

VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PENTANO MEDIANTE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA

**Trabajo presentado como requisito para optar al título de
Doctora en Ingeniería**

**MARÍA DEL ROSARIO CAICEDO REALPE
Ingeniera Química, M.Sc.**

**Director:
LUIS ALBERTO RIOS
Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.**

**Facultad de Ingeniería
Universidad de Antioquia
Septiembre de 2008**

VALORACIÓN ECONÓMICA DEL PENTANO MEDIANTE DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA

MARÍA DEL ROSARIO CAICEDO REALPE
Ingeniera Química, M.Sc.

Director:
LUIS ALBERTO RIOS
Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.

Este trabajo se desarrolló en el Laboratorio del Grupo de Investigación Procesos Físicoquímicos Aplicados de la Universidad de Antioquia. Los estudios doctorales se realizaron gracias a la beca otorgada por Colciencias dentro de su programa de Doctorados Nacionales - Convocatoria 2005

Facultad de Ingeniería
Universidad de Antioquia
Septiembre de 2008

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	9
INTRODUCCIÓN	13
OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN	16
1. ANTECEDENTES, ACTUALIDAD Y PERSPECTIVAS DE LA DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS	18
1.1. DESHIDROGENACIÓN DIRECTA	21
1.1.1. CATALIZADORES INDUSTRIALES BASADOS EN CR – PROCESO HOUDRY	22
1.1.2. CATALIZADORES INDUSTRIALES BASADOS EN PT	25
1.1.3. CATALIZADORES PROMISORIOS	27
1.2. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA	28
1.2.1. CATALIZADORES BASADOS EN VANADATOS DE MAGNESIO	30
1.2.2. CATALIZADORES BASADOS EN LA ZEOLITA FEZSM-5	32
1.3. CONCLUSIONES	33
REFERENCIAS	35
2. CATALIZADORES FEZSM-5	37
2.1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS	37
2.2. FEZSM-5 Y LOS SITIOS □	43
2.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA FEZSM-5	50
2.4. ASPECTOS RELEVANTES RELACIONADOS CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA FEZSM-5 EN PRESENCIA DE N₂O	58
2.5. DESACTIVACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5	60
2.6. MECANISMOS DE REACCIÓN PARA LA DHOX DE PARAFINAS	68
REFERENCIAS	70
3. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	77
3.1. SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE LA ZEOLITA FEZSM-5	77
3.2. MODIFICACIÓN DE LA ZEOLITA FEZSM-5	78
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	79
3.3.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	79
3.3.2. ADSORCIÓN DE NITRÓGENO	80
3.3.3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER Y REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFT)	80
3.3.4. DESORCIÓN DE AMONÍACO A TEMPERATURA PROGRAMADA	80
3.3.5. REDUCCIÓN CON HIDRÓGENO A TEMPERATURA PROGRAMADA	81

3.3.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	81
3.3.7. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	81
3.3.6. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	81
3.4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL	82
4. RESULTADOS	86
4.1. ASPECTOS TERMODINÁMICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS	86
4.1.1. MODELO Y CÁLCULOS TERMODINÁMICOS	87
4.1.2. RESULTADOS REPORTADOS Y DISCREPANCIAS	91
4.1.3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	95
4.1.4. LA DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA: UNA OPCIÓN PARA LA DESHIDROGENACIÓN TERMODINÁMICAMENTE FAVORECIDA	96
4.1.5. CONCLUSIONES SOBRE LOS ASPECTOS TERMODINÁMICOS	98
4.2. PARTE EXPERIMENTAL	99
4.2.1. EVALUACIÓN DE LA ZEOLITA FEZSM-5 EN LA DESCOMPOSICIÓN DE N ₂ O	100
4.2.2. ANÁLISIS Y CONCLUSIONES DE LOS RESULTADOS DE LA DESCOMPOSICIÓN DE N ₂ O	110
4.2.3. PRUEBAS DE DHOX DE PENTANO CON N ₂ O COMO OXIDANTE	112
4.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	117
CONCLUSIONES GENERALES	145
RECOMENDACIONES	149
REFERENCIAS	150
PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN	152

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Energía de enlace C-H y C-C de parafinas y olefinas ligeras	19
Tabla 1.2. Deshidrogenación industrial de C3 y C4 sobre catalizadores de Cr	24
Tabla 1.3. Deshidrogenación industrial de C3 y C4 sobre catalizadores de Pt.....	26
Tabla 1.4. Catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de butano usando O ₂ ...	29
Tabla 1.5. DHOX de propano sobre V--Mg—O con O ₂	30
Tabla 1.6. DHOX de C3 y C4 sobre orto- y piro-vanadato de Mg con O ₂	31
Tabla 1.7. Distribución de productos en la DHOX de n-pentano con O ₂ sobre MgVO.	31
Tabla 2.1. Sustancias orgánicas empleadas en la síntesis de ZSM-5.....	53
Tabla 4.1. Productos formados en la dehidrogenación de butano y pentano	95
Tabla 4.2. Límites de explosión con respecto al aire.....	98
Tabla 4.3. Zeolitas FeZSM-5 preparadas por síntesis hidrotérmica	101
Tabla 4.4. Zeolitas FeZSM-5 cristalinas preparadas por síntesis hidrotérmica.....	101
Tabla 4.5. Efectos de la activación con vapor en la actividad del catalizador FeZ-I ..	104
Tabla 4.6. ANOVA para la conversión de N ₂ O sobre diferentes zeolitas FeZSM-5 ...	108
Tabla 4.7. Área superficial y volumen de poro	109
Tabla 4.8. Correspondencia entre cristalinidad y actividad de la FeZSM-5	109
Tabla 4.9. Caracterización superficial del catalizador HFeZSM-5	118
Tabla 4.10. Acidez de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano	122
Tabla 4.11. Reducibilidad de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano..	123
Tabla 4.12. Parámetros Mössbauer del catalizador HFeZSM-5	125
Tabla 4.13. Cantidad de coque depositado a 450 °C durante 16 min.....	126

Índice de Figuras

Figura 1.1. Energía libre de Gibbs para algunas parafinas	19
Figura 1.2. Vías de ruptura del enlace secundario	20
Figura 1.3. Deshidrogenación catalítica directa	21
Figura 1.4. Deshidrogenación oxidativa	29
Figura 1.5. DHOX de propano usando N_2O como agente oxidante	33
Figura 2.1. Estructura de canales de la zeolita	38
Figura 2.2. Formación de sitios α	47
Figura 2.3. Esquema del mecanismo de Mars y van Krevelen	68
Figura 2.4. Mecanismo de reacción sobre un catalizador bifuncional	69
Figura 3.1. Esquema del sistema de reacción	82
Figura 3.2. Sistema de reacción	84
Figura 3.3. Reactor y sistema de calentamiento	85
Figura 3.4. Cromatograma del sistema N_2O - pentano - penteno	85
Figura 4.1. Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 1 atm	92
Figura 4.2. Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm	93
Figura 4.3. Constantes de equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm	93
Figura 4.4. Constante de equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm	94
Figura 4.5. DRX de materiales amorfos obtenidos en el laboratorio	101
Figura 4.6. DRX de zeolitas FeZSM-5 preparadas en el laboratorio	102
Figura 4.7. Espectro de IR característico del N_2O	103
Figura 4.8. Curva de calibración usando el pico 2240 cm^{-1}	103
Figura 4.9. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5 a 550 °C	105
Figura 4.10. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5	106
Figura 4.11. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5 a 550 °C	107
Figura 4.12. Correspondencia entre cristalinidad y actividad de la FeZSM-5	110
Figura 4.13. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5 con y sin agentes reductores	112
Figura 4.14. Esquema de las corrientes del sistema de reacción	113
Figura 4.15. Productos de descomposición de penteno, en ausencia de oxidantes, a 450 °C sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5	114
Figura 4.16. Productos de descomposición de penteno, en presencia de N_2O , a 450 °C sobre 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5	114

Figura 4.17. Productos de descomposición de pentano, en ausencia de oxidantes, a 450 °C sobre 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5	115
Figura 4.18. DRX de catalizadores antes y después del tratamiento con vapor	117
Figura 4.19. Isotermas de adsorción (o) y desorción (●) de nitrógeno a 77 K del catalizador HFeZSM-5	118
Figura 4.20. Variación del volumen de poro (método BJH)	119
Figura 4.21. Distribución de tamaño de poro a partir de la curva de desorción usando el método BJH	119
Figura 4.22. Espectros infrarrojo con reflectancia difusa para los catalizadores FeZSM5	120
Figura 4.23. Análisis TPD-NH ₃ de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano	121
Figura 4.24. Análisis TPR-H ₂ de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano	123
Figura 4.25. Imagen SEM del catalizador HFeZSM-5	124
Figura 4.26. Espectro Mössbauer del catalizador HFeZSM-5	125
Figura 4.27. Espectro Mössbauer del catalizador HFeZSM-5	126
Figura 4.28. Cromatograma típico de los productos de DHOX de pentano	127
Figura 4.29. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 350 °C	128
Figura 4.30. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 400 °C	129
Figura 4.31. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 450 °C	130
Figura 4.32. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 350 °C	132
Figura 4.33. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 400 °C	133
Figura 4.34. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 450 °C	134
Figura 4.35. Efecto de la acidez de la FeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 450 °C	136
Figura 4.36. Efecto del catión alcalino en la 0.075%Sn/Pt/FeZSM-5 en la DHOX de pentano con N ₂ O a 450 °C	138

Figura 4.37. Efecto de la velocidad espacial en la DHOX de pentano con N_2O a 450 °C sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5	140
Figura 4.38. Efecto de la temperatura en la DHOX de pentano con N_2O sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5	142
Figura 4.39. Efecto del agente oxidante en la DHOX de pentano, a 450 °C sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5	143
Figura 4.40. Estabilidad del catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 450 °C	144

RESUMEN

En este documento se presenta la investigación doctoral basada en la siguiente hipótesis: *La deshidrogenación oxidativa de pentano para producir penteno se puede favorecer cuando se usa N_2O como agente oxidante y FeZSM-5 como catalizador bifuncional. La bifuncionalidad del catalizador FeZSM-5 está representada por la existencia de sitios ácidos que catalizan la deshidrogenación y sitios α que activan el N_2O . El oxígeno y el hidrógeno que se producen en la descomposición de N_2O y en la deshidrogenación, respectivamente, reaccionarán para formar agua, desplazando el equilibrio hacia la producción de penteno y N_2 . Además, esta reacción exotérmica proveerá parte de la energía requerida por la deshidrogenación, disminuyendo de esta forma el consumo energético. Se espera que este catalizador sea tan eficiente como los usados en los procesos industriales actuales para deshidrogenar C3 y C4, pero más estable y, que además permita operar bajo condiciones de reacción moderadas.*

La investigación se dividió en tres fases:

- a) Síntesis y evaluación de catalizadores FeZSM-5 en la descomposición de N_2O
- b) Evaluación del catalizador FeZSM-5, de mejor comportamiento en la activación de N_2O , en la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de pentano con N_2O
- c) El catalizador FeZSM-5 se modificó con Pt, Sn y K, incorporados por impregnación húmeda, para mejorar la selectividad a penteno y disminuir la desactivación por formación de coque. Se determinaron las condiciones de reacción (temperatura y velocidad espacial) que mejoraron el desempeño del catalizador FeZSM-5

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor empacado, y para el análisis en línea de los productos se usó cromatografía gaseosa y espectroscopía infrarroja. El calentamiento del reactor se hizo en un horno de convección y el alimento se manejó con controladores de flujo másico. El sistema de reacción operó a la presión atmosférica de Medellín (Colombia), 640 mmHg.

Los materiales se prepararon por síntesis hidrotérmica, con relaciones molares Si/Al y Si/Fe en el rango de 18 – 54 y 76 – 228, respectivamente. Se obtuvieron materiales cristalinos sólo para Si/Al entre 27 y 54 y para Si/Fe entre 114 y 228. Es probable que estas restricciones composicionales ocurran debido a la imposibilidad que pueden presentar las moléculas de incorporarse a la estructura cristalina en un determinado ambiente fisicoquímico, ya que por ejemplo, es posible obtener zeolitas FeZSM-5 con concentraciones superiores al 2 % de Fe usando el método de intercambio iónico (por síntesis hidrotérmica apenas se llega al 2 %).

En cuanto a las pruebas catalíticas para determinar la zeolita de mejor desempeño en la descomposición de N_2O , la máxima conversión ($X_{N_2O} = 93.78\%$) se alcanzó con la zeolita FeZ-K (Si/Al = 27 y Si/Fe = 152) a 550 °C, con un tiempo espacial WHSV = $9.27 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y una concentración de N_2O de 5000 p.p.m. Esta conversión, bajo condiciones similares, es comparable a otros resultados reportados en la literatura, pero con la característica de que *no se requiere la presencia de agentes reductores* para activar la descomposición de N_2O .

En esta investigación también se evaluó el efecto de la activación de una zeolita FeZSM-5 sin Fe (Si/Al = 27 y Si/Fe = ∞), y se encontró que la zeolita activada alcanza conversiones mayores ($X_{N_2O} = 4.13\%$) que sin activar ($X_{N_2O} = 0\%$). La activación de la zeolita FeZSM-5 no sólo produce Fe extra-estructural, sitios α , sino que además genera Al extra-estructural, el cual al parecer también contribuye a la actividad catalítica, según algunos investigadores.

El análisis estadístico realizado sobre los resultados obtenidos en la descomposición de N_2O , en el que se consideró como variables experimentales las relaciones molares Si/Al y Si/Fe, y como variable respuesta la conversión de N_2O , muestra que el comportamiento catalítico de las zeolitas FeZSM-5 preparadas en nuestro laboratorio por síntesis hidrotérmica no depende únicamente de la concentración. Lo anterior soporta la opinión de algunos investigadores en cuanto a la existencia de parámetros adicionales, o interacciones entre éstos, que afectan las características estructurales y la actividad catalítica de las zeolitas FeZSM-5, restringiendo la posibilidad de tener un proceso reproducible.

El estudio sobre la deshidrogenación oxidativa de pentano para obtener penteno, usando N_2O como agente oxidante, se realizó con la zeolita Si/Al = 27 y Si/Fe = 152, ya que con ésta se obtuvo la mayor actividad catalítica en la descomposición de N_2O . Esta zeolita se evaluó en su forma sódica, en su forma ácida y modificada con Pt, Sn y K. En este trabajo se reporta la actividad inicial, debido a que se presenta rápida desactivación. Esta actividad se midió con un tiempo de operación igual a cero y un tiempo de contacto de 9×10^{-3} s. Aunque el producto que se buscaba en esta investigación era penteno, se observó la formación de otros productos como: n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, 2-trans-buteno, provenientes de la transformación de penteno.

La DHOX de pentano se evaluó entre 350 y 450 °C, pero en general, sólo a 450 °C se observa la formación efectiva de penteno. Los resultados más relevantes que se encontraron en el desarrollo de esta investigación son:

1. A pesar de que el catalizador HFeZSM-5 tiene la mayor acidez no es suficiente para activar las moléculas de pentano. Esta zeolita presenta la menor actividad (11.65 % en promedio) y una selectividad efectiva a penteno nula
2. La adición de Pt al catalizador HFeZSM-5 mejora ostensiblemente el desempeño: la actividad se incrementa en más del 300 % pero se desactiva rápidamente, lo mismo ocurre con la selectividad a penteno. A 450 °C, el desempeño disminuye con el aumento de la temperatura

3. Al anular la acidez del catalizador sin modificar, sustituyendo Na^+ por H^+ se logra aumentar el desempeño inicial respecto a HFeZSM-5, sin embargo, éste cae vertiginosamente en 8 minutos. En el caso del catalizador modificado son Sn y K, el Na tiene un efecto negativo debido a que sobre catalizadores no acídicos el Pt tiende a oxidarse
4. Se evaluaron tres diferentes velocidades espaciales. Con $\text{WHSV} = 5.26 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ se obtiene una actividad del 30 % y prácticamente se duplicó la selectividad efectiva a penteno, alcanzándose un 5 %. También se observa estabilidad, al menos durante los 16 minutos de operación. La disminución del tiempo de residencia del penteno sobre el lecho catalítico es fundamental para incrementar la selectividad efectiva a penteno
5. La mezcla $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ tiene un comportamiento similar al N_2O . El O_2 no sirve como oxidante en este sistema catalítico a esta temperatura

El catalizador de mejor desempeño fue 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 (0.1 % Pt) bajo las siguientes condiciones de reacción a 450 °C, $\text{WHSV} = 5.26 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, flujo total = $440 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, masa de catalizador = 0.05 g, y con una relación molar $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_5 = 2$ y una concentración de pentano de 15000 p.p.m. Se alcanzó una conversión de pentano (X_{C_5}) de 30.3 %, selectividad de deshidrogenación (S^{d}) de 16.9 %, selectividad efectiva a penteno (S^{e}) de 4.7 %. Durante 30 min la actividad y la estabilidad permanecen relativamente constantes, pero en 48 minutos la actividad y la selectividad bajan 33 y 16 %, respectivamente. Se conocen sólo dos estudios específicos sobre DHOX de pentano pero con O_2 como oxidante, los rendimientos que reportan están entre el 5 y 12 % a temperaturas superiores a 500 °C, pero no mencionan aspectos concretos relacionados con la estabilidad del catalizador, y es muy posible que se presente desactivación considerando que el penteno es más reactivo que el pentano. Consideramos que encontrar un punto óptimo de condiciones de reacción que activen la molécula de pentano sin transformar el penteno debe involucrar el uso de promotores que activen a temperaturas por debajo de 450 °C, tanto al Pt como al Sn. También se requieren promotores, activos a bajas temperaturas, que catalicen la gasificación del coque depositado sobre el catalizador.

INTRODUCCIÓN

La reglamentación del Ministerio de Minas y Energía de Colombia, puesta en marcha en el 2005, determina que la gasolina que se use en el país tenga por lo menos un 10 % en volumen de etanol y un RVP de 9.3 psi. Para acatar esta regulación se debe disminuir la cantidad de hidrocarburos ligeros presentes en la gasolina, entre ellos el pentano, del cual ECOPETROL produce alrededor de 1120 barriles diarios. El pentano, que además disminuye el octanaje de la gasolina, actualmente se quema como combustible dentro de las refinerías o se mezcla con propano para producir gas licuado de propano (GLP), el cual se comercializa como combustible. Estas dos alternativas emergentes no son rentables, lo que abre la posibilidad para plantear la transformación catalítica de pentano a productos de importancia industrial.

El pentano como todas las parafinas es estable y por lo tanto, en el camino hacia la obtención de productos de alto valor económico, la etapa crítica es la ruptura de los enlaces simples para generar dobles enlaces o para adicionar grupos funcionales que le den mayor reactividad al compuesto. En la presente investigación se propone la transformación primaria de pentano en penteno. El penteno es un valioso intermediario que se emplea para producir gasolina, surfactantes, alcoholes y epóxidos mediante reacciones de polimerización, alquilación, isomerización y oxidación.

Los catalizadores industrialmente empleados en la deshidrogenación directa (Cr y Pt) sufren desactivación rápida debido a la formación y deposición de coque, esto hace que el proceso requiera etapas de regeneración y varios reactores en paralelo que elevan los costos de producción y disminuyen la vida útil de estos materiales.

El sistema catalítico Cr/Al₂O₃, que se usa hoy en la deshidrogenación industrial directa de propano y butano (proceso Houdry), es bastante activo y selectivo (conversión isobutano, 50 %; selectividad isobuteno, 92 %), pero se desactiva rápidamente (30 minutos) debido al coque que se produce. Un inconveniente adicional de este sistema es el uso del Cr como componente principal del catalizador, debido a que parte de él se transforma en especies cancerígenas (Cr⁶⁺) durante la regeneración.

Otro catalizador industrial de gran importancia se basa en Pt/Al₂O₃. Su desempeño es comparable con el sistema catalítico Cr/Al₂O₃, al igual que su problema de desactivación, debido a que las temperaturas de regeneración causan elevada sinterización del Pt, lo que disminuye su vida útil. La mayoría de ellos operan en forma cíclica con el fin de regenerar los lechos catalíticos, y están diseñados para deshidrogenar propano o butano a temperaturas superiores a 550 °C. Con excepción del proceso CATOFIN (0.3 - 0.5 bar), todos los demás procesos operan a presiones superiores a la atmosférica. Según nuestro conocimiento, sólo el proceso STAR combina deshidrogenación directa con deshidrogenación oxidativa, usando el catalizador Pt/Sn sobre ZnAl₂O₄/CaAl₂O₄.

Con respecto a la deshidrogenación de pentano a escala industrial sólo se tiene una patente de 1960 que describe el proceso para producir isopenteno a partir de pentano. Esta patente también plantea la posibilidad de deshidrogenar pentano con un substancial rendimiento a penteno y mínima formación de di-olefinas y coque, a temperaturas entre 550 y 650 °C y presiones entre 1 y 2 atm, empleando un catalizador de Cr y co-alimentando H₂ para controlar la reacción.

La producción de olefinas a partir de propano y butano se ha estudiado ampliamente, y se ha encontrado que la deshidrogenación oxidativa es una ruta promisorio alternativa a la deshidrogenación directa, principalmente porque esta última presenta limitaciones termodinámicas y es altamente endotérmica. En general, los catalizadores estudiados en la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras (V₂O₅/SiO₂, ZnO, ZnFe₂O₄, NiVSb/Al₂O₃, SnVSb/Al₂O₃, VMgO), con oxígeno como agente oxidante, presentan rendimientos inferiores al 7 %, lo cual no es de interés comercial.

Actualmente, la investigación en catálisis heterogénea, específicamente en deshidrogenación de hidrocarburos, se enfoca en el desarrollo de nuevos catalizadores, de mayor estabilidad y con componentes ambientalmente amigables, pero con un desempeño, al menos, similar al alcanzado con el proceso Houdry (Cr/Al). Se busca desarrollar procesos que operen a condiciones moderadas (temperaturas por debajo de 500 °C) para minimizar la producción y deposición de coque sobre el catalizador. Este reto tecnológico sirve de base para la presente investigación doctoral, en la cual se propone utilizar el catalizador FeZSM-5 en la deshidrogenación oxidativa de pentano para producir penteno, en presencia del oxidante N₂O. El uso de N₂O como oxidante es de interés, puesto que este gas contaminante y tóxico, es altamente disponible como subproducto de importantes reacciones químicas industriales, principalmente la producción de ácido adípico. Según el IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), el N₂O tiene un potencial de calentamiento global 296 veces mayor que el CO₂. En el 2000, las emisiones mundiales de N₂O fueron equivalentes a 3400 millones de toneladas de CO₂. Además, varios estudios demuestran que la descomposición del N₂O sobre FeZSM-5 genera un oxígeno altamente activo que podría oxidar el hidrógeno liberado en la deshidrogenación.

Según nuestro conocimiento, en la práctica hay pocos sistemas catalíticos eficientes para la activación de N₂O en la oxidación selectiva de hidrocarburos, y se ha comprobado que sólo sobre FeZSM-5 el N₂O puede generar especies activas de oxígeno α . El N₂O como agente oxidante ya ha sido estudiado exitosamente en la reacción de hidroxilación directa de benceno a fenol.

En esta investigación se considera incrementar la actividad en la deshidrogenación oxidativa de pentano mediante la modificación de FeZSM-5 con Pt, de manera similar a como se ha hecho en la deshidrogenación directa de propano a propeno. De igual forma, teniendo en cuenta que la estabilidad es un tema crítico que restringe los procesos de producción a una operación discontinua, debido a la regeneración, se plantea la incorporación de Sn y de metales alcalinos como el K para incrementar el tiempo de vida del catalizador. Según los estudios de reformado y deshidrogenación de isobutano, el Sn y los metales alcalinos reducen la formación de coque.

OBJETIVO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN

La hipótesis de la presente investigación doctoral plantea que la deshidrogenación oxidativa (DHOX) de pentano se puede llevar a cabo con N_2O como agente oxidante y FeZSM-5 como catalizador bifuncional. Esta bifuncionalidad asume que el catalizador tiene los sitios activos requeridos para deshidrogenar el pentano (asociados a los ácidos Brønsted) y los sitios que activan la descomposición del N_2O (sitios α). Con el fin de evaluar el efecto en la actividad catalítica se incorporará Pt al catalizador FeZSM-5. Se espera que las reacciones de descomposición de N_2O y de deshidrogenación de pentano sobre FeZSM-5 se favorezcan mutuamente, ya que el oxígeno y el hidrógeno que se generan en las respectivas reacciones pueden producir exotérmicamente agua, y de esta manera desplazar el equilibrio hacia la producción de penteno y N_2 . La energía generada en la formación del agua servirá para la reacción de deshidrogenación. Se espera que este sistema catalítico sea por lo menos tan eficiente como los procesos industriales actuales para producir olefinas a partir de parafinas, pero más estable y, que además permita operar bajo condiciones de reacción menos severas.

En el desarrollo de esta investigación se consideró la información disponible sobre DHOX de parafinas ligeras y los estudios realizados sobre los sistemas catalíticos empleados en la descomposición del N_2O .

El uso de N_2O como agente oxidante es de especial interés puesto que si se obtienen resultados positivos se tendría una alternativa para la disposición y aprovechamiento de un material abundante y que contribuye enormemente al efecto invernadero.

Un tema crítico que actualmente restringe los procesos de producción a una operación discontinua es la estabilidad del catalizador, debido a que constantemente se tiene que regenerar. En este trabajo, buscando incrementar el tiempo de vida de los catalizadores se considera la incorporación de Sn y de metales alcalinos como el K. Estudios de reformado y deshidrogenación que se mencionan en los capítulos 1 y 2 muestran que estos elementos pueden reducir la formación de coque.

En resumen, el objetivo general de la propuesta es diseñar un sistema catalítico capaz de producir penteno por deshidrogenación oxidativa de pentano con N_2O . Los objetivos específicos son:

- a) Determinar el desempeño y la estabilidad de los catalizadores FeZSM-5 y FeZSM-5 modificado con Pt, Sn y K en la DHOX del pentano con N_2O
- b) Determinar las mejores condiciones de reacción en la DHOX de pentano asistida por N_2O (temperatura de reacción y velocidad espacial)

1. ANTECEDENTES, ACTUALIDAD Y PERSPECTIVAS DE LA DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS

En las reacciones de deshidrogenación, la molécula de hidrocarburo alcanza un mayor grado de insaturación por la ruptura del enlace C-H y la formación del doble enlace C=C. La estructura de un hidrocarburo saturado se basa en dos tipos de enlaces, C-C y C-H, siendo la energía de disociación del enlace C-C más débil que la del enlace C-H (Tabla 1.1). Una mayor energía de disociación de enlace significa un enlace más estable. Los hidrocarburos son inestables a todas las temperaturas con respecto a sus elementos (C, H₂) excepto metano y etano, los cuales son más estables que C y H₂ a temperaturas menores a 800 y 500 K, respectivamente [1] (Figura 1.1).

Para que los hidrocarburos reaccionen, especialmente las parafinas saturadas, se necesitan altas temperaturas, debido a que estas moléculas son poco polares y no tienen orbitales de baja energía vacíos ni orbitales de alta energía llenos, los cuales podrían fácilmente participar en una reacción [2]. La deshidrogenación es una reacción de disociación endotérmica que se facilita cuando se debilitan los enlaces que se van a romper y se estabilizan los enlaces que se generan. La formación del doble enlace a partir de radicales también favorece la reacción debido a la liberación de energía [1].

Tabla 1.1. Energía de enlace C-H y C-C de parafinas y olefinas ligeras

Reacción	C-H más débil n-parafina (kJ/mol) [3]	C-C más débil n-parafina (kJ/mol) [4]	C-H más débil- n-monoolefina (kJ/mol) [3]	C-C más débil- n-monoolefina (kJ/mol) [3]
metano → etano	440	-	410	377
etano → eteno	410	377	444	720
propano → propeno	398	368	361	414
butano → buteno	398	359	345	N.R
pentano → penteno	398	359	N.R	N.R
hexano → hexeno	398	359	N.R	N.R

N.R.: No Reportado

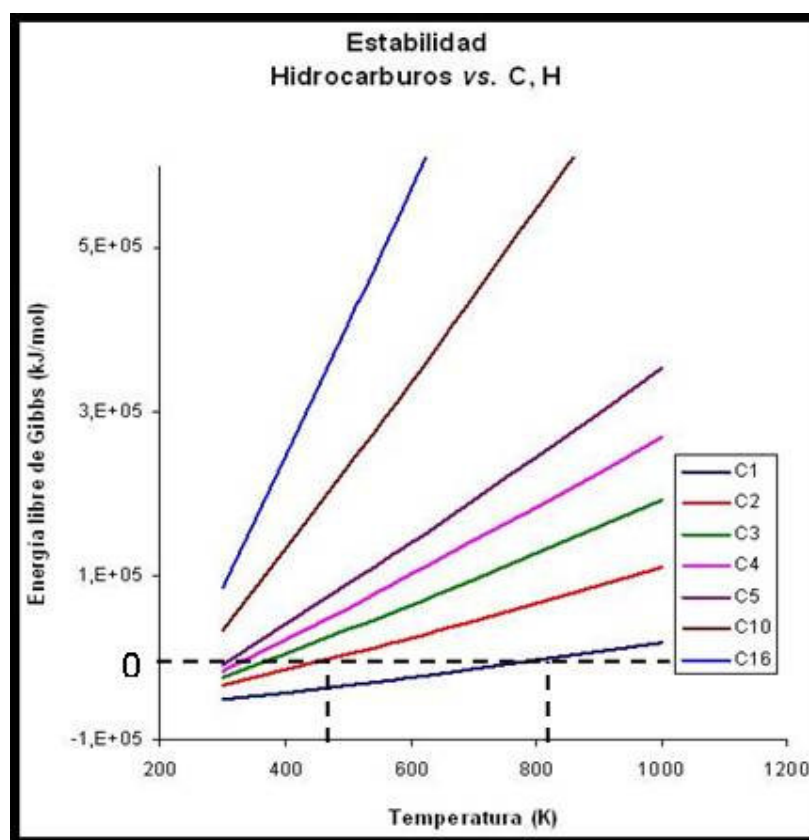


Figura 1.1. Energía libre de Gibbs para algunas parafinas

En las parafinas, a excepción del etano, la formación del doble enlace requiere la ruptura de un enlace primario y uno secundario (el cual es más débil que el primero). El primer paso para la activación es la ruptura del enlace secundario C-H, lo cual puede darse vía homolítica o vía heterolítica (Figura 1.2). Por vía homolítica se da la formación de un radical alquil adsorbido [5-8]. Este radical, dependiendo de la naturaleza del catalizador y la temperatura de reacción, es capaz de producir la olefina por una reacción superficial o directamente en fase gaseosa después de la desorción. Las altas temperaturas favorecen la ruta de desorción del alquil, mientras que bajas temperaturas y catalizadores reducibles promueven reacciones superficiales [8]. Por vía heterolítica, en presencia de sitios fuertemente básicos se da la abstracción de un protón, mientras que sobre sitios ácidos se forma un ion hidruro [5-10].

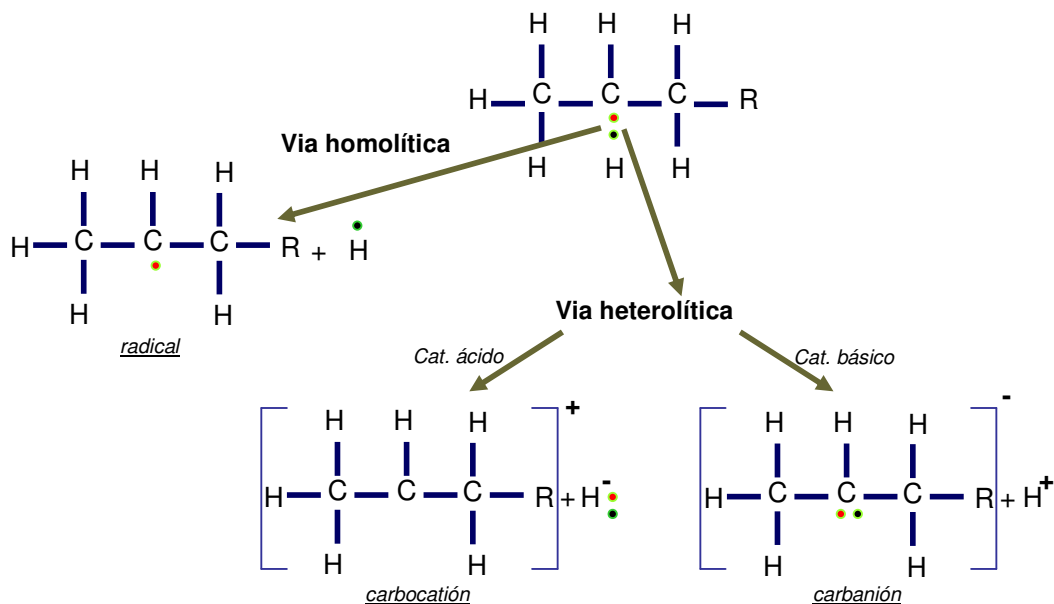


Figura 1.2. Vías de ruptura del enlace secundario

La selectividad a olefinas está limitada por la alta reactividad de éstas con respecto a las parafinas. Esta situación se asocia a la poca polaridad de las parafinas y a la ausencia de orbitales dispuestos a formar enlaces [9], por otra parte en las olefinas, el enlace π desestabiliza el enlace doble y lo hace más reactivo (Tabla 1.1) [3,4].

Se conocen dos tipos de reacciones para la deshidrogenación de parafinas: la deshidrogenación directa y la deshidrogenación oxidativa (DHOX) [12]. La deshidrogenación directa de parafinas para la producción de olefinas se volvió comercial en la década de los 30's, y actualmente se puede considerar como una tecnología madura y establecida, mientras que la deshidrogenación oxidativa, la cual tiene un gran potencial, aún no es un proceso industrial, pero se constituye en un área activa de investigación.

1.1. DESHIDROGENACIÓN DIRECTA

En el año 2000 cerca de 7 millones de toneladas métricas de olefinas C3-C4 se produjeron mediante deshidrogenación catalítica con conversiones por paso entre el 30 y el 60 %, y selectividades a olefinas alrededor del 90 %, usando catalizadores basados en óxido de cromo [13,14]. Sin embargo, debido a las condiciones de reacción, el tiempo de vida útil de los catalizadores es muy corto y requieren procesos de regeneración complejos y costosos [14].

En la deshidrogenación directa de parafinas se obtienen olefinas e hidrógeno como subproducto (Figura 1.3). Para parafinas de cadena corta (C3-C6) la temperatura necesaria para llevar a cabo esta reacción es elevada, superior a 500 °C, ya que a temperaturas bajas la termodinámica favorece a los reactantes. Sin embargo, a altas temperaturas también ocurren reacciones de craqueo y coquización, tanto de reactivos como de productos, lo cual baja la selectividad a olefinas y desactiva los catalizadores.

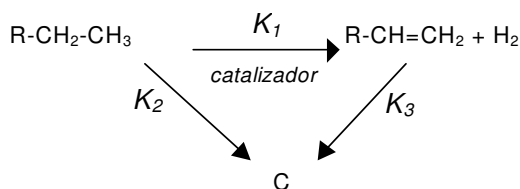


Figura 1.3. Deshidrogenación catalítica directa

Los catalizadores que tradicionalmente se estudian en la deshidrogenación directa de parafinas son: Pt, Cr, Ni, Pd, Fe, Co y Cu [15]. Los sistemas catalíticos industriales actuales se basan fundamentalmente en Cr y Pt.

1.1.1. Catalizadores industriales basados en Cr – Proceso Houdry

Reseña histórica. En 1929, Eugene Houdry (1892-1962), un químico investigador de combustibles de alto desempeño y del craqueo catalítico del petróleo, con apoyo del gobierno francés construyó una planta que procesaba 60 toneladas de lignita al día para producir gasolina. El proceso no resultó económicamente competitivo y la planta se cerró ese mismo año. Sin embargo, Houdry continuó con sus proyectos y en 1931 se asoció con Vacuum Oil y fundó la compañía Houdry Process Corporation. En ese mismo año, Vacuum Oil se fusionó con Standard Oil de Nueva York para formar la compañía Socony-Vacuum Oil (más tarde Mobil Oil Corporation). En 1933, una unidad Houdry que producía 200 barriles al día de gasolina fue puesta en operación, pero la Gran Depresión perjudicó gravemente el negocio de los combustibles. Meses más tarde Houdry, Socony-Vacuum y Sun Oil firmaron un acuerdo para desarrollar investigación en conjunto. En pocos años el proceso Houdry sufrió cambios, incluyendo un método innovador para la regeneración del catalizador. Estos resultados fueron comercializados por Socony-Vacuum y Sun. En 1937 se procesaban 15 mil barriles de petróleo al día, y casi el 50 % del producto era gasolina de alto octanaje. En esa época los procesos tenían un rendimiento promedio del 25 % [16-18].

Durante la Segunda Guerra Mundial la deshidrogenación de butanos sobre catalizadores Cr-Al (proceso Houdry) fue ampliamente usada para la producción de butenos y combustibles de alto octanaje [16,17]. Houdry desarrolló este proceso a presiones de operación por debajo de la atmosférica para alcanzar conversiones altas. La temperatura y la presión de operación estaban alrededor de 600°C y 15 milibares. Varias compañías como la Phillips Petroleum, Shell, Gulf y Dow utilizaron tecnologías de deshidrogenación semejantes. Después de la Segunda Guerra Mundial, Houdry desarrolló y comercializó un sistema de deshidrogenación con el catalizador Cr-Al, el cual se usa también para la producción de butadienos (proceso CatadienoTM).

Capítulo 1. Antecedentes, actualidad y perspectivas de la deshidrogenación de parafinas

El proceso Catadieno, que se puede acoplar con la oxideshidrogenación catalítica (proceso Oxo-DTM), fue comercializado por Petro-Tex Chemical Corporation. Phillips Petroleum también ha hecho avances en la producción de butadieno mediante oxideshidrogenación [17]. En los años 80's, el uso del catalizador Cr-Al se extendió a la deshidrogenación de propano e isobutano (proceso CatofinTM) [18,19].

Características del catalizador Cr-Al. El catalizador comercial típicamente está compuesto por óxidos de Cr dispersos sobre soportes porosos. La actividad del $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ se atribuye a los iones Cr^{+3} , redox y no-redox coordinativamente insaturados [20]. Los catalizadores Cr-Al mejorados, generalmente contienen metales alcalinos como promotores [21]. Estos promotores o dopantes pueden tener dos efectos: a) incrementar el número de sitios activos [22] y b) disminuir la acidez del soporte de Al [20,21], es decir, que sirven para regular la desactivación y mejorar la selectividad. El soporte preferido industrialmente es Al_2O_3 , y los sitios ácidos responsables del craqueo y coquización son envenenados con iones alcalinos dopantes, preferiblemente K, en concentraciones de hasta 2 % en peso [20,22].

Cómo opera el proceso Houdry ?. En el proceso Houdry el calor requerido para las reacciones de deshidrogenación (altamente endotérmicas) es provisto, al menos en parte, por el calor sensible almacenado en el lecho del catalizador durante la regeneración. El calor adicional es suministrado por combustión directa de combustible y también por el calor liberado en el ciclo redox del Cr [13,23]. Además se añade suficiente oxígeno para que la reacción exotérmica de formación de agua proporcione más calor. La temperatura de reacción se controla con el exceso de aire y vapor. Estos procedimientos mejoran el desempeño y la durabilidad del catalizador [18].

Para disminuir reacciones de craqueo, isomerización y polimerización durante la deshidrogenación, se baja la presión parcial de los hidrocarburos mediante adición de vapor de agua, pero el catalizador Cr-Al es muy sensible al agua, y en pocos minutos se tiene que regenerar. Debido a la cantidad significativa de coque que se deposita sobre el catalizador, es necesario usar de tres a siete reactores en paralelo, para que mientras unos están operando los demás están siendo regenerados [18,23].

 Capítulo 1. Antecedentes, actualidad y perspectivas de la deshidrogenación de parafinas

La combustión de los depósitos de coque se lleva a cabo entre 550 y 700 °C [23]. En general, un ciclo completo de operación tiene las siguientes etapas: deshidrogenación, regeneración, reducción y purga [23]. El tiempo de vida de los catalizadores debido a las severas condiciones de operación es aproximadamente de dos años. Esta situación, que afecta la rentabilidad del proceso, exige mejorar las características del catalizador para incrementar su estabilidad hidrotérmica, conservando actividad y selectividad. El sistema catalítico $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ para la deshidrogenación de isobutano y propano se usa ampliamente en la industria debido al bajo costo, comparado con otros procesos, y a que se obtiene alta pureza de olefinas [20]. Los procesos de mayor importancia son: CATOFIN, FBD y LINDE (Tabla 1.2) [14]. La reacción industrial alcanza conversiones de propano y butano superiores al 40 y 50 %, respectivamente, y selectividades a sus correspondientes olefinas mayores al 82 y 91 % [13,21,24-29]. Sin embargo, un catalizador envejecido sólo alcanza conversión de 30 y 45 % de propano y butano, respectivamente, y selectividades a sus correspondientes olefinas de 75 y 85 % [23].

Tabla 1.2. Deshidrogenación industrial de C3 y C4 sobre catalizadores de Cr

	CATOFIN	FBD	Linde
Licencia/	Süd Chemie/	Snamprogetti/	Linde
Desarrollador	ABB Lummus	Yarsintez	(BASF)
Reactor	Adiabático Lecho fijo	Lecho fluidizado	Isotérmico Lecho fijo
Operación	Cíclico	Continuo	Cíclico
Alimento	C3 o C4	C3 o C4	C3 o C4
Catalizador	$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con promotor alcalino	$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ con promotor alcalino	$\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
Calor	Calor de regeneración. del catalizador	Combustible suministrado en la regeneración	Calentamiento de reactores
T (°C)	590–650	550–600	-
P (bar)	0.3–0.5	1.1–1.5	>1
Tiempo de ciclo	15–30 min		9 h
Conversión	C3: 48–65	C3: 40	C3: 30
(%)	C4: 60–65	C4: 50	
Selectividad (%)	C3: 82–87	C3: 89	C3: 90
	C4: 93	C4: 91	

 FBD: Fluidised Bed Dehydrogenation

Otro problema vinculado con el sistema catalítico es la generación Cr^{6+} durante la regeneración, el cual es un compuesto carcinogénico ampliamente reconocido [14]. A pesar de los inconvenientes y la complejidad del proceso, el sistema Cr-Al continúa usándose, ya que los catalizadores de Pt, Mo y V actualmente presentan un desempeño poco rentable [14]. Según una patente el catalizador Houdry ha sido exitosamente utilizado para producir isopenteno a partir de pentano [30], pero hasta ahora no se conoce de su aplicación industrial. Esta patente también plantea la posibilidad de deshidrogenar pentano con un substancial rendimiento a penteno y mínima formación de di-olefinas y coque, a temperaturas entre 550 y 650 °C y presiones entre 1 y 2 atm, empleando el catalizador de Cr y co-alimentando H_2 para controlar la reacción.

1.1.2. Catalizadores industriales basados en Pt

Reseña histórica. En los años 40's se comenzaron a usar metales nobles como el Pt para el reformado catalítico, después Haensel [31] demostró que efectivamente los catalizadores de Pt presentan alta actividad en la deshidrogenación de parafinas. En los 60's, Bloch [32] desarrolló catalizadores basados en Pt que podían deshidrogenar selectivamente parafinas de largas cadenas lineales a sus correspondientes mono-olefinas, con alta actividad y estabilidad y, con mínimo craqueo. Esto fue la base del proceso UOP Pacol™ para la producción de olefinas lineales, las cuales se empleaban en la fabricación de detergentes biodegradables [33]. En 1999 había más de 30 unidades comerciales de deshidrogenación con Pt para producir alquilatos, que se usan para la fabricación de detergentes [13]. Aunque la producción de etileno vía deshidrogenación catalítica sobre Pt es muy selectiva (~95 %), esta tecnología no se ha impuesto industrialmente ya que se necesitan condiciones severas de operación: altas temperaturas y bajas presiones. Estas condiciones implican altos costos de operación y además promueven la formación excesiva de coque sobre el catalizador. Prácticamente, todos los procesos actuales que se basan en el Pt se derivan del proceso OLEFLEX (Tabla 1.3) con Regeneración Catalítica Continua (RCC) [13]. Este proceso usa un catalizador Pt/Sn/ Al_2O_3 con promotor alcalino, y alcanza conversiones de propano y butano de 25 y 35 %, respectivamente, y selectividades a las olefinas correspondientes de 89 y 93 %.

Capítulo 1. Antecedentes, actualidad y perspectivas de la deshidrogenación de parafinas

Características del catalizador. El Pt es altamente activo y no se requieren grandes cantidades cuando se dispersa en un material con gran área superficial. La alúmina es el soporte más usado porque permite alta dispersión de Pt, pero la dupla Pt-Al aunque es altamente activa no es tan selectiva a olefinas. Las propiedades del sistema Pt-Al necesitan ser modificadas para disminuir la formación de subproductos e incrementar la estabilidad catalítica. Las olefinas interactúan con el Pt con mayor intensidad que las parafinas y por esto eso son más reactivas.

Tabla 1.3. Deshidrogenación industrial de C3 y C4 sobre catalizadores de Pt

	UOP OLEFLEX	STAR	Statoil/Sintef
Licencia/	UOP Inc.	Uhde	Statoil/
Desarrollador			Sintef
Reactor	Adiabático Lecho en movimiento	Reactor DH + Oxireactor adiabático	-
Operación	Continuo	Cíclico	-
Alimento	C3 o C4	C3 o C4	C3
Catalizador	Pt/Sn/Al ₂ O ₃ Con promotor alcalino	Pt/Sn sobre ZnAl ₂ O ₄ /CaAl ₂ O ₄	Pt/hidrotalcita Mg(Al)O
Calor	Calentamiento inter- etapas	Calentamiento del reactor de DH	-
T (°C)	550–620	DH: 550–590 DHO: <600	-
P (bar)	2–5	DH: 5–6 DHO: <6	-
Tiempo de ciclo	-	8 h	-
Conversión (%)	C3: 25 C4: 35	C3: 40	-
Selectividad (%)	C3: 89–91 C4: 91–93	C3: 89	-
Nota	-	Combina DH+DHO	Planta piloto

STAR: Steam Active Reforming; DH = Deshidrogenación; DHO = Deshidrogenación oxidativa

El papel de los modificadores del Pt (As, Sn, Ge, Pb y Bi) es debilitar la interacción Pt-olefina y mejorar la estabilidad, sin disminuir la actividad significativamente. La buena dispersión también es necesaria para alcanzar selectividad y evitar el craqueo, sin embargo, la alta área superficial de la alúmina también suministra sitios ácidos que aceleran la isomerización esqueletal, craqueo, oligomerización y polimerización de olefinas y, formación de coque. Para controlar esta acidez se usan metales alcalinos o alcalino-térreos. A veces se emplea como soporte la α -alúmina que prácticamente no tiene acidez pero tiene un área superficial baja. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la velocidad de reacción está limitada por la transferencia de masa intraparticular. Para un determinado volumen de poro, el área superficial y la fortaleza del soporte aumentan cuando el diámetro del poro disminuye, mientras que la resistencia difusional por los poros decrece cuando el diámetro del poro se incrementa [13].

1.1.3. Catalizadores promisorios

El catalizador de Pt/Na-FeZSM-5 se ha estudiado en la deshidrogenación directa de propano e isobutano alcanzándose rendimientos cercanos al equilibrio [34]. Según se reporta, este catalizador exhibe alta estabilidad a 520 °C: para el caso del propano en 160 h la actividad bajó del 33 al 13 %, mientras que la selectividad subió del 98.3 al 99.8 %, para isobutano en 130 h la actividad y la selectividad a isobuteno cambiaron de 20 a 10 % y de 96.5 a 98.6 %, respectivamente. La característica fundamental de este catalizador es la casi inexistente acidez (0.03 % Al), la cual promueve las reacciones de craqueo y formación de coque. Además, parece que al reemplazar Al^{3+} por Fe^{3+} se generan sitios especiales capaces de anclar el Pt a la zeolita. Los pequeños aglomerados de Pt sobre la zeolita serían los responsables del desempeño catalítico.

Por otra parte, no se requiere co-alimentar grandes cantidades de H_2 para controlar la reacción, como sucede normalmente con los procesos de deshidrogenación comercial. Sin embargo, a pesar de que el desempeño de este catalizador se muestra formidable, todavía, no se tiene información de su implementación industrial.

1.2. DESHIDROGENACIÓN OXIDATIVA

La deshidrogenación oxidativa (DHOX) es una ruta alternativa con gran potencial para deshidrogenar parafinas, a condiciones menos severas que las empleadas en la deshidrogenación directa, lo que permitiría aumentar la selectividad a olefinas. Esta tecnología puede cambiar completamente la forma como se obtienen actualmente los compuestos orgánicos más importantes en la industria. Los altos costos operacionales y las implicaciones ambientales relacionadas con la deshidrogenación directa tradicional hacen que el rendimiento alcanzado sea únicamente rentable cuando se realiza a gran escala. Con la DHOX se podrían reducir costos de capital y operacionales, bajar emisiones de gases invernadero y ahorrar energía, ya que no sería necesario disponer de hornos ni interrumpir la operación de la planta para eliminar el coque depositado en el catalizador, además las temperaturas de trabajo serían bajas y se requeriría menos materia prima.

La DHOX ocurre en presencia de un oxidante, el cual reacciona con el hidrógeno liberado en la deshidrogenación de la parafina para producir agua y, de esta forma se desplaza el equilibrio hacia los productos. Los oxidantes más conocidos son: O_2 , el cual es poco selectivo y reactivo sólo a altas temperaturas, pero económico, y el N_2O , que es más selectivo que O_2 , pero menos reactivo. Otros oxidantes que se llegaron a considerar son compuestos de halógenos y azufre, los cuales involucran costosos procesos complementarios de separación y además causan corrosión de equipos [15]. Actualmente también se investiga el uso de CO_2 como agente oxidante, el cual tendría la ventaja adicional de reducir el riesgo de explosión [35-41].

Según algunos autores [42], la activación de la parafina se facilita a través de la ruptura homolítica del enlace C-H con la intervención de especies de oxígeno superficiales, altamente reactivas y débilmente adsorbidas y/o localizadas en los defectos reticulares. La presencia de este oxígeno modifica la termodinámica del sistema, favoreciendo la formación de productos. Hasta el momento se sabe que sólo el N_2O genera estos oxígenos activos, lo cual ha sido evaluado satisfactoriamente en la conversión de benceno a fenol [43-47] y la DHOX de propano [48-50].

De acuerdo a la Figura 1.4, el catalizador para la DHOX será más efectivo en la medida en que favorezca más la reacción 1 que la 2 o la 3. Además la selectividad depende de la naturaleza de las parafinas, de las fases presentes y del estado de oxidación del catión del catalizador. Se ha observado que los óxidos de metales de transición favorecen esta reacción y, que además los catalizadores con cargas bajas son más selectivos a olefinas [51].

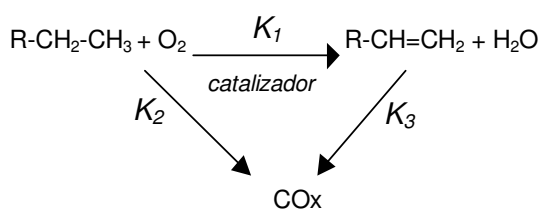


Figura 1.4. Deshidrogenación oxidativa

La única aplicación industrial que se conoce es el proceso STAR (Tabla 1.3), el cual al parecer combina deshidrogenación directa con DHOX, aunque no se tiene información más detallada sobre el catalizador y el agente oxidante. Los catalizadores que tradicionalmente se han estudiado para la DHOX de parafinas ligeras son: vanadatos de Mg (VMgO), con oxígeno como agente oxidante, y la zeolita FeZSM-5 usando N_2O . Otros materiales que se han investigado son: $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, ZnO, ZnFe_2O_4 , $\text{NiVSb}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SnVSb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando como oxidante el oxígeno (Tabla 1.4).

Tabla 1.4. Catalizadores para la deshidrogenación oxidativa de butano usando O_2

Catalizador	T(°C)	X_{C_4}	$S_{1\text{-C}_4=}$	$S_{1,2\text{-C}_4=}$	Referencia
$\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	540	23	39	7	[51]
ZnO	450	13	65	0.7	[52]
ZnFe_2O_4	450	11	67	0.9	[52]
$\text{Ni-V-Sb}/\text{Al}_2\text{O}_3$	630	39	31	42	[53]
$\text{Sn-V-Sb}/\text{Al}_2\text{O}_3$	630	38	31	36	[53]
V-Mg-O	540	56	13	37	[53]
V-Mg-O	500	12	52	25	[54]

X_{C_4} : Conversión de C4; $S_{1\text{-C}_4=}$: Select. 1-buteno; $S_{1,2\text{-C}_4=}$: Select. 1,2-butadieno

1.2.1. Catalizadores basados en vanadatos de magnesio

La mezcla de óxidos de V y Mg es el principal sistema estudiado en la DHOX de parafinas ligeras, empelando O₂ como oxidante. El carácter ácido-base de los soportes afecta la dispersión de V sobre la superficie, así como también la naturaleza de las especies de V [56,57]. La presencia de sitios ácido-base en catalizadores selectivos influencia la interacción entre los intermediarios olefínicos y la superficie del catalizador, favoreciendo la formación de olefinas [58,59]. En general, para todas las parafinas ligeras, el comportamiento catalítico de los vanadatos de Mg depende de la carga de V [60-65] (Tabla 1.5), de la naturaleza del soporte y de la parafina alimentada. En los vanadatos, las especies tetraedrales V⁵⁺ son los sitios activos y selectivos [66]. Por ejemplo, la selectividad del vanadato de Mg en la DHOX de propano y n-butano depende del carácter suave del ácido, del número de OH's y de la fortaleza del doble enlace V=O [67]. Los vanadatos de Mg fundamentalmente forman dos fases: orto-vanadato y piro-vanadato. Con estas fases se obtiene prácticamente la misma selectividad a olefinas en la DHOX de etano y propano, mientras que para otras parafinas el orto-vanadato tiene mejor comportamiento [59,67] (Tabla 1.6).

Tabla 1.5. DHOX de propano sobre V--Mg—O con O₂

T (°C)	Catalizador	X		S			
		C ₃ H ₈	O ₂	CO	CO ₂	C ₂	C ₃ H ₆
500	24V-MgO	11.9	16.3	13.3	24.6	0	62.1
		18.6	28.5	16.3	30.8	0	52.9
		24.1	37.5	18.3	40.6	0	41.1
	40V-MgO	8.4	13.6	13.7	24.0	0	62.3
		15.6	20.6	16.6	30.4	0	53.0
		23.5	38.0	19.7	37.6	0	42.7
540	24V-MgO	13.4	20.5	13.2	23.6	0	63.2
		20.8	30.1	16.2	30.7	0	53.1
		28.9	46.6	19.0	37.2	1.4	42.4
	40V-MgO	13.9	17.8	15.5	23.5	0	61.0
		25.0	33.4	19.8	30.2	1.6	48.4

Alimento: 4 % propano, 8 % O₂ en He, y flujo de 100 mL/min; 0.1 y 0.2 g de catalizador
 X: Conversión; S: Selectividad

Tabla 1.6. DHOX de C3 y C4 sobre orto- y piro-vanadato de Mg con O₂

Parafinas	Orto-vanadato de magnesio				Piro-vanadato de magnesio				Referencia
	T (°C)	X _{Cn}	S _{Cn=}	AOS	T (°C)	X _{Cn}	S _{Cn=}	AOS	
C₂H₆	540	5.2	24	2.1	540	3.2	30	2.1	[70]
C₃H₈	541	6.7	64	2.1	505	7.9	61	2.1	[60]
C₄H₁₀	540	8.5	65.9**	2.5	500	6.8	31.8**	3.9	[60]
i-C₄H₁₀	500	8.0	64	2.1	502	6.8	25	4.1	[71]

X_{Cn}: Conversión de la parafina; S_{Cn=}: Selectividad a olefinas

* AOS: Average Oxygen Stoichiometry (número promedio de moléculas de oxígeno que reaccionan con cada molécula de hidrocarburo)

** Suma de la selectividad a butenos y butadienos

Los vanadatos de magnesio también han sido evaluados en la DHOX de pentano asistida con O₂ [69]. El parámetro HC/CO_x de la Tabla 1.7 muestra que en la mayoría de las pruebas catalíticas más del 50 % del pentano se convierte a CO_x.

Tabla 1.7. Distribución de productos en la DHOX de n-pentano con O₂ sobre MgVO

Catalizador	T(°C)	X _{C5}	HC/CO _x	C _{1-C5=}	C _{t-2-C5=}	C _{c-2-C5=}	C _{t-1,3-C5=}	C _{c-1,3-C5=}
Mg₂V₂O₇ (piro)	350	4.9	0.91	28	42	30	0	0
	400	12.3	0.38	26	43	29	1	1
	450	18.6	0.35	22	40	26	8	4
	500	24.1	0.39	14	28	18	26	14
Mg₃V₂O₈ (orto)	350	3.8	1.02	32	35	30	2	1
	400	13.8	0.86	32	33	29	4	2
	450	22.5	0.91	30	28	27	9	6
	500	27.9	0.70	15	26	17	27	15

X_{C5}: Conversión de pentano

HC/CO_x: moles pentano transformado a C5/moles pentano transformado a CO_x

C_{1-C5=}: Porcentaje de 1-penteno considerando olefinas y diolefinas

C_{t-2-C5=}: Porcentaje de a trans-2-penteno considerando olefinas y diolefinas

C_{c-2-C5=}: Porcentaje de cis-2-penteno considerando olefinas y diolefinas

C_{t-1,3-C5=}: Porcentaje de trans-1,3-pentadieno considerando olefinas y diolefinas

C_{c-1,3-C5=}: Porcentaje de cis-1,3-pentadieno considerando olefinas y diolefinas

Otro estudio realizado sobre deshidrogenación oxidativa de pentano con oxígeno y sobre vanadatos de magnesio soportados presentan mejores resultados con rendimientos de pentenos del orden del 12 % [15], pero no mencionan aspectos concretos relacionados con la estabilidad del catalizador y es posible que se éstos se presenten considerando que los resultados se han alcanzado a temperaturas por encima de 500 °C. En general, los catalizadores estudiados para la DHOX de butano (Tabla 1.6) y pentano (Tabla 1.7), usando O₂ como agente oxidante, presentan rendimientos inferiores al 5 % y requieren temperaturas altas, aspectos muy poco atractivos para la industria.

1.2.2. Catalizadores basados en la zeolita FeZSM-5

Un sistema catalítico importante y con alto potencial para la DHOX de parafinas ligeras es la zeolita FeZSM-5, si se usa N₂O como agente oxidante. La zeolita FeZSM-5 ha sido evaluada fundamentalmente en la deshidrogenación de propano y sólo usando N₂O como oxidante. Se han publicado varios artículos referentes a la DHOX de propano, a continuación reseñamos dos de los más importantes trabajos. En un estudio de DHOX de propano [70], usando HFeZSM-5 (Si/Al = 28, 190 p.p.m. Fe) activada con vapor, se obtuvo selectividad a propeno y conversión a propano de 83.1 y 10.2 %, respectivamente, a 450 °C (tiempo de operación: 400 min).

En otra investigación [71] se compararon los desempeños catalíticos de varias zeolitas FeZSM-5, preparadas por diferentes métodos, en la DHOX de propano (Figura 1.5). La zeolita HZSM-5, zeolita comercial activada con vapor, posiblemente con trazas de Fe en posiciones estructurales (Si/Al = 37, 170 p.p.m Fe), presentó los mejores resultados: selectividad a propeno y conversión de propano del 90 % y 20 %, respectivamente, a 450 °C (tiempo de operación: 2 min). De acuerdo a la información suministrada por la Figura 1.5, a excepción de la cvd-Fe-Z, se observa que existe una correspondencia directa entre el comportamiento catalítico de las zeolitas FeZSM-5 frente a la descomposición de N₂O y su actividad en la DHOX de propano. Es difícil comparar los dos estudios anteriores y determinar cual sistema de reacción es el mejor, ya que es posible que a tiempos iguales de evaluación se tuvieran los mismos desempeños catalíticos.

1.3. CONCLUSIONES

Fundamentalmente los procesos industriales para la deshidrogenación de parafinas (Tablas 1.2 y 1.3) emplean: a) catalizadores basados en Cr (Lummus Catofin, Snamprogetti-Yarsintez FBD y Linde) y b) catalizadores basados en Pt (UOP Oleflex, Phillips STAR y Statoil Sintef). Estos procesos alcanzan excelentes rendimientos (cerca de los límites termodinámicos) y tiempos de vida superiores a un año. La diferencia entre ellos radica en la calidad de los productos, la velocidad de desactivación y los requerimientos para el tratamiento regenerativo. Los catalizadores basados en Pt son comúnmente preferidos, frente al Cr, por consideraciones ambientales, aunque los sistemas de Cr son más económicos y producen olefinas de mayor alta pureza [14].

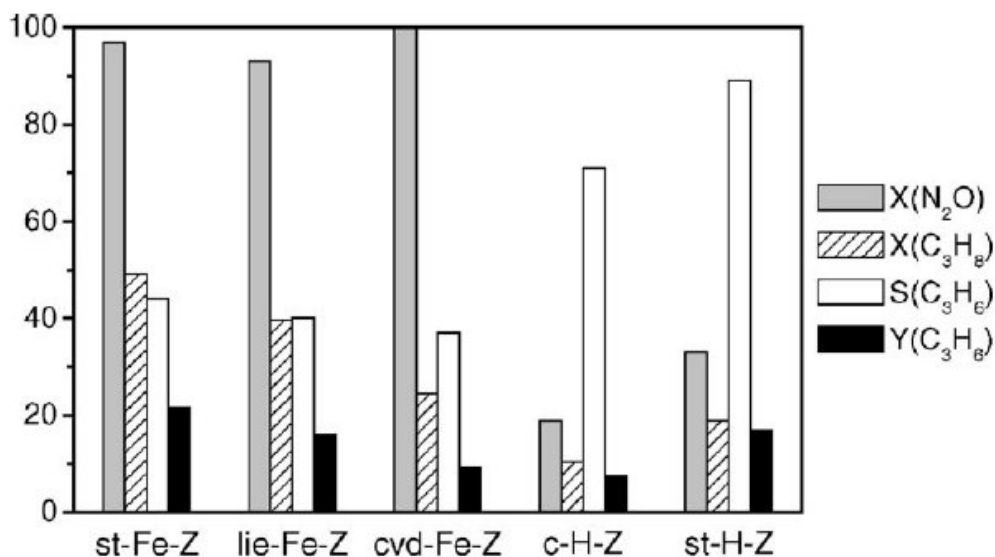


Figura 1.5. DHOX de propano usando N₂O como agente oxidante

Condiciones: 100 mbar C₃H₈, 100 mbar N₂O en He, T= 450 °C, WSHV=400,000mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹, P=2 bar, tiempo de operación=2 min

X=conversión, S=selectividad, Y=rendimiento, st-Fe-Z es FeZSM-5 sintetizada hidrotérmicamente y activada con vapor; lie-Fe-Z es FeZSM-5 obtenida por intercambio iónico en fase líquida, cvd-Fe-Z es FeZSM-5 preparada por deposición química de vapor de FeCl₃, c-H-Z es NH₄-ZSM-5 calcinada, st-H-Z es c-H-Z activada con vapor

En el caso de los catalizadores de Pt, la acidez tiene que ser minimizada con el fin de prolongar la vida del catalizador y reducir reacciones indeseables de craqueo, para ello se impregnan con metales alcalinos o tierras raras. En el proceso Phillips STAR se usan como soportes para el Pt, ZnAl_2O_4 o MgAl_2O_4 , en lugar de Al_2O_3 , ya que ellos presentan ligera basicidad. En general, los catalizadores de Pt son sensibles a impurezas en el alimento. La problemática fundamental característica exhibida por los catalizadores basados en Cr y Pt es la desactivación, debido a que las temperaturas de reacción que requiere la deshidrogenación directa facilitan también el craqueo y la formación de coque, y adicionalmente las condiciones necesarias para la regeneración generan Cr^{6+} (especie carcinogénica) y sinterización de Pt. En cuanto a la DHOX de propano y butano usando O_2 como agente oxidante sobre vanadatos de Mg, presenta muy bajos rendimientos a olefinas. Por otra parte, la zeolita FeZSM-5 ha mostrado muy buenos resultados en la DHOX de propano asistida por N_2O como agente oxidante, y por esta razón se considera pertinente la evaluación de este sistema catalítico en la DHOX de pentano.

REFERENCIAS

- [1] GUÉRET, C., DAROUX, M., BILLAUD, F. *Chem. Eng. Sci.* 52, 5 (1997); p.815.
- [2] LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. *Nature*. 417 (2002); p.507.
- [3] WEAST, R.C. (Ed). *Handbook of Chemistry and Physics*, 66th ed. Florida: CRC Press. 1985.
- [4] SMITH, D.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996); p.4415.
- [5] GRABOWSKI, R. *Cat. Reviews*, 48 (2006); p.199.
- [6] MAMEDOV, E.A., CORTÉZ-CORBERÁN, V. *Appl. Catal. A: General*. 127 (1995); p.1.
- [7] BLASCO, T., LÓPEZ-NIETO, J.M. *Appl. Catal. A: General*. 157 (1997); p.117.
- [8] BETTAHAR, M.M., CONSTENTIN, G., SAVARY, L., LAVALLEY, J.C. *Appl. Catal. A: General*. 145 (1996); p.1.
- [9] LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. *Nature*. 417 (2002); p.507.
- [10] GRZYBOWSKA-SWIERSKOSZ, B. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 96 (2000); p.297.
- [12] GREGOR, J.H., ZIMMERMANN, J.E., COTTRELL, P.R. *The Oleflex Process Evolution Commercialization and Optimization of a Dehydrogenation Technology. DGMK CONFERENCE – SELECTIVE HYDROGENATION AND DEHYDROGENATION.* 1993, p.189.
- [13] BHASIN, M.M., McCAIN, J.H., VORA, B.V., IMAI, T., PUJADÓ, P.R. *Appl. Catal. A: General*. 221, p.397-419 (2001)
- [14] AIRAKSINEN, S. *Chromium oxide catalysts in the dehydrogenation of alkanes. Tesis Doctoral.* Helsinki: Universidad de Tecnología de Helsinki, 2005.
- [15] ARMAS, N. *Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros. Tesis Doctoral.* Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [16] HORNADAY, G.F., FERRE, F.M., MILLS, G.A. *Advances in Petroleum Chemistry and Refining.* Interscience, Pans. 4, 1961.
- [17] WADDAMS, A.L. *Chemicals from petroleum.* 4ed. Houston: Gulf Publishing Company, 1980.
- [18] CRAIG, R.G., SPENCE D.C. *Catalytic dehydrogenation of liquefied petroleum gas by the Houdry Catofin and Catadiene process.* En: *Handbook of Petroleum Refining Process.* Nueva York: McGraw-Hill, 1986.
- [19] WEISS, A.H. *The manufacture of propylene.* 158th MEETING OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. (10-12:1969: Washington D.C). *Refining Petroleum for Chemicals, Advances in Chemistry Series, Vol.97.* American Chemical Society, Washington D.C., 1970.
- [20] WECKHUYSSEN, B.M., SCHOONHEIDT, R.A. *Catal. Today*. 51 (1999); p.223.
- [21] BUONOMO, F., SANFILIPPO, D., TRIFIRÓ, F. Vol. 5, ed. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Weinheim: Vch, 1997. p. 2140.
- [22] CAVANI, F., KOUTYREV, M., TRIFIRÓ, F., BARTOLINI, A., GHISLETTI, D., LEZZI, R., SANTUCCI, A., Del PIERO, G. *J. Catal.* 158 (1996); p.236.
- [23] U.S. Patent 7,012,038 (2006).
- [24] ANON. *METHATHESIS, DEHYDRO FILL PROPYLENE SHORTFALL, CHEMICAL WEEK.* 161, No 41, 1999. p.41
- [25] ATKINS, M.P., EVANS, G.R. *Catalytic Dehydrogenation—A Review of Current Processes and Innovations, Erdöl Erdgas Kohle.* 111 (1995); p.271.
- [26] BÖLT, H., ZIMMERMANN, H. *Dehydrogenation Process for Propane and Isobutane, Erdöl Erdgas Kohle.* 111 (1995); p.90.
- [27] ANON. *The Uhde STAR Process. Oxydehydrogenation of Light Paraffins to Olefins.* En: http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/broschueren/Oil_Gas_Refinery/The_Uhde_Star_Process.pdf (Septiembre 28, 2004.)
- [28] RONNELEIV, M., HASSELGARD, P., LAGREID, T., *Dehydrogenation of Isobutane with a New Developed Platinum Catalyst. PROCEEDINGS OF THE DGMK CONFERENCE: C4 Chemistry – Manufacture and Use of C4 Hydrocarbons.* (1997:Aachen). W. Keim, B. Lücke, J. Weitkamp, Eds. Alemania, 1997. p.109.
- [29] ANON. *Propane Dehydrogenation.* En: http://www.sintef.no/units/chem/catalysis_oslo/pdh.htm (Abril 4, 2002).
- [30] MAERKER, J.B. U.S. Patent 2,946,831 (1960).
- [31] HANSEL, V. U.S. Patent 2,602,772 (1952).
- [32] BLOCH, H.S. U.S. Patent 3,448,165 (1969).

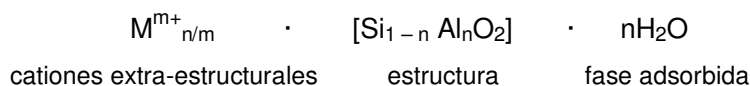
- [33] BERG, R.C., VORA, B.V. Detergent alkilate. En: Encyclopedia of Chemical Processing and Design. Vol 15, Marcel Dekker, Nueva York, 1982. p.266.
- [34] WAKU, T., BISCARDI, J.A., IGLESIA, E. J. Catal. 222 (2004); p.481.
- [35] NAKAGAWA, K., OKAMURA, M., IKENAGA, N., SUZUKI, T., WANG, S. Chem. Commun. p.1025 (1998).
- [36] WANG, S., MURATA, K., HAYAKAWA, T., HAMAKAWA, S., SUZUKI, K. Chem. Lett. p.569 (1999).
- [37] KRALIK, M., MACH, V. Petrol. Coal. 40, p.115 (1998).
- [38] MACH, V., KRALIK, M., JURECEKOVA, E., JURECEK, L. Petrol. Coal. 39, p.46 (1997).
- [39] SUGINO, M., SHIMADA, H., TURUDA, T., MIURA, H., IKENAGA, N., SUZUKI, T. Appl. Catal. A. 121, p.125 (1995).
- [40] TAKAHARA, W., SAITO, M. Chem. Lett. 973 (1966).
- [41] XU, L., LIN, L., WANG, Q., YAN, L., WANG, D., LIU, W. en: A. Parmeliana, et al (Eds.) Natural gas conversion. V, Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal. 119, p.605 (1998).
- [42] KUNG, H.H. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25, p.171-178 (1986).
- [43] CENTI, G., GENOVESE, C., GIORDANO, G., KATOVIC, A., PRATHONER, S. Catal. Today. 91-92, p.17 (2004).
- [44] CENTI, G., PERATHONER, S., PINO, F., ARRIGO, R., GIORDANO, G. Catal. Today. 110, p.211 (2005).
- [45] PANOV, G.I. CATTECH, 4 p. 18 (2000).
- [46] RIBERA, A., ARENDS, I.W.C.E., de VRIES, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., SHELDON, L.A. J. Catal. 195, p.287 (2000).
- [47] KOLLMER, F., HAUSMANN, H., HÖLDERICH, W.F. J. Catal. 227, p.398 (2004).
- [48] SÁNCHEZ-GALOFRÉ, O., SEGURA, Y., PÉREZ-RAMÍREZ, J. J. Catal. 249, p.121 (2007).
- [49] KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A. Handbook of Heterogeneous Catalysis. John Wiley & Sons, p.1359-1375 (1997).
- [50] BULÁNEK, R., WICHELTOVÁ, B., NOVOVESKÁ, K., KREIBICH, V. Appl. Catal. 264, p.13-22 (2004).
- [51] MICHALAKOS, P.M., BIRKELAND, K., KUNG, H.H. J. Catal. 158 (1996); p.349.
- [52] OWENS L., KUNG, H.H. J. Catal. 144 (1993); p.202.
- [53] ARMENDARIZ, H., AGUILAR-RÍOS, G., SALAS, P., VALENZUELA, M.A., SCHIFTER, I., ARRIOLA, H., NAVA, N. Appl. Catal. A: General. 92 (1992); p.29.
- [54] RIZAYEV, R.G., TALYNESHINSKII, R.M., SEIFULLAYEVA, J.M., GUSEINOVA, E.M., PANTELEYA, Y.A., MAMEDOV, E.A. Stud. Surf. Sci. Catal. 82 (1994); p.125.
- [55] TÉLLEZ, C., ABON, M., DALMON, J.A., MIRODATOS, C., SANTAMARÍA, J. J. Catal. 195 (2000); p.113.
- [56] BLASCO, J.M., LÓPEZ-NIETO, J.M. Appl. Catal. A: General. 157 (1997); p.117.
- [57] LÓPEZ-NIETO, J.M., CONCEPCIÓN, P., DEJOZ, A., KNÖZINGER, H., MELO, F., VÁSQUEZ, M.I. J. Catal. 189 (2000); p.147.
- [58] SOHN, J.R., GHO, S.G., PAE, Y.I., HAYASHI, S. J. Catal. 159 (1996); p.170.
- [59] ECKERT, H., WACHS, I.E. J. Phys. Chem. 93 (1989); p.6796.
- [60] KUNG, M.C., KUNG, H.H. J. Catal. 134 (1992); p.668.
- [61] SIEW-HEW-SAM, D., SOENEN, V., VOLTA, J.C. J. Catal. 123 (1990); p.417.
- [62] GAO, X., RUIZ, P., XIN, Q., DELMON, B. J. Catal. 148 (1994); p.56.
- [63] BURCH, R., CRABB, E.M. Appl. Catal. A. General. 100 (1993); p.111.
- [64] CARRAZÁN, S.R.G., PERES, C., BERNARD, J.P., RUWET, M., RUIZ, P., DELMON, B. J. Catal. 158 (1996); p.452.
- [65] KUNG, H., CHAAR, M. Patent EUA 4,777,319 (1988).
- [66] GALLI, A., LÓPEZ-NIETO, J.M., DEJOZ, A., VÁSQUEZ, M.I. Catal. Lett. 34 (1995); p.51.
- [67] CONCEPCIÓN, P., LÓPEZ-NIETO, J. M., PÉREZ-PARIENTE, J. J. Mol. Catal. A. 99 (1995); p.173.
- [68] MICHALAKOS, P.M., KUNG, M.C., JAHAN, I., KUNG, H.H. J. Catal. 140 (1993); p.226.
- [69] KORILI, S. A., RUIZ, P., DELMON, B. Catal. Today. 32 (1996); p.229.
- [70] BULÁNEK, R., WICHELTOVÁ, B., NOVOVESKÁ K., KREIBICH, V. Appl. Catal. 264 (2004); p.13.
- [71] PÉREZ-RAMÍREZ, J., GALLARDO-LLAMAS, A. Appl. Catal. A: General. 279 (2005); p.117.

2. CATALIZADORES FeZSM-5

Las zeolitas son materiales cristalinos que naturalmente se encuentran como silicatos metaestables y aluminosilicatos. Axel Fredrik Crönstedt descubrió en 1756 la estilbita, la cual perdió una cantidad substancial de vapor por calentamiento, y por esta razón, él la llamó *zeolita* del griego *zero* (hervir) y *lithos* (piedra), es decir, piedra en ebullición. Fue sólo hasta 1948 que la primera zeolita sintética fue exitosamente preparada por Richard Barrer. Hasta la fecha se conocen más de cuarenta zeolitas naturales y más de cien zeolitas sintéticas, y muchas de estas últimas no tienen contraparte natural [1].

2.1. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$). Cuando existe solamente Si se tiene un sólido no-cargado. Con la sustitución parcial de Si estructural por Al, la carga +3 del Al hace que el material tenga una carga neta negativa, y por lo tanto requiera la presencia de cationes extra-estructurales (cationes inorgánicos u orgánicos) para alcanzar la neutralidad. La sustitución isomórfica de Si por Al, u otros metales, puede generar sitios activos. El grado de protonación de los grupos hidroxilos que se forman dependerá de la interacción electrón-aceptor en el campo eléctrico del catión metálico sustituto del Si. Así, la actividad del catalizador dependerá de la naturaleza del catión introducido en la red, y ésta se incrementará a medida que la relación carga/radio del catión aumente. La composición de la zeolita puede ser descrita considerando tres componentes [2]:



Muchas de las propiedades claves de las zeolitas dependen esencialmente de la ubicación y la naturaleza de los cationes. Como se espera, a partir de la termodinámica, los cationes tienden a estar en posiciones donde minimizan la energía relativa del ambiente de coordinación (longitud de enlace y geometría), el cual está controlado por la naturaleza de la estructura. Los cationes extra-estructurales de las zeolitas permiten el intercambio iónico, el cual varía significativamente con la relación Si/Al y, naturaleza y concentración de los cationes [3].

La transición entre zeolitas bajas en Si y altas en Si es la relación Si/Al = 10. Las zeolitas bajas en Si tienen una temperatura de descomposición alrededor de 700 °C, además son hidrofílicas e inestables en ácidos, mientras que las zeolitas completamente silíceas son estables hasta por encima de 1300 °C, hidrofóbicas, inertes en ácidos minerales en ebullición e inestables en soluciones básicas [2].

Las zeolitas se caracterizan principalmente por su porosidad, cristalinidad y acidez.

Porosidad. En la zeolita ZSM-5 el sistema de canales de recorrido sinusoidal y sección casi esférica va paralelo al plano {100}, mientras el sistema perpendicular (plano {010}) tiene recorrido lineal y sección elíptica (Figura 2.1). El diámetro promedio de los canales es de aproximadamente 0.5 nm y la dimensión crítica (la más pequeña) de las intersecciones es 0.9 nm [4].

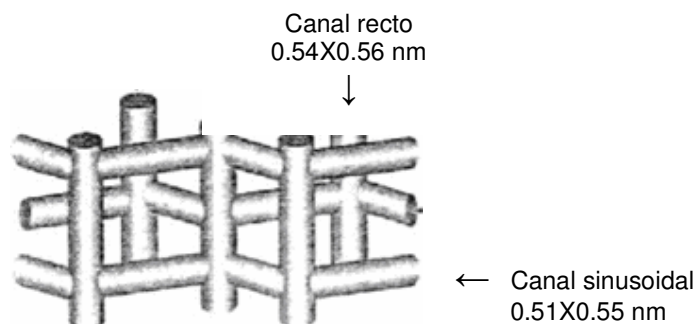


Figura 2.1. Estructura de canales de la zeolita

La superficie interna (poros) de las zeolitas es altamente asequible y puede comprender más del 98 % del área superficial total. Las áreas superficiales son del orden de 300-700 m²/g [2]. La zeolita se considera como un tamiz molecular, ya que sus canales, de tamaño uniforme, y del mismo orden que el de muchas moléculas la hacen potencialmente valiosa para obtener altos grados de selectividad. La selectividad depende de la forma o configuración de las moléculas huéspedes, y del tamaño del poro y topología del canal de la zeolita hospedante. La selectividad puede ser a reactivos, productos o estados de transición, e involucra tres fenómenos [5]:

1. *Difusión controlada*. Ésta depende de las velocidades relativas de difusión de reactivos y/o productos, es decir, de la cinética de la transferencia de masa.
2. *Adsorción controlada*. La fortaleza de la adsorción es determinada por la diferencia en las constantes de adsorción relativa de las especies competidoras: una propiedad más termodinámica que cinética.
3. *Estado de transición controlado*. Se presenta en sistemas donde el estado de transición de al menos una de las reacciones está influenciado por el tamaño de poro y la topología de la zeolita.

Las zeolitas con microporos de tamaño medio, tales como la ZSM-5, son conocidas por su selectividad a estados de transición, ya que impiden que se formen intermediarios muy voluminosos, disminuyendo así, al menos parcialmente, la selectividad a productos precursores del coque, como los compuestos aromáticos de más de dos ciclos [6,7]. El tamaño molecular de los poros de las zeolitas ocasiona la ralentización en la difusión de las moléculas más impedidas estéricamente, lo que aumenta la probabilidad de que éstas puedan ser capturadas por centros activos del catalizador y craqueadas o isomerizadas a otros productos. Este es el caso de los xilenos y la zeolita ZSM-5 [7,8]. Haag y colaboradores [9] estudiaron las difusividades de las diferentes especies de hidrocarburos dentro de los canales de la zeolita ZSM-5, en reacciones de craqueo a temperaturas entre 600 y 800 K, a presión atmosférica y en estado estacionario. Según el estudio, las parafinas lineales de hasta 6 carbonos no presentan problemas de difusividad, su velocidad de reacción es independiente del tamaño del cristal, pero puede depender de las restricciones intracristalinas.

En el caso de las olefinas, la selectividad no se ve afectada por las restricciones intracristalinas, ya que éstas no son necesarias para la formación de estados de transición voluminosos. Otro fenómeno que se presenta en la ZSM-5, debido a la estructura de los canales, es el control del tráfico molecular, es decir, al haber dos tipos de canales diferentes que se intersecan perpendicularmente, los reactantes se difunden por ambos, lineales y sinusoidales, hasta llegar a las intersecciones donde se encuentran probablemente los centros ácidos y donde se produce la reacción, mientras que los productos, especialmente los más voluminosos, salen por los canales lineales en contradifusión con los reactantes [8,10-13]. Desde los 90's, los estudios están enfocados en incrementar la actividad no sólo considerando los sitios activos, sino la generación de mesoporosidad [14-16].

Cristalinidad. La celda unitaria de la zeolita ZSM-5 es de simetría ortorrómbica, con parámetros $a=20.07$, $b=19.92$ y $c=13.42$ Å, y el grupo espacial es el Pnma [17,18]. Los procesos fisicoquímicos que ocurren durante la cristalización de la zeolita son muy complejos, además la velocidad de cristalización, el tipo de zeolita formada y sus propiedades particulares (composición, distribución de tamaño de cristal, morfología) dependen de un gran número de parámetros [18,19]. El conocimiento de las razones específicas de cómo ocurre la cristalización es limitado. A pesar de que se han desarrollado correlaciones con base empírica, la predicción de resultados de la síntesis de zeolitas es todavía difícil, y se constituye en uno de los principales retos en el estudio de este tipo de materiales [2]. Di Renzo [20] clasificó las variables involucradas en la cristalización en: a) condiciones de cristalización (temperatura, agitación, presencia de semillas, proceso de envejecimiento del gel) y, b) parámetros dependientes de la composición (alcalinidad, dilución, relación entre Si y otros elementos del tetraedro, concentración y tipo de estructurante, fortaleza iónica, presencia de impurezas). Estos parámetros pueden afectar la velocidad de nucleación, la velocidad de crecimiento del cristal y la distribución de tamaño. Ciertos oxi-aniones, como el PO_4^{3-} , también pueden promover el crecimiento del cristal [2]. Toda relación Si/Al tiene un valor óptimo de alcalinidad, y su influencia es mayor sobre la velocidad de nucleación que sobre el crecimiento del cristal [20].

Las mediciones cinéticas del crecimiento de cristales como función de la temperatura han mostrado que la rapidez del crecimiento se incrementa con la temperatura siguiendo la ley de Arrhenius (ecuación 2.1) [21-23]:

$$\ln K_g = \ln A - \frac{E_a(g)}{R.T} \quad (2.1)$$

donde K_g es la constante de velocidad de crecimiento lineal del cristal a la temperatura T , A es una constante, y $E_a(g)$ es la energía de activación del proceso de crecimiento.

Aunque la relación L/W (L : longitud, W : ancho) en los cristales MFI, generalmente se incrementa con la temperatura de cristalización, el tamaño y la forma dependen además de otros parámetros que afectan los valores de las energías aparentes de activación, y por ende las velocidades de crecimiento de las diferentes caras del cristal [24]. Suzuki y colaboradores [25] consideran que cuanto menor sea el tiempo de cristalización mayor será la vida del catalizador pues la relación Si/Al en la superficie externa del catalizador decrece con el tiempo de cristalización. Por otra parte, Juan [26] encontró que tiempos de cristalización muy largos (más de 90 horas) incrementan la fortaleza de la acidez de Lewis lo que favorece la ciclación y las reacciones de transferencia de protones, lo que se puede ver, por ejemplo, en el aumento de la selectividad a propano y a aromáticos. También se presenta un incremento de los centros de acidez media, lo que en el caso del craqueo de las parafinas superiores se observa en la mayor producción de eteno.

En esta investigación se trabajó con la zeolita ZSM-5 (tipo pentasil), con fórmula estructural $Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192}H_2O$ ($n < 27$) y área superficial alrededor de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ [27].

Acidez. Las zeolitas están formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , organizados de tal manera que dos tetraedros AlO_4 nunca están directamente conectados (regla de Loewenstein). El origen de la acidez es la descompensación de carga que se produce por la sustitución isomórfica de Si tetravalente por Al trivalente, resultando así una carga negativa en toda la red [28].

Para alcanzar la electroneutralidad se incorporan cationes a la red: en principio, se puede decir que por cada átomo de Al hay un catión. Los cationes son usualmente elementos de los grupos I y II, aunque a veces se usa el catión amonio [28]. La fuerza relativa del contracatión también puede alterar la acidez de la zeolita: cuanto más carga y menor radio iónico tenga el catión, mayor potencial eléctrico se creará y la descompensación entre la carga positiva del catión y la carga negativa de la red cristalina crecerá, y para compensar este desequilibrio los oxígenos que se hallan entre Si y Al tenderán a protonarse, aumentando así la acidez de Brønsted [28,29]. La zeolita ZSM-5 contiene sitios ácidos de Lewis y de Brønsted, siendo estos últimos más fuertes que los primeros. Se ha propuesto que los cationes como el Na^+ neutralizan fundamentalmente los sitios Brønsted [8]. Es importante distinguir entre la acidez de Lewis y la acidez de Brønsted. La primera se produce cuando hay una vacante en la esfera de coordinación del Al, preferencialmente cuando está fuera de la red cristalina, lo que ocurre después de un proceso de desaluminización a altas temperaturas y/o con vapor. En la desaluminización también puede ocurrir la transformación de acidez de Brønsted en acidez de Lewis [28,29]. La acidez de Brønsted se puede relacionar con los protones asociados con el oxígeno puente entre Si y Al (Si-O-Al): ion oxonio.

La carga negativa de la zeolita asociada con el tetraedro estructural $\text{AlO}_{4/2}$ se localiza en los átomos de oxígeno ($\text{O}^{\delta-}$) que rodean los átomos de Al. Estos oxígenos son más básicos que los oxígenos enlazados a los átomos de Si [30-31]. Los protones, responsables de las propiedades ácidas están siempre coordinados a uno de los átomos de oxígeno estructurales (Si-O-Al-OH-Si) formando también sitios ácidos de Brønsted [32]. Estos protones son inestables como lo evidencia su capacidad de intercambiar iones con otros cationes tales como NH_4^+ y Na^+ . Los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita ZSM-5 influyen fuertemente las reacciones químicas, como por ejemplo, la conversión de parafinas ligeras en la deshidrogenación oxidativa [33]. Por otra parte, el carácter hidrofílico de las zeolitas se debe a que el agua forma puentes de hidrógeno con los sitios ácidos (agua como aceptor de H-enlazante) y con los átomos de oxígeno que rodean el tetraedro de Al (agua como donador de H-enlazante). La zeolita en su forma hidratada puede llegar a tener varias moléculas de agua coordinadas a los cationes [2].

En las zeolitas la relación Si/Al es un indicador de la acidez. En la mayoría de las zeolitas cuando la relación Si/Al aumenta disminuyen los centros ácidos, pero aumenta la fuerza ácida específica. Este comportamiento se presenta hasta valores de Si/Al de 10, y se debe a la descompensación de carga eléctrica que se produce al aumentar la distancia entre aluminios en la red. Esto puede comprenderse mejor si se considera que con valores bajos de Si/Al se aproximan los tetraedros donantes de electrones $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ y por lo tanto se incrementa la carga efectiva del átomo de oxígeno sobre el sitio ácido, haciéndolo menos propenso a donar protones [32]. Para valores Si/Al superiores a 10, la acidez de la zeolita disminuye con la disminución de la cantidad de Al sin modificar la fuerza relativa de cada uno de los centros activos. En el caso de la zeolita ZSM-5, por ejemplo, el aumento de Al lleva asociado un incremento lineal de la actividad [29]. La geometría local de los sitios ácidos de la zeolita puede alterar la estabilidad de las especies intermedias o estados iónicos de transición [34].

2.2. FeZSM-5 Y LOS SITIOS α

Tradicionalmente el N_2O se considera inerte y un ligando débil para los metales de transición [35], sin embargo, este compuesto puede ser un buen donador de oxígeno ya que tiene un 36 % en peso de este elemento. El N_2O tiene ciertas propiedades que lo hacen un oxidante selectivo potencial [36]. Energéticamente, la liberación de un átomo de oxígeno a partir de N_2O es más favorable que a partir de la molécula O_2 (ecuaciones 2.2 y 2.3):



$$(\Delta\text{Hf}^\circ_{298} = 167.6 \text{ kJ/mol}; \Delta\text{Gf}^\circ_{298} = 128 \text{ kJ/mol})$$



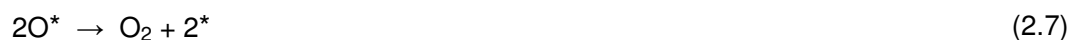
$$(\Delta\text{Hf}^\circ_{298} = 249.2 \text{ kJ/mol}; \Delta\text{Gf}^\circ_{298} = 231.7 \text{ kJ/mol})$$

La distribución de electrones en la molécula de N₂O puede ser descrita mediante dos formas mesoméricas en resonancia (ecuación 2.4) [37]:



Esta distribución hace posible la adsorción de la molécula de N₂O en sitios catiónicos, permitiendo que el átomo de oxígeno adquiriera propiedades electrofílicas [38].

El uso del N₂O como agente oxidante ha sido evaluado en reacciones de: oxidación de benceno a fenol [39], deshidrogenación oxidativa de propano a propeno [37,40], y oxidación de metano a metanol, metanal o gas de síntesis, etano o eteno a etanol o etanal, y propeno a propanal [41]. En la práctica hay pocos sistemas catalíticos eficientes en la activación de N₂O para la oxidación selectiva de hidrocarburos [42-46]. Al parecer sólo sobre FeZSM-5 el N₂O puede generar las especies activas de oxígeno α . Varios estudios han desarrollado planteamientos mecanísticos y cinéticos sobre a descomposición directa de N₂O [47,48]. Por ejemplo, Panov y colaboradores [43] consideran que el catalizador FeZSM-5 contiene sitios activos (sitios α) con notables propiedades redox que cuando interactúan con N₂O, a temperaturas moderadas (473-523 K), producen un oxígeno superficial altamente activo (oxígeno α). Un mecanismo de reacción que se ha planteado para la activación del N₂O se describe con las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7 [42]. Esta reacción se inicia con la activación de N₂O sobre un sitio α para generar un O* (oxígeno α). Cuando todos los sitios α se ocupan, la reacción se detiene [49].



donde * representa el sitio sobre el catalizador en el cual se activa el N₂O.

Otros autores sostienen que la FeZSM-5 contiene sitios de Fe aislados y altamente insaturados coordinativamente y se consideran los centros más activos en la descomposición de N_2O [50,51]. Según varios investigadores [52,53] la descomposición del N_2O podría ocurrir sobre especies de Fe aglomeradas (al menos diméricas) las cuales facilitarían las reacciones de adsorción, migración y recombinación de oxígeno, de acuerdo a las ecuaciones 2.8 y 2.9:

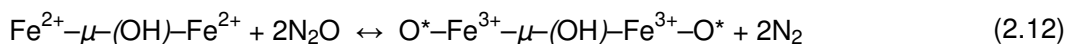


Una ruta alternativa de reacción está dada por las ecuaciones 2.10 y 2.11 [54]:

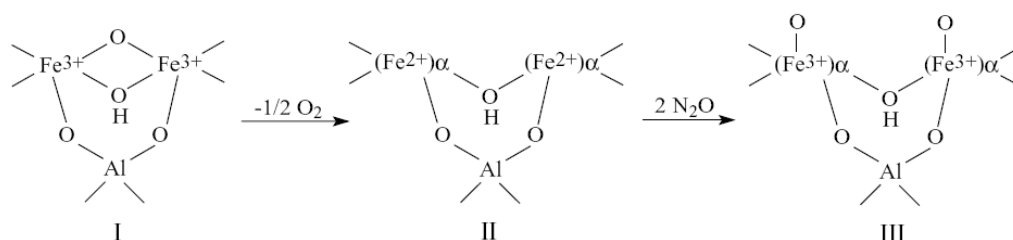


Las etapas representadas por las ecuaciones 2.10 y 2.11 como no requieren la migración de oxígeno atómico sobre la superficie no necesitan la presencia de aglomerados oxídicos, así, el fenómeno podría ser favorecido por muestras muy diluidas donde los sitios aislados Fe^{x+} son las especies dominantes. Al parecer la dilución de Fe por sí sola no es suficiente para obtener una alta concentración de sitios activos, es importante la presencia de Al [54]. El sitio α es un complejo binuclear de Fe^{2+} capaz de formar y adsorber el átomo de oxígeno generado en la descomposición de N_2O . Si el conglomerado es aislado se originan grupos ferril y si es ácido se producen estructuras con puentes [44,55].

Los estudios realizados a través del Análisis Mössbauer [43,56] sugieren que la formación del oxígeno α ocurre así:



Los iones reducidos de Fe^{2+} son estables en presencia de O_2 pero el N_2O los oxida reversiblemente a Fe^{3+} , generando especies activas de oxígeno, las cuales le dan a la zeolita propiedades únicas para las reacciones de oxidación [43,57]. Probablemente los sitios aislados de Fe altamente insaturados coordinativamente se transforman en complejos de $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_2$ y $\text{Fe}^{2+}(\text{NO})_3$. La concentración de estos complejos depende de la presencia de Al y de la concentración de Fe [44]. Dubkov y colaboradores [57] propusieron un modelo cualitativo para la formación de sitios α . Cuando se introduce Fe en la etapa de síntesis, los átomos de Fe^{3+} ocupan inicialmente las posiciones tetraedrales del retículo cristalino. En la activación a alta temperatura, debido a la presencia de defectos, los átomos de Fe migran sobre el cristal y pueden moverse al retículo del microporo para formar complejos binucleares estabilizados por compensación de cargas [58]. En este proceso se da la pérdida de oxígeno y la transición del complejo I al complejo II, generando dos sitios α , representados por dos átomos de Fe^{+2} en la Figura 2.2. El complejo I tiene una estructura similar a la propuesta por Prins y colaboradores [59]. Debido a la relajación reticular y al re-arreglo del entorno, los átomos de Fe^{2+} en el complejo II adquieren un nuevo estado estable, así que su re-oxidación con oxígeno se vuelve imposible. Sin embargo, ellos pueden ser fácilmente oxidados a Fe^{3+} por adsorción de un oxígeno α , produciendo el complejo III. La transición reversible $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ asegura una transferencia lenta de oxígenos α desde el N_2O hacia moléculas orgánicas, dándole a la zeolita FeZSM-5 propiedades para la oxidación selectiva [60,61]. Este complejo incluye un grupo μ -hidroxo y puede tener una carga global monopositiva disponible para compensar la carga inducida por el Al del retículo de la zeolita. Esto incrementa la probabilidad de que tales complejos existan, ya que por su conformación no necesitan dos átomos de Al vecinos en el retículo.

Figura 2.2. Formación de sitios α

La estructura mononuclear de los sitios α formulada por Dubkov y colaboradores [57], y mencionada por otros autores [62] considera que los oxígenos α son especies negativas O^- con un electrón no apareado. Según esta estructura, cada átomo de Fe en el complejo es capaz de generar un oxígeno α , esto significa que los sitios α son entidades monoatómicas en un arreglo apareado (complejos binucleares), como lo registran los estudios *in situ* de espectroscopía Mössbauer. Los estudios cuantitativos de la carga formal del oxígeno α y del proceso de "autoreducción" del Fe durante la formación de los sitios α revelan la naturaleza radical del O^- [63,64]. En términos de carga, un anión regular de oxígeno, O^{2-} , es equivalente a dos átomos de oxígenos α , como lo muestran los cálculos realizados por Malykhin y colaboradores [65].

La dependencia lineal de la velocidad de reacción con la concentración de sitios α , C_α , es la evidencia más confiable del papel catalítico de los oxígenos α [63]. La concentración de sitios α se puede medir conociendo la cantidad de N_2 liberada (o N_2O consumido) y suponiendo que sólo un átomo de oxígeno se adsorbe sobre un sitio α . Esto se ha estudiado usando intercambio isotópico de $^{16}O_2$ con $^{18}O_2$ [56,57]. Sin embargo, no se puede afirmar que cada átomo de Fe en el complejo adsorbe un oxígeno α , aunque estén compuestos de complejos binucleares al parecer son especies mononucleares [57]. Aunque el mecanismo de formación del oxígeno α no está completamente resuelto, se acepta ampliamente que la desorción de oxígeno es un paso determinante en la descomposición de N_2O sobre FeZSM-5 [66-68].

La presencia de agentes reductores acelera la remoción del oxígeno activo de la superficie catalítica, resultando en una disminución de la temperatura de operación [49]. De acuerdo a estudios de Reducción Selectiva Catalítica (SCR) [69-71] usando hidrocarburos, amonio y monóxido de carbono sobre Fe-BEA a bajas temperaturas (470K), Delahay y colaboradores [70] concluyeron que el CO es el reductor más eficiente para el N₂O (ecuación 2.13):



Para la regeneración del sitio activo, en la descomposición de N₂O sobre FeZSM-5, se han postulado dos mecanismos [49,72]: la reacción de una segunda molécula con el sitio oxidado (ecuación 3.6) y la recombinación de los átomos de oxígeno adsorbidos (ecuación 2.7). Con base en experimentos TAP (temporal analysis of products) algunos autores [49,66,67] formulan que el oxígeno se produce principalmente por recombinación del oxígeno atómico, mientras que los estudios Nobukawa y colaboradores [68], usando una técnica de trazadores de ¹⁸O, soportan la ocurrencia de la ecuación 2.6. Aunque los átomos de oxígeno neutrales nunca han sido detectados por EPR, debido a su corto tiempo de vida (alta reactividad) [49,73], Starokon y colaboradores [62] plantean que el oxígeno α es un anión radical, O_α⁻, lo que podría explicar la capacidad del N₂O para depositar especies paramagnéticas O⁻ sobre superficies de óxido parcialmente reducidas [49,74].

La nuclearidad de los sitios α se puede relacionar con la concentración de los átomos activos de Fe capaces de transiciones redox y los sitios α, según la ecuación 2.14 [57]:

$$n_{\alpha} = C_{\text{Fe act.}} / C_{\alpha}$$
 (2.14)

donde n_{α} es la nuclearidad, $C_{\text{Fe act.}}$ es la concentración de Fe activos y C_{α} es la concentración de sitios α.

A partir de resultados experimentales y considerando que aproximadamente el 30 % del Fe bivalente no forma parte del complejo, se obtuvieron valores de $n_{\alpha} = 1.1$ para el caso de la zeolita impregnada, $n_{\alpha} = 1.2$ para la zeolita hidrotérmica y $n_{\alpha} = 0.9$ para la zeolita hidrotérmica activada con vapor [57]. De esta forma se determinó que un átomo de Fe activo adsorbe un átomo de oxígeno α , es decir, que cada complejo binuclear contiene dos sitios α .

El análisis usualmente empleado para estudiar los sitios α es la espectroscopía Mössbauer. Esta técnica utiliza como parámetros espectrales principales: el desplazamiento isomérico (IS) y la división cuadrupolar (QS), para distinguir no sólo el estado de oxidación sino también la coordinación del Fe. El IS caracteriza la densidad electrónica s del núcleo del Fe y provee información sobre su estado de oxidación. Los valores IS para spines de Fe^{3+} son más bajos que los correspondientes a Fe^{2+} [57,75-77]. Los valores altos de QS, entre 0.76 y 2.4 mm/s, caracterizan los complejos binucleares de Fe^{3+} [78,79]. Con el incremento de los números de coordinación (de tetraedral a octaedral), el valor de QS para iones de Fe^{3+} usualmente disminuye, mientras que para iones Fe^{2+} se incrementa [80,81].

La suposición de que el Fe es la única especie activa ha sido estudiada por varios investigadores, quienes plantean diferentes ideas sobre la estructura y la estequiometría del sitio activo. Algunos autores están de acuerdo con Panov acerca de las especies binucleares de Fe con puentes oxo [82,83], mientras otros consideran que los iones aislados de Fe son los responsables de la actividad [84]. Algunos investigadores consideran que las estructuras acídicas de Lewis coordinativamente insaturadas [85] o que los sitios no estructurales que no están relacionados a la presencia de Fe [86] son los sitios activos. Kustov y colaboradores [85] postularon la exclusiva actividad catalítica de los defectos estructurales formados en la hidroxilación de sitios enlazantes Si-OH-Al. La teoría de que los ácidos de Lewis asociados a las especies de Al son sitios activos fue estudiada por Motz y colaboradores [86,87]. Por otra parte, Hensen y colaboradores plantean que Fe y Al en la forma Al-O-Fe podrían también ser sitios activos [88].

2.3. MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA FeZSM-5

Las zeolitas con sitios α pueden ser obtenidas agregando Fe durante la síntesis hidrotérmica o después de la preparación, por intercambio iónico o impregnación [89]. El estado de oxidación del Fe incorporado en las zeolitas cambia dramáticamente dependiendo de la cristalinidad o amorficidad de la matriz [57]. Los procesos de activación de la FeZSM-5 (calcinación en aire, vacío o en presencia de vapor) causan una intensa reducción del Fe y producen complejos binucleares de Fe^{2+} (sitios α), los cuales pueden contener más del 60 % del Fe total [57]. Las condiciones de activación (temperatura y medio de calcinación) afectan la concentración de los sitios α .

Los principales métodos para incorporar Fe en la zeolita ZSM-5 son:

Intercambio de HZSM-5 con sales Fe^{2+} y Fe^{3+} . Aunque algunos autores han reportado la posibilidad de incorporar Fe por intercambio iónico en estado sólido usando sales de $FeCl_2$ [90-92], la mayoría de los estudios lo hacen por intercambio iónico con soluciones acuosas [93]. Frecuentemente se usan las sales de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ [94], $FeCl_2$ [91,95], $FeSO_4$ [90,95-97], $FeCl_3$ [98] y $Fe(NO_3)_3$ [90,94,99,100]. $FeCl_3$ y $FeNO_3$ para Fe^{3+} y, $FeSO_4$, $FeCl_2$ y FeC_2O_4 para Fe^{2+} . Se prefieren las sales ferrosas debido a que las sales férricas tienden a formar aglomerados binucleares en solución y precipitan como hidróxidos debido al insuficiente balance de carga local en la estructura MFI. Sin embargo, teniendo en cuenta la baja estabilidad del estado ferroso, la síntesis debe llevarse a cabo en atmósfera controlada o en presencia de agentes reductores para evitar la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} [101].

El material inicial para el intercambio iónico es una zeolita con Na^+ o NH_4^+ . Los cationes monovalentes pueden ser intercambiados más fácilmente que los cationes di o tetravalentes debido a que la carga positiva de los cationes multivalentes tiene que ser balanceada por cargas negativas separadas espacialmente de la matriz de la zeolita. Por lo tanto la formación de iones oxo e hidroxilo como $Fe(OH)^+$ se favorece.

El grado de intercambio está determinado por el pH de la solución: a pH bajos los complejos de iones de Fe compiten con los protones. A medida que el pH sobrepasa la neutralidad, la formación de especies de Fe hidroxiladas juega un papel importante en la precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$. El $\text{Fe}(\text{OH})^+$ existe únicamente en una región estrecha de pH y sólo en equilibrio con Fe^{2+} y/o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [102]. En general, el intercambio a partir de soluciones que contienen Fe^{2+} es más eficiente que para Fe^{3+} . Una posibilidad para estabilizar los iones de Fe^{2+} es partir de sales de Fe^{2+} en ausencia de oxígeno, o usando metanol como solvente en lugar de agua. La adición de agentes reductores no es aconsejable, al menos cuando se usa oxalato, ya que se bloquean los poros de la zeolita [103]. Se han reportado métodos basados en sales orgánicas como acetyl-acetonato de Fe^{3+} y oxalato de Fe^{2+} [101,104]. Aunque se presentan problemas de precipitación en la síntesis, Nechita y colaboradores [105] desarrollaron un método que usa oxalato de Fe que puede ser escalado (el contenido de Fe de la zeolita resultantes es menor al 0.5 % y presenta una alta dispersión). Con esta técnica el contenido final de Fe en la estructura MFI usualmente es menor al 1 % [102]. Para transformar el sistema en un catalizador activo, éste se calcina en aire a 500 °C y se activa con vacío o en flujo inerte a temperaturas mayores a 500 °C.

Sublimación de FeCl_3 sobre HZSM-5. El intercambio iónico también se puede realizar en fase de vapor, sublimando la sal de Fe sobre los poros de la zeolita precursora [113]. Este tipo de intercambio, también llamado deposición química de vapor (CVD-Chemical Vapour Deposition), se ha estudiado ampliamente [91,96,107-117]. El proceso CVD usa sales de Fe que son volátiles a temperaturas elevadas como el FeCl_3 . Este método ofrece la posibilidad de obtener zeolitas completamente intercambiadas después de la eliminación del exceso de FeCl_3 por medio de sucesivos tratamientos a altas temperaturas. El contenido final de Fe generalmente es superior al que se alcanza con las otras técnicas de intercambio (3-5 % de Fe).

Sustitución isomórfica de la ZSM-5. En los materiales MFI sustituidos isomórficamente, el Fe se incorpora en la estructura durante la síntesis. En esta preparación los iones de Fe^{3+} se localizan en la posición tetraedral de la estructura [102]. La cantidad de Fe que queda en la estructura MFI es limitada, usualmente menor al 0.6 %.

El intercambio iónico con sales u oxalato de Fe y la sublimación de FeCl_3 sobre la ZSM-5 dan especies de Fe extra-estructurales, mientras que la síntesis hidrotérmica permite obtener Fe^{3+} en posiciones estructurales [102]. La forma activa se genera después de un tratamiento térmico a altas temperaturas, en donde la mayoría del Fe es desalojada de la estructura debido a que tiene baja estabilidad en esta posición [99,118-126]. Para varios autores [99,119,122,127] la síntesis hidrotérmica es conveniente para controlar la migración y obtener alta dilución de Fe. Además, este método produce zeolitas FeZSM-5 con buen desempeño en la descomposición de N_2O y probablemente en la DHOX de parafinas ligeras [128-134]. En esta síntesis se usan diferentes fuentes de Si y Al, agentes de mineralización como OH^- o F^- . Para relaciones Si/Al altas se emplean agentes estructurantes (moléculas orgánicas). También se utilizan metales catiónicos (Na^+ , K^+), aunque su papel aún no está totalmente comprendido [135]. La complejidad del proceso, incluyendo la presencia de numerosas especies solubles, una fase amorfa, reacciones de polimerización y depolimerización, hace que el resultado de la síntesis sea susceptible a efectos físicos como agitación, proceso de envejecimiento y orden de adición de los precursores [135]. Otros fenómenos que ocurren son: nucleación de múltiples estructuras, cristalización y disolución de fases metaestables. La conversión del gel a cristales es bastante rápida una vez el proceso de cristalización inicia, esto sugiere que la nucleación es el paso limitante, y es consistente con estudios que reportan que la adición de cristales-semilla disminuye el tiempo de cristalización [136]. Entre el 1 y 2 % de cristales-semillas es suficiente para completar la cristalización en menor tiempo. En presencia de cristales-semilla, la ZSM-5 puede crecer sin agente estructurante [135]. El uso de microondas durante la síntesis, las cuales energizan la superficie de las semillas, también reduce el tiempo de cristalización [137].

Las moléculas orgánicas en la síntesis de zeolitas pueden actuar como: relleno de espacios, estructurante y/o plantilla. En el caso de la ZSM-5, la mayoría de estas moléculas se consideran rellenos, excepto el TPA, el cual es un agente estructurante, ya que promueve la síntesis de las estructuras MFI en un amplio rango de composiciones. Esta molécula orgánica también es atrapada en los canales de la zeolita, determinando las características de los poros.

En la Tabla 2.1 aparecen algunas moléculas orgánicas usadas en la síntesis de la zeolita ZSM-5 [138,135]. Esta lista muestra que no hay una característica común entre estos compuestos, lo que sugiere que éstas no juegan un rol específico en la síntesis.

Tabla 2.1. Sustancias orgánicas empleadas en la síntesis de ZSM-5

Tetrapropilamonio	Di-n-propilamina
Tetraetilamonio	1,5-Diaminopentano
Tripropilamina	1,6-Diaminohexano
Etildiamina	Morfolina
Propanolamina	Pentaeritritol
Etanolamina	Dipropilenetriamina
Dihexametilenetriamina	NH ₃ + alcohol
Trietilenetetramina	Alcoholes
Dietilenetetramina	Glicerina
1-Alquil-4-azonibiciclo[2,2,2] octano-4-oxido haluro	Hexanodiol
n-Propilamina	Di-n-butilamina

Las relaciones molares que normalmente se usan en la síntesis hidrotérmica de FeZSM-5 son [140-144]:

- H₂O/Si = 45
- TPAOH/Si = 0.1 - 0.2
- NaOH/Si = 0.0 - 0.2
- Si/Al = No hay límites, depende de las características del material a obtener
- Si/Fe = En este trabajo se determinó que relaciones molares menores a 76 no permiten obtener un material cristalino

Las etapas de síntesis son:

- Preparación de una solución A, mezclando la fuente de Si, estructurante y NaOH
- Preparación de una solución B, mezclando la fuente de Al, fuente de Fe y agua
- Mezclado de las dos soluciones anteriores hasta homogenizar
- Cristalización en autoclave a 175 °C durante 5 días

El material cristalino se separa por filtración y se lava con abundante agua hasta remover los nitratos provenientes de las fuentes de Al y/o Fe. Finalmente se pone a secar a 120 °C durante 8 h. Cuando no se usa NaOH se puede incrementar la concentración del agente estructurante hasta alcanzar un pH óptimo. Las muestras secas se calcinan en aire a 550 °C por 10 h para remover el estructurante. En esta etapa (la primera calcinación) se usa la rampa más baja de temperatura y un ambiente anaeróbico para prevenir generación excesiva de calor. Las muestras libres de estructurante se pueden convertir a la forma H por intercambio con una solución de nitrato de amonio y nuevamente se calcinan en aire a 550°C por 5 h. Si se requiere activar la zeolita, se puede hacer a altas temperaturas o con vapor a temperaturas moderadas. A continuación se mencionan algunos aspectos relevantes con respecto al proceso de activación.

Activación de la zeolita. La activación es un procedimiento que se aplica a las zeolitas que no tienen ningún estructurante en sus poros. Los tratamientos a altas temperaturas en aire y con flujo de gas inerte o en vacío pueden inducir la migración del Fe desde la posición estructural hasta arreglos de aglomerados o estructuras con posibilidad de anclaje. La activación afecta la acidez, el carácter metálico y el volumen de poro de la zeolita debido a que generalmente se presenta desaluminización. Bajo condiciones moderadas de tiempo y temperatura, el volumen y el diámetro promedio del poro se incrementan. Sin embargo, ocurre el efecto opuesto cuando el tiempo y la temperatura se incrementan. La activación disminuye la cantidad de sitios ácidos pero los fortalece. La intensidad de los sitios ácidos de Lewis disminuye ligeramente de 400 a 550 °C, y una importante pérdida de acidez se presenta a 650 °C [145]. Diversos estudios relacionados con la activación se han llevado a cabo, por ejemplo, Triantafillidis y colaboradores [146] investigaron el efecto de las condiciones de desaluminización sobre las características estructurales, composicionales y acídicas de la zeolita HZSM-5. Kumar y colaboradores [147] estudiaron la influencia de la desaluminización moderada sobre las propiedades fisicoquímicas, acídicas y catalíticas de la HZSM-5 y resaltan que las especies de Al extra-estructural son también responsables de la actividad.

La activación degrada la cristalinidad [148], y esto se intensifica con el aumento de temperatura y tiempo. A 450 °C la pérdida de cristalinidad es baja pero es considerable a 650 °C. Como lo indican varios autores [149,150], la pérdida de cristalinidad está relacionada principalmente con la desaluminización que sufre la zeolita durante la activación. Bajo condiciones moderadas se remueve el Al hexacoordinado no estructural que se localiza en los canales principales, pero cuando se incrementan estas condiciones el Al tetraordinado disminuye y se incrementa el hexacoordinado. Esto significa que las especies de Al han migrado desde las posiciones tetraedrales estructurales para convertirse en especies de Al no estructurales. Bajo condiciones más severas aparecen átomos de Al pentacoordinados [151-155] o tetraedralmente coordinados pero distorsionados [152,153].

Existen fundamentalmente dos tipos de activación: a) activación térmica y/o con vacío y b) activación con vapor.

Activación térmica y/o con vacío. Esta activación consiste en un calentamiento con flujo de oxígeno o de aire puros o diluidos en N₂ o He, que también se puede hacer bajo vacío. Normalmente la rapidez de calentamiento varía entre 0.5 y 10 °C/min. Un aspecto crucial para generar sitios aislados y no formar aglomerados de especies de Fe, es la remoción lenta del agua adsorbida en los canales de la zeolita [156]. La activación térmica desestabiliza la estructura de la zeolita y libera heteroátomos. Para esta activación se requieren temperaturas significativamente más altas que con los otros métodos de activación, alrededor de 1050 °C. En comparación a la activación con vapor, la ausencia de agua permite que la movilidad de los átomos extraídos sea más controlada ya que la hidratación hace que los átomos sean más móviles. En la activación térmica la probabilidad de aglomeración es más baja y se generan especies extra-estructurales con un bajo grado de nuclearidad y distribuidas homogéneamente [157]. A veces esta activación permite convertir grupos, por ejemplo, en muestras de FeZSM-5 obtenidas por intercambio en estado sólido, el Fe forma sitios oxo con la activación, y el agua y los grupos hidroxilos se modifican dentro de estos sitios. Para zeolitas preparadas por intercambio iónico, las condiciones de activación tienen una significativa influencia en la naturaleza de las especies resultantes, mientras que para las zeolitas obtenidas hidrotérmicamente el efecto es sobre la estructura [158-160].

En general, las condiciones moderadas previenen la formación de aglomerados. Cuando la concentración de oxígeno, la rapidez de calentamiento, la temperatura y el tiempo se incrementan, se favorece la formación de fases estables de óxido de hierro.

Tratamiento con vapor. Para muestras con alto contenido de Fe, el bloqueo de los poros es un factor limitante para la difusión y esto puede ser minimizado por el tratamiento con vapor [161]. La activación con vapor es particularmente eficiente, ya que se obtiene la misma cantidad de sitios α que con activación térmica pero a menores temperaturas [57]. Este tratamiento consiste en pasar una corriente de gas inerte conteniendo vapor de agua a altas temperaturas. La temperatura de activación usualmente está entre 500 y 600 °C, y las presiones parciales de agua en el rango de 200 a 500 mbar. La duración del tratamiento va de 3 a 5 h. En general, la severidad de este tratamiento se incrementa a altas temperaturas, altas concentraciones de agua, con presencia de oxígeno en la corriente y una velocidad baja de flujo [162]. La composición del catalizador, la naturaleza y el número de especies de Fe son tremendamente afectados por las condiciones del tratamiento (presión parcial del vapor, temperatura y tiempo). La activación es un proceso difícil de controlar y se pueden obtener grandes cantidades de aglomerados de Fe. Esta activación se prefiere para activar zeolitas FeZSM-5 sustituidas isomórficamente. Aunque las zeolitas con altas relaciones Si/Al exhiben alta estabilidad al tratamiento hidrotérmico [163]. Para zeolitas preparadas por post-síntesis la activación con vapor puede ser benéfica [164,165]. Al parecer, el vapor acelera la hidrólisis de los enlaces Si-O-Fe permitiendo la migración de los átomos de Fe desde los retículos cristalinos dentro de los espacios de los microporos, facilitando así la formación de los sitios α [57,166-168]. El tratamiento con vapor también disminuye los grupos ácidos hidroxilos (Si-OH-Al), es decir, sitios ácidos de Brønsted [47]. La incorporación de elementos con radio atómico o carga irregulares provoca estrés local sobre la estructura de la zeolita, lo que genera enlaces débiles propensos a ataques que se rompen fácilmente durante la activación, haciendo que el heteroátomo migre a posiciones extra-estructurales. En el caso de zeolitas en su forma H el agua puede promover la formación de especies extra-estructurales a partir de átomos estructurales de Fe y Al [162].

Las especies de Fe extra-estructurales son más accesibles, tienen alta flexibilidad en la coordinación y por lo tanto se espera que sean más activas en reacciones de transferencia de oxígeno. El anclaje producido por las especies extraídas y la generación de sitios de Al pueden también jugar un papel catalítico importante [169-171]. Las trazas aisladas de especies de Fe mononuclear que se generan por el vapor son extremadamente activas en la formación de olefinas, mientras los grandes conglomerados de Fe favorecen la reacción hacia CO_x [172].

El tratamiento hidrotérmico también ocasiona disminución del área superficial bajo condiciones severas, lo cual modifica las propiedades fisicoquímicas de la zeolita debido al efecto de desaluminización. El volumen y tamaño de poro alcanzan un valor máximo bajo condiciones moderadas, al igual que el área superficial, pero disminuyen a condiciones drásticas [173]. Bajo condiciones moderadas, las especies de Al no estructurales localizadas en los canales son removidas y a eso posiblemente se debe el aumento de su concentración, pero cuando se incrementan temperatura y tiempo, son los átomos de Al de las posiciones estructurales los que se remueven, siendo reemplazados por los átomos de Si, así la disminución del volumen y tamaño del poro es inevitable debido a que el Al no estructural ocupa los canales de la zeolita. Además se debe considerar que la longitud de enlace Si-O (0.165 nm) es más corta que la de Al-O (0.175 nm), lo cual hace que la estructura de la zeolita se encoja, disminuyendo el tamaño y volumen promedio de los poros [173]. La temperatura óptima para la activación con vapor es aquella a la cual la extracción del Fe estructural es completa y sin incremento en la aglomeración. Las especies de Fe intra-zeolíticas en posiciones extra-estructurales pueden ser importantes para algunas reacciones químicas, sin embargo, lograr que el 100 % del Fe esté en estas posiciones es difícil debido a la presencia de especies heterogéneas después de la activación [168].

Modificación de la zeolita. Las zeolitas se pueden modificar para mejorar su desempeño catalítico y estabilidad. Por ejemplo, la sustitución de Si por B da como resultado un mayor rendimiento a propileno, si se compara con una zeolita sustituida con Al [174]. Al parecer la acidez que genera el B es una acidez débil [175,176], y por eso la capacidad de adsorción de estas zeolitas disminuye a medida que aumenta la cantidad de B.

Actualmente existe un creciente interés en la zeolita HZSM-5 impregnada con Pt, Sn y Na para la deshidrogenación catalítica de propano [177-180]. La presencia de Sn puede facilitar el transporte de los depósitos de coque de los sitios activos a otros puntos del soporte y también puede mejorar la selectividad a olefinas ya que inhibe reacciones de hidrogenólisis, isomerización y de formación de coque. El K tiene varios efectos: neutraliza convenientemente los sitios ácidos de la zeolita para reducir el craqueo y la formación de coque, y cataliza la gasificación de los depósitos de carbón adsorbidos, lo que representa una ruta *in situ* para la regeneración del catalizador [182-192]. El Na⁺ y el Sn⁺⁴ entran en los canales principales de la ZSM-5 debido a que sus diámetros promedio son menores que el tamaño de los poros de la zeolita, mientras que las partículas de Pt se localizan principalmente sobre la superficie externa debido a su tamaño [193-194]. El posicionamiento específico de estos metales le da características catalíticas especiales a la zeolita.

2.4. ASPECTOS RELEVANTES RELACIONADOS CON LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA FeZSM-5 EN PRESENCIA DE N₂O

En las reacciones con hidrocarburos, la acidez de la zeolita es importante ya que, por ejemplo, en el caso de parafinas implica que ésta pueda donar el protón al ion hidruro generado durante la ruptura del enlace secundario. Existen estudios que consideran el efecto electrostático de la estructura cristalina de la zeolita sobre los estados de transición [195,196]. Boronat y colaboradores [197] encontraron que el efecto sobre especies protonadas está limitado a la naturaleza de los átomos localizados alrededor de las especies cargadas, y que la interacción entre estas especies y los átomos de la estructura es comparable al enlace de hidrógeno. El efecto de los átomos de la estructura es más importante a medida que el tamaño de los estados de transición se incrementa; los dipolos inducidos generados sobre los átomos de oxígeno de la zeolita son producidos por estados de transición carbocatiónicos [198]. Mientras más grandes sean estos estados de transición más oxígenos zeolíticos se verán afectados. Cuando los reactantes y los estados de transición se acomodan sin problema en microporos relativamente grandes no se esperan restricciones sobre la reactividad.

Zhang [179] explica como el tamaño de partícula también puede afectar la selectividad a estados de transición determinados. Por ejemplo, las zeolitas con tamaños de partícula superiores a 1 μm favorecen la ciclación y oligomerización de las olefinas para dar aromáticos y otros hidrocarburos de mayor peso molecular. Zhang y colaboradores [180] encontraron que las zeolitas tratadas hidrotérmicamente y con una relación Si/Al alta tienen baja actividad en el craqueo ya que el tamaño del cristal producido, inferior a 1 μm , favorece la selectividad a olefinas [179,180].

El intercambio de los contracciones sódicas de la zeolita por otros cationes como Cs^+ o Ba^{2+} , mucho más voluminosos pero con la misma carga que el catión Na^+ o el protón, aumentan las restricciones estéricas permitiendo mejorar la selectividad a olefinas ligeras aún con altas conversiones. Sin embargo, Dehertog y Froment [200] no observaron este comportamiento trabajando diferentes grados de sustitución de Cs^+ . La inclusión de Mg en la estructura produce decrecimiento de la relación Si/Al, reducción drástica de sitios ácidos fuertes de Brønsted e incremento de sitios ácidos de Lewis, resultando finalmente en una disminución significativa de la actividad del catalizador pero con una selectividad más alta a olefinas. La presencia de P en la estructura produce una mayor disminución de sitios ácidos que con Mg [180]. Kaeding y Butter [201] encontraron que modificando la zeolita ZSM-5 con P se incrementa la selectividad a olefinas, bajando la de parafinas ligeras y aromáticos. La introducción de Mo por impregnación da como resultado una menor acidez que la de la zeolita protonada, y una selectividad a olefinas que aumenta a medida que se incrementa la carga de Mo [202]. La adsorción de compuestos que contienen Si tales como siliconas o silanos permite, por saturación de poros, una mayor selectividad a olefinas ligeras impidiendo la formación de hidrocarburos de más de cinco carbonos [72].

Por otra parte, los sitios ácidos de Brønsted no parecen ser cruciales en la activación de N_2O . Según algunas investigaciones, mientras el tratamiento con vapor disminuye apreciablemente la concentración de los sitios ácidos fuertes, la actividad se incrementa [62]. Por ejemplo, la deshidrogenación oxidativa de propano usando N_2O como agente oxidante sobre HZSM-5 calcinada con impurezas de Fe ($\text{Fe}/\text{Al} = 0.007$) [203] alcanzó un rendimiento de propeno del 8 %, el cual se incrementó a 16 %

(selectividad a propeno, 90 %) cuando el catalizador se sometió a tratamiento con vapor. Los sitios ácidos de Lewis tampoco son relevantes para la descomposición de N_2O . Los estudios realizados sobre muestras de MFI libres de Fe muestran una notable mejoría en la conversión de N_2O después del tratamiento con vapor, siempre y cuando se formen cantidades importantes de Al extra-estructural [204]. El Al extra-estructural cataliza la descomposición de N_2O únicamente por encima de 850 K, temperatura mucho más alta de la requerida por la zeolita con Fe. En conclusión, en la descomposición de N_2O el Fe extra-estructural es esencial para la actividad, mientras que los ácidos de Lewis y Brønsted juegan un papel menor [204].

2.5. DESACTIVACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5

La estabilidad y la vida útil de un catalizador son aspectos cruciales para determinar la factibilidad técnica y económica de un proceso industrial. Un catalizador estable es aquel que durante un determinado tiempo de operación conserva sus centros activos sin que los productos de reacción ni las condiciones de operación modifiquen sus características. La vida útil de un catalizador es el tiempo durante el cual éste continúa siendo activo y selectivo, aún después de los procesos de regeneración.

La desactivación se puede definir como el fenómeno en el cual la estructura y el estado del catalizador se alteran, perdiéndose los sitios activos sobre la superficie del catalizador y por ende causando una disminución en el desempeño catalítico. Las causas de la desactivación se clasifican en tres categorías: químicas, térmicas y mecánicas. La desactivación química se debe a la alteración de las propiedades químicas del catalizador por efecto de los productos de reacción. El término envejecimiento es comúnmente usado para describir la desactivación inducida por altas temperaturas, que puede producir cambios químicos, de fase o pérdida de área superficial por sinterización. La desactivación mecánica es el resultado de una ruptura física (atracción) que causa disminución de tamaño de partícula [205,206]. A pesar de su naturaleza inevitable, algunas consecuencias inmediatas de la desactivación pueden, al menos, ser parcialmente evitadas o aún revertidas [206-208]. La desactivación puede ocurrir por envenenamiento, ensuciamiento o formación de coque y, sinterización o transformación de fases [207].

El bloqueo de poros y la volatilización de componentes activos también causan disminución en el desempeño catalítico [205,206]. Estos fenómenos pueden ocurrir separadamente o en combinación, pero el efecto neto es siempre el deterioro de los sitios activos debido a:

1. disminución en el número de sitios activos
2. disminución en la calidad de los sitios activos
3. disminución en la accesibilidad al sitio activo

Los principales fenómenos causantes de la desactivación se describen a continuación:

Envenenamiento: Es la pérdida de actividad catalítica debido a la quimisorción de impurezas sobre los sitios activos. La acumulación de veneno en los sitios activos puede llegar a bloquear el acceso de los reactantes [205]. Usualmente, se hace una distinción entre venenos e inhibidores. Los venenos son sustancias que interactúan fuerte e irreversiblemente con los sitios activos, mientras que la adsorción de los inhibidores sobre la superficie del catalizador es débil y reversible. En el último caso, la actividad catalítica puede ser, o al menos parcialmente, restaurada mediante regeneración [205,207]. Sin embargo, la distinción entre envenenamiento permanente y temporal no es siempre claro, ya que los venenos fuertes a bajas temperaturas pueden ser menos peligrosos a altas temperaturas [209]. Los venenos de los catalizadores pueden también ser clasificados como selectivos y no selectivos, lo cual está relacionado con la naturaleza de la superficie y el grado de interacción del veneno con esta superficie. Un veneno puede ser dañino en una reacción pero no en otra [205]. Como resultado del envenenamiento, la actividad catalítica puede ser disminuida sin afectar la selectividad, pero a menudo la selectividad también cambia, ya que algunos de los sitios activos son desactivados mientras que otros son prácticamente inalterados [207-211]. Un veneno puede simplemente bloquear un sitio activo (efecto geométrico) o puede alterar la adsorptividad de otras especies debido a un efecto electrónico. Los venenos también pueden modificar la naturaleza química de los sitios activos o formar un nuevo compuesto con éste de tal forma que se afecta su desempeño catalítico [207].

Los catalizadores basados en óxidos metálicos son más resistentes a la desactivación por envenenamiento que los catalizadores metálicos. Los catalizadores ácidos son envenenados por materiales básicos (metales alcalinos y compuestos básicos de nitrógeno) [212]. Los catalizadores ácidos o básicos pueden ser envenenados por Pb, Hg, Cd y As, los cuales interactúan con los sitios activos y dejan normalmente transformaciones permanentes que inactivan los sitios [207]. El mejor método para reducir el envenenamiento es disminuir, a niveles aceptables, el contenido del veneno en el alimento. Esto generalmente se hace mediante tratamientos apropiados del alimento, por ejemplo, hidrodesulfurización seguida por adsorción o absorción de H₂S para remover los compuestos de azufre, metanación para la eliminación de CO_x en la síntesis de amoníaco, adsorción sobre lechos apropiados para remover trazas de venenos, por ejemplo, ZnO para H₂S, carbón activado sulfurado para Hg, alúmina alcalinizada para HCl [213]. El diseño del catalizador (área superficial, distribución del tamaño de poro y de partícula) puede también aumentar la resistencia al envenenamiento [207], al igual que el uso de inhibidores, por ejemplo, los catalizadores de Cu, para la síntesis a bajas temperaturas de metanol, son envenenados por compuestos de azufre, por lo tanto, es recomendable que tengan cantidades significativas de ZnO para que éste actúe como una trampa y forme ZnS.

Formación de coque. Las reacciones catalíticas que involucran hidrocarburos o CO_x están acompañadas de reacciones paralelas que ocurren sobre la superficie del catalizador y generan residuos carbonáceos, los cuales tienden a cubrir la superficie activa. Los depósitos de coque pueden llegar al 15 o 20 % del peso del catalizador, y lo desactivan por cubrimiento de los sitios activos o por bloqueo de los poros. La diferencia entre coque y carbón es arbitraria: usualmente el carbón es considerado como producto de la reacción $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, mientras que el coque es el material generado por descomposición (cracking) o condensación de hidrocarburos [207]. El paso determinante es posiblemente la disociación del CO que podría generar varias formas de carbón, incluyendo carbón atómico adsorbido (C_α), carbón amorfo (C_β), carbón vermicular (C_ν), carburo de Ni (C_γ), y carbón cristalino y grafitico (C_c) [214]. La formación de tales especies depende principalmente de las condiciones de operación y de la formulación del catalizador.

Los diferentes mecanismos proceden vía iones carbaniones, los cuales son catalizados por sitios ácidos Brønsted. Algunos estudios reportan que la formación de coque ocurre más rápidamente cuando está presente un aceptor de hidrógeno, como por ejemplo, una olefina [215,216]. Aunque la composición del catalizador no afecta significativamente la deposición de coque, sus promotores (iones de metales alcalinos, como K) pueden aumentar la velocidad de gasificación del carbón adsorbido o de los precursores de coque. Algunos de los catalizadores comerciales que tienen incorporado K son los catalizadores de Ni, los cuales son usados en el reformado con vapor, y los catalizadores de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ empleados en deshidrogenación. El K también sirve para neutralizar los sitios ácidos, lo cual ayuda a controlar el craqueo. La adición de Sn y K a catalizadores que contienen Pt disminuye la deposición de carbón porque se reduce el tamaño de las especies superficiales de Pt, y por lo tanto se inhibe la formación de compuestos altamente deshidrogenados sobre la superficie que producen coque y otros productos no deseables. Los resultados combinados de microcalorimetría de adsorción, mediciones de la cinética de reacción y espectroscopía Mössbauer han mostrado que el Sn interactúa con el Pt para formar partículas de aleación Pt/Sn, las cuales inhiben la formación de especies superficiales implicadas en la isomerización, hidrogenólisis y reacciones de coquización [217]. Lieske y colaboradores [218] propusieron un mecanismo de drenaje para explicar el efecto estabilizante del Sn para el caso del catalizador Pt/ Al_2O_3 . El Sn disminuye el tamaño de las especies superficiales de Pt de modo que el hidrocarburo difícilmente forma enlaces múltiples carbón-metal, entonces debido a que las especies adsorbidas están unidas con menor fortaleza a la superficie metálica, tienen más movilidad y pueden más fácilmente migrar al soporte [218-220]. Los resultados de TPO [221] mostraron que la adición de Sn a Pt/K-zeolita L mejora la resistencia del catalizador a la formación de coque pero facilita la sinterización. La espectroscopía Mössbauer mostró que aunque el Sn forma una aleación con el Pt, la mayor parte del Sn está presente como Sn^{2+} [222]. Merlen y colaboradores [223] sugieren que el Sn metálico no puede ser estabilizado en partículas pequeñas, por lo tanto el Sn^{2+} en Pt/Sn/K-zeolita L se reduce lentamente en presencia de H_2 durante la deshidrogenación y migra a las partículas aleadas Pt/Sn resultando en el enriquecimiento superficial del Sn metálico y la pérdida de accesibilidad a los sitios activos de Pt.

Los catalizadores Pt/Sn/K-zeolita L tienen un alto potencial industrial para obtener isobuteno en la deshidrogenación de isobutano (selectividad a isobuteno del 92 % y conversión del 61 %). Aunque 126 h más tarde la actividad baja al 46 %, sin embargo, la selectividad sube al 99.8 % [224]. En ausencia de H₂, Pt/K-zeolita L se desactiva totalmente en tan sólo minutos de reacción [225-228]. Los catalizadores bimetálicos presentan alta resistencia a la desactivación por coque, por ejemplo Pt-Re/Al₂O₃, usado para el reformado catalítico a presiones de H₂ relativamente bajas, exhibe mayor estabilidad (superior a un año) comparado con Pt/Al₂O₃ [207].

La acidez de Brønsted, la cual promueve la formación de coque, está relacionada con la presencia de Al estructural por lo que es de interés aumentar la relación Si/Al. El Al tetraedralmente coordinado está presente en materiales altamente dealuminados, aunque probablemente en una fase amorfa. Kollmer y colaboradores [228] probaron que los tratamientos con materiales que contienen F pueden llegar a ser eficientes para disminuir el Al estructural y crear mesoporosidad. Estos procedimientos seguidos de tratamiento térmico también son efectivos para eliminar la acidez de Brønsted. La dealuminización por tratamiento con F, especialmente (NH₄)₂SiF₆, es un método industrialmente empleado para incrementar la relación Si/Al [229,230].

Sinterización: La sinterización usualmente se refiere a la pérdida de superficie activa debido a la modificación estructural del catalizador. Generalmente es un proceso activado térmicamente y de naturaleza física más que química. Las energías de activación típicas para la sinterización pueden ser dos o aún tres veces más bajas que aquellas asociadas con los procesos químicos de formación de coque o envenenamiento [207]. Observaciones experimentales muestran que la sinterización depende fuertemente de la temperatura y levemente de la atmósfera. La rapidez de sinterización se incrementa exponencialmente con la temperatura, como en el caso de los metales preciosos cuando se sinterizan significativamente por encima de los 600 °C. El mecanismo de sinterización de pequeñas partículas metálicas más aceptado es la difusión superficial, pero a altas temperaturas el fenómeno es la movilidad de grandes conglomerados [206,208]. La temperatura a la cual la fase sólida se vuelve móvil depende de varios factores tales como: textura, tamaño y morfología.

Por ejemplo, la γ -alúmina que es altamente porosa es mucho más sensible a la sinterización que la α -alúmina que es no-porosa [209]. La presencia de aditivos específicos puede reducir la sinterización, por ejemplo, BaO, CeO₂, La₂O₃ y ZrO₂ mejoran la estabilidad de γ -Al₂O₃ en presencia de vapor de agua [231]. La sinterización generalmente también es acelerada por la presencia de vapor de agua [206,232].

La sinterización ocurre en catalizadores soportados y no soportados. En el primer caso la reducción de la superficie activa se debe a la aglomeración y coalescencia de pequeños cristallitos metálicos en cristales más grandes pero con bajas relaciones superficie/volumen. Dos diferentes modelos han sido propuestos para la sinterización de catalizadores metálicos soportados: migración atómica y migración de cristales. En la migración atómica los átomos metálicos escapan de un cristal, son transportados a través de la superficie del soporte (o en fase gaseosa) y finalmente colisionan con otros cristales metálicos pequeños y son capturados. Especies tales como C, O₂, Ca, Ba, Ce o Ge pueden disminuir la movilidad de los átomos metálicos, mientras otros tales como Pb, Bi, Cl₂, F o S pueden incrementarla [233]. El efecto del Cl₂ sobre la sinterización de catalizadores de metales nobles soportados ha sido ampliamente investigado, ya que en varios casos los catalizadores son preparados a partir de precursores que contienen Cl₂ como H₂PtCl₆ o son tratados con compuestos que contienen Cl₂ para mantener o aumentar sus propiedades ácidas. Aunque tradicionalmente se ha considerado que la presencia de Cl₂, ya sea en fase gaseosa o en los soportes, promueve la sinterización del Pt [233], se tienen evidencias experimentales de que el Cl₂ favorece el proceso opuesto a la sinterización, la redispersión [234]. Este último fenómeno ocurre por la partición física de las partículas metálicas y por la extensión de las monocapas sobre la superficie. Durante la redispersión, muchos fenómenos complejos ocurren, los tamaños de partícula disminuyen y el área superficial aumenta. Por ejemplo, los tratamientos con Cl₂ en presencia de O₂ durante la regeneración de Pt/Al₂O₃ parecen ser útiles para la redispersión del Pt [207]. Sin embargo, también se sabe que el Cl₂ causa severa sinterización de Cu en catalizadores empleados en la síntesis de metanol a bajas temperaturas.

Por otra parte, la interacción entre O_2 y metales preciosos puede llevar a la formación de especies que se movilizan sobre la superficie y de esta manera revertir el proceso de aglomeración [205,235]. La migración de cristales explica la sinterización por migración de cristalitos a lo largo de la superficie del soporte, seguida por la colisión y coalescencia de los cristalitos [206,207]. Como los cristales más grandes son más estables (energías de enlace metal-metal son mayores que las de metal-soporte), los cristales pequeños disminuyen en tamaño mientras que los grandes crecen.

Por otra parte, para catalizadores de Pt soportado, varios autores reportan la influencia a altas temperaturas de la atmósfera. Los catalizadores metálicos soportados sinterizan rápidamente bajo atmósferas oxidantes, sin embargo, el proceso es más lento bajo atmósferas reductoras o inertes [235]. La alternación entre atmósfera oxidante y reductora puede acelerar también la desactivación [205,236]. La sinterización de los catalizadores metálicos no soportados involucra fenómenos físicoquímicos complejos que dificultan la comprensión de los aspectos mecanísticos.

Existen otras formas de desactivación, por ejemplo, bloqueo de poros, encapsulación de partículas del metal, volatilización de compuestos activos e interacciones metal-metal. De acuerdo a Graham y colaboradores [237], el envejecimiento por altas temperaturas puede resultar en una fuerte encapsulación de partículas metálicas sinterizadas. Este es un tipo serio de desactivación debido a su naturaleza permanente. Las partículas metálicas encapsuladas no pueden participar en la catálisis ya que ellas son inaccesibles a las moléculas en fase gaseosa. Los soportes pueden interactuar con el catalizador metálico induciendo cambios en la morfología o carga de las partículas metálicas o, inclusive en la formación de sitios activos específicos sobre la interface metal-soporte [238]. La pérdida de metales por volatilización directa es generalmente insignificante. Por el contrario, la pérdida de metales por la formación de compuestos volátiles es importante en un amplio rango de condiciones [206]. Grandes cantidades de materiales catalíticos pueden ser transportadas sobre la superficie del soporte o arrastradas por la corriente de salida. Los óxidos de Pt, Pd y Rh formados durante los ciclos de reacción no son tan volátiles como los óxidos de otros metales nobles tales como: RuO_2 , OsO_4 y Ir_2O_3 [37].

Desactivación de la zeolita ZSM-5. En el caso de las zeolitas, la formación de coque depende fuertemente de la estructura de la zeolita [239,240], de las condiciones de reacción [249,250], y de la naturaleza de los reactantes [239,246]. La rápida desactivación de las zeolitas debido a la formación de coque, es un serio obstáculo para su comercialización. Los sitios Brønsted son un factor clave en la formación de coque ya que catalizan las reacciones consecutivas que descomponen los productos de la deshidrogenación [247-249]. Ivanov y colaboradores [250], sin embargo, sugieren que la formación de coque, cuando se usa N_2O como oxidante, ocurre exclusivamente sobre los sitios α , y que los obstáculos en la difusión, debido al taponamiento de los poros, no es un factor decisivo. La regeneración de la zeolita por tratamiento oxidativo a altas temperaturas puede ocasionar indeseables efectos laterales, tales como, dealuminización, destrucción de la estructura, aglomeración de los metales soportados, entre otros [251], todo lo cual disminuye el tiempo de vida del catalizador, y por lo tanto, aumenta el costo de producción industrial. El N_2O ha mostrado tener mayor actividad en la oxidación del coque depositado sobre catalizadores zeolíticos que el O_2 [251]. Teniendo en cuenta que los sitios α están localizados en los microporos de la zeolita [252,253] se puede esperar que la desactivación se deba al coque que se deposita en los microporos, entonces la regeneración del catalizador se daría con la restauración del volumen de estos poros. Este efecto es más pronunciado cuando se regenera con N_2O . Algunos autores han demostrado que la regeneración de la zeolita ZSM-5 con N_2O permite una completa restauración de la actividad catalítica removiendo únicamente del 30 al 35 % de coque, mientras que con O_2 se debe remover entre el 60 y 65 % [251].

Cinética de la desactivación. Para la mayoría de las reacciones no es posible la medición directa de la concentración de los sitios activos. Sin embargo, por ejemplo, para el caso de la zeolita ZSM-5 la relación entre la actividad catalítica y la concentración de los sitios α puede ser descrita por la siguiente ecuación lineal [251]:

$$Pr = Pr_{\alpha} \cdot C_{\alpha} \quad (2.15)$$

donde Pr es la productividad global del catalizador, Pr_α la productividad de un sitio α y C_α la concentración de sitios α . Pr_α puede ser un valor constante bajo determinadas condiciones de reacción.

El hecho de que la actividad de un sitio α permanezca constante mientras la actividad global del catalizador disminuye indica que la desactivación es causada por envenenamiento de los sitios activos localizados en los microporos. Es posible relacionar la concentración de los sitios α con el volumen ocupado de coque dentro del microporo usando la ecuación 2.16:

$$C_\alpha = K_\alpha \cdot (1 - V_\mu/V_\mu^0) \quad (2.16)$$

donde V_μ es el volumen ocupado por el coque en el microporo, V_μ^0 es el volumen del microporo del catalizador fresco, y K_α es una constante de proporcionalidad.

2.6. MECANISMOS DE REACCIÓN PARA LA DHOX DE PARAFINAS

La cinética de la deshidrogenación de parafinas se basa en el mecanismo (redox) de Mars y van Krevelen (Figura 2.4) [258], el cual considera dos etapas: en la primera el óxido del catalizador se reduce y en la segunda éste se regenera por oxidación.

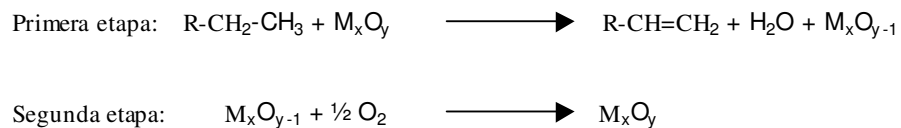


Figura 2.3. Esquema del mecanismo de Mars y van Krevelen

Existen diferentes modelos que se pueden emplear para expresar las velocidades de deshidrogenación: las expresiones del tipo $r_A = kC_A^n$, las cuales en principio son puramente empíricas y válidas únicamente bajo las condiciones experimentales en que se obtuvieron las constantes [259]. Una mejor alternativa es el Modelo Cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson [260,261], el cual permite mayor libertad de extrapolación. Este modelo considera una secuencia de pasos elementales (modelo microcinético) que constituyen el proceso global catalítico. Para la estimación de los parámetros cinéticos se pueden emplear técnicas de regresión no lineal [262] usando estrategias de optimización como la de Levenberg-Marquardt [263,264].

En este trabajo se plantea inicialmente el mecanismo de reacción de la Figura 2.5, considerando que el catalizador que se va a sintetizar y a evaluar es bifuncional, es decir, que tiene dos sitios que activan la reacción de deshidrogenación y la reacción de descomposición del N_2O .

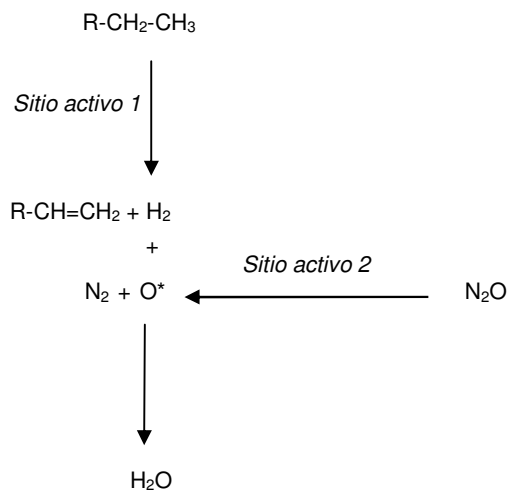


Figura 2.4. Mecanismo de reacción sobre un catalizador bifuncional

REFERENCIAS

- [1] GROEN J. Mesoporous Zeolites Obtained by Desilication. Tesis Doctoral. Delft, Holanda. Delft University of Technology, 2007.
- [2] Handbook of Zeolite Science and Technology. Nueva York: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [3] DYER, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. Nueva York: Wiley, 1988.
- [4] FROMENT, G.F., DEHERTOG, W.J.H., MARCHI, A.J. Catalysis. 9 (1992); p.1.
- [5] HAAG, W. Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994); p.1375.
- [6] FORRESTER, A., WONG, S., HOWER, R. J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1986); p.1611.
- [7] CSICSERY, S.M. Pure Appl. Chem.. 58 (1986); p.841.
- [8] DEROUANE, E.G., DEIJJAIFVE, P., GABELICA, Z., VÉDRINE, J.C. Faraday Discussions. Chem. Soc. 82 (1981); p.331.
- [9] HAAG, W.O., LAGO, R.M., WEIZ, P.B. Faraday General Discussion. 72 (1981); p.317.
- [10] DEROUANE, E.G., GABELICA, Z. J. Catal. 65 (1980); p.486.
- [11] KISSIN, Y. J. Catal. 163 (1996); p.50.
- [12] NERBESHUBER, T.F., BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J.A. J. Catal. 172 (1997); p.127.
- [13] MIILAS, I., NASCIMENTO, M.A.C. Chem. Phys. Lett. 373 (2003); p.379.
- [14] SELLI, E., ISEMI, A., FORNI, L. Phys. Chem. Chem. Phys. 2 (2000); p.3301.
- [15] PÉREZ-RAMÍREZ J., KAPTEIJN, F., MUL, G., MOULIJN, J.A. Chem. Comm. (2001); p.693.
- [16] JIA, J.F., PILLAI, K.S., SACHTLER, W.M.H. J. Catal. 221 (2004); p.119.
- [17] ARGAUER, R.J., LANDOLT, G.R., US Patent 3702886 (1972).
- [18] BARRER, R.M. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Londres: Academic Press, 1982. p.133.
- [19] SZOSTAK, R. Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification. Nueva York: Van Nostrand Reinhold, 1989. p.51.
- [20] Di RENZO, F. Catal Today. 41 (1998); p.37.
- [21] LASSINANTTI, M., HEDLUND, J., STERTE, J. Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000); p.25.
- [22] NIKOLAKIS, V., KOKKOLI, E., TIRRELL, M., TSAPATIS, M., VLACHOS, D.G. Chem. Mater. 12 (2000), p.845.
- [23] WIERSEMA, G.S., THOMPSON, R.W. J. Mater. Chem. 6 (1996); p.1693.
- [24] IWASAKI, A., HIRATA, M., KUDO, I., SANO, T. Zeolites. 16 (1996); p.35.
- [25] SUZUKI, K., AOYAGI, Y., KATADA, N., CHOI, M., RYOO, R., NIWA, M. Cat. Today. 132 (2008): p.38.
- [26] JUAN, L. Zeolites. B. Drzaj, S. Hocevar and S. Pejovnik (Eds.). Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985. p.6112.
- [27] COLOMBIA. MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución No.180687 DE 2003, Junio 17. Santafé de Bogotá: Ministerio de Minas y Energía, 2003.
- [28] FALABELLA, E., CORREA, R.J. Principios de la catálisis por zeolitas. ESCUELA DE VERANO – SECAT, 2001. p.102-113.
- [29] LÓPEZ-AGUDO, A. Química e Industria. 2 (1976); p.153.
- [30] BARTHOMEUF, D. Catal. Rev. Sci. Eng. 38 (1996); p.521.
- [31] HATTORI, H. Chem. Rev. 95 (1995); p.537.
- [32] CORMA, A. Chem. Rev. 95 (1995); p.559.
- [33] HONG, Y., GRUVER, V., FRIPIAT, J. J. Catal. 161 (1996); p.766.
- [34] CAEIRO, G., CARVALHO, R.H., WANG, X., LEMOS, M.A.N.D.A., LEMOS, F., GUISET, M., RAMOA-RIBEIRO, F. J. Molec. Catal. A: Chemical. 255 (2006); p.131.
- [35] BOTTOMLY, F., LIN, I.J.B., MUKAIDA, M. J. Am. Chem. Soc. 102 (1982); p.5238.
- [36] BANKS, R.G.S., HENDERSON, R.J., PRATT, J.M. J. Chem. Soc. A. (1968); p.2886.
- [37] DUMA, V., HÖNICKE, D. J. Catal. 191 (2000); p. 93.
- [38] COTTON, F.A., WILKINSON, G. Advanced inorganic chemistry. Nueva York: Wiley-Interscience, 1988. p.880.
- [39] PANOV, G.I. CATTECH, 4 (2000); p.18.
- [40] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KONDRATENKO, E. V. Chem. Commun. (2003); p.2152.
- [41] MIZUNO, N., KIYOTO, I., NOZAKI, Ch., MISONO, M. J. Catal. 181 (1999); p.171.

- [42] MENAGE, S., ZANG, Y., HENDRICH, M.P., QUE, L. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992); p.7786.
- [43] PANOV, G.I., URIARTE, A.K., RODKIN, M.A., SOBOLEV, V.I. Catal. Today. 41 (1998); p.365.
- [44] KNOPS-GERRITS, P.P., Van BAVEL, A.M., LIANGOUCHE, G., JACOBS, P.A. Catalytic activation and functionalization of light alkanes. Dordrecht/Norwell, M.A.: E.G. Derouane, et al, Eds., 1998. p.215.
- [45] LAZAR, K., LEJEUNE, G., AHEDI, R.K., SHEVADE, S.S., KOTASTHANE, A.N. J. Phys. Chem. B. 102 (1998); p.4865.
- [46] CHEN, H.Y., SACHTLER, W.M.H. Catal. Today. 42 (1998); p.73.
- [47] FU, C.M., KORCHAK, V.N., HALL, W.K. J. Catal. 68 (1981); p.166.
- [48] LEGLISE, J., PETUNCHI, J.O., HALL, W.K. J. Catal. 86 (1984); p.392.
- [49] PÉREZ-RAMÍREZ, J., SANTOSH, M., BRICKNER, A. J. Catal. 223 (2004); p.13.
- [50] SMITH, J. M., Van NESS H. C. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 4^a Ed. McGraw-Hill (1990).
- [51] BATIOU, C., HODNETT, B. K. Appl. Catal. A: General. 137, p.179-191 (1996)
- [52] BLASCO, T., LÓPEZ NIETO, J.M. Appl. Catal. A: General. 157, p.117-142 (1997)
- [53] BETTAHAR, M.M., CONSTENTIN, G., SAVARY, L., LAVALLEY, J.C. Appl. Catal. A: General. 145, p.1-48
- [54] GUÉRET, C., DAROUX, M., BILLAUD, F. Chem. Eng. Sci. 52, 5, p.815-827 (1997).
- [55] RHODKIN, M.A., SOBOLEV, V.I., DUBKOV, K.A., WATKINS, N.H., PANOV, G.I. Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000); p.881.
- [56] KUNG, M.C., KUNG, H.H. J. Catal. 134 (1992); p.668.
- [57] DUBKOV, K.A., OVANESYAN, N.S., SHTEINMAN, A.A., STAROKON, E.V., PANOV, G.I. J. Catal. 207(2002); p.341.
- [58] PIRUTKO, L.V., CHERNYAVSKY, V.S., URIARTE, A.K., PANOV, G.I. Appl. Catal. A. 227 (2002); p.143.
- [59] MARTURANO, P., DROZDOVA, L., KOGELBAUER, A., PRINS, R. J.Catal. 192 (2000); p.236.
- [60] RODKIN, M.A., SOBOLEV, V.I., DUBKOV, K.A., WATKINS, N.H., PANOV, G.I. Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000); p.875.
- [61] PANOV, G.I. Catech. 4 (2000); p.18.
- [62] STAROKON, E. V., DUBKOV, K.A., PIRUTKO, L.V., PANOV, G.I. Top. Catal. 23 (2003); p.137.
- [63] PANOV, G.I., KHARITONOV, A.S., SOBOLEV, V.I. Appl. Catal. A. 98, p.1 (1993).
- [64] PANOV, G.I., URIARTE, A.K., RODKIN, M.A., SOBOLEV, V.I. Catal. Today. 41, p.365 (1998).
- [65] MALYKHIN, S.E., ZIBERBERG, I.L., ZHIDOMINOV, G.M. Chem. Phys. Lett. 414 (2005); p.434.
- [66] MUL, G., PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. Catal. Lett. 7 (2001); p.77.
- [67] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, J., MUL, G., MOULIJN, J. A. J. Catal. 208 (2002); p.211.
- [68] NOBUKAWA, T., TANAKA, S., ITO, S., TOMISHIGE, K., KAMEOKA, S., KUNIMORI, K. Catal. Lett. 83 (2002); p.5.
- [69] van den BRINK, R. W., BOONNEVELD, S., PELS, J. R., BAKKER, D.F., VERHAAK, M.J.F. M. Appl. Catal. B. 32 (2001); p.73.
- [70] DELAHAY, G., MAUVEZIN, M., GUZMÁN-VARGAS, A. B. Coq. Catal. Commun. 3 (2002); p.285.
- [71] KAPTEIJN, F., MUL, G., MARBAN, G., RODRÍGUEZ-MIRASOL, J., MOULIJN, J. A. Stud. Surf. Sci. Catal. 101 (1996); p.641.
- [72] KAPTEIJN, F., RODRÍGUEZ-MIRASOL, J., MOULIJN J.A. Appl. Catal. B. 9 (1996); p.25.
- [73] WANG, S., MURATA, K., HAYAKAWA, T., HAMAKAWA S., SUZUKI, K. Chem. Lett. p.569 (1999).
- [74] SHVETS, V. A., KAZANSKI, V.B. J. Catal. 25 (1972); p.123.
- [75] MEAGHER, A., NAIR, V., SZOSTAK, R. Zeolites. 8 (1998); p.3.
- [76] GARTEN, R.L., DELGASS, W.N., BOUDART, M. J. Catal. 19 (1970); p.90.
- [77] KURTS, D.M. J. Chem. Rev. 90 (1990); p.585.
- [78] DEBRUNNER, P.G. Hyperfine Interact. 53 (1990); p.21.

- [79] GUTLICH, P., ENSLING, J. Inorganic electronic structure and spectroscopy. Nueva York: Wiley (E.I Solomon y A.B.P. Lever, Eds.), 1999. p.161.
- [80] LAZAR, K., BORBELY, G., BEYER, H. Zeolites. 11 (1991); p.214.
- [81] RETHWISCH, D.G., DUMESIC, J.A. J. Phys. Chem. 90 (1986); p.1863.
- [82] KUBÁNEK, P., WICHTERLOVÁ, B., SOBALIK, Z. J. Catal. 211 (2002); p.109.
- [83] MELONI, D., MONACI, R., SOLINAS, V., BERLIER, G., BORDIGA, S., ROSSETTI, I., OLIVA, C., FORNI, L. J. Catal. 214 (2003); p.169.
- [84] JIA, J., PILLAI, K. S., SACHTLER, W.M.H. J. Catal. 221 (2004); p.119.
- [85] KUSTOV, L.M., TARASOV, A.L., BODGAN, V.I., TYROLOV, A.A., FULMER, J.W. Catal. Today. 61 (2000); p.123.
- [86] MOTZ, J.L., HEINNICHEN, H., HÖLDERICH, W.F. Stud. Surf. Sci. Catal. 105 (1997); p.1053.
- [87] MOTZ, J.L., HEINICHEN, H., HÖLDERICH, W.F. J. Mol. Catal. A: Chem. 136 (1998); p.175.
- [88] HENSEN, E.J.M., ZHU, Q., van STANTEN, R.A. J. Catal. 220 (2003); p.260.
- [89] SOBOLEV, V.L., DUBKOV, K.A., PAUKSHTIS, E.A., PIRUTKO, L.V., RODKIN, M.A., KHARITONOV, A.S., PANOV, G.I. Appl. Catal. A. 141 (1996); p.185.
- [90] JOYNER, R., STOCKENHUBER, M. J. Phys. Chem. B. 103 (1999); p.5063.
- [91] LONG, R.Q., YANG, R.T. Catal. Lett. 74 (2001); p.201.
- [92] CAPEK, L., KREIBICH, V., DEDECEK, J., GRYGAR, T., WICHTERLOVA, B., SOBALIK, Z., MARTENS, J.A., BROSIUS, R., TOKAROVA, V. Microporous Mesoporous Mater. 80 (2005); p.279.
- [93] SANTOSH-KUMAR, M., SCHWIDDER M., GRUNERT, W., BNTRUP, U., BRUCKNER, A. J. Catal. 239 (2006); p.173.
- [94] CENTI, G., GENOVESE, C., GIORDANO, G., KATOVIC, A., PERATHONER, S. Catal. Today. 91-92 (2004); p.17.
- [95] PIRNGRUBER, G.D., ROY, P.K., PRINS, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 8 (2006); p.3939.
- [96] CHEN, H.Y., SACHTLER, W.M.H. Catal. Today. 42 (1998); p.73.
- [97] QI, G.S., YANG, R.T. Appl. Catal., B. 60 (2005); p.13.
- [98] BATTISTON, A.A., BITTER, J.H., de GROOT, F.M.F., OVERWEG, A.R., STEPHAN, O., van BOKHOVEN, J.A., KOOYMAN, P.J., van der SPEK, C., VANKO, G., KONINGSBERGER, D.C. J. Catal. 213 (2003); p.251.
- [99] YURANOV, I., BULUSHEV, D.A. RENKEN, A., KIWI-MINSKER, L. J. Catal. 227 (2004); p.138.
- [100] DELAHAY, G., VALADE, D., GUZMÁN-VARGAS, A., Coq B. Appl. Catal. B. 55 (2005); p.149.
- [101] FENG, X.B., HALL, W.K. J. Catal. 166 (1997); p.368.
- [102] ZECCHINA, A., RIVALLAN, M., BERLIER, G., LAMBERTI, C., RICCHIARDI, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007); p.3483.
- [103] MARTURANO, P., KOGELBAUER, A., PRINS, R. J. Catal. Lett. 52 (1998), p.13.
- [104] MARTURANO, P., KOGELBAUER, A., PRINS, R. J. Catal. 190 (2000), p.460.
- [105] NECHITA, M.T., BERLIER, G., RICCHIARDI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. Catal. Lett. 103 (2005), p.33.
- [106] SERP, P., KALCK, P., FEURER, R. Chem. Rev. 102 (2002), p.3085.
- [107] KRISHNA, K., SEIJGER, G.B., van den BLEEK, C.M., MAKKEE, M., MUL, G., CALLIS, H.P.A. Catal. Lett. 86 (2003), p.121.
- [108] MARTURANO, P., DROSDOVA, L., KOGELBAUER, A., PRINS, R. J. Catal. 192 (2000), p.236.
- [109] MARTURANO, P., DROZDOVA, L., PRINGUBER, G.D., KOGELBAUER, A., PRINS, R. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001), p.5585.
- [110] BATTISTON, A.A., BITTER, J.H., HEIJBOER, W.M., de GROOT, F.M.F., KONINGSBERGER, D.C. J. Catal. 215 (2003), p.279.
- [111] PIETERSE, J.A.Z., BOONEVELD, S., van den BRINK, R.W. Appl. Catal. B. 51 (2004), p. 215.
- [112] ROY, P.K., PIRNGRUBER, G.D. J. Catal. 227 (2004), p.164.
- [113] CENTI, G., VAZZANA, F. Catal. Today. 53 (1999), p.683.
- [114] SCHWIDDER, M., HEINRICH, F., KUMAR, M.S., BRUCKNER, A., GUNERT, W. Stud. Surf. Sci. Catal. 154 (2004), p.2484.

- [115] HENAO, J.D., WEN, B., SACHTLER, W.M.H. *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005), p.2055.
- [116] PIRNGRUBER, G.D., PIETERSE, J.A.Z. *J. Catal.* 237 (2006), p.237.
- [117] GUZMÁN-VARGAS, A., LIMA, E., DELAHAY, G., COQ, B., LARA, V. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), p.4163.
- [118] MUL, G., PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A. *Catal. Lett.* 80 (2002), p.129.
- [119] KIWI-MINSKER, L., BULUSHV, D.A., RENKER, A. *J. Catal.* 219 (2003), p.273.
- [120] BORDIGA, S., BUZZONI, R., GEOBALDO, F., LAMBERTI, C., GIAMELLO, E., ZECCHINA, A., LEOFANTI, G., PETRINI, G., TOZZOLA, G., VLAIC, G. *J. Catal.* 158 (1996), p.486.
- [121] BERLIER, G., SPOTO, G., FISICARO, P., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., GIAMELLO, E., LAMBERTI, C. *Microchem. J.* 71 (2002), p.101.
- [122] BERLIER, G., SPOTO, G., BORDIGA, S., RICCHIARDI, G., FISICARO, P., ZECCHINA, A., ROSSETTI, I., SELLI, E., FORNI, L., GIAMELLO, E., LAMBERTI, C. *J. Catal.* 208 (2002), p.64.
- [123] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., GROEN, J.C., DOMENECH, A., MUL, G., MOULIJN, J.A. *J. Catal.* 214 (2003), p.33.
- [124] FEJES, P., LAZAR, K., MARSI, I., ROCKENBAUER, A., KORECZ, L., NAGY, J.B., PERATHONER, S., CENTI, G. *Appl. Catal. A.* 252 (2003), p.75.
- [125] DUBKOV, K.A., OVANESYAN, N.S., SHTEINMAN, A.A., STAROKON, E.V., PANOVA, G.I. *J. Catal.* 207 (2002), p.341.
- [126] FAGGIAN, S., FISICARO, P., GIAMELLO, E., GOBETTO, R., VIALE, A., BERLIER, G., LAMBERTI, C., ROSSETTI, I. *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003), p.8922.
- [127] BERLIER, G., ZECCHINA, A., SPOTO, G., RICCHIARDI, G., BORDIGA, S., LAMBERTI, C. *J. Catal.* 215 (2003), p.264.
- [128] PALOMINO, G.T., FISICARO, P., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., GIAMELLO, E., LAMBERTI, C. *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000), p.4064.
- [129] PIRUTKO, L.V., CHERNUAVSKY, V.S., URIARTE, A.K., PANOVA, G.I. *Appl. Catal. A.* 227 (2002), p.143.
- [130] LEANZA, R., ROSSETTI, I., MAZZOLA, I., FORNI, L. *Appl. Catal. A.* 205 (2005), p.93.
- [131] YANG, G., ZHOU, D.H., LIU, X.C., HAN, X.W., BAO, X.H. *J. Mol. Struct.* 797 (2006), p.131.
- [132] MELONI, D., MONACI, R., SOLINAS, V., BERLIER, G., BORDIGA, S., ROSSETTI, I., OLIVA, C., FORNI, L. *J. Catal.* 214 (2003), p.169.
- [133] PANOVA, G.I., DUBKOV, K.A., STAROKON, E.V. *Catal. Today.* 117 (2006), p.148.
- [134] URIARTE, A.K., RODKIN, M.A., GROSS, M.J., KHARITONOV, A.S., PANOVA, G.I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997), p.857.
- [135] KONDRATENKO, E.V., PÉREZ-RAMÍREZ, J. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006), p.2586.
- [136] HEYDEN, A., HANSEN, N., BELL, A.T., KEIL, F.J. *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006), p.17096.
- [137] SOBOLEV, V.I., PANOVA, G.I., KHARITONOV, A.S., ROMANNIKOV, V.N., VOLODIN, A.M., IONE, K.G. *J. Catal.* 139 (1993), p.435.
- [138] BALLMOOS, R., HIGGINS, J.B. *Zeolite.* 10, p.442S.
- [139] PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A., OVERWEG, A.R., DOMENÉCH, A., RIBERA, A., ARNDS, I.W.C.E. *J. Catal.* 207 (2002), p.113.
- [140] RATNASAMY, P., KUMAR, R. *Catal. Today.* 9 (1991), p.329.
- [141] RIBERA, A., ARNDS, I.W.C.E., De VRIES, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., SHELDON, R.A. *J. Catal.* 195 (2000), p.287.
- [142] PÉREZ-RAMÍREZ, J., SANTHOSH, K., BRUCKNER, A. *J. Catal.* 223 (2004), p.13.
- [143] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., GROEN, J.C., DOMENÉCH, A., MUL, G., MOULIJN, J.A. *J. Catal.* 214 (2003), p.33.
- [144] TABOADA, J., OVERWEG, A., CRAJÉ, M., ARNDS, I., MUL, G., Van Der KRAAN, A. *Microporous Mesoporous Mater.* 75 (2004), p.237.
- [145] ZHANG, Y., ZHOU, Y., YANG, K., LI Y., WANG, Y., XU, Y., PEICHENG, W. *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006), p.245.
- [146] TRIANTAFILLIDIS, C.S., VLESSIDIS, A.G., NALBANDIAN, L., EVMIRIDIS, N.P. *Micropor.*
- [147] KUMAR, S., SINHA, A.K., HEGDE, S.G., SIVASANKER, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 154 (2000), p.115.

- [148] RACHAPUDI, R., CHINTAWAR, P.S., GREENE, H.I. *J. Catal.* 185 (1999), p.58.
- [149] PRASERTHDAM, P., MONGKOLSIRI, N., KANCHANAWANICHKUN, P. *Catal. Commun.* 3 (2002), p.191.
- [150] BUDI, P., HOWE, R.F. *Catal. Today.* 38 (2001), p.175.
- [151] SANZ, J., FORNES, V., CORMA, A. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84 (1988), p.3113.
- [152] SAMOSÓN, A., LIPPMAN, E., ENGELHARDT, G., LOHSE, U., JERSCHKEWITZ, H.G. *Chem. Phys. Lett.* 134 (1987), p.589.
- [153] OMEGNA, A., HAOUAS, M., KOGELBAUER, A., PRINS, R. *Microporous Mesoporous Mater.* 46 (2001), p.177.
- [154] GUTIÉRREZ, L., BOIX, A., PENTUNCHI, J. *J. Catal.* 179 (1998), p.179.
- [155] SANG, S.Y., CHANG, F.X., LIU, Z.M., HE, C.Q., HE Y.L., XU L. *Catal. Today.* 93 -95 (2004), p.729.
- [156] BATTISTON, A.A., BITTER, J.H., De GROOT, F.M.F., OVERWEG, A.R., STEPHAN, O., Van BOKHOVEN, J.A., KOOYMAN, P.J., Van Der SPEK, C., VANKO, G., KONINGSBERGER, D.C. *J. Catal.* 213 (2003), p.251.
- [157] BERLIER, G., RICCHIARDI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. *J. Catal.* 229 (2005), p.127.
- [158] HEINRICH, F., SCHMIDT, C., LOFFLER, E., MENZEL, M., GRÜNERT, W. *J. Catal.* 212 (2002), p.157.
- [159] ZHU, Q., van TEEFFELN, R.M., van SANTEN, R.A., HENSEN, E.J.M. *J. Catal.* 221 (2004), p.575.
- [160] MARTURANO, P., KOGELBAUER, A., PRINS, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 125 (1999), p.619.
- [161] BITTER, J.H., BATTISTON, A.A., van DONK, S., de JONG, K.P., KONINGSBERGER, D.C. *Microporous Mesoporous Mater.* 64 (2003), p.175.
- [162] KUBANEK, P., WICHTERLOVA, B., SOBALIK, Z., *J. Catal.* 211 (2002), p.109.
- [163] DASHITI, H., ALBAZAZ, H. *Fuel Sci. Technol. Int.* 13 (1995), p.451.
- [164] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., MUL, G., MOUJLIJN, J.A. *J. Catal.* 214 (2003), p.33.
- [165] HENSEN, E.J.M., ZHU, Q., HENDRIX, M., OVRWEG, A.R., KOOYMAN, P.J., SYCHEV, M.V., van SANTEN, R.A. *J. Catal.* 221 (2004), p.560.
- [166] RIBERA, A., ARENDS, I.W.C.E., de VRIES, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J., SHELDON, R.A. *J. Catal.* 195 (2000), p.287.
- [167] ZECCHINA, A., BERLIER, G. *Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices.* Dordrecht/Norwell, M.A.: NATO Science Series, Kluwer Academic, 2001. p. 135.
- [168] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., GROEN, J.C., DOMÉMECH, A., MUL, G., MOUJLIJN, J.A. *J. Catal.* 214 (2003), p.33.
- [169] HENSEN, E.J.M., ZHU, Q., van SANTEN, R.A. *J. Catal.* 220 (2003), p.260.
- [170] BERLIER, G., ZECCHINA, A., SPOTO, G., RICCHIARDI, G., BORDIGA, S., LAMBERTI, C. *J. Catal.* 215 (2003), p.264.
- [171] HEIJBOER, W.M., GLATZEL, P., SAWANT, K.R., LOBO, R.F., BERGMANN, U., BARREA, R.A., KONINGSBERGER, D.C., WECKHUYSEN, B.M., GROOT, F.M.F. *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004), p.1002.
- [172] PÉREZ-RAMÍREZ, J., GALLARDO-LLAMAS, A. *Appl. Catal. A: General.* 279 (2005), p.117.
- [173] RUCKENSTEIN, E., HU, X.D. *J. Catal.* 100 (1986), p.1.
- [174] HOLDERICH, W., EICHHORN, H., LEHNERT, R., MAROSI, L., MROSS, W., REINKE, R., RUPPEL, W., SCHIMPER, H. *Proceedings 6th International Zeolites Conference.* Butterworths Surrey: D.H. Olson and A. Bisio (Editors), 1984. p.545.
- [175] CHU, C., KUEHI, G., LAGO, R., CHANG, C. *J. Catal.* 93 (1985), p.451.
- [176] SAYED, M.B., AUROUX, A., VÉDRINE, J.C. *J. Catal.* 116 (1989), p.1.
- [177] GRASSELLI, R.K., STERN, D.L., TSIKOYIANNIS, J.G. *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (1999), p.1.
- [178] GASSELLI, R.K., STERN, D.L., TSIKOYIANNIS, J.G. *Appl. Catal. A.* 189 (1999), p.9.
- [179] ZHANG, Y.W., ZHOU, Y.M., QIU, A.D., WANG, Y., XU, Y., WU, P. *Ch. Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006), p.2213.
- [180] ZHANG, Y.W., ZHOU, Y.M., QIU, A.D., WANG, Y., XU, Y., WU, P. *Ch. Acta Phys. Chim. Sin.* 22 (2006), p.672.

- [182] FORZATTI, P., LIETTI, L. *Catal. Today*. 52 (1999), p.165.
- [183] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *Appl. Catal. A: General*. 168 (1998), p.9.
- [184] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *J. Catal.* 148 (1994), p.771.
- [185] BURCH, R. *J. Catal.* 71 (1981), p.348.
- [186] LOK, L.K., GAIDAI, N.A., KIPERMAN, S.L. *Proceedings, 9th International Congress on Catalysis*. Calgary: M.J. Phillips & M. Ternan (Eds.), 1988. Chem. Inst. of Canada, Ottawa, 3 (1988), p.1261.
- [187] SACHDEV, A., SCHWANK, J. *Proceedings, 9th International Congress on Catalysis*. Calgary: M.J. Phillips y M. Ternan (Eds.), 1988. Chem. Inst. of Canada, Ottawa, (1988), p.1275.
- [188] MARGITFALVI, J.L., HEGEDUS, M., TÁLAS, E. *J. Mol. Catal.* 51 (1989), p.279.
- [189] FORZATTI, P., LIETTI, L. *Catal. Today*. 52 (1999), p.165.
- [190] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *Appl. Catal. A: General*. 168 (1998), p.9.
- [191] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *J. Catal.* 148 (1994), p.771.
- [192] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DALE, F.R., DUMESIC, J.A. *Dehydrogenation Catalyst for Production of MTBE*. Project Officer. EPA/600/R-98/041, 1998.
- [193] KRYLOV, O.V. *Heterogeneous Catalysis*. Moscow: Akademkniga, 2004.
- [194] HABER, J., LATIC, E. *Catal. Today*. 33 (1997); p.119.
- [195] ZYGMUNT, S.A., CURTISS, L.A., ZAPOL, P., ITON, L.E. *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000), p.1949.
- [196] VOLLMER, J.M., TRUONG, T.N. *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000), p.6308.
- [197] BORONAT, M., ZICOVICH-WILSON, C.M., CORMA, A., VIRUELA, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), p.537.
- [198] RAMACHANDRAN, S., LENZ, T.G., SKIFF, W.M., RAPPÉ, A.L. *J. Phys. Chem.* 100 (1996), p.5898.
- [199] CHE, M., TENCH, A. *J. Adv. Catal.* 31 (1982); p. 77.
- [200] DEHERTOG, W.J.H., FROMENT, G.F. *Appl. Catal.* 71 (1991), p.153.
- [201] KAEDING, W.W., BUTTER, S. *J. Catal.* 61 (1980), p.155.
- [202] DONG, W.Sh., WANG, H.J., WANG, X.K., PENG, Sh.Y. *J. Mol. Catal. (Chin)*. 13 (1999), p.181.
- [203] PÉREZ-RAMÍREZ, J., GALLARDO-LLAMAS, A. *Appl. Catal. A: General*. 279 (2005), p.117.
- [204] BULÁNEK, R., WICHTELOVÁ, B., NOVOVESKÁ, K., KREIBICH, V. *Appl. Catal.* 264 (2004), p.13.
- [205] WAKU, T., BISCARDI, J.A., IGLESIA, E. *J. Catal.* 222 (2004), p.481.
- [206] BUTT, J.B., PETERSON, E.E. *Activation, deactivation and poisoning of catalysts*. Nueva York: Academic Press, Inc., 1988.
- [207] BARTHOLOMEW, C.H. *Appl. Catal. A: General*. 212 (2001), p.17.
- [208] FORZATTI, P., LIETTI, L. *Catal. Today*. 52 (1999), p.165.
- [209] MOUJLIJN, J.A., van DIEPEN, A.E., KAPTEIJN, F. *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001), p.3.
- [210] ANGELIDIS, T.N., SKLAVOUNOS, S.A. *Appl. Catal. A: General*. 133 (1995), p.121.
- [211] ROKOSZ, M.J., CHEN, A.E., LOWE-MA C.K., KUCHEROV, A.V., BENSON, D., PAPUTA-BECK, M.C., McCABE, R.W. *Appl. Catal. B: Environmental*. 33 (2001), p.205.
- [212] O'CONNOR, P., POUWELS, A.C. *Catalyst Deactivation*. Amsterdam: Delmon B., Froment G.F. (Eds.), Elsevier, 1994. p.129.
- [213] TWIGG, M.V. *Catalyst Handbook*. London: Wolfe Publishing Ltd, 1989.
- [214] McCARTY, J.G., WISE, H. *J. Catal.* 57 (1979), p.406.
- [215] BLUE, R.W., ENGLE, C.J. *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951), p.494.
- [216] HOLM, V.C.F., BLUE, R.W. *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951), p.501.
- [217] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *J. Catal.* 148 (1994), p.771.
- [218] LIESKE, H., SÁRKÁNY, A., VÖLTER, J. *Appl. Catal.* 30 (1987), p.69.
- [219] BARIÁS, O.A., HOLMEN, A., BLEKKAN, E.A. *Catalyst Deactivation*. Amsterdam: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [220] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *J. Catal.* 157 (1995), p.576.
- [221] CORTRIGHT, R.D. *Tesis Doctoral*, University of Wisconsin-Madison, Madison, USA, 1994.
- [222] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. *Appl. Catal. A: General*. 129 (1995), p.101.
- [223] MERLEN, E., BECCAT, P., BERTOLINI, J.C., DELICHÉRE, P., ZANIER, N., DIDILLON, B. *J. Catal.* 159 (1996), p.178.

- [224] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. Appl. Catal. A: General. 168 (1998), p.9.
- [225] MIEVILLE, R.L. J. Catal. 100 (1986), p.482.
- [226] LIWU, L., TAO, Z., JINGLING, Z., ZHUSHNG, X. Appl. Catal. 67 (1990), p.11.
- [227] RESASCO, D.E., HALLER, G.L. Catalysis Roy. Soc. Chem. 11 (1994), p. 379.
- [228] KOLLMER, F., HAUSMANN, H., HÖLDERICH, W. F. J. Catal. 227 (2004), p.398.
- [229] KODAMA, H., OKASAKI, S.J. Catal. 132 (1991), p.512.
- [230] SÁNCHEZ, N.A., SANIGER, J.M., d'ESPINOSE de la CAILLERIE J.B., BLUMENFELD, A.L., FRIPIAT, J.J. Microporous Mesoporous Mater. 50 (2001), p.41.
- [231] HECK, R.M., FARRAUTO, R.J. Cattech. 2 (1997), p.117.
- [232] MOWERY, D.L., GRABOSKI, M.S., OHNO, T.R., McCORMICK, R.L. Appl. Catal. B: Environmental. 21 (1999), p.157.
- [233] WANKE, S.E., SZYMURA, J.A., YU T.T. Catal. Rev.-Sci. Eng. 12 (1975), p.93.
- [234] EREKSON, E.J., BARTHOLOMEW, C.H. Appl. Catal. 5 (1983), p.323.
- [235] FLYNN, P.C., WANKE, S.E., TURNER, P.E. J. Catal. 33 (1975), p.233.
- [236] KOLTSAKIS, G.C., STAMATELOS, A.M. Prog. Energy Combust. Sci. 23 (1997), p.1.
- [237] GRAHAM, G.W., JEN, H.W., CHUN, W., McCABE, R.W. J. Catal. 182 (1999), p.228.
- [238] HU, Z., ALLEN, F.M., WAN, C.Z., HECK, R.M., STEGER, J.J., LAKIS, R.E., LYMAN, C.E. J. Catal. 174 (1998), p.13.
- [239] GUISET, M., MAGNOUX, P. Appl. Catal. 54 (1989), p.1.
- [240] GUISET, M., MAGNOUX, P., MARTIN, D. Stud. Surf. Sci. Catal. 111 (1997), p.1.
- [241] GNOSH, A.K., KIDD, R.A. J. Catal. 100 (1986), p.185.
- [242] MAGNOUX, P., CANAFF, C., MACHADO, F., GUISET, M. J. Catal. 172 (1992), p.436.
- [243] HENRIQUES, C.A., MONTEIRO, J.L.F., MAGNOUX, P., GUISET, M. J. Catal. 172 (1997), p.436.
- [244] ANTUNES, A.P., RIBEIRO, M.F., SILVA, J.M., RIBEIRO, F.R., MAGNOUX, P., GUISET, M. Appl. Catal. B. 33 (2001), p.149.
- [245] KARGE, H.G., BOLDINGH, E.P. Catal. Today. 3 (1988), p.153.
- [246] CERQUEIRA, H.S., MAGNOUX, P., MARTIN, D., GUISET, M. Appl. Catal. A. 208 (2001), p.359.
- [247] NOTTÉ, P. Top. Catal. 13 (1992), p.139.
- [248] KUSTOV, L.M., TARASOV, A.L., BOGDAN, V.I., TYRLOV, A.A., FULMER, J.W. Catal. Today. 61 (2000), p.123.
- [249] BURCH, R., HOWITT, C. Appl. Catal. A. 106 (1993), p.167.
- [250] IVANOV, D.P., RODKIN, M.A., DUBKOV, K.A., KHARITONOV, A.S., PANOV, G.I. Kinet. Catal. 41 (2000), p.850.
- [251] IVANOV, D.P., SOBOLEV, V.I., PANOV, G.I. Appl. Catal. A: General. 241 (2003), p.113.
- [252] PANOV, G.I., KHARITONOV, A.S., SOBOLEV, V.I. Appl. Catal. A. 98 (1993), p.1.
- [253] PANOV, G.I., URIARTE, A.K., RODKIN, M.A., SOBOLEV, V.I. Catal. Today. 41 (1998), p.365.
- [254] LEVENSPIEL, O. J. Catal. 25 (1972), p.265.
- [255] ANTUNES, A. P., RIBEIRO, M. F., SILVA, J. M., RIBEIRO, F. R., MAGNOUX, P., GUISET, M. Appl. Catal. B. 33, p.149 (2001).
- [256] SZEPE, S., LEVENSPIEL, O. Proceedings of the Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering. Brucelas: Pergamon Press, 1971.
- [257] BONDI, A., MILLER, R.S., SCHLAFFER, W.G. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1 (1962), p.196b.
- [258] ARMAS, N. Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros. Tesis Doctoral. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [259] Handbook of heterogeneous catalysis. Ed. G. Ertl., Alemania: Vch, 1997.
- [260] THOMAS, J.M., THOMAS, W.J. Principles and Practice of heterogeneous catalysis. Alemania: Vch, 1997.
- [261] MEZAKI, R., INOUE H. Rate equations of solid-catalysed reactions. Tokio: University of Tokyo Press, 1991.
- [262] HIMMELBLAU, D. Applied non Linear Programming. Nueva York: McGraw-Hill, 1972.
- [263] LEVENBERG, K.Q. Appl. Math. 2 (1944); p.164.
- [264] MARQUARDT, T. SIAM, J. Appl. Math. 11 (1963); p.431.

3. TÉCNICAS Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.1. SÍNTESIS HIDROTÉRMICA DE LA ZEOLITA FeZSM-5

La preparación de la zeolita FeZSM-5 se llevó a cabo según el siguiente protocolo:

Reactivos

- _ Fuente de Silicio: Tetraetil ortosilicato, TEOS, $C_8H_{20}O_4Si$ (MERCK)
- _ Agente estructurante: Hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH (solución al 40 %, Sigma-Aldrich)
- _ Hidróxido de sodio, NaOH (MERCK)
- _ Fuente de hierro: Nitrato de hierro nonahidratado, $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ (MERCK)
- _ Fuente de aluminio: Nitrato de aluminio nonahidratado, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (MERCK)
- _ Agua destilada

Relaciones molares

$H_2O/Si = 45$

$TPAOH/Si = 0.1$

$NaOH/Si = 0.2$

$Si/Al = 18 - 54$

$Si/Fe = 76 - 228$

Procedimiento

Se pone a agitar el TEOS. Luego se adiciona gota a gota el TPAOH y después, de la misma forma se agrega una solución de NaOH, 0.5 M. Esta mezcla se agita por 5 minutos. Se disuelve el nitrato de aluminio en agua y se agita. Cuando ya se ha disuelto toda la sal de aluminio, se añade el nitrato de hierro y se continúa agitando. Una vez homogeneizadas las mezclas, se procede a añadir gota a gota la solución que contiene TEOS a la solución de nitratos. La solución final se agita a 250 r.p.m durante 30 minutos más. El pH final debe estar alrededor de 12. El anterior procedimiento se realiza a temperatura ambiente (22-24 °C). Luego se vacía esta mezcla en una autoclave (cuerpo interior de teflón y cuerpo exterior de acero inoxidable), sin agitación, y se lleva a un horno a 175 °C por 5 días. El sólido resultante se filtra y se lava con abundante agua destilada hasta pH neutro. El material lavado se seca a 120 °C durante 8 h. Si el DRX de la muestra verifica positivamente la presencia de la fase MFI se procede a la calcinación, durante 10 h a 550 °C (2 °C/min). El sólido final se empastilla, macera y tamiza para obtener un tamaño de partícula entre 500-850 µm (tamaño requerido para empacar el reactor y evitar problemas de flujo).

3.2. Modificación de la zeolita FeZSM-5

Activación de la zeolita. La zeolita se activa pasando un flujo de 30 mL de He con un contenido de vapor de 200 mbar durante 5 h y a 550 °C. Para humedecer la corriente de He, éste se pasa por un saturador que contiene agua a 60 °C.

Obtención de HFeZSM-5. La zeolita FeZSM-5 que se prepara según el método anterior se encuentra en forma sódica (NaFeZSM-5), y se puede pasar a la forma ácida por intercambio iónico con una solución 0.1 M de NH₄Cl. Por 1 g de zeolita se usa 200 mL de solución de NH₄Cl. La mezcla a 80 °C se agita durante 4 h, luego se lava y filtra, y se pone a secar a 120 °C por 4 h, y se repite el procedimiento de intercambio dos veces más. Finalmente el sólido se calcina a 550 °C por 4 h (2 °C/min).

Con el propósito de estudiar el efecto sobre el desempeño del catalizador FeZSM-5, en forma sódica o ácida, éste se modifica con Pt, Sn y K. La adición de los elementos modificadores se hace por impregnación húmeda.

Obtención de Pt/HFeZSM-5. Por cada g de zeolita calcinada se utilizan 40 mL de solución metanólica con una concentración de acuerdo a la cantidad de Pt que se desee impregnar. La zeolita y la solución se agitan durante 8 h a temperatura ambiente y luego se llevan a 50 °C (con agitación), hasta que el metanol se evapora totalmente. Finalmente se seca a 120 °C durante 4 h, se calcina a 550 °C por 2 h (2 °C/min) y luego se reduce con H₂ a 500 °C durante 2 h con un flujo de 30 mL/min.

Obtención de Sn/Pt/HFeZSM-5. Por cada g de zeolita calcinada e impregnada con Pt se utilizan 40 mL de solución metanólica con una concentración de SnCl₂ de acuerdo a la cantidad de Sn que se quiera cargar. La zeolita y la solución se agitan durante 8 h a temperatura ambiente y luego se llevan a 50 °C (con agitación), hasta que el metanol se evapora totalmente. Finalmente se seca a 120 °C durante 4 h, se calcina a 550 °C por 2 h (2 °C/min) y luego se reduce bajo H₂ a 500 °C durante 2 h con un flujo de 30 mL/min.

Obtención de Sn/Pt/NaFeZSM-5 y Sn/Pt/KFeZSM-5. Por cada g de catalizador calcinado en forma ácida se emplean 40 mL de solución metanólica con una concentración de NaCl o KNO₃ de acuerdo a la cantidad de Na o K que se quiera incorporar. La zeolita y la solución se agitan durante 8 h a temperatura ambiente y luego se llevan a 50 °C (con agitación), hasta que el metanol se evapora totalmente. Finalmente se seca a 120 °C durante 4 h y se calcina a 550 °C por 2 h (2 °C/min).

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura de la zeolita y su pureza se determinó usando un difractor RIGAKU Miniflex, con una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, con una velocidad de barrido de 2 °/min, un voltaje de 40 kV y una corriente de 30 mA.

La radiación $K\alpha$ del Cu se hace pasar por un monocromador curvado, también de Cu. La cristalinidad se calculó comparando las intensidades de sus reflexiones principales con las obtenidas para una muestra de referencia.

3.3.2. Adsorción de Nitrógeno

El área superficial del catalizador se calculó por el método BET de punto simple, midiendo la adsorción de N_2 a la temperatura del N_2 líquido. El equipo que se empleó fue un Micromeritics Gemini V Surface Area & Pore Size Analyzer basado en la técnica dinámica adsorción/desorción. Antes de la medición, el catalizador se pre-trató a 340 °C durante 6 h en flujo de He para remover las trazas de humedad. Se dosificaron las cantidades adecuadas de N_2 para cubrir todo el intervalo de presiones relativas hasta aproximarse a saturación ($P/P_0 = 0.995$), registrándose en todos los casos las curvas de adsorción y desorción de la isoterma. El área superficial se calculó a partir de adsorción. El tamaño de poro se calculó mediante el programa DFT Plus, aplicando el método clásico BJH a la curva de desorción. Se asumió el modelo de poros de geometría cilíndrica y se empleó la ecuación de Jura-Harkins para determinar el espesor de la capa de N_2 adsorbida.

3.3.3. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier y Reflectancia Difusa (DRIFT)

Por medio de las frecuencias de bandas sensibles a la estructura se obtiene información relacionada con las propiedades estructurales, incluyendo relaciones Si/Al y la naturaleza de la acidez por medio de la vibración de estiramiento del grupo $\sim OH$. Se usó un espectrómetro BRUKER 22 (Mattson FT-IR 5000).

3.3.4. Desorción de Amoníaco a Temperatura Programada

Las medidas DTP se hicieron en un equipo MICROMERITICS 2910 AUTOCHEM II (TPD/TPR) con el fin de determinar la acidez y distribución de fuerza ácida en el catalizador. Esta técnica es limitada porque no distingue entre ácidos Brønsted y Lewis.

3.3.5. Reducción con Hidrógeno a Temperatura Programada

El TPR es un método altamente sensible que determina la reducibilidad de diferentes especies, es decir, información acerca de su estado químico y estado de dispersión. Los análisis TPR se hicieron en un equipo MICROMERITICS 2910 AUTOCHEM II (TPD/TPR).

3.3.6. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El tamaño y la morfología de los cristales de la zeolita se midieron usando un equipo JEOL JSM-6700F. Las condiciones de análisis se fijaron en una corriente de 250 μ A producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 20 kV. Las muestras se prepararon mediante dispersión en acetona y agitación en ultrasonido. Después de 30 minutos de secado al ambiente los materiales se metalizaron con oro para permitir la absorción electrónica, ya que las zeolitas tienen carácter aislante. Se utilizó un metalizador Balzers Scd004 Sputter Coater, durante 3 minutos con una corriente de 30 mA a una presión entre 0.05 y 0.08 mbar.

3.3.7. Espectroscopía Mössbauer

Esta técnica permite estudiar las propiedades paramagnéticas, estado de coordinación y valencia de las diferentes especies de hierro que existen en las zeolitas FeZSM-5. El espectro Mössbauer es la suma de los diferentes sub-espectros que corresponden al Fe en diferentes ambientes. Los espectros se miden con un espectrómetro de aceleración constante, a 25 °C en aire y con vacío (10^{-6} mbar). Los espectros fueron ajustados (Lorentzian-shaped lines) para obtener los parámetros Mössbauer IS y QS.

3.3.6. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos (TGA) para determinar el contenido de coque sobre los catalizadores se hicieron en una termobalanza STA Platinum Series LINSEIS. La muestra se llevó hasta los 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

3.4. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

En el montaje experimental diseñado y puesto en marcha se pueden realizar pruebas de deshidrogenación oxidativa (DHOX), deshidrogenación directa (DHD), pre-tratamientos de los catalizadores: activación con vapor y reducción u oxidación y regeneración del catalizador (Figuras 3.1 y 3.2). Las componentes del montaje son:

- Sistema de alimentación y de activación
- Reactor
- Sistema de muestreo y análisis de productos
- Sistema de calentamiento

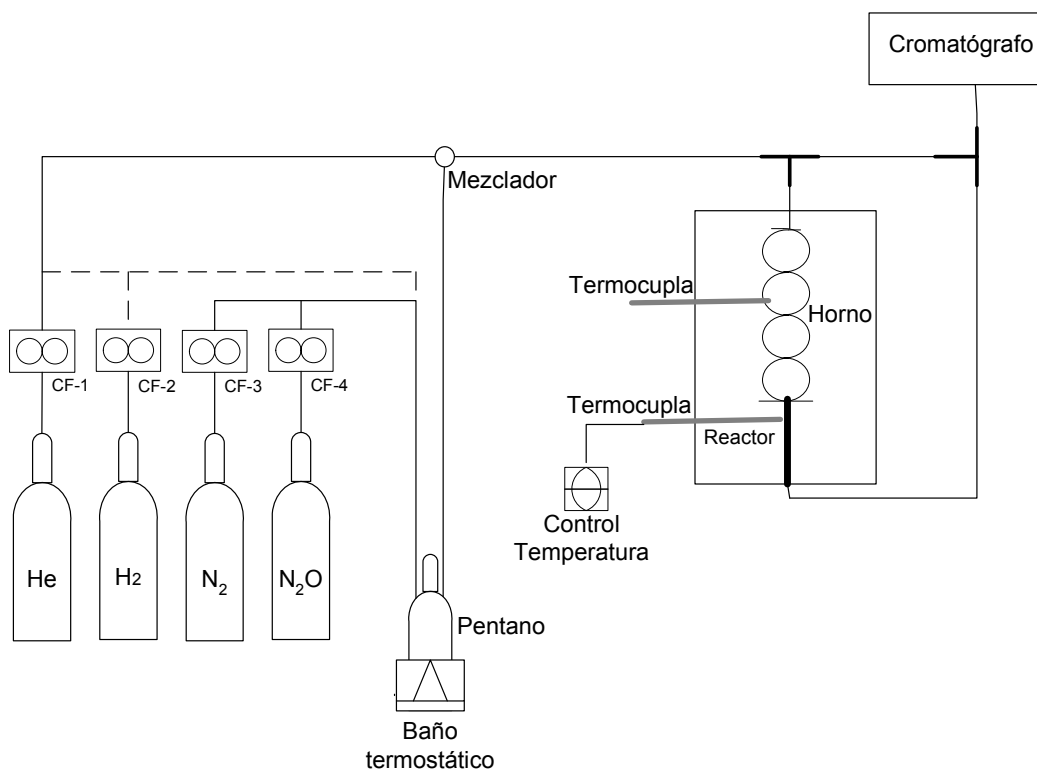


Figura 3.1. Esquema del sistema de reacción

Sistema de alimentación. El pentano se encuentra en un saturador a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y es arrastrado por He. El pentano y el N_2O se mezclan con He (gas diluyente) y entran al reactor. Los flujos se controlan con controladores de flujo másico (BROOKS 5850E). Para activar el catalizador *in situ*, en el saturador, en lugar de pentano se pone agua a la temperatura que permita alcanzar la concentración deseada de vapor en la corriente de He. Esta corriente se hace pasar por el catalizador que se encuentra en el reactor a una determinada temperatura.

Reactor y sistema de calentamiento. El reactor de acero inoxidable 316L tiene un diámetro de un $\frac{1}{4}$ ". El alimento antes de entrar al reactor pasa por un serpentín de precalentamiento. El lecho catalítico se soporta en una malla de acero inoxidable ajustada dentro del reactor. La relación diámetro del reactor a diámetro de partícula está entre 12 y 15 (gradientes difusionales cero) A la entrada del serpentín, en la parte superior del horno existe una válvula tipo bola de tres vías que desvía el alimento hacia el cromatógrafo o hacia el reactor. El calentamiento se realiza en un horno por convección libre de aire (gradiente de temperatura cero para el reactor). El horno tiene un sistema de resistencias conectadas a un controlador MAXTHERMO MC-2438 de acción proporcional, integral y derivativa (PID), el cual permite mantener la temperatura de reacción con variaciones de $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. La termocupla tipo K se localiza a 0.5 mm del reactor. Existe otra termocupla también tipo K que censa la temperatura en el serpentín de pre-calentamiento (Figura 3.3). El reactor opera en régimen cinético.

Sistema de muestreo y análisis de productos. Los productos de reacción salen por el fondo del reactor. Para los experimentos de descomposición de N_2O los productos se analizan en línea con un equipo de infrarrojo IRPrestige 21 SHIMADZU. Los productos de la DHOX de pentano son enviados en línea al cromatógrafo AGILENT 6890N con detector TCD y equipado con una válvula de 6 vías. Para el análisis de los productos se usa una columna GS-Q de $30\text{m}\times 0.32\text{mm}$, cuya fase estacionaria es poliestireno-divinilbenceno. El método cromatográfico empleado es el siguiente:

- Gas de arrastre: He; 1.7 mL/min
- Split en el inyector: 20:1
- Temperatura del inyector: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$

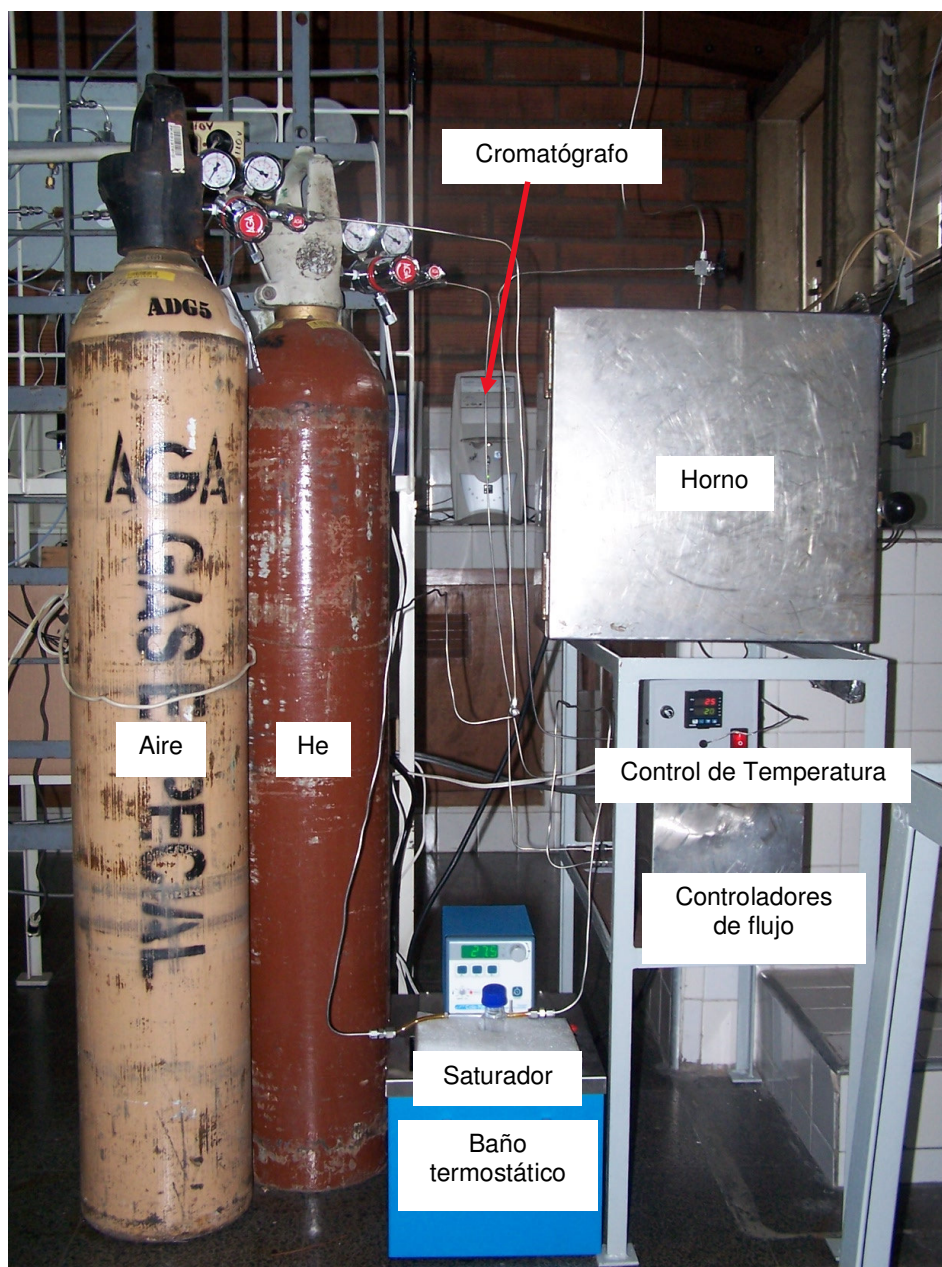


Figura 3.2. Sistema de reacción

- Temperatura del detector: 250 °C
- Programa de rampas para el horno: 100 °C / 2 min; 20 °C/min – 200 °C / 1 min

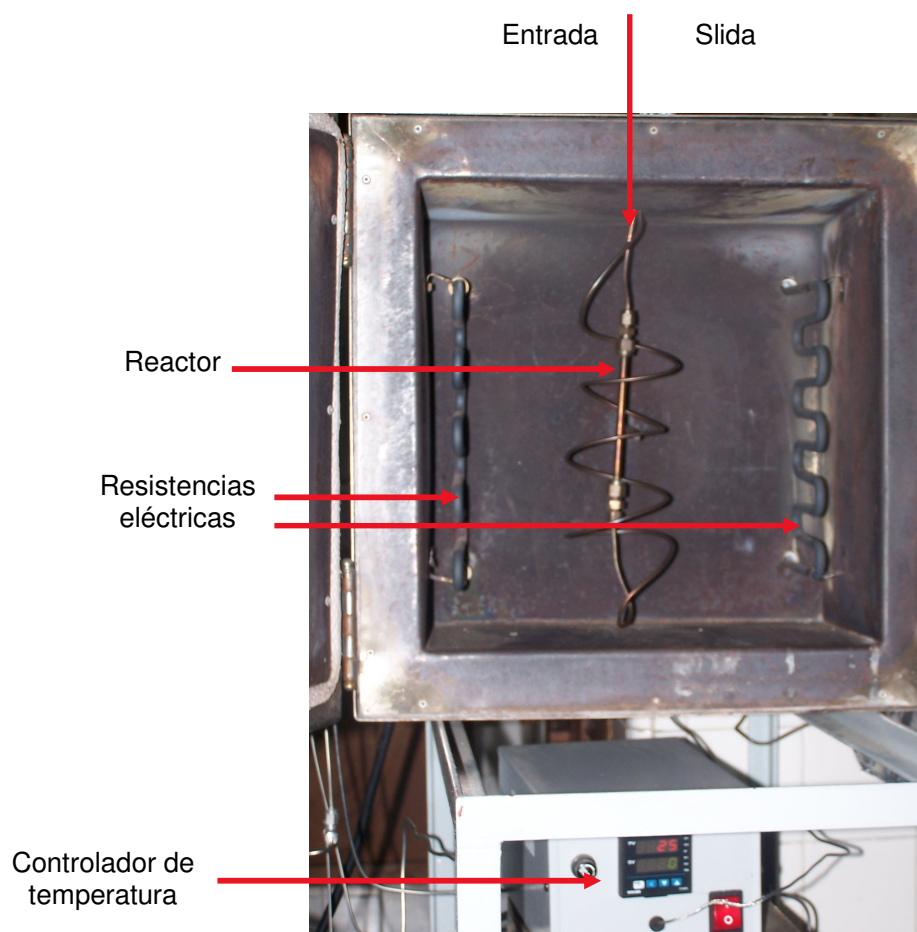
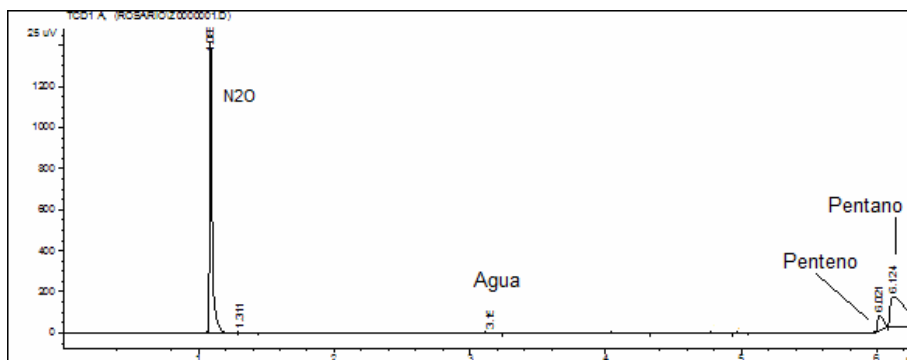


Figura 3.3. Reactor y sistema de calentamiento

En la Figura 3.4 aparece un cromatograma obtenido bajo estas condiciones.

Figura 3.4. Cromatograma del sistema N_2O - pentano - penteno

4. RESULTADOS

Antes de presentar los resultados de las pruebas experimentales se pone a consideración un estudio realizado durante el desarrollo de la investigación doctoral sobre la termodinámica de la deshidrogenación de parafinas. Fue necesario efectuar este estudio, puesto que al revisar la literatura se encontraron varias discrepancias relacionadas con la tendencia que exhiben las parafinas durante la deshidrogenación en cuanto a la conversión en el equilibrio.

4.1. ASPECTOS TERMODINÁMICOS EN LA DESHIDROGENACIÓN DE PARAFINAS

Para las industrias productoras de bienes, en donde la transformación de materias primas en productos ocurre mediante reacciones químicas, es fundamental definir las condiciones de operación bajo las cuales se obtiene el rendimiento suficiente para hacer viable un proceso y competitiva una empresa. El diseño de reactores se debe realizar teniendo en cuenta el equilibrio, sin embargo, como muchas reacciones industriales no lo alcanzan, el diseño se debe basar además en la cinética de la reacción. Si la conversión en el equilibrio (máxima conversión posible) no es rentable bajo condiciones técnicamente factibles se debe modificar el sistema reactante hacia condiciones favorecidos termodinámicamente. Los catalizadores intervienen sobre la cinética no en la termodinámica [1].

La conversión en el equilibrio se determina mediante cálculos termodinámicos a partir de la energía libre de Gibbs. Existen numerosas bases de datos y programas de computador que contribuyen a calcular los valores en el equilibrio, y aunque es normal que se presenten diferencias en los resultados, lo que presentamos en este artículo está fuera de una tolerancia razonable. Particularmente, para la deshidrogenación de parafinas, que es un tipo de reacción de gran importancia comercial, encontramos que la mayoría de publicaciones científicas explican y/o justifican los parámetros termodinámicos (conversión y constante de equilibrio) haciendo referencia a datos y tendencias que no se pudieron reproducir usando métodos convencionales de cálculo (ampliamente aceptados por la comunidad científica) ni tampoco mediante la aplicación de un software especializado y actualizado en el tema (PROII-Provision Application 7.0). Mediante este capítulo se busca hacer evidente este problema y presentar nuevos datos que se pueden usar para corregirlo, dejando claro que falta mayor información experimental que permita validar los modelos termodinámicos usados actualmente para la reacción en cuestión.

4.1.1. Modelo y cálculos termodinámicos

En esta sección se presentan los aspectos termodinámicos más relevantes que soportan el trabajo y los modelos que se usaron para los cálculos de la constante y la conversión de equilibrio.

Energías de enlace. Una reacción química involucra la activación o ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de enlaces para generar los productos. La energía de disociación de enlace es la diferencia entre las entalpías de formación de los reactivos y las entalpías de formación de los productos (ecuación 4.1).

$$D^{\circ}_{(R-X)} = \Delta H^{\circ}_{f(R)} + \Delta H^{\circ}_{f(X)} - \Delta H^{\circ}_{f(RX)} \quad (4.1)$$

Las energías de enlace en moléculas poliatómicas son tremendamente difíciles de determinar a medida que aumenta la complejidad del sistema cinético. Esta situación ha causado una activa controversia en la literatura científica existente, a pesar de las herramientas experimentales y teóricas con que se cuenta actualmente.

En la Tabla 1.1 [2,3] se observa que del propano en adelante las energías de los enlaces C-H más débiles son iguales, y es claro que no se está teniendo en cuenta el efecto del tamaño de la cadena, la cual afectaría la densidad electrónica alrededor del enlace y lo debilitaría. Tradicionalmente se acepta que a medida que aumenta la cadena de parafinas saturadas la deshidrogenación se favorece.

Energía libre de Gibbs y ruptura de enlaces en la deshidrogenación de parafinas.

Cuanto más estable es un compuesto menor es su energía libre de Gibbs de formación, en comparación con sus elementos constituyentes y otros compuestos. Los hidrocarburos son inestables a todas las temperaturas con respecto a C e H₂, excepto metano y etano, los cuales son estables a temperaturas menores a 800 y 400 K, respectivamente [4].

La deshidrogenación de parafinas está limitada por el equilibrio termodinámico y tiene alta tendencia al craqueo. Para que los hidrocarburos reaccionen, especialmente las parafinas saturadas, se necesitan altas temperaturas debido a que estas moléculas son poco polares y no tienen orbitales de baja energía vacíos ni orbitales de alta energía llenos, los cuales fácilmente participan en una reacción [5]. La estructura molecular de un hidrocarburo saturado se basa en enlaces: C-C y C-H, siendo la energía de disociación de enlace C-C más débil que la del enlace C-H. El primer paso para la activación de una parafina es la ruptura del enlace secundario C-H.

Energía libre de Gibbs y conversión en el equilibrio. El cambio en la energía libre de Gibbs de una reacción química permite calcular la constante de equilibrio K (ecuación 4.2):

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{R \cdot T}\right) \quad (4.2)$$

Esta constante de equilibrio en términos de presiones parciales para una reacción en fase gaseosa viene dada por la ecuación 4.3:

$$K = \prod (P_i^{v_i}) \quad (4.3)$$

En general, la constante de equilibrio no depende de la presión del sistema, de la presencia o ausencia de inertes, ni de la cinética de la reacción, sino únicamente de la temperatura. Por el contrario, la conversión en el equilibrio puede depender de todas las variables anteriores. Si la constante de equilibrio es mayor que 1, la conversión puede ser prácticamente completa y la reacción puede considerarse irreversible. Si K es menor que 1 no se obtendrán productos en cantidades apreciables. Para las reacciones endotérmicas la conversión de equilibrio aumenta con la temperatura mientras que disminuye para las reacciones exotérmicas. Al aumentar la presión en las reacciones en fase gaseosa, la conversión aumenta cuando el número de moles disminuye con la reacción, y baja cuando el número de moles se incrementa con la reacción. La deshidrogenación directa de parafinas ligeras es una reacción endotérmica en donde el número de moles producidas es el doble de los reactantes, entonces, de acuerdo al principio de Le Chatelier, una alta conversión requiere altas temperaturas y/o bajas presiones. Este tipo de reacciones están limitadas por el equilibrio termodinámico y tienen alta tendencia al craqueo. Los hidrocarburos son inestables a todas las temperaturas con respecto al carbono e hidrógeno con excepción del metano y el etano (Tabla 1.1). Esto significa que la deshidrogenación del etano requiere más energía que las otras parafinas.

La ecuación 4.4 representa la deshidrogenación directa de n -parafinas a n -monoolefinas:



Suponiendo comportamiento de gases ideales, la ecuación 4.3 en términos de las fracciones molares se transforma en:

$$K = \prod \left[y_i^{v_i} \cdot \left(\frac{P}{P^o} \right)^v \right] \quad (4.5)$$

donde: $v = \sum v_i$, P^0 es igual a 1 atm y v_i los coeficientes estequiométricos.

Entonces la ecuación 4.5 para la deshidrogenación de n-parafinas según la ecuación 4.4 es igual a:

$$K = \frac{y_{H_2} \cdot y_{C_nH_{2n}}}{y_{C_nH_{2n+2}}} \cdot P \quad (4.6)$$

Considerando la definición de fracción molar, la ecuación 4.6 se transforma en:

$$K = \frac{n_{C_nH_{2n}} \cdot n_{H_2}}{n_{C_nH_{2n+2}} \cdot n_T} \cdot P \quad (4.7)$$

donde n_T es la sumatoria de las moles de todos los compuestos presentes en el equilibrio. Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de deshidrogenación y que al comienzo de la reacción sólo está la n-parafina, se tiene que:

$$n_{C_nH_{2n}} = n_{H_2} \quad (4.8)$$

Las moles en el equilibrio de un compuesto se relaciona con la conversión, x_e , así:

$$n_{C_nH_{2n+2}} = n_{C_nH_{2n+2},0} \cdot (1 - x_e) \quad (4.9)$$

Y

$$n_{C_nH_{2n}} = x_e \cdot n_{C_nH_{2n+2},0} \quad (4.10)$$

Entonces,

$$n_T = n_{C_nH_{2n+2},0} \cdot (1 + x_e) \quad (4.11)$$

Finalmente, sustituyendo las ecuaciones 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 en la ecuación 4.7:

$$K = \frac{P \cdot x_e^2}{1 - x_e^2} \quad (4.12)$$

Esta última ecuación es útil para determinar la conversión en el equilibrio para las reacciones de deshidrogenación de parafinas. La constante de equilibrio se puede calcular a partir de la ecuación 4.2, y el cambio en las energías libre de Gibbs se obtiene a partir de los modelos termodinámicos existentes en la literatura.

$$\Delta G_T = \Delta H_o - \frac{T}{T_o}(\Delta H_o - \Delta G_o) + \int \Delta C_p \cdot dT - T \cdot \int \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (4.13)$$

4.1.2. Resultados reportados y discrepancias

Las Figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 que se presentan a continuación permiten la comparación entre los valores calculados para este trabajo y los datos obtenidos por Imai y colaboradores [6] y reportados por Bhasin y colaboradores [7], el cual a su vez ha sido ampliamente referenciado [8-12].

Las curvas denominadas PROII se obtuvieron con el software PROII-Provision Application versión 7.0, el cual emplea el método de minimización de la energía libre de Gibbs para calcular las conversiones en el equilibrio, usando su propia base de datos. Las curvas TD se determinaron en Excel combinando las ecuaciones 4.2, 4.12 y 4.13. Las curvas Gmin se obtuvieron por el método de minimización de la energía libre de Gibbs y resolviendo un sistema de ecuaciones lineales y no lineales usando MatLab 7.0. Este sistema de ecuaciones resulta considerando el equilibrio termodinámico y la ley de conservación de masas, según las ecuaciones 4.14 y 4.15:

$$\sum_i n_i \cdot a_{ik} - A_k = 0 \quad (4.14)$$

$$\Delta G_{f,T} + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot \phi_i \cdot P) + \sum_k \lambda_k \cdot a_{ik} = 0 \quad (4.15)$$

La ecuación 4.14 se debe escribir para todos los elementos que intervienen en la reacción química. La ecuación 4.15 se escribe para todos los compuestos presentes en el sistema reaccionante. El multiplicador de Lagrange λ_k resulta del desarrollo matemático que se realiza para obtener la ecuación 4.15. Finalmente se llega a un sistema con i ecuaciones no lineales, k ecuaciones lineales y $k+i$ incógnitas [1]. Los métodos TD y Gmin utilizaron los datos para ΔH , ΔG y C_p de Reid et al. (1987) [13]. En la Figura 4.1 que compara las conversiones en el equilibrio (X_e) para las n-parafinas C2-C6 calculadas por diferentes métodos, a 500 °C y 600 °C, y a la presión de 1 atm, se muestra que la conversión en el equilibrio de las n-parafinas aumenta con la temperatura, y que además la deshidrogenación del etano es la más limitada termodinámicamente mientras que la del propano es la más favorecida de las cinco.

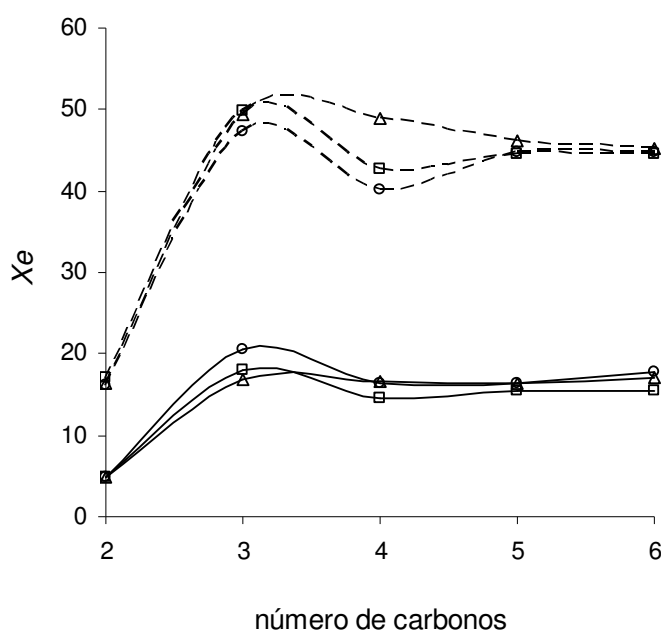


Figura 4.1. Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 1 atm (— 500 °C, - - - 600 °C, Δ TD, o Gmin, □ PROII)

En las Figuras 4.2 y 4.3 se compara la tendencia reportada por Bhasin y colaboradores [7] con los valores obtenidos en este trabajo con respecto a las curvas de conversión en el equilibrio vs número de carbonos.

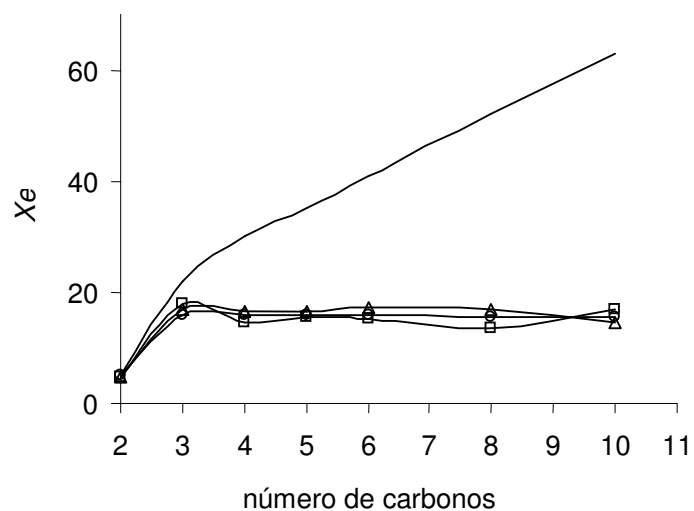


Figura 4.2. Conversiones en el equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm (— Referencia [7], Δ TD, o Gmin, \square PROII)

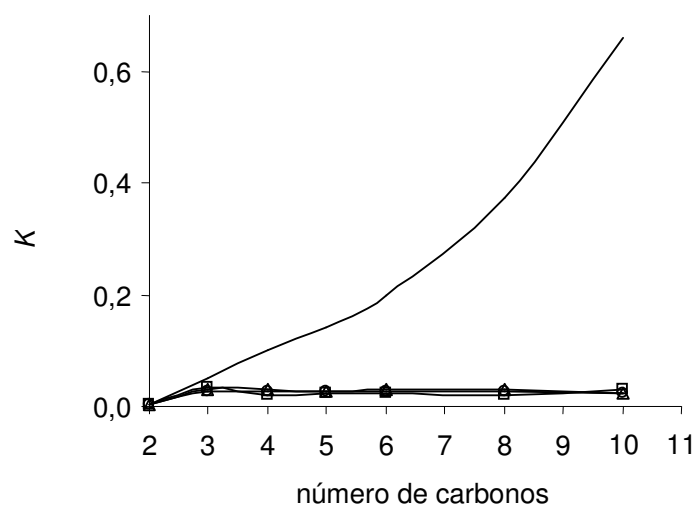


Figura 4.3. Constantes de equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm (—Referencia [7], Δ TD, o Gmin, \square PROII)

En todas, a excepción de la tendencia que se deduce del artículo [7], se observa que el propano es ligeramente más fácil de deshidrogenar que el butano, y así hasta el C10. En términos prácticos se puede decir que C3-C10 alcanzan la misma conversión en el equilibrio, lo cual de alguna manera se puede explicar por la tendencia en la energía de enlace correspondientes a los enlaces más débiles (Tabla 1.1), las cuales son idénticas desde C3 a C6 (no se tuvo acceso a las energías de enlace C8-C10). En la Figura 4.4 se presentan las constantes de equilibrio K para la deshidrogenación de parafinas C2-C18 obtenidas con PROII y las reportadas por Bhasin y colaboradores [7] con el objetivo de mostrar que al parecer la tendencia repetidamente aceptada no solo es demasiado global e imprecisa si no que también difiere enormemente con los valores de los otros tres métodos usados en nuestro estudio.

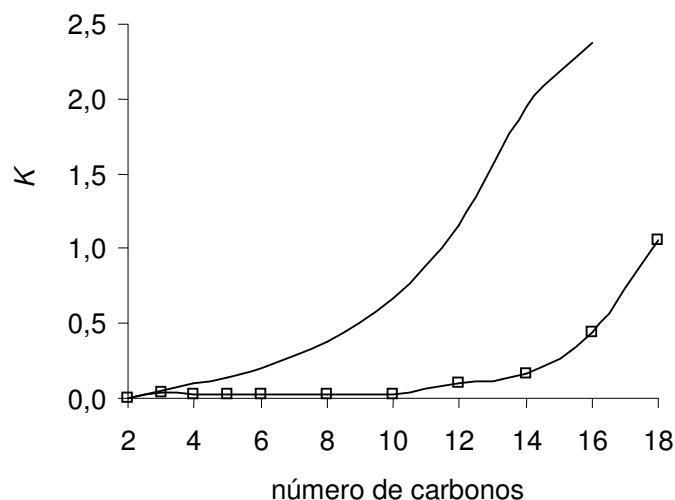


Figura 4.4. Constante de equilibrio para n-parafinas a 500 °C y 1 atm
(—Referencia [7], □ PROII)

En el planteamiento de las ecuaciones se supone que sólo ocurre la reacción de deshidrogenación para producir la 1-olefina correspondiente, pero es de esperarse que a medida que se incrementa la cadena de hidrocarburos se aumenta el número de reacciones y compuestos que se pueden formar. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron los cálculos para la deshidrogenación de n-butano y n-pentano (Tabla 4.1) considerando la formación de 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno, 1-penteno y cis-2-penteno, respectivamente, usando el software PROII y el programa Gmin.

La conversión obtenida para el butano es 29 % con PROII y 32 % usando el método de minimización de la energía libre de Gibbs hecho en MatLab, mientras que para el pentano por los dos medios se obtiene una conversión del 28 %. En estos casos tampoco es inmediata la conclusión de que a medida que aumenta el número de carbonos la conversión sea mayor, cabe recordar que esta tendencia se especifica en la literatura para las reacciones de deshidrogenación de parafinas donde los productos son 1-olefina e hidrógeno [7].

Tabla 4.1. Productos formados en la dehidrogenación de butano y pentano

	PROII-C4		MatLab-C4		PROII-C5		MatLab-C5	
	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición	Flujo molar	Composición
H ₂	0.29	0.23	0.32	0.24	0.28	0.22	0.28	0.22
Parafina	0.71	0.55	0.68	0.51	0.72	0.56	0.72	0.56
1-olefina	0.07	0.05	0.08	0.06	0.08	0.06	0.09	0.07
cis-2-olefina	0.09	0.07	0.14	0.11	0.20	0.16	0.19	0.15
Trans-2-olefina	0.14	0.10	0.10	0.08				

T = 500 °C y 1 atm

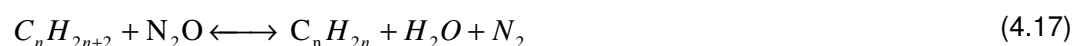
4.1.3. Discusión de resultados

Aunque los únicos datos experimentales disponibles, que son para C2-C4, muestran que a medida que aumenta el número de carbonos es más fácil la disociación de las parafinas [14], los cálculos obtenidos en este trabajo no se ajustan a este comportamiento, puesto que se observa que las parafinas C4-C10 son, en general, más difíciles de deshidrogenar que el propano. Es necesario resaltar las grandes diferencias encontradas en los valores de K y X_e calculados en este trabajo por los diferentes métodos ya explicados y los reportados por Bhasin y colaboradores [7] y obtenidos en [6]. La referencia [7] ha sido ampliamente citada y probablemente sus conclusiones han sido usadas para explicar y justificar investigaciones.

Según la Figura 4.4, en la cual se presenta la constante de equilibrio para un mayor rango de parafinas (C2-C18), parece ser que los datos reportados en [7] son sumamente genéricos y posiblemente la curva se obtuvo con muy pocos puntos calculados (no se reportan los valores calculados, solo la tendencia). De acuerdo al trabajo que se presenta en esta sección, las n-parafinas C4-C10 presentan una tendencia localizada diferente a lo que tradicionalmente se ha supuesto.

4.1.4. La deshidrogenación oxidativa: una opción para la deshidrogenación termodinámicamente favorecida

Debido a que las altas temperaturas requeridas para la deshidrogenación favorecen las reacciones competitivas de craqueo de reactantes y productos, y por consiguiente la baja selectividad a mono-olefinas, existe la necesidad de desarrollar otras alternativas tecnológicas. La deshidrogenación oxidativa (reacción exotérmica) es una vía para deshidrogenar a menores temperaturas y mejorar la selectividad, ya que el oxígeno consume el hidrógeno producido y desplaza el equilibrio hacia la formación de producto. Las ecuaciones 4.16 y 4.17 representan la deshidrogenación oxidativa usando oxígeno y óxido nitroso como agentes oxidantes, respectivamente:



Cuando se calcula la constante de equilibrio para la deshidrogenación usando oxígeno, a condiciones estándar (25 °C y 1 atm), se obtienen valores de órdenes superiores a 10^{20} . Y cuando se emplea óxido nitroso como agente oxidante se tienen valores de la constante de equilibrio, mucho más grandes, del orden de 10^{42} . Estos datos muestran que la deshidrogenación oxidativa está altamente favorecida por la termodinámica, aunque esto no implica que la reacción sea factible ya que también depende de la cinética involucrada y de la existencia de un catalizador excepcionalmente selectivo a monoolefinas.

En el equilibrio las velocidades de reacción, directa e inversa, son iguales. Un catalizador acelera estas velocidades, incrementando al inicio la rapidez de la reacción para llegar al equilibrio. Aunque la presencia del catalizador no afecta la afinidad termodinámica, ni la energía libre de Gibbs de los reactantes ni de los productos ni, por lo tanto, la constante de equilibrio, sí influye el tipo de especies intermedias que se pueden formar durante la reacción. La existencia de estas especies no sólo está determinada por su estabilidad relativa sino por la interacción con los sitios activos del catalizador bajo condiciones de reacción específicas.

Limitaciones de la oxidación catalítica selectiva relacionadas con las energías de enlace. Aunque no ha sido usual relacionar la termodinámica con la selectividad, es posible hacerlo involucrando el concepto de las energías de disociación de enlace. Los datos de conversión y selectividad de las reacciones oxidativas de parafinas a olefinas, aldehídos, ácidos carboxílicos y anhídros, de olefinas a di-olefinas y de aldehídos a ácidos, reportados por varios investigadores se han relacionado con la estructura de los reactantes y los productos para plantear las siguientes funciones:

$$[D^{\circ}H_{C-H}(\text{reactante}) - D^{\circ}H_{C-H}(\text{producto})] \quad (4.18)$$

$$[D^{\circ}H_{C-H}(\text{reactante}) - D^{\circ}H_{C-C}(\text{producto})] \quad (4.19)$$

donde, $D^{\circ}H$ representa la entalpía de disociación del enlace más débil.

Los resultados muestran que si la diferencia de entalpías es menor a 30 kJ/mol se alcanza una alta selectividad para todas las conversiones, mientras que para diferencias mayores a 70 kJ/mol la selectividad es muy pobre. Para valores entre 30 y 70 kJ/mol las selectividades pueden variar entre 0 y 100 % de una forma casi lineal [18]. Para el caso específico de la DHOX de pentano, suponiendo la energía del enlace más débil del penteno (no reportada) igual a la del buteno (Tabla 1.1) se calcula un valor para la ecuación 4.18 igual a 53 kJ/mol.

Considerando los límites que determinan la selectividad y el comportamiento casi lineal, se esperaría que la selectividad a penteno a partir de la DHOX de pentano fuera del orden del 50 % (en realidad este valor depende de la temperatura, del catalizador y del agente oxidante).

En la deshidrogenación oxidativa además de buscar conversiones de parafinas y selectividades a olefinas económicamente atractivas se deben procurar condiciones seguras que consideren el riesgo del manejo de la mezcla oxidante-parafina. En la Tabla 4.2 se presentan los límites de explosión para el hidrógeno y algunas parafinas de interés con respecto al aire (%v) [19].

Tabla 4.2. Límites de explosión con respecto al aire

Sustancia	Límite inferior	Límite superior
Hidrógeno	4.0	74.8
Metano	5.0	15.0
Propano	2.1	9.5
Butano	1.8	8.4
Pentano	1.5	7.8
Hexano	1.1	7.5

4.1.5. Conclusiones sobre los aspectos termodinámicos

La determinación de la conversión en el equilibrio es un tema que merece mayor atención (las n-parafinas C4-C10 son altamente interesantes a nivel comercial) y que requiere soporte experimental para validar los valores obtenidos a partir de los diferentes modelos termodinámicos. Definitivamente la forma más directa, pero la más compleja, de calcular la máxima conversión posible es la medición experimental de las concentraciones en el equilibrio, pero determinar con certeza el equilibrio y orientar la reacción sólo a la deshidrogenación requiere de equipos con gran sensibilidad y un catalizador altamente selectivo a mono-olefinas. Los valores de X_e y K para la deshidrogenación de parafinas reportados en [7] y que son citados en numerosas publicaciones no fueron reproducibles con nuestros cálculos.

Esto se debe posiblemente a que se parte de cálculos muy genéricos y pocos puntos, lo que conduce a una tendencia global en la que X_e y K crecen monótonicamente con el número de carbonos de la parafina (Figura 4.4), pero al realizar los cálculos en detalle se encuentra una tendencia localizada (C4-C10) diferente (Figura 4.3).

El análisis de los estudios anteriormente expuestos justifican las investigaciones encaminadas en el desarrollo de catalizadores térmicamente estables y selectivos hacia la producción de olefinas a partir de la deshidrogenación oxidativa de parafinas ligeras. El hecho de emplear agentes oxidantes como reactantes permite la posibilidad de la regeneración *in situ*. Sin embargo, aunque no existe una barrera termodinámica, se presentan limitaciones operacionales como el manejo de las concentraciones de los reactantes para evitar riesgos de explosión. Además, cabe destacar el uso racional y sostenible que se puede hacer de agentes oxidantes emergentes como el N_2O y el CO_2 . El N_2O que se encuentra disponible, objeto de la presente investigación, es un subproducto que no está puro sino mezclado, generalmente con gases de combustión, tiene una especial relevancia en el área de las tecnologías limpias, ambientalmente amigables y con potencial industrial.

NOMENCLATURA

D^o : Energía de disociación de enlace

ΔH_f^o : Entalpía de formación

ΔG^o : Cambio de la energía libre de Gibbs

ϕ_i : Coeficiente de fugacidad del componente i

ν_i : Coeficiente estequiométrico del componente i

n_i : Número de moles del compuesto i

a_{ik} : Número de átomos del componente k presente en el compuesto i

A_k : Cantidad total de átomos del k-ésimo elemento presentes al inicio de la reacción

4.2. PARTE EXPERIMENTAL

La investigación se desarrolló en las siguientes fases:

- a) **Fase cero.** Diseño, montaje y puesta en marcha de un sistema de reacción para llevar a cabo las diferentes pruebas catalíticas considerando el análisis en línea de los productos de reacción (sección 3.4).
- b) **Primera fase.** Síntesis y evaluación de catalizadores FeZSM-5, con diferentes relaciones molares Si/Al y Si/Fe, para determinar el material de mejor desempeño catalítico en la descomposición de N₂O.
- c) **Segunda fase.** Evaluación catalítica del mejor catalizador, obtenido en la primera fase, en la DHOX de pentano con N₂O. En esta etapa, las pruebas catalíticas se realizan en un rango de temperaturas entre 350 y 450 °C, manteniendo constante la velocidad espacial (WHSV) y la relación molar N₂O/C5. En esta fase también se lleva a cabo la modificación de las zeolitas con Pt, Sn y K con el propósito de evaluar su efecto catalítico en la DHOX de pentano.
- d) **Tercera fase.** Determinación de las condiciones de operación que permitan alcanzar el mejor desempeño catalítico.

4.2.1. Evaluación de la zeolita FeZSM-5 en la descomposición de N₂O

Composición de los catalizadores. Tradicionalmente en los artículos [15-17] se reporta la descomposición de N₂O sobre zeolitas con relaciones molares Si/Al y Si/Fe alrededor de 36 y 152, respectivamente. En esta investigación se tomaron estos valores como puntos centrales para sintetizar ocho zeolitas más (Tabla 4.3). La preparación se hizo por síntesis hidrotérmica siguiendo el protocolo descrito en la sección 3.1, sin embargo, las zeolitas FeZ-A, FeZ-B, FeZ-C, FeZ-D y FeZ-G resultaron amorfas. Las zeolitas con relación molar Si/Fe=76 además presentan conglomerados de óxidos de hierro identificables a simple vista. Se decidió aumentar las relaciones Si/Al y Si/Fe de 18 y 76 a 27 y 114, respectivamente, con el fin de obtener materiales cristalinos. En la Tabla 4.4 aparecen las zeolitas que finalmente se evaluaron en la descomposición de N₂O. En las Figuras 4.5 y 4.6 se muestran los difractogramas tanto de los materiales amorfos como de las zeolitas.

Tabla 4.3. Zeolitas FeZSM-5 preparadas por síntesis hidrotérmica

		Si/Fe		
		76	152	228
Si/Al	18	FeZ-A	FeZ-B	FeZ-C
	36	FeZ-D	FeZ-E	FeZ-F
	54	FeZ-G	FeZ-H	FeZ-I

Tabla 4.4. Zeolitas FeZSM-5 cristalinas preparadas por síntesis hidrotérmica

		Si/Fe		
		114	152	228
Si/Al	27	FeZ-J	FeZ-K	FeZ-L
	36	FeZ-M	FeZ-E	FeZ-F
	54	FeZ-N	FeZ-H	FeZ-I

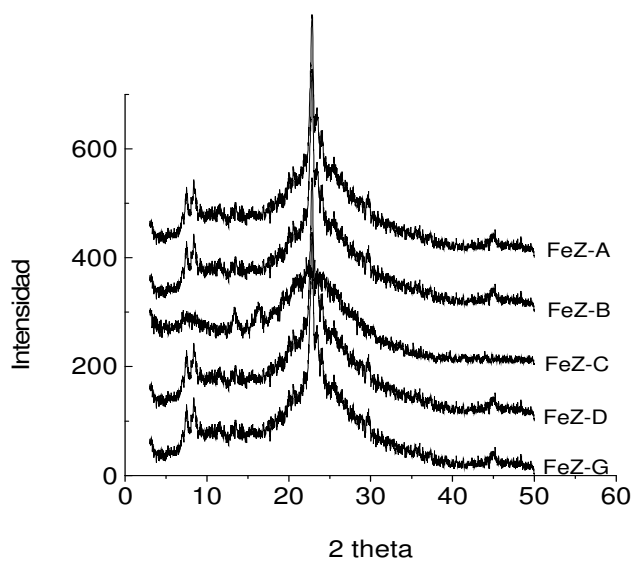


Figura 4.5. DRX de materiales amorfos obtenidos en el laboratorio

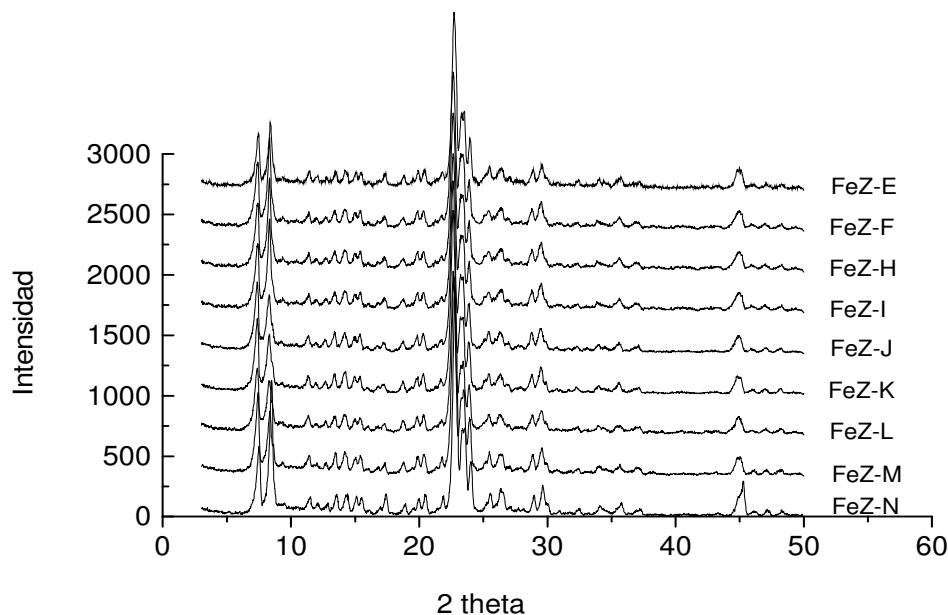
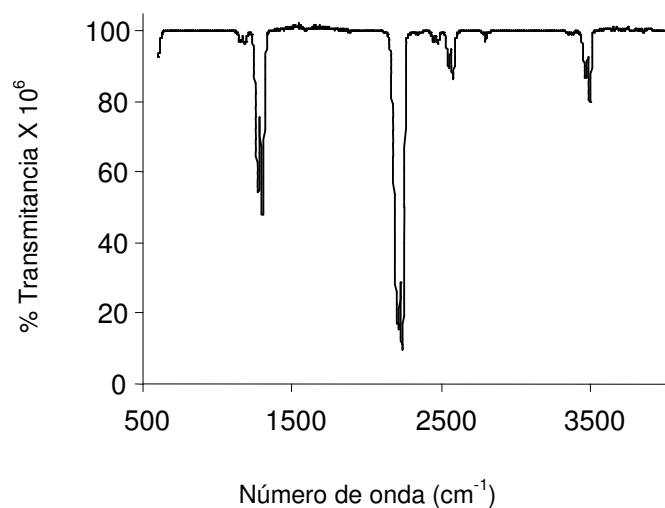
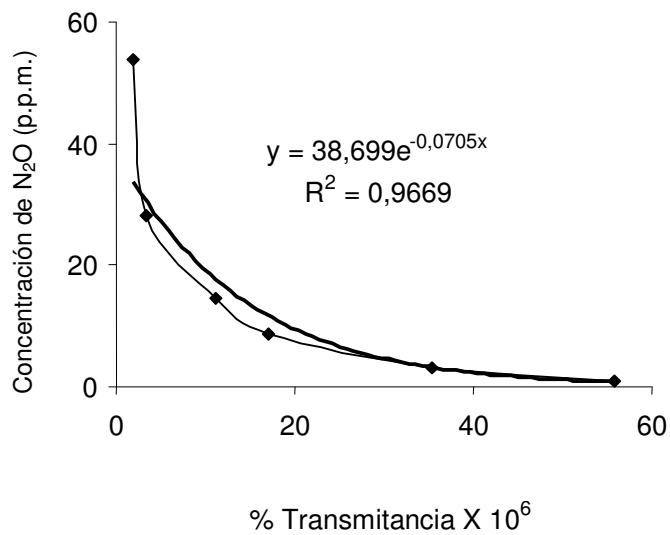


Figura 4.6. DRX de zeolitas FeZSM-5 preparadas en el laboratorio

Cálculo de la conversión. La descomposición de N_2O se calculó a partir de los espectros IR (Figura 4.7). La curva de calibración se obtuvo considerando las áreas del pico (número de onda = 2240) que dio mejor ajuste (Figura 4.8). El error involucrado en la determinación de la conversión es de 2 puntos porcentuales.

Condiciones de activación. Previamente a la realización de las pruebas catalíticas con todas las zeolitas preparadas, se determinaron con base en la literatura [20] y mediante pruebas exploratorias las mejores condiciones de activación (generación de sitios α) para la descomposición de N_2O . La zeolita FeZ-I ($Si/Al = 54$; $Si/Fe = 228$) se evaluó sin activación, con activación a 450 °C por 4 h y con activación a 550 °C por 5 h (Tabla 4.5).

Figura 4.7. Espectro de IR característico del N₂OFigura 4.8. Curva de calibración usando el pico 2240 cm⁻¹

La activación se hizo con un flujo de 30 mL/min de He que contenía 200 mbar de vapor de agua. Las condiciones de reacción fueron:

T= 550 °C

Masa de catalizador = 0.22 g

WHSV = $9.27 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Concentración de N_2O = 5000 p.p.m (balance He)

Flujo total = 340 mL/min

Considerando la incertidumbre en la determinación de la conversión (+/-2), al menos para la zeolita FeZ-I (Si/Al = 54; Si/Fe = 228), se observa que no hay efecto de la activación a 450 °C durante 4 h. Berlier y colaboradores [21] realizaron un estudio con varios materiales de Si y Fe, entre ellos FeZSM-5, y encontraron que la actividad del catalizador se incrementa con la temperatura de activación. Este hecho no es sorprendente para zeolitas basadas en Fe, ya que el Fe que se introduce durante la síntesis y queda en posiciones estructurales necesita altas temperaturas para romper los enlaces Fe-O-Si y migrar a posiciones extra-estructurales [22].

Tabla 4.5. Efectos de la activación con vapor en la actividad del catalizador FeZ-I

Condiciones de activación	% $X_{\text{N}_2\text{O}}$
Sin activación	39.49
Activación a 450°C durante 4 h	37.67
Activación a 550°C durante 5 h	71.12

WHSV = $9.27 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; 5000 p.p.m N_2O ; Flujo total = 340 mL/min

Presencia de Fe. El efecto del contenido de Fe en la zeolita sobre la descomposición de N_2O se evaluó con la zeolita Z-C (Si/Al = 27), la cual no contenía Fe (Si/Fe = ∞). Esta zeolita se activó con vapor a 550 °C durante 5 h y 30 mL/min de He con 200 mbar de vapor. Sorprendentemente, esta zeolita alcanzó una conversión de 4.13 % a 550 °C, aunque inferior a las demás zeolitas con hierro con la misma relación Si/Al (27) (Figura 4.9).

La zeolita Z-C se evaluó también sin activación y no se observó descomposición de N_2O . De acuerdo a Kumar y colaboradores [23] las especies de Al extra-estructural generadas por activación moderada también exhiben propiedades catalíticas.

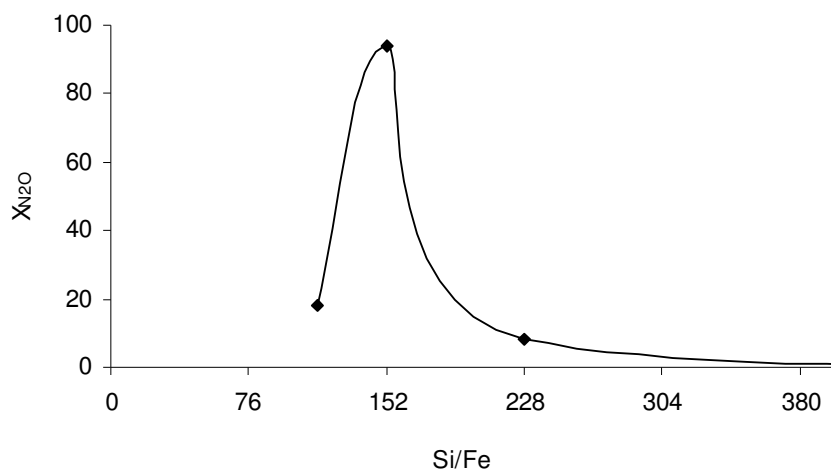


Figura 4.9. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5 a 550 °C
WHSV = $9.27 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; 5000 p.p.m N_2O ; Flujo total = 340 mL/min, Si/Al = 27

Efecto de las relaciones Si/Al y Si/Fe. Con el fin de estudiar la influencia de las relaciones molares Si/Fe y Si/Al en la descomposición de N_2O se estableció un diseño factorial 3^2 , tres niveles para cada uno de los factores: Si/Al y Si/Fe (Tabla 4.4). La variable respuesta fue la conversión de N_2O . En la Figura 4.10 aparece la descomposición de N_2O con respecto a la temperatura para las diferentes zeolitas evaluadas. En la Figura 4.11 se presentan la variación del desempeño de las zeolitas en la descomposición de N_2O a 550 °C, considerando las diferencias en las relaciones molares Si/Al y Si/Fe.

El protocolo de síntesis que aparece en la sección 3.1 fue seguido rigurosamente en la experimentación que se desarrolló en esta investigación.

Así mismo, el proceso de activación y de reacción fue igualmente implementado para todos los catalizadores evaluados. La incertidumbre experimental se determinó con la desviación estándar de dos réplicas realizadas en el punto central, es decir, dos pruebas catalíticas bajo las mismas condiciones sobre la zeolita FeZ-E ($\text{Si/Al} = 36$ y $\text{Si/Fe} = 152$). La conversión para cada una de las réplicas fue de 12.87 y 11.60 %. La desviación estándar de 0.90 indica una precisión experimental razonable.

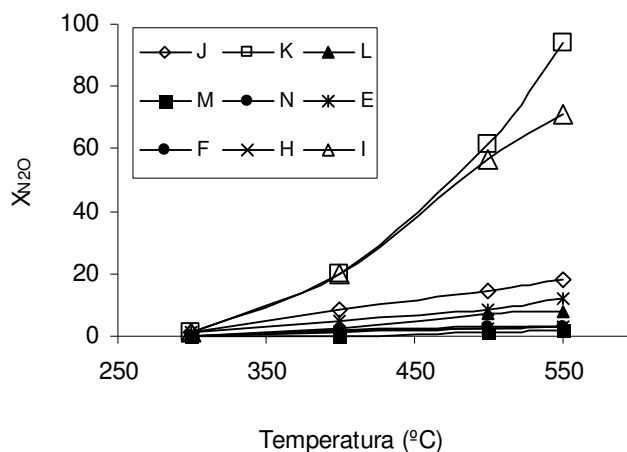


Figura 4.10. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5
 $\text{WHSV} = 9.27 \times 10^4 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; 5000 p.p.m N_2O ; Flujo total = 340 mL/min

Para determinar el efecto de los factores Si/Al y Si/Fe sobre la descomposición de N_2O se usó el software Statgraphics Plus 4.0. De acuerdo al análisis de varianza para la conversión (ANOVA), el cual se presenta en la Tabla 4.6, ninguno de los factores ni sus interacciones tienen significancia estadística (valores $P > 0.05$) en la conversión de N_2O . Según el R-cuadrado estadístico, los factores evaluados explican únicamente el 62.78 % de la variabilidad en la conversión. Estos resultados estadísticos indican que deben existir otros parámetros, consecuencia muy probablemente de las relaciones Si/Al y Si/Fe , y además dependientes de factores intrínsecos al método de preparación y a las condiciones de activación y reacción, que afectan el comportamiento catalítico.

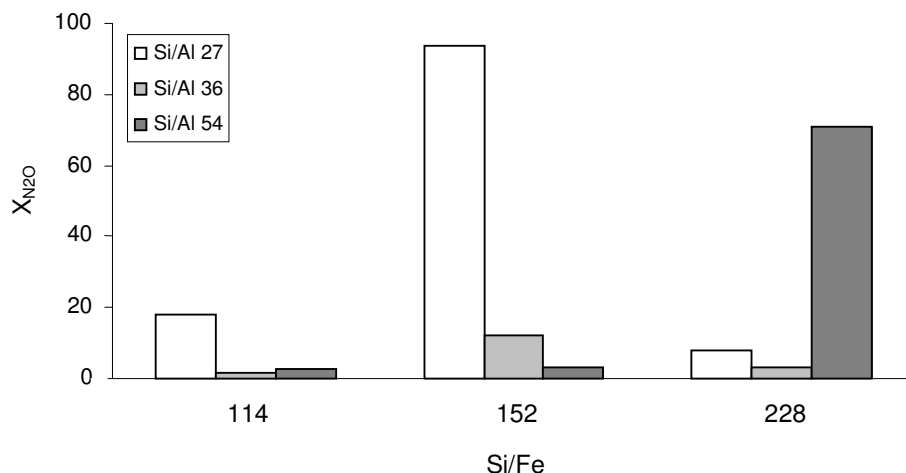


Figura 4.11. Conversión de N₂O sobre FeZSM-5 a 550 °C
 WHSV = 9.27×10^4 mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹; 5000 p.p.m N₂O; Flujo total = 340 mL/min

Berlier y colaboradores [21,22] reportan que a pesar de haber realizado un gran número de experimentos no fueron capaces de obtener un comportamiento completamente reproducible. Ellos consideran que la actividad está controlada por muchos parámetros finos. Sus trabajos previos de caracterización sistemática de un gran número de muestras indican como la distribución y la naturaleza de los sitios de Fe alojados en matrices zeolíticas puede cambiar notablemente con pequeñas variaciones en las condiciones de activación [22]. En la opinión de Berlier, la misma explicación podría extenderse a cambios pequeños durante la reacción: re-arreglos estructurales (agregación o cambios en el entorno local de los sitios de Fe) jugarían un papel al inicio de la reacción, dependiendo de las condiciones experimentales.

Efecto de las propiedades estructurales. Considerando que el análisis estadístico, basado en las variables Si/Al y Si/Fe, fue infructuoso para explicar la variabilidad del comportamiento catalítico de los catalizadores FeZSM-5 en la descomposición de N₂O, se buscó una explicación en las características de cristalinidad y amorficidad de las zeolitas, como complemento a la composición.

La existencia y dispersión del Al extra-estructural y por ende en el tipo de especies de Fe generadas dependen en gran medida de las propiedades estructurales [22,23]. El estado de coordinación del Fe cambia dramáticamente dependiendo de si éste está anclado a material cristalino o amorfo [21-28]. Con el fin de encontrar una explicación a la diferencia en la actividad presentada por estos catalizadores se midió el área superficial y el volumen de poro de las zeolitas de alto y bajo desempeño en la descomposición de N_2O : FeZ-K y FeZ-H, respectivamente, sin embargo, los valores hallados no dan mayor claridad para el análisis de los resultados (Tabla 4.7).

Tabla 4.6. ANOVA para la conversión de N_2O sobre diferentes zeolitas FeZSM-5

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:SiAl	109,649	1	109,649	0,12	0,7420
B:SiFe	963,907	1	963,907	1,10	0,3544
AA	2162,14	1	2162,14	2,46	0,1921
AB	2752,58	1	2752,58	3,13	0,1517
BB	955,668	1	955,668	1,09	0,3563
Total error	3521,1	4	880,274		
Total (corr.)	9461,17	9			
R-squared					62,78 %
R-squared (adjusted for d.f.)					16,26 %

Tabla 4.7. Área superficial y volumen de poro

Zeolita	Si/Fe	Si/Al	Área BET (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	X_{N₂O}
FeZ-K	152	27	251.12	0.26	93.78
FeZ-H	152	54	332.84	0.57	3.04

En la Tabla 4.8 aparecen los valores calculados de cristalinidad y de conversión de N₂O. El porcentaje relativo de cristalinidad se calculó como la relación entre la suma de las intensidades de tres picos representativos ubicados en: 8.5, 22.8 y 45.3 ° de las diferentes zeolitas respecto a la zeolita FeZ-I. En la Figura 4.12 se presenta la correspondencia existente entre la tendencia de la cristalinidad y de la actividad, teniendo en cuenta las relaciones molares Si/Al y Si/Fe. No debe entenderse que la cristalinidad y la conversión aumentan con la relación Si/Fe, la correlación mostrada es de tipo cualitativo. Según la Figura 4.12, para las zeolitas Si/Fe 114 y 228 varía de la misma forma que varía la relación Si/Al.

Tabla 4.8. Correspondencia entre cristalinidad y actividad de la FeZSM-5

		Si/Al		
		27	36	54
		% Cristalinidad		
Si/Fe	114	2.74	1.61	1.89
	152	42.64	40.32	54.00
	228	80.55	42.83	100.00
		X_{N₂O}		
Si/Fe	114	17.89	1.65	2.89
	152	93.78	12.24	3.04
	228	8.11	3.04	71.12

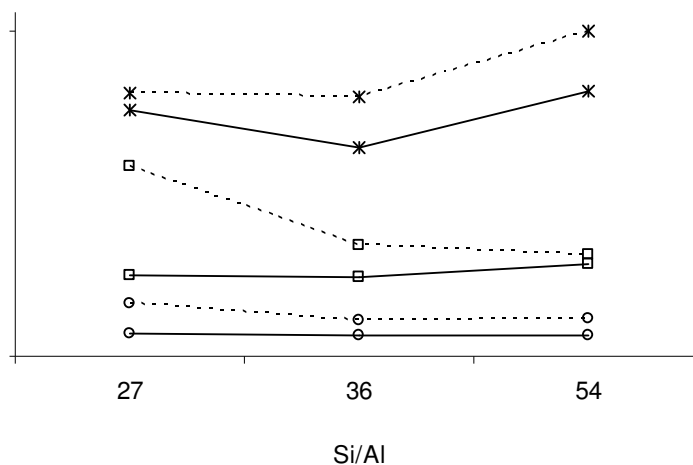


Figura 4.12. Correspondencia entre cristalinidad y actividad de la FeZSM-5
 --- Conversión de N₂O; — Cristalinidad; O Si/Fe = 114; □ Si/Fe = 152; * Si/Fe = 228

4.2.2. Análisis y conclusiones de los resultados de la descomposición de N₂O

El método de preparación usado en el laboratorio para sintetizar los catalizadores que se evaluaron en la descomposición de N₂O presenta límites para las relaciones molares Si/Al y Si/Fe más allá de los cuales no se pudo obtener materiales cristalinos: para Si/Al ≤ 18 con Si/Fe entre 76 y 228, y para Si/Fe ≤ 76 con Si/Al entre 18 y 54. Más adelante, durante el desarrollo de la investigación se encontró que es posible obtener FeZSM-5 con Si/Fe = 76 (y Si/Al > 54) aumentando el tiempo de envejecimiento (homogenización del gel final antes del proceso de cristalización) de 30 minutos a 1 hora. Esto ocurre debido a que en el periodo de envejecimiento la agitación favorece las reacciones de polimerización, depolimerización y condensación, que experimenta el gel de síntesis, las cuales inducen la cristalización y contribuyen a determinar las características finales de los materiales [27].

Las mejores condiciones encontradas en el laboratorio para la activación de los catalizadores FeZSM-5, empleados en la descomposición de N₂O, son: temperatura: 550 °C, tiempo: 5 h, gas activador: 30 mL/min de He con 200 mbar de vapor de agua.

En la activación, que genera los sitios activos α , la variable temperatura tiene mayor efecto que el tiempo, cuando se mantiene constante el flujo y el contenido de vapor del gas de activación [20-22]. La evaluación de un catalizador con Si/Al = 27 y sin Fe (Si/Fe = ∞) sin activar no produjo descomposición de N₂O, pero una vez activado alcanzó un valor de 4.13 %, esto se debe a que durante la activación no sólo se obtiene Fe extra-estructural sino que además se genera Al extra-estructural, el cual al parecer también contribuye a la actividad catalítica [23].

El análisis estadístico realizado considerando como variables experimentales las relaciones molares Si/Al y Si/Fe, y como variable respuesta la conversión de N₂O sugiere y apoya los planteamientos de otros investigadores [21-28] en cuanto a la existencia de variables adicionales, o interacciones entre ellas, que determinan el desempeño catalítico de las zeolitas FeZSM-5.

En la Figura 4.13 se comparan las conversiones obtenidas con las zeolitas K e I (zeolitas de mejor desempeño de las preparadas y evaluadas en este trabajo) y los resultados presentados por Pérez-Ramírez y colaboradores [30]. En las evaluaciones catalíticas realizadas en nuestro trabajo no se usaron agentes reductores, sin embargo, se alcanzan valores superiores a los presentados en la referencia [30] cuando usan una relación molar CO/N₂O = 0.13. Las relaciones Si/Al y Si/Fe usadas en [30] son 31 y 152, respectivamente y se hizo un tratamiento con vapor a 600°C con flujo de N₂ y una presión parcial de vapor de 300 mbar; las condiciones de reacción fueron: W/F = $3 \times 10^5 - 9 \times 10^5$ g_{cat}·s·mol⁻¹ y un flujo de alimento con 1500 p.p.m. de N₂O disuelto en He. En nuestro caso, la zeolita K tiene relaciones molares Si/Al = 27 y Si/Fe = 152, y la zeolita I, Si/Al = 54 y Si/Fe = 228. Las condiciones del tratamiento con vapor fueron 550 °C durante 5 h con flujo de He y contenido de vapor de 200 mbar. Para la reacción el tiempo espacial fue 1.1×10^3 g_{cat}·s·mol⁻¹ y una concentración de N₂O de 5000 p.p.m.

Con base en los resultados obtenidos en esta primera fase experimental, y considerando que el catalizador FeZ-K (Si/Al = 27; Si/Fe = 152) presenta la mayor actividad en la descomposición de N₂O, se decide trabajar con este material en las pruebas de DHOX de pentano asistida con N₂O como agente oxidante.

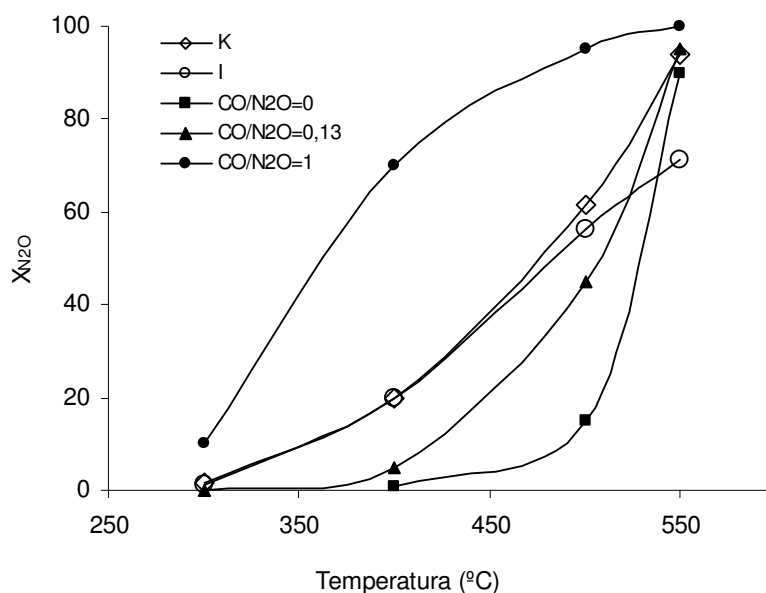


Figura 4.13. Conversión de N_2O sobre FeZSM-5 con y sin agentes reductores K e I se prepararon en el laboratorio y las demás curvas corresponden a la referencia [30]

4.2.3. Pruebas de DHOX de pentano con N_2O como oxidante

Montaje experimental. En la Figura 4.14 se esquematiza el sistema de flujos que conforman el alimento. También se muestran las corrientes que van hacia el cromatógrafo para análisis de productos de reacción o el blanco que se toma para hacer los cálculos de conversión y selectividad. Las líneas punteadas indican las corrientes que se dan paso cuando no se está llevando a cabo la reacción. El sistema de reacción construido garantiza que antes de que el alimento entre en contacto con el lecho catalítico ya esté perfectamente mezclado y a la temperatura de reacción, gracias al serpentín de pre-calentamiento ubicado antes del reactor y dentro del horno (Figura 3.3). Las pruebas catalíticas se hacen a la presión atmosférica de Medellín (640 mmHg). En la sección 3.4 se hace una descripción más detallada del montaje.

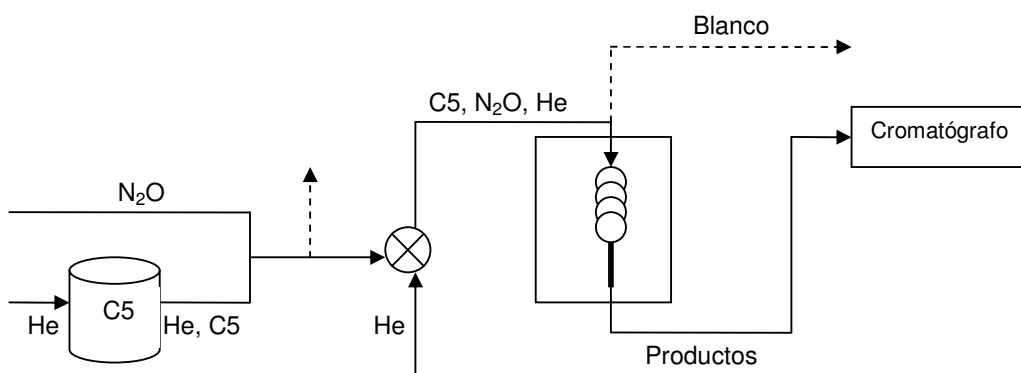
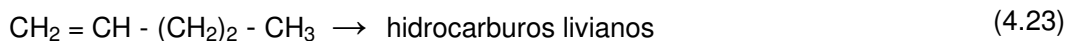
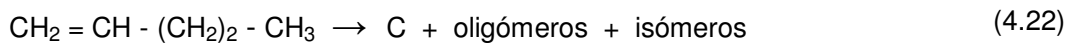
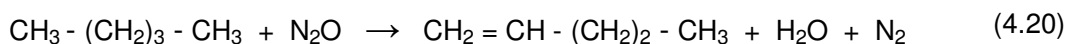
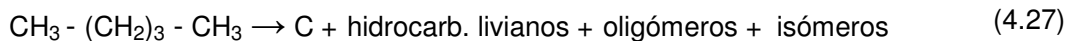
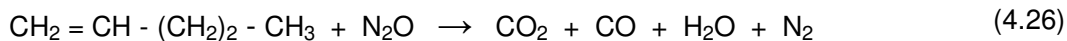


Figura 4.14. Esquema de las corrientes del sistema de reacción

Determinación de la actividad y selectividad del catalizador

Las siguientes ecuaciones representan el sistema básico de reacciones químicas que se considera que ocurren sobre el lecho catalítico, teniendo en cuenta la presencia de los reactantes: pentano y N₂O. Estas ecuaciones no están balanceadas considerando que son sólo representaciones de reacciones de transformación:





Las reacciones representadas por las ecuaciones 4.23, 4.24 y 4.26 se verifican con los siguientes cromatogramas correspondientes a los productos obtenidos a 450 °C.

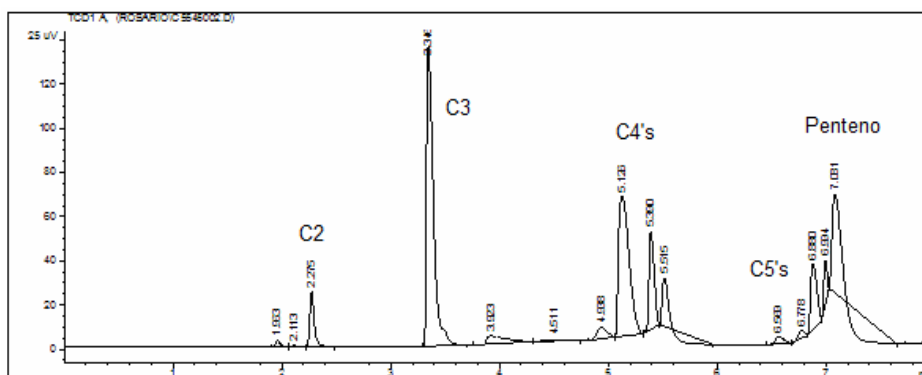


Figura 4.15. Productos de descomposición de penteno, en ausencia de oxidantes, a 450 °C sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5

$$C_{C5} = 30000 \text{ p.p.m}; \text{Flujo total} = 220 \text{ mL min}^{-1}; \text{WHSV} = 2.63 \times 10^5 \text{ mL.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

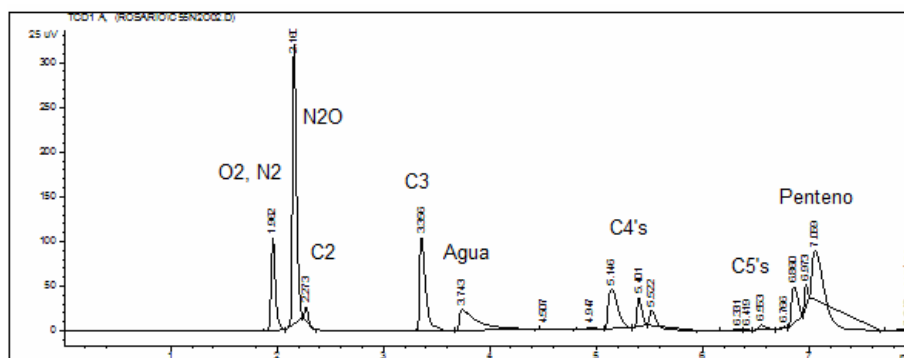


Figura 4.16. Productos de descomposición de penteno, en presencia de N_2O , a 450 °C sobre 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5

$$C_{C5} = 30000 \text{ p.p.m}; \text{N}_2\text{O}/\text{C}_5 = 2; \text{Flujo total} = 220 \text{ mL min}^{-1}; \text{WHSV} = 2.63 \times 10^5 \text{ mL.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

Los cromatogramas de las Figuras 4.15 y 4.16 muestran que el penteno en ausencia o en presencia de N_2O se descompone a hidrocarburos livianos. La reacción de combustión (ecuación 4.26) se confirma por la presencia del pico de agua. Por otra parte, la Figura 4.17 revela que no ocurre la deshidrogenación directa de pentano, al menos, bajo las condiciones de evaluación.

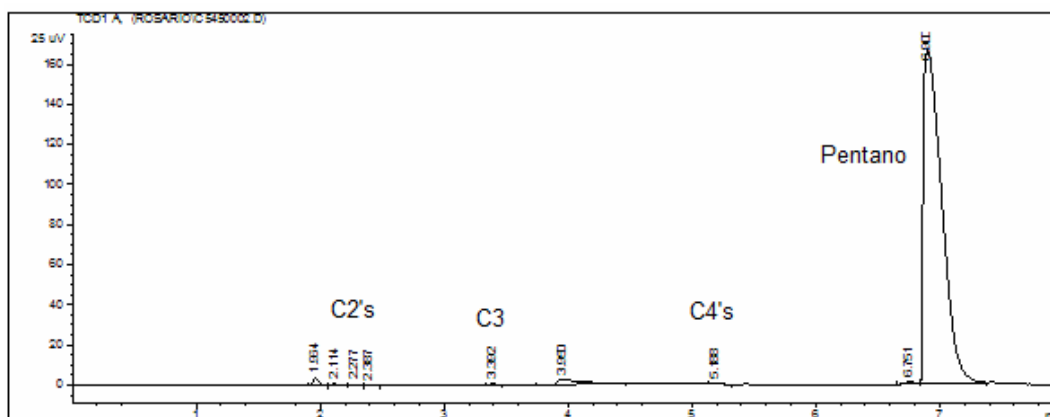


Figura 4.17. Productos de descomposición de pentano, en ausencia de oxidantes, a 450 °C sobre 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5

$$C_{C_5} = 30000 \text{ p.p.m}; \text{Flujo total} = 220 \text{ mL min}^{-1}; \text{WHSV} = 2.63 \times 10^5 \text{ mL.h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$$

Para evaluar y comparar el desempeño de los diferentes catalizadores se definen la conversión de pentano y dos selectividades: Selectividad de deshidrogenación (S^d) y Selectividad efectiva a penteno (S^e). La primera se calcula considerando todos los hidrocarburos que se podrían formar por la transformación de penteno (ecuaciones 4.23, 4.24 y 4.26) y el penteno mismo. En la ecuación 4.30 no se emplean los factores de respuesta debido a que se desconoce la identidad de varios de los compuestos. Esta selectividad es sólo una definición útil para comparar el comportamiento catalítico de los catalizadores. La selectividad efectiva a penteno sólo tiene en cuenta el penteno que sale como producto. La conversión de pentano, la selectividad de deshidrogenación y la selectividad efectiva a penteno se definen con las áreas cromatográficas de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$X_{C5} = \frac{(A_{C5,0} - A_{C5})}{A_{C5,0}} \times 100 \quad (4.28)$$

$$S^d = \frac{(A_{C5=} + \sum A_H)}{(A_{C5,0} - A_{C5})} \times 100 \quad (4.29)$$

$$S^e_{C5=} = \frac{(A_{C5=} - A_{C5=,0}) \cdot FR_{C5=}}{(A_{C5,0} - A_{C5}) \cdot FR_{C5}} \times 100 \quad (4.30)$$

donde.

X_{C5} : Conversión del pentano

$S^e_{C5=}$: Selectividad efectiva a penteno

S^d : Selectividad de deshidrogenación

$A_{C5,0}$: Área de pentano en el alimento

$A_{C5=,0}$: Área del penteno en el alimento

A_{C5} : Área del pentano en la corriente que sale del reactor

$A_{C5=}$: Área del penteno en la corriente que sale del reactor

A_H : Área de los posibles productos de descomposición del penteno en la corriente que sale del reactor

FR_{C5} : Factor de respuesta para el pentano

$FR_{C5=}$: Factor de respuesta para el penteno

Reactantes. El pentano empleado (pureza > 99.5 %, J.T Baker) está en estado líquido (temperatura de ebullición, 36 °C) y se alimenta al reactor al ser transportado por He. El gas diluyente que se usa es He (pureza > 99.5 %), los oxidantes son N₂O (pureza > 99.9 %) y aire seco (pureza > 99.5 %).

Pre-tratamiento de los catalizadores. Para las pruebas catalíticas se emplea como base el catalizador FeZSM-5, con relaciones molares Si/Al = 27 y Si/Fe = 152, con el cual se alcanzó la mayor conversión de N₂O (sección 4.2).

Este catalizador que originalmente está en forma sódica se intercambia con NH_4Cl y se pasa a su forma ácida, HFeZSM-5. En las secciones 3.1 y 3.2 se describen con más detalle los procedimientos para la preparación de los catalizadores y para la modificación con Pt, Sn y K mediante impregnación húmeda. Antes de la reacción los catalizadores son activados con vapor y luego reducidos con H_2 . El proceso de activación se hace por 5 h a $550\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de He de 30 mL/min y 200 mbar de vapor, y la reducción con un flujo de 30 mL/min de H_2 a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

4.2.4. Caracterización de los catalizadores

Difracción de Rayos X. La Figura 4.18 corresponde al difractograma de dos catalizadores (HFeZSM-5 y 0.0075 %Sn/Pt/HFeZSM-5) antes y después del tratamiento de activación con vapor, y en ella se observa que no hay variación apreciable en la cristalinidad. El tratamiento con vapor, que se usó para activar los catalizadores ($550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h con 200 mbar de vapor), no se considera severo pero si eficiente para la formación de sitios α , como se verificó con las pruebas de descomposición de N_2O .

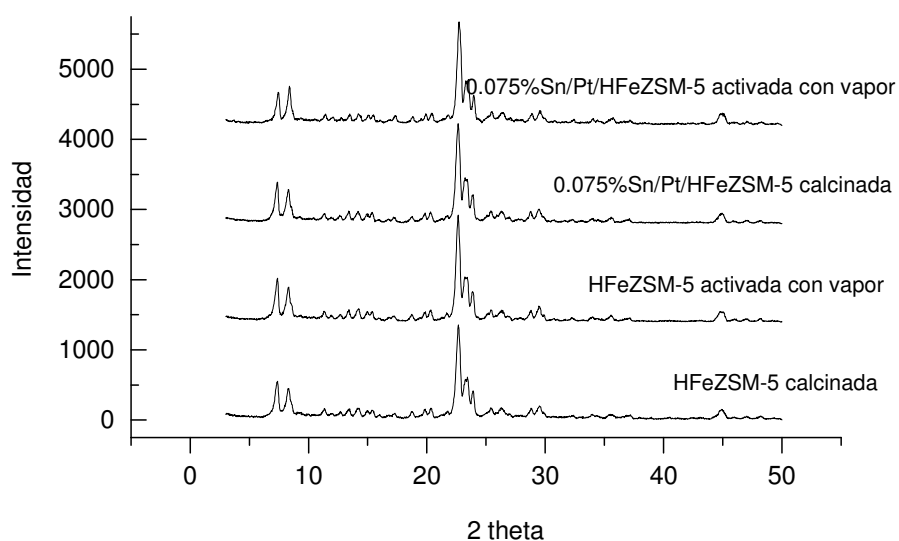


Figura 4.18. DRX de catalizadores antes y después del tratamiento con vapor

Adsorción de Nitrógeno. En la Tabla 4.9 se resumen las características superficiales del catalizador HFeZSM-5. La Figura 4.19 presenta las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K, las cuales indican la existencia de mesoporos y microporos en el catalizador. Las Figuras 4.20 y 4.21 muestran la distribución de tamaño de poro determinada por el método BJH de desorción, y de éstas se puede concluir que se tiene una distribución estrecha de diámetro de mesoporos alrededor de 3.4 nm.

Tabla 4.9. Caracterización superficial del catalizador HFeZSM-5

Área superficial BET	326.61 m ² /g
Volumen total de poro (single point)	0.2034 cm ³ /g
Diámetro de poro (BJH)	3.3898 nm

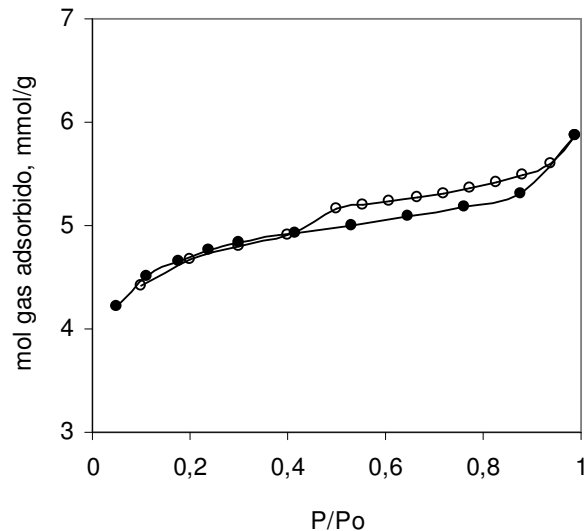


Figura 4.19. Isotermas de adsorción (○) y desorción (●) de nitrógeno a 77 K del catalizador HFeZSM-5

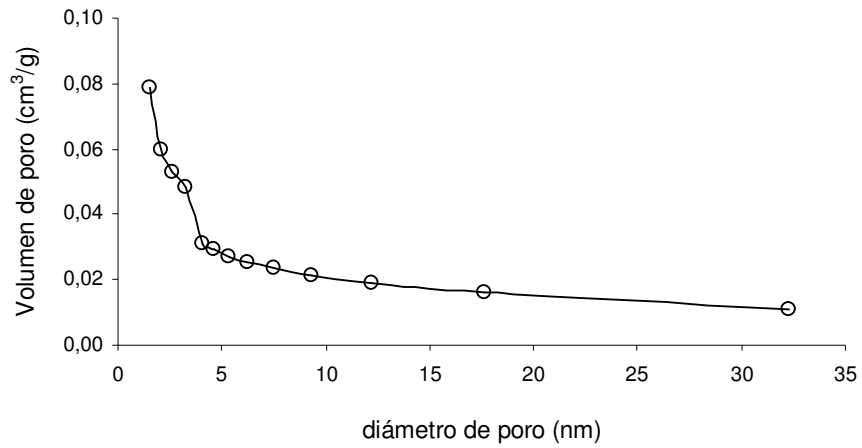


Figura 4.20. Variación del volumen de poro (método BJH)

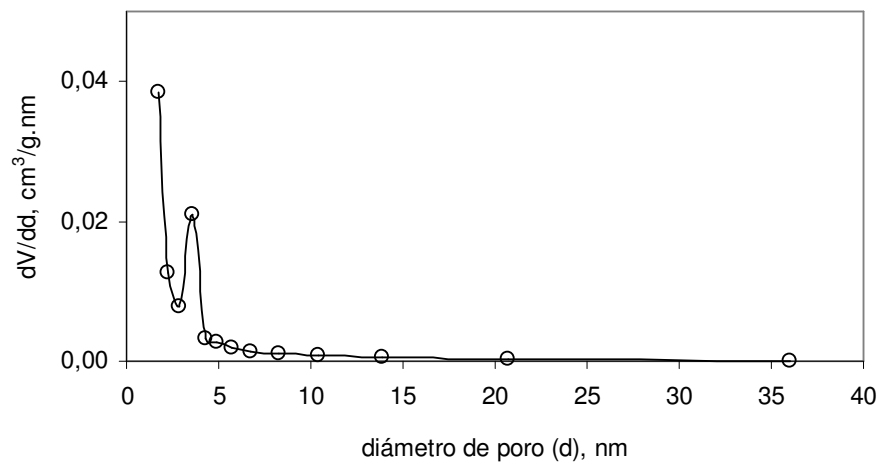


Figura 4.21. Distribución de tamaño de poro a partir de la curva de desorción usando el método BJH

Espectroscopía IR por Transformada de Fourier y Reflectancia Difusa. En la Figura 4.22 se comparan los espectros IR de algunos de los catalizadores empleados en las pruebas. En todos los catalizadores se observan las bandas 855-882 cm^{-1} que caracterizan las unidades aisladas de FeO_4 , pero no las bandas entre 1001 y 769 cm^{-1} que indican la presencia de grupos Si-OH [28]. Desafortunadamente por cuestiones técnicas no se pudo analizar la zona entre 3500 y 3800 cm^{-1} que es donde se encuentran bandas asociadas al Al extra-estructural, puentes ácidos Brønsted y grupos terminales Si-OH [22,23,28].

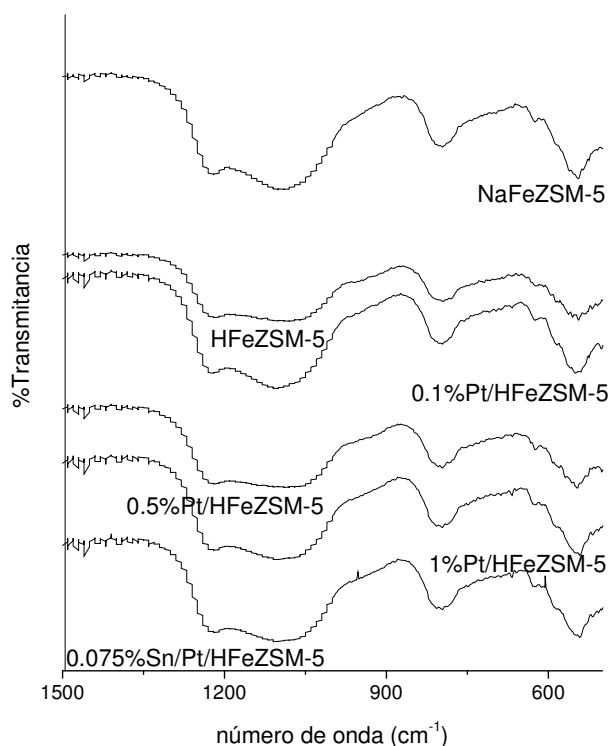


Figura 4.22. Espectros infrarrojo con reflectancia difusa para los catalizadores FeZSM5

Desorción Térmica Programada de Amoniac. Las muestras se saturaron con una corriente de He con 3 % de NH_3 a 25 $\text{mL}_{\text{STP}}/\text{min}$ y luego se desorbió el NH_3 pasando una corriente de He y subiendo la temperatura hasta 1000 $^{\circ}\text{C}$ a 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La Figura 4.23 muestra fundamentalmente dos zonas donde se encuentran complejos ácidos: la de acidez débil con una temperatura máxima de 198 °C y la de acidez fuerte con una temperatura máxima de 402 °C. La zona de interés en la cual se llevaron a cabo las evaluaciones catalíticas (350 – 450 °C) comprende la zona de acidez fuerte. En esta zona se puede observar una clara diferencia entre los catalizadores NaFeZSM-5 y HFeZSM-5: efectivamente el catalizador sódico no presenta acidez fuerte. El catalizador HFeZSM-5 es también más ácido que los demás catalizadores, al parecer el Pt de alguna forma disminuye la acidez del catalizador zeolítico. Con la presencia de Sn la disminución de la acidez es mucho más apreciable, pero todavía se conserva. En la Tabla 4.10 se presenta la cantidad de sitios ácidos (calculada como el área bajo la curva) de cada una de las zonas de acidez para algunos catalizadores.

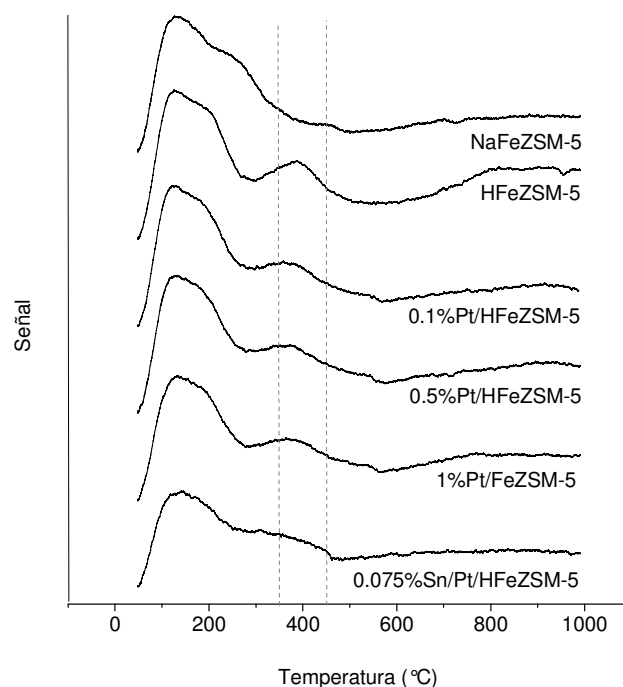


Figura 4.23. Análisis TPD-NH₃ de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano

Tabla 4.10. Acidez de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano

Catalizador	Cantidad de sitios ácidos (u.a) - zona de acidez débil	Cantidad de sitios ácidos (u.a) – zona de acidez fuerte
NaFeZSM-5	0.95496	0
HFeZSM-5	1.77145	2.08310
0.1 %Pt/HFeZSM-5	1.37936	1.75019
0.5 %Pt/HFeZSM-5	1.55899	1.74318
1 %Pt/HFeZSM-5	1.38653	1.68887
0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5	0.95940	0.31486

u.a: unidades arbitrarias

Reducción con H_2 a Temperatura Programada. Las muestras previamente oxidadas se someten a una corriente de Ar con 10 % de H_2 a 25.12 mL_{STP}/min calentando hasta 900 °C a 10 °C/min. El análisis TPR- H_2 (Figura 4.24) presenta, al igual que el TPD- NH_3 , dos zonas de reducibilidad: la primera a 293 °C y la segunda a 600 °C. En la Tabla 4.11 se presenta el consumo de H_2 (calculado como el área bajo la curva) correspondiente a la primera zona de reducibilidad, donde se localiza el rango de evaluación catalítica. Con respecto a la dispersión de Pt (Tabla 4.11), se observa que para la más baja concentración la dispersión es mejor y que se incrementa con la incorporación de Sn. Para las cargas de 0.5 y 1 % la dispersión es pobre, seguramente debido a que una mayor cantidad de Pt favorece la tendencia a formar aglomerados. El catalizador modificado con Sn presenta la mayor reducibilidad y la mayor dispersión de Pt.

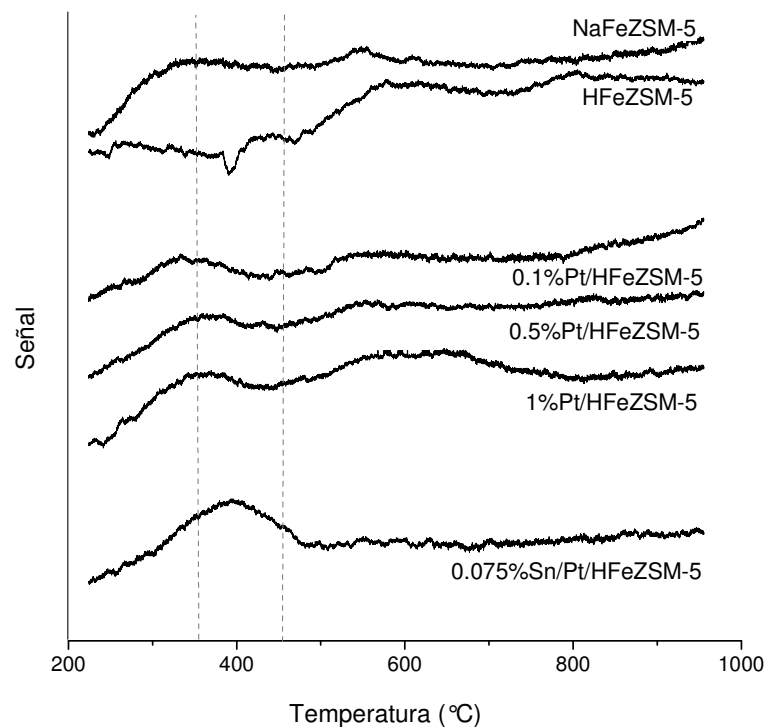


Figura 4.24. Análisis TPR-H₂ de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano

Tabla 4.11. Reducibilidad de los catalizadores evaluados en la DHOX de pentano

Catalizador	Consumo de H₂ (u.a) - zona de reducibilidad débil	Dispersión de Pt (% p/p)
NaFeZSM-5	1.4569	-
HFeZSM-5	0	-
0.1 %Pt/HFeZSM-5	0.04799	34.23
0.5 %Pt/HFeZSM-5	0.18873	9.53
1 %Pt/HFeZSM-5	0.44252	8.78
0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5	0.63054	65.94

u.a. unidades arbitrarias

Microscopía Electrónica de Barrido. La morfología característica de los catalizadores HFeZSM-5 se puede apreciar en la Figura 4.25. El tamaño del cristal está alrededor de 500 nm. A pesar de que la cristalización se realiza en una autoclave de forma estática se observa una distribución de tamaño de partícula bastante homogénea aunque no se realizó un histograma de distribución. Este análisis se hizo sólo sobre el catalizador HFeZSM-5, ya que este mismo fue él que se modificó con Pt, Sn y iones alcalinos. El análisis Mössbauer también se hizo sólo para este catalizador HFeZSM-5.

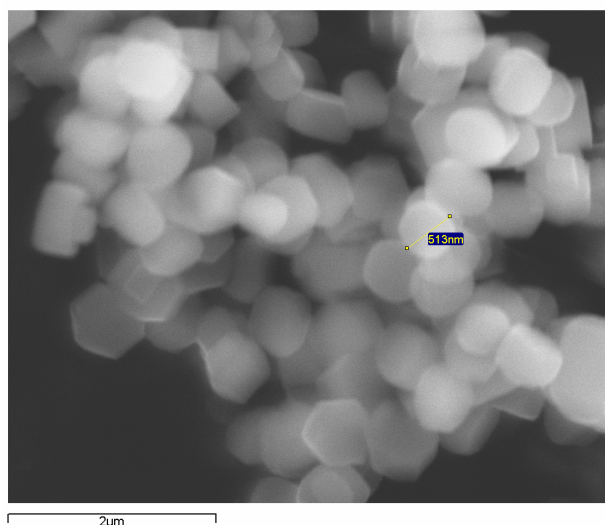


Figura 4.25. Imagen SEM del catalizador HFeZSM-5

Espectroscopía Mössbauer. De acuerdo al análisis Mössbauer realizado sobre el catalizador HFeZSM-5 sin activar (Figura 4.26), el estado de oxidación de las especies de hierro presentes corresponde a Fe^{3+} (Tabla 4.12). Los iones Fe^{3+} en coordinación tetraedral formando parte de complejos dinucleares enlazados con puentes OH son los precursores de los sitios α (Figura 2.2), las cuales pueden ser fácilmente reducidas a Fe^{+2} durante el tratamiento con vapor [27]. No se hizo análisis Mössbauer a las muestras tratadas con vapor ya que en la literatura aparece ampliamente reportado el efecto del tratamiento con vapor sobre estas especies dinucleares de Fe.

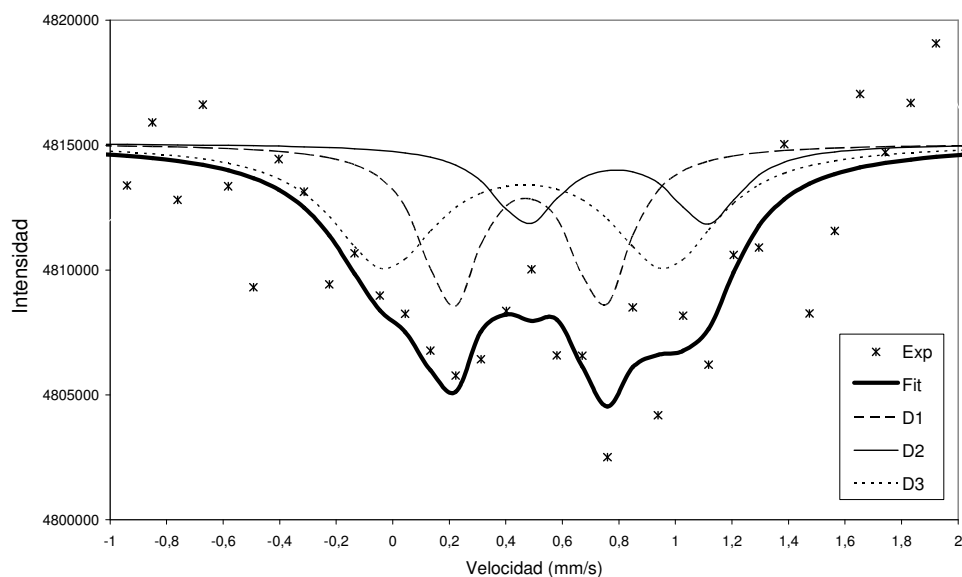


Figura 4.26. Espectro Mössbauer del catalizador HFeZSM-5

Tabla 4.12. Parámetros Mössbauer del catalizador HFeZSM-5

IS (mm s ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)	Intensidad relativa (%)	Estado de oxidación y coordinación del Fe [25]
0.22	0.54	22.7	iones Fe ³⁺ en coordinación tetraedral
0.49	0.63	44.6	iones Fe ³⁺ en coordinación octaedral
-0.04	0.98	32.7	iones Fe ³⁺ en coordinación tetraedral, complejos dinucleares enlazados con OH's

Análisis Termogravimétrico. En la Tabla 4.13 se muestra el contenido de coque en catalizadores evaluados a 450 °C por 16 min y los cambios en la conversión (ΔX_{C5}) y selectividad efectiva a penteno (ΔS^e) relativas a sus valores iniciales, respectivamente. No se encontró ninguna correlación entre el contenido de coque y las variaciones en el desempeño catalítico. En general, el análisis termogravimétrico de todos los catalizadores tiene dos zonas, la primera correspondiente a la pérdida de agua (fisi y quimisorbida) y la segunda debida a la pérdida por combustión de coque (Figura 4.27).

Tabla 4.13. Cantidad de coque depositado a 450 °C durante 16 min

Catalizador	% Coque	ΔX_{C5}	ΔS^e
NaFeZSM-5	8.99	81.66	100.00
HFeZSM-5	8.66	15.35	-
0.1%Pt/HFeZSM-5	7,73	72.62	100.00
0.5%Pt/HFeZSM-5	7.67	74.19	100.00
1%Pt/HFeZSM-5	916	47.87	53.33
0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5	6,83	41.49	-2.34
0.100%Sn/Pt/HFeZSM-5	7,54	35.37	8.37
0.125%Sn/Pt/HFeZSM-5	7.79	39.42	8.37
0.075%Sn/Pt/NaFeZSM-5	8.27	72.03	100.00

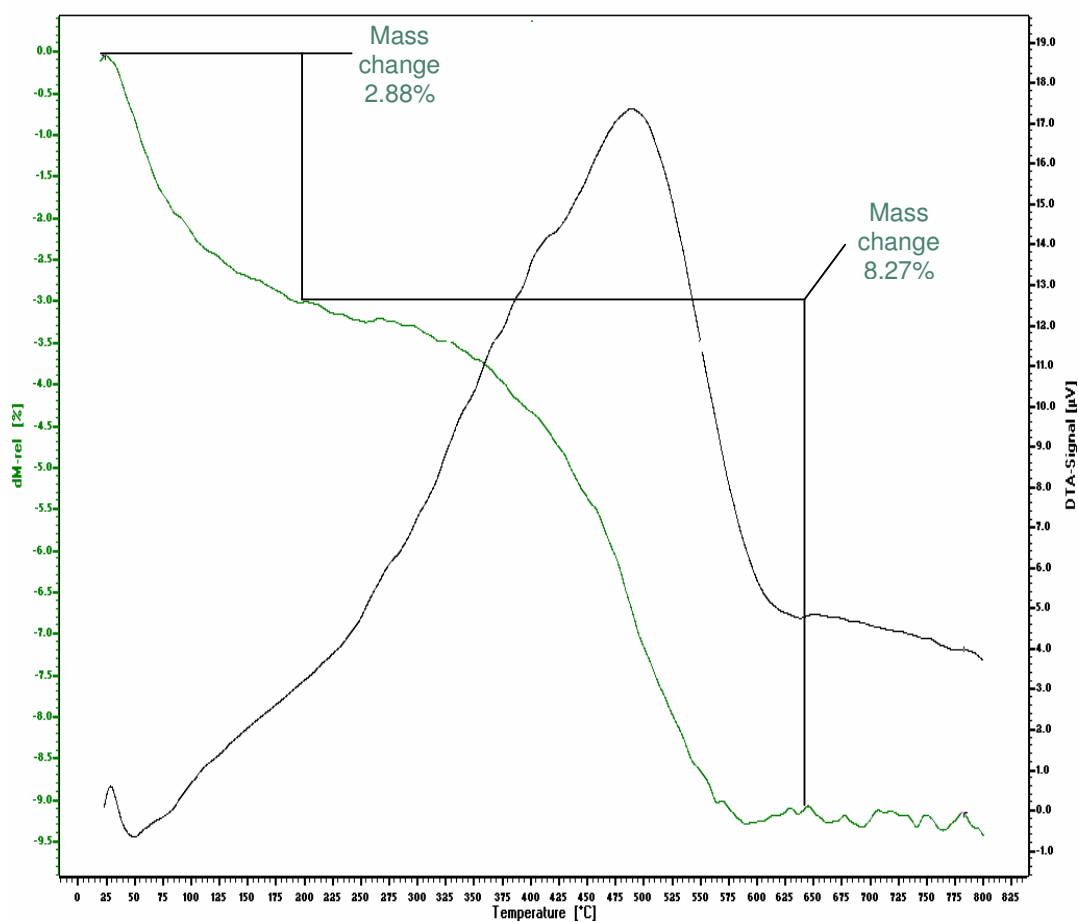


Figura 4.27. Espectro Mössbauer del catalizador HFeZSM-5

Análisis de los productos de reacción. El cromatograma de la Figura 4.28 se comparó con un cromatograma patrón (Agilent Technologies) con el fin de identificar algunos de los productos de reacción. Las áreas de los compuestos identificados como C2 C5's se usaron para calcular la selectividad de deshidrogenación (ecuación 4.29).

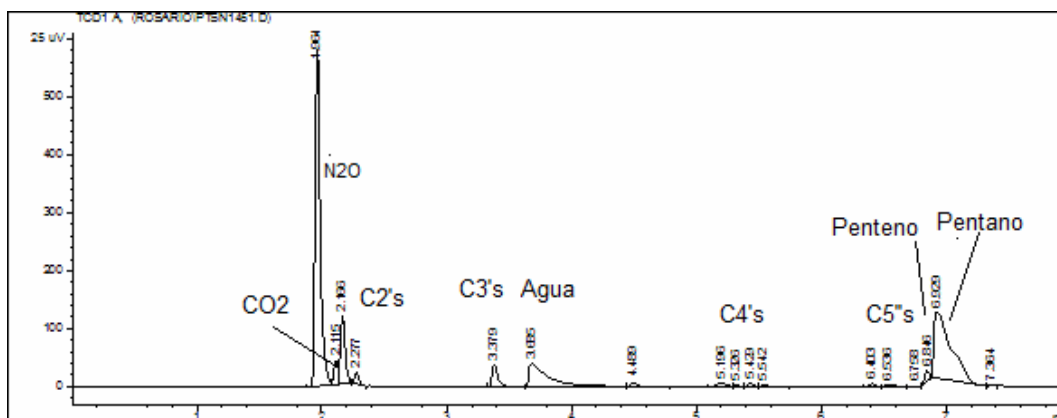


Figura 4.28. Cromatograma típico de los productos de DHOX de pentano

Resultados de las pruebas catalíticas. Los catalizadores se evaluaron a 350, 400, 450 °C. En el alimento la relación molar N_2O/C_5 se mantuvo en 2, mientras que la concentración de N_2O y la velocidad espacial WHSV se variaron como parte del estudio en busca de las mejores condiciones de reacción. Los análisis cromatográficos se tomaron cada 8 minutos, los valores a tiempo cero corresponden a la actividad inmediata, se tomó esta medida considerando que el catalizador se desactiva rápidamente por formación y deposición de coque A continuación se presentan los resultados de las diferentes pruebas de DHOX de pentano con N_2O .

1. Adición de Pt al catalizador HFeZSM-5

La zeolita HFeZSM-5 se modifica con Pt con el fin de incrementar la actividad, buscando que la cantidad de penteno que se genere sea suficiente para que no sea totalmente transformado y alcance a salir como producto.

El desempeño del catalizador HFeZSM-5 se mejoró con la adición de Pt, como se presenta en las Figuras 4.29, 4.30 y 4.31. Las cargas de Pt fueron de 0.1 (0.1%Pt/HFeZSM-5), 0.5 (0.5%Pt/HFeZSM-5) y 1 % (1%Pt/HFeZSM-5), y fue incorporado al catalizador por impregnación húmeda (sección 3.2).

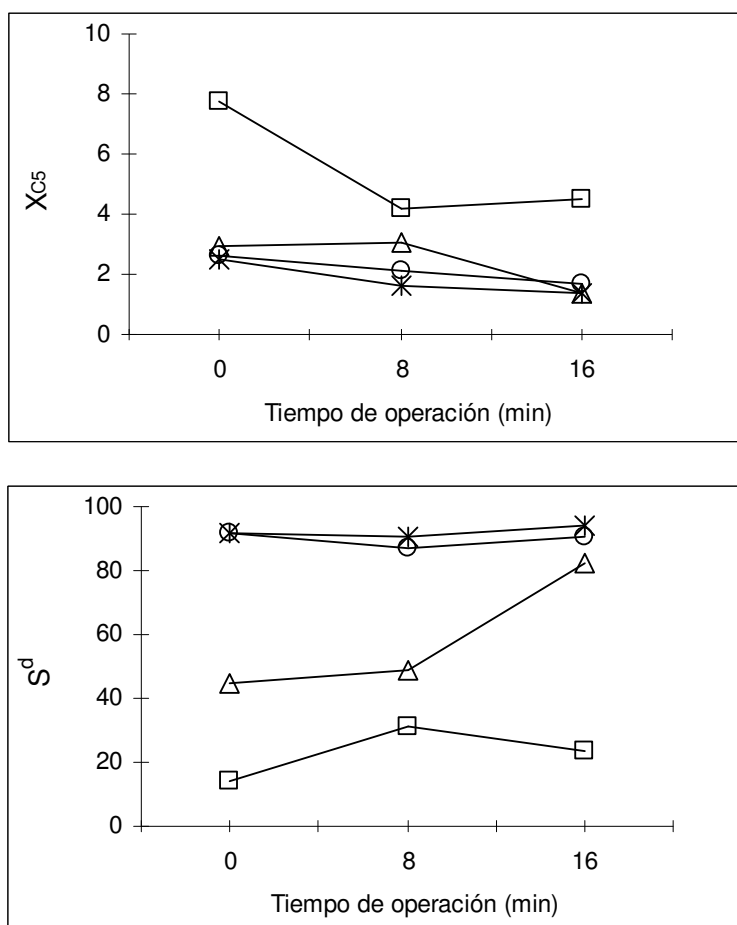


Figura 4.29. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 350 °C

□ HFeZSM-5; ○ 0.1%Pt/HFeZSM-5; △ 0.5%Pt/HFeZSM-5; * 1%Pt/HFeZSM-5

X_{C5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación

$C_{C5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

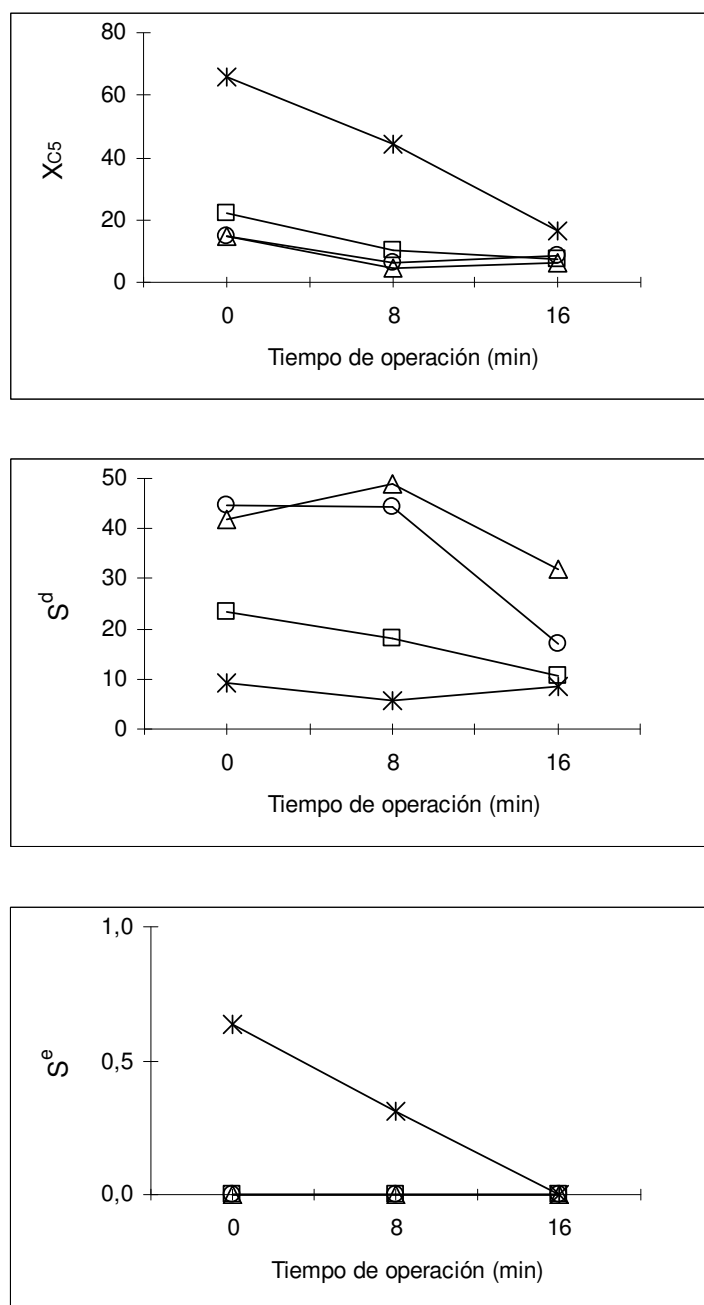


Figura 4.30. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 400 °C

□ HFeZSM-5; ○ 0.1%Pt/HFeZSM-5; △ 0.5%Pt/HFeZSM-5; * 1%Pt/HFeZSM-5

X_{C5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : selectividad efectiva a penteno

$C_{C5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. $h^{-1}g_{cat}^{-1}$

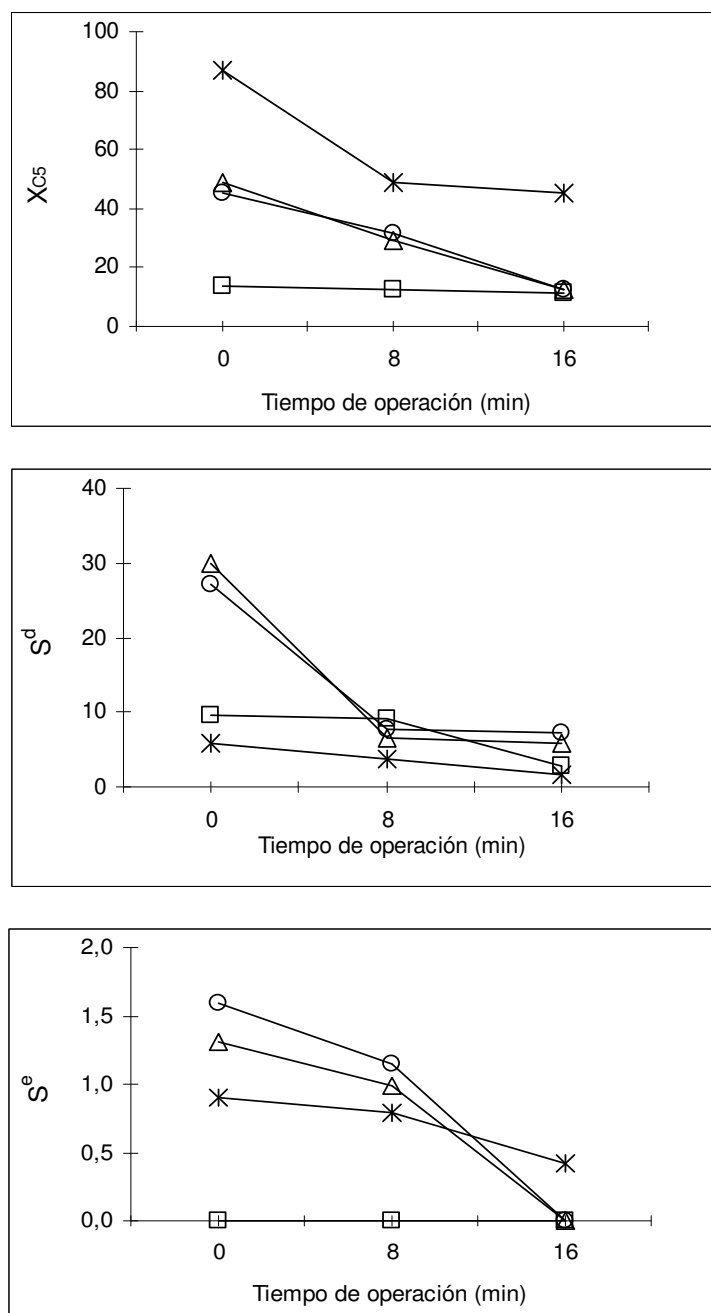


Figura 4.31. Efecto del Pt sobre HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a $450\text{ }^\circ\text{C}$

□ HFeZSM-5; ○ 0.1%Pt/HFeZSM-5; △ 0.5%Pt/HFeZSM-5; * 1%Pt/HFeZSM-5

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva a penteno

$C_{C_5} = 30000\text{ p.p.m}$; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5\text{ mL.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

A 350 °C la selectividad efectiva a penteno para todos los catalizadores fue igual a cero. No se observa ningún efecto con la incorporación de Pt, probablemente porque a esa temperatura todavía el Pt no se ha activado. Las Figuras 4.23 y 4.24, correspondientes a los análisis TPD-NH₃ y TPR-H₂, respectivamente, muestran que a 350 °C tanto los sitios reducibles como los sitios ácidos más fuertes apenas se están generando, por tal razón se espera que el desempeño catalítico sea bajo.

Para temperaturas superiores a 400 °C, en general, se observa que efectivamente la presencia de Pt produce un aumento considerable en la conversión de pentano (X_{C5}) y en la selectividad efectiva a penteno. Sin embargo, a medida que se aumenta la carga de Pt se genera una disminución en las selectividades de deshidrogenación (S^d) y efectiva a penteno (S^e), lo anterior se puede relacionar con la dispersión de Pt (Tabla 4.11) ya que cuando la concentración es del 0.1 % Pt la dispersión es del 34.23 %, pero para 0.5 y 1 % Pt la dispersión baja a 9.53 y 8.78 %, respectivamente. De las Figuras 4.28, 4.29 y 4.30 también se concluye que la conversión de pentano aumenta con la temperatura para todos los catalizadores. La selectividad de deshidrogenación, en general, disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la selectividad efectiva se comporta de forma contraria. El hecho de que la selectividad efectiva a penteno disminuya con la temperatura se puede explicar por la desactivación que sufre el catalizador al aumentar la temperatura. Considerando fundamentalmente la selectividad efectiva a penteno, el mejor catalizador es 0.1 %Pt/HFeZSM-5. Este catalizador se modificará con Sn para evaluar su comportamiento en la DHOX de pentano con N₂O.

2. Adición de Sn al catalizador 0.1%Pt/HFeZSM-5

Teniendo en cuenta la sinergia que tiene el Sn con el Pt [31-37], se modifica el catalizador 0.1 %Pt/HZSM-5 con Sn. Se fija la concentración de Pt en 0.1 % ya que con esta carga se obtuvo la selectividad efectiva a penteno más alta. Las cargas de Sn que se incorporan al catalizador son: 0.075 (0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5), 0.100 (0.1%Sn/Pt/HFeZSM-5) y 0.125 % (0.125%Sn/Pt/HFeZSM-5) [39-44] (por razones de simplicidad en el nombre del catalizador se omitirá escribir la concentración del Pt).

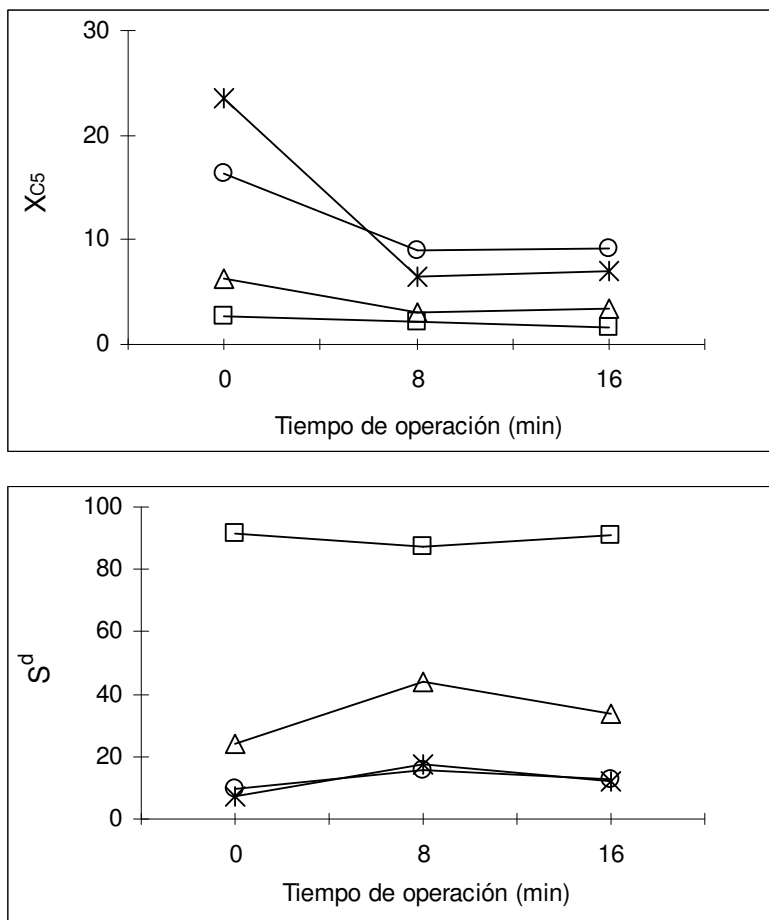


Figura 4.32. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 350 °C

□ 0.1%Pt/HFeZSM-5; O 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5; Δ 0.1%Sn/Pt/HFeZSM-5;

* 0.125%Sn/Pt/HFeZSM-5

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación

$C_{C_5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

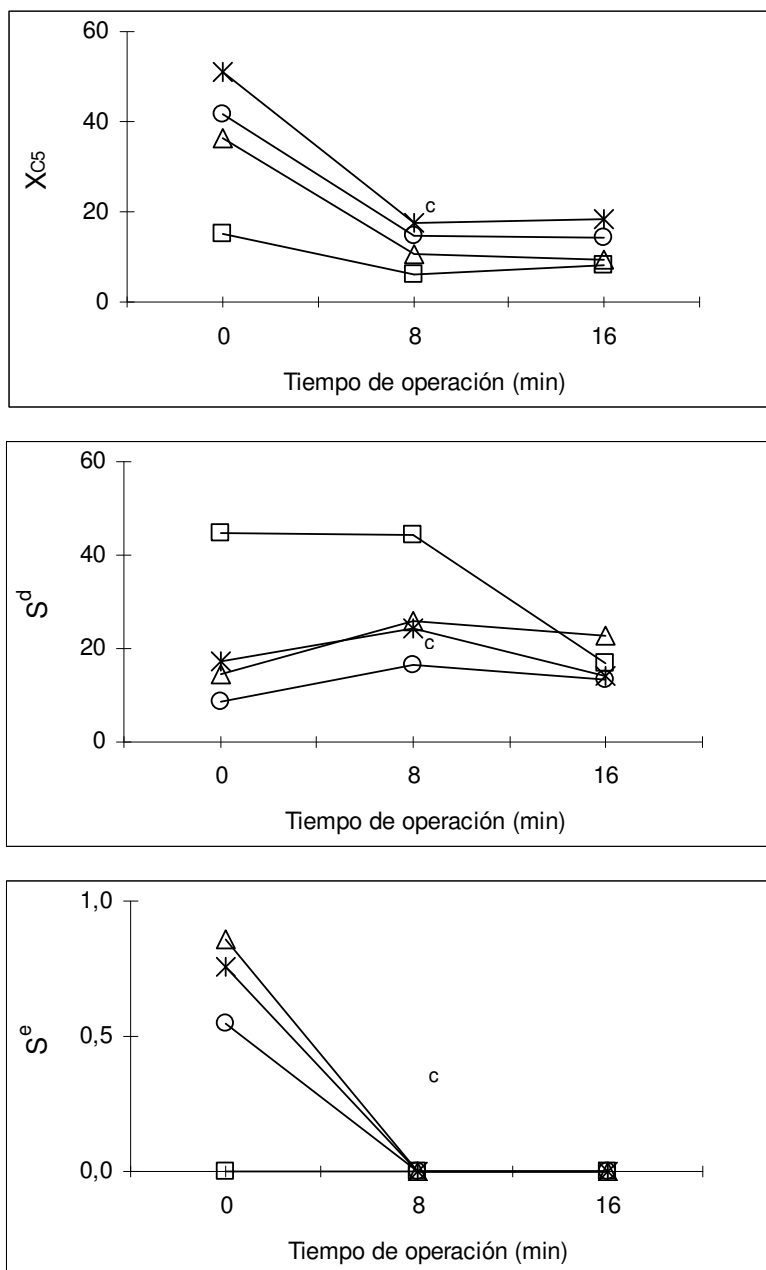


Figura 4.33. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 400 °C

□ 0.1%Pt/HFeZSM-5; O 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5; Δ 0.1%Sn/Pt/HFeZSM-5;
*0.125%Sn/Pt/HFeZSM-5

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : selectividad efectiva a penteno

$C_{C_5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

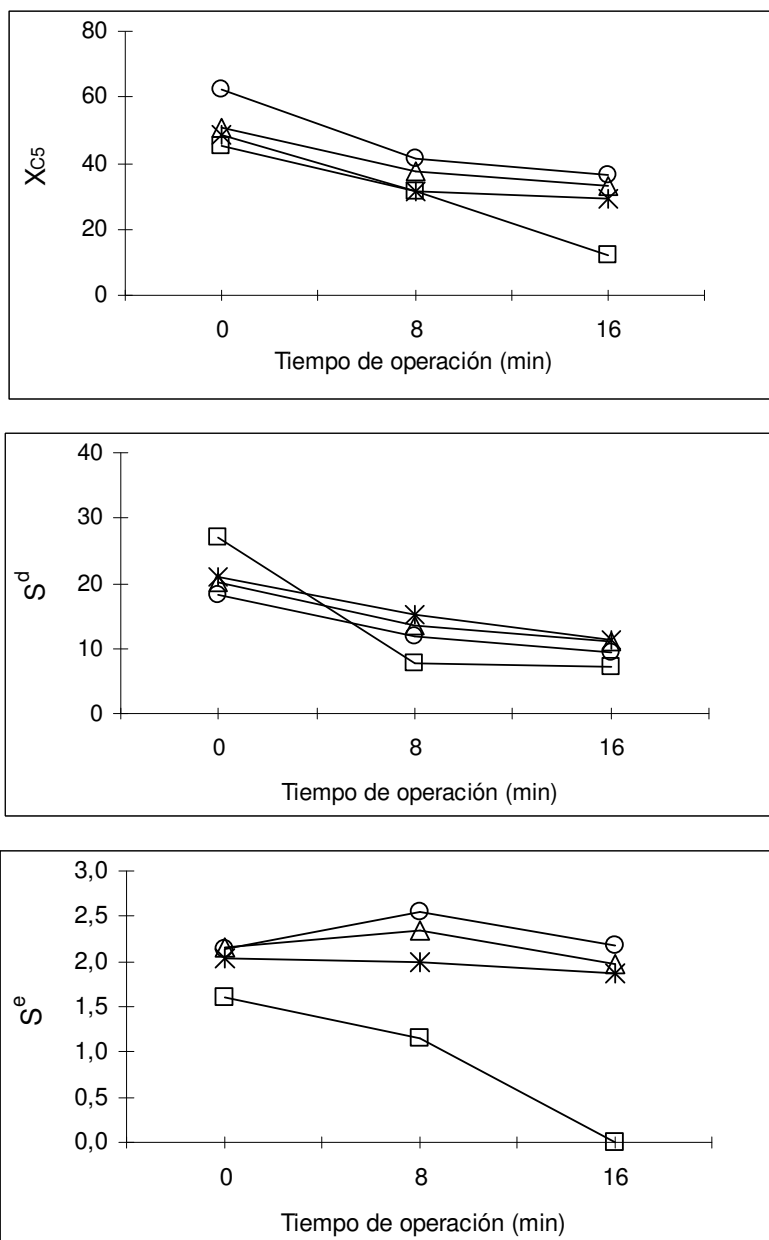


Figura 4.34. Efecto del Sn sobre 0.1%Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 450 °C

□ 0.1%Pt/HFeZSM-5; ○ 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5; △ 0.1%Sn/Pt/HFeZSM-5;
 *0.125%Sn/Pt/HFeZSM-5

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva a penteno

$C_{C_5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

A 350 °C, aunque se alcanza un incremento en la actividad, la selectividad efectiva a penteno es cero para todos los catalizadores modificados con Sn. En las Figuras 4.33 y 4.34 (400 y 450 °C, respectivamente) se observa que el efecto del Sn sobre el catalizador 0.1%Pt/HZSM-5 es muy marcado en cuanto a selectividad y estabilidad. En general, las selectividades que se alcanzan con los tres catalizadores modificados con Sn son similares, sobre todo a 450 °C. Por lo tanto, para elegir el mejor catalizador se tiene en cuenta el rendimiento, y de los catalizadores evaluados en esta parte el de mayor desempeño es el que tiene carga 0.075 % de Sn y 0.1 % de Pt, es decir, 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5.

3. Disminución de la acidez del catalizador HFeZSM-5

Con el propósito de mejorar el desempeño catalítico y considerando que se tiene alta conversión y baja selectividad, y que es posible que este fenómeno se deba a la acidez de la zeolita HFeZSM-5 se prueba pasarla a la forma sódica nuevamente y luego impregnarla con 0.1 % de Pt y 0.075 % de Sn. Se decide trabajar con estas cargas de Pt y Sn porque hasta el momento el catalizador de mejor desempeño es el 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5. En la Figura 4.35 se presentan los resultados a 450 °C.

Al comparar el desempeño catalítico de las zeolitas HFeZSM-5 y NaFeZSM-5 se observa que el Na mejora la actividad y la selectividad efectiva a penteno instantáneas (a tiempo de operación 0), pero no se tiene estabilidad. En los catalizadores modificados 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 y 0.075%Sn/Pt/NaFeZSM-5 el Na no mejora la actividad ni las selectividades, al parecer el Pt requiere sitios ácidos fuertes para activarse o para preservarse de la oxidación en presencia de N₂O [38]. Se esperaba que la incorporación de Pt y Sn a la zeolita NaFeZSM-5 mejorara la actividad y sobre todo la selectividad, pero ocurrió todo lo contrario. La explicación estaría en el hecho de que el Pt es más propenso a oxidarse, durante el tratamiento con vapor y en la misma reacción, cuando está soportado sobre materiales débilmente ácidos. Algunos investigadores [38] sugieren que un soporte ácido es electrofílico y que la banda 5d del Pt dona densidad electrónica al soporte. En el caso de un soporte alcalino hay una alta densidad electrónica en el Pt disponible para ser transferida al oxígeno y así formar el óxido de Pt.

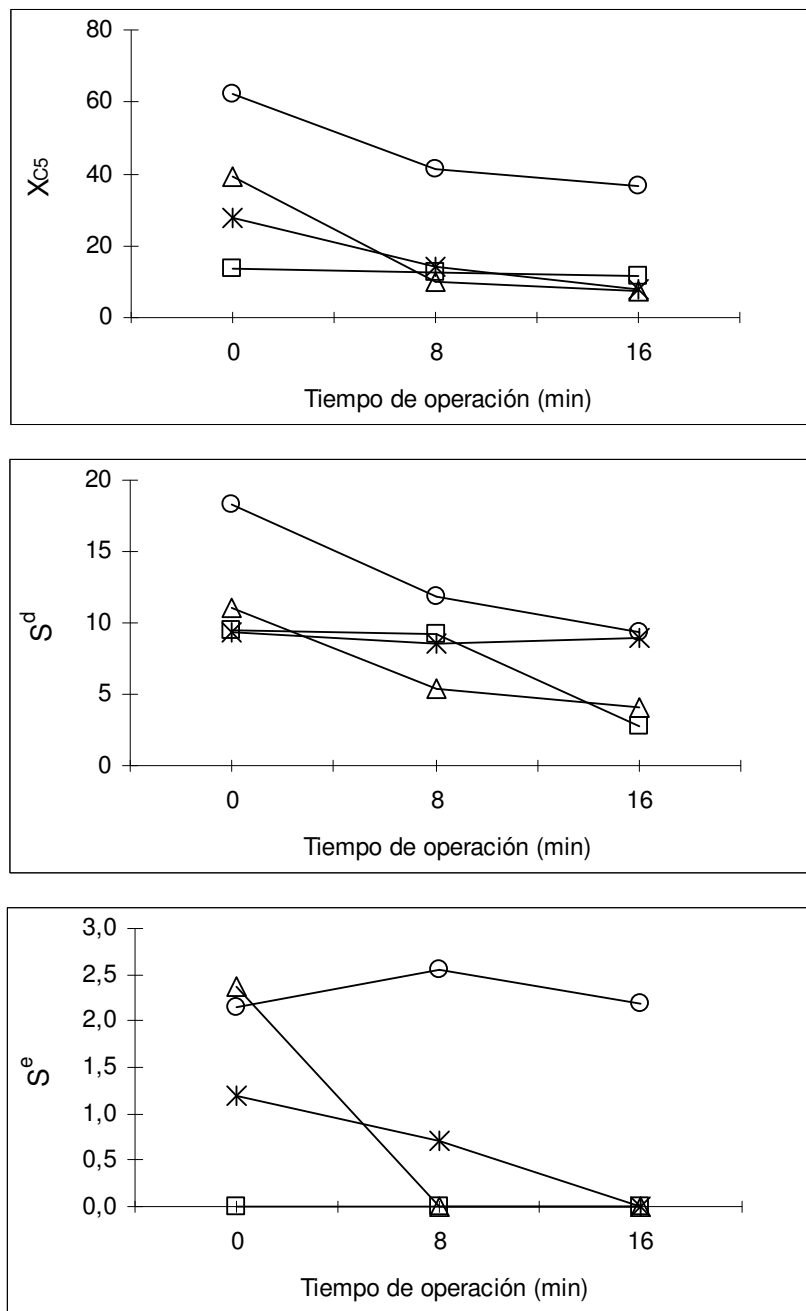


Figura 4.35. Efecto de la acidez de la FeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 450 °C

□ HFeZSM-5; O 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5; Δ NaFeZSM-5; * 0.075%Sn/Pt/NaFeZSM-5

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva a penteno

$C_{C_5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

4. Adición de un catión alcalino al catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5

En varios artículos se menciona [39-46] que para controlar o neutralizar la acidez de las zeolitas, que ya tienen Pt y Sn, es recomendable la incorporación de K para incrementar el tiempo de vida del catalizador. El K es un metal alcalino que además de neutralizar la acidez, cataliza la oxidación del coque. Con el fin de verificar este hecho se adiciona K al catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 y se lo compara con 0.075%Sn/Pt/NaZSM-5 para adicionalmente determinar el efecto de diferentes cationes alcalinos. La Figura 4.36 presenta los resultados obtenidos a 450 °C.

Los resultados que aparecen en la Figura 4.36 indican que el mejor catión para mejorar el comportamiento del catalizador 0.075%Sn/Pt/FeZSM-5 es el Na. Al menos bajo las condiciones de preparación y evaluación del catalizador, el K no presenta el efecto esperado, es posible que necesite temperaturas superiores a 450 °C para activarse, ya que las reacciones donde ha sido reportado su efecto ocurren por encima de 500 °C [39-46].

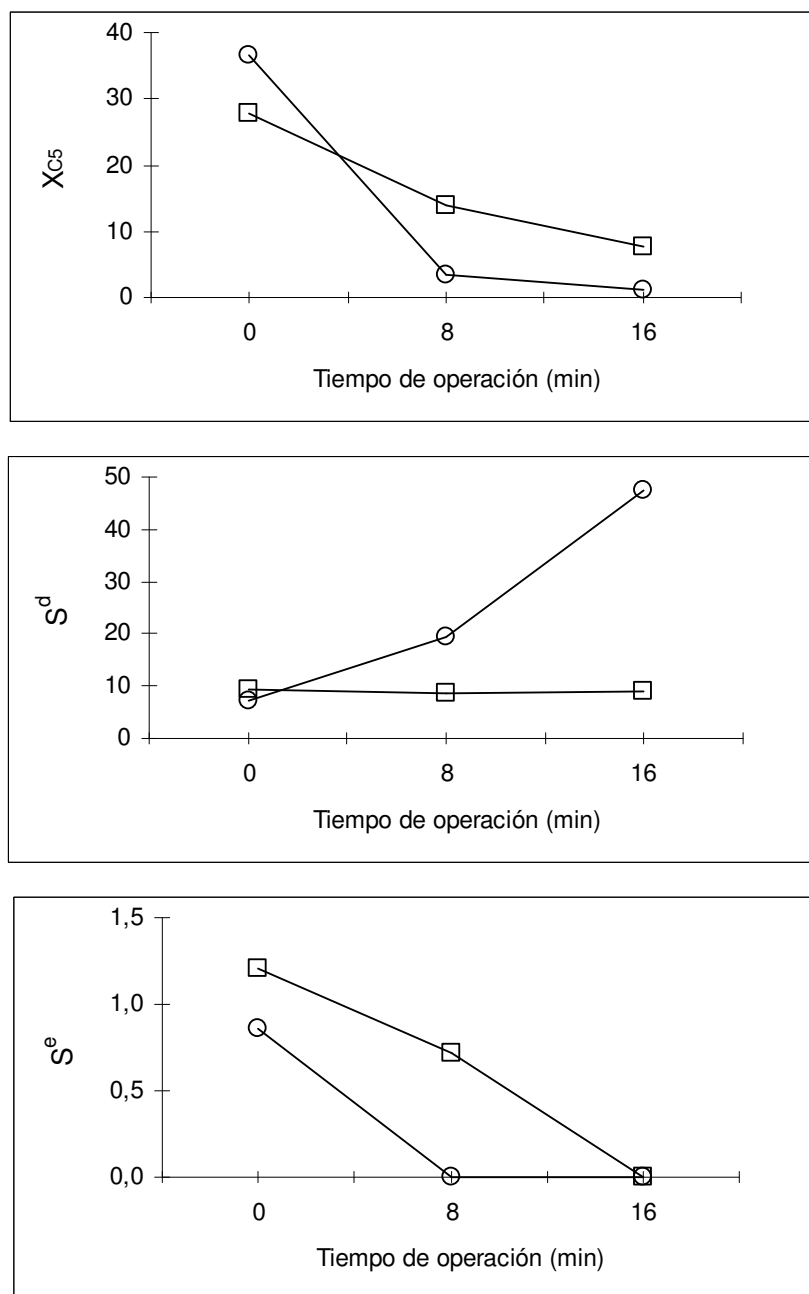


Figura 4.36. Efecto del catión alcalino en la 0.075%Sn/Pt/FeZSM-5 en la DHOX de pentano con N_2O a 450 °C

□ 0.075%Sn/Pt/NaFeZSM-5; ○ 0.075%Sn/Pt/KFeZSM-5

X_{C5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva a penteno

$C_{C5} = 30000$ p.p.m; $N_2O/C_5=2$; Flujo total= 220 mL min^{-1} ; $WHSV=2.63 \times 10^5$ mL. h^{-1} . g_{cat}^{-1}

5. Disminución del tiempo de residencia sobre el lecho catalítico

Al comparar la selectividad de deshidrogenación y la selectividad efectiva en las diferentes pruebas catalíticas se deduce que el penteno se está descomponiendo durante su paso por el lecho catalítico, entonces se decide aumentar la velocidad espacial para disminuir el tiempo de contacto con el catalizador. El parámetro WHSV se varía entre 2.63×10^5 a 1.05×10^6 $\text{mL.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ (Figura 4.36).

Los resultados de la Figura 4.37 muestran que la hipótesis de descomposición de penteno es correcta, ya que efectivamente se logró aumentar casi en un 100 % la selectividad efectiva a penteno sin detrimento de la actividad, con $\text{WHSV} = 5.26 \times 10^5$ $\text{mL.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Es muy importante observar que con el aumento de la velocidad espacial también se logra estabilizar la conversión de pentano y las selectividades de deshidrogenación y efectiva a penteno en los 16 minutos de experimentación. Sin embargo, con un aumento excesivo de la velocidad espacial ($\text{WHSV} = 1.05 \times 10^6$ $\text{mL.h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) se disminuye el desempeño del catalizador.

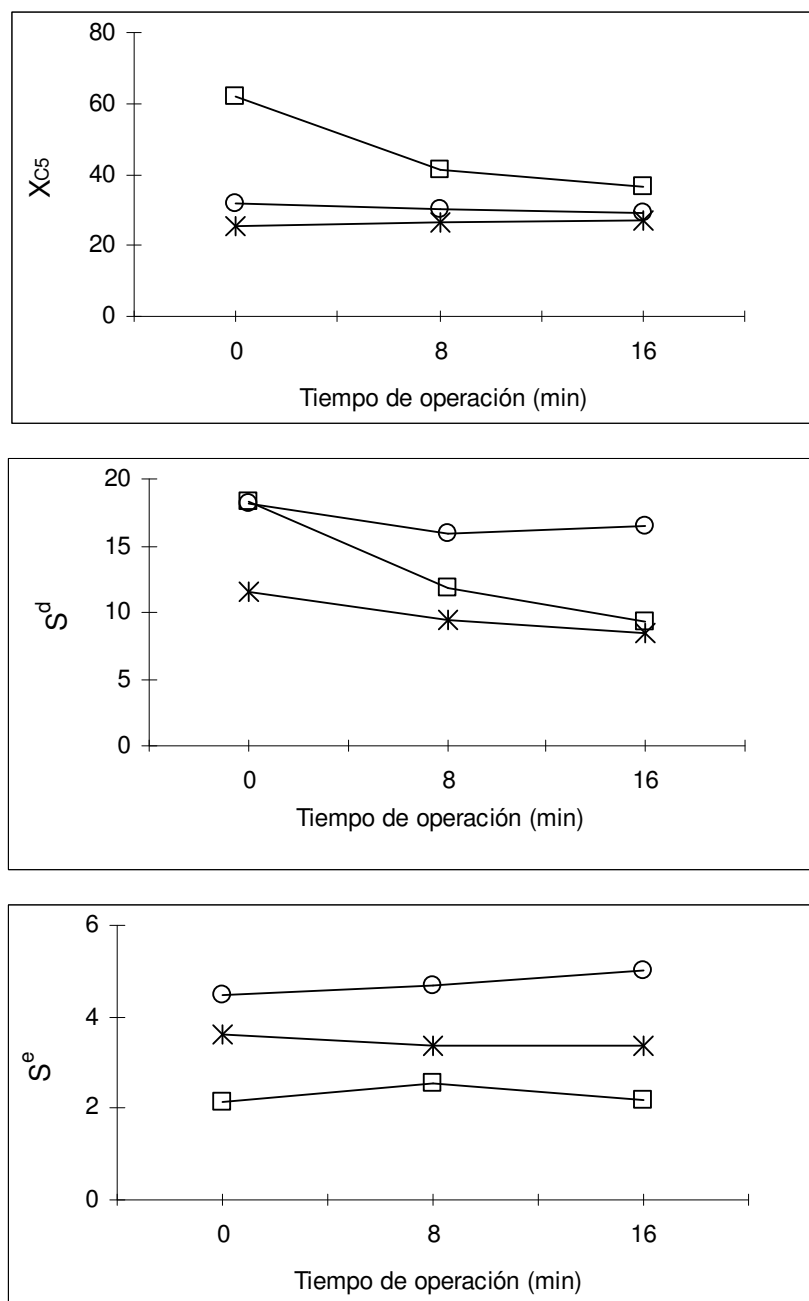


Figura 4.37. Efecto de la velocidad espacial en la DHOX de pentano con N_2O a $450\text{ }^\circ C$ sobre $0.075\%Sn/Pt/HFeZSM-5$

□ $WHSV=2.63 \times 10^5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; ○ $WHSV=5.26 \times 10^5\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; * $WHSV=1.05 \times 10^6\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

X_{C_5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva a penteno

$N_2O/C_5=2$

6. Efecto de la temperatura en el desempeño del catalizador 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5

Las pruebas catalíticas se realizaron entre 350 y 450 °C, pero sólo a 450 °C se alcanzan valores de selectividad efectiva a penteno mayores al 1 %. Para el mejor catalizador (0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5) y con una velocidad espacial $WHSV = 5.26 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ se hizo una prueba a 500 °C. En la Figura 4.38 se observa que efectivamente se incrementa la actividad pero disminuye la selectividad a penteno.

7. Evaluación del oxidante en el desempeño del catalizador 0.075 %Sn/Pt/HFeZSM-5

Finalmente, con el catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5, a 450 °C y con $WHSV = 5.26 \times 10^5 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, se evaluó el efecto de los agentes oxidantes: N_2O , O_2 (aire) y la mezcla $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ (aire), manteniendo siempre la relación $\text{O}/\text{C5} = 2$. En la Figura 4.39 se puede observar que la mezcla $\text{N}_2\text{O}/\text{O}_2$ (aire) mejora la selectividad efectiva a penteno, mientras que sólo con el O_2 (aire) no se obtiene esta selectividad. En los 16 minutos de operación cuando se usa solamente N_2O la actividad cae en un 9 % mientras que con la mezcla de oxidantes baja en un 23 %, esto nos permite deducir que el N_2O es mejor oxidante que el O_2 , al menos bajo las condiciones de trabajo a las cuales se llevó a cabo esta investigación.

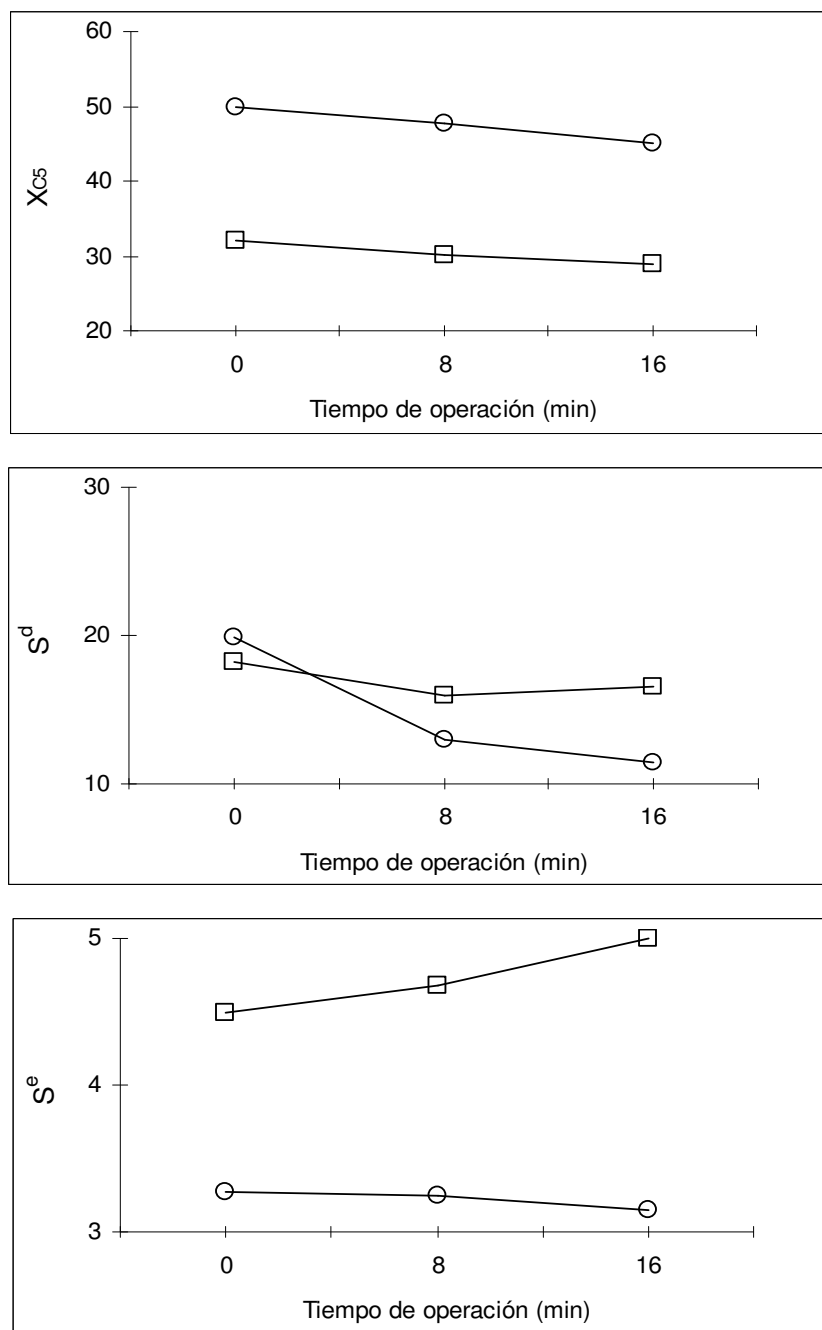


Figura 4.38. Efecto de la temperatura en la DHOX de pentano con N₂O sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5

□ 450 °C; ○ 500 °C

X_{C5}: Conversión de pentano; S^d: Selectividad de deshidrogenación; S^e: Selectividad efectiva a penteno

C_{C5} = 30000 p.p.m; N₂O/C₅=2; Flujo total=440 mL min⁻¹; WHSV=5.26X10⁵ mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

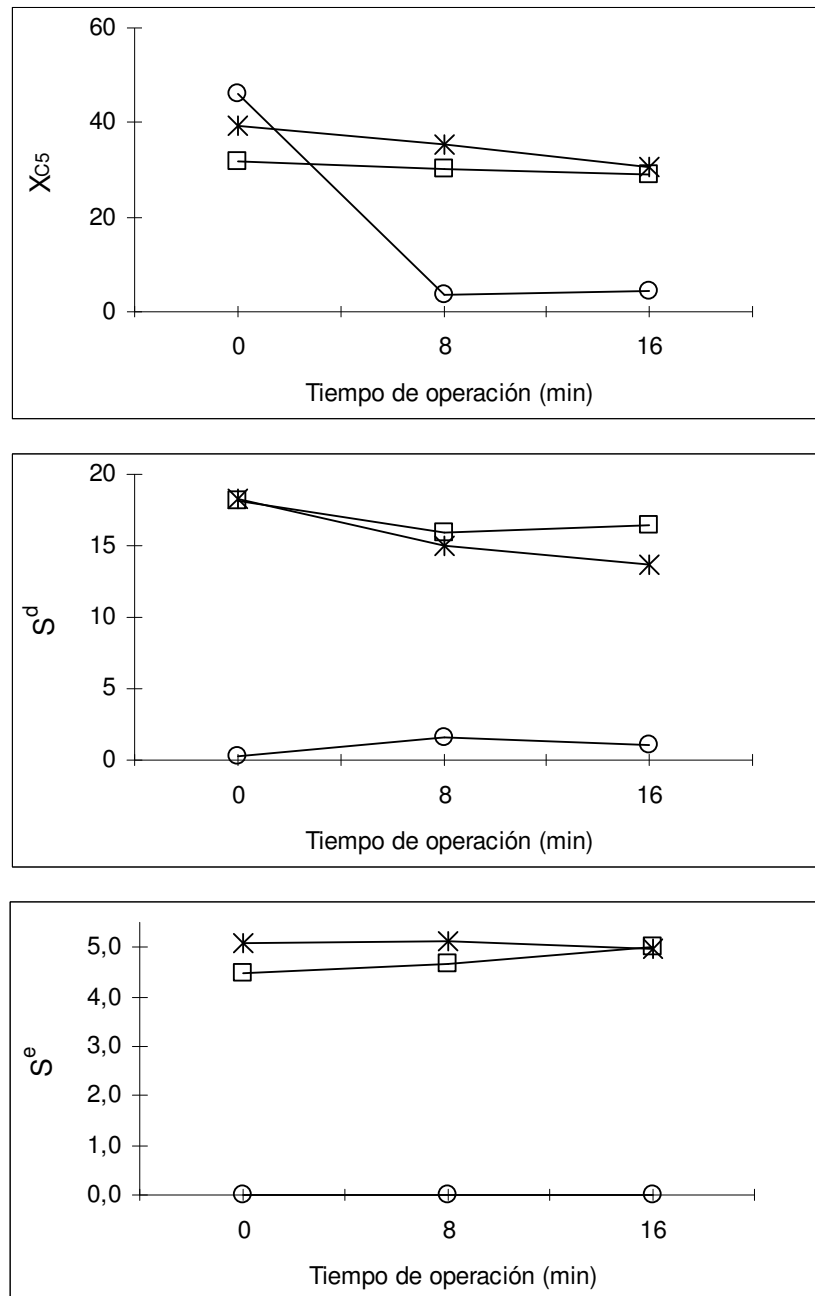


Figura 4.39. Efecto del agente oxidante en la DHOX de pentano, a 450 °C sobre 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5

□ N₂O; ○ O₂ (aire); * N₂O/O₂ (aire)

X_{C5} : Conversión de pentano; S^d : Selectividad de deshidrogenación; S^e : Selectividad efectiva de penteno

$C_{C5} = 30000$ p.p.m; $O/C5=2$; Flujo total=440 mL min⁻¹; $WHSV=5.26 \times 10^5$ mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

Prueba de estabilidad del catalizador. El catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 prácticamente mantiene la selectividad efectiva durante los 48 minutos de valuación (Figura 4.40), sin embargo, la actividad si desciende a partir de los 30 minutos. Nuevamente se presenta el fenómeno de desactivación.

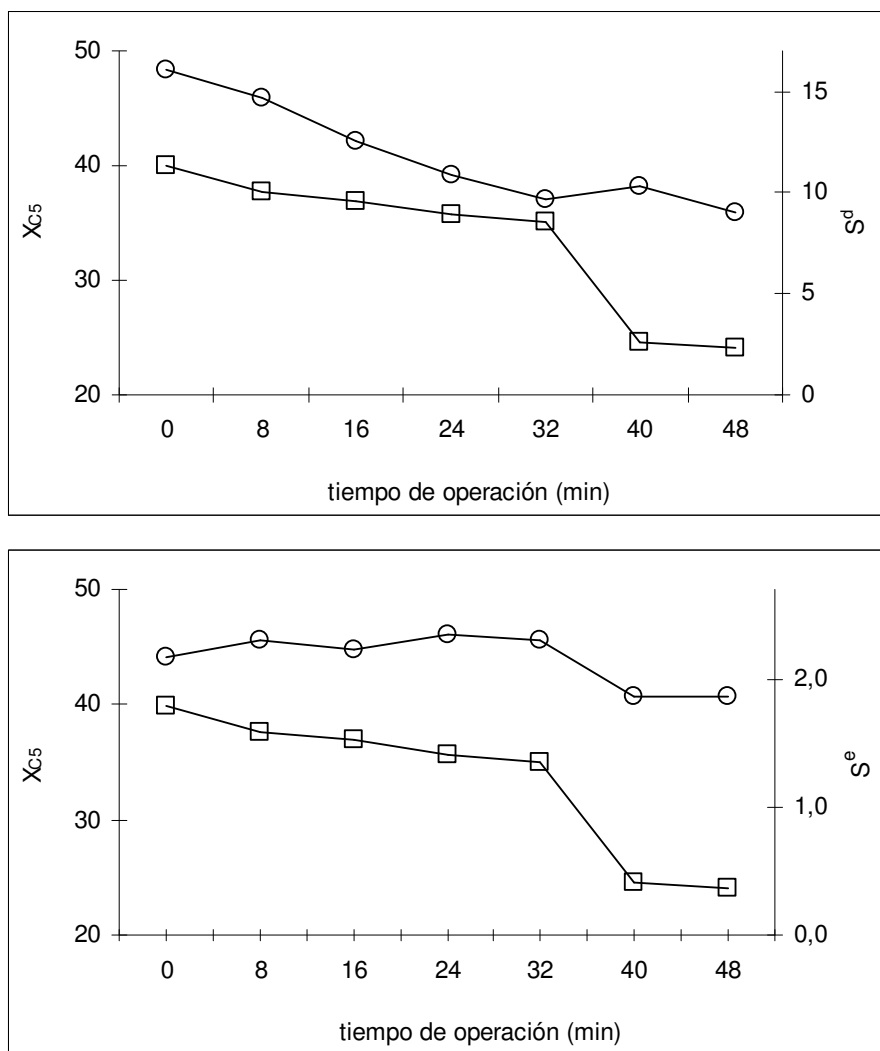


Figura 4.40. Estabilidad del catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 en la DHOX de pentano con N₂O a 450 °C

□ X_{C5}; ○ S^d, selectividad de deshidrogenación ó S^e, selectividad efectiva a penteno
 C_{C5} = 30000 p.p.m; N₂O/C5=2; Flujo total=220 mL min⁻¹; WHSV=2.63X10⁵ mL.h⁻¹.g_{cat}⁻¹

CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones importantes del estudio termodinámico

La determinación de la conversión en el equilibrio de la deshidrogenación de las n-parafinas C4-C10, las cuales son altamente interesantes a nivel comercial, es un tema que merece atención. Los valores de X_e y K para la deshidrogenación de parafinas reportados en [7] y que son citados en numerosas publicaciones al parecer son el resultado de cálculos muy genéricos que conducen a una tendencia global en la que éstas crecen monótonicamente con el número de carbonos de la parafina. Al realizar los cálculos en detalle se encuentra una tendencia diferente, localizada en C4-C10, que muestra un incremento moderado de X_e y K .

Conclusiones relevantes sobre la descomposición de N_2O

No es posible establecer una correlación entre las relaciones molares Si/Al y Si/Fe, y su comportamiento catalítico en la descomposición de N_2O , ya que deben existir otras variables que también influyen el desempeño del catalizador. La activación con vapor genera la formación de especies que activan el N_2O : la presencia tanto de Fe extra-estructural, complejos binucleares o sitios α , como de Al extra-estructural son necesarias para favorecer la descomposición de N_2O . Las condiciones de activación más adecuadas son: temperatura 550 °C durante 5 h y con un flujo de 30 mL/min de He con 200 mbar de vapor. El mejor catalizador que permitió alcanzar una conversión de N_2O del 93.78 % a 550 °C, *sin usar agentes oxidantes*, tiene las siguientes relaciones molares: Si/Al = 27 y Si/Fe = 152. Este catalizador sirvió de base para las pruebas catalíticas de deshidrogenación oxidativa de pentano, ya que se utilizó N_2O como agente oxidante.

Conclusiones importantes sobre el estudio de deshidrogenación oxidativa de pentano usando N_2O como agente oxidante

Con el propósito de alcanzar un rendimiento razonablemente adecuado de penteno, por deshidrogenación oxidativa de pentano usando N_2O como agente oxidante, se realizaron modificaciones sobre el catalizador FeZSM-5 e igualmente se variaron las condiciones de reacción. Finalmente todas las modificaciones estaban encaminadas a controlar la inevitable desactivación del catalizador por formación y deposición de coque debido a la alta reactividad de los productos de reacción a la temperatura de trabajo. A continuación se exponen las conclusiones obtenidas a partir del análisis de los resultados que se alcanzaron durante el desarrollo de esta investigación:

- El desempeño del catalizador HFeZSM-5 se mejora con la presencia de Pt, por encima de 400 °C, pero a medida que se incrementa la carga de éste, se disminuye la selectividad efectiva a penteno (S^e)
- La adición de Sn al catalizador 0.1%Pt/HFeZSM-5 mejora considerablemente la selectividad y la estabilidad. Según la literatura revisada y al análisis TPR- H_2 , el Sn favorece la dispersión del Pt y evita que se aglomere durante la reacción
- El efecto del Pt y el Sn se mejora con la temperatura
- El Pt y el Sn al bajar la acidez del catalizador mejoran su desempeño, ya que al parecer estos sitios son más agresivos e indiferentes a pentano o penteno. Al comparar el desempeño de los catalizadores 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 y 0.075%Sn/Pt/NaFeZSM-5 se deduce que la acidez es importante en el sentido que evita que el Pt se oxide y se desactive en presencia del N_2O
- De las variables de operación evaluadas, la de mayor impacto fue la velocidad espacial, ya que es necesario que el penteno que se forma en la reacción no esté en contacto con el catalizador, porque al ser más reactivo que el pentano tiende a transformarse rápidamente
- El O_2 no funciona en la DHOX de pentano, al parecer, sólo el $O\alpha$ que se genera en la descomposición de N_2O es capaz consumir el hidrógeno proveniente de la descomposición del pentano, al menos a temperaturas entre 350 y 450 °C, usando el catalizador 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 y $WHSV = 1.05 \times 10^6 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. que fueron las condiciones las que se realizaron las pruebas catalíticas en esta investigación.

- El potasio no produjo el efecto que se esperaba y que se menciona repetidamente en la literatura (capítulos 1 y 2) en cuanto a su capacidad de catalizar la gasificación del coque y por consiguiente incrementar la estabilidad, es posible que requiera temperaturas mayores a 450 °C para activarse.
- El sistema catalítico de mejor desempeño es el que tiene una actividad (conversión) moderada, ya que esto evita que el catalizador se desactive por deposición de coque, pero debe complementarse con una velocidad espacial adecuada que permita el tiempo suficiente para que se forme penteno pero que lo evacue rápidamente para evitar que se descomponga. La mejor temperatura resultó ser 450 °C: a temperaturas menores a ésta al parecer no se activa el Pt y a temperaturas superiores se disminuye considerablemente la selectividad efectiva a penteno y se promueve la generación de coque y por ende la desactivación. Cabe recordar que en las pruebas de descomposición de N₂O con el catalizador FeZSM-5 usado para la deshidrogenación oxidativa de pentano se obtuvieron conversiones de N₂O del 10, 20 y 40 % a 350, 400 y 450 °C, respectivamente, aunque se espera que la presencia de agentes reductores mejoren la descomposición [30], al parecer a 350 y 400 °C esto no ocurre sustancialmente.
- El mejor oxidante es N₂O, a pesar de que con la mezcla N₂O/O₂ se obtuvo un ligero aumento de la selectividad efectiva a penteno la velocidad de desactivación es mayor. Esto nos permite deducir que el N₂O es mejor oxidante que el O₂ y que favorece la regeneración parcial in situ del catalizador.
- El mejor catalizador encontrado fue 0.075%Sn/Pt/HFeZSM-5 (con 0.1 % de Pt), con el cual se obtuvo una conversión de pentano (X_{C_5}) de 30.3 %, selectividad de deshidrogenación (S^d) de 16.9 %, selectividad efectiva a penteno (S^e) de 4.7 %, pérdida de actividad del 12 % en 30 minutos, usando N₂O como agente oxidante a 450 °C y con una velocidad espacial $WHSV = 5.26 \times 10^5 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

De los resultados anteriores se concluye que todavía no es posible una aplicación industrial de este catalizador debido principalmente a su baja selectividad efectiva a penteno. La rápida desactivación del catalizador es un hecho que se puede controlar con un diseño apropiado del reactor, por ejemplo, usando un lecho fluidizado con regeneración continua.

No tenemos conocimiento de estudios realizados sobre deshidrogenación oxidativa de pentano usando N_2O como agente oxidante. Sabemos de dos trabajos de deshidrogenación oxidativa que emplean O_2 como oxidante y catalizadores con base en vanadatos de magnesio, y en general los mejores resultados que se presentan son a temperaturas alrededor de $500\text{ }^\circ\text{C}$, con conversiones del 30 % y selectividades a pentenos (no penteno) entre el 12 [47] y el 30 % [48]. En el laboratorio se obtuvo una selectividad a pentenos, en el mejor de los casos, del 9 %. En ninguno de los dos trabajos que se mencionan, se trata concretamente el tema de la estabilidad, el cual es un aspecto crítico en el desempeño de los catalizadores en este tipo de reacciones, donde los productos que se generan son más reactivos que los reactantes.

La deshidrogenación directa usando el catalizador Houdry [49] se mantiene entonces como la mejor alternativa técnica para deshidrogenar pentano de forma directa, aunque las condiciones de operación requeridas que favorecen la desactivación y el uso del Cr como base del catalizador limitan su aplicación comercial.

RECOMENDACIONES

Fundamentalmente la limitación técnica que tienen los sistemas catalíticos empleados en la deshidrogenación de parafinas es la desactivación generada por la formación y deposición de coque, la cual se origina por la ausencia de sitios altamente selectivos para la reacción de interés. Probablemente no es factible la existencia de estos sitios activos ya que las olefinas son más reactivas que las parafinas, y prácticamente las dos se activan de la misma forma. Considerando específicamente el sistema catalítico que estudiamos en esta investigación (FeZSM-5 y N_2O como oxidante) se recomienda estudiar promotores que se activen por debajo de $450\text{ }^{\circ}C$ y que favorezcan el desempeño de Pt y Sn a bajas temperaturas. Por otra parte, debe considerarse la presencia de un promotor que catalice la gasificación del coque depositado sobre el catalizador.

REFERENCIAS

- [1] SMITH, J.M., van NESS H.C. Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química. 4ª Ed. McGraw-Hill (1990).
- [2] WEAST, R.C. (Ed), Handbook of Chemistry and Physics, 66a edición, F-185, CRC Press, Florida, U.S.A. (1985).
- [3] SMITH, D. W. J. Chem. Soc. Faraday Trans.: 92 (1996), p.4415.
- [4] GUÉRET, C., DAROUX, M., BILLAUD, F. Chem. Eng. Sci.: 52 (1997), p.815.
- [5] LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. Nature: 417 (2002), p.507.
- [6] IMAI, T., Vora, B.V., BRICKER, J.C. Development of Dehydrogenation Catalysts and Processes, Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok, Tailandia (1989).
- [7] BHASIN, M.M., McCAIN, J.H., VORA, B.V., IMAI, T., PUJADÓ, P.R. Appl. Catal. A: General: 221 (2001), p.397.
- [8] WAKU, T., BISCARDI, J.A., IGLESIA, E. J. Catal.: 222 (2004), p.481.
- [9] NIJHUIS, T. A., TINNEMANS, T., VISSER, T., WECKHUYSEN B.M. Chem. Eng. Sci.: 59 (2004), p.5487.
- [10] NOVAKOVA, E., WINTERTON, N., JAROSCH, K., BROPHY, J. Catal. Commun.: 6 (2005), p.586.
- [11] ZHANG, Y., ZHOU, Y., YANG, K., LI, Y., WANG, Y., XU, Y., WU., P. Microporous Mesoporous Mater.: 96 (2006), p.245.
- [12] LANGE, J.P., SCHOONEBEEK, R.J., MERCERA, P.D.L., van BREUKELLEN, F.W. Appl. Catal. A: General: 283 (2005), p.243.
- [13] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. POLING, B.E. The Properties of Gases and Liquids, 4a edición, McGraw-Hill, Nueva York, U.S.A. (1987).
- [14] FREY, F.E., HUPPKE, W.F. Ind. Eng. Chem.: 25 (1933), p.54.
- [15] CENTI, G., GENOVESE, C., GIORDANO, G., KATOVIC., PERATHONER, S. Catal. Today. 91-92 (2004), p.17.
- [16] MELIÁN-CABRERA, I., ESPINOSA, S., GROEN, J.C., v/d LINDEN, B., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J.A. J. Catal. 238 (2006), p.250.
- [17] PÉREZ-RAMÍREZ, J., SANTOSH, M., BRICKNER, A. J. Catal. 223 (2004); p.13.
- [18] BATIOU, C., HODNETT, B. K. Appl. Catal. A: General. 137 (1996), p.179.
- [19] <http://www.bosolo.de/results/2004/chemistry/experiments/explosionrange/Explosionrange.Doc> (Septiembre 15, 2006)
- [20] PÉREZ-RAMÍREZ, J., KAPTEIJN, F., GROEN, J.C., DOMENECH, A., MUL, G., MOULIJN, J.A. J. Catal. 214 (2003), p.33.
- [21] BERLIER, G., RICCHIARDI, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A. J. Catal. 229 (2005); p.127.
- [22] BERLIER, G., SPOTO, G., FISICARO, P., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., GIAMELLO, E., LAMBERTI, C. Microchem. J. 71 (2002), p.101.
- [23] KUMAR, S., SINHA, A.K., HEGDE, S.G., SIVASANKER, S. J. Mol. Catal. A: Chem. 154 (2000), p.115.
- [24] CAPEK, L., KREIBICH, V., DEDECEK, J., GRYGAR, T., WICHTERLOVA, B., SOBALIK, Z., MARTENS, J.A., BROSIUS, R., TOKAROVA, V. Microporous Mesoporous Mater. 80 (2005); p.279.
- [25] DUBKOV, K.A., OVANESYAN, N.S., SHTEINMAN, A.A., STAROKON, E.V., PANOVA, G.I. J. Catal. 207 (2002); p.341.
- [26] PIRNGRUBER, G. D. J. Catal. 219 (2003); p.456.
- [27] TABOADA, J., OVERWEG, A., CRAJÉ, M., ARENDS, I., MUL, G., Van Der KRAAN, A. Microporous Mesoporous Mater. 75 (2004), p.237.
- [28] ZECCHINA, A., RIVALLAN, M., BERLIER, G., LAMBERTI, C., RICCHIARDI, G. Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007); p.3483.
- [29] DOKTER, H., van GARDEN, H. F., BEELEN, T. P. M., van SANTEN, R.A., BRAS, W. Angew. Chem. Inter. Ed. Engl. 34 (1995), p.73.
- [30] PÉREZ-RAMÍREZ, J., SANTOSH, K., BRUCKNER, A. J. Catal. 223 (2004), p.13.
- [31] KRYLOV, O.V. Heterogeneous Catalysis. Moscow: Akademkniga, 2004.
- [32] HABER, J., LATIC, E. Catal. Today. 33 (1997); p.119.

- [33] GRASSELLI, R.K., STERN, D.L., TSIKOYIANNIS, J.G. Appl. Catal. A: Gen. 189 (1999), p.1.
- [34] GASSELLI, R.K., STERN, D.L., TSIKOYIANNIS, J.G. Appl. Catal. A. 189 (1999), p.9.
- [35] ZHANG, Y.W., ZHOU, Y.M., QIU, A.D., WANG, Y., XU, Y., WU, P.Ch. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), p.2213.
- [36] ZHANG, Y.W., ZHOU, Y.M., QIU, A.D., WANG, Y., XU, Y., WU, P.Ch. Acta Phys. Chim. Sin. 22 (2006), p.672.
- [37] WAKU, T., BISCARDI, J.A., IGLESIA, E. J. Catal. 222 (2004), p.481.
- [38] YOSHIDA, H., YAZAWA, Y., TAKAGI, N., SATSUMA, A., TANAKA, T., YOSHIDA, S., HATTORI, T. J. Synchrotron Rad. 6 (1999), p.471.
- [39] FORZATTI, P., LIETTI, L. Catal. Today. 52 (1999); p.165.
- [40] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. Appl. Catal. A: General. 168 (1998); p.9.
- [41] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. J. Catal. 148 (1994); p.771.
- [42] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DALE, F.R., DUMESIC, J.A. Dehydrogenation Catalyst for Production of MTBE. Project Officer. EPA/600/R-98/041, 1998.
- [43] CORTRIGHT, R.D. Ph.D. Thesis, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI, USA, 1994.
- [44] CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. Appl. Catal. A: General. 129 (1995), p.101.
- [45] MERLEN, E., BECCAT, P., BERTOLINI, J.C., DELICHÉRE, P., ZANIER, N., DIDILLON, B. J. Catal. 159 (1996), p.178.
- [46] HILL, J.M., CORTRIGHT, R.D., DUMESIC, J.A. Appl. Catal. A: General. 168 (1998), p.9.
- [47] ARMAS, N. Deshidrogenación oxidativa de alcanos ligeros. Tesis Doctoral. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya, 2004.
- [48] KORILI, S. A., RUIZ, P., DELMON, B. Catal. Today. 32 (1996); p.229.
- [49] MAERKER, J.B. Pentane dehydrogenation. U.S. Patent 2,946,831 (1960).

PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN

- Sistema de reacción para realizar pruebas catalíticas de reacciones en fase gaseosa equipados con control de temperatura, controladores de flujo másico y análisis en línea con CG e IR
- Catalizador FeZSM-5 (Si/Al = 27, Si/Fe = 152) para descomponer el N₂O a 550 °C (X = 93.78 %) en ausencia de agentes reductores
- Artículos en revisión
 1. Discrepancias en los cálculos termodinámicos relacionados con la deshidrogenación de parafinas (Revista Información Tecnológica, Industrial and Engineering Chemistry)
 2. Oxidative dehydrogenation of pentane with N₂O over Pt/H-[Fe]ZSM-5 and Sn/Pt/H-[Fe]ZSM-5 (Journal Applied of Catalysis)
 3. Decomposition of N₂O over [Fe]ZSM-5 with different molar ratios Si/Al and Si/Fe (Journal Applied of Catalysis)
 4. Effect of alkaline cation in oxidative dehydrogenation of pentane with N₂O over Sn/Pt/H-[Fe]ZSM-5 (Journal Applied of Catalysis)