catal. 111 (1997), 407.
- [98] L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1778-1783.
- [99] L. Schmerling, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 275-281.
- [100] L. Schmerling, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 1447-1455.
- [101] L.F. Albright, M.A. Spalding, J. Faunce, R.E. Eckert, Ind. Eng. Chem. Res., 27 (1988) 391-397.
-

- [102] J.H. Gary, G.E. Handwerk, in "Petroleum Refining - Technology and Economics" (L. F. Albright, R. N. Maddox, J. J. McKetta, Eds.), 1979, 142
- [103] M.V. Frash, V.N. Solkan, V.B. Kazansky, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997), 515.
- [104] V.B. Kazansky, H.C.L. Abbenhuis, R.A. van Santen, M.L.V. Vorstenbosch, *Catal. Lett.* 69 (2000),51.
- [105] V.B. Kazansky, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (2001), 199.
- [106] L.F. Albright, M.A. Spalding, J.A. Nowinski, R.M. Ybarra, R.E. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 381-386.
- [107] V.B. Kazansky, *Catal. Today* 51 (1999), 419.
- [108] R.J. Gorte, D. White, *Topics Catal.* 4 (1997), 57.
- [109] V.B. Kazansky, in "Handbook of Heterogeneous Catalysis" (G. Ertl, H. Knözinger, and J. Weitkamp, Eds.) 2 (1997), 740.
- [110] A.M. Rigby, G.J. Kramer, R.A. van Santen, *J. Catal.* 170 (1997), 1-10.
- [111] C.J.A. Mota, P.M. Esteves, A. Ramirez-Solis, R. Hernandez-Lamoneda, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997), 5193-5199.
- [112] H. Hogeveen, C.J. Gaasbeek, A.F. Bickel, *Rec. Trav. Chim.* 88 (1969), 703.
- [113] G.A. Olah, J.A. Olah, in "Carbonium Ions" (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.) Interscience, New York 2 (1970), 715.
- [114] M.A. Sanchez-Castillo, N. Agarwal, C. Miller, R.D. Cortright, R.J. Madon, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 205 (2002), 67-85.
- [115] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 982.
- [116] T.D. Stewart, W.H. Calkins, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948), 1006-1009.
- [117] L. Miron, R.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963), 150.
- [118] L.F. Albright, *Chemtech* (1998), 40.
- [119] L.F. Albright, K.W. Li, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9 (1970), 447-454.
- [120] K.W. Li, R.E. Eckert, L.F. Albright, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 9 (1970), 441-446.
- [121] J.E. Hofmann, A. Schriesheim, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962), 953-957.
- [122] S.I. Hommeltoft, O. Ekelund, J. Zavilla, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 3491-3497.
- [123] G.S. Nivarthy, Y. He, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.* 176 (1998), 192-203.
- [124] L.F. Albright, K.E. Kranz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992), 475-481.
- [125] T. Hutson, R.S. Logan, *Hydrocarbon Processing* Sept. 1975 (1975), 107.
- [126] B.R. Shah, in "Handbook of petroleum refining processes" (R. A. Meyers, ed.), McGraw-Hill, New York (1986) 1.
- [127] K.A. Cumming, B.W. Wojciechowski, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 38 (1996), 101.
- [128] B.W. Wojciechowski, A. Corma, in "Catalytic cracking - Catalysts, Chemistry and Kinetics" Marcel Dekker, New York 1986 (1986), 5.
- [129] P. Ausloos, S.G. Lias, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970), 5037-5045.
- [130] M. Meot-Ner, F.H. Field, *J. Chem. Phys.* 64 (1976), 277.
- [131] M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), 7947-7950.

-
- [132] J.A. Sunner, K. Hirao, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 4010.
- [133] G.A. Olah, Y.K. Mo, J.A. Olah, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973), 4939.
- [134] S. Borghèse, M. Haouas, J. Sommer, *J. Catal.* 305 (2013), 130-134.
- [135] M. Boronat, P. Viruela, A. Corma, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), 9863.
- [136] G. M. Mullen, M. J. Janik, *ACS Catal.* 1 (2011), 105.
- [137] T. Bučko, L. Benco, J. Hafner, J. G. Ángyán, *J. Catal.* 250 (2007), 171-183.
- [138] S. Li, J. Cao, Y. Dang, X. Feng, Y. Liu, X. Chen, C. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019), 9314-9321.
- [139] A. S. S. Sido, J. Barbiche, J. Sommer, *Chem. Commun.* 46 (2010), 2913.
- [140] Zygmunt S.A., Curtiss L.A. (2004) Quantum-Chemical Studies of Molecular Reactivity in Nanoporous Materials. In: Curtiss L., Gordon M. (eds) *Computational Materials Chemistry*. Springer, Dordrecht.
- [141] A. S. S. Sido, S. Walspurger, J. Barbiche, J. Sommer, *Chem. Eur. J.* 16 (2010), 3215.
- [142] M. Boronat, A. Corma, *Appl. Catal. A* 336 (2008), 2-10.
- [143] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Appl. Catal. A* 146 (1996), 33-64.
- [144] C.D. Nenitzescu, in "Carbonium ions" (G. A. Olah and P. R. Schleyer, Eds.), Interscience, New York, 1970 2 (1970), 463.
- [145] R. Schöllner, H. Hölzel, *Zeitschrift für Chemie* 15 (1975), 469.
- [146] M.F. Reyniers, H. Beirnaert, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 202 (2000), 49-63.
- [147] M.F. Reyniers, Y. Tang, G.B. Marin, *Appl. Catal. A* 202 (2000), 65-80.
- [148] L. Lee, P. Harriott, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 16 (1977), 282-287.
- [149] K.R. de Jong, C.M.A.M. Mesters, D.G.R. Peferoen, P.T.M. van Brugge, C. deGroot, *Chem. Eng. Sci.*, 51 (1996), 2053
- [150] M. F. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996), 3861-3873.
- [151] L.F. Albright, K.V. Wood, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997), 2110-2120.
- [152] F.W. Kirsch, J.D. Potts, D.S. Barmby, *J. Catal.* 27 (1972), 142-150.
- [153] R. Schöllner, H. Hölzel, *Journal f. prakt. Chemie* 317 (1975), 694.
- [154] M. Daage, F. Fajula, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 5-6 (1984), 153.
- [155] J. Pater, F. Cardona, C. Canaff, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999), 3822-3829.
- [156] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 224 (2004), 80-93.
- [157] D.C. Graves, K. Kranz, J. Millard, *Preprints, Div. Petr. Chem., Am. Chem. Soc.*, 39 (1994), 398.
- [158] J.E. Hofmann, *J. Org. Chem.* 29 (1964), 1497.
- [159] J. Weitkamp, S. Maixner, *Zeolites* 7 (1987), 6.
- [160] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* 212 (2001), 83-96.
- [161] J.B. Nicholas, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), 11804-11805.
- [162] S. Yang, J.N. Kondo, K. Domen, *Catal. Today* 73 (2002), 113.
- [163] N.C. Deno, in "Carbonium Ions", Interscience, New York 2 (1970), 783.
- [164] T.S. Sorensen, in "Carbonium Ions", Interscience, New York 2 (1970), 807.
-

Capítulo 2

Experimental

En este capítulo se expondrán los procedimientos de laboratorio según los cuales se sintetizaron los catalizadores usados en esta tesis. Asimismo, se enumerarán las técnicas de caracterización empleadas sobre los materiales, incluyendo las condiciones de trabajo y el modo de análisis de los datos obtenidos.

2.1 Preparación de catalizadores

2.1.1. Desilicación de zeolitas

Se prepararon sólidos por desilicación alcalina de dos zeolitas ZSM-5 comerciales (CBV-3020E, H-form, Si/Al = 15 y CBV-8014, NH₄-form, Si/Al = 40) y una zeolita beta comercial (CP814E, NH₄-form, Si/Al = 12,5); empleando soluciones acuosas de NaOH de diferentes concentraciones (0,05 a 1 M), a distintas temperaturas (298, 318 y 338 K, correspondientes a 25, 45 y 65 °C), durante 30 minutos o, excepcionalmente, 1 h.

El procedimiento consistió en pesar una determinada masa del material de partida, y de acuerdo con ello se cargó en un vaso de precipitados 30 ml de solución de NaOH por gramo de zeolita, de la concentración deseada. El mismo se precalentó a la temperatura de tratamiento seleccionada mediante un baño termostatzado con agitación magnética. Una vez estabilizada la temperatura, fue agregado el sólido previamente pesado a la solución y se mantuvo la agitación y el control de temperatura por el tiempo deseado. Una vez cumplido el tiempo, la desilicación fue detenida al cambiar el vaso de precipitados a un baño termostatzado a 273 K. Después de enfriar la mezcla, los sólidos se separaron por filtración en un dispositivo tipo Buchner con aplicación de vacío y se realizaron lavados consecutivos con agua destilada hasta que se alcanzó un valor de pH cercano a 8. Finalmente, los sólidos se secaron en estufa a 373 K durante al menos 16 h.

Para restaurar la acidez luego del tratamiento alcalino, todas las zeolitas fueron sometidas a intercambios iónicos dos veces con una solución acuosa de NH_4NO_3 0,5 M (20 ml de solución por gramo de zeolita) a 353 K durante 2,5 h, para obtener la forma amónica. En este caso, la solución junto con el sólido fue colocada en un balón, y este a su vez en un baño termostatzado, bajo agitación suave y reflujo. Cada intercambio iónico fue seguido por una calcinación en flujo de aire para obtener la forma protónica de la zeolita. El programa de calentamiento consistió en una rampa de $1,5 \text{ K min}^{-1}$ hasta 823 K, seguida de dos horas manteniendo la temperatura final. El catalizador fue dejado enfriar lentamente conservando el flujo de aire a través del sólido.

Las zeolitas de partida fueron también sometidas al mismo protocolo de calcinación para obtener muestras que puedan compararse con las sometidas a tratamiento alcalino. Estas últimas muestras fueron denominadas Z15, Z40 y B12. De acuerdo con el material de partida, las muestras tratadas por 30 minutos fueron denominadas Z15(M/T), Z40(M/T) y B12(M/T), siendo M la concentración de la solución alcalina de tratamiento y T la temperatura en grados centígrados del mismo. A las muestras tratadas por un tiempo mayor se les agregó el sufijo “-1h” en su denominación.

2.1.2. Incorporación de lantano en zeolitas

Se prepararon sólidos por incorporación de distintas cantidades de lantano en la misma zeolita beta comercial antes empleada, en su forma amónica (CP814E, Si/Al = 12,5). Para tal fin se realizaron intercambios iónicos empleando soluciones de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en distintas proporciones, de modo de corresponderse con 10%, 50%, 100% y 300% de la proporción estequiométrica para sustituir todos los sitios ocupados por iones NH_4^+ .

Para ello se tuvo en cuenta que la unidad periódica básica resultante para esta relación Si/Al resulta $(\text{NH}_4)_{4,74}\text{Al}_{4,74}\text{Si}_{59,26}\text{O}_{128} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, la cual pesa $4213,92 \text{ g mol}^{-1}$ (ver sección 3.3.1 para más detalles). De ahí que, tomando en cuenta que cada una posee 4,74 cationes NH_4^+ , se llega al número de $0,00112 \text{ mol g}^{-1}$ de sitios de intercambio. Luego, se tiene en cuenta que los cationes La^{3+} son trivalentes y, por lo tanto, sustituyen a los cationes amonio en proporción 3:1. Así, para una relación de 10 ml de solución por gramo de sólido, las concentraciones empleadas para aproximarse a las relaciones de 10%, 50%, 100% y 300% fueron 0,0033 M, 0,017 M, 0,033 M y 0,1 M, respectivamente.

El protocolo consistió típicamente en contactar en un balón 5 g del material de partida con 50 ml de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ en la concentración necesaria para la proporción deseada, los cuales se prepararon en un matraz aforado a partir de diluciones de una solución madre de concentración 0,5 M. El balón fue sometido a agitación suave, en un baño termostatzado a

353 K y a reflujo, durante 2,5 h. Al finalizar, se filtró y lavó con agua destilada en un dispositivo tipo Buchner con aplicación de vacío, seguido por secado en estufa a 373 K.

Finalmente, se obtuvo la forma protónica de la zeolita a través de una calcinación en flujo de aire. El programa de calentamiento consistió en una rampa de $1,5 \text{ K min}^{-1}$ hasta 823 K, seguida de dos horas manteniendo la temperatura final. El catalizador fue dejado enfriar lentamente conservando el flujo de aire a través del sólido.

Para asegurar un completo intercambio de los iones amonio por iones lantano, una muestra fue sometida dos veces al intercambio en una proporción de 300%, cada uno seguido de calcinación.

Las muestras fueron denominadas LaBEA(#), donde # representa la proporción de equivalentes de lantano respecto a los equivalentes de sitios de intercambio en porcentaje. La muestra que fue obtenida por doble intercambio fue denominada LaBEA(2x300).

2.1.3. Síntesis de sílices mesoporosas ordenadas

Las sílices mesoporosas ordenadas fueron desarrolladas a comienzos de la década de 1990 y han atraído desde entonces creciente atención en la comunidad científica. Se caracterizan por ser sólidos con poros ordenados y regulares de entre 1,5 y 20 nm, contando con elevada superficie específica (entre 500 y $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) y paredes de estructura amorfa [1]. La síntesis se produce por la condensación de alcoxisilanos en medio acuoso ácido o básico en presencia de un *template*, que tras su remoción dará lugar a la porosidad de la sílice. Para los materiales estudiados, el template es un surfactante orgánico que se agrupa en forma de micelas cilíndricas bajo las condiciones de síntesis y puede ser removido posteriormente mediante calcinación o extracción con solventes, entre otros métodos.

2.1.3.1. Síntesis de sílice tipo SBA-15

La sílice mesoporosa tipo SBA-15 fue reportada por primera vez en 1999 por investigadores de la Universidad de Santa Bárbara, California [2]. La síntesis se lleva a cabo utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice en medio ácido en presencia de Pluronic® 123 (P123) como template. Dicho template es un surfactante no iónico compuesto por tres bloques: dos cadenas hidrofílicas de poli(óxido de etileno) de 20 unidades cada una y una cadena hidrofóbica de poli(óxido de propileno) de 70 unidades en medio de las dos anteriores.

La síntesis fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento reportado [2] con leves modificaciones. Primeramente, se disuelven 4,38 g de P123 en 136 ml de solución de ácido clorhídrico 1,9 N y se dejan bajo agitación hasta el día siguiente. Luego, se calienta la solución

hasta 40 °C y, manteniendo la agitación, se agregan 10 ml de TEOS, dando inicio a la etapa de *maduración (ripening)* del material que dura entre 4 y 24 horas. A continuación, el gel formado es transferido a un autoclave con revestimiento de teflón y sometido a un tratamiento hidrotérmico sin agitación en una estufa por 24 horas a temperaturas entre 80 y 130 °C, denominado *envejecimiento (ageing)*. Después el autoclave es enfriado y la suspensión formada es filtrada en vacío y lavada con agua destilada.

2.1.3.2. Síntesis de sílice tipo SBA-15 con grupos ácidos

Los materiales fueron sintetizados según el método descrito por Margolese y cols. [3] con leves modificaciones, el cual permite la incorporación de grupos funcionales en la etapa de maduración. Para ello se reemplaza un determinado porcentaje de los moles de TEOS de la preparación por un alcoxisilano funcionalizado, de manera de mantener constante los moles de silicio incorporados en proporción al template. En particular fueron empleados como precursores funcionales (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (el cual se abreviará SHSi) y (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (SHMeSi), además de peróxido de hidrógeno como oxidante para convertir los mismos a su forma sulfónica. Asimismo, se empleó metoxitrimetilsilano (Me₃Si) como precursor para dar lugar a una superficie más hidrofóbica en algunos casos.

El procedimiento consistió en la disolución de 4,5 g de P123 en 140 ml de HCl 1,9 N durante una noche bajo agitación, el calentamiento a 40 °C y el agregado de TEOS, dejando bajo agitación por 1 hora (etapa de *prehidrólisis*). Luego se agregó el precursor funcional y el peróxido de hidrógeno para dar inicio a la etapa de *maduración* en las mismas condiciones indicadas en 2.1.3.1, al igual que el *envejecimiento* y el lavado. Las proporciones de funcionalizante utilizadas se establecieron en 5, 10 y 15% de los moles de alcoxisilanos totales.

2.1.3.3. Eliminación del template

Los materiales sintetizados de acuerdo a lo descrito en 2.1.3.1 y 2.1.3.2 poseen aún el template ocluyendo su estructura porosa, por lo que es necesario removerlo. Los dos métodos más difundidos a tal fin son la calcinación en aire y la extracción con solventes. Para el caso de los materiales funcionalizados durante la etapa de maduración, la calcinación resultaría en la descomposición de los grupos propil-sulfónicos, por lo que el método adoptado en esos casos es la extracción con solvente.

La misma fue realizada con etanol comercial (96% v/v), en algunos casos incorporando además una porción de ácido clorhídrico para facilitar el proceso. Se utilizaron

un método tradicional de agitación en balón, a reflujo, y un método alternativo en un dispositivo Soxhlet.

2.1.3.4. Incorporación de grupos funcionales posterior a la síntesis

Una vez eliminado el template de la estructura, es posible además el *anclado (grafting)* de grupos funcionales a la estructura porosa, mediante la condensación de alcoxisilanos con los grupos silanoles libres de la superficie. Esta técnica fue utilizada por una parte para incorporar grupos mercaptano (SHSi y SHMeSi) sobre SBA-15 sintetizada sin los mismos (de acuerdo a lo detallado en 2.1.3.1), y por otra parte para incorporar grupos hidrofóbicos (Me3Si) sobre SBA-15 sintetizada con grupos sulfónicos (procedimiento descrito en 2.1.3.2).

A tal fin, el sólido seco fue suspendido en tolueno, fue agregado el alcoxisilano y la suspensión fue puesta bajo agitación y reflujo utilizando un aparato de Dean Stark, en cuya trampa se retiene el alcohol generado por la condensación. Luego de 3 h, los sólidos fueron filtrados, lavados y secados en estufa. En los casos que se incorporaron grupos mercaptanos, los mismos fueron oxidados a ácidos sulfónicos de manera análoga a los obtenidos por co-condensación: suspendiendo el sólido bajo agitación por 24 h en una solución de ácido clorhídrico 1,9 N a la que se agregó peróxido de hidrógeno.

2.2 Caracterización de catalizadores

2.2.1. Sortimetría de nitrógeno

Las propiedades texturales de las muestras fueron estudiadas por fisisorción de nitrógeno a 77 K, en un rango de presiones relativas (P/P°) de 5×10^{-3} a 0,975, registrando tanto la isoterma de adsorción como la de desorción. Dichas mediciones fueron realizadas en un equipo Micrometrics ASAP 2020. Previo a la medición, las muestras fueron desgasadas en vacío durante al menos 8 h. La temperatura del desgasado fue 423 K en el caso de las sílices mesoporosas ordenadas y 523 K en el caso de las zeolitas.

El volumen total de poros fue estimado a partir del valor de adsorción a $P/P^\circ = 0,975$, según la regla de Gurvich. El área específica fue estimada mediante el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (BET), seleccionando los puntos de acuerdo al criterio de Rouquerol [4]. El volumen correspondiente a microporos y el área externa fueron estimadas con el modelo t-plot [5], estimando el espesor estadístico de la capa adsorbida de nitrógeno con la ecuación de Harkins y Jura [6]. La distribución de tamaños de poro fue estimada con el método propuesto por Broekhoff y De Boer (BdB) [7], empleando el código desarrollado por Lukens

[8], que incluía la aproximación de Hill para el cálculo del espesor estadístico de la capa adsorbida [9].

2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

Se obtuvo información cristalográfica de las muestras zeolíticas mediante la difracción de rayos X. Dicha técnica permite identificar las fases cristalinas presentes, estimar sus parámetros de celda característicos y calcular el grado de cristalinidad de la muestra. Las mediciones fueron realizadas en un equipo Shimadzu XD-D1, en un rango de ángulos 2θ de 5° a 60° con una velocidad de barrido de 2° min^{-1} . El equipo cuenta con un ánodo de cobre como fuente rayos X con un monocromador para la banda $\text{CuK}\alpha$.

2.2.3. Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Información estructural sobre las sílices mesoporosas ordenadas fue obtenida mediante la dispersión de rayos X a bajo ángulo, que permite identificar, de manera similar a la XRD, la fase de ordenamiento presente y sus parámetros característicos. Se utilizó un equipo XENOCES XEUS 1.0 en configuración de transmisión con una distancia muestra-detector fija en 1350 mm, obteniéndose los patrones de difracción para valores del vector de dispersión (q) entre 8×10^{-3} y $0,25 \text{ \AA}^{-1}$. Se empleó un portamuestras de aluminio y una fuente de rayos X de cobre.

2.2.4. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se obtuvieron valores relativos de composición elemental mediante fluorescencia de rayos X utilizando un equipo Shimadzu EDX-720 en modo de dispersión de energía. Las muestras fueron medidas en estado sólido y la curva de calibrado fue establecida utilizando muestras de composición conocida.

2.2.5. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica muy versátil basada en la interacción de la radiación infrarroja con los enlaces químicos. En el campo de la catálisis heterogénea resulta de interés el rango de números de onda entre 400 y 4000 cm^{-1} .

A través de un análisis de la matriz del catalizador pueden identificarse los tipos de grupos oxhidrilo y los enlaces característicos de los grupos propil sulfónicos (Si-C, C-S, S=O, S-OH). Por otra parte, al adsorberse piridina puede discernirse la interacción de dicha base

con sitios ácidos tipo Brønsted o tipo Lewis mediante el seguimiento de bandas de adsorción características y obtener resultados cuantitativos. Asimismo, pueden adsorberse otras moléculas de interés y seguir su interacción con los sitios. En la Tabla 2.1 se resumen algunas de las bandas de absorción de relevancia para este trabajo [10–12].

Tabla 2.1. Bandas de absorción de grupos funcionales de interés en el espectro infrarrojo

Grupo funcional	Número de ondas (cm ⁻¹)
-O-H	3000-4000
en Si-OH terminal	3740
en Si-OH de un defecto	3725
en Al-OH extrarred	3660; 3780
en Al-OH-Si de alta frecuencia	3600-3640
en Al-OH-Si de baja frecuencia	3550-3570
-O-D	2000-3000
en Si-OH terminal	2760
en Si-OH de un defecto	2735
en Al-OH extrarred	2700; 2783
en Al-OH-Si	2645-2670
-C-O-	1050-1300
-C-H	650-1000; 1340-1470; 2800-3100
-C-S-	570-710
-S-S-	550-700
-C≡N	2250-2350
libre	2263
adsorbido sobre sitio Brønsted	2297
adsorbido sobre sitio Lewis	2310; 2325
Piridina sobre sitio Brønsted, N:--H-O	1540-1550; 1630-1640
Piridina sobre sitio Lewis	1440-1460; 1600-1630
Piridina fisisorbida	1430-1450; 1580-1600
-SO ₃ -	1045; 1125
-SH	2600
-Si-O-	450-1000
puentes siloxano	795; 825
anillos siloxano	485; 605
silanol libre	980

2.2.5.1. FTIR con adsorción de piridina

Para los experimentos de adsorción de piridina se trató una pastilla autoportante del material a estudiar bajo vacío, calentando a 10 K min^{-1} desde temperatura ambiente hasta 723 K (zeolitas) o 623 K (sílices mesoporosas) y manteniendo esta temperatura durante 1 h (zeolitas) o 2 h (sílices mesoporosas) (etapa de activación). A continuación, la muestra se enfrió a 423 K y se inyectó piridina en la celda. Luego de 1 h, se retomó el vacío y se evacuó la piridina excedente durante 1 h más, para finalmente enfriar la celda y coleccionar el espectro a temperatura ambiente. Los experimentos fueron realizados en un equipo Shimadzu IR-Prestige 21 equipado con una fuente cerámica de alta energía y un detector de alta sensibilidad piroeléctrico de LiTaO_3 .

2.2.5.2. FTIR con adsorción dinámica de buteno

Se llevaron a cabo también experiencias dinámicas con pulsos de *cis*-2-buteno. Se trató una pastilla autoportante con el mismo programa de temperatura para la etapa de activación que ya se ha descrito, pero bajo flujo de N_2 (50 ml min^{-1}). Luego, la muestra se enfrió a 423 K y se expuso a un flujo de N_2 que previamente se burbujeó en agua deuterada (D_2O), haciendo el intercambio de protones con deuterio (H/D) en el catalizador (etapa de intercambio), el cual conduce a un desplazamiento en las bandas IR características. Después de este tratamiento, la temperatura se aumentó a 623 K y se mantuvo 1 h para eliminar el D_2O adsorbido (etapa de reactivación). Finalmente, los pulsos de *cis*-2-buteno se enviaron a la celda, donde la adsorción de esta molécula en los sitios ácidos generaría una señal característica de IR C-D, que es diferente a las señales C-H de la molécula de hidrocarburo.

Estos experimentos fueron realizados en una celda acoplada a un espectrómetro Thermo Nicolet 5700 FT-IR, con detector enfriado por nitrógeno líquido. Los espectros fueron obtenidos promediando 60 barridos, entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante análisis termogravimétrico se estudió la descomposición térmica de las sílices mesoporosas ordenadas, permitiendo obtener información cuantitativa acerca de los grupos funcionales presentes y su estado de oxidación, así como también del surfactante remanente luego del proceso de remoción.

Se empleó un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA851e, en el cual se cargaron aproximadamente 10 mg de muestra en un crisol de alúmina y se procedió a calentar con una rampa de 12 K min^{-1} desde 298 hasta 1023 K, manteniendo luego la temperatura final por 10 min. El calentamiento se llevó a cabo con un flujo de nitrógeno de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Se registró la

pérdida de masa en función del tiempo (termograma, TGA), a partir de la cual se obtuvo su curva derivada (termogravimetría diferencial, DTG).

2.2.7. Titulación potenciométrica

Debido a que la baja estabilidad térmica de los grupos propilsulfónicos en los catalizadores mesoporosos vuelve inviable los análisis de desorción a temperatura programada de bases (TPD), la cantidad de sitios ácidos se determinó por valoración potenciométrica. El potencial se midió con un electrodo de LiCl saturado en etanol conectado a un medidor de pH Metrohm 913. Típicamente, se suspendieron 30 mg de sólido con 30 ml de acetonitrilo en un matraz Erlenmeyer de 50 ml con agitación vigorosa hasta estabilización del potencial eléctrico. Luego, se bombeó una solución de butilamina 0,01 M en acetonitrilo a una velocidad de 0,10 ml min⁻¹ en el matraz mientras se registraba el potencial hasta que los valores alcanzaron una meseta clara. El punto de equivalencia fue determinado empleando un método modificado de linealización de Gran [13].

2.2.8. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Se determinó el contenido de carbono en muestras mediante oxidación a temperatura programada según una técnica desarrollada en el grupo de investigación [14]. La misma fue utilizada por un lado para determinar la cantidad de coque depositado en zeolitas luego de su empleo en reacción, y por otro para determinar el contenido remanente de surfactante en sílices tipo SBA-15 no funcionalizadas, luego de someterlas a distintos procedimientos para eliminar el mismo.

La técnica consiste en convertir el CO y el CO₂ producidos por la oxidación de los depósitos carbonosos en CH₄, que luego es detectado de manera continua en un detector de ionización de llama (FID). En un experimento típico, aproximadamente 10 mg del sólido a estudiar son cargados en una celda de cuarzo, que es luego calentada a 12 K min⁻¹ desde 298 a 1023 K en presencia de un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de O₂ diluido al 5% en N₂. La corriente de salida es mezclada con otra de H₂ puro de 35 cm³ min⁻¹ y alimentada a un reactor de metanación cargado con un catalizador Ni-Kieselguhr que opera a una temperatura constante de 663 K, para luego pasar por el detector FID.

La calibración del dispositivo fue realizada mediante el envío de pulsos de volumen conocido de una mezcla certificada de CO₂ aproximadamente al 1,5% en N₂. Para ello se utilizó una válvula de 6 vías con un loop. El factor de calibración fue obtenido entonces como:

$$f \left[\frac{g_c}{V \times s} \right] = \frac{C \times P \times V \times PA}{100 \times R \times T \times \bar{A}} = 1,3054 \times 10^{-6} \frac{C}{\bar{A}}$$

Donde C es la concentración de la mezcla de CO_2 en porcentaje, P es la presión en el *loop* (aproximadamente 1 atm), V es el volumen del *loop* (266 μL), P_A es el peso atómico del carbono (12 g mol^{-1}), R es la constante de los gases, T es la temperatura (aproximadamente 298 K) y \bar{A} es el área promedio de la señal de un pulso, en $V \times s$.

El registro de las temperaturas de la celda y el horno de calentamiento, y de la señal FID, así como también el control del calentamiento del horno fue realizado mediante hardware de National Instruments® y software LabView® asociado.

2.2.9. Desorción a temperatura programada de bases (TPD)

Mediante la saturación de los sitios ácidos con bases, seguido de su desorción a temperatura programada es posible caracterizar la acidez total del material bajo estudio, obtener un perfil de fuerza ácida de los sitios (asociado a la temperatura a la que la desorción es producida) y determinar la accesibilidad de los sitios (mediante el empleo de bases de distinto tamaño molecular). Particularmente se emplearon piridina (abreviada en este trabajo *Py*) para la determinación total de sitios ácidos, y colidina (2,4,6-trimetilpiridina, aquí abreviada *Col*) para la determinación de sitios ácidos ubicados en la superficie externa y en mesoporos.

10 mg del material a estudiar fueron cargados en una celda de cuarzo y pretratados durante 1 h a 623 K en flujo de N_2 (30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) para eliminar cualquier sustancia adsorbida. Luego fue enfriado a temperatura ambiente y se inundó el lecho con piridina o colidina líquidas. Posteriormente se realizó una purga en flujo de N_2 a 423 K por 1 h para eliminar base fisisorbida y a continuación se realizó el análisis calentando a 12 K min^{-1} hasta 1023 K y manteniendo por el tiempo necesario para la desorción total de la base.

La detección se realizó de la misma manera que los análisis de TPO (ver 2.2.10), utilizando un reactor de metanación y un detector FID. La calibración se realizó de manera análoga, aplicando luego de la cuantificación expresada en gramos de carbono, un factor adecuado para su expresión en moles de base (60 $\text{g}_C \text{mol}^{-1}$ para la piridina, 96 $\text{g}_C \text{mol}^{-1}$ para la colidina), que resultan finalmente equivalentes a los moles de sitios ácidos.

2.2.10. Pulsos de 1-buteno

La adsorción-desorción dinámica de la olefina en la superficie de los diferentes catalizadores también se estudió mediante la realización de experimentos en los que se enviaron pulsos consecutivos de 1-buteno diluido en N_2 a 10 mg de muestra, previamente colocados dentro de una celda de cuarzo. Las muestras se pretrataron en flujo de N_2 , las zeolitas a 623 K y las SBA-15 a 473 K, y luego la temperatura se estabilizó a 383 K (similar a la

reacción de alquilación en fase gas). Una vez que esta temperatura se estabilizó, se enviaron pulsos del de 1-buteno en N_2 (3% o 20% según la capacidad adsorptiva del material) a la muestra cada 20 s, utilizando N_2 como gas de arrastre. Típicamente, se enviaron entre 20 y 40 pulsos. Este diseño experimental proporciona información sobre la fuerza de la interacción y si es reversible o no. Las señales obtenidas se comparan con el experimento en blanco, realizado con una celda vacía.

2.2.11. Evaluación de la actividad catalítica

2.2.11.1. Alquilación de isobutano con butenos en fase gas

La evaluación de la actividad catalítica de los materiales para la reacción de alquilación de isobutano con butenos en fase gas fue realizada en el dispositivo esquematizado en la Figura 2.1. El reactor empleado fue uno tubular continuo de lecho fijo, de dimensiones interiores 5 mm \varnothing \times 70 mm, situado en un horno tubular con control de temperatura. El mismo fue cargado con 200 mg de catalizador, de granulometría retenida entre los tamices 40 y 80 mesh (U.S. standard sieve), correspondientes a aberturas de 0,420 y 0,177 mm respectivamente.

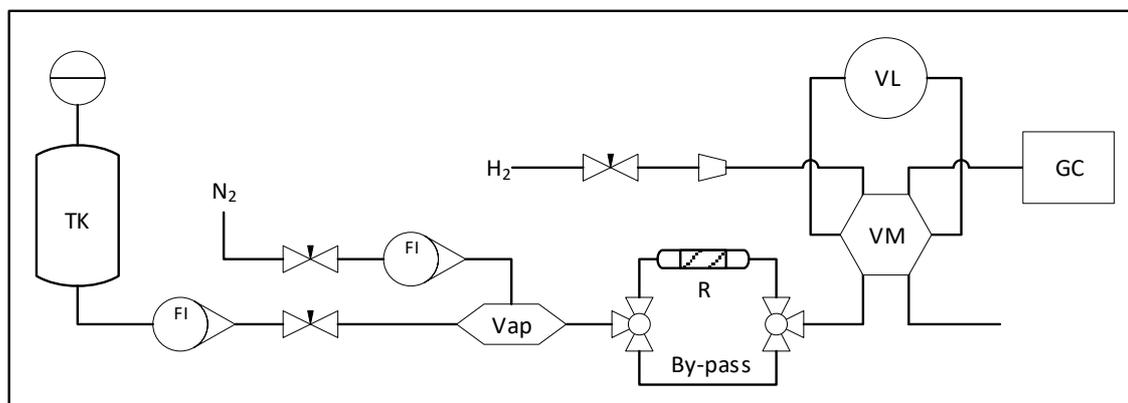


Figura 2.1. Esquema del dispositivo para evaluar la reacción en fase gas.

Previo a la experiencia, el catalizador fue tratado *in situ* en flujo de N_2 a 723 K por 1 h para eliminar cualquier sustancia adsorbida sobre el mismo.

La mezcla de la alimentación, consistente en isobutano (99,5%, Indura) y 1-buteno (99,5%, Indura) en una proporción 16:1 fue cargada en un tanque (TK) que luego fue presurizado a 7 atm con N_2 . Desde el mismo la mezcla de reacción fue alimentada a un vaporizador (Vap), cuya temperatura se mantuvo en 393 K durante todas las experiencias y donde se reunió con una corriente de N_2 que actuó como *carrier gas*. Ambas líneas cuentan con caudalímetros y válvulas reguladoras y el reactor cuenta con un *by-pass* que permite estabilizar los caudales antes de iniciar el test catalítico.

La corriente que abandona el reactor fue conducida a una válvula de muestreo de 6 vías (VM) que en conjunto con una válvula *multiloop* de 22 vías (VL) permite coleccionar hasta 10 muestras de reacción para su posterior análisis cromatográfico (GC). De esta manera es posible obtener muestras en cortos intervalos, independientemente del tiempo requerido por el cromatógrafo para el análisis de cada una de ellas. Las líneas y las válvulas fueron calefaccionadas a 398 K para evitar condensación de productos.

El análisis cromatográfico fue realizado con una columna capilar ZB-1 (Phenomenex®) de 100 m de largo y 0,25 mm de diámetro, con una película de 0,50 μm de espesor de dimetilpolisiloxano. Se utilizó H_2 como gas carrier a una presión constante de 2 atm (medidas previo a la válvula de muestreo) y detector de ionización de llama (FID). Se empleó un programa estándar de análisis consistente en 8 min isotérmicos a 303 K, 15 min de rampa a 8 K min^{-1} hasta 423 K y luego nuevamente isotérmico hasta fin de la elución. La identificación de los compuestos fue realizada mediante inyección de muestras de referencia y ayudados por los índices de Kovats para la asignación de picos desconocidos [15]. Se consideró el área de cada pico como proporcional a la fracción másica de cada compuesto en la muestra, dado que la sensibilidad relativa del detector FID es similar para todas las sustancias identificadas [16].

Finalizado el test de actividad, el catalizador fue purgado en flujo de N_2 durante 1 h a la temperatura de reacción para luego ser recuperado para su posterior caracterización.

2.2.11.2. Esterificación de glicerol con ácido acético

La reacción de esterificación de glicerol con ácido acético (acetilación) permite obtener como productos monoacetilglicerol (MA), diacetilglicerol (DA) y triacetilglicerol (TA), compuestos con aplicaciones en numerosos procesos [17]. El mecanismo de reacción implica el ataque del par de electrones del oxhidrilo del glicerol al grupo carbonilo del ácido acético, formándose MA, la cual luego reacciona con acético para dar DA, TA y agua como productos de la reacción [18] (Figura 2.2). Estas reacciones son reversibles y controladas por el equilibrio termodinámico, y se ven favorecidas por la presencia de sitios ácidos fuertes, a la vez que requieren del espacio suficiente en los poros de los materiales para llevarse a cabo. Por este motivo, su estudio como reacción test para los materiales sintetizados permite la evaluación de los mismos en un entorno de reacción en fase líquida y polar.

La esterificación de glicerol con ácido acético fue llevada a cabo en un reactor batch agitado. A tal fin se empleó un balón de 100 ml de capacidad, dotado de un agitador magnético y reflujo. El mismo fue sumergido en un baño de aceite térmico, sobre el cual se controló la temperatura.

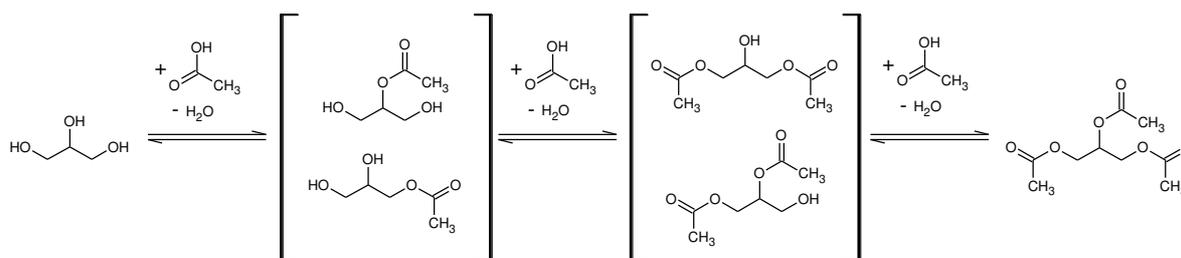


Figura 2.2. Esquema de reacción de esterificación de glicerol con ácido acético.

Al ser el componente de mayor viscosidad, el glicerol fue cargado en primer lugar en el balón junto con el catalizador y fue llevado a la temperatura de reacción. Una vez estabilizada la temperatura, se agregó el ácido acético para dar inicio al test. La capacidad que tienen los reactivos de reaccionar entre sí en ausencia de catalizador es la causa de esta operatoria.

Las muestras fueron obtenidas a intervalos regulares, en volúmenes menores a 0,5 ml. Las mismas fueron enfriadas rápidamente y dopadas con etilenglicol para su posterior análisis cuantitativo por cromatografía de gases.

Se contó con una columna capilar HP-FFAP (30 m × 0,32 mm × 0,25 μm) cuya fase activa, polietilenglicol modificado con ácido nitrotereftálico, facilita la separación de compuestos polares. Se utilizó H₂ como carrier a una presión constante de 0,45 atm y detector FID. El programa empleado consistió en un calentamiento de 25 °C min⁻¹ desde 50 °C hasta 210 °C, manteniendo luego la temperatura final por 5 min. La identificación los compuestos fue realizada por inyección de estándares y comparación con cromatogramas de bibliografía. Cabe destacar que mientras 1,2-diacetil glicerol y 1,3-diacetil glicerol pudieron ser separados, esto no fue posible para 1-acetil glicerol y 2-acetil glicerol. No se observaron productos de reacciones secundarias.

2.3 Referencias

- [1] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552.
- [3] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [5] B. Lippens, *J. Catal.* 4 (1965) 319–323.
- [6] W.D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366–1373.
- [7] J.C.P. Broekhoff, J.H. De Boer, *J. Catal.* 9 (1967) 8–14.
- [8] W.W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G.D. Stucky, *Langmuir* 15 (1999) 5403–5409.
- [9] T.L. Hill, in: *Adv. Catal.*, 1952, pp. 211–258.

- [10] H.G. Karge, E. Geidel, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Mol. Sieves Charact. I*, Springer, Berlin, 2004, pp. 1-200.
- [11] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, P. Sarv, *Microporous Mesoporous Mater.* 24 (1998) 223-233.
- [12] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219-229.
- [13] T. Michałowski, M. Toporek, M. Rymanowski, *Talanta* 65 (2005) 1241-1253.
- [14] S. Fung, C. Querini, *J. Catal.* 138 (1992) 240-254.
- [15] E. Kováts, *Helv. Chim. Acta* 41 (1958) 1915-1932.
- [16] W.A. Dietz, *J. Chromatogr. Sci.* 5 (1967) 68-71.
- [17] S. Zhu, Y. Zhu, X. Gao, T. Mo, Y. Zhu, Y. Li, *Bioresour. Technol.* 130 (2013) 45-51.
- [18] Z. Mufrodi, S. Rochmadi, A. Budiman, *Int. J. Chem.* 4 (2012) 101-107.

Capítulo 3

Estudio de zeolitas: efecto de la desilicación

*En este capítulo se discutirá el estado del arte del tratamiento alcalino de desilicación de zeolitas, se mostrarán brevemente las características destacadas de las zeolitas empleadas y se presentarán los resultados obtenidos aplicando el tratamiento alcalino a zeolitas tipo MFI de relaciones Si/Al 15 y 40, y a zeolitas tipo *BEA de relación Si/Al 12,5. Las mismas fueron ensayadas en la reacción de alquilación de isobutano con butenos.*

3.1 Introducción

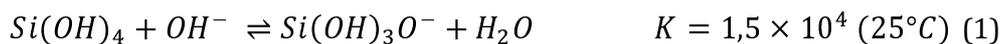
3.1.1 Estado del arte

La capacidad de las soluciones básicas de disolver la sílice selectivamente de los aluminosilicatos fue utilizada en principio como método de purificación, para remover impurezas amorfas remanentes luego de la síntesis de zeolitas [1]. En la década de 1990, Dessau y colaboradores aprovecharon esta propiedad para estudiar la heterogeneidad de la distribución de aluminio en cristales de ZSM-5, descubriendo que, luego del tratamiento, el sólido remanente retenía la estructura zeolítica, presentaba una menor relación Si/Al, su capacidad de intercambio iónico se incrementaba y su actividad catalítica para el craqueo de hexano se veía mejorada [2].

Le Van Mao y colaboradores [3] ensayaron zeolitas MFI y FAU. Mostraron que el proceso de desilicación no generaba aluminio extrarred (EFAL – *extra-framework aluminium*) y que a mayores relaciones Si/Al se generaba mesoporosidad. Utilizando NaOH concentrado (5 M), se demostró que la velocidad de la desilicación es proporcional a la relación Si/Al del sólido, por lo que se ve ralentizada por el progreso del tratamiento [4]. Sin embargo, la disolución del

material era significativa en todos los casos debido a la severidad de las condiciones de tratamiento. Ogura y colaboradores [5] fueron los primeros, en el año 2000, en proponer condiciones más suaves para el tratamiento de zeolitas MFI, a partir de las cuales Groen y colaboradores [6,7] realizaron un amplio barrido de variables de proceso, que permitieron optimizar la mesoporosidad obtenida conservando las propiedades catalíticas, principalmente la acidez y la cristalinidad.

La sílice amorfa pura presenta un marcado incremento de la solubilidad a partir de pH 9,5, debido a que las moléculas de ácido monosilícico se equilibran con especies iónicas más estables (Reacción 1). Sin embargo, la alúmina presenta una solubilidad marcadamente menor, al punto que los aluminatos favorecen la precipitación de los silicatos en medio básico [8,9]. De este modo, al atacar un aluminosilicato con bases fuertes, los átomos de aluminio ejercen un efecto protector sobre los tetraedros de silicio adyacentes y sus vecinos inmediatos, dirigiendo el proceso de desilicación hacia las zonas ricas en silicio [2]. Asimismo, se ha mostrado que los defectos de la red son atacados preferentemente.



Teniendo en cuenta la fisicoquímica del proceso de desilicación y resultados experimentales, se puede analizar la influencia de las diferentes variables sobre el tratamiento y justificar los óptimos hallados [6,7,10]:

- Relación silicio/aluminio: Es una variable crucial en el proceso. Debido al efecto regulador del aluminio sobre la desilicación, zeolitas con alto contenido de aluminio resultan en una baja a nula formación de mesoporos, mientras que zeolitas de muy alto contenido de silicio sufren una remoción extensiva de átomos de la red que llevan a la destrucción del material en lugar de la generación de porosidad. El óptimo de mesoporosidad se obtiene para MFI con relaciones Si/Al de partida entre 15 y 50.
- Temperatura: Un aumento de la temperatura conlleva un aumento de la solubilidad tanto para los silicatos como para los aluminatos, resultando contraproducente. No obstante, el proceso resulta muy lento por debajo de 318 K. Se ha encontrado un rango óptimo de trabajo entre 328 y 348 K.
- Álcali: El tratamiento requiere de bases fuertes. La cinética sigue el orden $LiOH < NaOH < KOH$. Sin embargo, los iones Na^+ proporcionan mayor estabilidad a los aniones silicato en solución y reducen su redepósito sobre el material.

- Cación de compensación de la zeolita: Se han obtenido idénticos resultados partiendo de una zeolita en sus formas sódica, amónica y protónica, mostrando que estos cationes no ejercen influencia significativa sobre el proceso.
- Tiempo de tratamiento: a 338 K, se ha mostrado que la mesoporosidad se genera rápidamente en los primeros 30 min del tratamiento. A partir de los 60 min prosigue una lenta disolución de silicio que resulta en una disminución del volumen de mesoporos.

En el caso de zeolita *BEA, su estructura parcialmente amorfa le otorga una menor estabilidad respecto a zeolitas MFI y MOR, por lo que el tratamiento resulta mucho más agresivo, produciéndose un mayor deterioro de su estructura, en detrimento de su actividad catalítica. La estabilidad mencionada depende de la cristalinidad lograda en el material de partida, por lo que las condiciones deberán optimizarse para cada uno [11].

Por otra parte, dado que se ha observado que la relación Si/Al en el material de partida puede limitar el alcance del tratamiento alcalino, se han propuesto tratamientos alternativos para poder generar mesoporosidad en zeolitas que se hallan más allá del rango óptimo [12–14]. Para zeolitas con bajo contenido de aluminio se ha propuesto el agregado de agentes directores de estructura (típicamente sales de alquilamonio) a la solución alcalina para moderar la desilicación. Por el contrario, para zeolitas con alto contenido de aluminio se ha empleado un pretratamiento con ácido, dando lugar a una dealuminación del *framework* que, por un lado, acerca la relación Si/Al al intervalo óptimo, y por otro, genera defectos que favorecen la desilicación posterior.

3.1.2. Características generales de las zeolitas MFI

Las zeolitas ZSM-5 (*Zeolite Socony-Mobil 5*) fueron desarrolladas por Mobil. Fueron sintetizadas por primera vez en 1972 y patentadas en 1975. Su estructura se denomina, según la clasificación internacional, MFI (*Mobil Five*). El elemento constitutivo básico de su estructura es la unidad *pentasil* (Fig. 3.1), la cual posee ocho aberturas de anillos de cinco miembros. Estas unidades se unen de modo de formar una estructura porosa de anillos de diez miembros, los cuales dan lugar a dos sistemas de canales tridimensionales que se intersecan entre sí: uno de aberturas casi circulares rectas y otro de canales elípticos sinusoidales. El primero se ubica a lo largo de la dirección [010] y mide $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$, el segundo a lo largo de las direcciones [100] y [001] y mide $5,1 \text{ \AA} \times 5,5 \text{ \AA}$ (Fig. 3.2) [15]. La celda unitaria contiene 96 átomos T y responde a la fórmula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, con $n < 27$, lo que representa relaciones Si/Al entre 2,5 e infinito (estructura puramente silícea, denominada silicalita-1) [16].



Figura 3.1. Unidad pentasil.

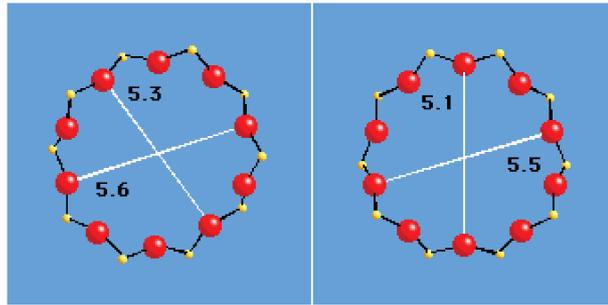


Figura 3.2. Aberturas de poros principales en zeolitas MFI, vistas a lo largo de las direcciones [010] y [100] respectivamente.

3.1.3. Características generales de las zeolitas *BEA

Las zeolitas Beta fueron desarrolladas por Mobil, patentadas en 1967 [17]. Su estructura se denomina, según la clasificación internacional, *BEA (*Beta polymorph A*). La unidad periódica básica (Fig. 3.4A) posee 64 átomos T y, en su forma sódica obedece a la fórmula $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, con $0,6 < n < 10$, lo que representa relaciones Si/Al entre 5 y 100. Esta unidad básica forma láminas, las cuales se ha observado que se vinculan de dos maneras distintas, asimilable a una rotación de 90° de una de las capas (Fig. 3.4B). El orden en que estos vínculos ocurren da origen a dos patrones, llamados polimorfos A y B (Fig. 3.4C) [18,19]. La zeolita beta es una estructura parcialmente desordenada, ya que en los materiales sintetizados estas capas se entrelazan aleatoriamente de alguna de estas dos formas. Sin embargo, la estructura porosa no se ve interrumpida por este hecho. Posee un sistema tridimensional de canales que se intersecan entre sí, formados por anillos de 12 miembros. Los ubicados a lo largo de las direcciones [100] y [010] miden $6,6 \text{ \AA} \times 6,6 \text{ \AA}$ y los localizados a lo largo de la dirección [001] miden $5,6 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$ (Fig. 3.3) [20].

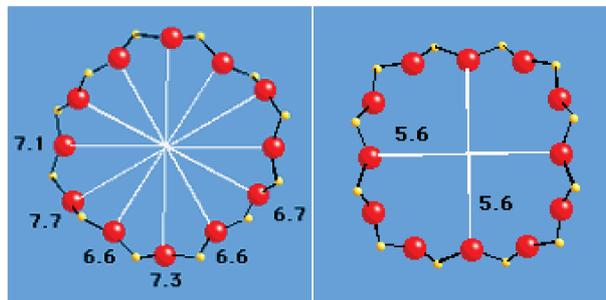
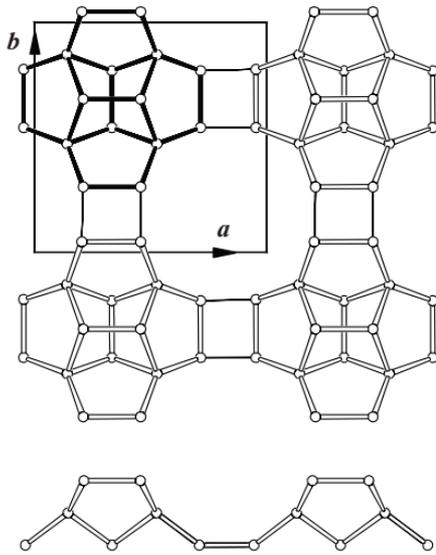
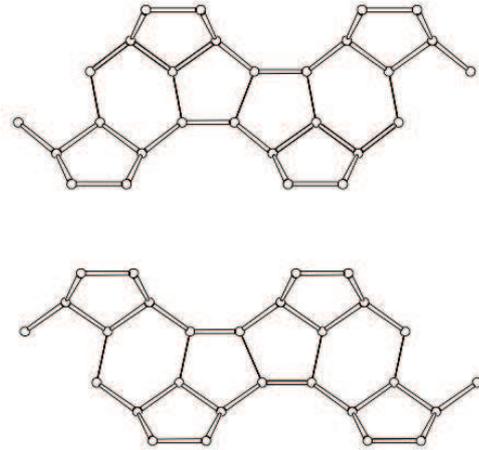


Figura 3.3. Aberturas de poros principales en zeolitas *BEA, vistas a lo largo de las direcciones [100] y [001] respectivamente.

A



B



C

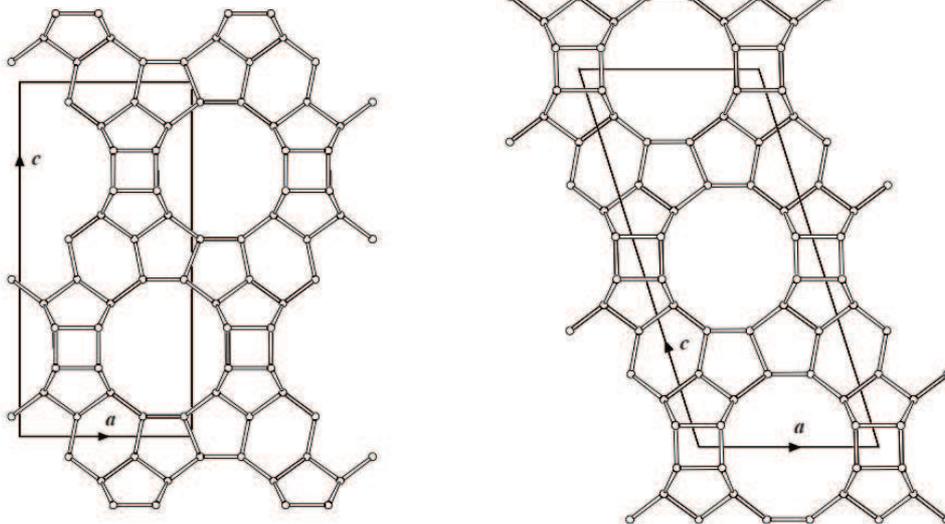


Figura 3.4. Estructura de las zeolitas Beta. Unidad periódica básica (A, vista superior y lateral), formas de unión de las láminas formadas por esta unidad (B) y polimorfos resultantes de estos enlaces (C). Cada punto representa un átomo T y cada barra un puente T-O-T.

Extraído de [21].

3.2 Resultados con catalizadores basados en zeolita MFI

3.2.1. Evaluación de las condiciones de tratamiento

Se prepararon materiales a partir de zeolitas MFI de relaciones Si/Al: 15 y 40 de acuerdo al protocolo detallado en la sección 2.1.1. Para los materiales preparados a partir de zeolita con relación Si/Al: 40, se realizó un barrido de condiciones de concentración y temperatura y se evaluaron las propiedades texturales y la relación Si/Al luego del tratamiento alcalino (Tabla 3.1). Las variables más representativas se hallan graficadas en las Figs. 3.5 y 3.6. Las isothermas completas se incluyen en el anexo (Figuras A.7, A.8 y A.9)

Tabla 3.1. Propiedades texturales de materiales basados en zeolita MFI Si/Al: 40.

Material	Sup. específica (m ² g ⁻¹)		Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)			Si/Al (mol/mol)
	S _{BET}	Externa	Total	Microp.	Mesop.	
Z40	430	44	0,231	0,166	0,065	40,55
Z40(0,05/25)	394	63	0,226	0,137	0,089	41,02
Z40(0,1/25)	379	50	0,218	0,135	0,083	39,62
Z40(0,2/25)	384	47	0,221	0,138	0,083	42,27
Z40(0,5/25)	389	50	0,222	0,137	0,085	41,00
Z40(0,1/45)	425	91	0,263	0,140	0,123	41,13
Z40(0,2/45)	407	91	0,271	0,143	0,129	33,55
Z40(0,5/45)	432	141	0,332	0,122	0,209	25,93
Z40(0,7/45)	375	84	0,368	0,118	0,250	25,40
Z40(0,1/65)	424	88	0,274	0,142	0,132	35,25
Z40(0,2/65)	492	177	0,496	0,110	0,385	33,39
Z40(0,3/65)	500	240	0,745	0,117	0,627	25,21
Z40(0,5/65)	441	239	0,806	0,090	0,717	8,51
Z40(0,7/65)	254	172	0,609	0,036	0,573	4,88
Z40(0,5/45)-1h	408	103	0,567	0,122	0,445	17,71

Se encontró que el tratamiento a 25 °C es inefectivo, observándose desarrollo de mesoporos (tanto con área como en volumen) a partir de los 45 °C y haciéndose marcado a los 65 °C, pero acarreado con ello una pérdida considerable en el volumen de microporos. Asimismo, la concentración óptima de hidróxido de sodio para generar mesoporos se halló entre 0,2 y 0,5 M, siendo el tratamiento con solución 0,7 M ya contraproducente tanto para la generación de mesoporos como para la preservación de los microporos preexistentes.

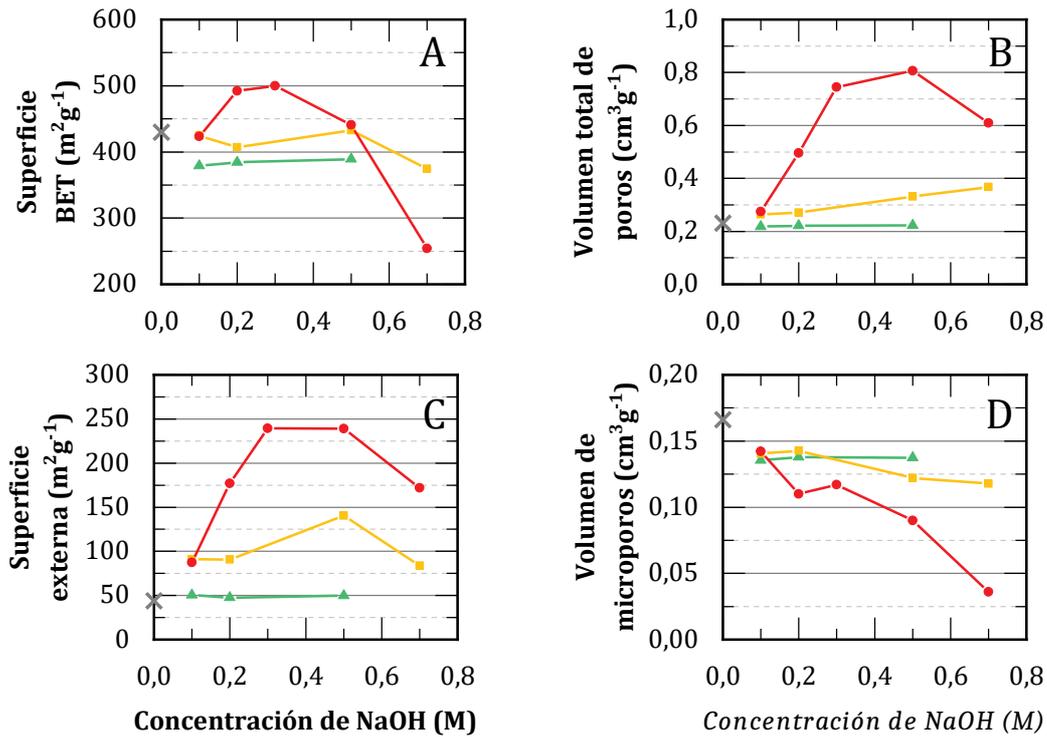


Figura 3.5. Influencia de la concentración de álcali en las propiedades texturales.

Tratamiento alcalino de 30 min a distintas temperaturas:

25°C (▲), 45°C (■) y 65°C (●). Se señala además el material de partida, Z40 (×).

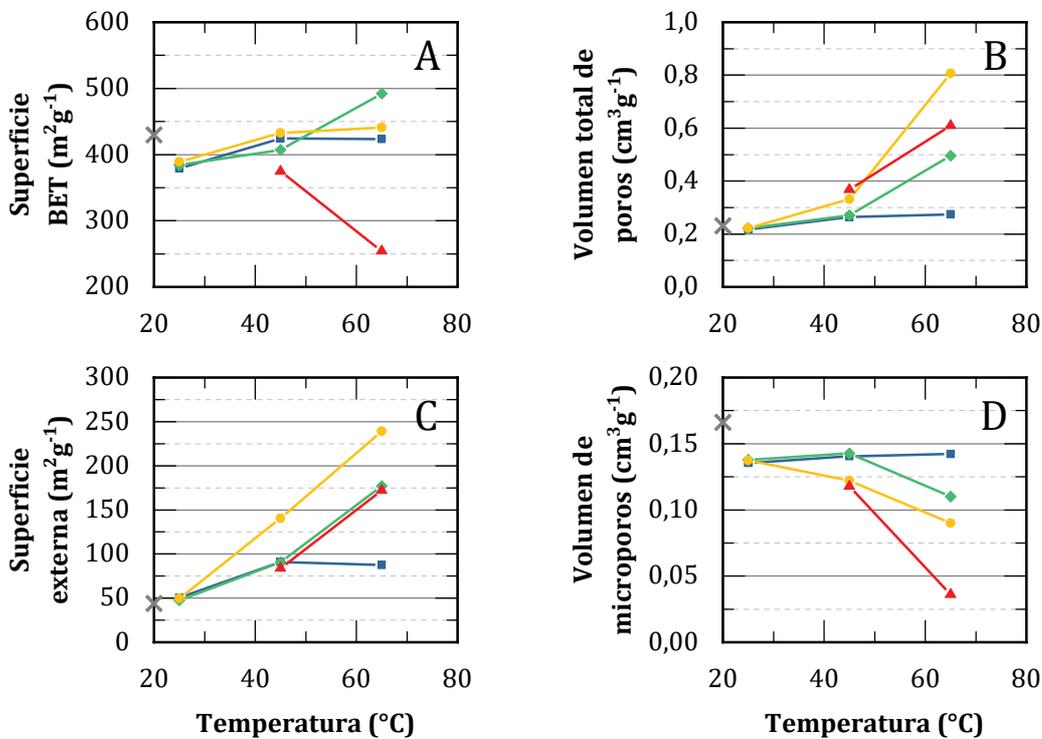


Figura 3.6. Influencia de la temperatura de tratamiento en propiedades texturales.

Tratamiento alcalino de 30 min a distintas concentraciones de álcali:

0,1 M (■), 0,2 M (◆), 0,5 M (●) y 0,7 ;(▲). Se señala además el material de partida, Z40 (×).

En la Fig. 3.7 se presentan las distribuciones de tamaño de poros obtenidas mediante el método BdB. Las preparaciones realizadas a 25 °C (Fig. 3.7A) presentaron poco desarrollo de porosidad, con distribuciones estrechas alrededor de 9 nm, mientras que los tratamientos a 65 °C (Fig. 3.7 C) resultaron excesivamente agresivos, dando distribuciones ensanchadas con un pico principal localizado entre 20 y 30 nm, acompañado por un pico secundario entre 10 y 15 nm. Además, durante el tratamiento se pierde entre el 75 y el 95% de la masa de sólido de partida, lo cual da indicio de un colapso del material.

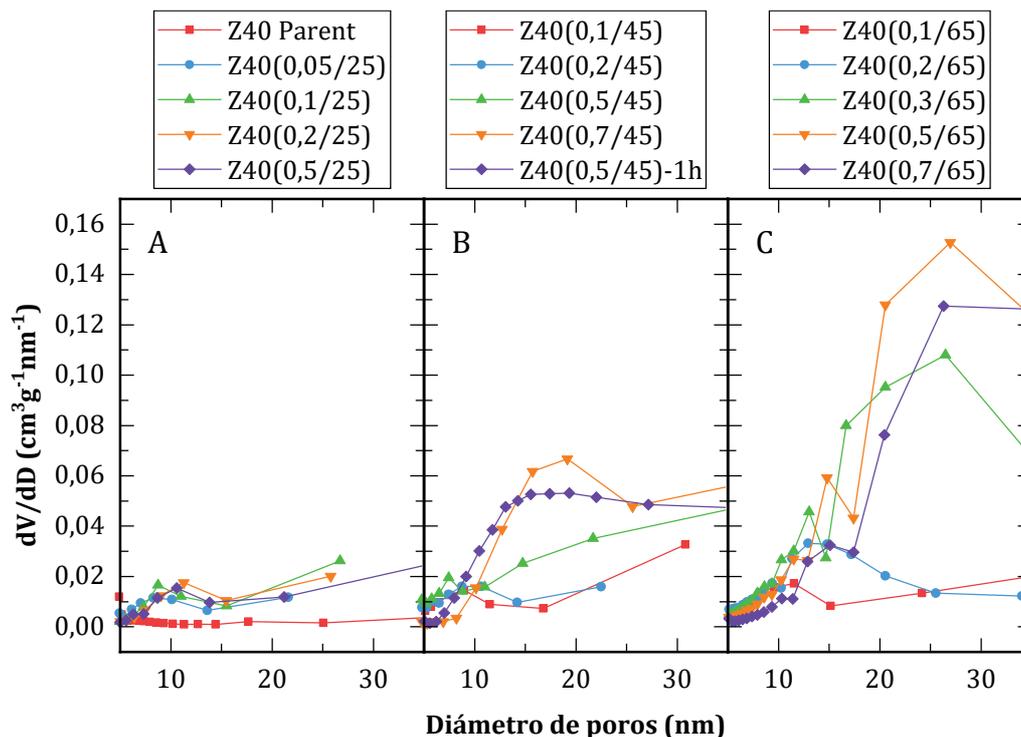


Figura 3.7. Distribuciones de tamaño de poros determinadas por el método BdB.

Los tratamientos a 45 °C resultaron más moderados y en este caso se perdió entre un 45 y un 85% de la masa de sólido inicial. Entre ellos, Z40(0,7/45) y Z40(0,5/45)-1h dieron las distribuciones de tamaño de poros más uniformes.

Comparando los materiales preparados a 45 °C con solución 0,5 M durante 30 y 60 min (valores sombreados en la Tabla 3.1), puede observarse que con la extensión temporal se produjo una reducción consistente de la relación Si/Al (aproximadamente un 40% cada media hora) y que, mientras el volumen de mesoporos se incrementó sin mayor detrimento del volumen de microporos, el área externa se redujo en un 30%, lo que indicaría un ensanchamiento de los mismos, lo cual resulta consistente con las distribuciones de tamaño de poros mostradas en la Figura 3.7 B. Asimismo, la cantidad de sólido perdida se incrementó de un 45% a un 67%.

En general, el aumento del tiempo de tratamiento llevó a un ensanchamiento de la distribución de tamaños de poro al igual que el aumento de la concentración, aunque algo más pronunciado. Comparando Z40(0,7/45) y Z40(0,5/45)-1h, la segunda presenta un volumen de mesoporos un 80% mayor, pero un área externa solo un 22% mayor. Asimismo, la relación Si/Al es mucho menor en este último caso, indicando un mayor grado de desilicación. Por otra parte, la temperatura óptima, como se mencionó en la introducción, resulta un compromiso entre la selectividad a la remoción de silicio y la cinética del tratamiento.

En preparaciones que sufrieron desilicación y mostraron algún desarrollo de mesoporosidad, el tratamiento alcalino fue luego sucedido por intercambios iónicos con NH_4NO_3 para recuperar la acidez. La Tabla 3.2 muestra la relación Si/Al (determinada por XRF, ver sección 2.2.4), la cristalinidad (determinada por XRD, ver sección 2.2.2, espectros completos en Figs. A.2 y A.3), la concentración de sitios ácidos (medidos por TPD de piridina, ver sección 2.2.9), y el porcentaje de sitios Brønsted (determinado por FTIR, ver sección 2.2.5.1, espectros completos en Fig. A.12). La correlación entre el número de sitios ácidos y la relación Si/Al se muestra en la Figura 3.8. Se incluyen en esta figura, los resultados obtenidos en los tratamientos de la zeolita con relación Si/Al: 15 de partida (Tabla 3.3). Asimismo, se muestra la curva de acidez teórica, correspondiente a la celda canónica de una zeolita MFI en su forma protónica: $\text{H}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Para construir dicha curva se tomaron una serie de valores de n entre 2 y 30, a partir de los cuales la relación Si/Al se calcula como $(96-n)/n$, y la acidez teórica se calcula como $n/PM(n)$, donde $PM(n)$ es el peso formular de la celda unidad considerada, en mmol g^{-1} . Las zeolitas de partida Z40 y Z15, y los sólidos obtenidos por tratamientos moderados dan lugar a una cantidad de sitios ácidos por encima de la curva teórica, atribuible a la presencia de defectos y especies de aluminio extrarred (EFAL), mientras que los sólidos obtenidos por tratamientos severos dan lugar a cantidades inferiores, presumiblemente por una pérdida de la estructura, lo cual es consistente con la menor cristalinidad medida mediante XRD.

Tabla 3.2. Propiedades ácidas de materiales basados zeolita MFI Si/Al: 40.

Material	Si/Al (mol/mol)	Cristalinidad (%)	Sitios ácidos ^a (mmol g ⁻¹)	Sitios Brønsted ^b (%)
Z40	40,55	100	0,48	80,6
Z40(0,5/45)	25,93	56,0	0,77	69,6
Z40(0,7/45)	25,40	69,0	0,96	75,4
Z40(0,1/65)	35,25	67,5	0,69	76,9
Z40(0,2/65)	33,39	88,9	0,58	n. d.
Z40(0,3/65)	25,21	79,9	0,69	n. d.
Z40(0,5/65)	8,51	40,8	0,70	n. d.
Z40(0,7/65)	4,88	22,8	0,44	n. d.
Z40(0,5/45)-1h	17,71	35,3	1,35	67,3

^a Determinados por TPD de piridina

^b Determinados por FTIR de piridina

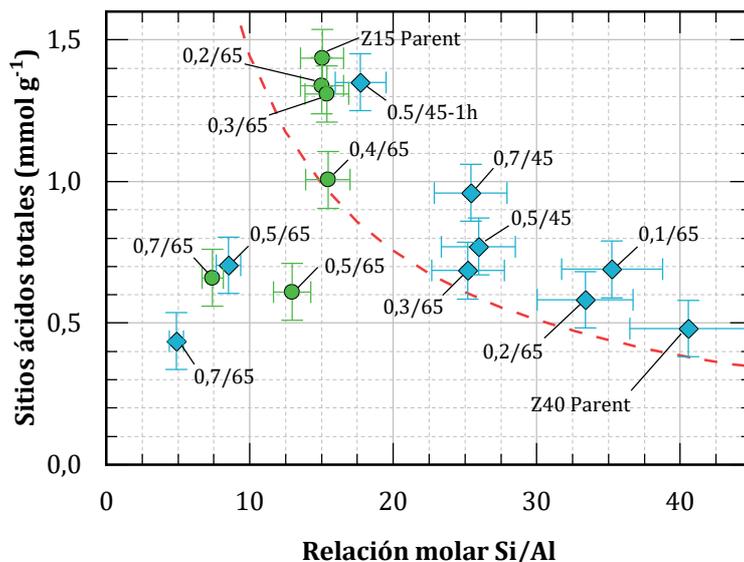


Figura 3.8. Cantidad de sitios ácidos vs. relación Si/Al, para materiales cuyas zeolitas de partida fueron MFI con relación Si/Al: 15 (●) y 40 (◆). Junto a cada punto se indican las condiciones de tratamiento (C_{NaOH} [M] y T [°C]). En línea punteada se muestra la correlación correspondiente a la celda unitaria ideal en su forma protónica.

En base a los resultados obtenidos con Z40 y considerando el efecto de la relación Si/Al sobre el tratamiento alcalino, los catalizadores basados en Z15 fueron preparados solo en las condiciones más agresivas y, en todos los casos, se recuperó la acidez del material por intercambio con NH_4NO_3 y se la evaluó. Las propiedades resultantes se exponen en la Tabla 3.3 y se representan en la Figura 3.9. La zeolita Z15 presentó luego del tratamiento a 65 °C un desarrollo de mesoporosidad mucho menor que la zeolita Z40 a la misma temperatura, y comparable con el obtenido a 45°C en esta última.

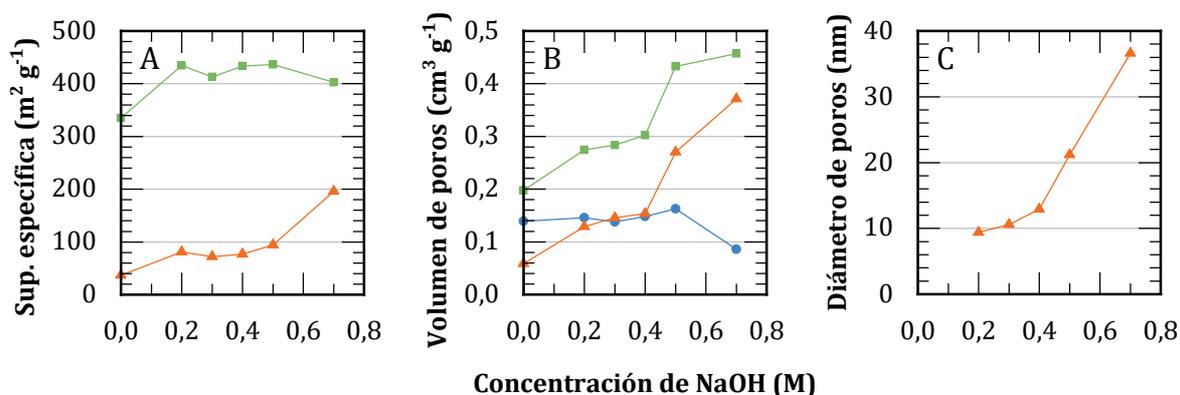


Figura 3.9. Propiedades texturales en función de la concentración de álcali en el tratamiento para materiales basados en Z15: A) Superficies específicas S_{BET} (■) y S_{EXT} (▲). B) Volumen de poros total (■), de mesoporos (▲) y de microporos (●). C) Diámetro de poros (▲).

Tabla 3.3. Propiedades de catalizadores preparados a partir de zeolita MFI Si/Al: 15.

Material	Sup. específica (m ² g ⁻¹)		Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)		
	S _{BET}	Externa	Total	Microp.	Mesop.
Z15	370	37	0,198	0,139	0,059
Z15(0,2/65)	435	81	0,274	0,146	0,129
Z15(0,3/65)	413	72	0,283	0,138	0,146
Z15(0,4/65)	433	77	0,302	0,148	0,154
Z15(0,5/65)	436	94	0,433	0,163	0,270
Z15(0,7/65)	403	196	0,457	0,086	0,371

Material	Si/Al (mol/mol)	Cristalinidad (%)	Sitios ácidos ^a (mmol g ⁻¹)	Sitios Brønsted ^b (%)
Z15	15,04	100	1,44	80,7
Z15(0,2/65)	15,02	90,6	1,34	81,3
Z15(0,3/65)	15,38	100,5	1,31	75,2
Z15(0,4/65)	15,46	92,6	1,01	80,4
Z15(0,5/65)	12,94	96,4	0,61	n. d.
Z15(0,7/65)	7,41	72,0	0,66	n. d.

^a Determinados por TPD de piridina^b Determinados por FTIR de piridina

En la Fig. 3.10 se muestran dos isotermas representativas y las distribuciones de tamaño de poros obtenidas en los materiales basados en Z15. Las isotermas restantes se incluyen en el anexo (Fig. A.6), junto a los patrones XRD (Fig. A.1) y los espectros FTIR (Fig. A.13). El material de partida presenta una isoterma tipo II propia de sólidos microporosos, con un pequeño bucle de histéresis tipo H4, asociado a intersticios entre partículas, mientras que los materiales tratados tienen isotermas tipo IV, con bucles que asemejan los H1, propios de poros cilíndricos (Fig. 3.11) [22]. El hecho que las ramas ascendentes y descendentes en la zona de condensación capilar sean muy inclinadas indicaría que los poros son de tamaños variables y no uniformes.

Puede notarse que la altura y ancho de los picos en la distribución de tamaño de poros de Z15(0,2/65), Z15(0,3/65) y Z15(0,4/65) (Figura 3.10 B) son comparables a los de Z40(0,7/45) y Z40(0,5/45)-1h (Figura 3.7 B).

Z15(0,5/65) presenta un volumen de mesoporos elevado en comparación con los anteriores, con un diámetro mayor y una distribución más dispersa. Aunque estas propiedades estructurales son aceptables, sus propiedades ácidas resultan muy inferiores a las del material de partida, presentando una cantidad de sitios ácidos muy baja para su relación Si/Al (Figura 3.8). La óptima generación de mesoporosidad sin gran deterioro de las propiedades ácidas se da entre Z15(0,3/65) y Z15(0,4/65). Asimismo, en la Figura 3.8 puede notarse que estos tratamientos alcalinos sobre Z15 no dieron lugar a una reducción significativa de la relación Si/Al, dado que en el material de partida esta relación se encuentra en el límite recomendado para este procedimiento. De hecho, como se destacó en la sección 3.1, este alto contenido de aluminio previene en parte la desilicación y es la razón por la que Z15 requiere condiciones más

agresivas de tratamiento que Z40, lo que conlleva a un detrimento de su selectividad (se remueven tanto el silicio como el aluminio en proporciones similares).

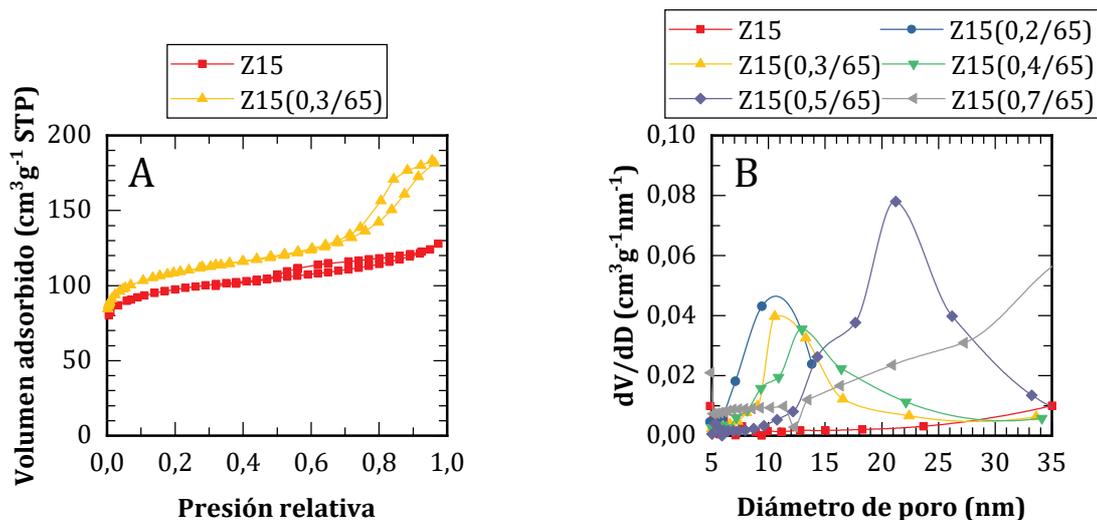


Figura 3.10. Isotermas representativas (A) y distribución de tamaños de poro (B) para materiales preparados a partir de Z15.

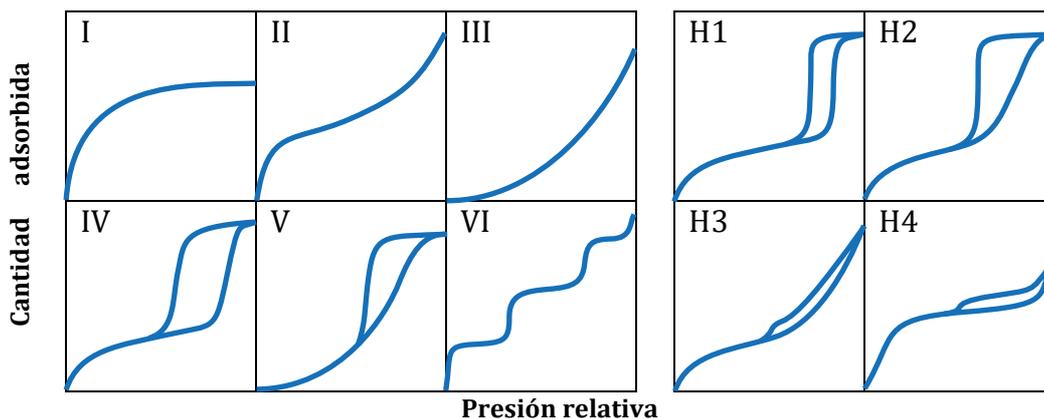


Figura 3.11. Clasificación IUPAC de isotermas. Adaptado de [22].

3.2.2. Evaluación de accesibilidad de sitios

A fin de correlacionar los resultados de la evaluación catalítica con la acidez, se buscó obtener información acerca de la localización y accesibilidad de los sitios ácidos. Como se describió en el capítulo 2, sección 2.2.9, estos parámetros se determinaron experimentalmente mediante desorción a temperatura programada de distintas bases: (i) *piridina*, una molécula sonda habitual, que posee un diámetro cinético de aproximadamente 5,4 Å, y que es apenas lo suficientemente pequeña para difundir a través de los canales de las zeolitas MFI; (ii) *colidina* (2,4,6-trimetilpiridina) que, con un diámetro cinético de aproximadamente 7,4 Å, puede difundir por los mesoporos generados, pero no penetrar en la estructura microporosa de la

zeolita [23]. Los perfiles obtenidos se muestran en la Figura 3.12 y el resultado de la integración de los mismos se presenta en la Tabla 3.4.

En cuanto a los perfiles de desorción de piridina, estos son similares en distribución, cambiando su magnitud en concordancia con el cambio en la relación Si/Al del material. Predominan en todos los casos los sitios fuertes, con un máximo en la desorción entre 850 y 950 K, se observan también sitios moderados a modo de un hombro de dicho pico, cuyo máximo de desorción se ubica en el rango 650-750 K y sitios débiles con un máximo por debajo de 550 K.

En los materiales basados en Z15, donde la relación Si/Al prácticamente se mantiene, se produce una leve disminución en la cantidad total de sitios respecto al material de partida, debido al deterioro de la estructura por el tratamiento alcalino. Por el contrario, en los tratamientos de Z40, donde la relación Si/Al disminuye fuertemente, la magnitud del perfil se incrementa notablemente. Sin embargo, al comparar Z15 y Z40(0,5/45)-1h cuyas relaciones Si/Al son 15 y 17 respectivamente, se observa una mayor proporción de sitios moderados y una menor cantidad de sitios fuertes en el material tratado.

Partiendo de zeolita Z15 (Fig. 3.12 A), los perfiles de desorción de colidina son similares para los materiales tratados, pero presentan una disminución en magnitud respecto al material de partida. Esta disminución se presenta en la zona de sitios fuertes y representa sitios del área externa de la zeolita, dado que la colidina no puede adsorberse en los sitios ácidos ubicados en los microporos. En base a los valores de la Tabla 3.4, esta disminución en los sitios externos es del orden de 0,10 a 0,13 mmol g⁻¹ y concuerda con la pérdida de acidez total en Z15(0,2/65) y Z15(0,3/65), mientras que para Z15(0,4/65) la acidez disminuye 0,43 mmol g⁻¹ en total, indicando un deterioro mayor de la estructura. Por el contrario, partiendo de Z40 (Fig. 3.12 B) se produce un incremento en los perfiles de colidina, aunque este se produce mayormente en la zona de sitios débiles y moderados (temperaturas de desorción menores a 900 K). La cantidad de sitios accesibles a colidina en Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h resulta del mismo orden que los hallados en la zeolita Z15 de partida, pero la fuerza de estos sitios en esta última es mayor.

La densidad de sitios externos (que son los accesibles a moléculas voluminosas) fue estimada como el cociente entre los sitios determinados con colidina y el área externa (Tabla 3.4). Esta se ve disminuida considerablemente por la superposición de dos factores: por un lado, la pérdida de sitios, causada por el ataque del álcali a la superficie con la consecuente pérdida de cristalinidad y la lixiviación de algunos átomos de aluminio; y por otra parte, la generación de superficie externa adicional atribuida a los mesoporos, en los cuales podemos concluir que no hay presentes sitios activos en cantidad significativa. En Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h, a pesar del incremento absoluto en los sitios accesibles a colidina, la densidad de sitios externos es similar a la de las demás zeolitas tratadas.

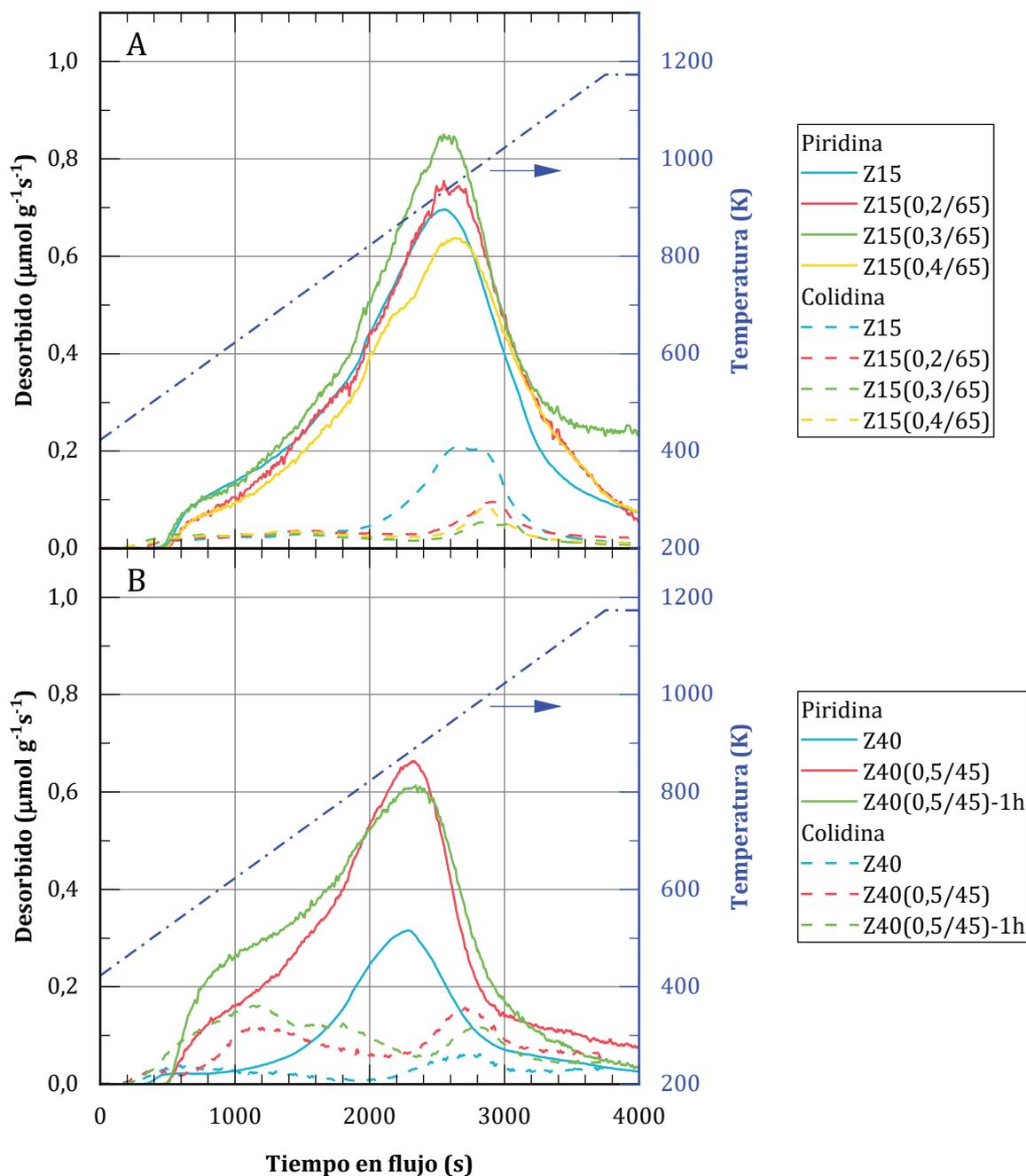


Figura 3.12. Perfiles de TPD empleando piridina (líneas continuas) y colidina (línea de trazos) como moléculas sonda para materiales basados en Z15 (A) y en Z40 (B). En línea de punto y trazo se muestra el programa de temperatura empleado.

Dado el grado de desilicación de estos materiales, la generación de nuevos sitios ácidos podría corresponder a la generación de aluminio extrarred (EFAL) depositado en la superficie externa o los mesoporos, a lo cual se asociaría también el incremento de la proporción de sitios Lewis de un 18,6% en Z40 a más del 30% en Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h (Tabla 3.2). Sin embargo, no se halló evidencia de grupos OH asociado a EFAL en los espectros FTIR (Fig. A.12 en el anexo), y se incrementaron las señales de silanoles terminales y defectos (3741 y 3725

cm⁻¹), por lo que se interpreta que algunos sitios también corresponden a aluminio en defectos de las paredes de los mesoporos, en regiones parcialmente amorfizadas debido a su baja fuerza.

Por otra parte, la densidad de sitios internos fue aproximada como el cociente entre la diferencia entre los sitios accesibles a piridina y colidina, y la diferencia entre el área BET y el área de mesoporos (que no se corresponde estrictamente con el área de microporos). Esta se mantiene constante entre Z15, Z15(0,2/65) y Z15(0,3/65), reduciéndose levemente para Z15(0,4/65) donde ya comienza a haber un mayor daño estructural. En Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h estos valores se acercan a los de estos otros materiales, lo cual correlaciona con sus relaciones Si/Al más cercanas, aunque la pérdida de cristalinidad es significativa.

Tabla 3.4. Sitos ácidos determinados con diferentes moléculas sonda.

Material	Cantidad de sitios (mmol g ⁻¹)		Densidad de sitios (μmol m ⁻²)	
	Piridina	Colidina	Internos ^a	Externos ^b
Z15	1,44	0,23	3,63	6,16
Z15(0,2/65)	1,34	0,13	3,41	1,62
Z15(0,3/65)	1,31	0,10	3,55	1,36
Z15(0,4/65)	1,01	0,13	2,47	1,64
Z40	0,39	0,10	0,97	0,70
Z40(0,5/45)	0,93	0,27	2,09	2,01
Z40(0,5/45)-1h	1,00	0,31	3,14	1,64

^a (Sitios determinados con piridina - sitios determinados con colidina) / (S_{BET} - S_{EXT})

^b (Sitios determinados con colidina) / (S_{EXT})

3.2.3. Experiencias de adsorción dinámica

3.2.3.1. Pulsos de 1-buteno

Con el fin de explicar el diferente comportamiento catalítico de estos sólidos con respecto a los de tipo SBA-15 sulfónico (que se presentan en el capítulo 5), se llevaron a cabo experimentos específicos para analizar la interacción entre un reactivo (1-buteno) y la superficie catalítica, de acuerdo al procedimiento mencionado en la sección 2.2.10.

La Figura 3.13 muestra los resultados obtenidos con los experimentos de adsorción dinámica de 1-buteno llevados a cabo con los catalizadores a 383 K, que es la temperatura de reacción de alquilación en fase gas. Además, se incluye una prueba en blanco con la celda vacía como referencia. Para facilitar la comparación, se incluyen en la Figura 3.14 las envolventes e integrales de las señales. Al contrastar los resultados obtenidos para las zeolitas con la prueba en blanco, se detecta una interacción clara. Se observa una reducción de la amplitud y una modulación de la señal en todos los casos. Las envolventes son semejantes para todos los materiales basados en Z15, en concordancia con la similitud en sus perfiles de TPD.

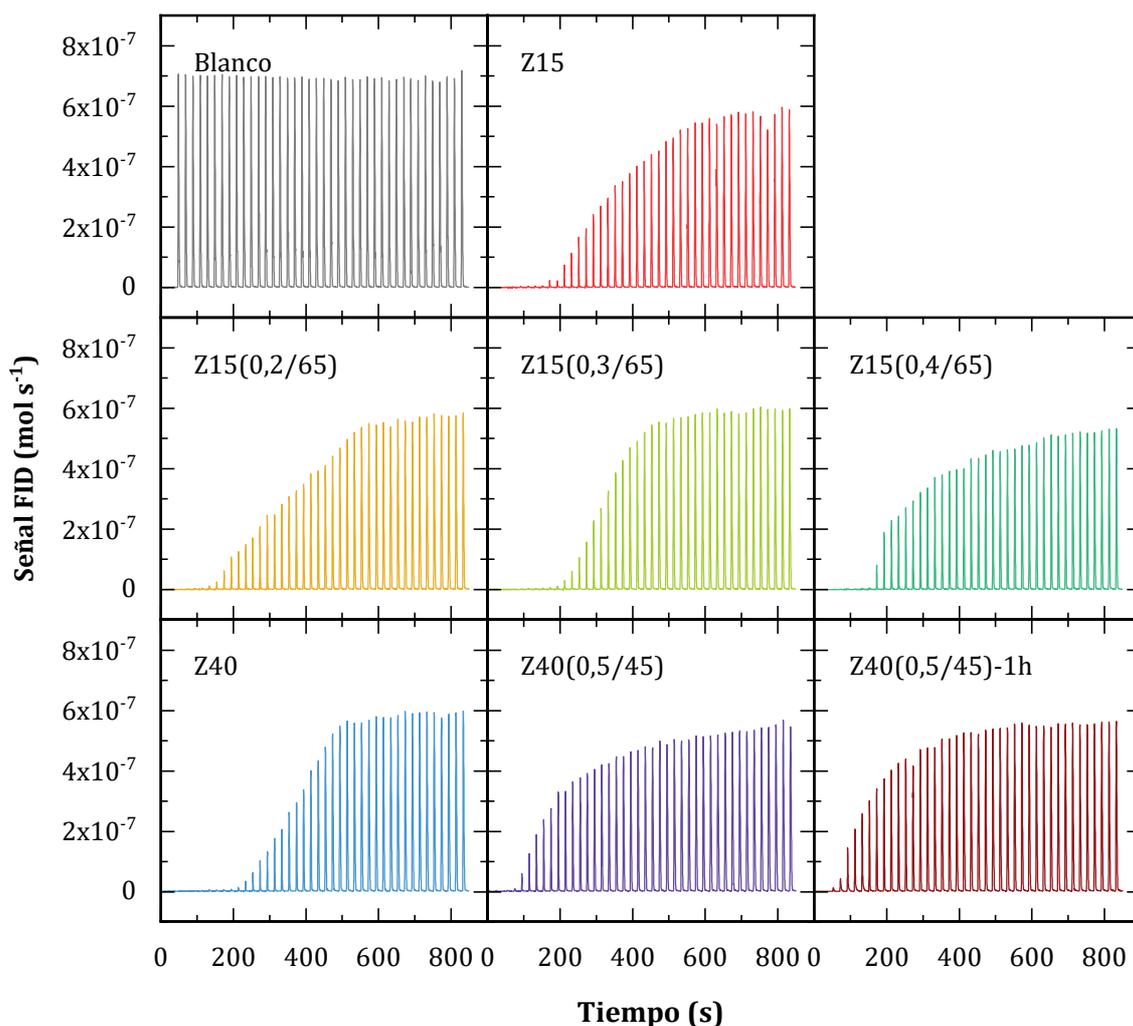


Figura 3.13. Señal de salida de pulsos de 1-buteno (20% en N_2) para la celda vacía y diferentes catalizadores.

Las diferencias en la señal integrada con respecto a los valores para el blanco indican que se produce una adsorción de buteno en los sólidos, lo que supone una disminución en el número de sitios de adsorción libres. Como resultado, la amplitud de los picos aumenta a medida que aumenta el número de pulsos. Eventualmente, luego de una determinada cantidad de repeticiones, el catalizador alcanza el equilibrio y el área de los pulsos alcanza la del blanco. La amplitud se estabiliza levemente por debajo, dado que la difusión del 1-buteno a través del lecho catalítico conlleva un ensanchamiento de los picos. La mayoría de los materiales adsorbe completamente los pulsos en los primeros 200 s de la experiencia. Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h adsorben el buteno más lentamente, lo que indicaría una menor fuerza ácida. Z15(0,4/65) presenta una situación intermedia, donde se adsorben completamente los primeros pulsos, y luego la envolvente se incrementa lentamente.

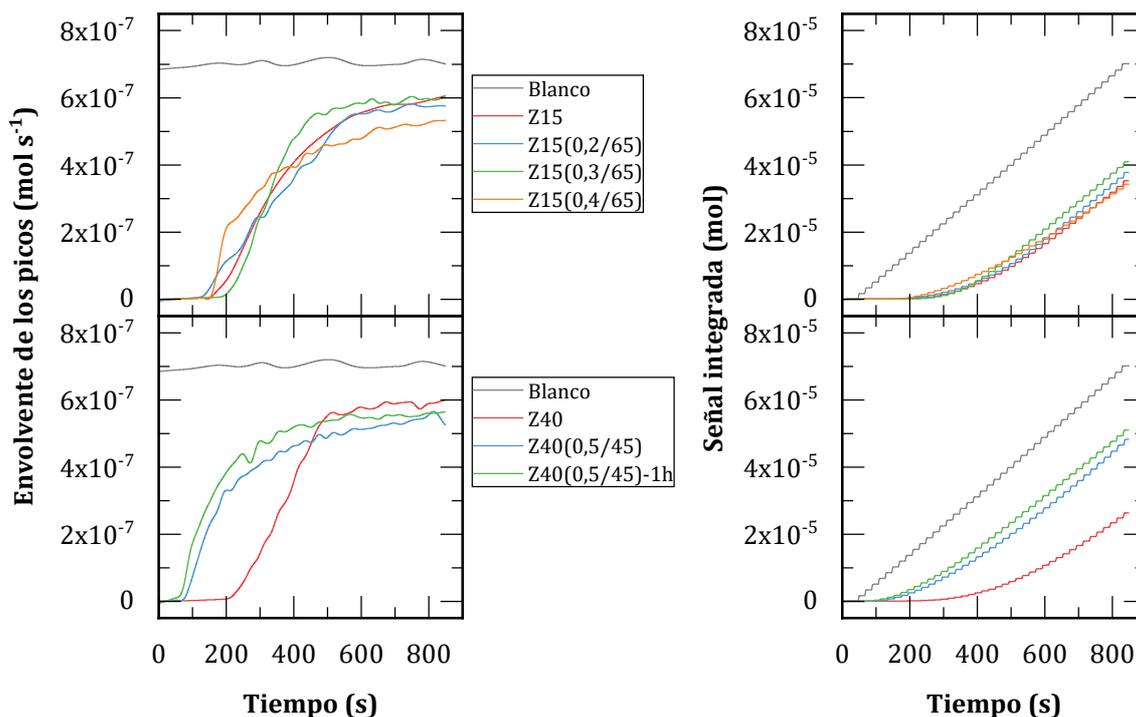


Figura 3.14. Envolventes e integrales de las señales de la Figura 3.13.

Las zeolitas basadas en Z15 adsorben cantidades similares de 1-buteno, al igual que la zeolita de partida Z40 (del orden de 3 a 3,5 mmol g⁻¹) mientras que Z40(0,5/45) y Z40(0,5/45)-1h retienen una cantidad significativamente menor (del orden de 2 mmol g⁻¹). Estos valores surgen de hacer la diferencia entre los moles totales inyectados (blanco) y los detectadas al analizar una muestra. Se puede ver que estos valores son superiores a la cantidad de sitios disponibles (Tabla 3.4), lo cual se atribuye a la formación de coque en los catalizadores debido a reacciones de polimerización. Los perfiles de TPD realizados inmediatamente después de las secuencias de pulsos (Fig. 3.15) muestran típicamente dos picos, aunque la asimetría de ambos, con ensanchamientos hacia el centro revela una tercera contribución. La primera (425 – 450 K) corresponde a la desorción de butenos, la segunda (450 – 525 K) se asocia a olefinas formadas por polimerización, mientras que la tercera (500 – 575 K) se asocia a especies desprendidas del coque, dada su coincidencia con el pico principal de los análisis de TPO luego de la reacción de alquilación (Fig. 3.19, sección 3.2.4.1). Dado que la experiencia emplea N₂ como *carrier* al igual que la secuencia de pulsos, queda coque sin quemar que no puede cuantificarse directamente, aunque puede inferirse su formación en base a balances (Tabla 3.5).

Puede notarse que, al igual que en las experiencias anteriores, los materiales basados en Z15 se comportan de manera muy similar, mientras que los basados en Z40 presentan resultados disímiles. El primer efecto notorio es la disminución del pico a alta temperatura, lo que podría deberse tanto a un menor depósito de coque como a una menor capacidad de craqueo. Asimismo, el pico de olefinas se vuelve más importante en Z40(0,5/45). Por otra parte,

en los materiales basados en Z15, la cantidad detectada en la desorción alcanza entre un 32 y un 40 % de lo adsorbido, al igual que en Z40 y Z40(0,5/45)-1h; mientras que Z40(0,5/45) presentó una desorción del 50% de lo adsorbido, indicando una menor retención como depósito de coque.

Este comportamiento se correlaciona con la fuerza ácida presente en cada material. Por ejemplo, la serie Z40 tiene mayor cantidad de sitios débiles, y por tanto desorben con mayor facilidad el buteno, observándose una menor cantidad de productos de craqueo desprendidos a alta temperatura.

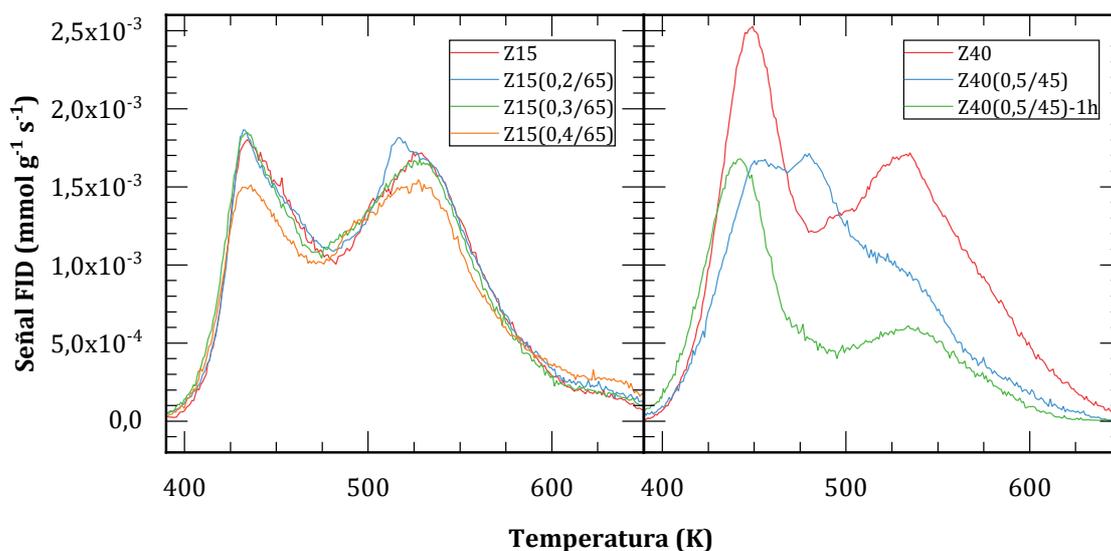


Figura 3.15. TPD en flujo de N_2 luego de saturación mediante pulsos, expresados como mmol de 1-buteno.

Tabla 3.5. Adsorción y desorción de 1-buteno.

Material	Adsorbido ^a (mmol g ⁻¹)	Desorbido ^b (mmol g ⁻¹)	Des/Ads (%)
Z15	3,52	1,13	32,1
Z15(0,2/65)	2,97	1,15	38,7
Z15(0,3/65)	2,95	1,19	40,4
Z15(0,4/65)	3,14	1,10	35,1
Z40	3,56	1,36	38,0
Z40(0,5/45)	1,93	0,96	49,5
Z40(0,5/45)-1h	1,99	0,67	33,5

^a Basado en las integrales de Fig. 3.14

^b Basado en las integrales de Fig. 3.15

3.2.3.2. Análisis por IR dinámico

Las experiencias de análisis por IR dinámicos se llevaron a cabo como se describió en la sección 2.2.5.2, empleando el material Z15(0,3/65), el cual presentó el mejor balance entre generación de mesoporosidad y preservación de la acidez. Los resultados obtenidos después del intercambio H/D *in situ* y su respuesta a los pulsos de cis-2-buteno a la temperatura de reacción se muestran en la Figura 3.16. El espectro de la muestra activada (panel A, curva i) muestra las señales típicas de los distintos grupos OH característicos de las zeolitas MFI en el rango del número de onda 3000-4000 cm^{-1} , asociadas con grupos SiOH terminales (3741 cm^{-1}) y grupos Al(OH)Si puente (3607 cm^{-1}), así como bandas más pequeñas correspondiente a EFAL (3660 y 3780 cm^{-1}) y SiOH en defectos (3725 cm^{-1}). Estas señales se desplazan casi completamente a la región de 2000-3000 cm^{-1} luego del intercambio H/D (curva ii), debido al corrimiento al rojo que produce el intercambio por un isótopo de mayor masa atómica [24]. Todas las bandas de la región OH encontraron una contrapartida en la región OD, correspondiente a los mismos grupos funcionales deuterados: silanoles terminales (2754 cm^{-1}), oxhidrilos puente (2653 cm^{-1}), EFAL (2692 y 2783 cm^{-1}) y silanoles en defectos (2735 cm^{-1}). El intercambio no fue total, a pesar de que el material estuvo expuesto 90 min a D_2O , por lo que se ven señales débiles a 3741 y 3607 cm^{-1} en la curva ii.

La interacción del buteno con la zeolita deuterada (panel B) produce nuevas bandas de absorción: bandas CH en la región 2800-3000 cm^{-1} y bandas CD en la zona 2000-2300 cm^{-1} que se corresponden con la adsorción sobre un sitio ácido intercambiado (ver recuadro).

La disminución en la intensidad de la banda OD puente a 2653 cm^{-1} acompañada de un incremento en la intensidad de la banda OH puente a 3607 cm^{-1} después de 10 pulsos de buteno sugiere que hay intercambio de protones en la desorción de buteno, es decir, que el buteno se adsorbe sobre un sitio deuterado, pero al desorber se lleva el átomo de deuterio en su estructura y deja tras de sí un sitio protónico.

Esto concuerda con el mecanismo de formación del alcóxido superficial expuesto en la sección 1.3.1 (Fig. 1.1), que involucra un *switching* entre los átomos de oxígeno vecinos al átomo de aluminio que origina el sitio ácido. Dicho mecanismo se vuelve a representar en la Fig. 3.17, esta vez empleando un sitio deuterado en el sustrato para mostrar la regeneración de un sitio protónico. En la Fig. 3.16 C se muestran los espectros después de cada pulso presentados en el panel B, luego de sustraer el espectro previo a los pulsos (curva inferior del panel B, idéntica al espectro A-ii). Allí es más evidente el decremento de la banda de los oxhidrilos puente deuterados con el consecuente incremento en la banda de oxhidrilos puentes protónicos. La presencia de un pico positivo alrededor de 3665 cm^{-1} se origina en un leve corrimiento de la banda antes del primer pulso, posiblemente debido a desorción de D_2O residual, pero puede observarse que este pico también disminuye luego de cada pulso.

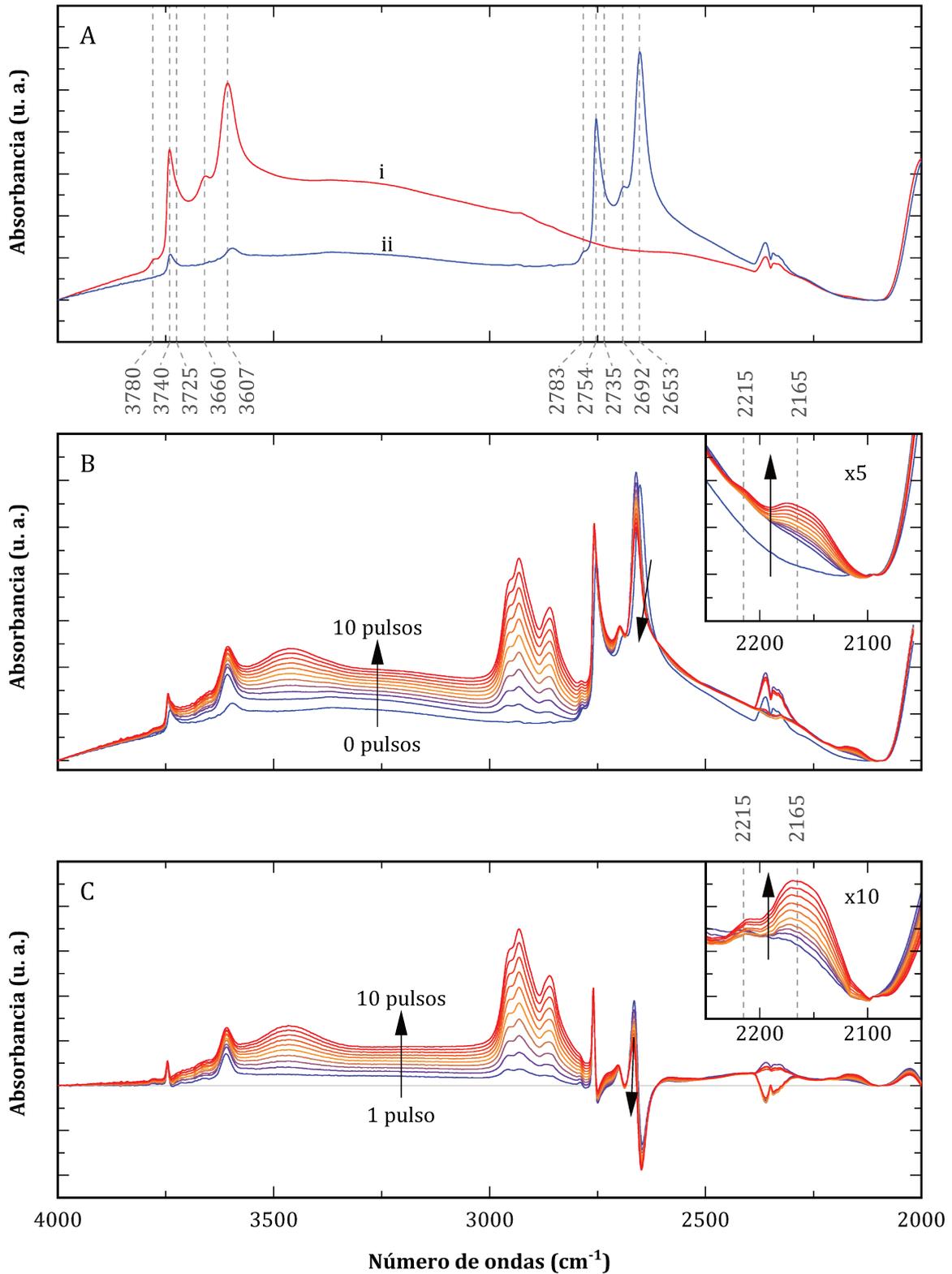


Figura 3.16. Espectros IR para la muestra Z15(0,3/65). A: Espectros de la muestra activada (i) y luego de intercambio H/D (ii). B: Espectros de la muestra antes y luego de 10 pulsos de cis-2-buteno. C: Diferencia entre los espectros luego de cada pulso y el espectro antes de la secuencia.

Se evidencia entonces que son los sitios Al(OH)Si puente los que llevan a cabo la activación de la olefina, la cual es la etapa de iniciación de la reacción. Este comportamiento será luego comparado en la sección 5.3.1 con el de la sílice sulfónica tipo SBA-15.

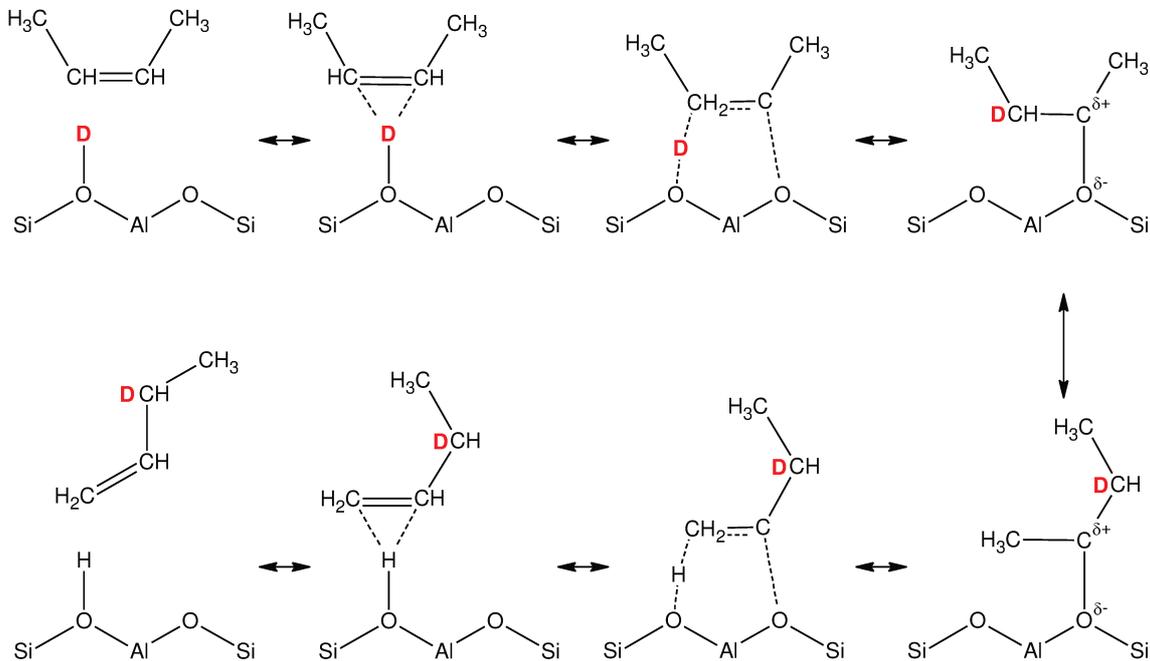


Figura 3.17. Mecanismo de adsorción/desorción de 2-buteno sobre un sitio deuterado de modo de dejar un sitio protónico al desorber.

3.2.4. Evaluación catalítica

3.2.4.1. Alquilación de isobutano con butenos

Como se ha discutido en la sección 1.2.3, las zeolitas MFI se han estudiado previamente en esta reacción, sin obtener buenos resultados en comparación con otras zeolitas como H-Beta o H-Y. La Figura 3.18 muestra la conversión de buteno y la selectividad hacia distintas fracciones de hidrocarburos en función del tiempo en corriente (TOS), para distintos catalizadores evaluados en la alquilación de isobutano con butenos en fase gas, en las condiciones detalladas en la sección 2.2.11.1. En todos los casos, se observó una disminución en la conversión con el TOS debido a la desactivación de los catalizadores por depósitos de coque. Además, en esta reacción, los catalizadores Z15(0,3/65) y Z40(0,5/45) proporcionaron la mejor actividad inicial, con conversiones de buteno cercanas al 90%. En contraste, los valores de conversión iniciales para los otros catalizadores basados en Z15 fueron de alrededor del 75-80%, incluida la zeolita microporosa original, Z15. Por otra parte, Z40 tiene una menor actividad inicial producto de su menor cantidad de sitios ácidos. Z40(0,5/45)-1h presenta un patrón de actividad similar a la zeolita de partida, a pesar de su mayor número de sitios ácidos

y su mesoporosidad, lo que evidencia que la importante disminución en la cristalinidad afecta notablemente a la catálisis.

Sin embargo, existen diferencias apreciables en la tasa de desactivación en cada uno de estos materiales. Claramente, el Z15(0,3/65) se desactiva más rápido que los demás, disminuyendo la conversión a menos del 50% en TOS = 70 min. Esta desactivación del material se reflejó en el mayor contenido de carbono detectado para este material por TPO (sección 2.2.8), que fue de 15,1%, mientras que para los otros catalizadores fue de entre 12 y 13% (Fig. 3.19). Se ha mostrado previamente que en la reacción de alquilación de isobutanos con materiales microporosos, los catalizadores más activos forman mayor cantidad de coque [25]. Por lo tanto, la estructura porosa lograda en este material y la distribución de los sitios ácidos

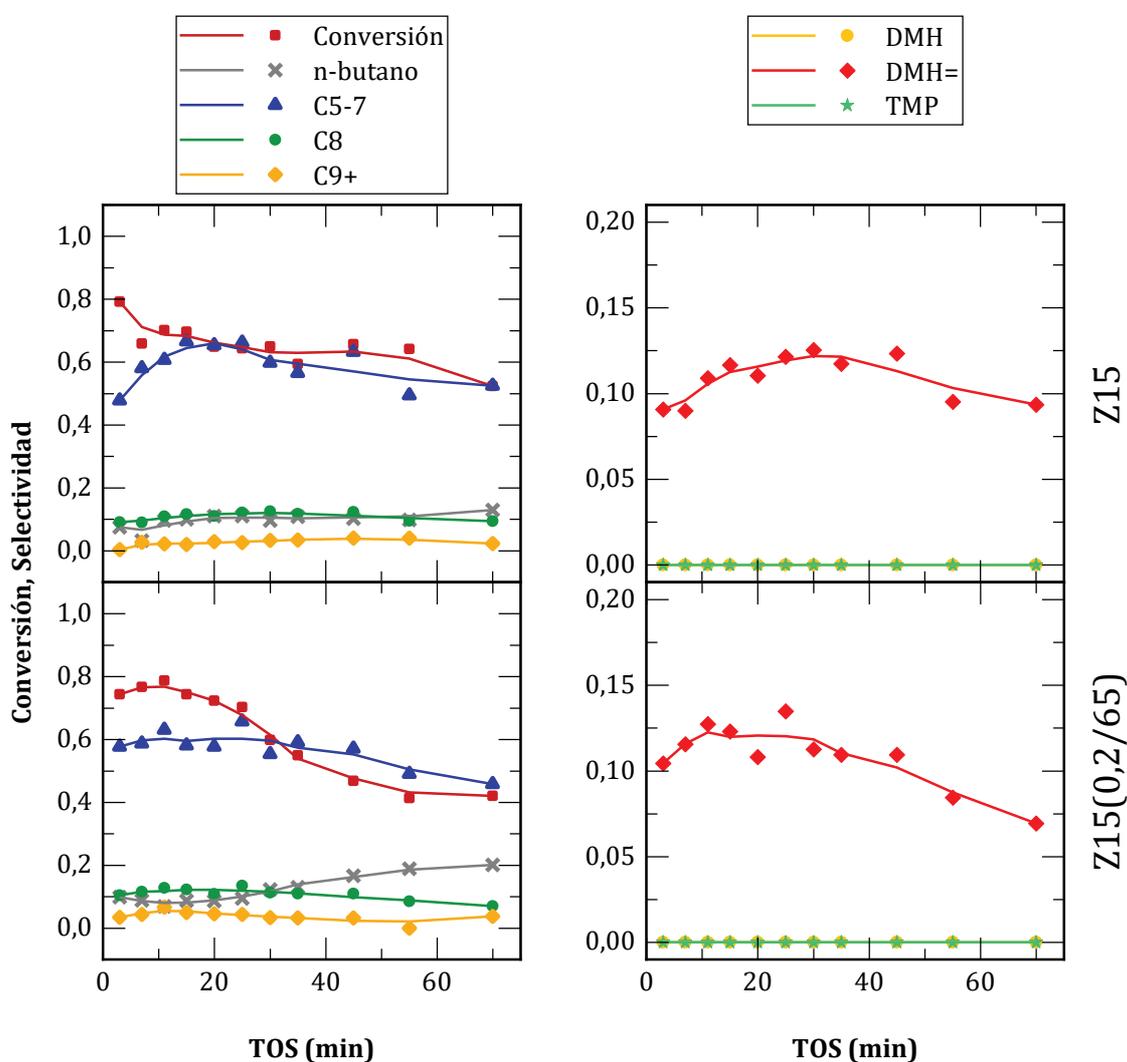


Figura 3.18. Izquierda: Conversión de butenos y selectividades a: n-butano, fracción de 5 a 7 átomos de C, fracción de 8 átomos de C, y fracción de 9 o más átomos de C. Derecha: Selectividad a distintos componentes de la fracción de 8 átomos de C: dimetilhexanos (DMH), dimetilhexenos (DMH=) y trimetilpentanos (TMP).

fue tal que permitió una mayor actividad de zeolita a bajo TOS. La comparación de los perfiles de TPO se analizará luego en esta sección.

Respecto a los materiales basados en Z40, la zeolita Z40(0,5/45) presentó un notable incremento de la actividad y la estabilidad, influenciadas por la mayor acidez y por el desarrollo de mesoporosidad, ambas como consecuencia del tratamiento alcalino. Puede notarse que el contenido de coque depositado es menor, producto de la difusión facilitada de los precursores del coque (Fig. 3.19). Z40(0,5/45)-1h, en cambio, tuvo un comportamiento levemente mejor que la zeolita de partida en cuanto a su actividad residual, produciendo además mayor cantidad de productos de C5-7 y menos de C9+.

La zeolita microporosa H-ZSM-5 ha sido ensayada previamente en esta reacción de alquilación, y debido a su estructura de canales, no fue posible obtener una buena selectividad para los productos de alquilación [26]. Esto se observó nuevamente en este trabajo, como se indica en la Figura 3.18, donde la fracción de C5+ estaba compuesta principalmente por

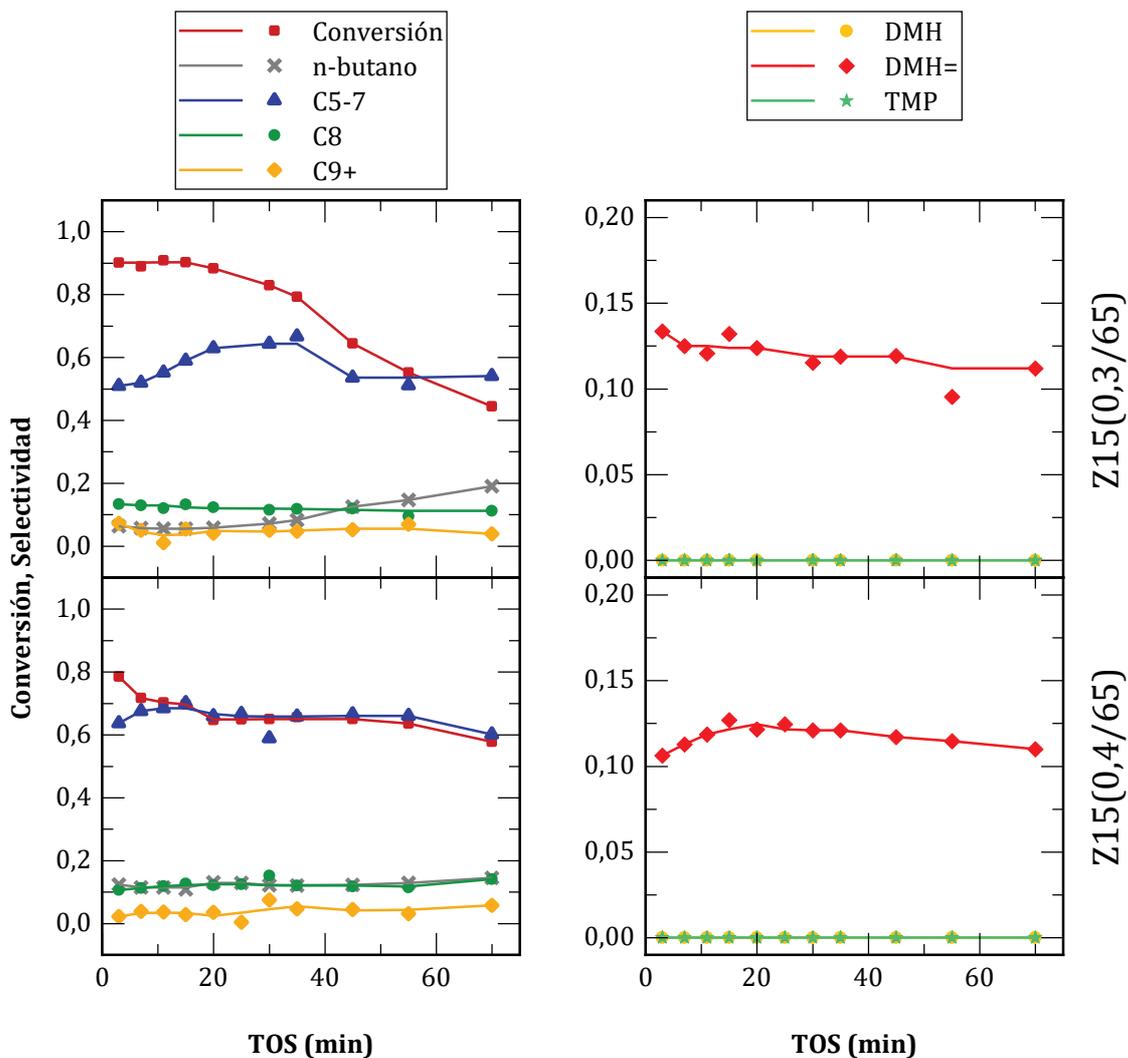


Figura 3.18. (Continuación).

hidrocarburos C5-C7, obtenidos por oligomerización seguida de craqueo. Esta actividad de craqueo inicial muy alta es atribuible a sitios ácidos de Brønsted fuertes, así como a la existencia de importantes restricciones de difusión para que los C8 y C9+ (formados dentro de la zeolita) salgan a través de los canales.

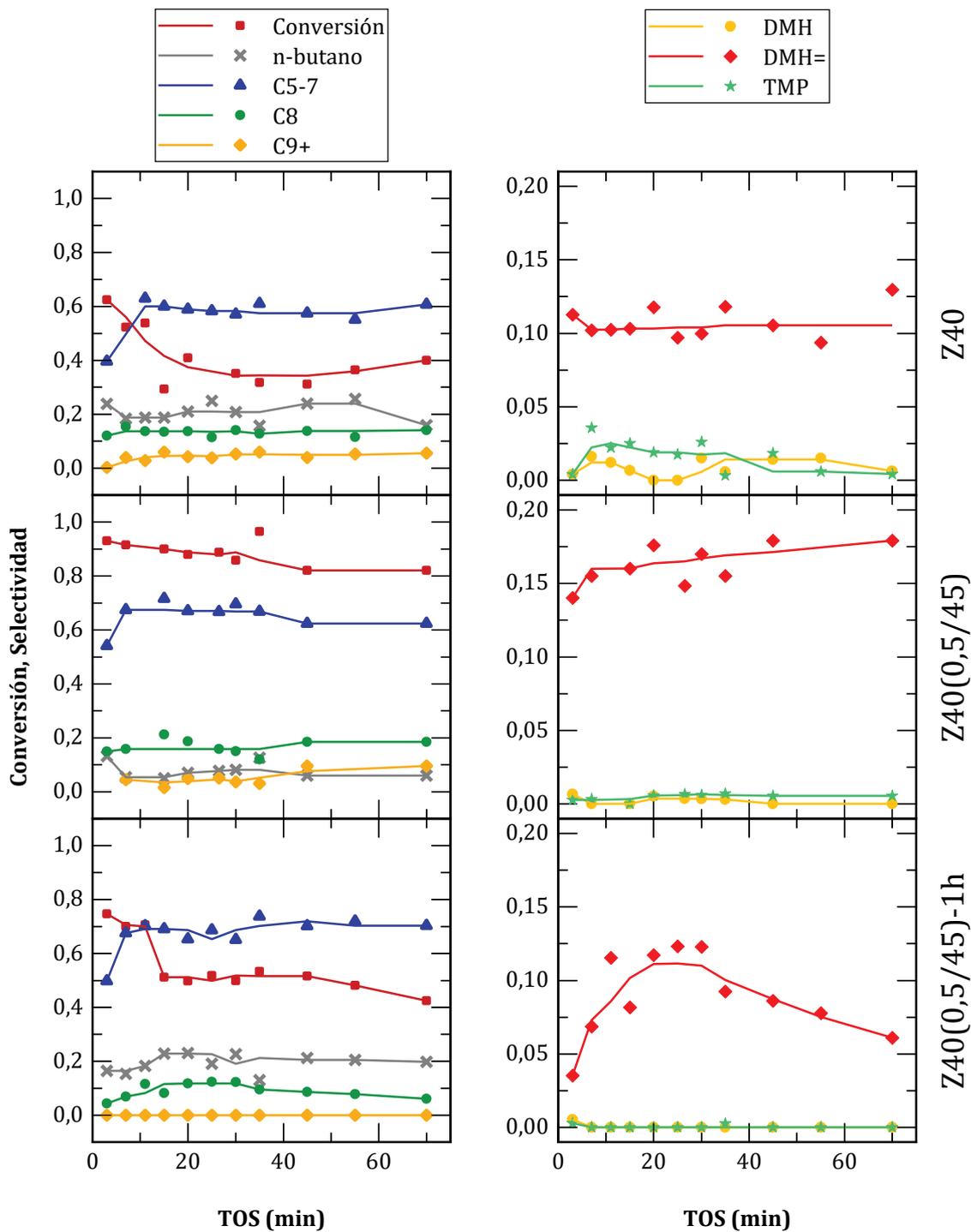


Figura 3.18. (Continuación).

La fracción C8 fue menor al 20% en todos los casos, y prácticamente no se detectaron TMP ni DMH, siendo los DMH= los componentes mayoritarios del producto. Esto indica un predominio de la dimerización de buteno debido a una muy baja actividad de transferencia de hidruro de estos catalizadores, probablemente debido a una rápida desactivación. Por otro lado, estos materiales por su estructura porosa presentan una dificultad estérica para formar compuestos multiramificados. En esta fracción, los DMH= observados son los responsables de la formación de oligómeros C9 + y, en consecuencia, del depósito de coque.

Los catalizadores Z15 y Z40 fueron mucho más selectivos para la dimerización de olefinas que para la alquilación de isobutano, presumiblemente porque la formación de los TMP más voluminosos estaba fuertemente impedida en sus poros más pequeños. La distribución del producto entre las zeolitas tratadas no mostró cambios, incluso en los catalizadores más activos Z15(0,3/65) y Z40(0,5/45), lo que indica que no se lograron mejoras en la selectividad hacia moléculas más ramificadas como las TMP con la generación de mesoporos. Estos resultados sugieren, en concordancia con los experimentos de accesibilidad de sitios ácidos, que los mesoporos generados por el tratamiento alcalino no tienen sitios activos para esta reacción. Estos resultados son similares a los obtenidos por Sazama y cols. [27] al estudiar la isomerización de n-hexano, observando que la selectividad de forma en zeolitas no es afectada por la mesoporosidad secundaria.

Particularmente, el catalizador que produjo mayor proporción de TMP en la fracción C8 fue Z40, lo que se atribuye a su acidez externa. Luego del tratamiento alcalino, esta superficie se ve atacada y se pierden estos sitios ácidos. Después del tratamiento alcalino, los sitios accesibles son de acidez baja, presumiblemente del tipo Lewis y asociados a especies de EFAL originadas por redeposición de parte del aluminio removido.

El comportamiento distintivo del catalizador Z40(0,5/45), caracterizado por su mayor estabilidad y menor cantidad de coque depositado, correlaciona con los resultados de los experimentos de pulsos, en los cuales se observó una alta proporción de buteno desorbido y un menor cantidad de productos desprendidos del coque a más de 500 K. En los demás catalizadores, las diferencias fueron menos marcadas y, por lo tanto, las correlaciones son más débiles.

Respecto a la forma de los perfiles de TPO (Fig. 3.19), se distinguen una región correspondiente a coque alifático (300 – 650 K), compuesto de dos o tres picos superpuestos, y una región de coque aromático (650 – 1000 K) de mucha menor magnitud. Este último se produce a partir del primero durante la experiencia de TPO en un proceso catalizado por los sitios ácidos. El poco grado de aromatización indicaría que se produce un taponamiento de las bocas de poro [28], vinculado al menor diámetro de los microporos de las zeolitas MFI en comparación con las zeolitas *BEA y FAU estudiadas en esta tesis y en trabajos anteriores. En

particular, para el catalizador Z15(0,3/65) se detectó una mayor proporción de coque aromático, lo que está asociado a la presencia de sitios ácidos más fuertes. Eso lleva a la formación de más coque polimerizado.

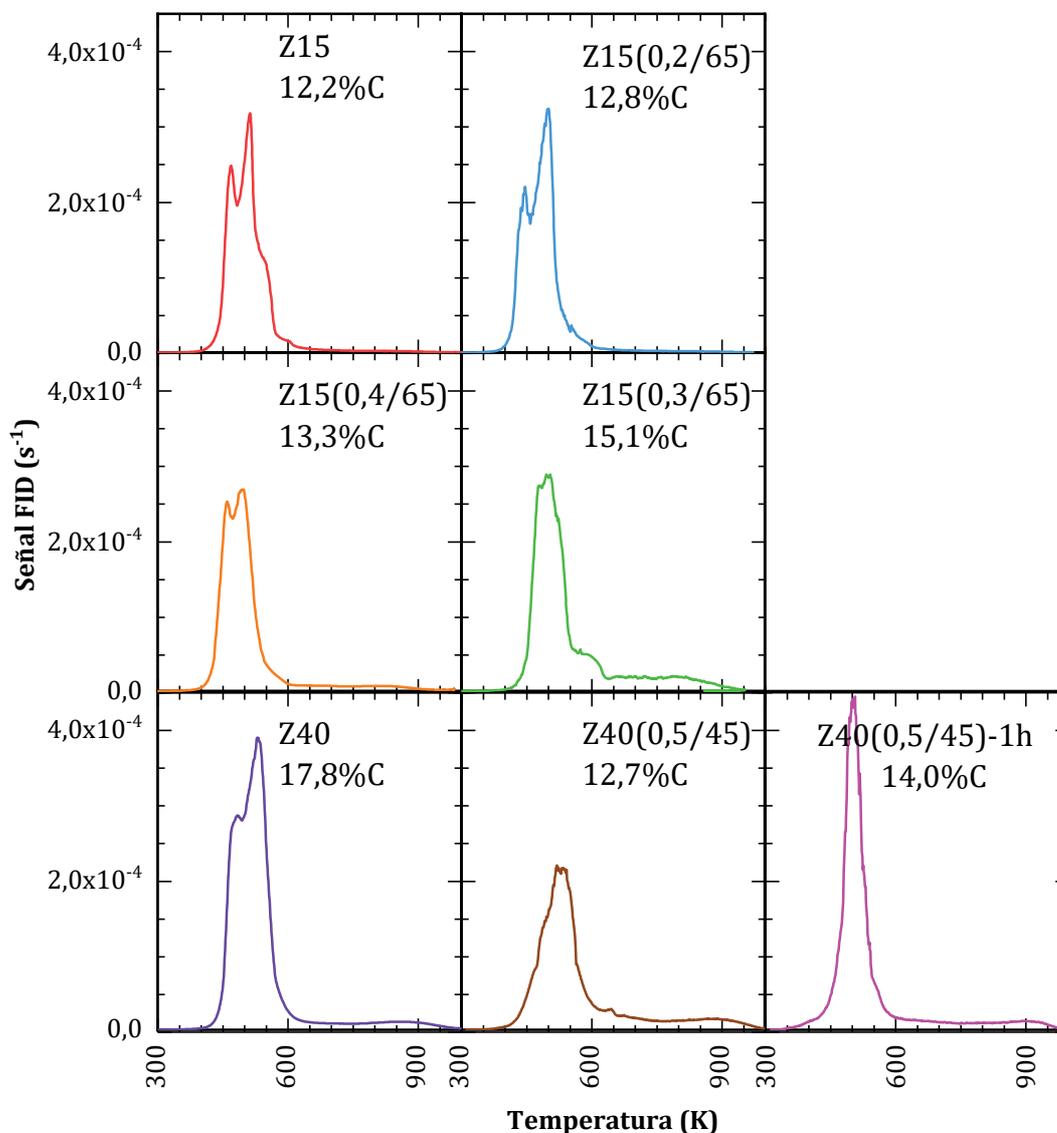


Figura 3.19. Perfiles de TPO para las muestras basadas en zeolita MFI luego de uso en reacción, acompañados por el contenido de carbono resultante.

3.2.4.2. Esterificación de glicerol con ácido acético

La evaluación fue realizada de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.3.2. Los resultados de conversión de glicerol y selectividad a cada uno de los ésteres en función del tiempo en *batch* se presentan en la Fig. 3.20. Se muestran los puntos obtenidos experimentalmente (formas llenas) junto a las curvas obtenidas mediante modelado y optimización (líneas de trazos), que se comentarán luego.

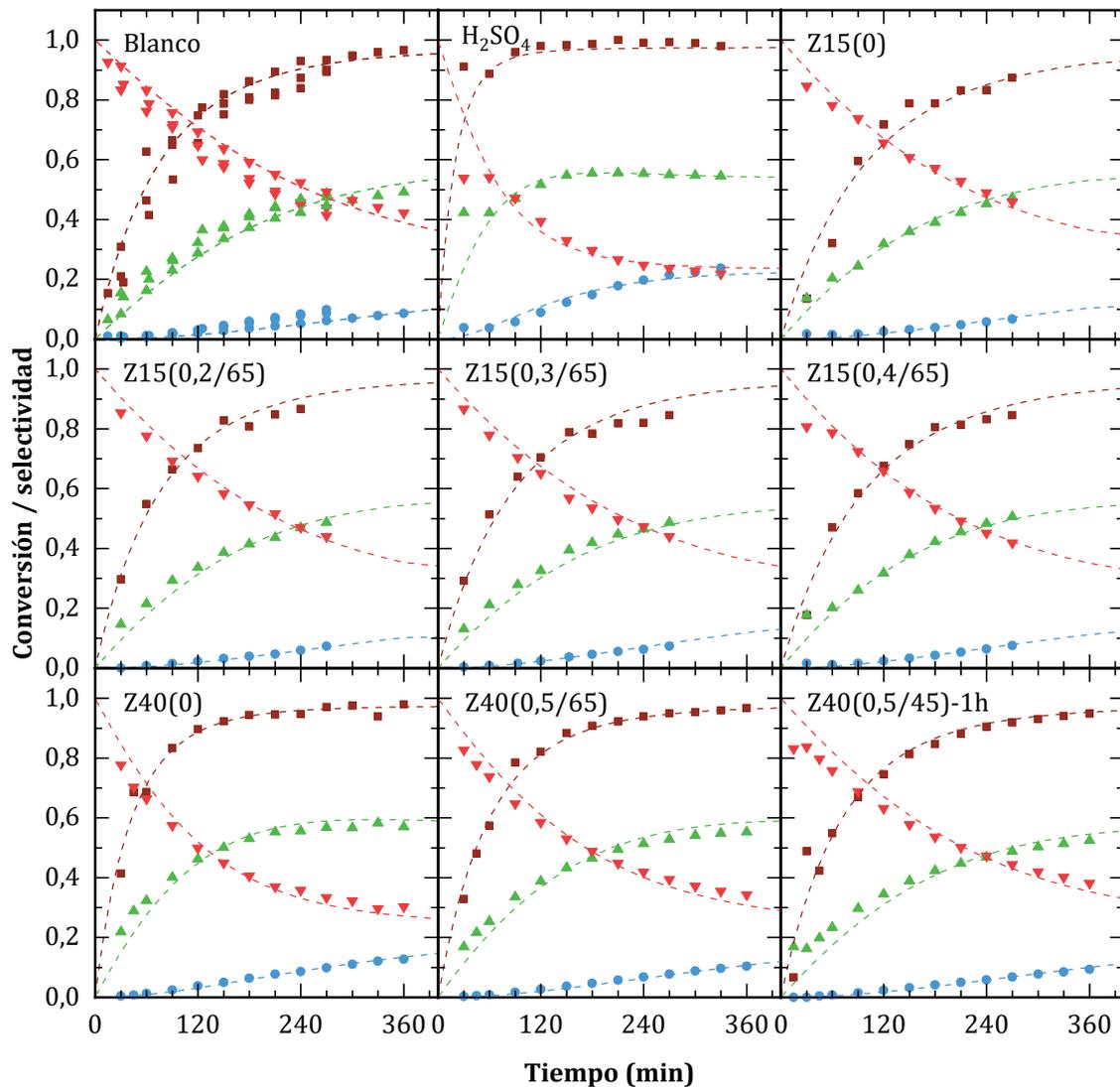


Figura 3.20. Curvas de conversión de glicerol (■) y selectividades a monoacetilglicerol (▼), diacetilglicerol (▲) y triacetilglicerol (●), todas en función del tiempo de reacción en *batch*, para el caso sin catalizador (“Blanco”) y en presencia de distintos catalizadores.

La prueba denominada “blanco” fue el experimento control, en el cual no se agregó ningún catalizador y los reactivos se mezclaron en el mismo orden y ante las mismas condiciones que en las demás pruebas. Esta experiencia muestra una conversión de glicerol superior al 90% luego de 4 h. Es importante tener en cuenta que en este sistema reaccionante, uno de los reactivos (el ácido acético) genera una acidez que si bien es débil influye catalizando la reacción, y que adicionalmente este reactivo se encuentra en exceso. El producto mayoritario fue el MA durante las primeras 4 h, luego fue superado por el DA, que alcanzó una selectividad cercana al 50% a las 5 h. La selectividad a TA se encontró cercana al 10%.

La catálisis homogénea por un ácido fuerte, en este caso ácido sulfúrico, se incluye a modo comparativo. Se empleó una cantidad tal que supone el mismo número de equivalentes de H^+ con los que se cuenta en las experiencias con sólidos ácidos. La conversión de glicerol supera el 90% en la primera hora de reacción, asimismo puede verse que MA es fácilmente convertido en DA y luego este en TA. Luego de 4,5 h, la selectividad a TA alcanza el 20%.

Los catalizadores sólidos no reportaron diferencias significativas con el blanco, con la excepción de incrementos más rápidos de la conversión en el momento inicial (más notorios en los materiales basados en Z40). Estos últimos también presentaron el punto de cruce de las selectividades de MA y TA a tiempos menores, que puede deberse al avance de la primera etapa. Por el contrario, las curvas de selectividad a TA no presentaron cambios apreciables. Esto indicaría un efecto catalítico sólo para la primera esterificación, que repercute en menor medida en la segunda por efecto del desplazamiento del equilibrio.

Modelado cinético

Para esta reacción se realizó un modelado cinético, con el fin de determinar las constantes de reacción y realizar una evaluación más precisa del efecto de las propiedades de los sólidos sobre la actividad catalítica.

Como se mencionó, la reacción de esterificación de glicerol (G) con ácido acético (AA) permite obtener como productos monoacetilgliceroles (MA), diacetilgliceroles (DA) y triacetilglicerol (TA). La reacción es catalizada por ácidos tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos. En el caso de la catálisis homogénea, ácidos fuertes son excelentes catalizadores y la reacción sigue el mecanismo de esterificación de Fischer [29]. Estudios con otros alcoholes proponen que el mecanismo sobre sólidos ácidos es similar, involucrando la adsorción del ácido en primer lugar, seguido por el ataque del alcohol al grupo carboxílico [30]. Aún en ausencia de un catalizador agregado, la reacción tiene lugar al mezclar los reactivos, por lo que los resultados deben contrastarse siempre con un experimento de control (catálisis por parte del ácido acético).

La secuencia de reacciones conforma un conjunto serie-paralelo de equilibrios químicos como se esquematiza en las ecuaciones (2 a 4). Las concentraciones obedecen al sistema de ecuaciones diferenciales acoplado descrito por (5 a 9) para un sistema no catalítico y pueden emplearse para modelar un sistema catalítico bajo la hipótesis de que la reacción química es la etapa limitante del proceso. Asimismo, modelar los sistemas catalíticos como *pseudohomogéneos* nos permite considerar que las constantes de velocidad de reacción resultan de la suma de las contribuciones del ácido acético y del catalizador agregado.



$$\frac{d[G]}{dt} = k_{-1}[MA][H_2O] - k_1[G][AA] \quad (5)$$

$$\frac{d[MA]}{dt} = k_1[G][AA] - k_{-1}[MA][H_2O] - k_2[MA][AA] + k_{-2}[DA][H_2O] \quad (6)$$

$$\frac{d[DA]}{dt} = k_2[MA][AA] - k_{-2}[DA][H_2O] - k_3[DA][AA] + k_{-3}[TA][H_2O] \quad (7)$$

$$\frac{d[TA]}{dt} = k_3[DA][AA] - k_{-3}[TA][H_2O] \quad (8)$$

$$\frac{d[AA]}{dt} = - \left\{ \frac{d[MA]}{dt} + 2 \frac{d[DA]}{dt} + 3 \frac{d[TA]}{dt} \right\} \quad (9)$$

La cantidad de parámetros involucrados, la forma en que se relacionan las variables y el acoplamiento del efecto del catalizador con la velocidad intrínseca de reacción de los reactivos por sí mismos impiden la resolución de manera exacta del sistema de EDOs, lo que dificulta la obtención de constantes de reacción que permitan comparar los catalizadores de manera ponderada. Sin embargo, es posible simular las curvas mediante métodos numéricos.

Partiendo de una mezcla de ácido acético y glicerol con concentraciones iniciales C_{AA}^0 y C_G^0 , y teniendo en cuenta un posible contenido de agua en los mismos o en el catalizador C_W^0 , se obtienen los balances de masa dados por las ecuaciones (10 a 15), donde ε_i son los grados de avance de las tres reacciones.

$$[G] = C_G^0 - \varepsilon_1 \quad (10)$$

$$[AA] = C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \quad (11)$$

$$[MA] = \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (12)$$

$$[DA] = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 \quad (13)$$

$$[TA] = \varepsilon_3 \quad (14)$$

$$[H_2O] = C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad (15)$$

Dadas las concentraciones iniciales de los reactivos, el sistema posee solo tres grados de libertad, resultando conveniente adoptar los grados de avance como variables principales, a partir de las cuales se derivan las concentraciones. Sus derivadas resultan las velocidades de reacción individual (ecuaciones 16 a 18), donde K_i son las constantes de equilibrio inversas, características de la termodinámica del sistema e independientes del catalizador empleado.

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = k_1[G][AA] - k_{-1}[MA][H_2O] = k_1([G][AA] - K_{-1}[MA][H_2O]) \quad (16)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = k_2[MA][AA] - k_{-2}[DA][H_2O] = k_2([MA][AA] - K_{-2}[DA][H_2O]) \quad (17)$$

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} = k_3[DA][AA] - k_{-3}[TA][H_2O] = k_3([DA][AA] - K_{-3}[TA][H_2O]) \quad (18)$$

Reemplazando los balances de masa (10 a 15) en (16 a 18), se obtienen las expresiones (19 a 22), que resultan un sistema de tres EDO no lineales y acopladas entre sí:

$$\frac{d\varepsilon_1}{dt} = k_1 \left[(C_G^0 - \varepsilon_1) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-1}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (19)$$

$$\frac{d\varepsilon_2}{dt} = k_2 \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-2}(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (20)$$

$$\frac{d\varepsilon_3}{dt} = k_3 \left[(\varepsilon_2 - \varepsilon_3) (C_{AA}^0 - (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)) - K_{-3}\varepsilon_3(C_W^0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \right] \quad (21)$$

Resulta entonces factible, dadas las constantes de equilibrio y las de reacción, obtener las curvas de grados de avance en función del tiempo mediante una aproximación:

$$\varepsilon_k(t + \Delta t) \cong \varepsilon_k(t) + \Delta t * f[\varepsilon_k(t)] \quad (22)$$

De este modo, es posible el planteo de un método numérico iterativo, mediante el cual se propongan juegos de constantes de reacción, se obtengan los grados de avance en función del tiempo con la aproximación (22) y se los compare con la información experimental generando un indicador de *bondad del ajuste*.

En este trabajo, se adoptó un método de Runge-Kutta de segundo orden para aproximar la solución del sistema de EDO y el error a minimizar fue cuantificado por la sumatoria de las desviaciones al cuadrado (SSD). Para la búsqueda de soluciones se empleó un algoritmo de optimización por enjambre de partículas (*Particle swarm optimization*) [31]. Es un método metaheurístico basado en un conjunto (denominado enjambre) de puntos móviles del espacio de soluciones (llamadas partículas), para los cuales se evalúa el error mediante alguna métrica (en este caso, los errores cuadrados de las curvas simuladas respecto a los datos experimentales). Se simularon 500 partículas y se realizó una exploración preliminar aleatoria que involucró 150 iteraciones, para obtener un primer valor de la solución. Luego se procedió a la búsqueda con el algoritmo propiamente dicho, que se dio por finalizada luego de 250 iteraciones sin cambios en el mínimo global.

Se determinó una región de confianza para los valores, dada por las partículas exploradas que cumplían la condición (23), según el enfoque de Schwaab y cols. [32], donde F es la distribución de Fischer-Snedecor, α es el nivel de confianza (en este caso, 0,95), n es el número de datos disponibles y p el número de parámetros a estimar.

$$\text{Confidence region} = \left\{ \mathbf{k} : SSD(\mathbf{k}) \leq SSD(\mathbf{k}_{best}) * \left(1 + \frac{p}{n-p} F_{p,n-p}^{1-\alpha} \right) \right\} \quad (23)$$

Dado que el análisis requiere el conocimiento de las constantes de equilibrio, estas fueron obtenidas en un experiencia complementaria, con ácido metanosulfónico como catalizador en una cantidad superior a la empleada en el procedimiento habitual. Asimismo, los reactivos fueron cargados en relación estequiométrica (AA:G = 3), de modo que ninguna concentración se aproxime a cero y vuelva inciertos los cocientes. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Constantes de equilibrio

Constantes directas	
K ₁	4,35 ± 0,30
K ₂	1,102 ± 0,031
K ₃	0,2035 ± 0,0059
Constantes inversas	
K ₋₁	0,232 ± 0,018
K ₋₂	0,908 ± 0,024
K ₋₃	4,92 ± 0,14

Las constantes de reacción obtenidas mediante modelado y optimización, junto con los valores extremos dados por la región de confianza, se muestran en la Tabla 3.7 y se representan en la Figura 3.21. Con las mismas se construyeron las curvas de ajuste superpuestas a los puntos determinados experimentalmente, que se muestran en la Figura 3.20.

El ácido sulfúrico presenta diferencias de al menos un orden de magnitud con respecto al “blanco”. La mayor incerteza en el valor de la primera constante se debe a la rápida conversión del glicerol en la primera etapa, no disponiéndose de suficientes puntos experimentales en la región para un ajuste más certero.

En el caso de la zeolita Z15, no se aprecia un efecto catalítico significativo, resultando las curvas muy similares al

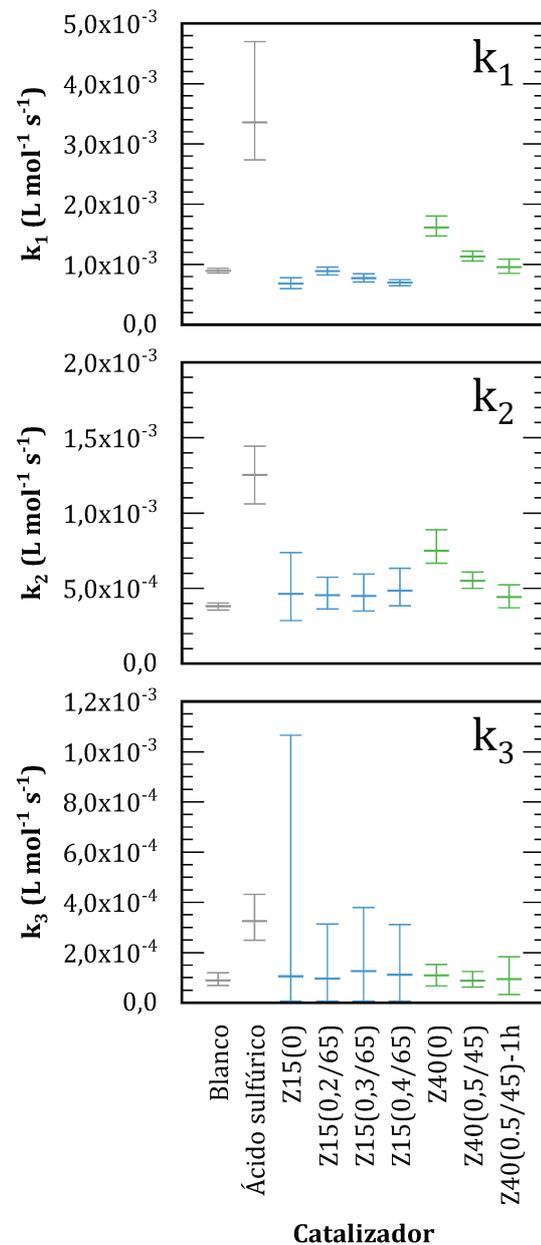


Figura 3.21. Constantes cinéticas para las reacciones de esterificación de glicerol.

experimento de control y quedando superpuestos los intervalos de confianza para las constantes determinadas para ambos experimentos. El tratamiento alcalino no mejora esta situación, lo que se atribuye a la falta de accesibilidad a los sitios. Por su parte, la zeolita Z40 cataliza las primeras dos reacciones, pero el tratamiento alcalino empeora su actividad. Esto se debe a que no se generan nuevos sitios accesibles, al mismo tiempo que se pierden parte de los ubicados en el área externa, que son los capaces de catalizar la reacción.

Tabla 3.7. Constantes cinéticas para la esterificación de glicerol con ácido acético.

Catalizador	Constantes cinéticas observadas (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			Límites superiores e inferiores de los intervalos de confianza 0,95		
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₁	k ₂	k ₃
Blanco	8,93E-04	3,81E-04	8,85E-05	8,56E-04 9,38E-04	3,56E-04 4,03E-04	6,83E-05 1,20E-04
Ácido sulfúrico	3,36E-03	1,25E-03	3,25E-04	2,73E-03 4,70E-03	1,06E-03 1,44E-03	2,49E-04 4,31E-04
Z15(0)	7,22E-04	4,68E-04	8,79E-05	6,29E-04 8,28E-04	2,89E-04 7,66E-04	6,14E-06 1,18E-03
Z15(0,2/65)	9,69E-04	4,63E-04	9,74E-05	9,24E-04 1,02E-03	4,01E-04 5,35E-04	1,44E-05 2,07E-04
Z15(0,3/65)	9,66E-04	4,61E-04	1,15E-04	9,20E-04 1,02E-03	4,00E-04 5,25E-04	3,33E-05 2,22E-04
Z15(0,4/65)	9,16E-04	4,90E-04	9,42E-05	8,40E-04 1,01E-03	3,81E-04 6,42E-04	6,14E-06 3,38E-04
Z40(0)	1,61E-03	7,50E-04	1,09E-04	1,47E-03 1,81E-03	6,66E-04 8,90E-04	6,78E-05 1,52E-04
Z40(0,5/45)	1,13E-03	5,50E-04	8,79E-05	1,06E-03 1,22E-03	4,99E-04 6,06E-04	6,25E-05 1,24E-04
Z40(0,5/45)-1h	9,60E-04	4,43E-04	9,42E-05	8,50E-04 1,09E-03	3,71E-04 5,23E-04	3,34E-05 1,83E-04

* T=120 °C, AA:G=6 (molar), cat:G=0,04 (másico)

3.3 Resultados con catalizadores basados en zeolita *BEA

3.3.1. Evaluación de las condiciones de tratamiento

Las condiciones ensayadas de tratamiento alcalino para la zeolita Beta se ubicaron en rangos más estrechos, dado que estas ya han sido estudiadas y optimizadas [33,34]. Los tratamientos de desilicación se estudiaron a 45 y 65 °C, con concentraciones 0,2 y 0,3 M de NaOH. Los materiales así obtenidos fueron luego convertidos en su forma protónica por intercambio con NH₄NO₃ seguido de calcinación, según el procedimiento detallado en la sección 2.1.1. El material de partida fue una zeolita de relación Si/Al: 12,5 en su forma amónica (denominada NH₄BEA), de la cual una porción fue convertida a su forma protónica mediante

calcinación a 823 K (2 h, 1,5 K min⁻¹) y se denominó HBEA, a fin de comparar las propiedades ácidas y catalíticas con los materiales obtenidos.

Dada la estructura parcialmente amorfa de la red, la desilicación resulta más agresiva que en zeolitas MFI, produciéndose pérdidas significativas de S_{BET} y volumen de microporos (Tabla 3.8). También se produce una reducción notable en la cristalinidad, tomando valores del orden del 50%. Los mesoporos generados presentan una distribución más ensanchada que los obtenidos en zeolita MFI y son de magnitud similar entre sí (Fig. 3.22). Los espectros XRD y las isotermas se incluyen en el anexo, Figs. A.4 y A.10.

Tabla 3.8. Propiedades texturales de materiales basados en zeolita BEA Si/Al: 12,5.

Material	Sup. específica (m ² g ⁻¹)		Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)			Cristalinidad (%)
	S_{BET}	Externa	Total	Microp.	Mesop.	
NH ₄ BEA	605	168	0,520	0,175	0,345	100
HBEA	624	162	0,519	0,184	0,335	99,1
B12(0,2/45)	411	147	0,660	0,107	0,553	63,8
B12(0,3/45)	276	128	0,579	0,060	0,519	47,5
B12(0,2/65)	490	230	0,775	0,109	0,665	53,1
B12(0,3/65)	380	178	0,677	0,085	0,591	49,9

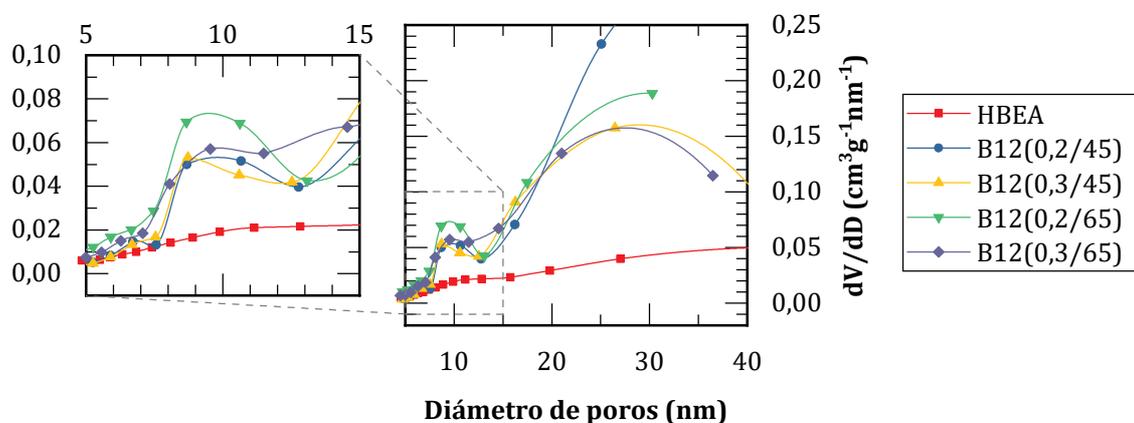


Figura 3.22. Distribuciones de tamaño de poros determinadas mediante el método BdB.

Los perfiles de desorción de piridina (Fig. 3.23) muestran tres zonas diferenciadas: sitios débiles, asociados a un máximo de desorción por debajo de 600 K; sitios moderados, entre 700 y 800 K, y sitios fuertes que dan señales por encima de 1000 K. En todos los casos, los sitios de fuerza moderada fueron predominantes. Asimismo, puede notarse que los sitios fuertes presentes en las zeolitas beta poseen mayor acidez que los sitios fuertes de las zeolitas MFI, con máximos ubicados a más de 1000 K en las BEA, mientras que las MFI tuvieron picos centrados alrededor de 900 K.

Los materiales basados en BEA tratados a 45 °C sufrieron pérdidas considerables de sitios ácidos (Tabla 3.9), que al comparar perfiles de desorción resultan ser los de fuerza

moderada y fuerte. Por el contrario, los materiales tratados a 65 °C perdieron menor cantidad de sitios en total, aunque se notó un descenso de los sitios fuertes y un incremento en la zona de sitios débiles.

Tabla 3.9. Propiedades ácidas de zeolita BEA Si/Al: 12,5 sometida a tratamiento alcalino.

Material	Si/Al (mol/mol)	Sitios ácidos (mmol g ⁻¹)
HBEA	12,5	1,12
B12(0,2/45)	10,6	0,62
B12(0,3/45)	10,5	0,45
B12(0,2/65)	9,6	0,93
B12(0,3/65)	7,8	1,05

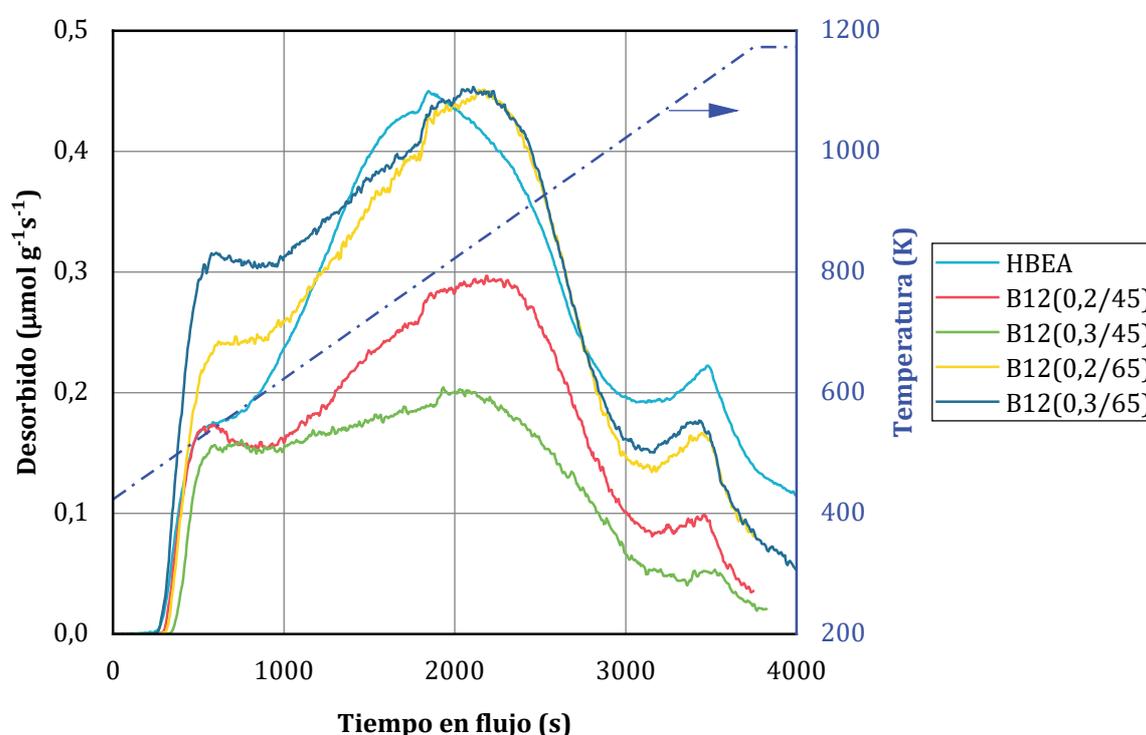


Figura 3.23. Perfiles de TPD de piridina para materiales basados en zeolita Beta.

3.3.2. Experiencias de adsorción dinámica

Se evaluó la adsorción dinámica de 1-buteno mediante pulsos sobre lechos de los catalizadores (Fig. 3.24), de la misma manera que se ensayaron los materiales de la sección 3.2.3. En general, los materiales tratados presentaron mayor adsorción que el material de partida calcinado, esto se aprecia con mayor claridad al comparar las envolventes y las integrales de las señales de salida (Fig. 3.25). En particular, B12(0,3/45) presentó una adsorción mucho menor que las demás, mientras que B12(0,2/65) retuvo mucho más que las

demás. Esto se explica por la menor concentración de sitios ácidos en la B12(0,3/45) respecto de la B12(0,2/65).

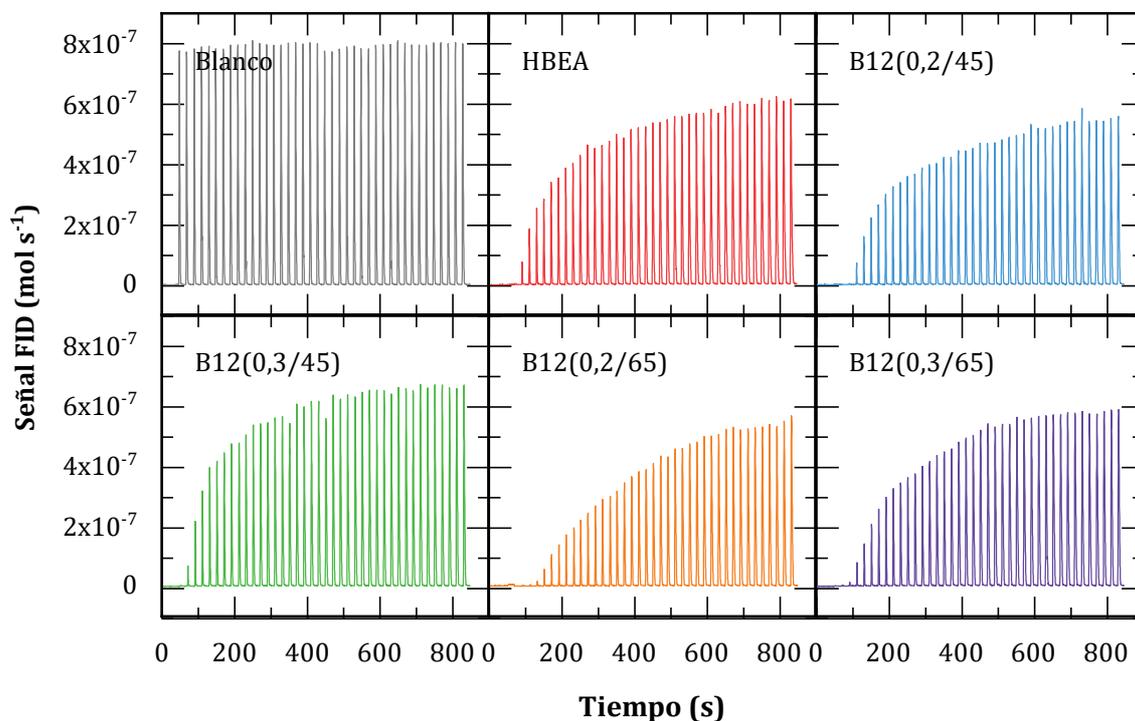


Figura 3.24. Adsorción dinámica de 1-buteno sobre distintos catalizadores y experimento de control con una celda vacía (“Blanco”).

Inmediatamente a continuación de las secuencias de pulsos, se inició una rampa de temperatura y se monitoreó la desorción (Fig. 3.26). Los perfiles presentaron tres picos principales, al igual que los materiales basados en zeolita MFI (sección 3.2.4), pero con una menor contribución del pico de alta temperatura. La comparación de la cantidad adsorbida calculada con los datos mostrados en la Fig. 3.25 se muestran en la Tabla 3.10. La zeolita de partida desorbió un 66,5% del 1-buteno adsorbido, la mayor proporción entre todos los catalizadores. Esto indica que se produce un menor depósito de coque y, en consecuencia, sería de esperar una menor desactivación en reacción. B12(0,2/45), B12(0,3/45) y B12(0,2/65) presentaron bajas proporciones de desorción, levemente superiores al 20% de lo adsorbido, lo que indica elevada polimerización del 1-buteno. Es notable la diferencia en las cantidades adsorbidas, teniendo las muestras tratadas con 0,2 M de hidróxido de sodio (B12(0,2/45) y B12(0,2/65)) una adsorción significativamente mayor a las tratadas con 0,3 M. B12(0,3/65) presentó una cantidad desorbida similar a B12(0,2/45) y B12(0,2/65), aunque con una menor adsorción, indicando una menor producción de coque. Este resultado se explica por la mayor proporción de sitios débiles en este catalizador, como se mostró en la Fig. 3.23.

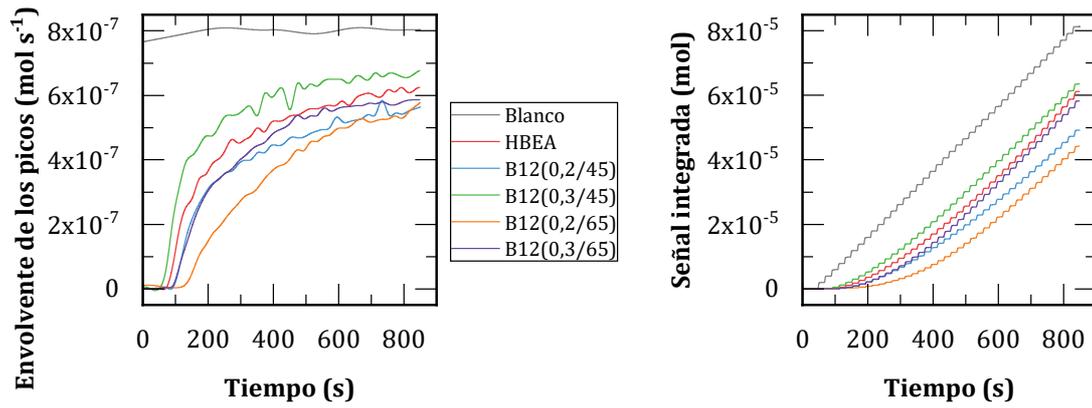


Figura 3.25. Envolturas e integrales de las señales representadas en la Figura 3.24.

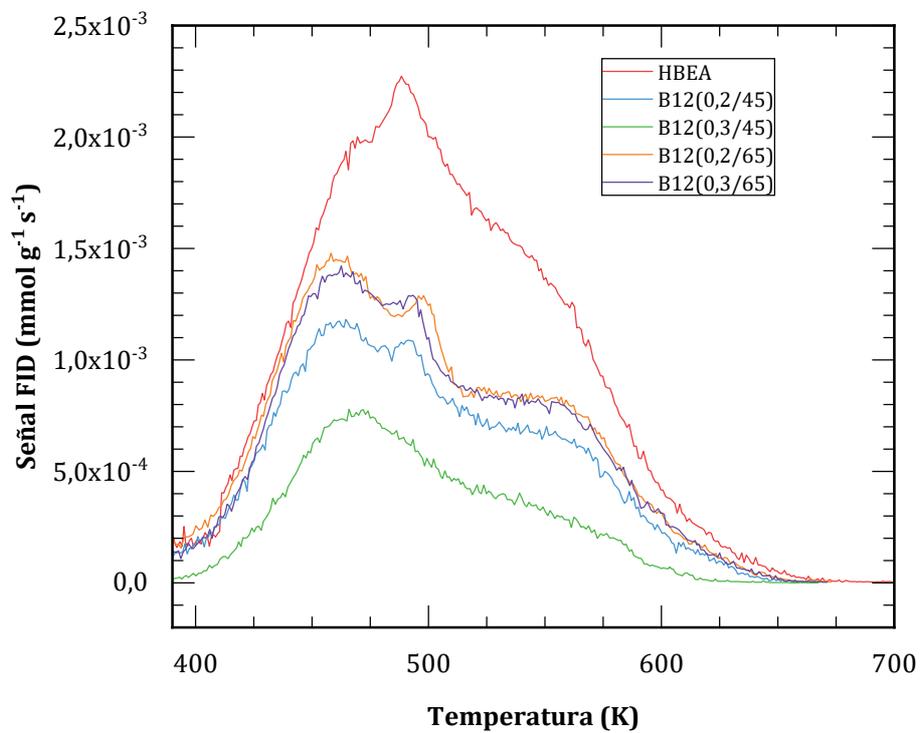


Figura 3.26. Perfiles de TPD de 1-buteno luego de las secuencias de pulsos.

Tabla 3.10. Adsorción y desorción de 1-buteno.

Material	Adsorbido ^a (mmol g ⁻¹)	Desorbido ^b (mmol g ⁻¹)	Des/Ads (%)
HBEA	2,03	1,35	66,5
B12(0,2/45)	3,21	0,76	23,6
B12(0,3/45)	1,83	0,39	21,5
B12(0,2/65)	3,60	0,89	24,8
B12(0,3/65)	2,16	0,86	39,9

^a Basado en las integrales de Fig. 3.25

^b Basado en las integrales de Fig. 3.26

3.3.3. Evaluación catalítica

3.3.3.1. Alquilación de isobutano con butenos

La Figura 3.27 muestra las curvas de conversión de butenos y selectividad a distintas fracciones de hidrocarburos obtenidas con los distintos materiales. Todos los tratamientos dieron lugar a catalizadores con menor actividad que el material de partida, aunque en todos los casos la curva de conversión parece tender a una misma asíntota alrededor de un 10%.

Asimismo, en todos los casos se observó una elevada selectividad a n-butano y productos de C5-7 durante todo el tiempo de reacción. El primero indicaría que en todo momento está activo el mecanismo de auto alquilación y, por lo tanto, que hay sitios capaces de catalizar la transferencia de hidruro. Por otra parte, los últimos indicarían que predomina una alquilación múltiple seguida de craqueo.

El momento en que se presenta la mayor caída en la conversión es acompañado de una caída en la cantidad de productos de craqueo, y en algunos casos se alcanza a notar un leve aumento en los compuestos de elevado peso molecular (C9+). Por lo tanto, la rápida desactivación inicial se explica por el bloqueo de los sitios de mayor fuerza, que ocasiona una mayor acumulación de productos pesados, que bloquean más sitios, dándose una retroalimentación por la cual el coque se acumula rápidamente. La actividad remanente es menor que para las zeolitas MFI, aun teniendo mayor superficie externa, lo que induce a considerar que los sitios externos de las zeolitas BEA sufren también acumulación de coque. Esto puede explicarse por la menor fuerza ácida de estas últimas, por lo que son menos activas para las reacciones de craqueo que previenen la acumulación de coque. En estudios previos se mostró que esta pérdida de actividad puede compensarse con un aumento de temperatura durante la reacción [25].

La zeolita de partida es más selectiva a DMH en los instantes iniciales que los materiales tratados, siendo además la conversión mucho más elevada. A niveles similares de conversión, las selectividades a DMH resultan similares para todos los materiales. B12(0,3/45) es el catalizador con menor cantidad de sitios ácidos y se desactivó con una menor cantidad de coque depositada (Fig. 3.28). Presentó, sin embargo, una actividad elevada levemente más prolongada que los demás y similar al material de partida. Se observó que todos los catalizadores se desactivan durante los primeros 10 min de la reacción, según el orden en que adsorbieron 1-buteno en las experiencias de pulsos (Tabla 3.9). Así, los materiales que interactuaron más débilmente con la olefina facilitaron su desorción y retrasaron levemente la desactivación. Sin embargo, la menor fuerza ácida de estos catalizadores parece ser el factor más relevante para la rápida desactivación, al carecer de capacidad de craqueo de los precursores de coque.

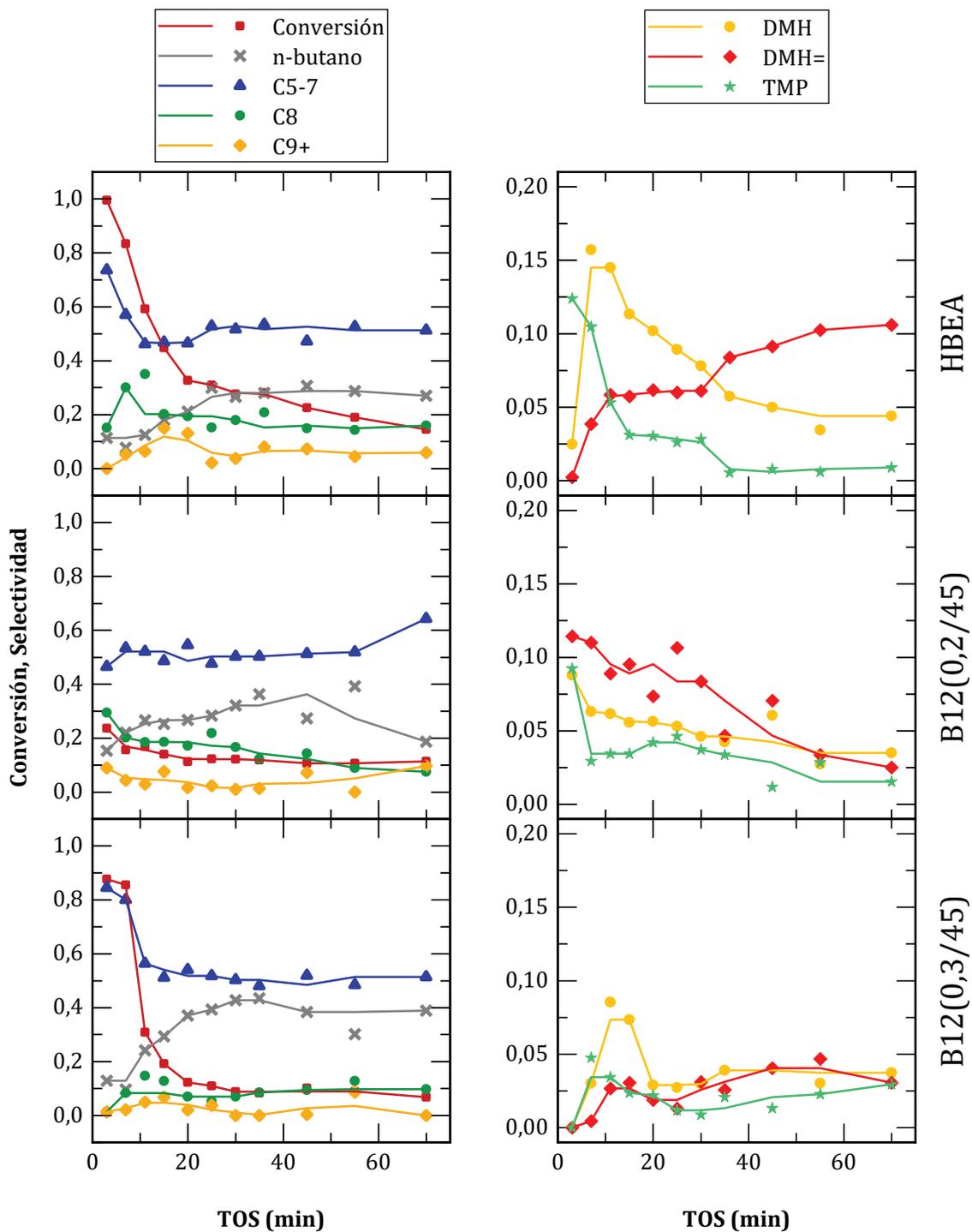


Figura 3.27. Izquierda: Curvas de conversión de butenos y de selectividades a n-butano y las fracciones de 5 a 7 átomos de carbono, de 8 y de 9 o más. Derecha: Curvas de selectividad a distintos componentes de la fracción de 8 átomos de carbono: dimetilhexanos (DMH), dimetilhexenos (DMH=) y trimetilpentanos (TMP).

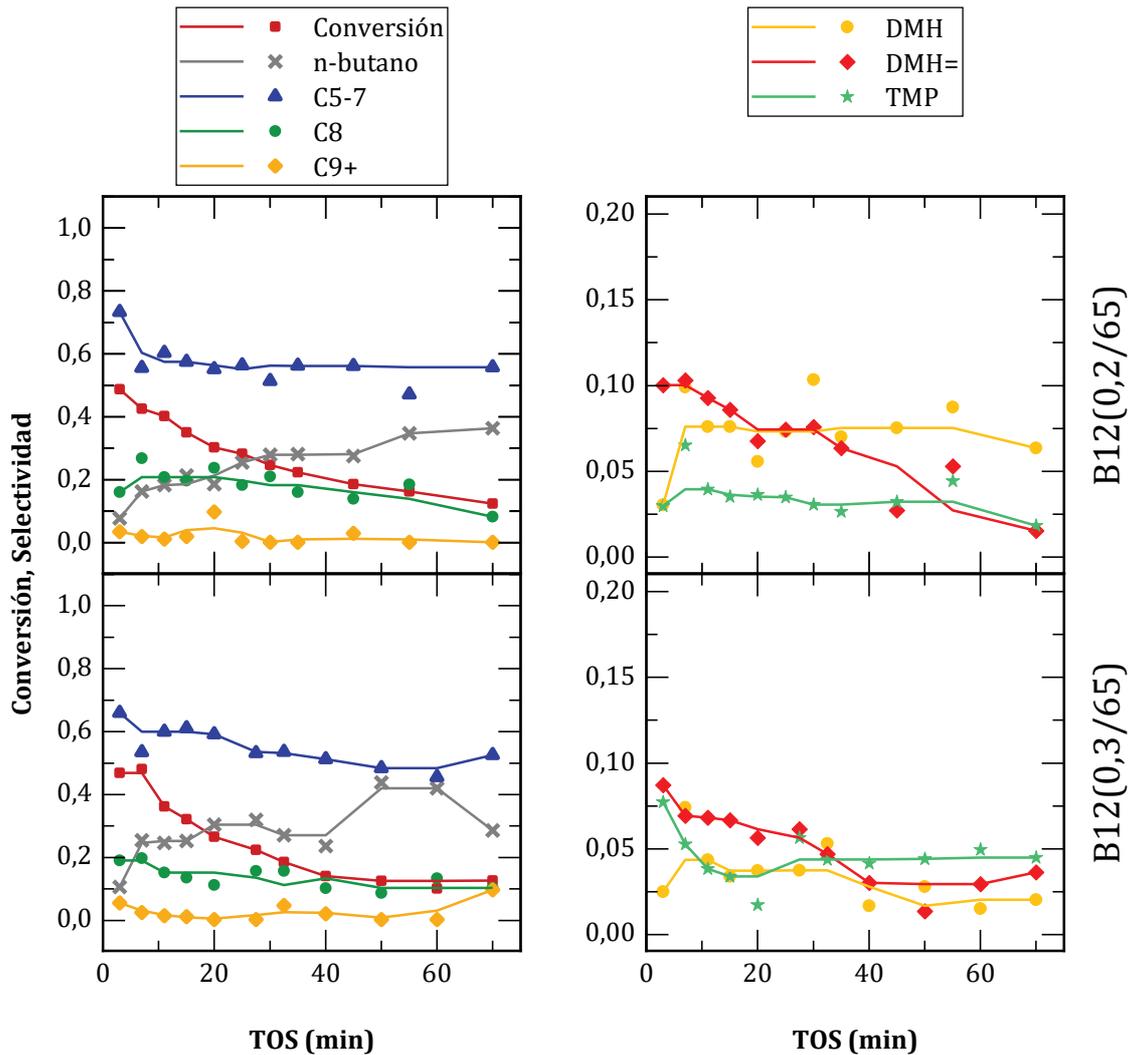


Figura 3.27. (Cont.)

Los análisis de TPO de los catalizadores usados (Fig. 3.28) mostraron perfiles similares para todos los materiales, con una región de quemado de coque alifático entre 300 y 650 K, similar a la vista para los materiales basados en zeolitas MFI, y otra región de menor área entre 650 y 1000 K, correspondiente a coque aromático. B12(0,3/45), que presentó las menores áreas y volúmenes de poros, se desactivó con una cantidad de coque considerablemente menor y presentó un menor grado de aromatización, en correspondencia con la menor acidez total de este catalizador. En los demás casos, la estructura porosa desfavoreció el bloqueo de bocas de poro y se observan mayores cantidades de coque aromático.

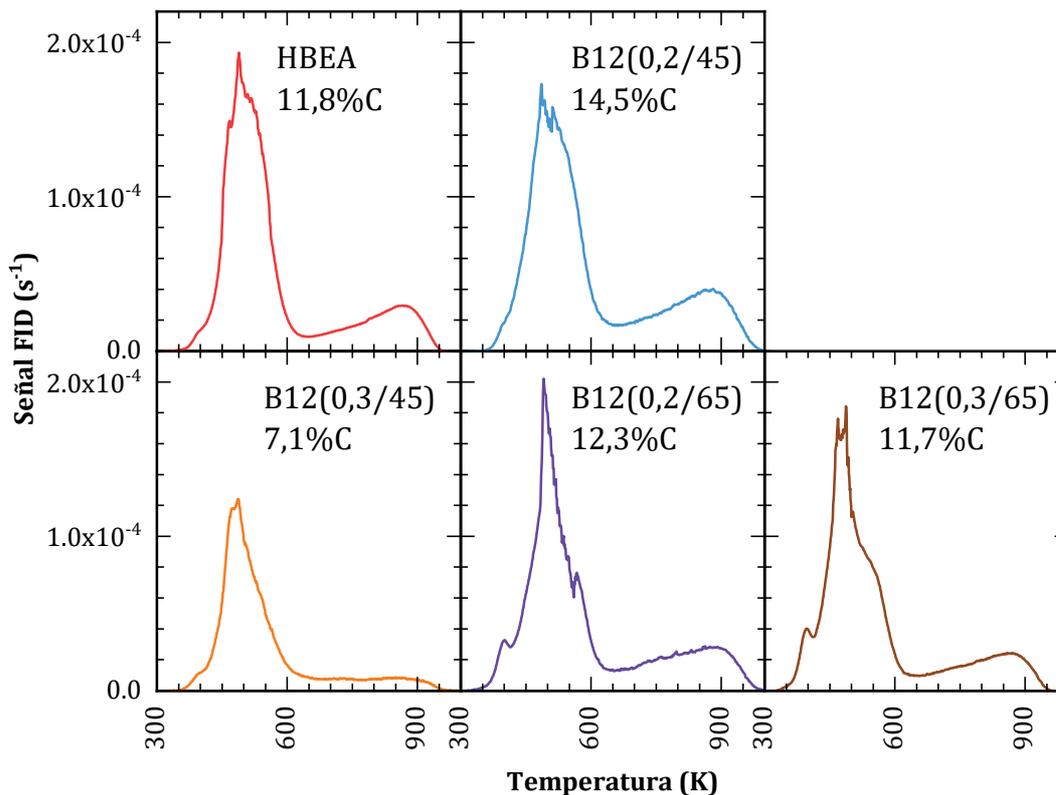


Figura 3.28. Perfiles de TPO para las muestras basadas en zeolita BEA luego de uso en reacción, acompañados por el contenido de carbono resultante.

3.4 Conclusiones

Se estudiaron los efectos de la desilicación por tratamiento alcalino, en zeolitas de distinta estructura y contenido de aluminio, sobre las propiedades texturales, ácidas y catalíticas.

La generación de mesoporos, preservando la cristalinidad del material de partida, solo es posible en rangos estrechos de concentración de álcali y temperatura, y con una duración limitada. La zeolita MFI de Si/Al: 15 requiere condiciones más agresivas que la zeolita MFI de Si/Al: 40 por el efecto protector de los átomos de aluminio sobre los átomos de silicio en los tetraedros adyacentes. Asimismo, la zeolita *BEA de Si/Al: 12,5 requiere condiciones algo más suaves por su alta cantidad de defectos, que favorecen la desilicación.

En las condiciones adecuadas, se formaron poros de alrededor de 10 nm y se incrementó más de un 300% el volumen de mesoporos. La cantidad de sitios ácidos fue preservada e incluso se incrementó, a causa de la remoción selectiva de silicio. Sin embargo, el estudio de la desorción de bases de distinto diámetro cinético mostró que los mesoporos formados no poseen sitios activos en sus paredes, las que resultan parcialmente amorfizadas a

causa del ataque alcalino. Inclusive, se pierden sitios presentes sobre el área externa de la zeolita de partida por el tratamiento alcalino. En zeolitas de bajo contenido de aluminio, se observa la remoción no intencional de aluminio y la generación de defectos en zonas amorfizadas del sólido, los cuales conforman sitios ácidos accesibles en los mesoporos, pero de menor fuerza y mayormente de tipo Lewis, que no son beneficiosos para las reacciones de interés.

La falta de sitios Brønsted moderados y fuertes que sean accesibles en los mesoporos confina la actividad catalítica a los microporos preexistentes, por lo cual se comprueba que no existen cambios en la selectividad a los distintos productos de alquilación de isobutano con butenos sobre las zeolitas MFI, en las cuales el tamaño de poros juega un papel preponderante al permitir solo la formación de determinados estados de transición. Esta conclusión se ve reforzada por el estudio de la esterificación de glicerol con ácido acético, para la cual se observó una nula actividad atribuible a los catalizadores sólidos, dado que los ésteres sufren de impedimentos para su formación dentro de los microporos

Sin embargo, la existencia de los mesoporos permitió una mejor difusión de los productos de alquilación y polimerización, retrasando la formación de coque y el bloqueo de los sitios ácidos, prolongando así el tiempo de vida de los catalizadores.

En la zeolita *BEA, la generación de mesoporosidad no alcanza a compensar la falta de sitios ácidos fuertes, que da lugar a una rápida acumulación de coque que desactiva el catalizador en mucho menos tiempo que en las zeolitas MFI.

3.5 Referencias

- [1] G.T. Kokotailo, A.C. Rohrman Jr, Method for Purifying Zeolitic Material, US Patent 4703025, 1987.
- [2] R.M. Dessau, E.W. Valyocsik, N.H. Goetze, Zeolites 12 (1992) 776–779.
- [3] R. Le Van Mao, S. Xiao, A. Ramsaran, J. Yao, J. Mater. Chem. 4 (1994) 605–610.
- [4] A. Čížmek, B. Subotić, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, Microporous Mater. 4 (1995) 159–168.
- [5] M. Ogura, S.Y. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, Chem. Lett. (2000) 882–883.
- [6] J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13062–13065.
- [7] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, Ind. Eng. Chem. Res. 46 (2007) 4193–4201.
- [8] G. Okamoto, T. Okura, K. Goto, Geochim. Cosmochim. Acta 12 (1957) 123–132.
- [9] R.K. Iler, The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica, Wiley, New York, 1979.
- [10] M.S. Holm, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C.H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjørgen, Appl. Catal. A Gen. 356 (2009) 23–30.
- [11] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, Microporous Mesoporous Mater. 114 (2008) 93–102.

- [12] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 14193–14203.
- [13] A.N.C. van Laak, S.L. Sagala, J. Zečević, H. Friedrich, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, *J. Catal.* 276 (2010) 170–180.
- [14] D. Verboekend, T.C. Keller, M. Milina, R. Hauert, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1947–1959.
- [15] International Zeolite Association, MFI Framew. Type (2020) <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.ph>.
- [16] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, W.M. Meier, *Nature* 272 (1978) 437–438.
- [17] R.L. Wadlinger, G.T. Kerr, E.J. Rosinski, *Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite*, US Patent 3308069, 1967.
- [18] J.B. Higgins, R.B. LaPierre, J.L. Schlenker, A.C. Rohrman, J.D. Wood, G.T. Kerr, W.J. Rohrbaugh, *Zeolites* 8 (1988) 446–452.
- [19] J.M. Newsam, M.M.J. Treacy, W.T. Koetsier, C.B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A Math. Phys. Sci.* 420 (1988) 375–405.
- [20] International Zeolite Association, *BEA Framew. Type (2020) <https://asia.iza-structure.org/IZA-SC/framework.ph>.
- [21] International Zeolite Association, Beta Fam. (2020) <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/intergrow>.
- [22] K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603–619.
- [23] Z. Xue, J. Ma, J. Zheng, T. Zhang, Y. Kang, R. Li, *Acta Mater.* 60 (2012) 5712–5722.
- [24] H.G. Karge, E. Geidel, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Mol. Sieves Charact. I*, Springer, Berlin, 2004, pp. 1–200.
- [25] B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 829–835.
- [26] A. Corma, A. Martinez, C. Martinez, *Catal. Letters* 28 (1994) 187–201.
- [27] P. Sazama, J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, I. Jakubec, G. Sadovska, *J. Catal.* 364 (2018) 262–270.
- [28] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A Gen.* 163 (1997) 199–215.
- [29] L. Wade, in: *Química Orgánica*, 7th ed., Pearson Educación, Mexico, 2011.
- [30] J. Lilja, D.Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Mäki-Arvela, M. Sundell, *J. Mol. Catal. A Chem.* 182–183 (2002) 555–563.
- [31] J. Kennedy, R. Eberhart, in: *Proc. ICNN'95 - Int. Conf. Neural Networks*, IEEE, 1995, pp. 1942–1948.
- [32] M. Schwaab, E.C. Biscaia, J.L. Monteiro, J.C. Pinto, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1542–1552.
- [33] H. Sammoury, J. Toufaily, K. Cherry, T. Hamieh, Y. Pouilloux, L. Pinard, *Appl. Catal. A Gen.* 551 (2018) 1–12.
- [34] H. Sammoury, J. Toufaily, K. Cherry, T. Hamieh, Y. Pouilloux, L. Pinard, *Microporous Mesoporous Mater.* 267 (2018) 150–163.

Capítulo 4

Estudio de zeolitas: efecto del intercambio iónico con lantano

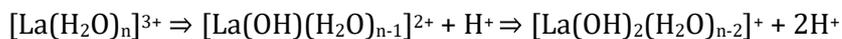
*En este capítulo se introducirán las características más destacadas del intercambio iónico en zeolitas, en particular de los cationes lantano (III), y se presentarán los resultados obtenidos al incorporar distintas proporciones de estos iones en zeolita *BEA de relación Si/Al: 12,5; con énfasis en las propiedades ácidas y su influencia en la actividad para la reacción de alquilación de isobutano con butenos.*

4.1 Introducción

Una de las propiedades más relevantes de las zeolitas es su capacidad de intercambio iónico, preservando su estructura característica. Esto puede aprovecharse deliberadamente para modificar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos y, con ello, la actividad catalítica. El efecto depende del tipo de ion que se emplee. A grandes rasgos, la incorporación de cationes de metales alcalinos sustituye a los protones de la zeolita, dando lugar a materiales con baja acidez y de tipo Lewis [1]. Por otra parte, al incorporarse cationes alcalinotérreos y de tierras raras (que son divalentes o trivalentes), estos dan lugar a sitios Brønsted por hidrólisis de agua de hidratación, que se deshidratan y se vuelven tipo Lewis al ser calcinados por encima de 650 °C aproximadamente [1,2]. La fuerza ácida de los sitios de la zeolita se ve perturbada por el efecto polarizador del catión, lo que correlaciona con la electronegatividad del elemento en cuestión [2-5]. Finalmente, los cationes de metales de transición también afectan la acidez, pero pueden favorecer reacciones secundarias tipo redox o incluso llegar a reducirse con los reactivos, como es el caso de los cationes Ag⁺ [3].

En el caso del lantano, los iones La³⁺ que se incorporan a la zeolita se encuentran inicialmente en su forma hidratada [La(H₂O)₉]³⁺, que, con un radio cinético elevado de 7,9 Å [6], permanecen en los poros. Al calcar por encima de 300 °C, los cationes se deshidratan

progresivamente y migran hacia las celdas más pequeñas de la red, para luego volver a hidratarse cuando se exponen nuevamente a la humedad del aire ambiente [7,8]. Dependiendo de la cantidad de átomos de aluminio circundantes, podrán hidrolizarse moléculas de agua dando lugar a sitios ácidos de Brønsted según el mecanismo de Hirschler-Plank [6]:



Asimismo, los iones lantano también incrementan la fuerza ácida de otros silanoles circundantes, presumiblemente porque, debido a su elevada densidad de carga, abstraen densidad electrónica de la red [9,10].

En particular, la incorporación de lantano ha sido estudiada ampliamente en faujasitas [7,9-12], donde se ha observado un incremento en la cantidad de sitios ácidos de Brønsted, un aumento en la fuerza ácida y una mejora en la estabilidad. Con respecto al efecto de la carga de iones sobre las propiedades catalíticas, se ha encontrado que existe una carga óptima que es dependiente de la relación Si/Al del material [11,13,14]. Esto se explica porque, al ser cationes de compensación, su incorporación se ve acompañada de una remoción de protones. Como son cationes trivalentes, se localizan preferentemente donde haya mayor cantidad de átomos de Al en su vecindad, que suelen ser sitios ácidos débiles. Sin embargo, a altas cargas desplazan también a los protones de los átomos de aluminio aislados que suelen ser los sitios más fuertes.

Se encontró para el craqueo de hexano a 400 °C sobre zeolitas Y de distinto contenido de aluminio que la actividad presentaba un máximo según el grado de intercambio con lantano, que se ubicó en relaciones La/Al entre 0,14 y 0,24 (lo que representa grados de intercambio entre un 40 y un 75%), y dependió además de si la zeolita de partida fue dealuminizada y del método empleado para tal fin [11].

Por otra parte, estudios de alquilación de isobutano con butenos mostraron que zeolitas Y intercambiadas con dos proporciones diferentes de lantano presentaron mayor estabilidad que la zeolita de partida y toleraron una mayor cantidad de coque depositada en su estructura antes de desactivarse completamente [15]. Resultados similares se hallaron para catalizadores basados en zeolita X, remarcando que la actividad correlaciona con la proporción de sitios ácidos de Brønsted fuertes logrados por este método, y que correspondieron a los grados de intercambio más elevados [7,16]. En estos casos, pareciera que la actividad no solo responde a un elevado contenido de lantano sino también a la eliminación de los iones sodio presentes en el material de partida, que afectan a los sitios más fuertes [17,18]. En todos estos casos, el incremento de actividad y estabilidad responde a una

mayor tasa de transferencia de hidruro y al craqueo de los productos de oligomerización que eventualmente conducen al depósito de coque.

Estudios previos en nuestro grupo, han mostrado que el intercambio parcial con lantano sobre zeolitas beta, produce los mismos efectos que en las faujasitas [19,20]. Sin embargo, no se ha estudiado aún la optimización de la carga de lantano para esta reacción.

4.2 Resultados

4.2.1. Características generales

Los materiales fueron sintetizados de acuerdo al protocolo de la sección 2.1.2. Las propiedades texturales de los catalizadores se presentan en la Tabla 4.1. Los que incorporaron menor cantidad de lantano presentaron superficies y volúmenes de microporos algo mayores, sin embargo, no se observó por XRD una expansión significativa de la red. Los patrones de difracción fueron similares al del material de partida y no se observaron picos adicionales que pudieran atribuirse a compuestos de lantano formando otras fases, indicando la incorporación de los cationes a la estructura de la zeolita (Fig. A.5, en anexo). Se ha reportado que el incremento en la densidad másica y la densidad de carga de la zeolita debido a la incorporación de estos cationes conducen a incrementos sutiles en las propiedades texturales y a una mayor absorción de rayos X, disminuyendo la intensidad de la difracción y, con ello, la cristalinidad aparente [21].

Tabla 4.1. Propiedades texturales de zeolita BEA Si/Al: 12,5 con lantano incorporado.

Material	Sup. específica (m ² g ⁻¹)		Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)			Cristalinidad (%)
	S _{BET}	Externa	Total	Microp.	Mesop.	
NH ₄ BEA	605	168	0,520	0,175	0,345	100
HBEA	624	162	0,519	0,184	0,335	99,1
LaBEA(10)	716	166	0,600	0,222	0,377	92,1
LaBEA(50)	642	161	0,531	0,194	0,337	91,6
LaBEA(100)	586	144	0,467	0,179	0,288	83,2
LaBEA(300)	569	148	0,483	0,170	0,314	78,4
LaBEA(2x300)	539	63	0,422	0,191	0,232	80,7

Los resultados de ED-XRF y las propiedades ácidas se presentan en la Tabla 4.2. A medida que se expuso el material a cantidades superiores de iones lantano, se obtuvieron incorporaciones mayores, pero no de manera proporcional. El doble intercambio no produjo un incremento importante en el grado de incorporación de lantano, por lo que se infiere que para obtener materiales con mayor relación La/Al resulta más conveniente incrementar el

exceso de lantano. Respecto a la zeolita de partida, la cantidad total de sitios ácidos disminuye un 15% en LaBEA(10), que posee el menor grado de intercambio iónico dentro de este estudio. Luego, la incorporación de mayores cantidades de lantano da lugar a cantidades de sitios ácidos cercanas o levemente mayores que HBEA, presentándose una leve disminución para el catalizador sometido a doble intercambio. Esto es atribuible a una migración de los cationes a posiciones con mayor coordinación y/o a la formación de dímeros [21].

Tabla 4.2. Propiedades ácidas de zeolita BEA Si/Al: 12,5 con lantano incorporado.

Material	La/Al (mol/mol)	Grado de intercambio (%)	Sitios ácidos (mmol g ⁻¹)			
			Totales ^a	Br ^b [1545 cm ⁻¹]	Al-Lw ^b [1455 cm ⁻¹]	La-Lw ^b [1445 cm ⁻¹]
HBEA	--	--	1,12	0,95	0,28	0,00
LaBEA(10)	0,040	12	0,95	0,72	0,23	0,06
LaBEA(50)	0,095	28	1,14	0,86	0,33	0,28
LaBEA(100)	0,125	37	1,17	0,52	0,37	0,20
LaBEA(300)	0,159	48	1,20	0,61	0,16	0,29
LaBEA(2x300)	0,173	52	1,04	0,60	0,25	0,34

^a Determinado por TPD de piridina

^b Determinados por FTIR, integrando las bandas de absorción señaladas entre corchetes

Los perfiles de FTIR con piridina adsorbida (Figura 4.1) muestran que la naturaleza de los sitios cambia importantemente con el grado de intercambio. La interacción de piridina con sitios Brønsted y Lewis genera bandas de absorción distintivas en las regiones 1575-1675 cm⁻¹, correspondientes a la vibración ν_{8a} , y 1425-1575 cm⁻¹, correspondientes a la vibración ν_{19b} , la cual es la empleada para cuantificar los mismos. No se observan bandas asociadas a piridina fisorbida o adsorbida sobre sitios débiles en la región 1580-1600 cm⁻¹.

La cantidad de sitios Brønsted (bandas de adsorción centrada en 1636 y 1545 cm⁻¹, Tabla 4.2) disminuye respecto a la zeolita de partida en los materiales intercambiados con lantano, alcanzándose un mínimo para LaBEA(100). Esto se atribuye a que en esta proporción (La/Al = 0,125, equivalente a un 37% de intercambio) los iones lantano (III) sustituyen a los protones de tres sitios Al(OH)Si vecinos, sin generar nuevos sitios por hidrólisis, lo cual es consistente con una pérdida del 45% de los sitios Brønsted del material de partida. Mayores relaciones La/Al resultan en cationes ubicados en posiciones rodeadas de menos tetraedros AlO₄ o bien asociados a EFAL, formando complejos de menor carga ([La(OH)(H₂O)_x]²⁺, [La(OH)₂(H₂O)_y]⁺ o dímeros) que originan nuevos sitios ácidos de Brønsted. LaBEA(300) y LaBEA(2x300) poseen cantidades similares de estos sitios, pero dada la menor acidez total de esta última, su proporción resulta mayor.

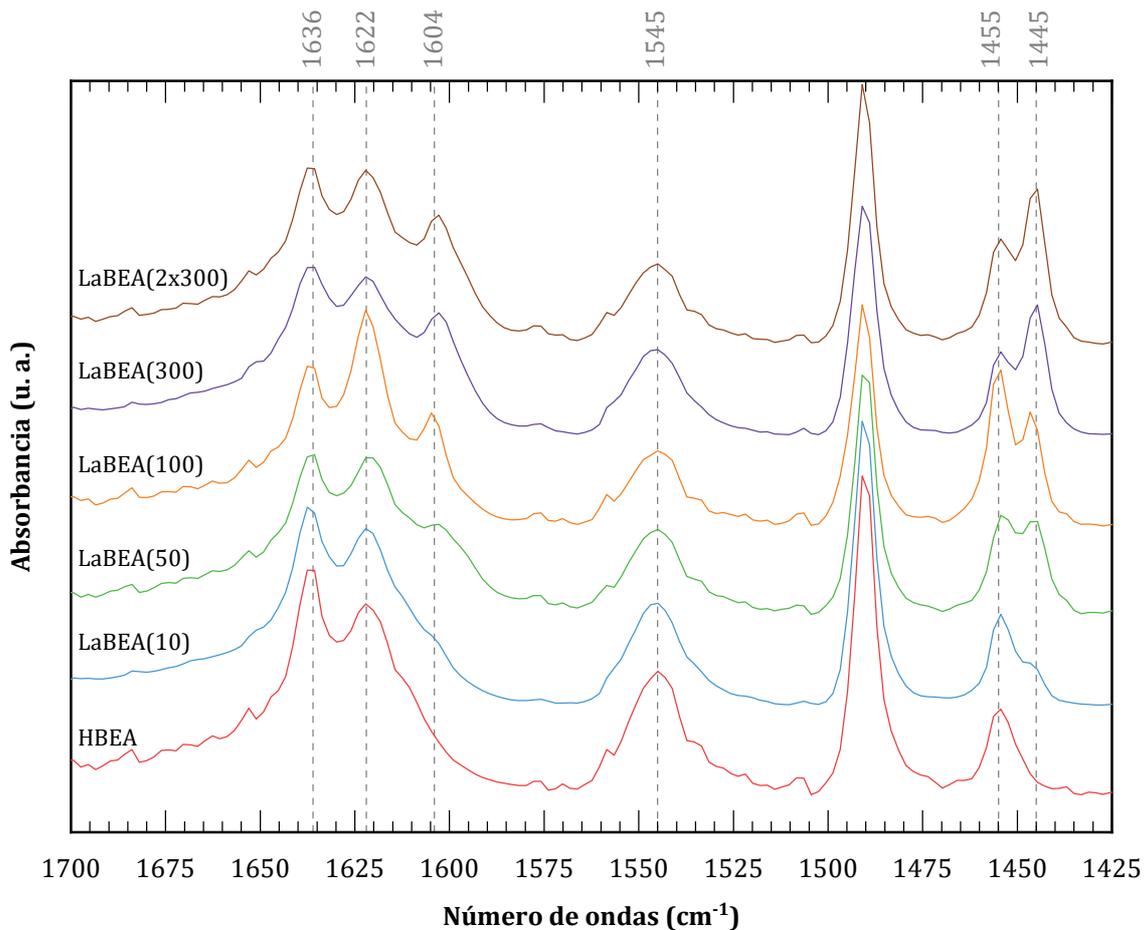


Figura 4.1. Espectros de FTIR de los catalizadores con piridina adsorbida en la región de interés. Las bandas de absorción centradas en 1636 y 1545 cm^{-1} se asocian a piridina adsorbida sobre sitios Brønsted y las bandas centradas a 1622, 1604, 1455 y 1445 cm^{-1} se asocian a sitios Lewis.

Por otro lado, se presentan dos pares de bandas de absorción asociadas a sitios tipo Lewis: 1604 y 1445 cm^{-1} , y 1622 y 1455 cm^{-1} , que corresponden a sitios sobre átomos de lantano y de aluminio, respectivamente [22] y cuyas cantidades pueden estimarse por deconvolución de la región 1435-1465 cm^{-1} . Las bandas a 1604 y 1445 cm^{-1} , asociadas a cationes La^{3+} están ausentes en el material de partida y se incrementan en proporción al grado de intercambio. Las bandas a 1622 y 1455 cm^{-1} se asocian principalmente a EFAL y su cantidad permanece aproximadamente constante entre HBEA, LaBEA(10) y LaBEA(50). LaBEA(100) presentó un valor mayor, en coincidencia con que este material posee el número mínimo de sitios Brønsted. LaBEA(300) presentó en cambio, un valor inferior al del material de partida, lo que podría indicar que, a altas cargas de lantano, estos se unen al EFAL. LaBEA(2x300) en cambio, presentó un valor más cercano a HBEA, lo que se atribuye a una migración de los cationes a posiciones internas en la red, por lo que dejan de interactuar con el EFAL.

Puede concluirse entonces que la incorporación de iones lantano disminuye los sitios Brønsted de la zeolita (Al-OH), para generar por un lado sitios Lewis y por otro, nuevos sitios Brønsted (La-OH). Según el nivel de intercambio y la posición de los cationes en la red, estos pueden eventualmente interactuar también con sitios Lewis asociados al aluminio de la zeolita.

Los perfiles de TPD de piridina (Figura 4.2) fueron deconvolucionados para observar variaciones de la fuerza ácida, para lo cual se consideraron 4 picos gaussianos correspondientes a sitios muy débiles (MD), débiles (D), moderados (M) y fuertes (F) (Tabla 4.3). Se consideran sitios muy débiles a los sitios de los cuales la piridina desorbe generando un pico con un máximo entre 400 y 450 K, débiles en los cuales el máximo se da alrededor de 500-600 K, moderados a 700-800 K, y fuertes por encima de 1000 K. El ajuste fue realizado sobre la sección del perfil en que se produce el calentamiento a 12 K min^{-1} hasta 1123 K. Dado que el análisis continúa de manera isotérmica hasta desorber completamente la piridina, la diferencia entre las áreas del perfil completo y el ajustado debido a dicha cola fue adicionada a la fracción de sitios fuertes.

Tabla 4.3. Deconvolución de los perfiles de TPD según fuerza ácida.

Material	Cantidad de sitios (mmol g^{-1})				Proporción de los sitios totales (%)			
	MD	D	M	F	MD	D	M	F
HBEA	0,042	0,17	0,64	0,27	3,7	15	57	24
LaBEA(10)	0,038	0,12	0,64	0,16	4,0	12	67	16
LaBEA(50)	0,051	0,13	0,70	0,26	4,5	11	62	23
LaBEA(100)	0,053	0,13	0,70	0,29	4,5	11	60	25
LaBEA(300)	0,061	0,18	0,67	0,29	5,1	15	56	24
LaBEA(2x300)	0,064	0,14	0,66	0,18	6,1	13	63	17

Predominan en todos los casos los sitios moderados, que representan entre un 50% y un 70% de todos los sitios. Por el contrario, hay una muy pequeña fracción de sitios muy débiles, probablemente debido a piridina fisisorbida no eliminada en la purga o adsorbida sobre silanoles terminales, que no resultan de importancia catalítica. LaBEA(10) presenta, además de menos sitios en total, una menor proporción de sitios fuertes, mientras que la cantidad de sitios moderados se mantiene y su proporción se incrementa respecto de la zeolita de partida. Con mayores cantidades de lantano se incrementan mayormente la cantidad y proporción de sitios fuertes. El material LaBEA(2x300), que presentó un nivel de intercambio levemente superior a LaBEA(300), mostró una proporción mucho menor de sitios fuertes, lo cual se condice con la hipótesis anteriormente mencionada de que los cationes migran a posiciones de mayor coordinación, debido a la doble calcinación.

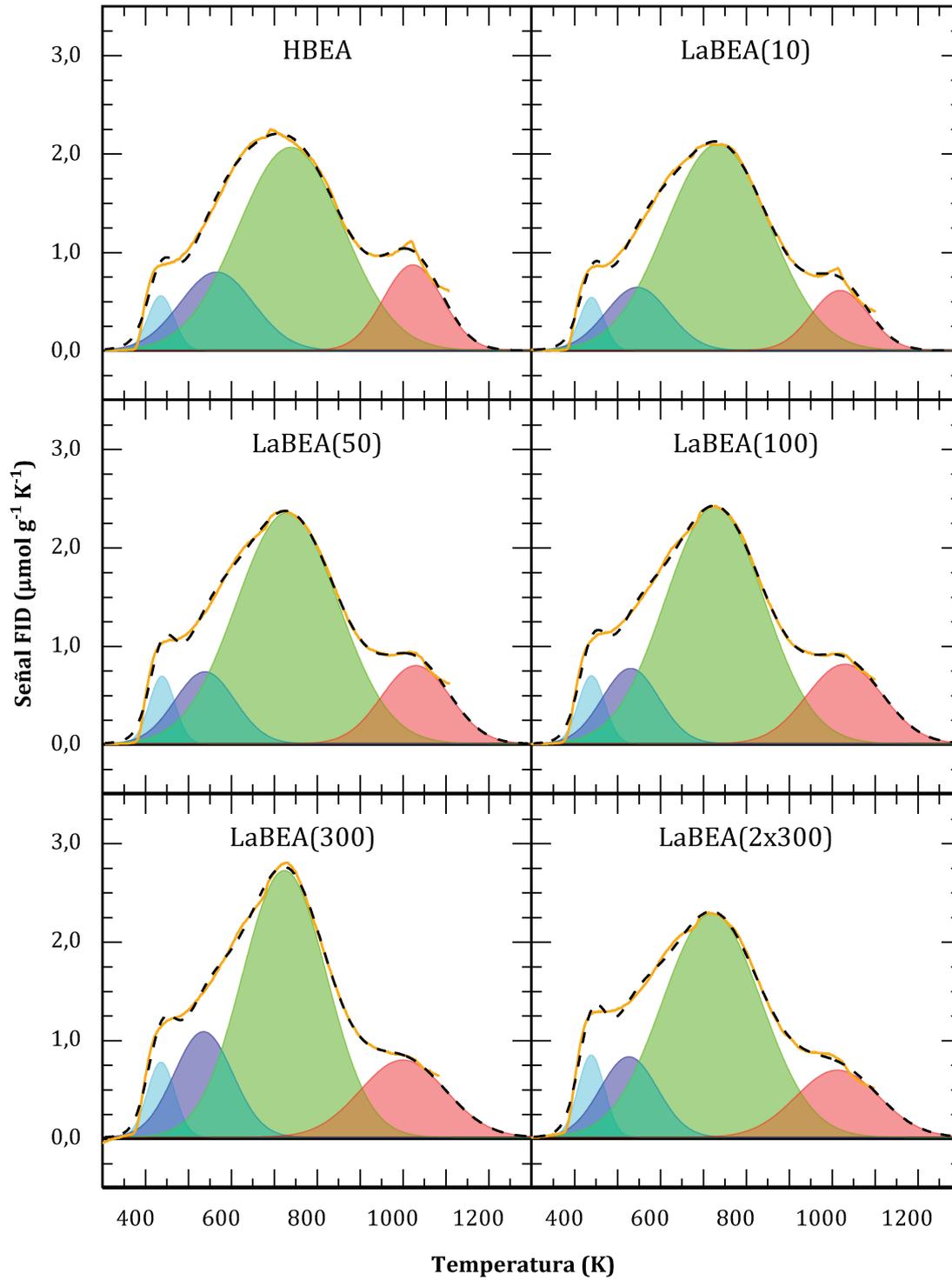


Figura 4.2. Perfiles de TPD de piridina para distintos catalizadores (línea continua). Superpuesto se presenta la deconvolución en sitios de distinta fuerza ácida, cuya suma se muestra en línea discontinua.

4.2.2. Adsorción dinámica de 1-buteno

Se estudió la interacción de 1-buteno con la superficie de los catalizadores, siguiendo el procedimiento detallado en la sección 2.2.10. Resultados obtenidos con esta técnica fueron mostrados en las secciones 3.2.3 y 3.3.2, correspondientes al estudio de otras zeolitas. Los perfiles de adsorción dinámica de 1-buteno se muestran en la Figura 4.3, en conjunto con los perfiles correspondientes a la celda vacía (blanco) y al material de partida (HBEA), que ya fueron presentados en la sección 3.3.2.

Todos los materiales presentan un comportamiento similar al del material de partida, con excepción de LaBEA(10), que adsorbe completamente los primeros 10 pulsos, para luego saturarse rápidamente, alcanzando una cantidad adsorbida similar a los demás. Esto indicaría que los sitios ácidos fuertes, aunque estén en menor cantidad que en el material de partida, poseen mayor fuerza intrínseca, es decir, poseen constantes de adsorción mayores. En la Figura 4.4 se muestra la envolvente de los máximos de los picos, y el área integrada de los picos. Esta área, corresponde al 1-buteno no adsorbido, y por lo tanto la diferencia de esta señal integrada y la correspondiente al blanco representa la cantidad de buteno retenido en el catalizador. Como se presenta en la Tabla 4.4, en todos los casos, las cantidades adsorbidas fueron superiores al número de sitios ácidos, indicando que se producen reacciones de polimerización, dando lugar a dimetilhexenos y olefinas superiores, originando coque en última instancia.

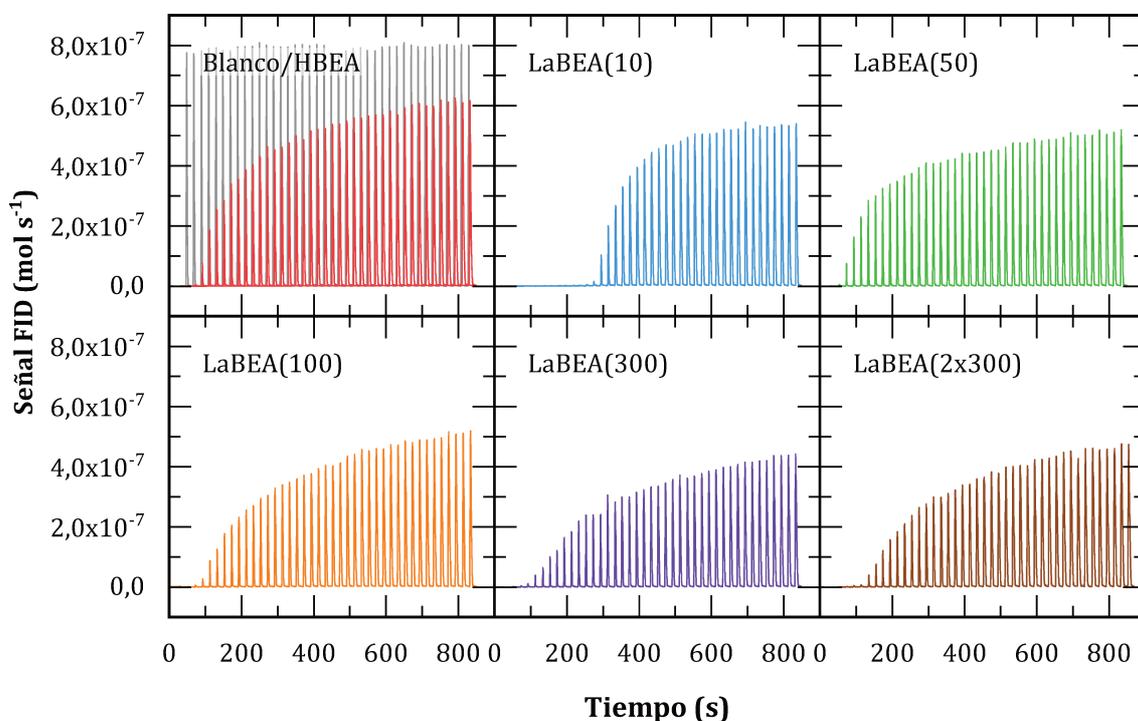


Figura 4.3. Perfiles de adsorción dinámica de 1-buteno sobre distintos catalizadores y con una celda vacía (blanco) durante un tren de 40 pulsos de 20 segundos.

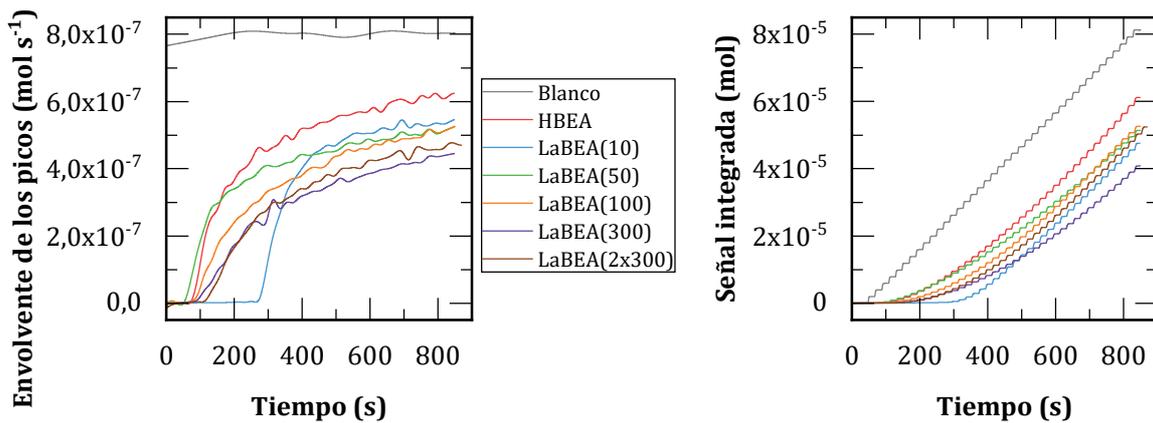


Figura 4.4. Envoltentes e integrales de los perfiles de la Figura 4.3.

Las secuencias de pulsos fueron seguidas de un TPD, al igual que con los demás materiales. Estos perfiles de TPD se muestran en la Fig. 4.5. Nuevamente, los perfiles mostraron contribuciones superpuestas de 3 picos, correspondientes a 1-buteno (hombro a 450 K), olefinas superiores (pico central a 500 K) y especies desprendidas del coque (hombro a 550 - 575 K).

A diferencia del caso del tratamiento alcalino, se obtienen cantidades desorbidas más cercanas al material de partida y perfiles más similares. LaBEA(10) y LaBEA(50) presentaron menor desorción de olefinas y derivados del coque que el material de partida. LaBEA(300) y LaBEA(2x300) mostraron aun menor desorción de derivados del coque, pero similar cantidad de olefinas desorbidas que el material de partida.

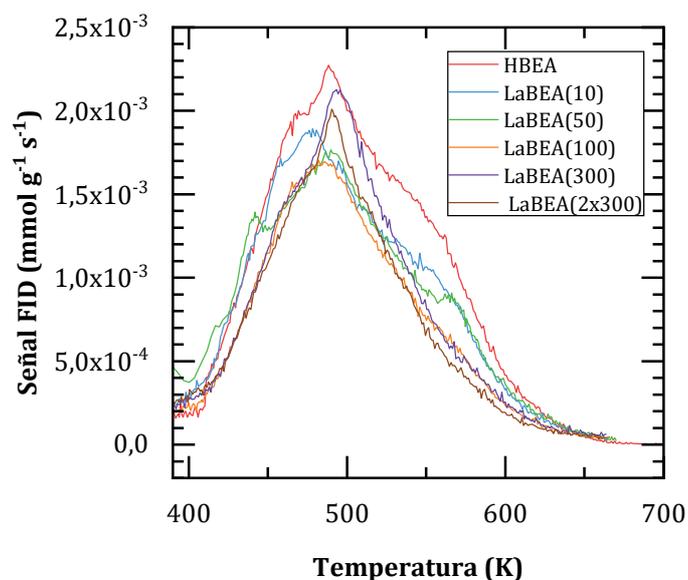


Figura 4.5. Perfiles de TPD de 1-buteno luego de las secuencias de pulsos.

En la Tabla 4.4 se observa que todos los materiales intercambiados adsorbieron más buteno que el material de partida y desorbieron luego cantidades sensiblemente menores, lo que implica una mayor retención y, por lo tanto, acumulación de coque. La mayor desorción por parte de la zeolita de partida HBEA, puede deberse a una menor fuerza ácida respecto a los materiales intercambiados, dado que la incorporación de lantano, como se mencionó, produce un efecto polarizador sobre los sitios vecinos, a la vez que produce nuevos sitios Brønsted.

Tabla 4.4. Adsorción y desorción de 1-buteno.

Material	Adsorbido ^a (mmol g ⁻¹)	Desorbido ^b (mmol g ⁻¹)	Des/Ads (%)
HBEA	2,03	1,35	66,5
LaBEA(10)	3,41	1,20	35,1
LaBEA(50)	2,96	1,14	38,6
LaBEA(100)	2,71	1,02	31,5
LaBEA(300)	3,82	1,09	28,7
LaBEA(2x300)	2,80	1,01	36,0

^a Basado en las integrales de Fig. 4.4.

^b Basado en las integrales de Fig. 4.5.

4.2.3. Alquilación de isobutano con butenos

La actividad catalítica de los diferentes materiales para la alquilación de isobutano con 1-buteno fue evaluada según se describió en la sección 2.2.11.1 y las curvas resultantes se presentan en la Figura 4.6. En general, las curvas se correspondieron a tres etapas bien marcadas:

- Una primera etapa de alta actividad: La conversión de olefinas es del 100%, los procesos predominantes son la alquilación (tanto a compuestos C8 como de peso molecular superior), y el craqueo de estos productos. Las reacciones activas son la adición de alquenos, la transferencia de hidruros y la escisión beta. Los productos de alto peso molecular son en parte craqueados y en parte se acumulan bloqueando progresivamente los sitios.
- Una segunda etapa de desactivación: El bloqueo de los sitios más fuertes reduce la tasa de craqueo por lo que se observan compuestos C9+ entre los productos. La acumulación de coque se acelera por este fenómeno y la conversión se reduce exponencialmente. Se incrementa brevemente la producción de TMP por el menor craqueo, para luego disminuir por la pérdida de actividad del catalizador.

- Una tercera etapa de baja actividad: Luego de la desactivación, la conversión se estabiliza en torno al 10%. Los sitios que no se han bloqueado son los de menor fuerza, por lo que en los productos predominan las olefinas.

La duración de cada una de estas tres etapas dependió fuertemente del catalizador. El material de partida presenta una alta actividad solamente durante los primeros 3 min, para luego desactivarse rápidamente, retrocediendo por debajo del 20% para los 50 min. Los catalizadores LaBEA(50) y LaBEA(100) presentan patrones de desactivación más rápidos que este, con conversiones de 40% y 75% a los 3 min, disminuyendo a 20% a los 30 min y 40 min, respectivamente. Por el contrario, LaBEA(10), LaBEA(300) y LaBEA(2x300) presentan periodos de alta actividad sostenida, manteniendo un 100% de conversión por 30, 35 y 20 min, respectivamente. Esta disminuyó por debajo de 20% a los 55 min en LaBEA(10) y a los 75 min en los dos restantes. Por lo tanto, LaBEA(300) resulta ser el catalizador más estable, mientras que LaBEA(2x300) se desactiva más lentamente (tarda 55 min en pasar del 100 al 20% de conversión).

En todos los casos, el periodo de elevada actividad coincidió con la ausencia de olefinas (dimetilhexenos) en la fracción C8. Asimismo, durante la desactivación se observa una mayor proporción de la fracción C9+ entre los productos, indicando que estos compuestos también se originan por polimerización, dando origen a depósitos de coque. En LaBEA(300) y LaBEA(2x300), la presencia de estos compuestos en los productos resulta mayor y más prolongada, por lo que se infiere que su desorción antes de formar coque es lo que retrasa la desactivación total del catalizador. Además, en estos catalizadores se observa la desorción de compuestos C8 durante la fase de 100 % de conversión y, entre ellos, de TMP, a diferencia de LaBEA(10), con el cual solo se dan productos de craqueo.

Por otra parte, la fracción C5-7 resulta predominante durante el periodo de alta actividad, lo que se asocia principalmente a procesos de craqueo. Por el contrario, la fracción de C8 en general y de los trimetilpentanos (TMP) en particular, presentan máximos cuando la conversión ha disminuido a entre un 60 y un 40%.

Finalmente, también constituye una fracción importante de los productos el n-butano. Este se origina mediante el mecanismo de auto-alquilación, que es uno de los pasos de iniciación de la reacción, necesario para formar los primeros carbocationes. A pesar de que a avanzados tiempos de reacción se vuelve el producto mayoritario, teniendo en cuenta el descenso de la conversión, el resultado es un rendimiento decreciente.

La presencia tanto de n-butano como de TMPs a elevados tiempos de reacción indicaría que la transferencia de hidruro sigue produciéndose, aunque desde el inicio de la

desactivación compite progresivamente con la dimerización que da lugar a la formación de olefinas.

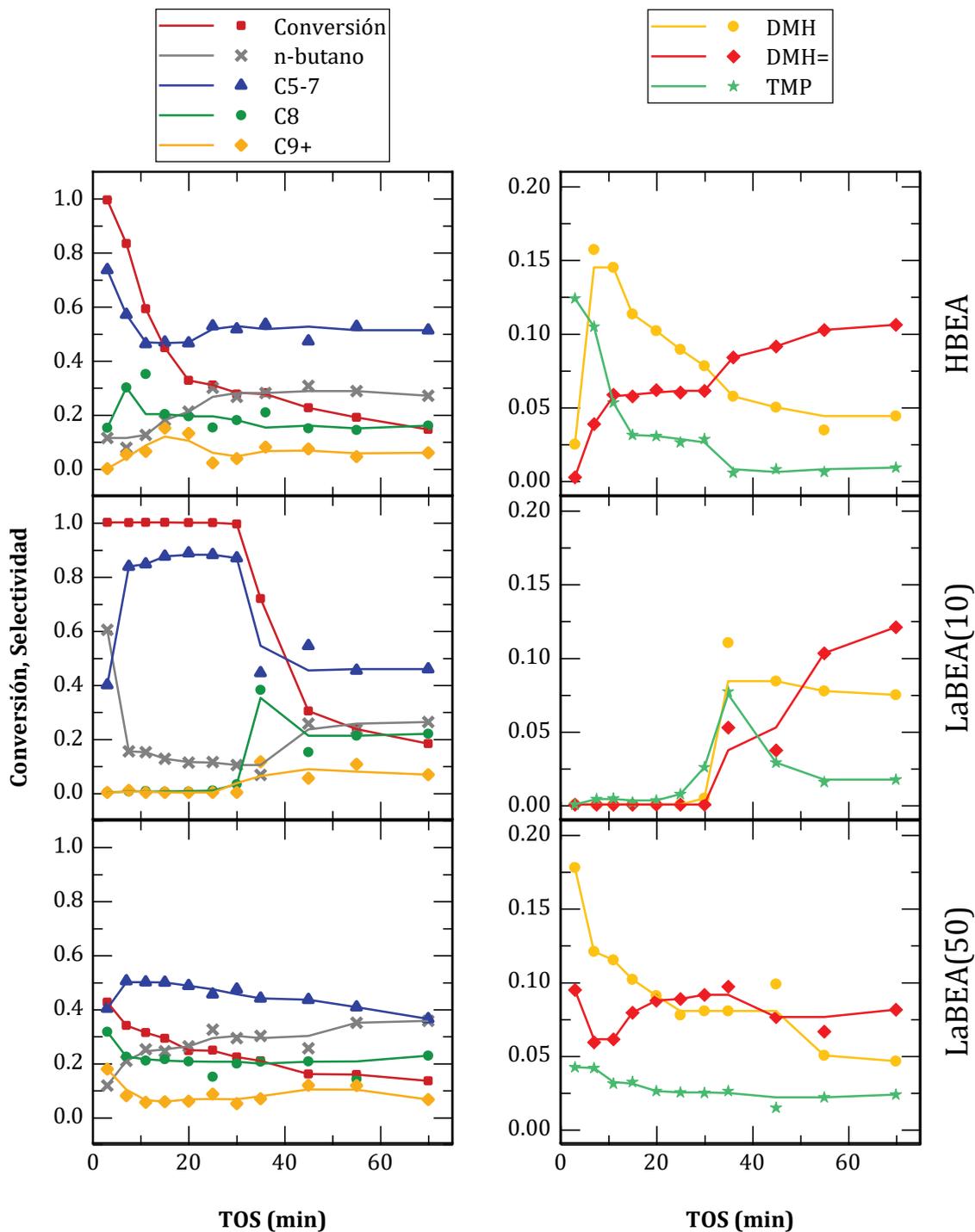


Figura 4.6. Izquierda: curvas de conversión de butenos y de selectividades a n-butano y las fracciones de 5 a 7 átomos de carbono, de 8 y de 9 o más. Derecha: curvas de selectividad a distintos componentes de la fracción de 8 átomos de carbono: dimetilhexanos (DMH), dimetilhexenos (DMH=) y trimetilpentanos (TMP).

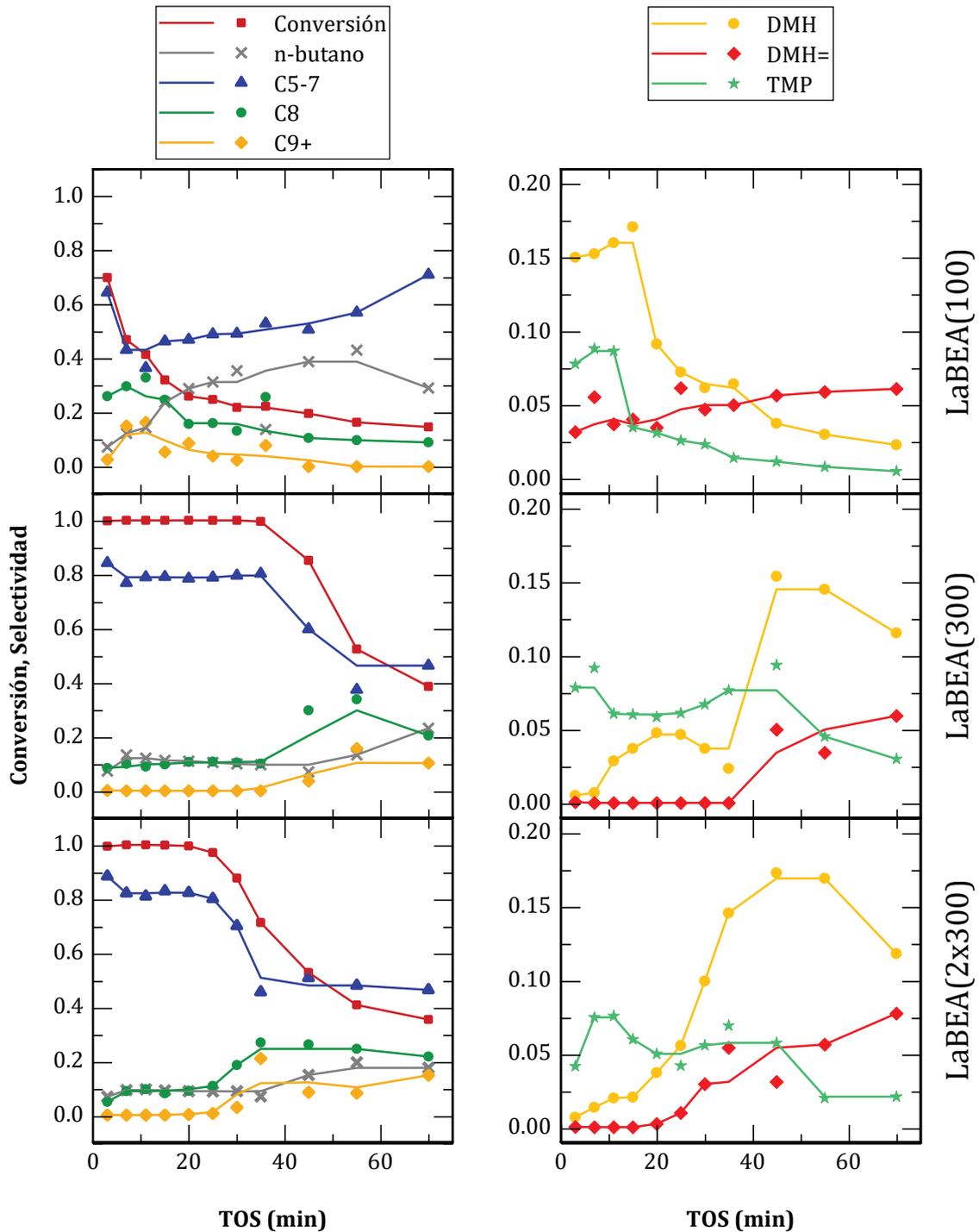


Figura 4.6. (Continuación).

El material de partida presenta una acidez elevada y mayoritariamente Brønsted, dando lugar a una elevada actividad inicial, con buena producción de TMP, pero desactivándose rápidamente. La incorporación de un 12% de La (referidos al máximo intercambio posible) produjo una disminución de los sitios ácidos totales y de las cantidades de sitios fuertes y sitios Brønsted en comparación con el material de partida calcinado. A

pesar de ello, los sitios de mayor fuerza remanentes fueron más activos hacia el craqueo, prolongando notablemente la estabilidad, pero sin producir cantidades significativas de C8.

Sucesivos incrementos en el intercambio con lantano, del 28 y 37% de los sitios, dieron lugar a mayores proporciones de sitios ácidos de Lewis, aumentando la producción de olefinas, que favorecieron el depósito de coque y disminuyeron notablemente la estabilidad.

Mayores intercambios con lantano, alrededor del 50% originaron nuevos sitios de Brønsted que resultaron activos para la producción de TMP, así como también el craqueo, pudiendo limitar el depósito de coque y logrando catalizadores estables por más de 30 min en las condiciones estudiadas.

Los perfiles de TPO luego de 70 min de reacción (Fig. 4.7) muestran contenidos de coque similares en todos los catalizadores, entre 11,5 y 16%. Como se analizó en la sección 3.3.3.1 para las otras zeolitas BEA, los perfiles presentan una región asociada a coque alifático (300 - 650 K) y una región asociada a coque aromático (650 - 1000 K), este último originado durante la experiencia e indicativo de que no ocurre bloqueo de bocas de poro, al contrario de lo observado en la sección 3.2.4.1 con zeolitas MFI.

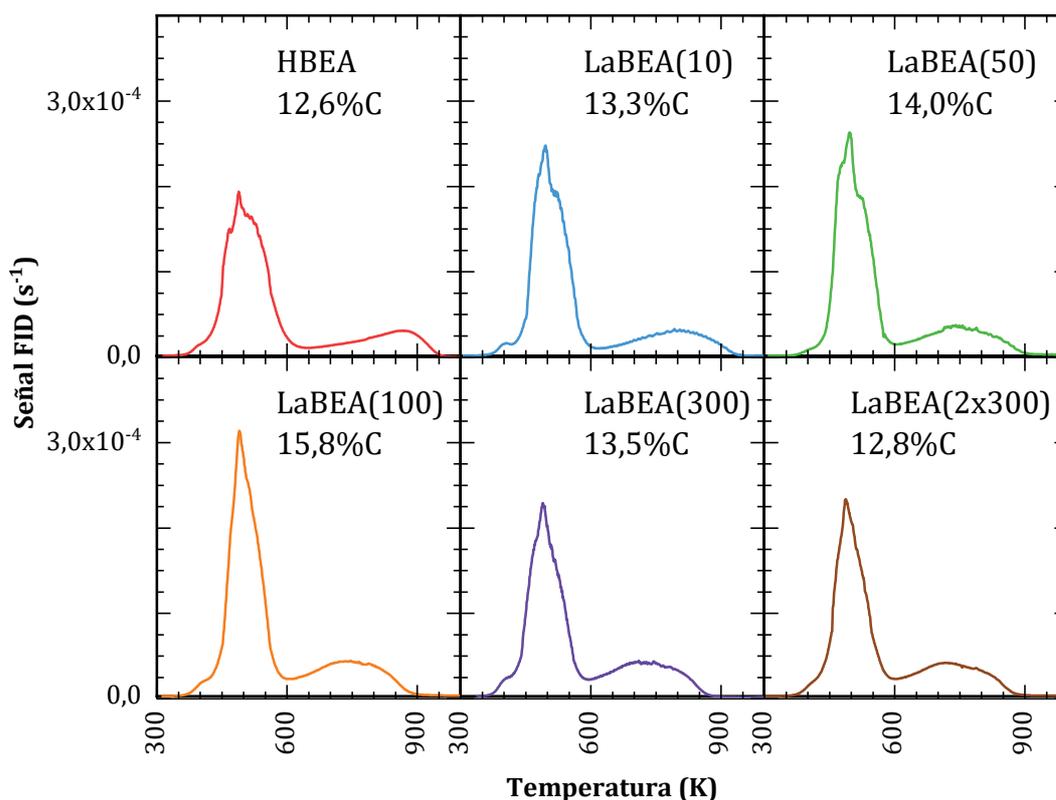


Figura 4.7. Perfiles de TPO luego de 70 min de reacción y contenidos de carbono resultantes.

La zeolita HBEA, que se desactivó en los primeros minutos de reacción, depositó la menor cantidad de coque (12,6%) debido a su menor capacidad de craqueo y, en consecuencia, al rápido bloqueo de los sitios activos. LaBEA(10), con una mayor capacidad de

craqueo y mayores área y volumen de mesoporos, toleró una cantidad mayor de coque antes de desactivarse (13,3%). LaBEA(300) y LaBEA(2x300) presentaron cantidades similares a LaBEA(10), 13,5 y 12,8%, a pesar de sus menores áreas y volúmenes de mesoporos, pero se debe tener en cuenta que estos materiales presentan mayor concentración de sitios ácidos.

LaBEA(50) y LaBEA(100) fueron los catalizadores con los mayores depósitos de coque (14,0 y 15,8%), a pesar de ser los menos activos. Esto se atribuye a sus elevadas proporciones de sitios ácidos de Lewis, que favorecen la polimerización de olefinas, en combinación con una mayor concentración total de sitios, por lo que la desactivación fue rápida, pero se requirieron mayores cantidades de coque para bloquear completamente los sitios.

4.3 Conclusiones

Se estudió la sustitución parcial de iones amonio por cationes lantano como ion de compensación en zeolita *BEA, seguida luego de calcinación para obtener las formas protónicas, con el fin de modificar la naturaleza de los sitios ácidos presentes, de modo de favorecer las reacciones de transferencia de hidruro y craqueo, y evitar la acumulación de productos de polimerización y alquilación múltiple.

Se lograron grados de intercambio de entre 10 y 55% (considerando al 100% de intercambio como al contenido de lantano que compensa la carga de todos los tetraedros de aluminio, es decir, tal que $La/Al = 1/3$). Dicha incorporación de lantano presentó un impacto leve a moderado sobre las propiedades texturales y estructurales, pero afectó considerablemente la proporción de sitios Brønsted y Lewis y la distribución de fuerza ácida de los sitios detectados mediante TPD de piridina. Bajos grados de incorporación crearon sitios Lewis a expensas de los sitios Brønsted de la zeolita, pero a mayores grados la cantidad de sitios Brønsted aumentó nuevamente.

Los catalizadores con mayor proporción de sitios Lewis presentaron la menor actividad, mientras que el material de partida, con la mayor proporción de sitios Brønsted, se desactivó más rápido y toleró un menor contenido de coque.

La incorporación de una pequeña cantidad de lantano produce una fracción de sitios ácidos fuertes, de menor cantidad que en el material de partida, pero mayor fuerza, lo que da lugar a un catalizador estable, pero demasiado activo hacia el craqueo, resultando en un bajo rendimiento a TMP.

El contacto con solución de $La(NO_3)_3$ en un exceso de un 300% respecto al contenido de aluminio de la zeolita permitió el intercambio de alrededor de un 50% de los protones de la zeolita por La^{3+} y dio lugar a un mayor número total de sitios ácidos y de sitios fuertes, así como también un incremento en los sitios Brønsted, logrando la mayor actividad y estabilidad.

Un segundo intercambio no aportó un mayor contenido de lantano y conllevó pérdidas de sitios y fuerza ácidos, así como también deterioro de las propiedades texturales, perdiéndose parte de la estabilidad lograda en el material intercambiado una única vez.

4.4 Referencias

- [1] J. Ward, *J. Catal.* 10 (1968) 34–46.
- [2] J. Ward, *J. Catal.* 13 (1969) 321–327.
- [3] J. Ward, *J. Catal.* 14 (1969) 365–378.
- [4] G. de la Puente, E.F. Souza-Aguiar, F.M. Zanon Zotin, V.L. Doria Camorim, U. Sedran, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 41–46.
- [5] R. Thakur, R.K. Gupta, S. Barman, *Chem. Pap.* 71 (2017) 137–148.
- [6] E.N. Rizkalla, G.R. Choppin, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths* 18 (1994) 529–558.
- [7] A. Guzman, I. Zuazo, A. Feller, R. Olindo, C. Sievers, J.A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 309–318.
- [8] H. Klein, H. Fuess, M. Hunger, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 1813.
- [9] J.A. van Bokhoven, A.L. Roest, D.C. Koningsberger, J.T. Miller, G.H. Nachttegaal, A.P.M. Kentgens, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 6743–6754.
- [10] C. Sievers, A. Onda, A. Guzman, K.S. Otillinger, R. Olindo, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 210–218.
- [11] R. Carvajal, P.-J. Chu, J.H. Lunsford, *J. Catal.* 125 (1990) 123–131.
- [12] A. Martins, J.M. Silva, C. Henriques, F.R. Ribeiro, M.F. Ribeiro, *Catal. Today* 107–108 (2005) 663–670.
- [13] J. Huang, Y. Jiang, V.R. Reddy Marthala, Y.S. Ooi, J. Weitkamp, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 129–136.
- [14] K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 177–187.
- [15] C.A. Querini, E. Roa, *Appl. Catal. A Gen.* 163 (1997) 199–215.
- [16] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, J.A. Lercher, *J. Catal.* 224 (2004) 80–93.
- [17] C. Sievers, J.S. Liebert, M.M. Stratmann, R. Olindo, J.A. Lercher, *Appl. Catal. A Gen.* 336 (2008) 89–100.
- [18] G.S. Nivarthi, K. Seshan, J.A. Lercher, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 379–388.
- [19] B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 829–835.
- [20] B.O. Dalla Costa, M.A. Peralta, C.A. Querini, *Appl. Catal. A Gen.* 472 (2014) 53–63.
- [21] P. Xu, J. Lu, C. Aydin, L.M. Debeve, N.D. Browning, C.Y. Chen, B.C. Gates, *Microporous Mesoporous Mater.* 213 (2015) 95–99.
- [22] H.G. Karge, E. Geidel, in: H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Mol. Sieves Charact. I*, Springer, Berlin, 2004, pp. 1–200.

Capítulo 5

Estudio de sílices mesoporosas ordenadas

En este capítulo se presentarán las características generales de las sílices mesoporosas ordenadas, en particular del tipo SBA-15. Se analizarán la influencia de las condiciones de síntesis y distintos métodos de funcionalización sobre las propiedades estructurales y de la superficie, y se correlacionarán estas propiedades con la actividad catalítica en las reacciones de alquilación de isobutano con butenos y de esterificación de glicerol con ácido acético.

5.1 Introducción

5.1.1. Generalidades

Las sílices mesoporosas ordenadas son materiales esencialmente amorfos, con una estructura porosa regular en la escala nanométrica. Su obtención se realiza mediante procesos sol-gel análogos a los utilizados para obtener zeolitas, empleando agentes directores de estructura o *templates*. La condensación de la sílice forma una estructura amorfa alrededor del *template*, obteniéndose el material final luego de su remoción.

En primer lugar, los métodos de síntesis pueden clasificarse en *hard-templating*, si emplean un sólido como *template* (utilizado por ejemplo en la síntesis de carbones mesoporosos) y *soft-templating*, si se emplea un surfactante como *template*, normalmente utilizado para producir sílices mesoporosas. En este último caso, la estructura porosa está definida por la formación de micelas de surfactante y, por lo tanto, por su concentración y propiedades químicas, así como también las condiciones de síntesis (temperatura, pH).

La primera etapa de síntesis se realiza a presión atmosférica y bajo agitación y suele denominarse maduración (*ripening*). Usualmente esta es seguida por una segunda etapa

consistente en el tratamiento del gel producido en un autoclave, a una temperatura mayor y presión autogenerada, sin agitación, que suele denominarse envejecimiento (*ageing*). Este paso adicional mejora la condensación (*crosslinking*) de la sílice y puede llevar a transformaciones de la estructura porosa (desde agrandamiento de poros y apertura de interconexiones hasta cambios en la disposición tridimensional de los mismos).

El siguiente paso es la remoción del template, para lo cual se puede recurrir a la combustión o pirólisis del mismo (calcinación) [1], a la extracción (empleando solventes orgánicos, o fluidos supercríticos) [2], o a la digestión del mismo (utilizando radiación por microondas [3,4] y/o agentes oxidantes como hipocloritos [5]).

Como la sílice no tiene acidez intrínseca, se deben agregar grupos funcionales para obtener un material catalíticamente activo. La adición de grupos funcionales orgánicos puede además alterar el carácter hidrofílico-hidrofóbico de la superficie de sílice para dar selectividad química sorbente para moléculas o iones específicos [6,7]. Los métodos de incorporación usuales involucran tratamientos post-síntesis como anclaje (*grafting*) de grupos orgánicos en los silanoles libres o deposición de nanopartículas, heteropoliácidos, óxidos metálicos o polímeros. También es posible realizar algunas de estas modificaciones por síntesis directa, así como también dopaje con heteroátomos (que pueden otorgar propiedades ácidas o de intercambio iónico, y que pueden servir de base a una modificación posterior) [8].

5.1.2. Características de los materiales tipo SBA-15

La familia SBA consiste en sólidos sintetizados con surfactantes poliméricos no iónicos como template en medio fuertemente ácido. Los surfactantes consisten en tres bloques, uno central de poli-óxido de propileno (PO) unido a dos de poli-óxido de etileno (EO), como muestra la Figura 1.

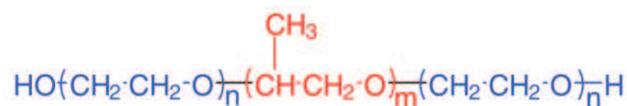


Figura 5.1. Estructura química genérica de un surfactante tribloque EO/PO/EO.

SBA-15 se obtiene utilizando el surfactante Pluronic P123[®], cuya formulación es (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀, en un pH cercano a 1 [1,2]. Su estructura consiste en mesoporos cilíndricos (4 a 14 nm de diámetro), dispuestos en simetría hexagonal 2-D, con paredes gruesas (3 a 6 nm de espesor mínimo) y microporos en las mismas (0,5 a 3 nm de diámetro). Estos microporos provienen de la remoción de cadenas de surfactante que quedan insertas en las paredes luego de la síntesis [9] (Figura 5.2). Durante el envejecimiento en autoclave se dan procesos de

redisolución y depósito de la sílice, que llevan a la destrucción parcial de estos microporos para dar lugar a interconexiones entre mesoporos vecinos, así como también a un aumento del diámetro de poros a expensas del espesor de pared (Figura 5.3) [10]. Este proceso se produce a partir de aproximadamente 80 °C, temperatura a la cual las micelas comienzan a perder el ordenamiento hexagonal, permitiendo la redisolución de la sílice, y está limitado a una temperatura de 130 °C, por encima de la cual ya se reporta ruptura del surfactante [11]. Esto se presenta además en la sección 5.2.2.2, donde experimentos a temperatura programada (TPO, TGA y *stripping*) dan cuenta de este hecho, con picos de descomposición a 150 °C.

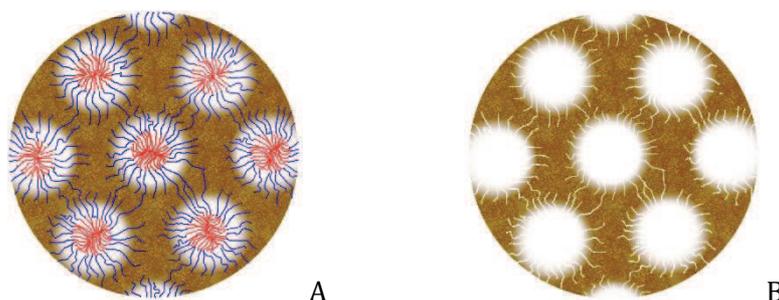


Figura 5.2. Representación de la estructura de SBA-15 antes (A) y después (B) de la extracción del surfactante. Las regiones rojas representan las zonas hidrofóbicas del surfactante y las azules las hidrofílicas, en concordancia con el esquema 1.

Para la obtención de catalizadores ácidos puede recurrirse a la incorporación de aluminio en la red, a la deposición de óxidos (como sulfato-zirconia) o a la adición de grupos orgánicos. La incorporación de aluminio da lugar a sílice-alúmina mesoporosa con una actividad catalítica similar a la sílice amorfa tradicional que no resulta apropiada para la reacción de alquilación por su baja acidez. Al ser comparables al ácido sulfúrico (uno de los catalizadores tradicionales para el proceso de alquilación industrial), se adoptan para este trabajo los grupos propil-sulfónicos como fuente de actividad catalítica. La sulfato-zirconia, que, como se ha mencionado en el capítulo 1, ha sido estudiada para la reacción, presenta como principal inconveniente su baja área específica. No obstante, puede considerarse como material de estudio para trabajos posteriores.

Las técnicas de *grafting* tienen como principal ventaja que son independientes de la síntesis del soporte, permitiendo variar ampliamente el método empleado para obtener dicho soporte en función de las propiedades deseadas. Sin embargo, estos métodos pueden dar lugar a reducciones del tamaño y el volumen de poro causadas por la unión del grupo funcional en la superficie del poro [12], asimismo la densidad de grupos silanoles superficiales puede limitar la carga del grupo funcional [13]. Además, puede ser difícil lograr una distribución uniforme del grupo funcional a lo largo de los poros y el proceso en sí involucra un paso adicional, donde se requieren grandes cantidades de solvente [14].

La síntesis directa (co-condensación) con el precursor funcional parece ser más conveniente para obtener catalizadores estándar para aplicaciones industriales. Existen evidencias de que la síntesis directa propone una dispersión uniforme de grupos funcionales en la superficie y estructura del material que preservan sus propiedades superficiales [1]. En particular, dado que SBA-15 se sintetiza en medio ácido, es posible obtener el material con los grupos en su forma final (materiales sintetizados en condiciones básicas, como la familia M41S requieren pasos adicionales [15]). La principal desventaja del método es que la incorporación del precursor funcional a la mezcla inicial puede desestabilizar las delicadas interacciones entre la solución acuosa y las micelas de surfactante, impidiendo la formación de la mesoestructura deseada [2,16]. Por ello la carga de grupos que es posible incorporar se halla limitada a un máximo. Por otra parte, al sintetizarse el material con los grupos orgánicos, la remoción del *template* se halla restringida a procedimientos de extracción que no sean perjudiciales para los mismos. Los procedimientos estándar implican grandes cantidades de disolvente por gramo de catalizador, tiempo de contacto prolongado y no permiten alcanzar una remoción total del surfactante.

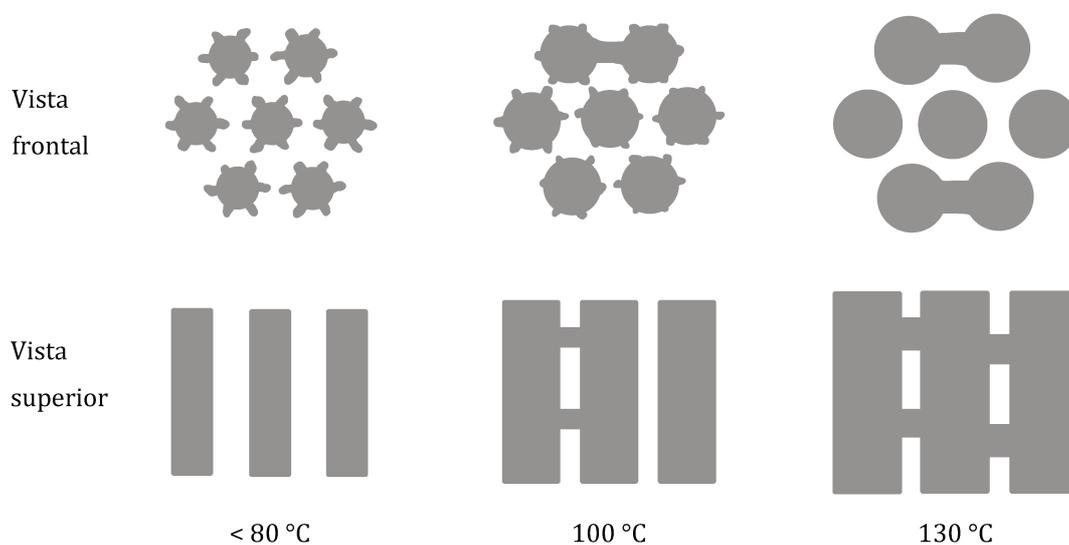


Figura 5.3. Representación esquemática de la estructura porosa de SBA-15 para distintas temperaturas de envejecimiento. Adaptado de [10].

5.2 Resultados de evaluación de condiciones de síntesis

5.2.1. Envejecimiento

Se sintetizaron materiales tipo SBA-15 sin grupos funcionales variando la temperatura de la etapa de envejecimiento en autoclave, procediendo luego a la remoción del template por extracción, de acuerdo a lo descrito en la sección 2.1.3.1. La influencia sobre los parámetros estructurales principales (esquematisados en la Figura 5.4) se muestra en la Tabla 5.1 y en la Figura 5.5 A. Las distancias interplanares fueron obtenidas a partir de los espectros SAXS (Figura 5.5 B), siendo sus valores los inversos a las magnitudes de los vectores de scattering (q) correspondientes. Luego, la distancia entre centros de poro resulta ser el parámetro característico de la simetría hexagonal (a_0), que se obtiene geoméricamente como:

$$a_0 = d_{100} \times \frac{\sqrt{3}}{2}$$

Tabla 5.1. Propiedades estructurales de SBA-15 para distintas temperaturas de envejecimiento.

T ^a (K)	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	V _p ^c (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^d (nm)	d ₁₀₀ ^e (nm)	a ₀ ^f (nm)	e ^g (nm)
353	702	0,91	7,2	9,7	11,2	4,0
373	613	0,77	6,9	9,7	11,3	4,4
403	660	1,10	8,8	10,5	12,1	3,3

^a Temperatura de envejecimiento

^b Superficie específica

^c Volumen de poros

^d Diámetro de poros

^e Distancia interplanar

^f Distancia característica de la celda hexagonal

^g Espesor de pared

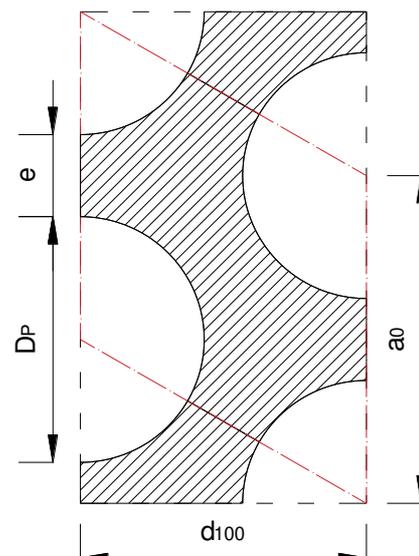


Figura 5.4. Dimensiones características de una celda hexagonal de SBA-15.

Como puede apreciarse en la Figura 5.4, el parámetro a_0 incluye exactamente al diámetro de poros y al espesor de pared, por lo que, en principio, el espesor puede deducirse conociendo el diámetro de poros. Este último se deriva de la sortometría con N₂.

Puede observarse un ordenamiento muy bueno en todos los casos, con una tendencia similar a la reportada en bibliografía [10]. Se adopta para las preparaciones siguientes el envejecimiento a 403 K, por resultar el mayor volumen de poros y la posibilidad de que se hallen interconexiones entre los mesoporos que favorezcan la difusión de reactivos y productos, así como prevenir la desactivación por bloqueo de bocas de poro con coque.

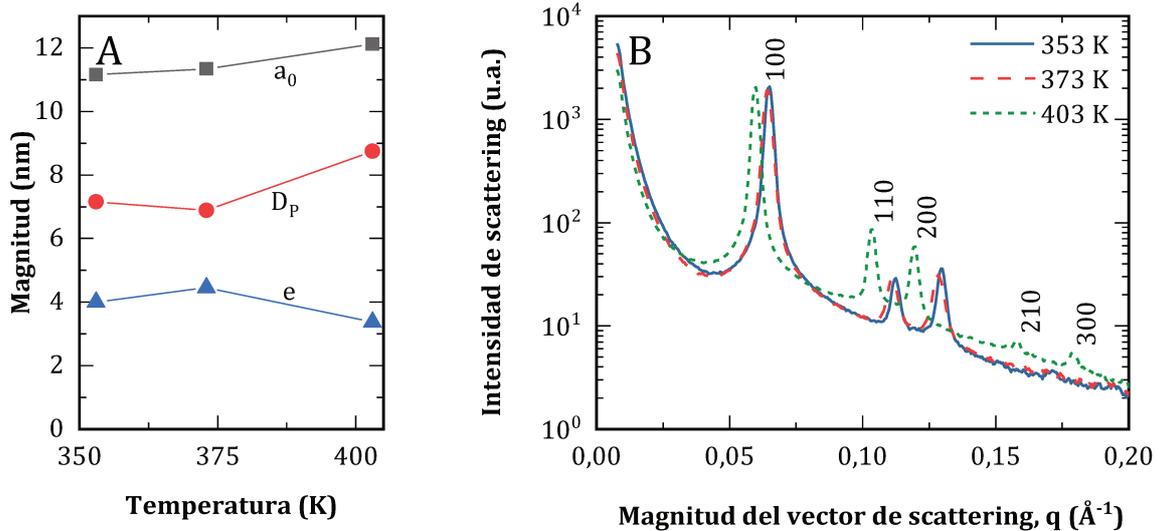


Figura 5.5. (A) Influencia de la temperatura de envejecimiento sobre las propiedades estructurales de SBA-15. (B) Espectros SAXS para SBA-15 sintetizada a distinta temperatura de envejecimiento.

5.2.2. Extracción con solvente

Los procedimientos de extracción típicos implican agitación y reflujo durante 24 h en etanol (aproximadamente 250 ml de disolvente por gramo de material sintetizado) [17]. Por ello se evaluó el uso de un extractor Soxhlet, con el objetivo de reducir significativamente el tiempo y la cantidad de disolvente necesario, ya que el material siempre se pone en contacto con el disolvente fresco que se refluje y el polímero extraído se concentra en el matraz de fondo (Fig. 5.6, reproducida de [18]). Zhang y cols. estudiaron la eliminación del template mediante extracción con etanol absoluto en el aparato Soxhlet [19], considerando diferentes tiempos de extracción y temperaturas de envejecimiento. Encontraron que el contenido de template disminuyó rápidamente durante las primeras 3 h de extracción y luego permaneció casi constante. No se logró la eliminación completa del tensoactivo y el contenido restante fue menor a medida que el tamaño de poro

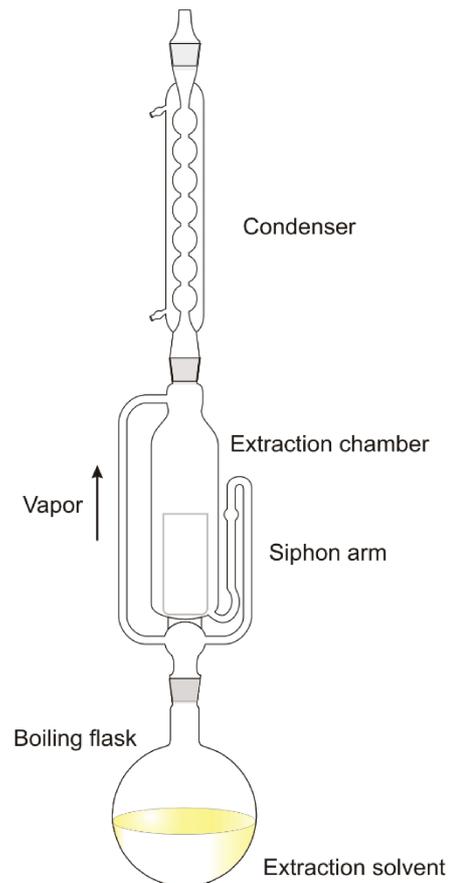


Figura 5.6. Representación de un extractor Soxhlet.

era mayor. La cantidad de etanol empleada era sin embargo alta (~250-1000 ml por gramo de muestra). Ávila y cols. estudiaron la extracción con el aparato Soxhlet utilizando diferentes solventes [20]. Agua, acetonitrilo, diclorometano, acetona, metanol y etanol se evaluaron como solventes (aproximadamente 42 ml por gramo de muestra). El agua no fue efectiva, mientras que metanol, acetonitrilo y etanol demostraron ser los mejores solventes entre los estudiados. El surfactante restante fue casi constante durante 6, 24 y 48 h de extracción, de acuerdo con lo anteriormente reportado.

También se emplearon soluciones de ácido clorhídrico en etanol y éter dietílico para la eliminación de templates orgánicos en materiales mesoporosos [21]. Los materiales extraídos mostraron un mayor grado de reticulación (*cross-linking*) en comparación con las muestras sintetizadas y una pequeña contracción de la red, es decir, la formación de una mayor cantidad de enlaces Si-O-Si, lo que impacta positivamente en la estabilidad térmica e hidrotérmica.

En este trabajo de tesis se evaluaron variantes de estos procedimientos con la intención de desarrollar un protocolo estándar que permita lograr un alto rendimiento de la extracción y optimice la cantidad de solvente necesario y el tiempo requerido, así como emplear un solvente disponible comercialmente. De este modo, sería factible aplicar el protocolo industrialmente para la síntesis de catalizadores a gran escala.

En una primera evaluación, se estudió mediante TPO (ver sección 2.2.8) el surfactante remanente en distintas porciones de un mismo *batch* de SBA-15 sin grupos sulfónicos. Se utilizó un extractor Soxhlet y las soluciones empleadas fueron:

- a. Etanol comercial (96 %p etanol, 4 %p agua).
- b. Etanol comercial y 1 %v de ácido clorhídrico comercial (composición resultante: 94,6 %p etanol, 4,9 %p agua, 0,5 %p HCl).
- c. Etanol comercial con 10%v de ácido clorhídrico comercial (composición resultante: 83,6 %p etanol, 11,6 %p agua, 4,8 %p HCl).

Las extracciones se realizaron por 18 h, con tomas de muestra a las 6 y 12 h. Los resultados fueron comparados con los obtenidos por calcinación bajo flujo de aire, calentando a $1,5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ y manteniendo la temperatura durante 2 o 6 h.

La Figura 5.7 A muestra el contenido de carbono medido por TPO para los distintos protocolos. Se puede ver que todos los métodos de extracción eliminan casi el 90% del tensioactivo, quedando una cantidad que solo se puede eliminar por calcinación. La adición de ácido clorhídrico mejora la cinética de extracción, permitiendo una reducción en el tiempo requerido, sin embargo, no hay una diferencia práctica entre la adición de 1% y 10% de ácido clorhídrico.

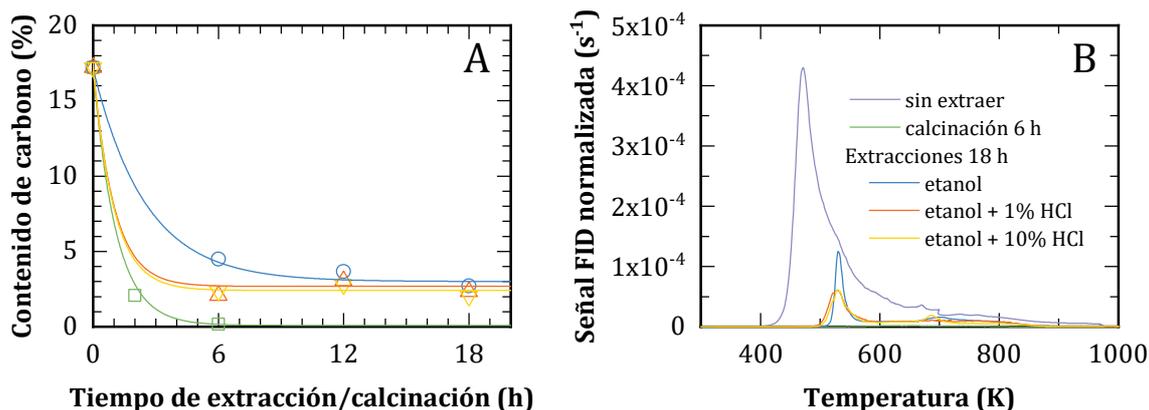


Figura 5.7. (A) Contenido de carbón determinado por TPO en muestras de SBA-15 luego de distintos procedimientos de remoción de surfactante: (□) calcinado, (○) extraído con etanol, (△) extraído con etanol y 1% HCl, y (▽) extraído con etanol y 10% HCl. (B) Perfiles de TPO seleccionados.

La Figura 5.7 B muestra los perfiles de TPO para algunas muestras seleccionadas. El perfil resultante para la muestra no extraída muestra claramente dos regiones: un pico principal por debajo de 650 K y un pico ancho más pequeño por encima de 650 K. El tensoactivo Pluronic © 123 consiste en secciones hidrofóbicas e hidrofílicas, y esta última podría estar parcialmente empotrada en la pared de sílice después de la condensación [22], por lo que es más difícil de extraer y necesitaría temperaturas más altas para quemarse. Esta porción del tensoactivo sería entonces la fracción correspondiente a la segunda mitad del perfil. El resultado de TPO obtenido después de la extracción con etanol elimina principalmente el tensoactivo quemado por debajo de 650 K, pero muestra una baja capacidad para eliminar el polímero fuertemente unido a las paredes de sílice. La adición de ácido clorhídrico conduce a una extracción más rápida, eliminando una mayor cantidad de surfactante. No obstante, la fracción de polímero remanente a temperaturas de combustión más altas se reduce solo ligeramente con el aumento de la concentración de ácido clorhídrico.

Es importante estudiar la estabilidad de los grupos funcionales, por lo que el procedimiento de extracción se aplicó a un catalizador SBA-15 funcionalizado. La Figura 5.8 exhibe la primera derivada de las curvas de pérdida de peso (DTG) obtenida de los análisis TGA de un material SBA-15 con 10% de grupos propilsulfónicos, antes (A) y después (B) de la extracción solo con etanol, en este caso durante 18 h. El pico centrado alrededor de 350 K corresponde con agua adsorbida y etanol residual. El pico ubicado entre 750 y 800 K representa la descomposición de los grupos funcionales propilsulfónicos [23]. La pérdida de tensoactivo, como se discutió anteriormente con los resultados de TPO, se asoció con un pico agudo centrado a 425 K, que está ausente para el material extraído.

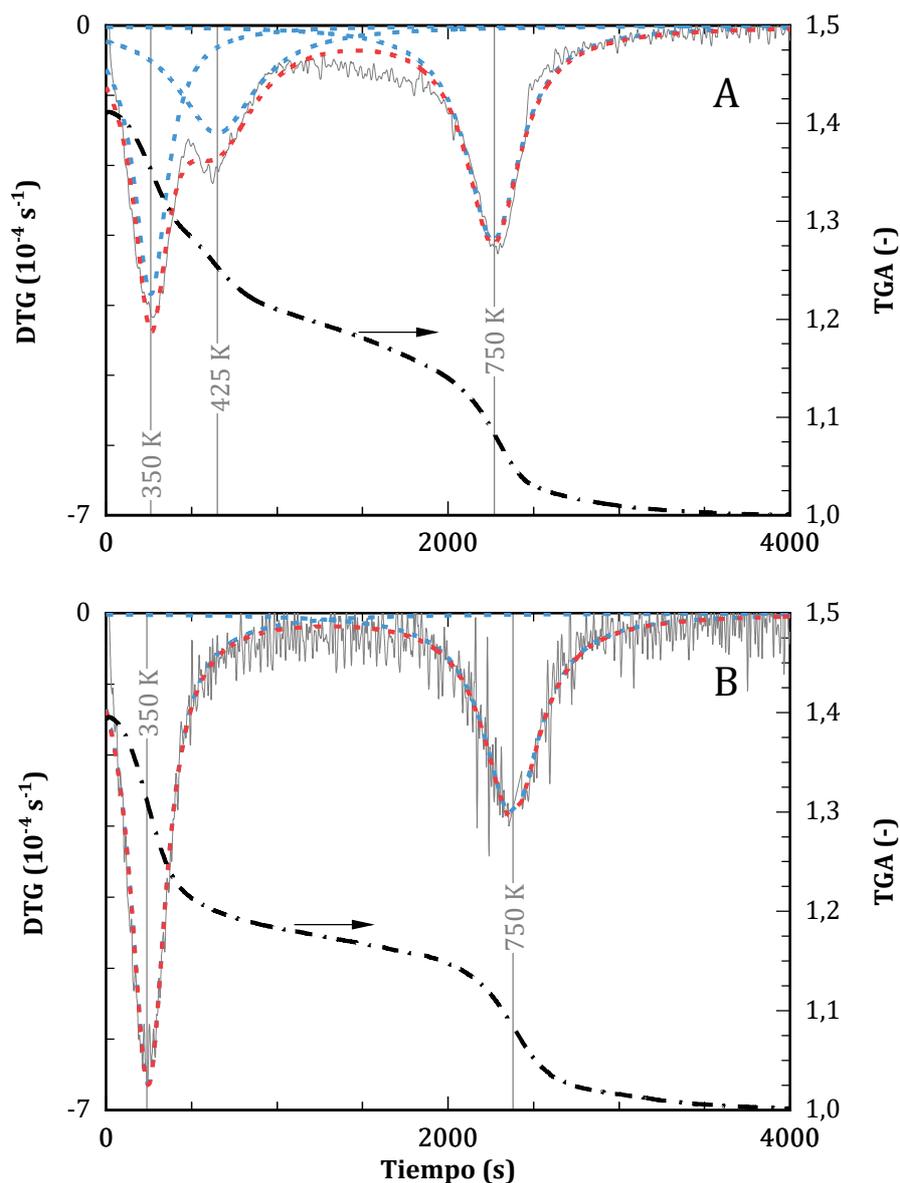


Figura 5.8. Perfiles de análisis termogravimétrico de la muestra S10 antes (A) y después (B) de una extracción con etanol por 18 h. Curvas de TGA (línea de punto y trazo, eje derecho) y DTG (línea continua), y deconvolución y ajuste de esta última (línea de trazos).

La pérdida de peso del pico de 750 K fue del 18,1% (muestra no extraída) y del 17,8% (extraída con etanol), ambos porcentajes referidos al peso al final del experimento. Aunque esto indica que no hay pérdidas importantes de grupos funcionales durante el proceso de extracción con etanol, el contenido de azufre de las muestras medidas por ED-XRF se redujo de 3,63%w (muestra no extraída) a 2,97%w (muestra extraída), lo que representa un cambio en la relación molar S/Si de 0,102 a 0,079, es decir una disminución del 20%. Dado que el primer valor coincide con la carga teórica, se atribuye esta pérdida a grupos de precursor que no se vincularon a la estructura porosa, por lo que son arrastrados por el etanol. Asimismo, esto

explica por qué no se observa cambio por TGA, dado que el pico a 750 K corresponde al desprendimiento de los grupos de la estructura, y en cambio es de esperarse que estos grupos libres o no anclados se evaporen a temperaturas cercanas al punto de ebullición del precursor puro (487 K), resultando en un área superpuesta al desprendimiento del surfactante (425 K).

La Figura 5.9 muestra los perfiles de *stripping* con nitrógeno para materiales SBA-15 funcionalizados con diferentes cargas de grupos sulfónicos, obtenidos tanto después de la extracción con etanol y ácido clorhídrico al 1%, como así también para una muestra no extraída. Los picos por debajo de 400 K son consistentes con etanol, probablemente debido a un secado insuficiente. La ausencia de un pico de alrededor de 450 K en las muestras extraídas se asocia con la extracción de la mayor parte del tensioactivo, de acuerdo con los resultados obtenidos con materiales no funcionalizados. El pico principal, centrado alrededor de 800 K, corresponde a la descomposición de los grupos propilsulfónicos, mientras que el pico pequeño alrededor de 600 K está relacionado con los grupos propil-mercaptano. Por lo tanto, la oxidación realizada durante la síntesis fue casi completa. Además, existe un buen acuerdo entre las curvas DTG y los perfiles de *stripping* de la muestra S10 antes y después de la extracción. El *stripping* presenta una mayor sensibilidad en el método de detección, lo que permite identificar una contribución muy pequeña de mercaptanos no oxidados.

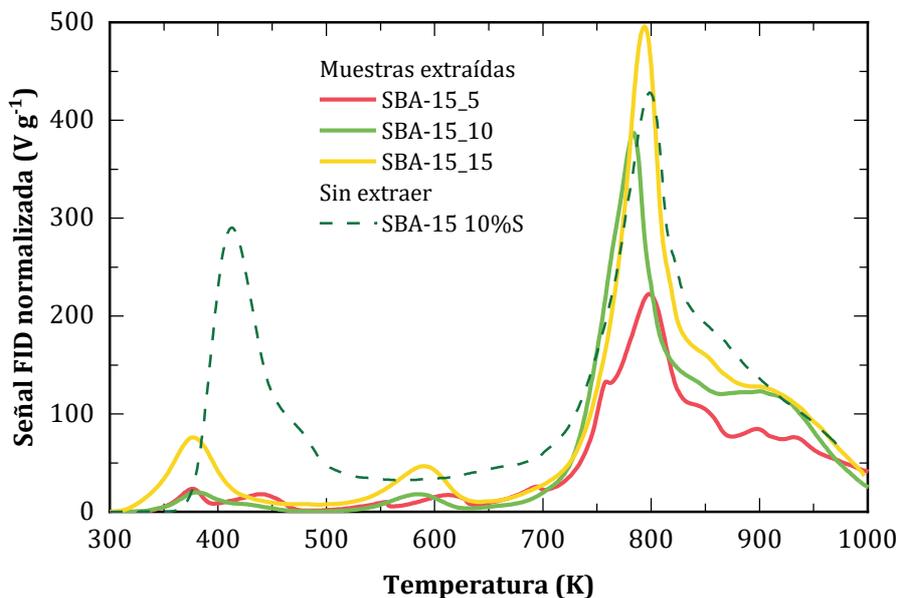


Figura 5.9. Perfiles de stripping con nitrógeno para diferentes materiales.

5.2.3. Tiempo de síntesis

Como se ha mencionado, el procedimiento estándar de síntesis de SBA-15 involucra dos etapas, de 24 h cada una. La primera (maduración), transcurre bajo agitación, a temperatura baja y presión atmosférica. Esta etapa da lugar a la aparición de la mesoestructura, mediante la

formación de micelas de surfactante y la condensación de sílice alrededor de las mismas en un proceso de autoensamblado cooperativo [9]. La segunda etapa (envejecimiento), se produce sin agitación, a temperaturas mayores y presión autogenerada en autoclave. Es crucial para la consolidación de la estructura y conlleva transformaciones menores.

Sin embargo, varios autores han reportado que la formación de la mesoestructura es relativamente rápida en SBA-15 debido al medio ácido (a diferencia de otros tipos de sílice mesoporosa ordenada) y que con una maduración en un intervalo de 30 min a pocas horas puede obtenerse un material de propiedades similares al que se obtiene llevando a cabo la maduración en 24 h [24,25], en todos los casos con un envejecimiento posterior de 24 h.

En el caso de materiales funcionalizados por co-condensación, se han reportado mejores resultados al retrasar la adición del precursor funcional y el oxidante respecto al TEOS durante la maduración [23]. De este modo, se adiciona inicialmente al medio ácido y en presencia de surfactante solamente TEOS y se lo deja reaccionar por un determinado periodo (usualmente denominado prehidrólisis), para luego agregar el precursor funcional y el oxidante y completar la maduración.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1.3.2, se adoptaron como condiciones para reducir el tiempo de síntesis mantener un prehidrólisis de 1 h, tras la cual se adicionó el funcionalizante y se continuó la maduración por 4 h más. Finalmente, se procedió a un envejecimiento de 24 h en autoclave y a la eliminación del surfactante por extracción. Los materiales obtenidos de esta manera mostraron propiedades muy similares a los preparados respetando las 24 h de maduración como puede verse en la Tabla 5.2 y las Figuras 5.10 y 5.11.

Tabla 5.2. Propiedades estructurales de SBA-15 con diferentes cargas de grupos sulfónicos

S/Si teor. ^a (-)	Maduración (h)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	D _P (nm)	a ₀ (nm)	S/Si exp. ^b (-)	Acidez ^c (mmol g ⁻¹)
0%	4	660	1,10	8,8	12,14	--	<0,05
	24	601	1,27	8,9	n. d.	--	<0,05
5%	4	549	1,10	10,5	12,3	3,9%	0,37
	24	498	1,07	10,0	11,8	3,8%	0,34
10%	4	623	1,13	9,5	12,6	7,9%	0,81
	24	644	1,15	10,1	12,7	8,5%	0,88
15%	4	627	0,70	7,9	12,5	15,5%	1,52
	24	659	0,78	8,9	12,9	12,1%	1,24

^a Relación molar de acuerdo a la proporción de MPTMS/(TEOS+MPTMS) en la preparación

^b Relación molar determinada experimentalmente por ED-XRF

^c Cantidad de sitios ácidos determinados por titulación

* Demás variables, referirse a Tabla 1

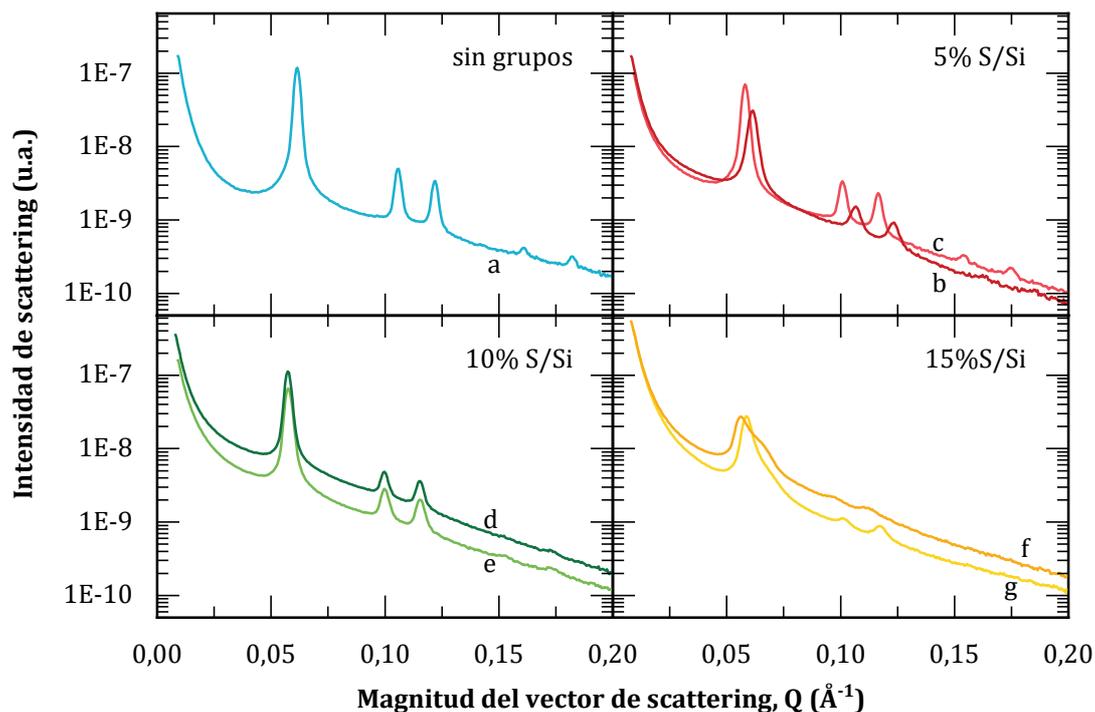


Figura 5.10. Espectros SAXS de SBA-15. 4/S0 (a), 24/S5 (b), 4/S5 (c), 24/S10 (d), 4/S10 (e), 24/S15 (f), 4/S15 (g).

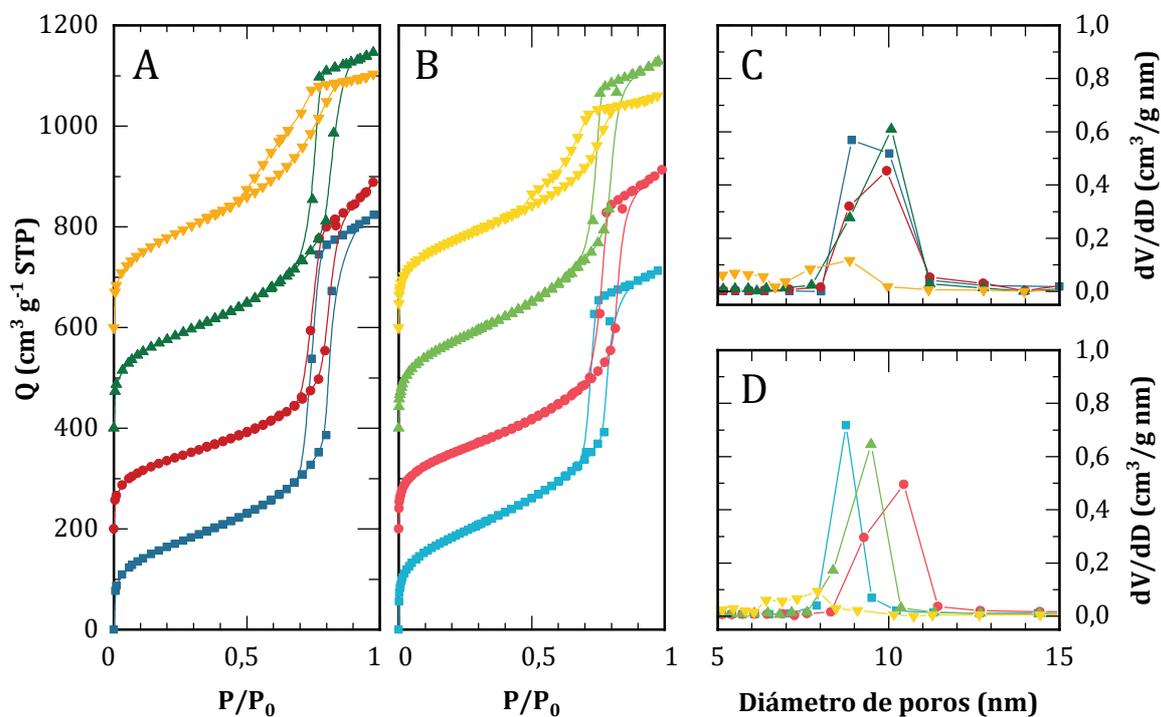


Figura 5.11. Isothermas de adsorción/ desorción de nitrógeno (A, B) y distribuciones de tamaño de poro (C, D), para SBA-15 sintetizados con un envejecimiento de 24 h (A, C) y 4 h (B, D) y con proporciones atómicas S/Si: 0% (■), 5% (●), 10% (▲) y 15% (▼).

Puede notarse, al comparar las relaciones S/Si teóricas y experimentales, que la incorporación de los grupos funcionales no es completa, pudiendo la extracción eliminar grupos funcionales no enlazados a la estructura sólida, como se analizó en la sección anterior. Por otra parte, para la carga teórica de 15% no se obtiene un material ordenado, lo cual se ve reflejado en los espectros SAXS (Fig. 5.10), los bucles de histéresis alargados en la sortometría de nitrógeno (Fig. 5.11 A-B) y en la distribución de tamaño de poros derivada de estos últimos (Fig. 5.11 C-D).

5.2.4. Incorporación de grupos hidrofóbicos

Para la síntesis de catalizadores hidrofóbicos se recurrió a combinar el precursor funcional usual de grupos ácidos ((3-mercaptopropil)trimetoxisilano - SHSi - Fig. 5.12 A) con un precursor hidrofóbico (metoxitrimetilsilano - Me3Si - Fig. 5.12 C), así como también al uso en lugar de ambos de un único precursor con ambas funcionalidades ((3-mercaptopropil)metildimetoxisilano - SHMeSi - Fig. 5.12 B).

La incorporación de grupos hidrofóbicos se realizó, al igual que los grupos propilsulfónicos, por co-condensación, agregando Me3Si junto con el SHSi en la etapa de maduración (ver sección 2.1.3.2). A fines comparativos, se utilizaron también por un lado un protocolo en el que los grupos sulfónicos se incorporaron por co-condensación y los grupos hidrofóbicos post-síntesis mediante grafting (CC(S)+G(H)), y por otro lado un protocolo donde ambos grupos funcionales fueron incorporados por grafting (G(S+H)) (ver sección 2.1.3.4). Las variantes de preparación estudiadas, así como sus principales propiedades, se resumen en la Tabla 5.3. El catalizador G(S+H) fue obtenido a partir de la sílice no funcionalizada (NF), y el catalizador CC(S)+G(H) se preparó modificando por grafting la sílice funcionalizada con grupos sulfónicos por co-condensación (CC(S)). El material CC(HS) corresponde a una preparación por co-condensación con los grupos bifuncionales antes mencionados (SHMeSi). La incorporación de los grupos fue evaluada mediante su descomposición a temperatura programada en flujo de nitrógeno (*stripping*), del mismo modo que se empleó anteriormente. Los resultados se muestran en la Fig. 5.13.

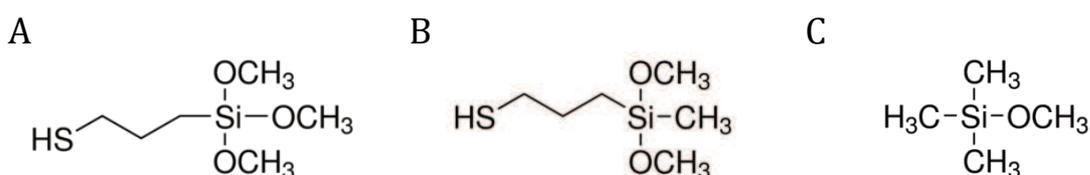
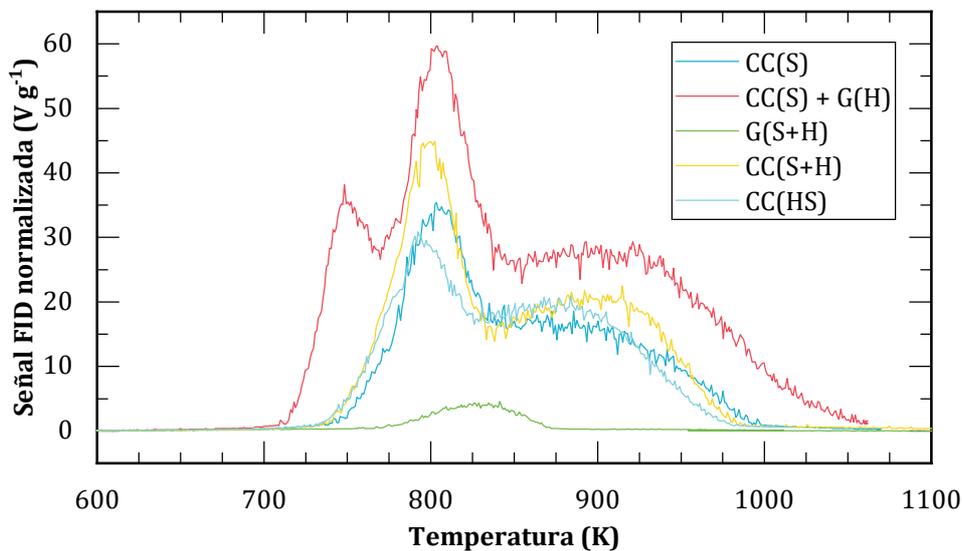


Figura 5.12. Estructuras químicas de distintos precursores funcionales empleados: (3-mercaptopropil)trimetoxisilano (SHSi - A), (3-mercaptopropil)metildimetoxisilano (SHMeSi - B) y metoxitrimetilsilano (Me3Si - C).

Tabla 5.3. Propiedades estructurales de SBA-15 con grupos sulfónicos incorporados de acuerdo a distintos protocolos.

Denominación	Descripción	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	D_P (nm)	S/Si exp.* (mol/mol)	Acidez* (mmol g^{-1})
NF	No funcionalizada (idéntica a 24/S0)	627	1,27	10,0	<0,0001	<0,05
G(S+H)	Grafting de grupos sulfónicos e hidrofóbicos	692	1,38	9,1	0,003	0,10
CC(S)	Co-condensación de grupos sulfónicos (idéntica a 24/S10)	602	1,16	9,9	0,068	1,12
CC(S)+G(H)	Co-condensación de grupos sulfónicos, luego grafting de grupos hidrofóbicos	638	1,22	10,0	0,071	1,05
CC(S+H)	Co-condensación de grupos sulfónicos e hidrofóbicos	653	1,31	10,0	0,077	1,11
CC(HS)	Co-condensación con grupos bifuncionales, ácidos e hidrofóbicos	512	1,27	11,5	0,022	0,46

*Ver pie de Tabla 5.2.

**Figura 5.13.** Perfiles de stripping con nitrógeno para materiales preparados según diferentes protocolos de incorporación de grupos ácidos e hidrofóbicos.

El material G(S+H) mostró un nivel de acidez muy inferior a los demás catalizadores, en concordancia, su contenido de azufre es exiguo y el perfil de *stripping* presentó un área muy

pequeña. Por lo tanto se concluye que los grupos funcionales no fueron efectivamente incorporados al sólido. Es posible que el proceso de envejecimiento a 130 °C en autoclave, que favorece el *cross-linking* de la sílice, resulte en un sustrato con poca densidad de silanoles libres donde los precursores puedan anclarse. Se han reportado valores de contenido de sitios ácidos del orden de los $\mu\text{mol g}^{-1}$ para materiales similares [26–28], mostrando que la técnica de grafting ampliamente utilizada resulta muy inferior a la co-condensación a fin de obtener materiales ácidos.

Por su parte, el material CC(HS) incorporó los grupos funcionales, logrando una relación S/Si de 0,022 y una acidez de 0,46 mmol g^{-1} . Estos valores son inferiores a la mitad de lo logrado al incorporar por co-condensación los grupos que son solo sulfónicos y no hidrofóbicos (CC(S)), en el cual la relación S/Si es 0,068 y la acidez 1,12 mmol g^{-1} . En este caso, puede influir que el precursor bifuncional (SHMeSi) posee solo dos grupos etóxido con los que unirse al resto de la sílice, en vez de tres como el SHSi, el precursor de grupos sulfónicos típico (Fig. 5.12). Asimismo, el grupo metilo del SHMeSi, que proporciona la hidrofobicidad, puede ocasionar interacciones adicionales en la interfaz entre la solución de los precursores y la micela de surfactante durante la síntesis, la cual orienta las cadenas hidrofílicas hacia afuera (Figuras 5.1 y 5.2) lo que dificultaría su incorporación.

Los materiales CC(S), CC(S)+G(H) y CC(S+H) presentan similar grado de incorporación de azufre y valores de acidez. El segundo de ellos presenta un pico adicional en el perfil de stripping con nitrógeno (Figura 5.13), centrado a 750 K, superpuesto parcialmente al pico principal. Este pico puede atribuirse a ácido paratoluensulfónico que se empleó en la secuencia de grafting y que quedó adsorbido.

5.3 Resultados de evaluación catalítica y adsorptiva

5.3.1. Alquilación de isobutano con butenos

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.2.11.1 para los ensayos de catalizadores en la reacción de alquilación de isobutano en fase gas, usando los catalizadores SBA-15 sulfónicos no se observó conversión global de buteno. No se detectaron productos de reacción en la fracción C_5+ durante la prueba de actividad; solo la presencia de cis- y trans-2-buteno debido a la isomerización de 1-buteno. Además, los sólidos descargados del reactor no tenían depósitos de coque formados durante la reacción. Shen y cols. informaron una actividad muy baja para la alquilación de isobutano con 1-buteno en fase líquida utilizando materiales similares [29].

Ignorando por simplicidad otras reacciones, puede calcularse la composición de equilibrio de una mezcla de butenos aplicando a cada componente la igualdad del potencial químico según la ecuación:

$$\mu_i = \Delta G_{f,i}^0 + RT \ln \left(\frac{\bar{p}_i}{p^\circ} \right) = \Delta G_{f,i}^0 + RT \ln \left(y_i \frac{P}{p^\circ} \right)$$

Utilizando datos de energías libres de formación de bibliografía [30], fueron obtenidas las composiciones de equilibrio de la Figura 5.14, donde se resalta la correspondiente a la temperatura de reacción (383 K).

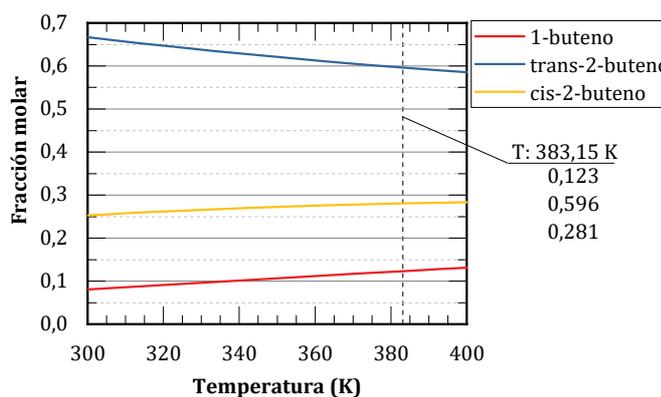


Figura 5.14. Composición de equilibrio de la mezcla 1-buteno/ trans-2-buteno/ cis-2-buteno en función de la temperatura.

En la Figura 5.15 se muestra la proporción de cada isómero de buteno obtenida en función del tiempo en corriente con los diferentes catalizadores preparados. En primer lugar, se confirma que el experimento en blanco (empleando SBA-15 sin funcionalizar) no produce isomerización de la alimentación. Asimismo, el material obtenido mediante *grafting* tampoco fue activo para la isomerización. Con los demás catalizadores se observaron distintas proporciones de los isómeros, pero una tendencia general a aumentar el 1-buteno con el tiempo en corriente, lo que indicaría que el material se desactiva. Además, a pesar de ser el trans-2-buteno el isómero más favorecido termodinámicamente, se observa en cantidades similares al cis-2-buteno.

Teniendo en cuenta que la alimentación de butenos es 99,8% 1-buteno, el grado de isomerización puede cuantificarse como la proporción entre la cantidad de 1-buteno convertido en 2-buteno, referido a la cantidad de 2-buteno que se alcanza en el equilibrio, como sigue:

$$\%Iso = \frac{y_{cis-2-buteno} + y_{trans-2-buteno}}{y_{cis-2-buteno}^e + y_{trans-2-buteno}^e} = \frac{1 - y_{1-buteno}}{1 - y_{1-buteno}^e}$$

De esta manera, se obtienen las curvas mostradas en la Figura 5.16.

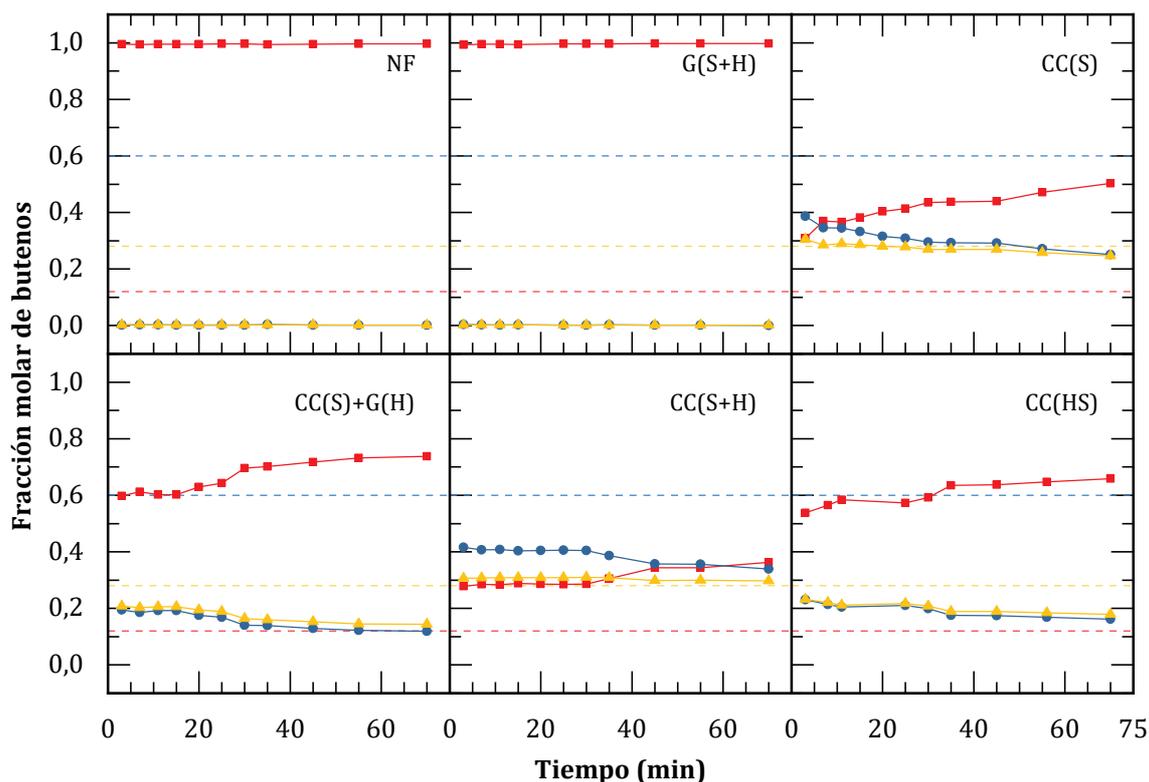


Figura 5.15. Isómeros de buteno en función del tiempo en corriente para los catalizadores descritos en la Tabla 5.3: 1-buteno (■), trans-2-buteno (●) y cis-2-buteno (▲). Las líneas de trazos indican la composición de equilibrio a la temperatura de reacción, en concordancia con los valores señalados en la Figura 5.14.

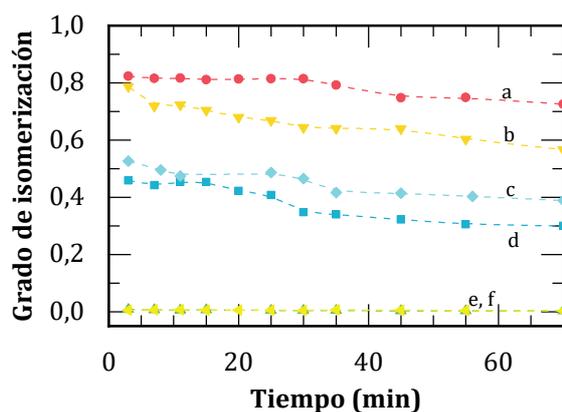


Figura 5.16. Grado de isomerización en función del tiempo en corriente para los catalizadores CC(S+H) (a ●), CC(S) (b ▼), CC(HS) (c ◆), CC(S)+G(H) (d ■), G(S+H) (e ▲) y NF (f ▲).

El grado de isomerización resulta correlativo con la cantidad de sitios ácidos en general, presentándose un incremento adicional en la actividad para catalizadores con grupos hidrofóbicos. Así, CC(S+H) se desempeña mejor que CC(S), siendo ambos de acidez similar. Luego, CC(S)+G(H) presenta una actividad menor, que en principio puede adjudicarse a su

menor acidez, aunque su similitud con la actividad de CC(HS) de acidez notablemente inferior, lleva a pensar que el grafting de grupos hidrofóbicos en el primer caso resulta perjudicial para la catálisis.

5.3.2. Experiencias de adsorción dinámica

Se evaluó la adsorción dinámica de secuencias de pulsos de 1-buteno a 383 K, que es la temperatura de reacción de alquilación en fase gas, al igual que como se ensayó para las zeolitas en las secciones 3.2.3.1, 3.3.2 y 4.2.2, de acuerdo al protocolo establecido en la sección 2.2.10. Del mismo modo, se contrastaron los resultados con una prueba en blanco con la celda vacía como referencia. En unas primeras experiencias en condiciones similares a las empleadas en zeolitas (10 mg de sólido, trenes de 40 pulsos de 1-buteno al 20% en N₂) se halló una muy baja adsorción de la olefina, resultando en curvas similares al blanco. Para tener una mayor sensibilidad en el análisis, se empleó una mezcla más diluida de 1-buteno (0,56% en N₂) y de este modo se obtuvieron las curvas de la Figura 5.17, de las cuales se obtuvieron las envolventes e integrales (Figura 5.18) del mismo modo que anteriormente.

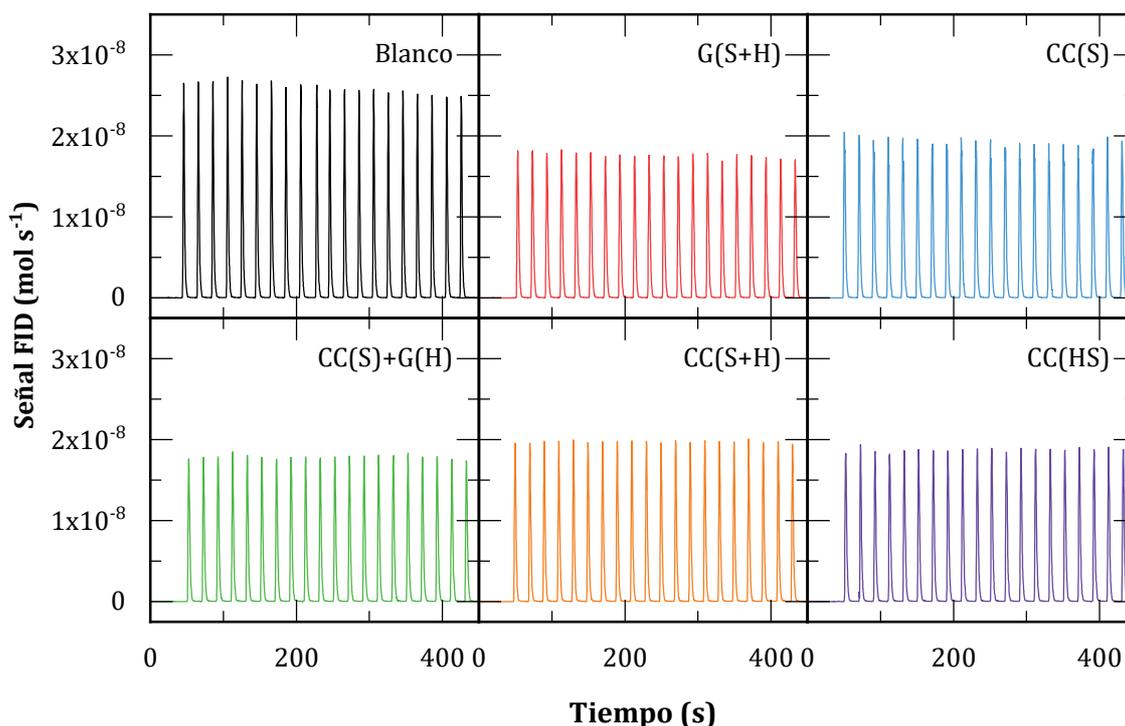


Figura 5.17. Adsorción dinámica de 1-buteno sobre distintos catalizadores y experimento de control con una celda vacía (“Blanco”).

Al comparar las señales obtenidas para los sólidos con el blanco se observa un ensanchamiento de los pulsos, así como una disminución de su altura, siendo los picos sensiblemente de menor altura para los catalizadores en los que los grupos hidrofóbicos se

incorporaron por grafting (G(S+H) y CC(S)+G(H)), fenómeno que se aprecia más claramente al comparar las envoltentes.

Al comparar las curvas integrales, se muestra que la adsorción de 1-buteno luego de 20 pulsos resulta muy baja. El valor final integrado del blanco (correspondiente a los moles suministrados al sistema) resulta cercano a $1,20 \times 10^{-6}$ mol, mientras que este valor desciende a $1,10 \times 10^{-6}$ mol para CC(S), alcanza un mínimo de $9,83 \times 10^{-5}$ mol para su modificación hidrofóbica CC(S)+G(H) y se ubica en un valor intermedio alrededor de $1,02 \times 10^{-6}$ mol para los demás materiales. Siendo que las experiencias fueron realizadas con aproximadamente 10 mg de catalizador, la cantidad adsorbida resulta de entre 0,10 y 0,22 mmol g⁻¹. Puede verse que los catalizadores modificados con grupos hidrofóbicos presentan entonces una mayor afinidad por los hidrocarburos (incluyendo a G(S+H), cuya incorporación de grupos ácidos e hidrofóbicos resultó muy pobre), pero que este incremento no resulta lo suficientemente significativo como para incrementar la actividad catalítica. Además, este incremento es incapaz de compensar menores niveles de acidez.

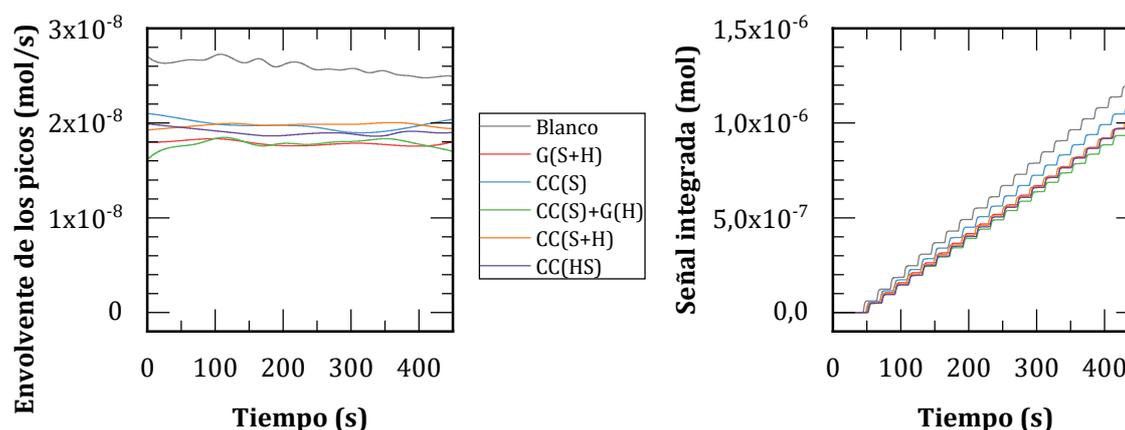


Figura 5.18. Envoltentes e integrales de los picos representados en la Figura 5.17.

Con el fin de explicar el distinto comportamiento catalítico de estos catalizadores respecto a las zeolitas presentadas en los capítulos 3 y 4, se llevaron a cabo experimentos específicos para analizar la interacción entre un reactivo y la superficie catalítica. Los resultados del análisis IR dinámico del material CC(S) después del intercambio de H/D in situ y su respuesta a los pulsos de cis-2-buteno a la temperatura de reacción se muestran en la Figura 5.19. Como ya se discutió en el capítulo 3 (sección 3.2.3.2), la zeolita presenta variedad de señales asociables a grupos OH y OD en distintos entornos de su estructura. En contraste, el espectro de CC(S) (Fig. 5.19 A) presenta pequeñas bandas afiladas asociadas a silanoles terminales (SiOH a 3737 cm^{-1} en la curva i y SiOD a 2755 cm^{-1} en la curva ii) y una banda ancha intensa centrada en 3300 cm^{-1} en el caso de la forma protónica y en 2481 cm^{-1} en el caso de la forma deuterada, lo que indica que la mayoría de los grupos ácidos están siendo perturbados

por el ambiente hidrofílico dentro de las cavidades. Las bandas observadas en ambos espectros en la zona 2800 a 3000 cm^{-1} corresponde a la cadena carbonada de los grupos propil-sulfónicos.

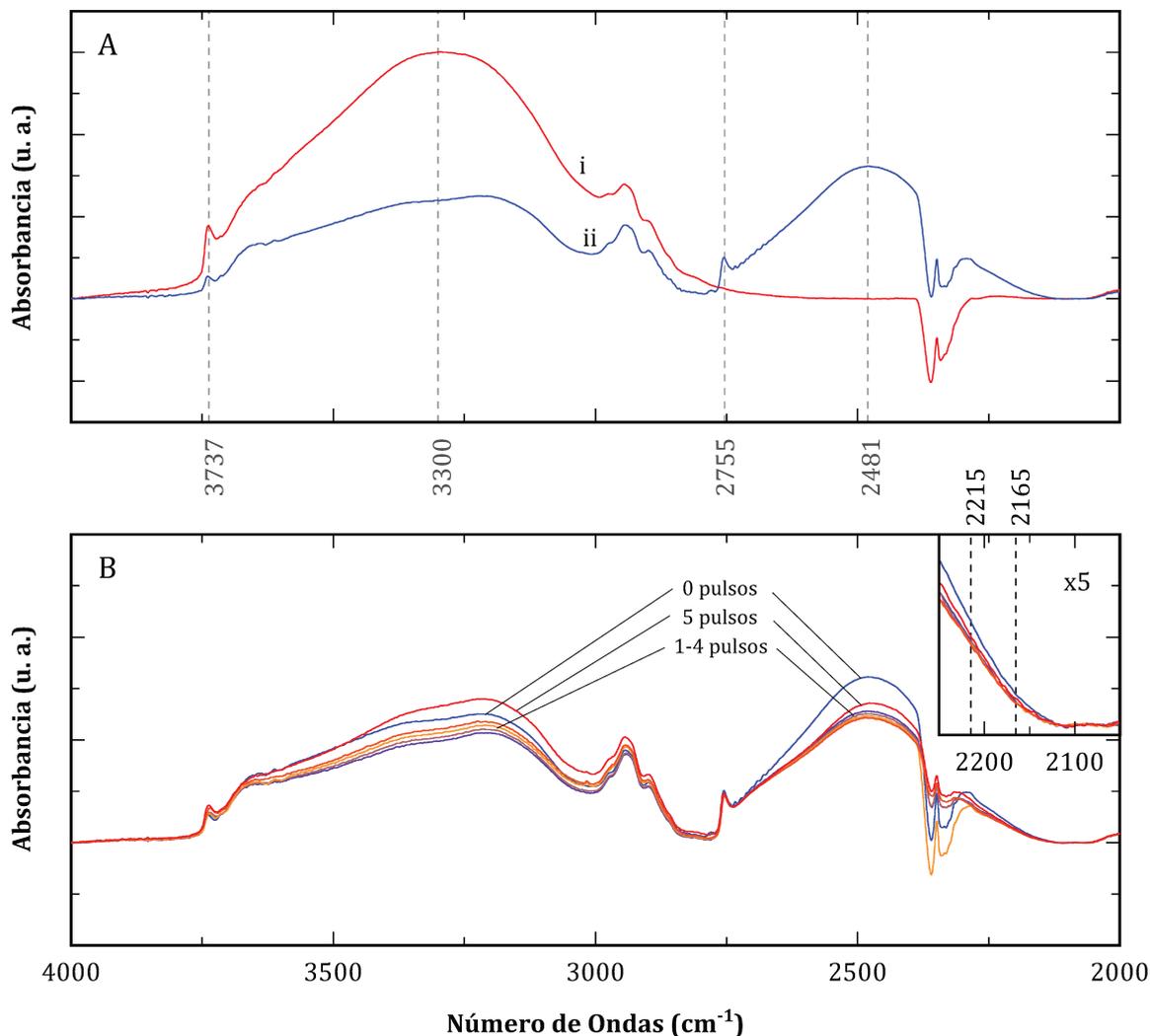


Figura 5.19. FTIR de la muestra CC(S). A: Espectros de la muestra activada (i) y luego de intercambio H/D (ii). B: Espectros antes y luego de 5 pulsos de *cis*-2-buteno.

Mientras la interacción del buteno con Z15(65/0,3) deuterado producía nuevas bandas de absorción a 2215 y 2165 cm^{-1} , en el caso de CC(S) (Fig. 5.19 B, inserto), los fenómenos no se presentaron, lo que sugiere una ausencia de interacción. La disminución en la banda ancha de O-D observada no se acompaña de otros cambios, siendo posible que el D_2O remanente fuera desorbido durante el experimento.

Esto sugiere que los grupos propilsulfónicos anclados a la superficie no pueden estabilizar el carbocatión a partir de la olefina. Por lo tanto, el mecanismo de reacción de alquilación no podría comenzar.

Basaldella y cols. [31] habían propuesto que una posible razón para la no activación de buteno e isobutano fuera la superficie hidrofílica de las sílices tipo SBA-15 sulfónicas. Shen y

cols. habían mostrado que modificaciones del carácter hidrofílico de la superficie en materiales similares, obteniendo un soporte hidrofóbico, habían permitido obtener mejoras en la actividad para la alquilación de isobutano [32]. Sin embargo, estas mejoras fueron relevantes a muy bajos tiempos de reacción, en fase líquida y ante un mayor exceso de olefina.

5.3.3. Esterificación de glicerol con ácido acético

La reacción de esterificación de glicerol (G) con ácido acético (AA) (acetilación) permite obtener como productos monoacetil gliceroles (MA), diacetil gliceroles (DA) y triacetil glicerol (TA). Como se desarrolló en la sección 3.2.4.2, la reacción es catalizada por ácidos tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos y se produce también en ausencia de un catalizador agregado. En esta sección se emplearon sílices SBA-15 funcionalizadas con grupos propil-sulfónicos por co-condensación, sintetizadas según el protocolo de la sección 2.1.3.2, empleando una maduración de 4 h, envejecimiento a 130 °C y remoción del template por extracción en Soxhlet con etanol y 1% HCl por 8 h. Se denominaron S5, S10 y S15 a los sólidos con relación S/Si teórica del 5, 10 y 15%, respectivamente. Sus propiedades se presentaron en la tabla 5.2.

Se realizó la evaluación de acuerdo a lo descrito en la sección 2.2.11.2, empleando un reactor *batch* a presión atmosférica y 120 °C, con reflujo. Se cargó en primer lugar glicerol con el catalizador sólido (4 g sólido:100 g glicerol) y luego se adicionó ácido acético (6 mol AA: 1 mol G). Las curvas de conversión y selectividad fueron ajustadas aplicando el modelo cinético pseudohomogéneo de segundo orden desarrollado en la sección 3.2.4.2, determinándose las constantes cinéticas y sus intervalos de confianza mediante el mismo algoritmo iterativo. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.4 y las curvas ajustadas a los datos experimentales se muestran en la Figura 5.20. Los resultados con ácido sulfúrico se presentaron ya en el capítulo 3 a modo comparativo con las zeolitas, y aquí se agregan también los resultados obtenidos con dos ácidos sulfónicos, que por lo tanto presentan una química similar a los grupos funcionales incorporados en los sólidos mesoporosos. El ácido paratoluensulfónico (PTSA) es comúnmente usado en la industria del biodiesel y se encuentra fácilmente disponible, mientras que el ácido metanosulfónico (MeSA) es de naturaleza más cercana a los grupos propilsulfónicos.

Puede verse que el orden de velocidades de reacción es $H_2SO_4 < PTSA < MeSA$, alcanzando prácticamente la composición de equilibrio luego de 5 h. El ácido metanosulfónico resulta tanto más activo que resulta difícil obtener datos cinéticos precisos y replicables en las mismas condiciones que se evalúan los demás catalizadores, muestra de ello son dos series de datos experimentales superpuestos en la Fig. 5.20. Es por ello que sus constantes cinéticas

específicas fueron determinadas a partir de una experiencia complementaria, con ácido acético y glicerol en proporción 3:1 y menor concentración de catalizador en la mezcla. Luego, con estas constantes calculadas, se simuló la curva de trazos presentada en la Figura 5.20.

Tabla 5.4. Constantes cinéticas observadas*

Catalizador	Constantes cinéticas (L mol ⁻¹ s ⁻¹)			Intervalos de confianza		
	k ₁	k ₂	k ₃	k ₁	k ₂	k ₃
Blanco	8,93×10 ⁻⁴	3,81×10 ⁻⁴	8,85×10 ⁻⁵	8,56×10 ⁻⁴ 9,38×10 ⁻⁴	3,56×10 ⁻⁴ 4,03×10 ⁻⁴	6,83×10 ⁻⁵ 1,20×10 ⁻⁴
Ácido sulfúrico	3,36×10 ⁻³	1,25×10 ⁻³	3,25×10 ⁻⁴	2,73×10 ⁻³ 4,70×10 ⁻³	1,06×10 ⁻³ 1,44×10 ⁻³	2,49×10 ⁻⁴ 4,31×10 ⁻⁴
Ácido metanosulfónico	9,51×10 ⁻³	5,64×10 ⁻³	7,57×10 ⁻⁴	8,86×10 ⁻³ 1,04×10 ⁻²	4,56×10 ⁻³ 7,38×10 ⁻³	3,95×10 ⁻⁴ 1,98×10 ⁻³
Ácido para-toluensulfónico	2,89×10 ⁻³	2,43×10 ⁻³	4,78×10 ⁻⁴	2,63×10 ⁻³ 3,20×10 ⁻³	1,88×10 ⁻³ 3,41×10 ⁻³	2,78×10 ⁻⁴ 9,21×10 ⁻⁴
S5	8,10×10 ⁻³	2,18×10 ⁻³	3,16×10 ⁻⁴	7,35×10 ⁻³ 9,17×10 ⁻³	1,95×10 ⁻³ 2,42×10 ⁻³	2,69×10 ⁻⁴ 3,96×10 ⁻⁴
S10	8,41×10 ⁻³	2,86×10 ⁻³	3,49×10 ⁻⁴	7,84×10 ⁻³ 9,13×10 ⁻³	2,54×10 ⁻³ 3,25×10 ⁻³	2,67×10 ⁻⁴ 4,59×10 ⁻⁴
S15	8,47×10 ⁻³	7,25×10 ⁻³	6,54×10 ⁻⁴	6,88×10 ⁻³ 1,15×10 ⁻²	5,18×10 ⁻³ 1,12×10 ⁻²	4,07×10 ⁻⁴ 1,35×10 ⁻³

* T=120 °C, AA:G=6 (molar), cat:G=0,04 (másico)

A diferencia de las experiencias con zeolitas, donde se encontraron restricciones en el acceso a los sitios ácidos, en este caso puede asumirse que todos los sitios presentes en los sólidos pueden catalizar las tres reacciones. En consecuencia, es posible normalizar las constantes por la cantidad de sitios ácidos disponibles. Para ello, a las constantes observadas se les descontó la contribución autocatalítica (los valores obtenidos en el experimento “Blanco”) y a dicha diferencia se la dividió por la concentración total de sitios ácidos referida al volumen de reacción, obteniéndose los valores de la Tabla 5.5, que se representan con sus intervalos de confianza en la Figura 5.21. Para diferenciarlas de las constantes observadas, estas fueron designadas k'₁, k'₂ y k'₃.

Puede verse que en los catalizadores basados en SBA-15 con distintas cargas de grupos sulfónicos, las constantes observadas se incrementan con la acidez. Sin embargo, al aislar este efecto calculando las constantes específicas, puede observarse que, al aumentar la carga de sitios, estos se vuelven menos productivos. Esto es atribuible al incremento de la densidad de sitios (para S5, S10 y S15 resulta ser respectivamente 0,41; 0,82 y 1,13 sitios/nm²), alcanzando distancias entre los grupos funcionales en el rango molecular, por lo que probablemente interfieren entre sí. Este efecto del empaquetamiento no es observado en k'₂ y k'₃, debido a que

son reacciones más lentas y las diferencias quedan enmascaradas por la incerteza de las determinaciones.

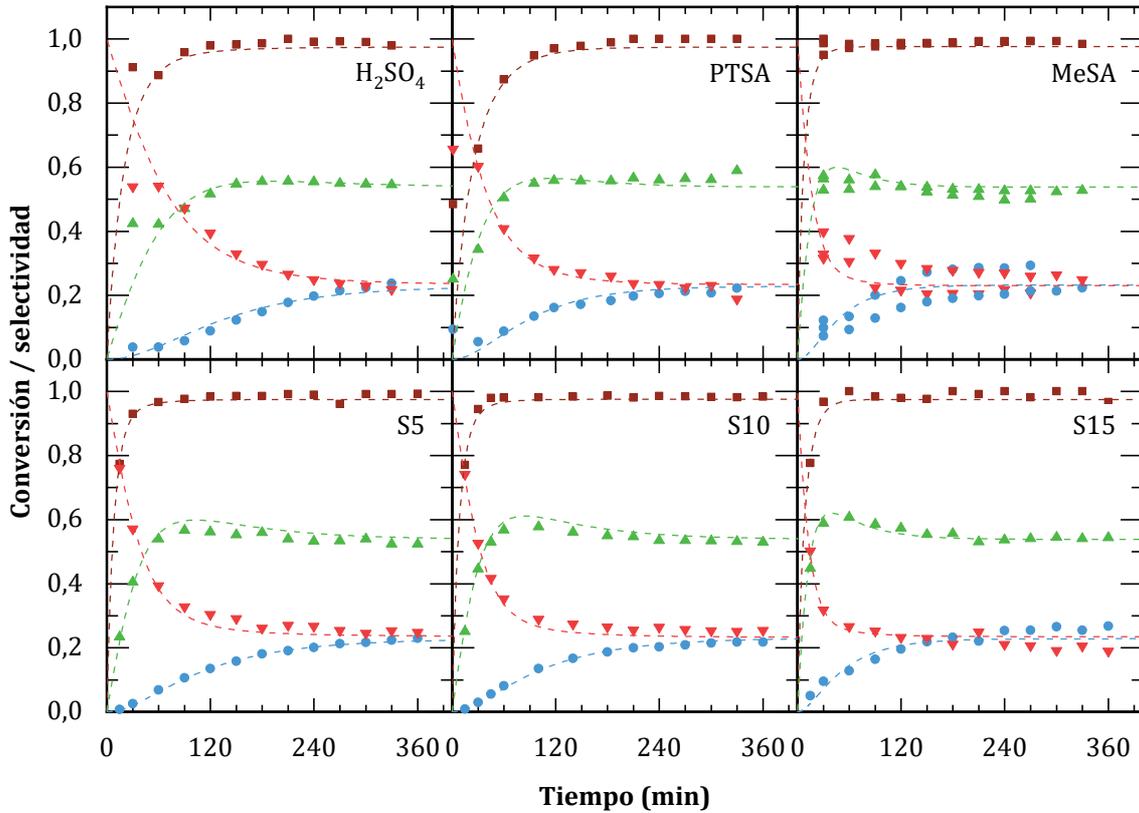


Figura 5.20. Curvas de conversión de glicerol (■) y selectividades a monoacetilglicerol (▼), diacetilglicerol (▲) y triacetilglicerol (●), todas en función del tiempo de reacción en *batch*, para el caso sin catalizador (“Blanco”) y en presencia de distintos catalizadores.

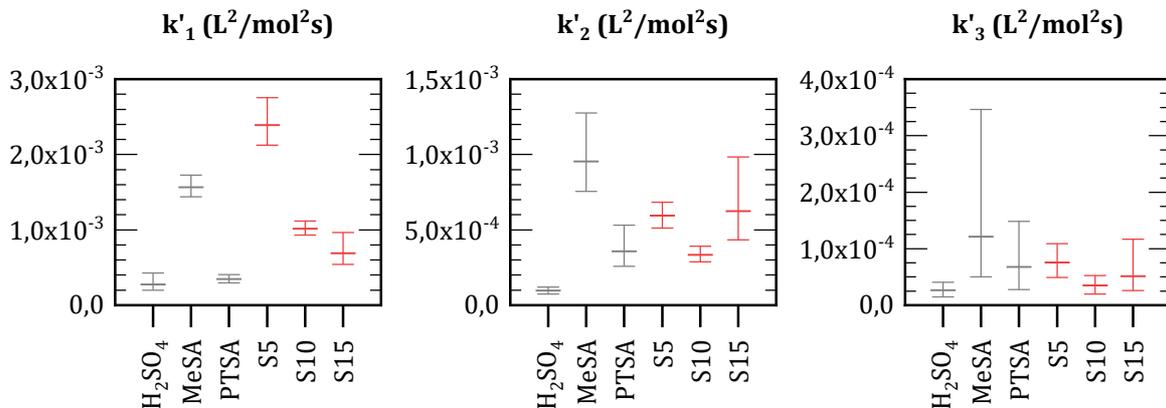


Figura 5.21. Constantes cinéticas específicas para diferentes catalizadores en las reacciones de esterificación de glicerol con ácido acético.

El hecho que los sólidos ácidos presenten en general una actividad catalítica comparable con ácidos minerales y orgánicos refuerza la idea que la reacción de alquilación no se ve limitada por la fuerza ácida de los grupos sulfónicos ni por su accesibilidad, sino por fenómenos de índole superficial y por la ausencia de efectos electrónicos de confinamiento que se producen en los microporos de zeolitas.

Tabla 5.5. Constantes cinéticas específicas.

Catalizador	Constantes cinéticas ($L^2 mol^{-2} s^{-1}$)			Intervalos de confianza		
	k'_1	k'_2	k'_3	k'_1	k'_2	k'_3
Ácido sulfúrico	$2,75 \times 10^{-4}$	$9,71 \times 10^{-5}$	$2,64 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-4}$ $4,28 \times 10^{-4}$	$7,32 \times 10^{-5}$ $1,21 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-5}$ $4,04 \times 10^{-5}$
Ácido metanosulfónico	$1,57 \times 10^{-3}$	$9,551 \times 10^{-4}$	$1,21 \times 10^{-4}$	$1,44 \times 10^{-3}$ $1,73 \times 10^{-3}$	$7,56 \times 10^{-4}$ $1,28 \times 10^{-3}$	$4,99 \times 10^{-5}$ $3,46 \times 10^{-4}$
Ácido para-toluensulfónico	$3,48 \times 10^{-4}$	$3,56 \times 10^{-4}$	$6,79 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-4}$ $4,08 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$ $5,32 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-5}$ $1,49 \times 10^{-4}$
S5	$2,39 \times 10^{-3}$	$5,95 \times 10^{-4}$	$7,55 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-3}$ $2,76 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^{-4}$ $6,84 \times 10^{-4}$	$4,93 \times 10^{-5}$ $1,09 \times 10^{-4}$
S10	$1,02 \times 10^{-3}$	$3,34 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^{-5}$	$9,33 \times 10^{-4}$ $1,12 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-4}$ $3,91 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-5}$ $5,27 \times 10^{-5}$
S15	$6,89 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$5,14 \times 10^{-5}$	$5,40 \times 10^{-4}$ $9,65 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-4}$ $9,83 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-5}$ $1,17 \times 10^{-4}$

Respecto a la reutilización de los materiales, S10 mantuvo su actividad luego de al menos 3 ciclos de reacción. Las curvas de conversión y selectividad (Figura 5.22) resultaron completamente superpuestas y el cálculo de las constantes cinéticas arrojó valores que no poseen diferencias estadísticas significativas. Los análisis del contenido de azufre por XRF para el sólido fresco y el usado 3 ciclos arrojaron relaciones molares S/Si de 0,076 y 0,071, respectivamente, indicando una posible pérdida de grupos, aunque la diferencia se encuentra en el margen de error de la técnica. Asimismo, los perfiles de stripping en nitrógeno a temperatura programada (Fig. 5.23) arrojaron áreas que diferían en menos de un 0,1%, sin embargo, el catalizador usado presentó un pico principal más bajo, algo más ensanchado y desplazado a mayores temperaturas. Esto indicaría que hay lixiviación de un pequeño porcentaje de grupos sulfónicos, pero de modo que no afecta significativamente la actividad catalítica. Por otra parte, pueden producirse compuestos de elevado peso molecular que permanezcan adsorbidos sobre los grupos a pesar de los lavados intermedios con acetona, compensando el área de los grupos perdidos, y provocando que la descomposición de los grupos se produzca a temperaturas mayores.

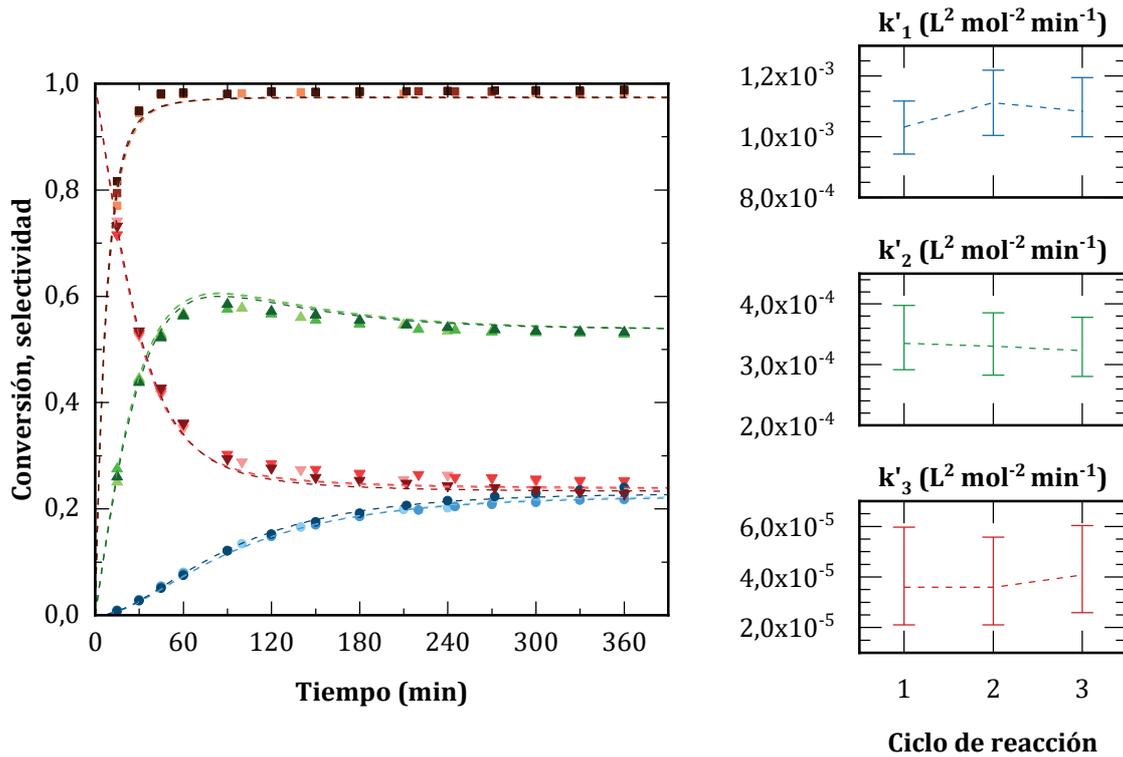


Figura 5.22. Curvas de conversión de glicerol (■) y selectividades a monoacetilglicerol (▼), diacetilglicerol (▲) y triacetilglicerol (●), todas en función del tiempo de reacción en batch, para tres ciclos consecutivos de reacción con el mismo catalizador, donde el primer ciclo se representa en tonalidades más claras, el segundo en tonos intermedios y el tercero en más oscuros. A la derecha se muestran las constantes cinéticas específicas calculadas a partir de cada curva con sus intervalos de 95% de confianza.

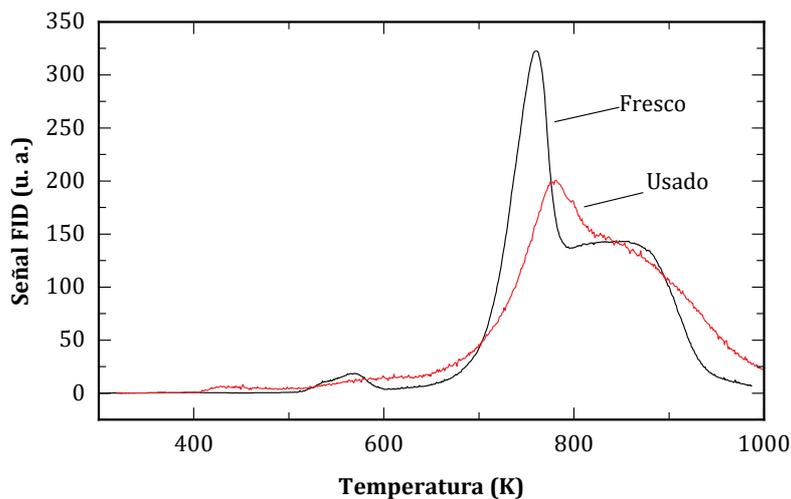


Figura 5.23. Perfiles de stripping para el catalizador CC(S) fresco y luego de tres ciclos de reacción. Las señales fueron normalizadas de acuerdo a la masa analizada.

5.4 Conclusiones

Se estudió la síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 con grupos sulfónicos. Se halló que pueden obtenerse materiales de elevada acidez, tamaño de poros grande y buen ordenamiento mediante un proceso de co-condensación de la fuente de silicio con el precursor funcional de 4 horas, seguido por un envejecimiento de 24 h en autoclave y finalizando con una extracción del surfactante en un aparato Soxhlet.

Los materiales logrados presentaron una actividad para la esterificación de glicerol con ácido acético comparable a la de catalizadores ácidos homogéneos. La actividad normalizada por cantidad de sitios disminuye al aumentar la carga de grupos funcionales debido principalmente a impedimentos estéricos. Asimismo, se probó que las sílices no pierden actividad al reutilizarse, requiriendo solo un lavado con solvente anhidro entre ciclos de uso.

Los materiales no fueron activos para las reacciones de alquilación de isobutano con butenos, tampoco fueron observados productos de polimerización o craqueo. La única reacción detectada fue la isomerización de 1-buteno hacia cis- y trans-2-buteno. La incorporación de grupos hidrofóbicos a la superficie del catalizador mediante diferentes métodos resultó en leves mejorías de la capacidad de adsorción de hidrocarburos, sin embargo, aún estos materiales solo pudieron catalizar la isomerización, cuya extensión dependió tanto de la hidrofobicidad como de la cantidad de sitios ácidos disponibles. Únicamente el material preparado por co-condensación de grupos ácidos e hidrofóbicos fue superior en actividad catalítica a la sílice puramente sulfónica.

5.5 Referencias

- [1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* (80-.). 279 (1998) 548–552.
- [2] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [3] K.W. Gallis, C.C. Landry, *Adv. Mater.* 13 (2001) 23–26.
- [4] A. Hozumi, H. Sugimura, K. Hiraku, T. Kameyama, O. Takai, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3842–3847.
- [5] C.-M.M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2918–2925.
- [6] J. Li, L. Wang, T. Qi, Y. Zhou, C. Liu, J. Chu, Y. Zhang, *Microporous Mesoporous Mater.* 110 (2008) 442–450.
- [7] S. Miao, B.H. Shanks, *Appl. Catal. A Gen.* 359 (2009) 113–120.
- [8] A. Taguchi, F. Schüth, *Ordered Mesoporous Materials in Catalysis*, 2005.
- [9] V. Meynen, P. Cool, E.F.F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* 125 (2009) 170–223.
- [10] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* 27 (2003) 73–79.
- [11] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir* 17 (2001) 8328–8335.
- [12] M.H. Lim, A. Stein, *Chem. Mater.* 11 (1999) 3285–3295.

-
- [13] L.D. White, C.P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.* 227 (2000) 237–243.
- [14] L. Mercier, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 12 (2000) 188–196.
- [15] W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. Van Rhijn, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 182 (1999) 156–164.
- [16] A.S. Cattaneo, C. Ferrara, D.C. Villa, S. Angioni, C. Milanese, D. Capsoni, S. Grandi, P. Mustarelli, V. Allodi, G. Mariotto, S. Brutti, E. Quartarone, *Microporous Mesoporous Mater.* 219 (2016) 219–229.
- [17] J.A. Melero, G.D. Stucky, R. van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1664–1670.
- [18] E. Generalic, *Croat. Chem. Dict. Gloss.* (2015) <https://glossary.periodni.com>.
- [19] Z. Zhang, J. Yin, H.J. Heeres, I. Melián-Cabrera, *Microporous Mesoporous Mater.* 176 (2013) 103–111.
- [20] S.G. de Ávila, L.C.C. Silva, J.R. Matos, *Microporous Mesoporous Mater.* 234 (2016) 277–286.
- [21] C.-Y.Y. Chen, H.-X.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1993) 17–26.
- [22] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, *Ordered Mesoporous Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013.
- [23] D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2448–2459.
- [24] T. Benamor, L. Vidal, B. Lebeau, C. Marichal, *Microporous Mesoporous Mater.* 153 (2012) 100–114.
- [25] J.L. Blin, M. Impéror-Clerc, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4071–4082.
- [26] J.P. Dacquin, H.E. Cross, D.R. Brown, T. Düren, J.J. Williams, A.F. Lee, K. Wilson, *Green Chem.* 12 (2010) 1383–1391.
- [27] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *J. Appl. Sci.* 10 (2010) 3199–3206.
- [28] L. Hermida, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 668–676.
- [29] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, D. Dubé, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A Gen.* 377 (2010) 1–8.
- [30] H.C. Van Ness, M.M. Abbott, in: R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney (Eds.), *Perry's Chem. Eng. Handb.*, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1999.
- [31] E.I. Basaldella, M.S. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B.O. Dalla Costa, C.A. Querini, *Adsorption* 17 (2011) 631–641.
- [32] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, R. Che, D. Dubé, S. Kaliaguine, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7201–7209.

Capítulo 6

Conclusiones

En este capítulo se presentarán las conclusiones globales de la tesis y se plantearán las actividades futuras que surgen a partir de las mismas.

6.1 Conclusiones generales

Se ensayaron materiales mesoporosos para la reacción de alquilación de butano con butenos, aproximándose al problema desde dos enfoques distintos: un enfoque *bottom-up*, consistente en la síntesis de materiales ácidos de poros grandes por condensación de precursores en presencia de un surfactante, y un enfoque *top-down*, consistente en la generación de mesoporos en sólidos microporosos mediante un ataque alcalino.

Como parte del primer enfoque, se sintetizaron sílices tipo SBA-15 sulfónicas que resultaron inactivas para la reacción en estudio. Se concluyó que esto se debe a la imposibilidad de estabilizar el estado de transición, basado en la interacción observada con las olefinas y en la elevada actividad presentada para reacciones de esterificación.

Como parte del segundo enfoque, se generaron mesoporos en zeolitas MFI de relación Si/Al:15 y 40, y en zeolitas *BEA de relación Si/Al:12,5. Las zeolitas MFI presentaron una mejor respuesta al tratamiento y presentaron mejoras en la estabilidad, sin embargo, la selectividad hacia los productos de interés fue inalterada. Experimentos de accesibilidad y el estudio de reacciones de esterificación permitieron concluir que los mesoporos formados no presentan sitios activos y que, entonces, la formación de TMPs sigue restringida por el tamaño de los microporos originales.

Las zeolitas *BEA sufrieron mayor deterioro a causa del tratamiento alcalino y no observaron mejoras significativas en la estabilidad, principalmente debido a la pérdida de sitios ácidos fuertes. Sin embargo, dado que la formación de TMPs no se encuentra restringida en los microporos de estos catalizadores, se estudió subsecuentemente la modificación de la acidez en la zeolita de partida como alternativa para mejorar la estabilidad catalítica.

Se estudió la incorporación de iones lantano (La^{3+}) en distintos grados, lo que dio lugar a cambios en la naturaleza de los sitios ácidos. Materiales en los cuales alrededor de un 50% de los protones fueron intercambiados presentaron un incremento notable de la estabilidad y una mayor producción de TMPs.

6.2 Actividades futuras

Dadas las mejoras en la estabilidad obtenidas en los catalizadores tratados, se plantea su ensayo en reacciones que sufren patrones de desactivación similares, pero que no se hayan limitadas por los microporos de la estructura, como ser la deshidratación de glicerol y el craqueo de n-hexano.

Por otra parte, dado que el mayor grado de intercambio de protones por iones lantano logrado fue del 52%, es necesario explorar la influencia de niveles más altos en las propiedades ácidas y catalíticas.

Para los catalizadores que presentaron mejor actividad, se propone ensayar la reacción de alquilación en fase líquida, de modo de poder compararlos con los catalizadores actualmente empleados en la industria.

Los catalizadores tipo SBA-15 presentaron una actividad muy elevada para reacciones de esterificación y, dada su tolerancia a los solventes orgánicos, resultan apropiadas para su empleo en otras reacciones de similar naturaleza, que involucran derivados de la biomasa como la obtención de etoximetilfurfural, ácido levulínico o acetales. Algunos de estos ensayos ya han comenzado durante el desarrollo de esta tesis en colaboración con otros grupos de investigación.

6.3 Publicaciones

Las siguientes publicaciones han sido producidas con contenido de esta tesis al momento de su presentación:

[1] L.G. Tonutti, H.P. Decolatti, C.A. Querini, B.O. Dalla Costa, *Hierarchical H-ZSM-5 zeolite and sulfonic SBA-15: The properties of acidic H and behavior in acetylation and alkylation reactions*, Microporous Mesoporous Mater. 305 (2020) 110284. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110284>.

[2] L.G. Tonutti, B.O. Dalla Costa, H.P. Decolatti, G. Mendow, C.A. Querini, *Determination of kinetic constants for glycerol acetylation by particle swarm optimization algorithm*, Chem. Eng. J. 424 (2021) 130408. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130408>.

Anexo A

Caracterización adicional

En este anexo se presentará información adicional obtenida de experiencias de caracterización de los materiales, no incluida en los capítulos previos.

A.1 Difracción de rayos X (XRD)

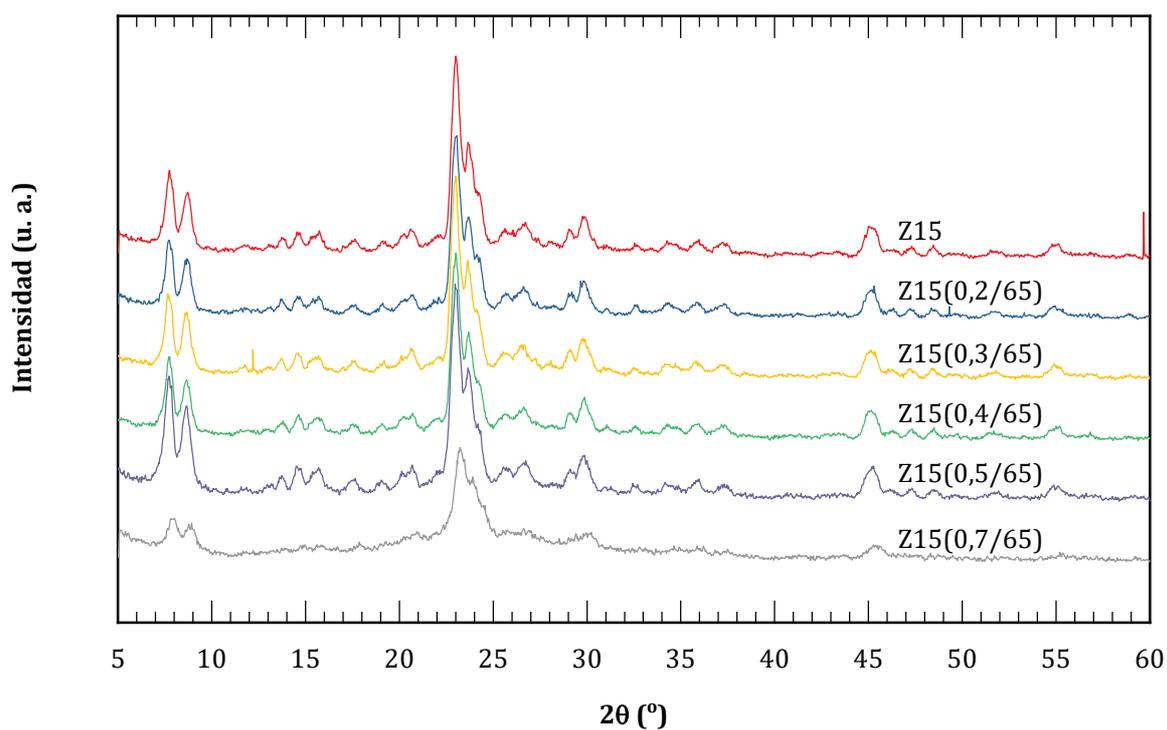


Figura A.1. Patrones de XRD de zeolita Z15 y materiales derivados por tratamiento alcalino

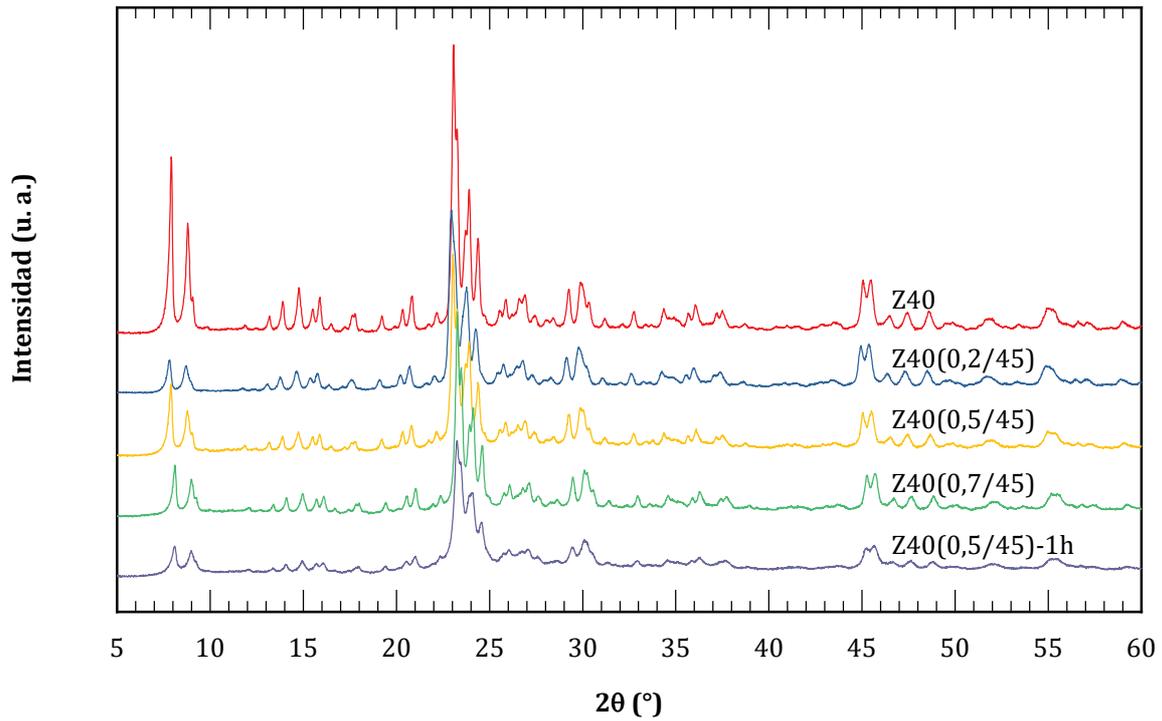


Figura A.2. Patrones de XRD de zeolita Z40 y materiales derivados por tratamiento alcalino a 45 °C.

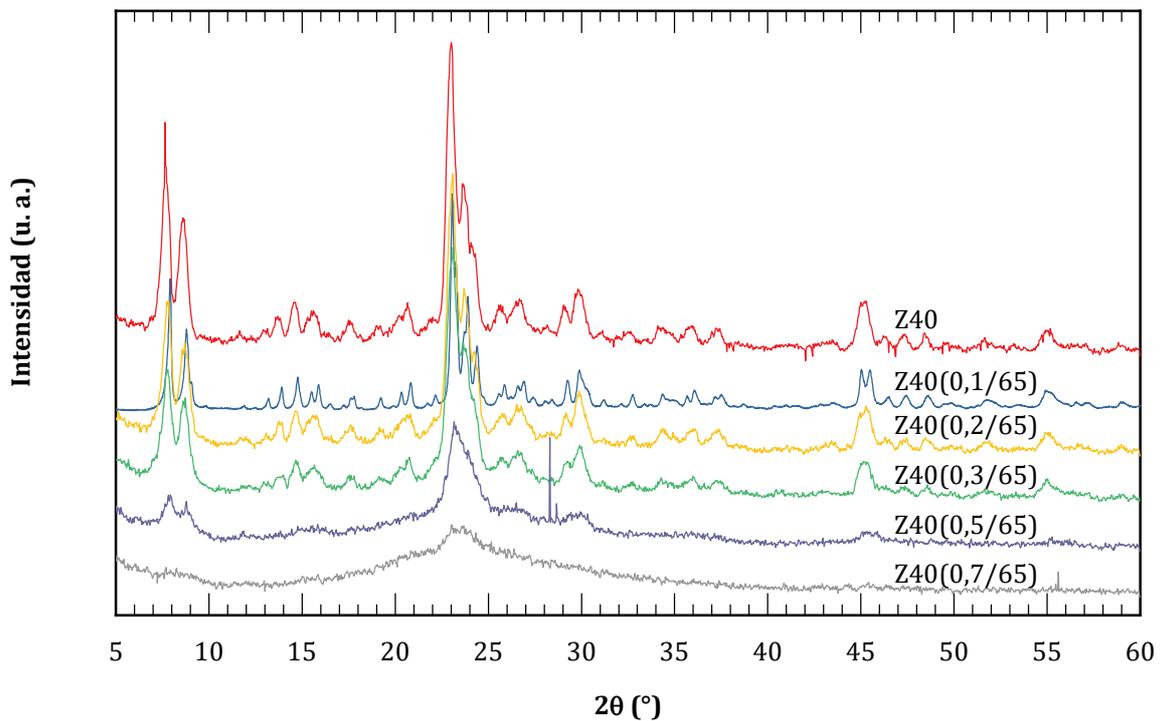


Figura A.3. Patrones de XRD de zeolita Z40 y materiales derivados por tratamiento alcalino a 65 °C.

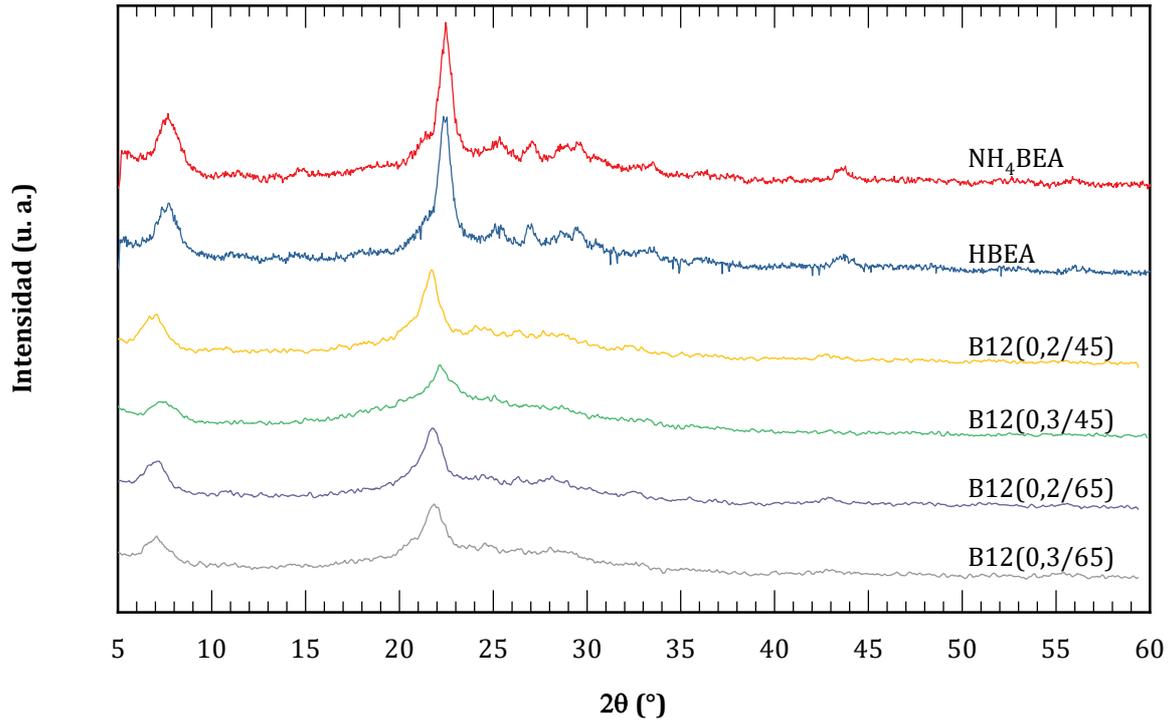


Figura A.4. Patrones de XRD de zeolita BEA y materiales derivados por tratamiento alcalino.

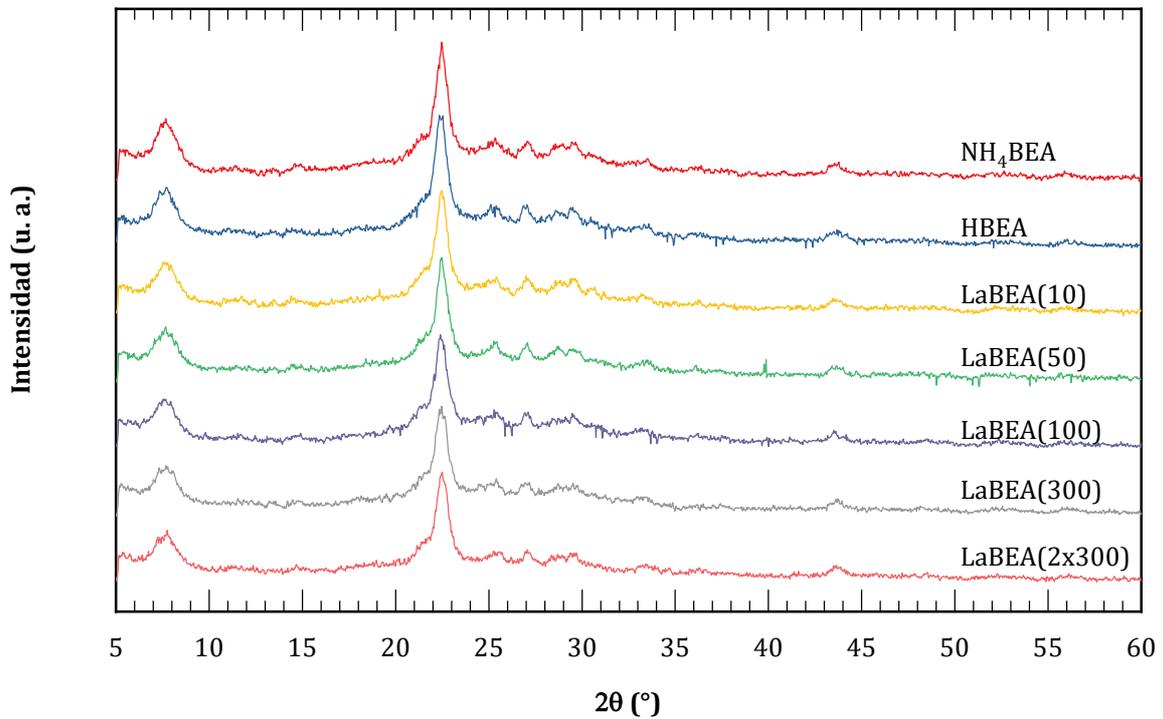


Figura A.5. Patrones XRD de zeolita BEA y materiales derivados por intercambio con lantano.

A.2 Isotermas de adsorción - desorción de nitrógeno a 77 K

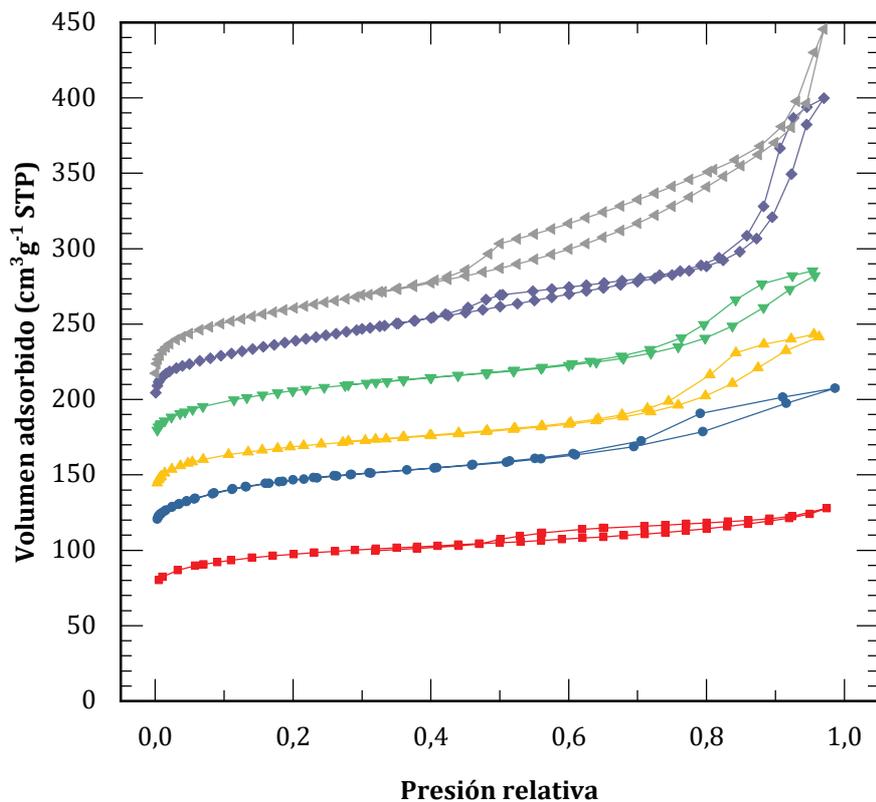


Figura A.6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para Z15 (■), Z15(0,2/65) (●), Z15(0,3/65) (▲), Z15(0,4/65) (▼), Z15(0,5/65) (◆) y Z15(0,7/65) (◄). Offset de $30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ entre curvas.

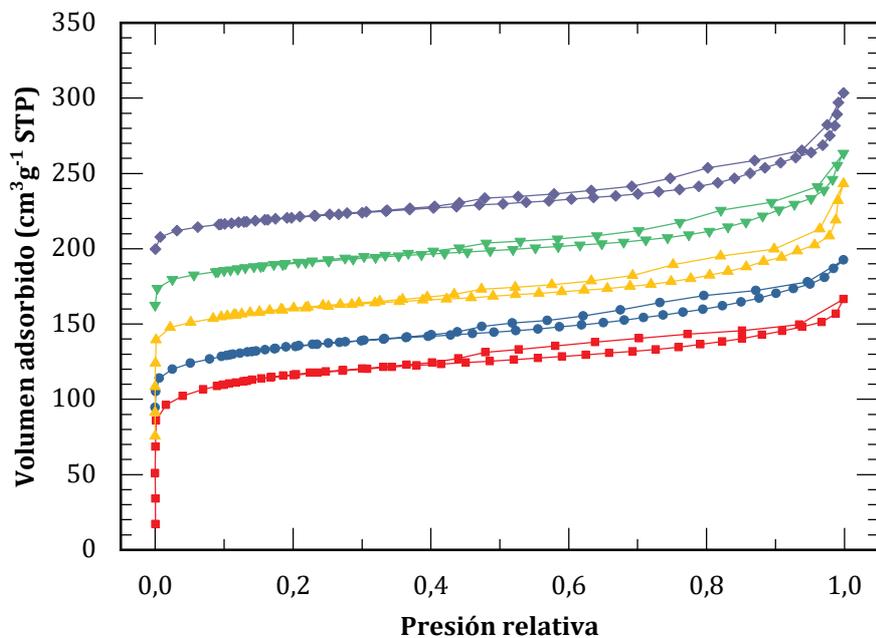


Figura A.7. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para Z40 (■), Z40(0,05/25) (●), Z40(0,1/25) (▲), Z40(0,2/25) (▼) y Z40(0,5/25) (◆). Offset de $30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ entre curvas.

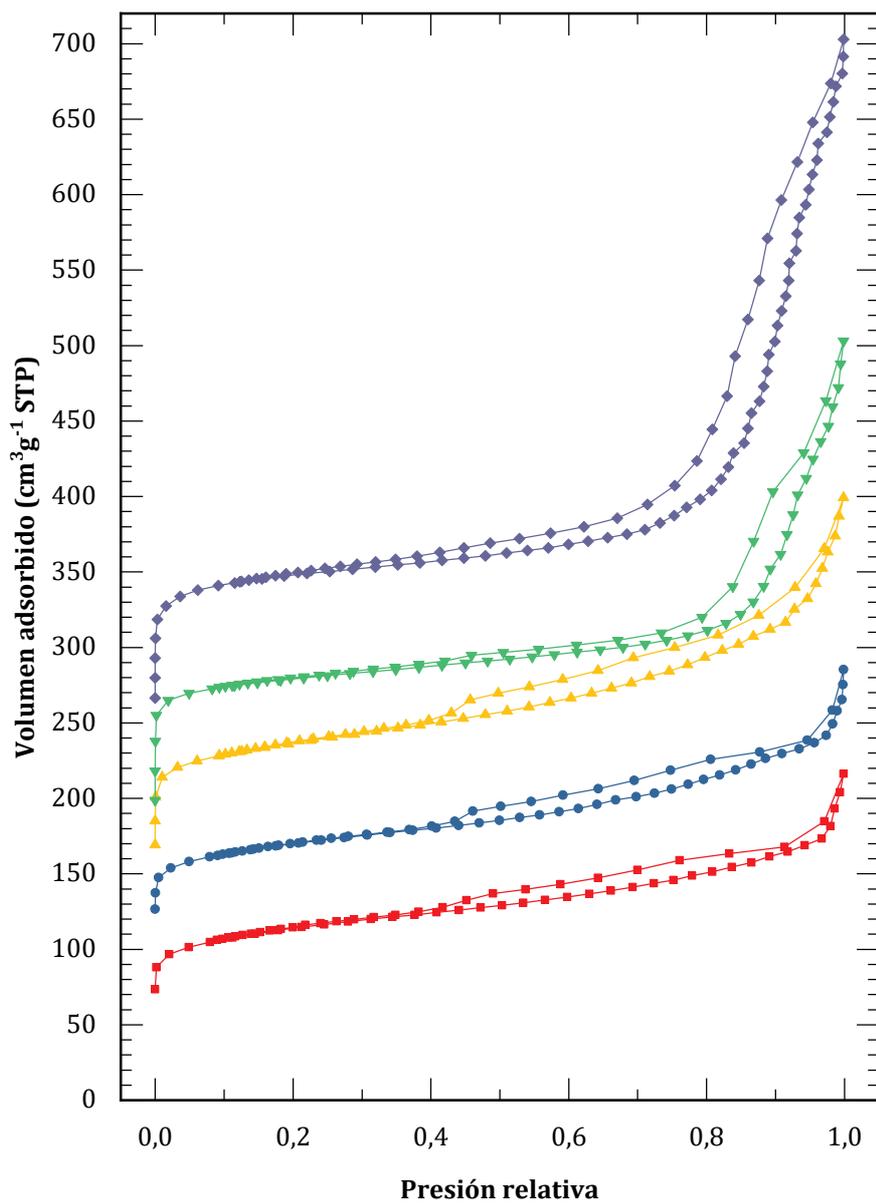


Figura A.8. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para Z40(0,1/45) (■), Z40(0,2/45) (●), Z40(0,5/45) (▲), Z40(0,7/45) (▼) y Z40(0,5/45)-1h (◆). *Offset* de $60 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ entre curvas.

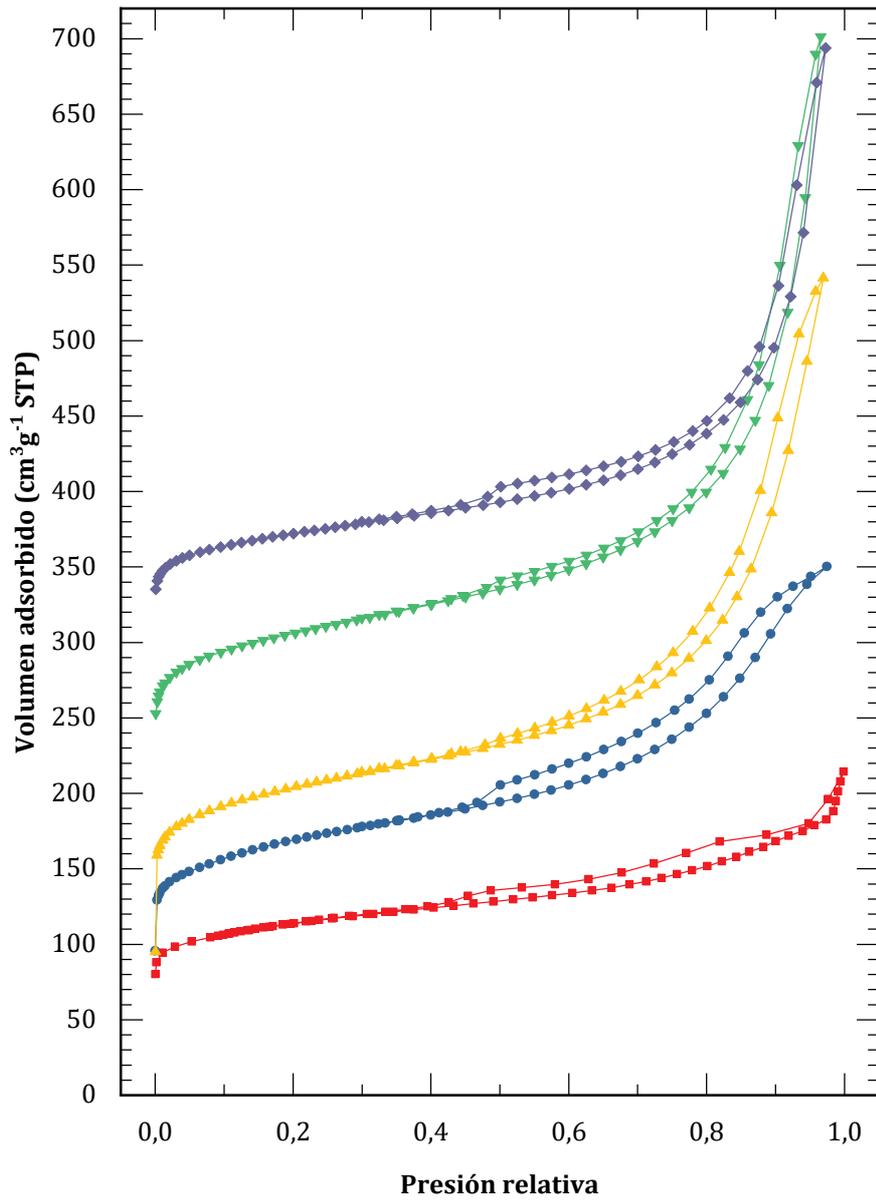


Figura A.9. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para Z40(0,1/65) (■), Z40(0,2/65) (● - *Offset* 30 cm³ g⁻¹), Z40(0,3/65) (▲ - *Offset* 60 cm³ g⁻¹), Z40(0,5/65) (▼ - *Offset* 180 cm³ g⁻¹) y Z40(0,7/65) (◆ - *Offset* 300 cm³ g⁻¹).

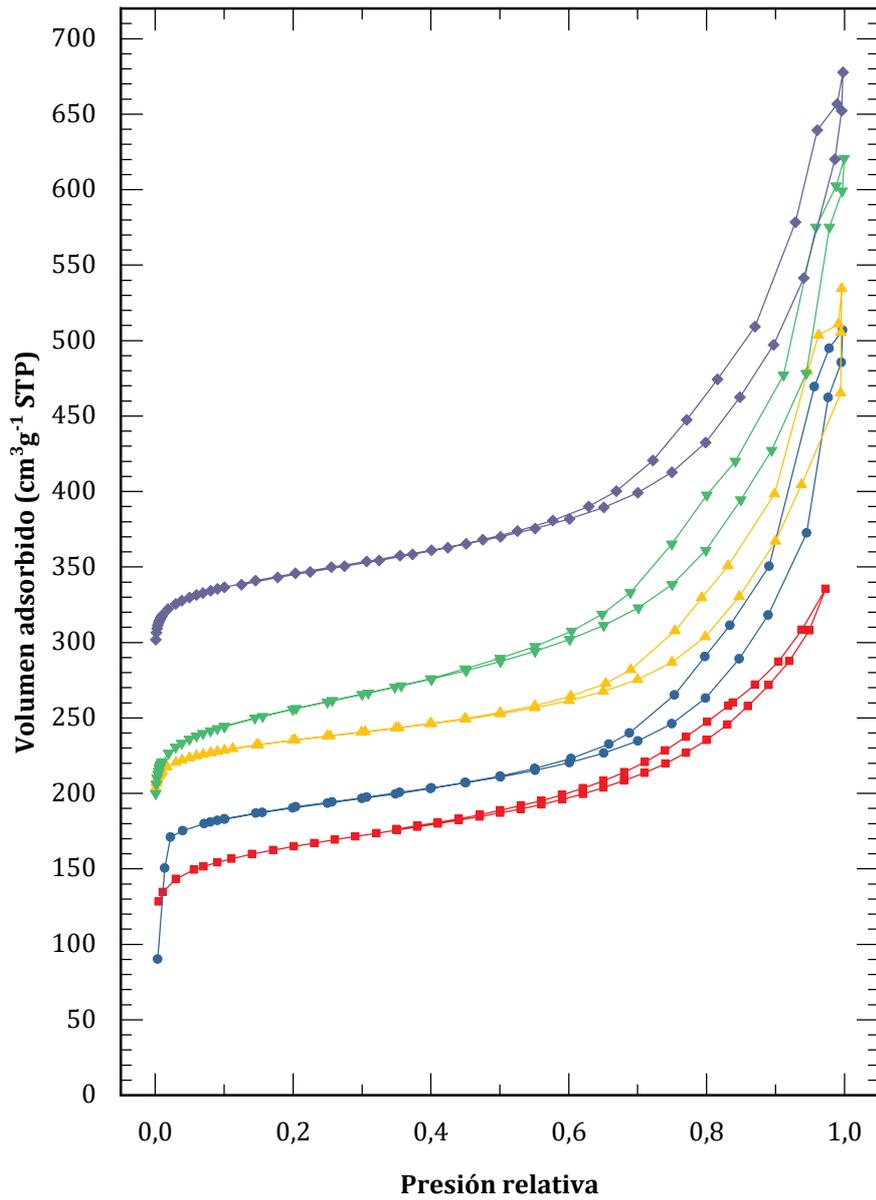


Figura A.10. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para HBEA (■), B12(0,2/45) (● - *Offset* 80 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), B12(0,3/45) (▲ - *Offset* 160 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), B12(0,2/65) (▼ - *Offset* 120 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y B12(0,3/65) (◆ - *Offset* 240 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

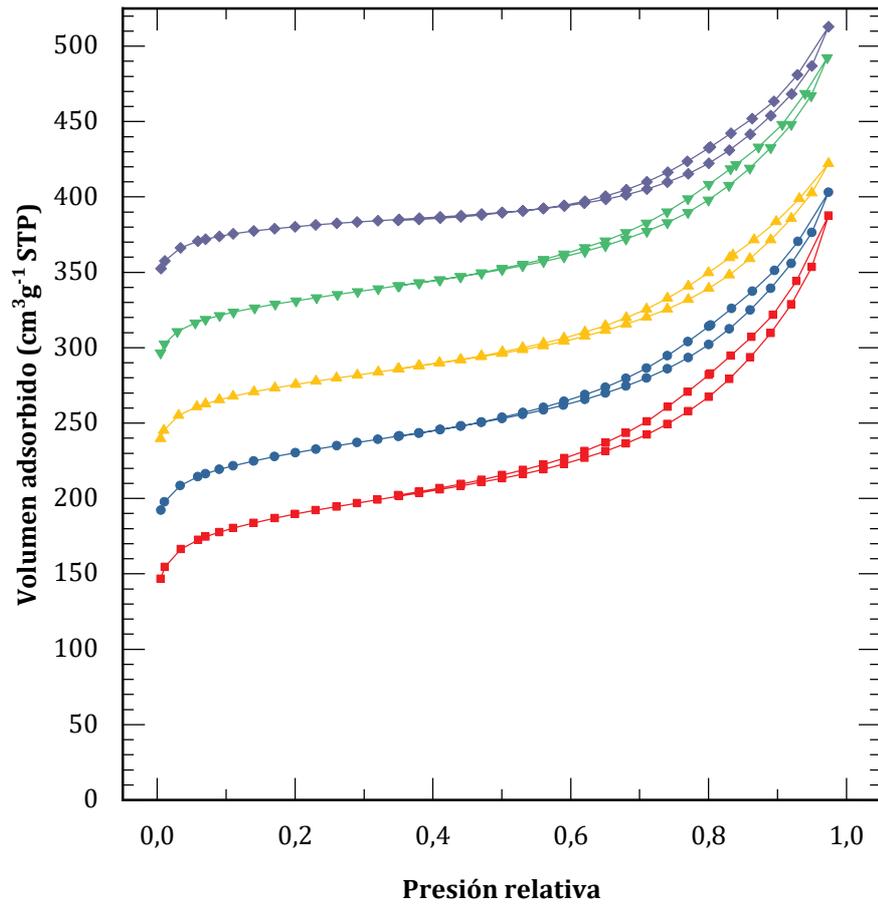


Figura A.11. Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio para LaBEA(10) (■), LaBEA(50) (●), LaBEA(100) (▲), LaBEA(300) (▼) y LaBEA(2x300) (◆). *Offset* de $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ entre curvas.

A.3 Espectros de absorción infrarroja (FTIR)

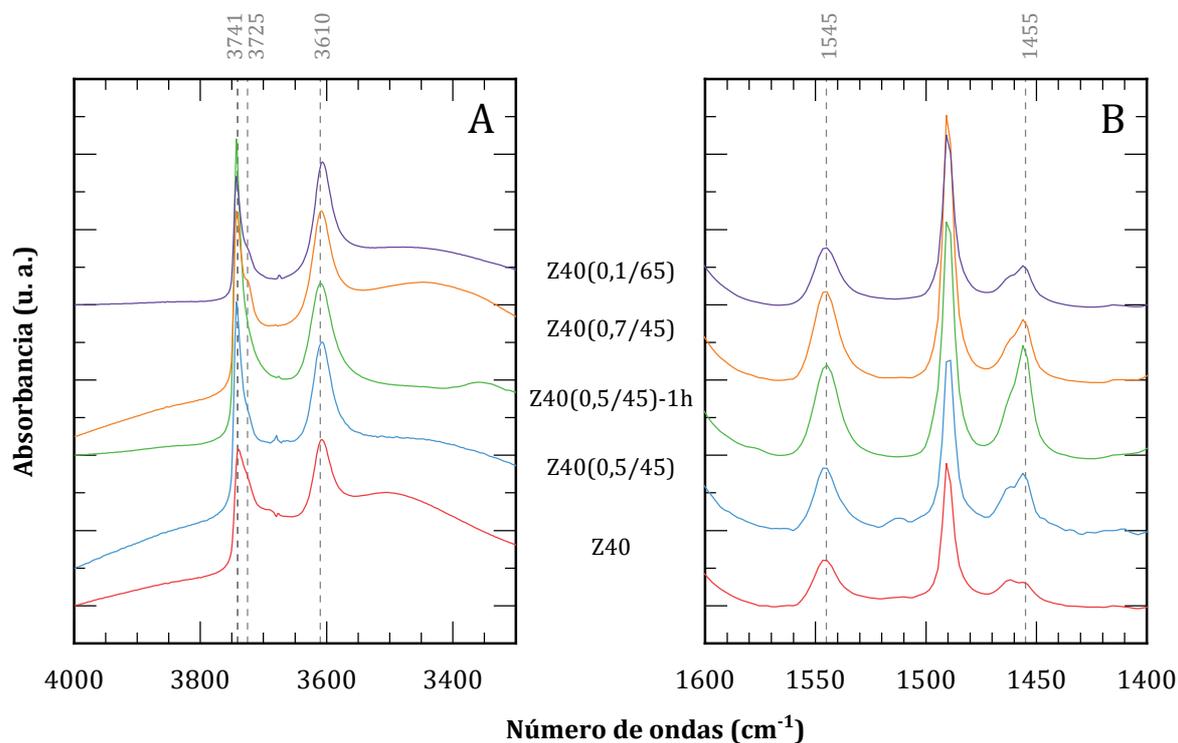


Figura A.12. Regiones de interés de los espectros FTIR de las muestras activadas (A), y luego de absorber piridina y evacuar a 150 °C (B), para materiales basados en Z40.

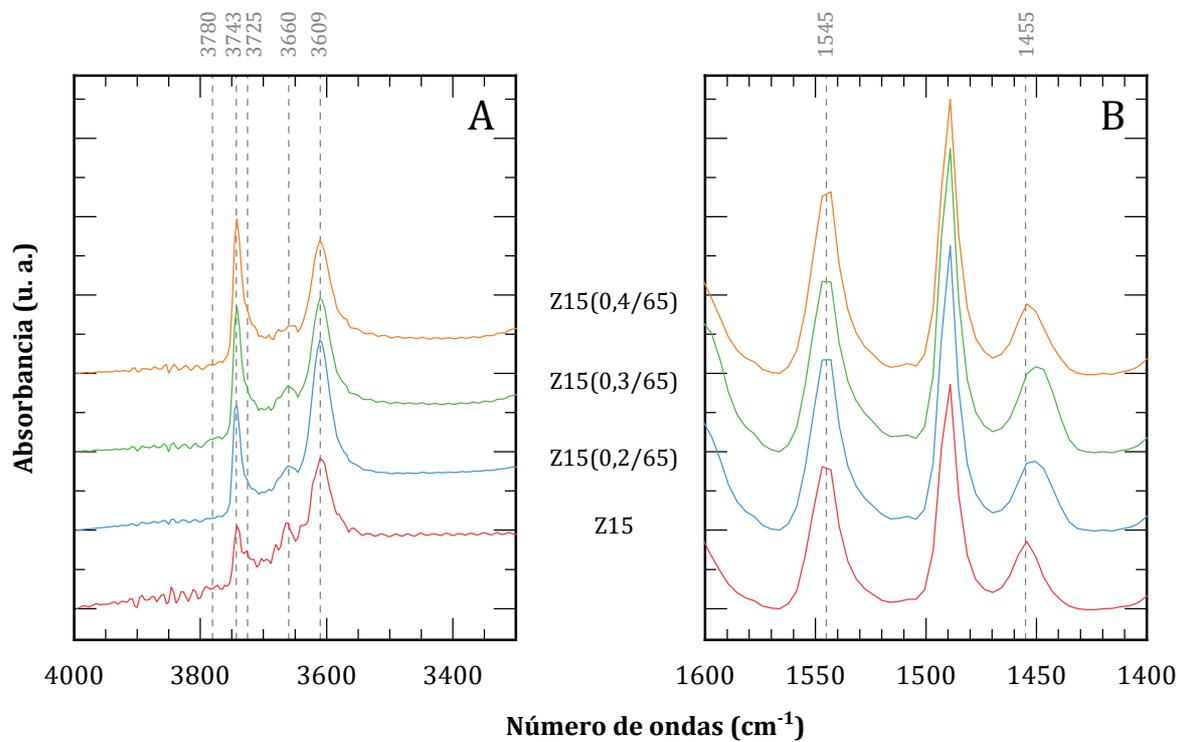


Figura A.13. Regiones de interés de los espectros FTIR de las muestras activadas (A), y luego de absorber piridina y evacuar a 150 °C (B), para materiales basados en Z15.

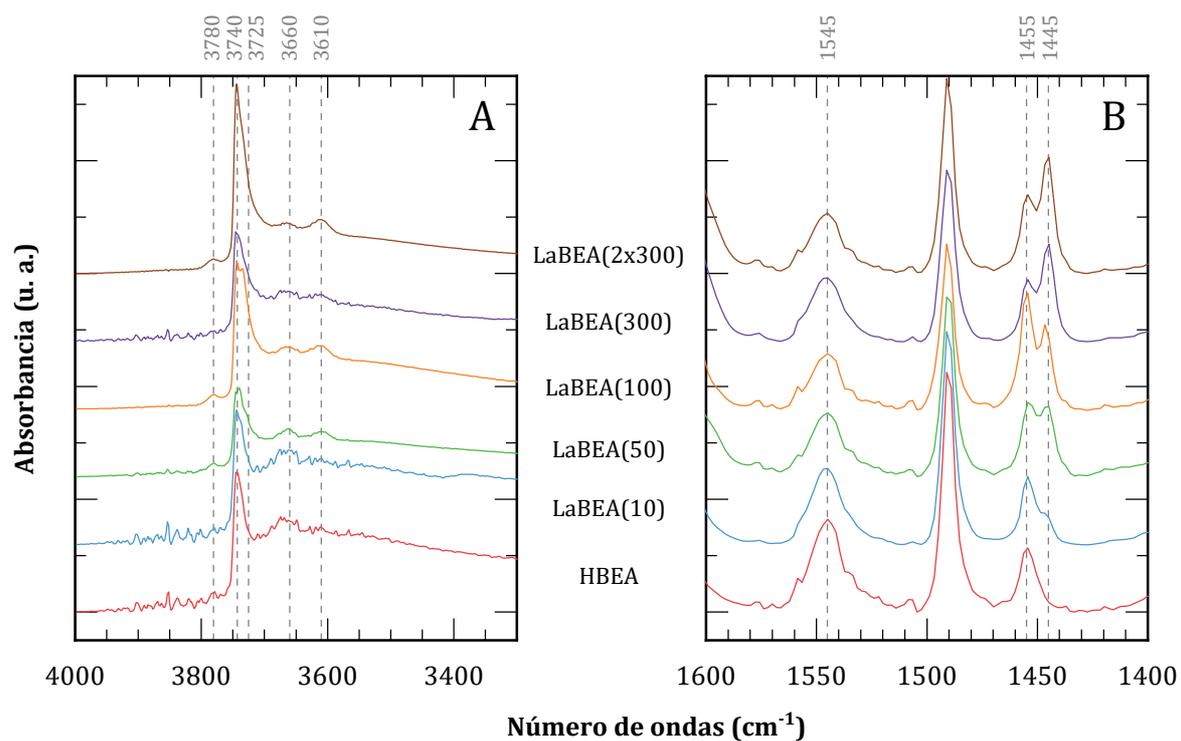


Figura A.14. Regiones de interés de los espectros FTIR de las muestras activadas (A), y luego de absorber piridina y evacuar a 150 °C (B), para materiales basados en zeolita BEA por intercambio iónico.

La investigación correspondiente a esta tesis y su redacción fueron realizadas entre abril de 2016 y octubre de 2021.

La defensa oral y pública de la tesis y posterior examen calificador fueron realizados el 18 de febrero de 2022.

Esta edición fue impresa en abril de 2022 por el servicio de encuadernación del CCT CONICET Santa Fe.