



Avances en Química

ISSN: 1856-5301

clarez@ula.ve

Universidad de los Andes

Venezuela

Lugo, C.; Rodríguez, P.; Imbert, F.; Sánchez, L.; Villarroel, M.; Del Castillo, H.

Pasado, presente y futuro de la Catálisis Heterogénea en el LABCYCAT

Avances en Química, vol. 10, 2015, pp. 45-60

Universidad de los Andes

Mérida, Venezuela

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93343104009>

- ▶ Cómo citar el artículo
- ▶ Número completo
- ▶ Más información del artículo
- ▶ Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto



## Pasado, presente y futuro de la Catálisis Heterogénea en el LABCYCAT

C. Lugo\*, P. Rodríguez\*, F. Imbert, L. Sánchez, M. Villarroel y H. Del Castillo

Laboratorio de Cinética y Catálisis, Departamento de Química, Facultad de Ciencias.  
Universidad de Los Andes. Mérida -5101 – Venezuela.

(\*) [claudiolugo@ula.ve](mailto:claudiolugo@ula.ve); [pedrojrs@ula.ve](mailto:pedrojrs@ula.ve)

Recibido: 18/06/2015

Revisado: 24/08/2015

Aceptado: 17/10/2015

### Resumen

Desde su fundación en 1970, el Laboratorio de Cinética y Catálisis (Labcycat) se ha destacado en el desarrollo de trabajos de investigación en el área de la catálisis heterogénea tales como: síntesis y caracterización de catalizadores y adsorbentes, diseño de sistemas de reacción y evaluación de los sólidos sintetizados, así como reacciones de interés en la industria química (petroquímica y refinación), a través de diferentes líneas de investigación orientadas a tratar problemas de la industria petrolera nacional mediante la síntesis de materiales tipo óxidos básicos y ácidos, óxidos mixtos estequiométricos y no estequiométricos, materiales microporosos (zeolitas), catalizadores básicos y soportados y, más recientemente síntesis y modificación de materiales mesoporosos y nanopartículas. Entre las reacciones estudiadas tenemos: conversión de metano, isomerización de cresoles, hidrocracking de *n*-parafinas, síntesis de alcoholes superiores mediante *Fischer-Tropsch*, remoción catalítica de NOx, deshidrogenación oxidativa de *n*-pentano, isomerización de *n*-parafinas, isomerización de *m*-xileno, alquilación de corrientes ligeras, síntesis de biocombustibles, hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los catalizadores sintetizados han sido caracterizados por varias técnicas de caracterización espectroscópica, con analítica (rayos X, RMN, IR-TF, TGA, otras). El Labcycat tiene un promedio de 1,75 estudiantes graduados por año y 1,18 publicaciones por año; 68 trabajos especiales de pregrado, 13 tesis de maestría y de doctorado, así como numerosas participaciones en congresos nacionales e internacionales. Alrededor de 53 artículos publicados en revistas indexadas, y dos libros. Los profesores y estudiantes egresados del Labcycat se han convertido en excelentes profesionales y ocupan importantes espacios en empresas e instituciones académicas nacionales e internacionales

**Palabras clave:** catálisis heterogénea, zeolitas, petroquímica, alquilación, isomerización, Fischer-Tropsch.

### Abstract

Laboratorio de Cinética y Catálisis (Labcycat) since its founding in 1970, has been developing research in topics of heterogeneous catalysis area which are: synthesis and characterization of catalyst and adsorbents, reaction system design and evaluation of synthesized solids at industrial level (petrochemicals and refining), many research projects improving the national oil industry, synthesizing oxides basic and acids, stoichiometric and non-stoichiometric oxides, microporous materials (zeolites), bulk catalysts and supported and more recently, synthesis and modification of mesoporous materials and nanoparticles. Studied reactions involve: methane conversion, cresols isomerization, hydrocracking of *n*-paraffins, higher alcohols synthesis via *Fischer-Tropsch*, catalytic removal of NOx, oxidative dehydrogenation of *n*-pentane, isomerization of *n*-paraffins, isomerization of *m*-xylene, biofuel synthesis, hydrodesulfurization of dibenzothiophene. Synthesized catalysts were characterized by different spectroscopic and analytical techniques (X ray, NMR, FTIR, TGA, others). Labcycat has averaged 1.75 graduates and 1.18 publications per year; 68 Licentiate thesis, 13 Master's and Doctoral theses, as well as numerous participations in national and international conferences. Two books and around 53 articles published in journals. Teachers and graduates students from Labcycat occupy important positions in national and international companies and academic institutions.

**Keywords:** heterogeneous catalysis, zeolites, petrochemical, alkylation, isomerization, *Fischer-Tropsch*.

### Introducción

El grupo de investigación Laboratorio de Cinética y Catálisis (Labcycat) se ha desempeñado desde su creación a principios de la década de 1970, como un grupo abocado a proponer y realizar proyectos relacionados con diferentes líneas de investigación orientadas a tratar problemas de la

industria petrolera nacional. Dentro de éstas líneas de investigación se puede mencionar la síntesis de materiales con propiedades catalíticas tipo óxidos básicos y ácidos, óxidos mixtos estequiométricos y no estequiométricos<sup>1-4</sup>, materiales microporosos como las zeolitas<sup>5-7</sup>, catalizadores básicos<sup>1,2</sup> y soportados<sup>8-12</sup>, recientemente se ha incursio-

nado en la síntesis y modificación de materiales mesoporosos<sup>13-16</sup>, nanopartículas<sup>17</sup>. Entre las reacciones estudiadas tenemos la conversión de metano<sup>1,17,18</sup>, isomerización de cresoles<sup>19-25</sup>, hidrocraqueo de *n*-parafinas<sup>26-28</sup>, síntesis de alcoholes superiores mediante *Fischer-Tropsch*<sup>2,8-11</sup>, remoción catalítica selectiva de NOx<sup>29-31</sup>, deshidrogenación oxidativa de *n*-pentano<sup>32</sup>, isomerización de *n*-parafinas<sup>32-35</sup>, isomerización de *m*-xileno<sup>13,36</sup>, alquilación de corrientes ligeras<sup>14,37</sup>, síntesis de biocombustibles<sup>38</sup>, hidrodesulfuración de dibenzotiofeno<sup>39-41</sup>. Se han sintetizado una gran variedad de catalizadores, adsorbentes y sólidos afines para todas las aplicaciones antes mencionadas.

Poco después de su fundación en 1970, se comenzaron a desarrollar trabajos de tesis de pregrado y postgrado. Esto ha conllevado a la realización de 79 trabajos especiales de grado, distribuidos entre licenciatura, maestría y doctorado, generándose alrededor de 51 publicaciones en revistas arbitradas nacionales e internacionales. En promedio, el Labcycat gradúa 1,75 estudiantes por año, además de producir aproximadamente 1,18 publicaciones por año en el mismo período de tiempo.

En la figura 1 se puede apreciar el comportamiento experimentado en cuanto a trabajos publicados y estudiantes graduados. La mayor cantidad de trabajos de grado se han logrado desarrollar en el periodo 2000 y 2014. En este lapso de tiempo se contó con una gran variedad de técnicas de caracterización en colaboración con varios laboratorios de investigación de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

En los siguientes apartados se dan a conocer algunos de los logros más importantes obtenidos a partir de las líneas de investigación desarrolladas en el Laboratorio de Cinética y Catálisis (Labcycat) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Los Andes.

## Síntesis de alcoholes superiores sobre catalizadores tipo filosilicatos de hierro

Los sólidos fueron sintetizados con el método del amonio propuesto por Barbier y colaboradores<sup>10-13,37</sup>. Una serie de catalizadores tipo filosilicatos de hierro fueron empleados en la síntesis de alcoholes superiores a partir de la hidrogenación del monóxido de carbono (síntesis tipo *Fischer Tropsch*). La incorporación del metales al gel de sílice (Aerosil-200 Degussa) se realizó inicialmente disolviendo el Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (JT Baker, 100%) en agua 18 MΩ, luego se añaden unas gotas de NH<sub>4</sub>OH (Riedel De Haen, 25%), generando un hidróxido de hierro tipo coloide que se logra disolver con un ligero exceso de una base. A esta solución se añade gel de sílice hasta formar una suspensión. El tiempo de envejecimiento se establece entre 2, 4, 8 y 12 h. El agua se elimina por evaporación y los sólidos contienen valores cercanos al 10 % de hierro soportado, estos valores fueron obtenidos mediante espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDAX) y espectroscopía de absorción atómica (EAA), tal y como se puede apreciar en la tabla 1.

Los sólidos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier; todos los espectros fueron tomados en KBr, con una relación de 1: 60 (muestra: KBr). El espectro del gel de sílice sin tratar presenta tres importantes bandas de absorción: En 1105 cm<sup>-1</sup>, el estiramiento simétrico Si-O, en 800cm<sup>-1</sup>, el estiramiento asimétrico Si-O y en 475 cm<sup>-1</sup> la flexión del enlace Si-O<sup>38-39</sup>. A frecuencias mayores que 1400 cm<sup>-1</sup> no se observan bandas importantes. El espectro infrarrojo del gel de sílice tratado con agua y con agua e hidróxido de amonio, muestra las bandas características del estiramiento y flexión de Si-O, además aparecen las bandas en 1636 y 3439 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a la flexión y al estiramiento O-H respectivamente, del agua de hidratación<sup>40</sup>. El espectro IR del sólido obtenido de la solución precursora

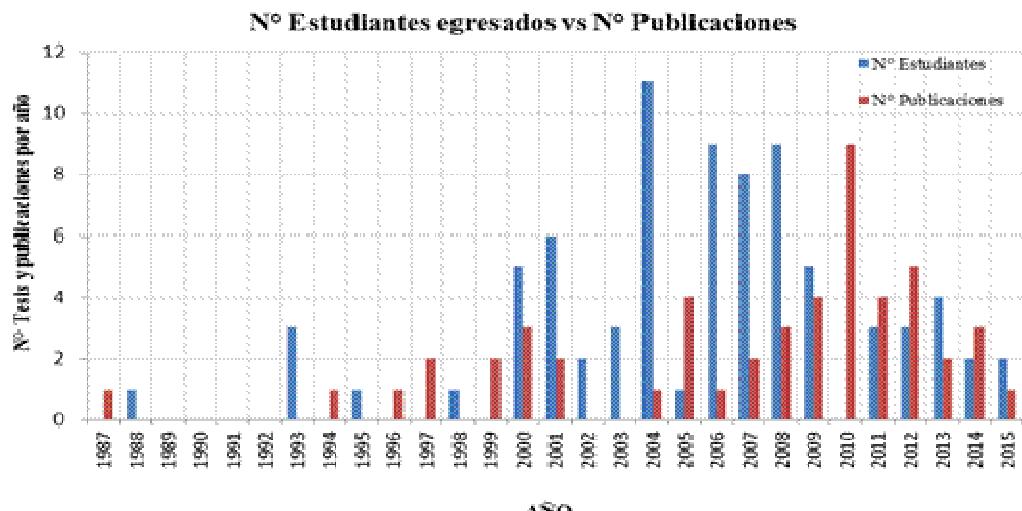


Fig. 1: Cantidad de tesis de pregrado y postgrado elaboradas en el Labcycat así como publicaciones en revistas arbitradas, desde sus inicios hasta 2015.

**Tabla 1:** Composición Química del catalizador al 10 % de Fe/SiO<sub>2</sub>.

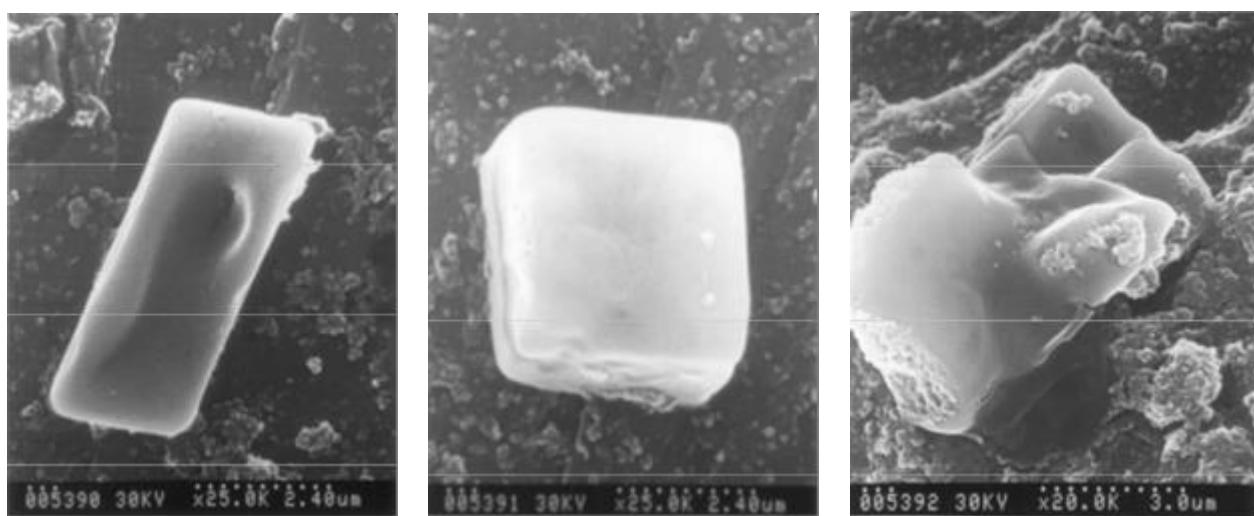
Composición	p/p(%)
Nominal	10,00
EDAX	11,53
EAA	10,38

con el hidróxido de amonio (precipitado de color marrón oscuro) muestra bandas a frecuencias bajas, alrededor de los 400 y 834 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces Fe–O; a frecuencias medias, alrededor de los 1405 y 1636 cm<sup>-1</sup>, estas bandas están asociadas al estiramiento N–O de los grupos nitratos que sirven como contra-iones de los complejos y la flexión O–H del agua de hidratación y de red. Este compuesto también posee importantes bandas a frecuencias más altas alrededor de los 3148 y 3439 cm<sup>-1</sup>, correspondientes a las vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces O–H respectivamente, asociados como moléculas de agua a los iones de hierro (III), indispensables para formar los hexacuocomplejos<sup>12</sup>. Los espectros infrarrojos de los catalizadores de hierro sintetizados a diferentes tiempos de envejecimiento muestran las bandas de absorción de los tipos de enlaces presentes en los sólidos. Los espectros de los catalizadores de 2, 8 y 12 h son prácticamente idénticos, la diferencia en este caso la constituye el espectro del sólido de 4 h, pues aunque la banda en 1108 cm<sup>-1</sup> posee la misma intensidad para todos, el resto de las bandas no se presentan con la misma intensidad. Las bandas en la región de los 2950 a 3500 cm<sup>-1</sup> son importantes para establecer los posibles ligandos unidos al hierro los cuales acompañan el catión. En esta región se hallan los enlaces correspondientes a los grupos -OH lo que beneficiaría la síntesis de alcoholes superiores, tomando en consideración el mecanismo de superficies hidroxiladas para la síntesis de este tipo de compuestos<sup>12</sup>. Los sólidos resultantes fueron también lavados sucesivamente, con la

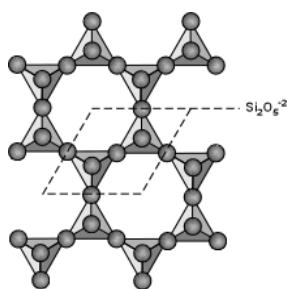
finalidad de homogenizar la distribución del metal sobre la sílice. Parte del metal dispuesto se encuentra bajo la forma de un complejo de hierro asociado al filosilicato y el resto bajo la forma de un complejo libre<sup>12</sup>. En la figura 2 se muestran las micrografías tomadas a los sólidos sintetizados.

Los filosilicatos son materiales silíceos caracterizados por la existencia en su estructura de un conjunto de planos paralelos formados por tetraedros Si–O, unido cada uno de ellos con tres vecinos. Los tetraedros de silicio, SiO<sub>4</sub>, en este caso se unen formando redes que se disponen en el plano xy (bidimensional)<sup>39</sup>, con fórmula empírica del anión es (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub> (figura 3). Existen muchos silicatos<sup>40</sup> que poseen esta estructura de hojas o láminas, que se mantienen unidas por los cationes ubicados entre ellas. El clivaje de estas sustancias conduce a la obtención de hojas muy delgadas como las micas que son filosilicatos naturales<sup>40</sup>.

Los espectros infrarrojos sugieren que los sólidos sintetizados con diferentes tiempos de envejecimiento (t<sub>E</sub>), presentan un comportamiento similar al encontrado para los sólidos a tiempos constantes pero sometidos a lavados sucesivos. El sólido de t<sub>E</sub> 2 h, con tres lavados sucesivos consecutivos, presenta la mayor concentración relativa de grupos -OH asociados al hierro, mientras que el sólido de t<sub>E</sub> 8 h presenta el mismo comportamiento sin lavados previos. Los lavados sucesivos de los catalizadores frescos y el t<sub>E</sub> entre la solución precursora y la sílice logran inducir dos importantes efectos sobre la estructura final del catalizador; en primer lugar se alcanza mayor homogeneidad y en segundo lugar la concentración de grupos hidroxilos unidos al metal aumenta. Este último aspecto se presume que es beneficioso para la formación de alcoholes superiores<sup>12</sup>. Los sólidos fueron sometidos a un proceso de reducción a temperatura programada en flujo de hidrógeno (13 mL/min) a una velocidad de calentamiento de 1°C/min por un tiempo



**Fig. 2:** Micrografías del catalizador al Fe (10 %)/SiO<sub>2</sub>, lámina unidad de los filosilicatos de hierro, con contornos rectangulares bien definido, sintetizados por el método del amonio.



**Fig. 3:** Representación esquemática de la unidad básica ( $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ) de un filosilicato.

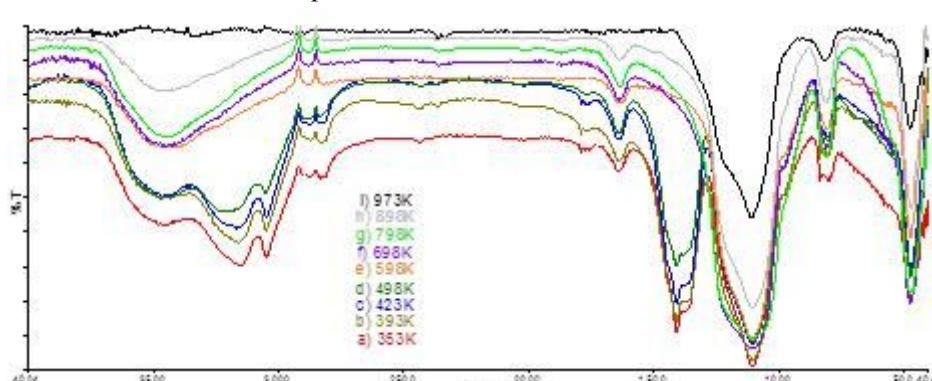
total de 40 h. Los espectros IR que se muestran en la figura 4, corresponden al catalizador al 10 % de hierro soportado sobre sílice (Aerosil 200) sometido a un proceso de reducción en un rango de temperatura de 353 a 973 K<sup>41</sup>.

Estos, al igual que en los espectros de los catalizadores en general, muestran las bandas características del gel de sílice. Las bandas alrededor de los 3464 y 3159  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuyen a los modos de vibración de tensión de los hidrógenos enlazados a los oxígenos de los -OH asociados a la red polimérica de la sílice. Estas bandas también se atribuyen a los enlaces de hidrógeno oxígeno intermoleculares o de los posibles hexacuocomplejos de hierro  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . La banda en 1104  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a los modos de vibración de tensión del enlace silicio oxígeno de la sílice. Las bandas presentes a frecuencias más bajas, alrededor de los 810 y 471  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden al estiramiento asimétrico y a la vibración de flexión fuera del plano del Si-O respectivamente. La banda en 1407  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye a la tensión del enlace N-O de los iones nitrato, mientras que la banda

presente alrededor de los 1640  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de flexión del enlace O-H del agua de cristalización<sup>39</sup>. Un incremento en la temperatura de reducción en el rango de los 353 a 898 K, no afecta apreciablemente las bandas alrededor de los 3468  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los enlaces O-H de las asociaciones poliméricas de la sílice, probablemente correspondiente a las láminas bidimensionales de  $\text{Si}_2\text{O}_5$  características de los filosilicatos de hierro. Alrededor de los 973 K todas las bandas entre 3500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$  desaparecen. La banda de 3159  $\text{cm}^{-1}$ , desaparece después de los 598 K. Igualmente las bandas asignadas para los iones nitrato y agua de cristalización disminuyen progresivamente conforme va aumentando la temperatura hasta los 973 K. En el espectro del sólido al culminar el proceso de reducción preestablecido, se observan las bandas correspondientes a la sílice ( $\text{SiO}_2$ ).

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor de lecho fijo a alta presión (500 psi), y se estudió el efecto que ejerce el pretratamiento térmico (proceso de reducción en hidrógeno del catalizador al Fe (10 %)/ $\text{SiO}_2$ ) sobre la conversión del CO y la selectividad en la síntesis de alcoholes superiores a partir de la hidrogenación de monóxido de carbono<sup>7</sup>. La temperatura de reacción se estableció en 513 K, el reactor fue alimentado con una mezcla molar 1:1 de CO:H<sub>2</sub>, y la velocidad espacial se estableció en 12000 h<sup>-1</sup>.

En la tabla 2 se observa que los porcentajes de conversión de monóxido de carbono se mantienen aproximadamente constantes, aun cuando se varía la velocidad de calentamiento.



**Fig. 4:** Espectros IR del catalizador al 10% Fe/ $\text{SiO}_2$ , antes y después del proceso de reducción a temperatura programada por pasos, en  $\text{H}_2$  y sobre un rango de 353 – 973 K y a una rampa de calentamiento de 1 K/min.

**Tabla 2.** Conversión de CO y porcentajes de las principales fracciones de productos líquidos y gaseosos sobre un catalizador 10%Fe/ $\text{SiO}_2$ .

Velocidad de calentamiento (K/min)	Conv. CO (%)	S CH <sub>4</sub> (%)	S CO <sub>2</sub> (%)	S HC (%)	S OH (%)
0,25	22.1	6.2	19.5	35.4	38.9
0,5	19.8	2.3	7.4	12.2	78.1
1,0	22.1	4.7	12.1	40.8	42.4
2,0	29.9	6.8	29.5	23.8	39.9

HC=hidrocarburos olefinicos y parafinicos en el rango de C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. OH=Alcoholes.

miento durante el pre-tratamiento térmico desde 0,25 hasta 1 K/min; al aumentar este valor a 2 K/min la conversión aumenta desde 22 % hasta 30 %.

La selectividad a los alcoholes superiores alcanza el mayor valor cuando la rampa de calentamiento es de 0,5 K/min. Para esta misma condición se observó una disminución en los valores de selectividad a hidrocarburos, CO<sub>2</sub> y metano. Estos resultados sugieren que los alcoholes se pueden estar formando a expensas del consumo de las fracciones de hidrocarburos, CO<sub>2</sub> y metano en menor proporción. En cuanto a los valores de selectividad a los alcoholes para las condiciones a 0,25; 1,0 y 2,0 K/min, se corresponden a 38,9; 42,4 y 39,9 respectivamente. Estos valores son un 50 % más bajos que para la condición a 0,5 K/min (figura 5). Por su parte, la selectividad a CO<sub>2</sub>, hidrocarburos y metano en estas condiciones terminan teniendo valores más altos que los obtenidos para la condición a 0,5 K/min.

Comparando los valores obtenidos en las rampas de calentamiento desde 0,25 hasta 2,0 K/min se observó que la selectividad a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>), que son productos indeseados de la reacción, alcanzan sus valores más bajos cuando la velocidad de calentamiento durante el pre-tratamiento térmico es 0,5 K/min.

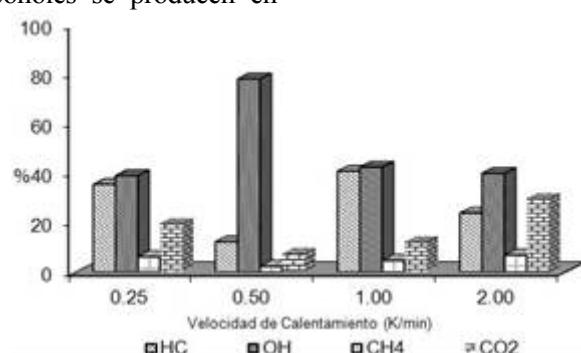
Por otro lado, la selectividad entre los alcoholes incluye desde el metanol (48 %) hasta el 1-pentanol (0,8 %). Los alcoholes producidos siguen una distribución tipo Anderson-Schulz-Flory (ASF)<sup>42</sup>. El metanol es el alcohol que se produce en mayor porcentaje, seguido por el etanol y el 1-propanol, el resto de los alcoholes se producen en

menores proporciones. En el gráfico de la Figura 6, se muestra la distribución de los alcoholes obtenidos en la reacción de hidrogenación de monóxido de carbono para un pre-tratamiento a 0,5 K/min. Aunque la selectividad entre las principales series homólogas es diferente (tabla 2), la selectividad para los alcoholes parece no verse afectada por esta variable y tienen para todos los casos la misma distribución<sup>12</sup>.

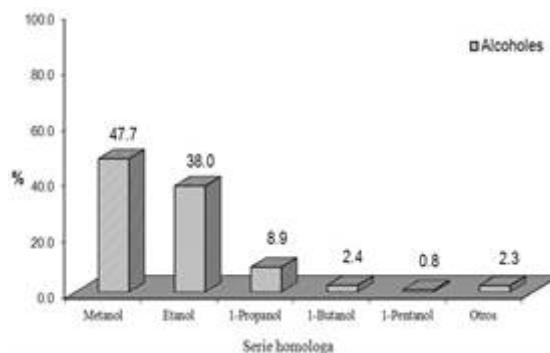
En términos generales el hierro soportado sobre SiO<sub>2</sub> mediante el método del amonio modificado, provee según la espectroscopia infrarroja una mayor concentración de grupos hidroxilos unidos al metal. Así mismo los lavados sucesivos sobre el catalizador fresco proveen una mayor homogeneidad y se presentan en forma de láminas características de los filosilicatos. Una velocidad de calentamiento de 0,5 K/min durante el período de pretratamiento térmico (proceso de reducción del hierro en atmósfera de hidrógeno), favorece la formación mayoritaria de alcoholes superiores en las reacciones de hidrogenación del monóxido de carbono.

### Isomerización de metilfenoles (cresoles)

La transformación de 3-metilfenol (*m*-cresol) se estudió sobre una serie de catalizadores con diferente estructura porosa y diferente acidez, es decir  $\gamma$ -alúmina ( $\gamma$ -Al), Silice-alúmina (Si-Al), USHY (zeolita de poro grande, faujasita tipo Y ultra estable) (Union Carbide: LZY-82) y H-ZSM-5<sup>20,21</sup> (zeolita de poro medio tipo MFI). Se determinó que la naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos



**Fig. 5:** Efecto de la velocidad de calentamiento sobre la selectividad a alcoholes superiores (OH), hidrocarburos (HC), CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> sobre un catalizador Fe (10 %)/SiO<sub>2</sub>.



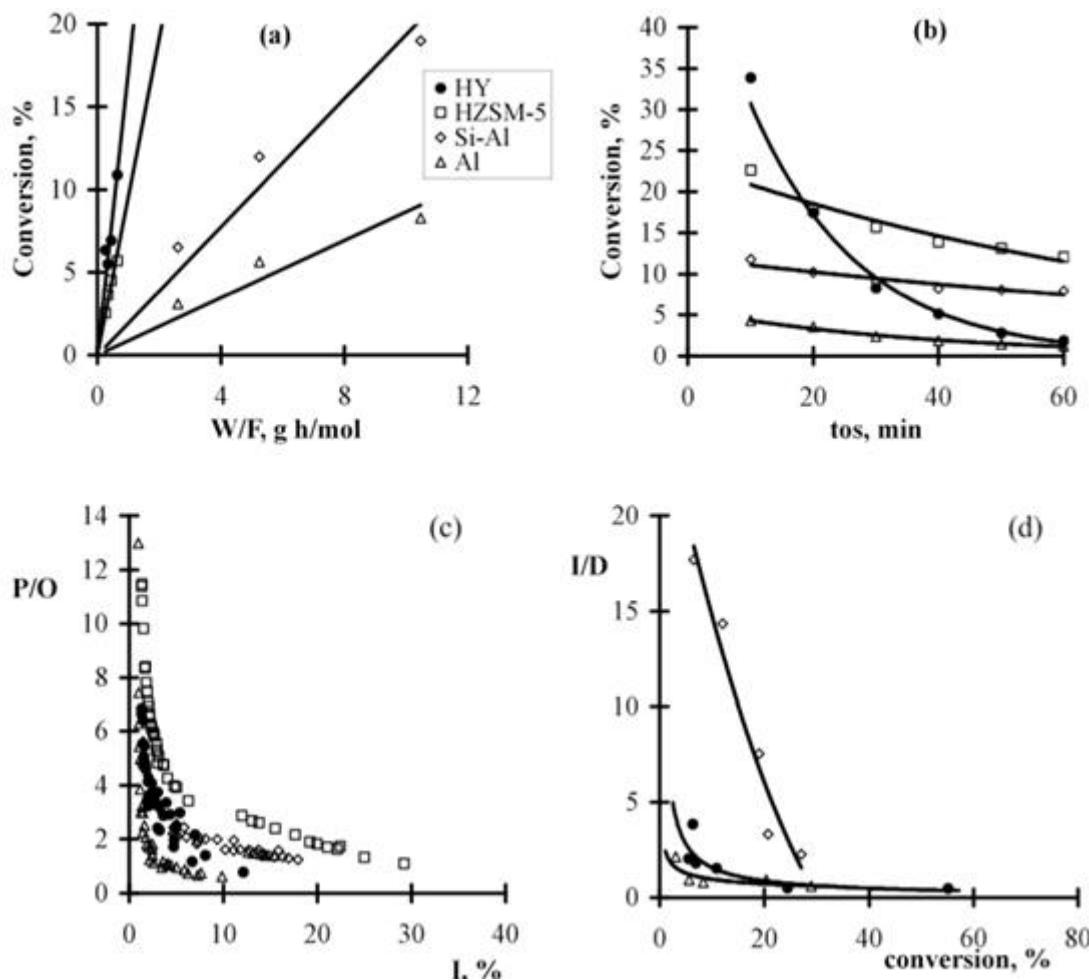
**Fig. 6:** Distribución de los principales alcoholes en las reacciones de hidrogenación de CO sobre un catalizador 10%Fe/SiO<sub>2</sub>.

controlan la actividad catalítica. La actividad de los catalizadores están en la relación: USHY:HZSM-5:Si-Al: $\gamma$ -Al = 18:10:2:1, como se observa en la figura 7a. Mientras que la estabilidad cambia de la siguiente manera: Si-Al>HUSY-5> $\gamma$ -Al>HUSY, como se puede observar en la figura 7b. En conclusión tanto los sitios Brønsted como los Lewis son activos en la transformación de *m*-cresol, los sitios ácidos Brønsted son más activos que los Lewis; y la actividad de los sitios ácidos Brønsted siguen la secuencia: HZSM-5 > HUSY > Si-Al. Los sitios ácidos Brønsted son más activos en la isomerización (**I**) de *m*-cresol, mientras los Lewis son más selectivos a la desproporcionación (**D**) y a la formación de *o*-cresol (figura 7c y 7d). La selectividad *p/o*-cresol sigue la secuencia H-ZSM-5 > USHY  $\approx$  Si-Al >  $\gamma$ -Al, mientras la *I/D* sigue la secuencia H-ZSM-5 > Si-Al >> USHY >  $\gamma$ -Al (figura 7c y 7d). La reacción de isomerización y la formación del isómero *para*- están cinéticamente favorecidas, a bajas conversiones<sup>20-21</sup>.

La transformación de cresol sobre HZSM-5 fue estudiada a 380 °C<sup>23,24</sup>. Se observó que la reacción principal fue la isomerización; también se observaron trazas de productos de

desproporcionación. Las velocidades globales de conversión crecen en la medida que disminuye el diámetro cinético de la molécula del cresol,  $r_p:r_m:r_o = 20:3:1$ . La reacción de **I** fue siempre mayor que la de **D**. Las secuencias de las velocidades de isomerización fue la  $r_I(p) > r_I(m) > r_I(o)$  y la de desproporcionación fue  $r_D(p) > r_D(m) \approx r_D(o)$ . Las selectividades *I/D* iniciales fueron  $(I/D)_p:(I/D)_m:(I/D)_o = 100:30:8^{24}$ . Entre los productos de isomerización, al inicio de la reacción, se observó que se favorecen aquellos con diámetros cinéticos más pequeños; por otro lado, en la medida que la reacción progresaba, la composición tiende a ser controlada por la termodinámica. En la transformación de *o*-cresol la relación *m/p* = 3 a altas conversiones. La relación *p/o*, en la isomerización de *m*-cresol decrece con la conversión, la *para*-selectividad inicial está asociada a la selectividad del estado de transición y a la selectividad de forma/tamaño de los productos. La composición de equilibrio obtenida fue 16 % *para*-, 48 % *meta*- y 36 % *ortho*-<sup>23,24</sup>. Mientras en USHY la composición alcanzó 14 % *para*, 42 % *meta* y 44 % *ortho*-cresol<sup>48</sup>.

La actividad por sitio (*turn over number*, TON), en la USHY, zeolita de poro grande con alta densidad de sitios, es



**Fig. 7:** Conversión de *m*-cresol en función del (a) tiempo de contacto, y (b) tiempo en corriente, a W/F = 5,24 g ·h/mol, selectividad (c) p/o en función de la isomerización, y (d) I/D en función de la conversión.

**Tabla 3:** Comparación de la actividad por sitio (TON) para los catalizadores USHY y HZSM-5.

Reactivos	USHY	HZSM-5
p-cresol	57,3	231,5
m-cresol	48,5	137,3
o-cresol	50,5	31,2

similar para todos los isómeros del cresol, aunque la de *p*-cresol fue ligeramente más alta<sup>48-49</sup> (tabla 3). Por lo tanto el acceso a los sitios ácidos no está limitado. Mientras en HZSM-5 la actividad por sitio catalítico estuvo en relación *p:m:o* = 7:4:1. Los sitios ácidos de la HZSM-5 son más activos que los de la USHY, en los casos de *p*- y *m*-cresol; mientras en el caso de *o*-cresol, los sitios de la USHY son más activos entendiendo que el acceso de *o*-cresol a los sitios ácidos en HZSM-5 está limitado. La estabilidad catalítica de la HZSM-5 es mayor que la de la zeolita USHY(4,5), en ésta la estabilidad catalítica en la transformación de cresol, siguió la secuencia *p*≥*m*>*o*. En USHY, la desproporcionalación es más significativa que en HZSM-5, donde **I** es la reacción dominante, ya que la **D** está limitada por el espacio disponible en el entorno de los sitios ácidos y por la densidad de éstos. En ambos sólidos *o*-cresoles muestra mayor desproporcionalación lo cual se debe a la rápida formación del intermediario difenilmetano vía carbocatión carboxílico del *o*-cresol.

Las relaciones de los productos *p/o*-cresol y *m/o*-cresol, a partir de *m*- y *p*-cresol, respectivamente, son mayores en HZSM-5 que en USHY, mientras la relación *p/m* obtenida de la transformación de *o*-cresol fue similar en ambas estructuras. Se concluye que en ambas estructuras la selectividad en isomerización está gobernada por difusión/desorción<sup>24,48</sup>.

La transformación de *m*- y *o*-cresol ha sido investigada sobre una serie de zeolitas HY con relaciones Si/Al en el rango de 4,5-55, temperatura de reacción de 380 °C y presión atmosférica<sup>25,49</sup>. Se encontró que, en la medida que el número de átomos de aluminio estructurales (*N*<sub>Al</sub>) creció, la actividad de la zeolita aumentó y, por el contrario, la estabilidad catalítica disminuyó para ambos *m*- y *o*-cresol. La actividad de la zeolita con Si/Al = 4,5 fue similar para ambos reactantes; sin embargo, en la medida que la relación Si/Al aumentó, la velocidad de transformación de *o*-cresol se hizo relativamente más rápida que la de *m*-cresol. La estabilidad catalítica fue mayor en la transformación de *m*-cresol que en la de *o*-cresol, para todas las relaciones Si/Al. La transformación *m*- y *o*-cresol ocurre a través de dos reacciones paralelas fundamentalmente: isomerización (**I**), reacción monomolecular vía desplazamiento 1,2 del grupo metilo y la desproporcionalación (**D**) reacción bimolecular vía formación del intermediario difenilmetano. La **D** fue predominante en el caso de *o*-cresol, mientras que la **I** fue la

reacción principal en el caso de *m*-cresol. El *N*<sub>Al</sub> influyó de manera distinta en la selectividad de estos reactantes, la relación **I/D** aumentó para *m*-cresol y disminuyó para *o*-cresol con el aumento de *N*<sub>Al</sub>. La desactivación del catalizador favoreció la **D** en el caso de *o*-cresol y la **I** en el caso de *m*-cresol. Sin embargo, ambas reacciones fueron igualmente afectadas en la conversión de *o*-cresol en HY(4,5). La selectividad de los productos de isomerización de *m*-cresol (*p/o*) fue mayor que el valor de equilibrio y crece con la desactivación del catalizador; mientras para *o*-cresol, la relación de *m/p*-cresol se mantuvo constante para HY(4,5) y HY(16,6) y decreció para HY(55)<sup>25,49</sup>.

### Alquilación sobre sólidos nanoporosos

Se llevó a cabo la síntesis del material mesoporoso tipo SBA-15 (sólo sílice), éste se modificó con grupos tiol (grupo mercaptopropil) y luego este grupo se oxidó para obtener grupos alquilsulfónicos<sup>14,37</sup>.

El mesoporoso SBA-15 se sintetizó mediante el uso del copolímero pluronic P123 (EO20PO70EO20), utilizado como templante (agente director de estructura) y el tetraetoxisilano (TEOS) como fuente de silicio. La síntesis se llevó a cabo en un reactor de acero con camisa de teflón a 100 °C. Se estudió el efecto del tiempo de envejecimiento y de cristalización.

El mesoporoso SBA-15 se modificó mediante la incorporación *in situ* del grupo mercaptopropil (5, 10, 15, 20 % en peso) empleando como fuente el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS). El grupo mercaptopropil fue oxidado *in situ* a alquilsulfónico con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MPTMS = 3, 6, 9 y 12).

La adsorción de nitrógeno a 77 K, sobre el material SBA-15, mostró una isoterma del tipo IV y una histéresis bien definida a altas presiones relativas (p/p<sub>0</sub>= 0,75), lo cual confirma el carácter mesoporoso del sólido. Se obtuvieron áreas superficiales altas en el rango de 640-750 m<sup>2</sup>/g, diámetros de poros entre 6,3-7,3 nm y volúmenes de poros entre 0,8-0,9 cm<sup>3</sup>/g.

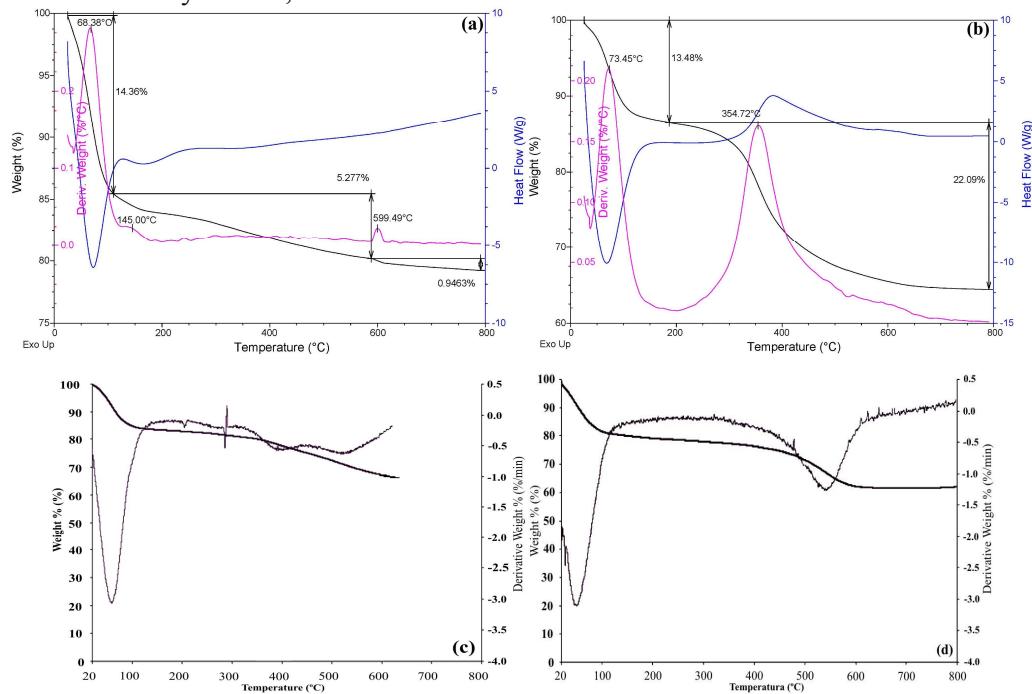
Los sólidos modificados con MPTMS muestran isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> de tipo IV y muestran una histéresis bien definida, indicando la existencia de mesoporosidad en la estructura. A medida que se aumenta el porcentaje de MPTMS en el sólido, el área superficial, el diámetro y volumen de poro disminuyen. Para 20 % de MPTMS, a medida que aumenta la relación molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MPTMS en el sólido, el área superficial y el diámetro de poro disminuyen. Lo que implica que tanto la incorporación de MPTMS como su oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afectan la periodicidad y la estructura porosa.

En los TGA-DTA del gel de sílice puro (figura 8a) se observó una pérdida a 58 °C que corresponde a la desorción

del agua fisisorbida, el perfil térmico del sólido con 10 % del grupo mercaptopropil muestra una segunda pérdida de masa a 350 °C (figura 8b), atribuida a la descomposición del grupo mercaptopropil. El TGA de los sólidos con relación 20 % de MPTMS tratados con distintas relaciones molares de  $H_2O_2/MPTMS = 3$ , y 12 (oxidación parcial y total de los grupos mercaptopropil a grupos alquilsulfónicos), muestran un tercer proceso a 540 °C, que indica la presencia de los grupos alquilsulfónicos. Así la acidez del catalizador aumenta en la medida que aumenta la relación molar de  $H_2O_2/MPTMS$ . La acidez del sólido con 100 % de conversión del tiol ( $H_2O_2/MPTMS = 12$ ) fue alrededor de 1,5 mmol H<sup>+</sup>/g.

La reacción de alquilación se llevó a cabo con la mezcla del pentano y el isobutileno, para los catalizadores obtenidos por oxidación del grupo tiol con diferentes cantidades de  $H_2O_2$ . Donde se observa, que la conversión de la olefina se mantiene constante, con el tiempo a las diferentes temperaturas de reacción estudiadas (80, 100 y 120 °C). La reacción de alquilación entre el *n*-pentano y el isobutileno da lugar a una distribución de productos compleja, por lo tanto, hay un gran número de reacciones secundarias que ocurren en el sistema, estas incluyen dimerización, isomerización y craqueo.

La selectividad a la temperatura de 80 °C correspondió mayoritariamente a productos C10 y  $\geq$  C11. Al aumentar la temperatura de reacción a 100 y 120 °C, la selectividad de



**Fig. 8:** Termograma TGA-DSC de (a) mesoporoso SBA-15, (b) con 10 % de mercaptopropil, (c) y (d) con 20 % de mercaptopropil oxidado con relación  $H_2O_2/MPTMS = 3$  y 12 respectivamente.

MCM-48 se mantiene (figura 9), demostrando que las condiciones de preparación fueron adecuadas. Se observó la formación de nanocrstales de MoS<sub>2</sub>, resultado de una alta

dispersión. El sulfuro de molibdeno en la serie Mo7 se obtuvo más disperso que en las series H y S, y el soporte retiene más su ordenamiento.

### Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48

La hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) se llevó a cabo en catalizadores de Mo (15 % p/p) soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. La incorporación de molibdeno al MCM-48 se realizó siguiendo tres rutas<sup>39</sup>: 1) por medio de descomposición del hexacarbonilo de molibdeno ((Mo(CO)<sub>6</sub>), *Alfa Products Ventron 99%*) y la simultánea hidrosulfuración con azufre elemental, bajo 100 psi de H<sub>2</sub> y agitación por un tiempo de 4 h, a temperaturas de trabajo de 150, 200 ó 250 °C<sup>39</sup>, serie H. Las muestras obtenidas por este método se designaron H-150, H-200 y H-250. 2) La segunda ruta de impregnación fue por medio de una impregnación incipiente de MoS<sub>2</sub>, serie S. Las muestras obtenidas por este método se designaron S-150, S-200 y S-250. 3) La tercera ruta fue la impregnación incipiente con solución de heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) serie Mo7. Las muestras obtenidas por este método se designaron Mo7-150, Mo7-200 y Mo7-250. Los patrones de difracción se publicaron previamente<sup>39</sup>. Los resultados mostraron que la incorporación de las fases de molibdeno en el material MCM-48 influye en las características texturales, mientras la periodicidad de la estructura de poro de la

El espesor de la película de MoS<sub>2</sub> pudo ser calculado en base a los datos de adsorción y DRX. Así, se obtuvo un tamaño de película promedio de alrededor de 1,3 nm. Las muestras presentan un incremento de la conversión en función de la temperatura de impregnación del Mo. Los catalizadores más activos fueron los preparados con hexacarbonilo de molibdeno y por impregnación con MoS<sub>2</sub> a la mayor temperatura (H-250 y S-250). Es notable que, las conversiones sobre ambos catalizadores sean superiores a las reportadas para un catalizador de molibdeno soportado sobre materiales mesoporosos<sup>22</sup> (ver figura 9).

Se observó poca desactivación de los catalizadores. Las pruebas catalíticas revelan la alta actividad de hidrodesulfuración del material mesoporoso MCM-48 impregnado con sulfuro de molibdeno. La HDS de DBT procedió única y exclusivamente por la vía de desulfuración directa (DDS), es decir, que la selectividad fue de 100 % hacia el bifenilo. La mejor ruta de síntesis para la incorporación de molibdeno en la MCM-48 fue por la descomposición del hexacarbonilo de molibdeno (Mo(CO)<sub>6</sub>) y la impregnación del MoS<sub>2</sub><sup>39</sup>.

Se prepararon catalizadores de Mo<sub>2</sub>C y MoS<sub>2</sub> soportados sobre MCM-48<sup>40,50</sup>. La fase activa fue incorporada sobre la superficie del material mesoporoso mediante dos métodos post-síntesis: a) la descomposición *in situ* de Mo(CO)<sub>6</sub> y simultánea sulfuración con azufre elemental a 250°C y b) la carburação convencional del óxido de molibdeno con CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas (700 y 800 °C) y tiempos de carburação (1, 2 y 3 h), seguido de la sulfuración con azufre elemental a 250°C. La síntesis del soporte MCM-48 y de las fases Mo<sub>2</sub>C y MoS<sub>2</sub> fue exitosa. Mediante el método (a) se obtuvo la fase MoS<sub>2</sub>, mientras que por el método (b) se obtuvo una mezcla de fases, en la cual la proporción de la fase MoS<sub>2</sub> depende de las condiciones de carburação del precursor, su mayor porcentaje se obtuvo a

partir del precursor carburado 1 h a 700 °C. La actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno dependió de la proporción de la fase MoS<sub>2</sub> presente. La presencia simultánea de las fases Mo<sub>2</sub>C y MoS<sub>2</sub> mejora la estabilidad y la actividad por unidad de masa con respecto a la fase MoS<sub>2</sub> sola. Todos los catalizadores sintetizados son selectivos a la reacción de hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno a bifenilo<sup>40,50</sup>. Se sintetizaron los catalizadores del tipo MoS<sub>2</sub> y MoNiS<sub>2</sub> soportados sobre un material mesoporoso<sup>41,51</sup>. Los catalizadores se prepararon mediante dos rutas: a) sulfuración directa con azufre y b) formación del carburo metálico y su posterior sulfuración. La actividad catalítica se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, en un sistema de flujo continuo y lecho fijo a 350°C. Los resultados demuestran que los catalizadores obtenidos mediante sulfuración directa presentan las fases cristalinas correspondientes a Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> y NiSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. En los sólidos preparados mediante carburação/sulfuración se encuentran presentes las fases Mo, Mo<sub>2</sub>C y Ni<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>C, estos catalizadores presentaron menor área superficial que los obtenidos mediante sulfuración directa. La actividad catalítica demostró que los catalizadores obtenidos por sulfuración directa son más activos que los catalizadores obtenidos mediante carburação<sup>41,51</sup>.

#### Hidrocraqueo de *n*-decano sobre intercrecimiento MFI/MEL

Las zeolitas MFI y MEL son aluminosilicatos cristalinos, que pertenecen a la familia pentasil<sup>52</sup>, sus estructuras se encuentran estrechamente relacionadas. Las capas de la MFI están relacionadas por un centro de inversión, mientras que las de la MEL por un plano de reflexión. La combinación de estas capas y de estos elementos de simetría, pueden dar lugar a estructuras intermedias denominadas intercrecimientos MFI/MEL, las cuales poseen una nueva estructura de poros y canales con posibilidades de aplicación catalítica en

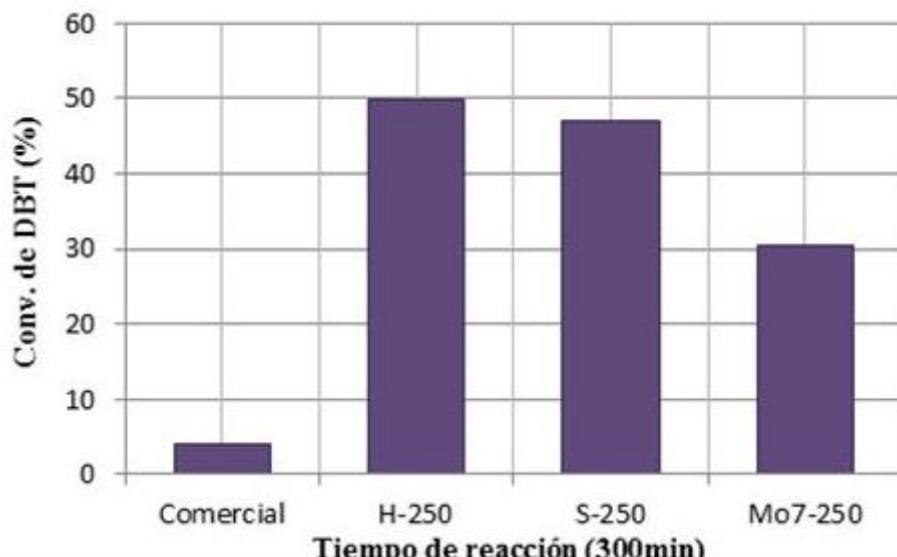


Fig.9: HDS de DBT durante 5 horas sobre los sólidos: Comercial (Mo/MCM-41); H-250, S-250 y Mo7-250.

diversas reacciones, como la hidroconversión de *n*-decano, entre otras. En este trabajo se empleó una serie de estructuras de intercrecimientos con relaciones Si/Al desde 8 hasta 50 y varios grados de intercrecimiento (MFI/MEL = 95/5, 90/10 y 85/15) determinados por DIFFAX<sup>26-28</sup>, en la reacción de hidrocraqueo de *n*-decano<sup>53,54</sup>. Los patrones de difracción y las micrografías de MEB y HRTEM de estas muestras han sido reportados previamente<sup>26,55</sup>. La composición química obtenida por EDX indica que las muestras tienen relaciones Si/Al entre 22 y 25, para efectos de comparación se emplearon también muestras de Pt/MFI con relación de 10 y 200 (tabla 4). El porcentaje en peso de platino resultó muy cercano al valor nominal esperado de 1 %. Las áreas superficiales específicas y los volúmenes de poro, medidos mediante adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, se reportan en la tabla 4. Como puede verse los catalizadores poseen áreas superficiales específicas y volúmenes de poro, dentro del rango esperado. La acidez total y sus componentes: la acidez débil (<250°C) y fuerte (>250°C) medidas por TPD-NH<sub>3</sub>, se presentan en la tabla 4. La dispersión metálica medida por quimisorción de CO para las muestras de Pt/MFI (212), Pt/MFI (25) y Pt/MFI (10) resultó que en la medida que aumenta la cantidad de aluminio, disminuye la dispersión metálica (ver tabla 4). Para los intercrecimientos y la MEL se obtuvieron valores de dispersión metálica en un rango más estrecho entre 13 y 17 %. Los dominios cristalinos de las nanopartículas de platino se calcularon empleando la ecuación de Scherrer<sup>56</sup>. La difracción de rayos X, el análisis químico elemental, la quimisorción de CO, la microscopía electrónica de transmisión confirmaron la incorporación efectiva de platino por medio de un intercambio iónico en estado sólido.

#### Actividad y estabilidad catalíticas

Los catalizadores más activos y más estables en la reacción de hidroconversión de *n*-decano resultaron la MEL, y los intercrecimientos. El catalizador Pt/MFI es claramente menos activo y se desactiva más rápidamente que los intercrecimientos, como se ilustra en la figura 10, para la hidroconversión de *n*-decano a 250 °C. Esta baja actividad puede estar asociada a las limitaciones estéricas, para la formación de isómeros del C10, intrínsecas de los canales e

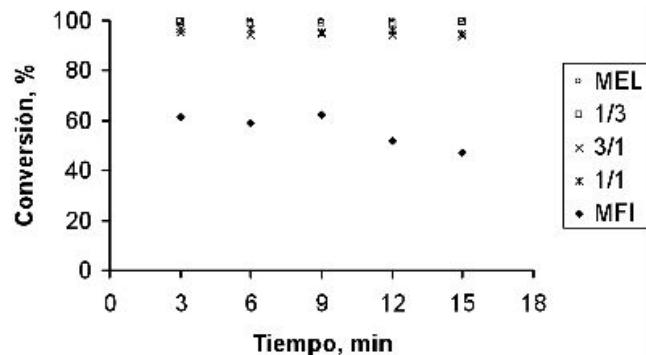


Fig. 10: Hidroconversión de *n*-decano en función del tiempo en corriente, sobre Pt/MEL(○), Pt/MFI/MEL 95/5(×), 90/10(□), 85/15(□) y Pt/MFI (◆) a 250°C.

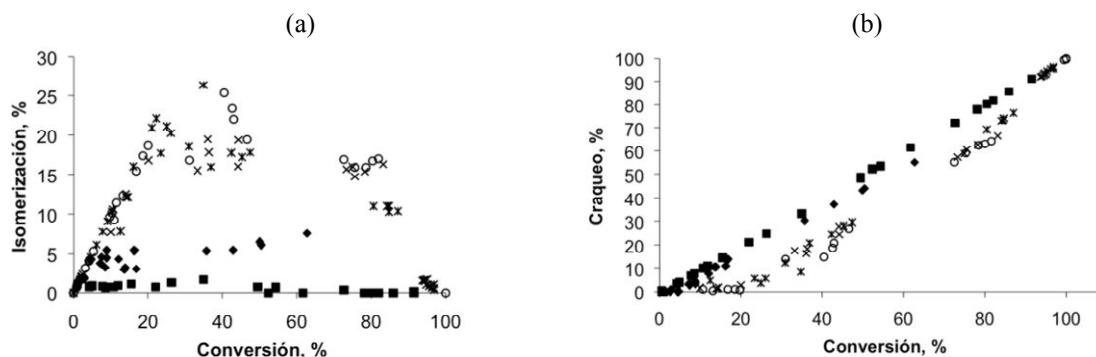
formación de isómeros del C10, intrínsecas de los canales e intersecciones de la estructura MFI. La pronunciada desactivación, igualmente puede estar determinada por una adsorción fuerte de productos e intermediarios, o tiempos de residencia mucho más largos. Esto conduce a la formación de precursores de coque y finalmente al envenenamiento de los sitios activos y/o bloqueo de los poros. Las energías de activación (*E<sub>a</sub>*) se evaluaron empleando la ecuación de Arrhenius. El catalizador Pt/MFI presentó una *E<sub>a</sub>* alta de 46 Kcal/mol, lo que explica su baja actividad respecto a las muestras de MEL y los intercrecimientos que presentan energías de activación en el rango de 20–25 Kcal/mol. Estos valores sugieren que los sitios catalíticos de la MEL y los intercrecimientos son más activos que los de la MFI.

#### Selectividad

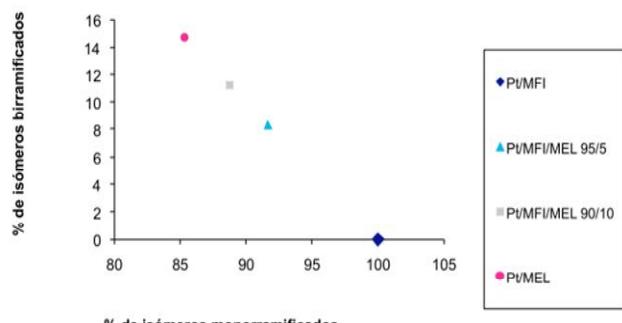
Para obtener datos en todo el rango de conversiones se varió la temperatura de reacción, en el rango de 130 a 250 °C. La figura 11a y 11b muestran que la isomerización inicialmente crece con la conversión, alcanza el máximo y luego decae, como consecuencia del craqueo de los isómeros formados. La reacción de isomerización es la reacción primaria y el craqueo es secundario, para todos los catalizadores. Sin embargo, se observó que los catalizadores Pt/MFI resultaron más efectivos para el hidrocraqueo, mientras los catalizadores Pt/MEL y los intercrecimientos muestran más selectividad a la isomerización (figura 11).

Tabla 4. Composición química determinada por EDX, volumen de poro (V<sub>p</sub>, cm<sup>3</sup>/g), área superficial específica (As, m<sup>2</sup>/g), dispersión metálica (D, %), tamaño de cristal de platino (D<sub>p</sub>, nm) y acidez débil, fuerte y total de los catalizadores medida por TPD-NH<sub>3</sub> (meqNH<sub>3</sub>/g).

Catalizador	Si/Al	Pt/Al	Pt, %p	V <sub>p</sub> , cm <sup>3</sup> /g	As, m <sup>2</sup> /g	D, %	D <sub>p</sub> , nm	Atotal, meq/mol
Pt/MEL	22,3	0,106	1,1	0,35	435	17	8	0,91
Pt/MFI/MEL(90/10)	25,5	0,080	0,9	0,28	442	15	9	0,66
Pt/MFI/MEL (95/5)	22,5	0,093	1,2	0,28	423	13	15	0,79
Pt/MFI (25)	24,0	0,118	1,4	0,31	419	7	20	0,68
Pt/MFI (10)	10,4	-	-	0,22	398	0,7	25	1,06
Pt/MFI (50)	212	0,753	1,3	0,19	398	21	13	0,26



**Fig. 11:** Selectividad a isomerización (a) y a craqueo (b), en función de la conversión sobre Pt/MEL(o), Pt/MFI/MEL 95/5(x), 90/10(□), Pt/MFI: (50, □), (25, ♦)



**Fig. 12:** Distribución de bi- y mono- ramificados en el máximo de isomerización alcanzado para cada catalizador.

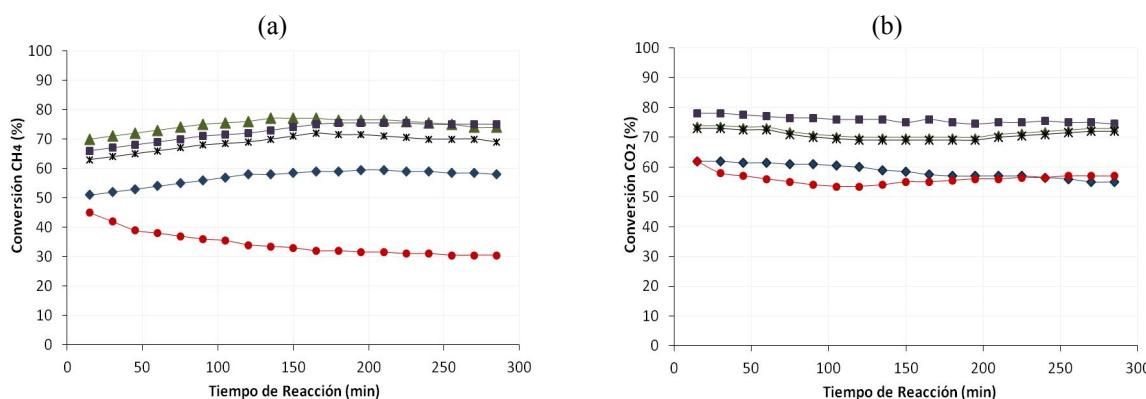
La selectividad que imponen los sistemas de canales y las intersecciones en las zeolitas MEL y MFI, limita la fracción de isómeros del C<sub>10</sub> a mono- y di-ramificados; y dentro de esta última a parafinas con dimetilos geminales o quasi vecinales y luego los hidrocraquen. La MFI intrínsecamente hidrocraquea más parafinas geminales y menos quasi vecinales que la MEL. Como consecuencia, de que las parafinas geminales se hidrocraquean más rápido que las quasi vecinales, a bajas temperaturas, la MFI presenta mayor selectividad al hidrocraqueo que la MEL. Por otra parte, la MFI adsorbe más parafinas ramificadas que la MEL, esto también contribuye a la mayor selectividad a hidrocraqueo de la zeolita MFI. Por el contrario, la zeolita MEL adsorbe con mayor selectividad las parafinas lineales que las ramificadas, lo que facilita que las primeras se hidro-

isomericen y se desorben, esto explica su mayor selectividad hidroisomerizante. En conclusión, la selectividad a hidroisomerización permite distinguir entre la estructura MEL y los intercrecimientos MFI/MEL por un lado y la MFI, por otro. La distribución de isómeros bi-ramificados (B) y mono-ramificados (M), en el máximo de isomerización, permite caracterizar la estructura porosa de estos sólidos y diferenciar no solo entre estructuras MFI y MEL, sino también los intercrecimientos. El porcentaje de bi-ramificados crece desde Pt/MFI hacia Pt/MEL (figura 12).

### Reformado seco de metano con CO<sub>2</sub>

La reacción de reformado seco de metano se ha estudiado empleando catalizadores con fases metálicas Ni-Co sopor- tadas sobre MgO. Para ello se empleó el método de calcinación del alcohol-gel de Mg(OH)<sub>2</sub>, y se encontró que las partí- culas metálicas soportadas poseen un diámetro promedio entre 6,18 y 7,15 nm, y las del soporte nano-MgO 32,88 nm<sup>57</sup>.

La conversión para el CO<sub>2</sub> es mayor que la del CH<sub>4</sub> para todos los catalizadores estudiados (figura 13), debido a la reacción inversa de desplazamiento de agua; y estables en el tiempo de reacción. Se propone que existe un efecto sinérgico entre el Ni y el Co que produce una disminución del tamaño de la partícula metálica y provoca una mejora en la conversión; sin embargo, los catalizadores basados en Co



**Fig. 13:** Conversión CH<sub>4</sub> (a) y Conversión CO<sub>2</sub> (b) en función del tiempo de reacción, para los catalizadores (♦) NiO/MgO, (▲) (Ni<sub>0,85</sub>Co<sub>0,15</sub>O)MgO, (■) (Ni<sub>0,7</sub>Co<sub>0,3</sub>O)MgO, (x) (Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O)MgO, (●) CoO/MgO.

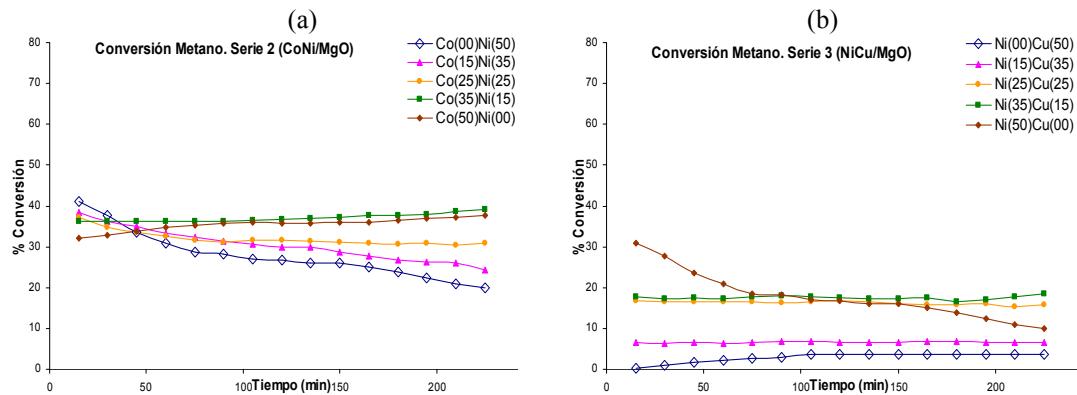


Fig. 14: Conversión de  $\text{CH}_4$  en los sólidos de (a) la serie 2 (Co-Ni/MgO) y (b) la serie 3 (Ni-Cu/MgO) preparados por el Método MCU.

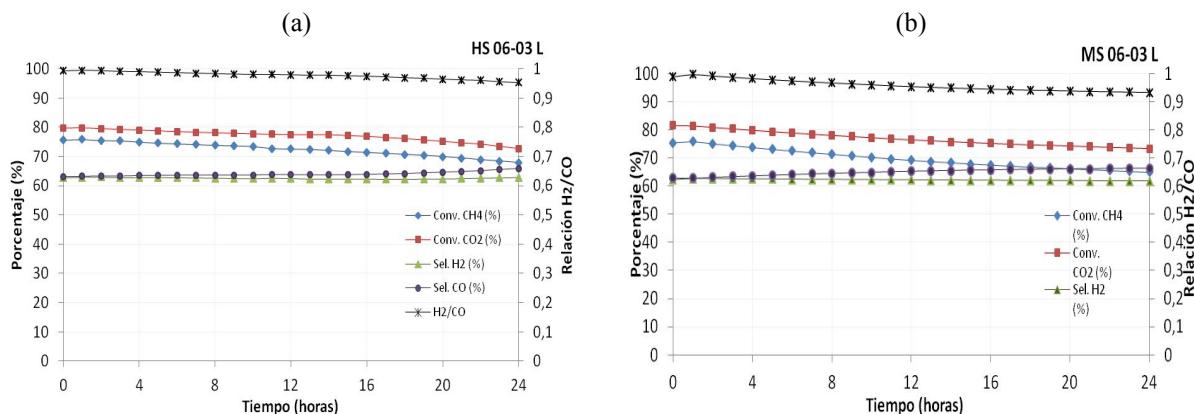


Fig. 15: % conversión ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), % Selectividad ( $\text{H}_2$ , CO) y relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  en función del tiempo sobre catalizadores preparados con sacarosa: (a) en horno (b) en microondas

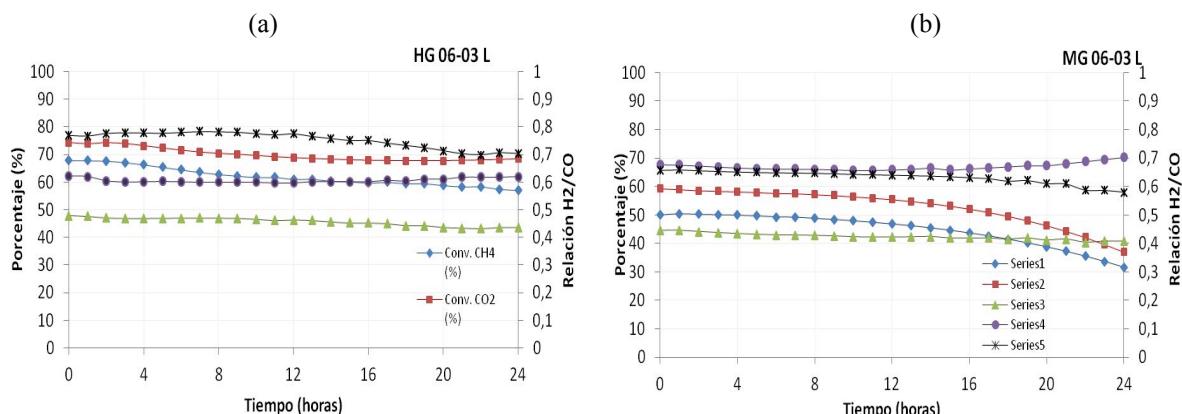


Fig. 16: % Conversión ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), % Selectividad ( $\text{H}_2$ , CO) y relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  en función del tiempo sobre catalizadores preparados con glicina: (a) en horno (b) en microondas.

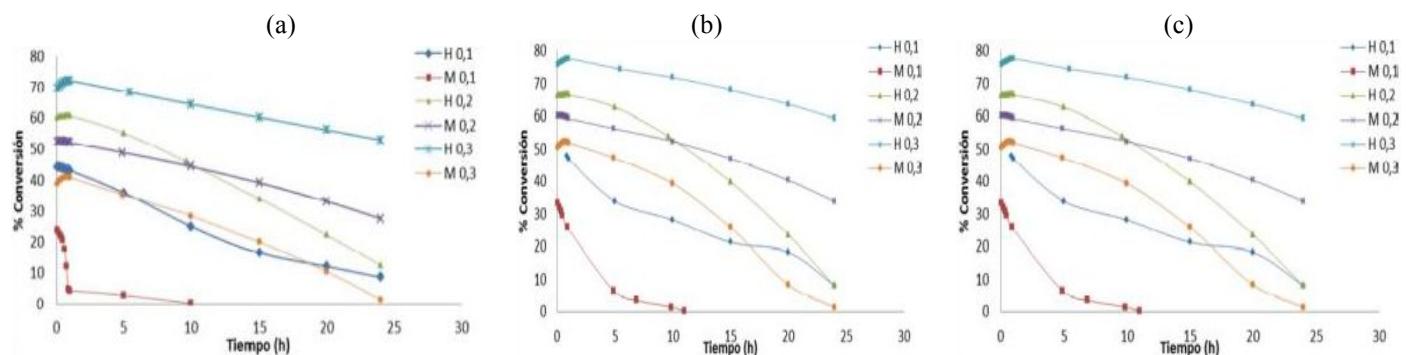
se oxidan en presencia de  $\text{CO}_2$  a elevadas temperaturas en comparación al Ni, por lo que la reacción se puede acelerar por esta vía<sup>57</sup>. El método de combustión con urea se empleó para obtener óxidos mixtos (Co, Ni y Cu soportados sobre MgO), en éstos el Co provoca la formación de un tipo espínela en lugar de la perovskita deseada, debido a la temperatura de calcinación. El tamaño de la partícula se encuentra entre 3-31 nm<sup>58</sup>. La serie Ni-Co/MgO presentó la mayor conversión de  $\text{CH}_4$  a gas de síntesis (cerca de 40 %) que la serie Ni-Cu/MgO. La adición de Cu en los catalizadores, inhibe la actividad del metano en el reformado seco a gas de síntesis (figura 14)<sup>58</sup>.

Nano-catalizadores de  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  se han preparado recientemente vía combustión en solución (SCS) y SCS asistida por microondas, y se probaron en la reacción de reformado seco de metano<sup>59,60</sup>. El tamaño de los cristales varía dependiendo de la ruta de síntesis, es decir,

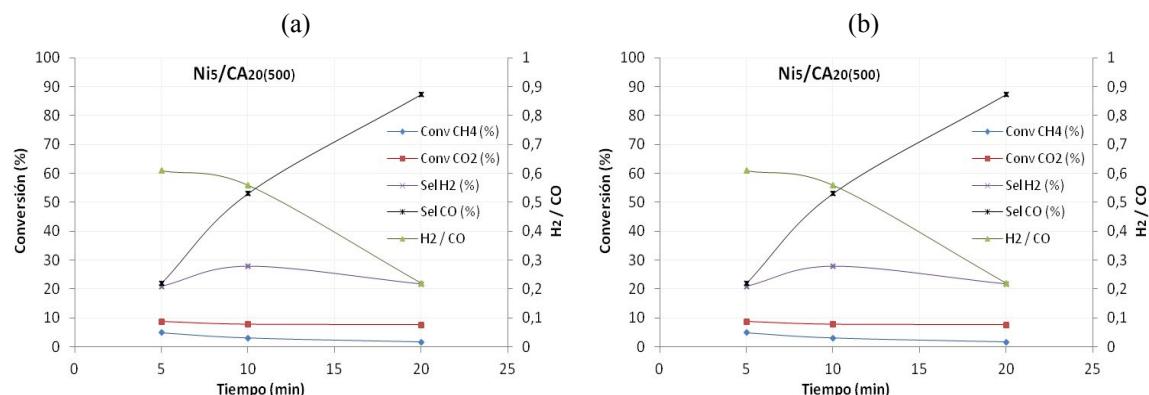
Microonda (glicina) > Horno (glicina)

Horno (sacarosa) > Microonda (sacarosa)

Las altas temperaturas durante el proceso de combustión cuando se utiliza glicina, favorecen la cristalinidad y el



**Fig. 17:** (a) % Conversión CH<sub>4</sub>, (b) % Conversión de CO<sub>2</sub>, (c) relación H<sub>2</sub>/CO en función del tiempo sobre los seis catalizadores estudiados (LaNi<sub>0,3</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub> LaNi<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> y LaNi<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub>) vía horno y microondas.



**Fig. 18:** Conversión de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, relación molar H<sub>2</sub>/CO, velocidad de reacción de H<sub>2</sub> y CO obtenido en función del tiempo de reacción para el catalizador: (a) Ni<sub>5</sub>CA(20/500) (a 700°C) y (b) Ni<sub>5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(5/500) (a 700°C).

aumento del tamaño de las partículas. Por otra parte, se observó que la actividad catalítica depende directamente de la carga del níquel, es decir, que a medida que aumenta la concentración de níquel se incrementa la conversión de metano (ver figura 15).

Tanto la actividad como la estabilidad de los catalizadores preparados por la ruta con sacarosa es mayor, si se compara con los catalizadores preparados por la ruta con glicina (figuras 15 y 16), esto se debe a varios factores como el menor tamaño de partícula y mayor área superficial, una mejor distribución de la fase activa y una mayor relación de desorción de CO<sub>2</sub> a la temperatura de reacción<sup>59,60</sup>.

Actualmente se sintetizan catalizadores del tipo perovskita (LaNi<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub>, LaNi<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> y LaNi<sub>0,3</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>), para ser utilizados en la reacción de reformado seco de metano, empleando el método de síntesis por combustión en solución (SCS) con horno y microondas<sup>61</sup>. El método de síntesis empleado en este trabajo permite obtener partículas en el orden de los nanómetros, entre los 28 y 40 nm en pro-medio. Los catalizadores LaNi<sub>0,1</sub>Al<sub>0,9</sub>O<sub>3</sub> son poco estables en las condiciones de reacción y el menos estable de la serie es el de menor concentración de níquel  $x = 0,1$ <sup>61</sup>. El aumento de la actividad (conversión de metano a gas de síntesis) se puede observar en las otras formulaciones (LaNi<sub>0,2</sub>Al<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub> y

LaNi<sub>0,3</sub>Al<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>), pues dicha actividad está relacionada al aumento de la carga total de níquel (figura 17a).

En las reacciones catalíticas se favorece la reacción inversa por desplazamiento de vapor de agua, ya que la conversión del CO<sub>2</sub> es mayor que la conversión del metano y la relación H<sub>2</sub>/CO en promedio es  $\leq 1$  (figura 17)<sup>61</sup>. También se han sintetizado nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a partir del método hidrotérmico, soportadas sobre una matriz de carbón activado obtenida a partir de coque venezolano<sup>62</sup>.

En las pruebas de reformado seco de metano (figura 18), se observó un porcentaje máximo de conversión de CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub> alrededor del 5 y 14 % respectivamente, además, el porcentaje de selectividad a H<sub>2</sub> se vio afectado por los procesos de formación de coque (la deposición de carbono es formado en los sitios de níquel metálico) y sinterización (la formación de la aleación Ni-Fe por la descomposición de la estructura de la espinela)<sup>62</sup>.

## Conclusiones

El LABCYCAT ha contribuido con una taza de producción de egresados de 1,75 por año y con 1,13 publicaciones por año en el período 1970 - 2015. El Labcycat cuenta con miembros permanentes y temporales que han clasificado en el PPI, al PEI-ULA y el PEI-ONCTI. Los resultados

obtenidos a partir de los proyectos de investigación de las diferentes líneas de investigación, han contribuido al desarrollo del área de la ciencia de los materiales catalíticos y afines, con énfasis en la síntesis, caracterización y evaluación de estos materiales en procesos catalíticos y adsorptivos. Muchos de los sólidos sintetizados han tenido un excelente desempeño en reacciones tales como reformado de metano, isomerización de *n*-parafinas, hidrosulfuración de dibenzotifeno e hidrocraqueo de *n*-decano, esto sugiere la potencialidad de estos catalizadores para su aplicación a nivel industrial. El laboratorio cuenta con el personal y la infraestructura para seguir trabajando y promoviendo el quehacer científico e investigativo en beneficio del desarrollo científico-técnico de nuestra Universidad, con el objeto de dar aportes y soluciones a muchas de las necesidades de nuestro país. No obstante, es importante el financiamiento de los proyectos que se llevan a cabo actualmente en nuestro laboratorio.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al CDCHTA-ULA, proyectos C-1460-07-08-A-2007 y C-1601-08-08-AA-2008 y FONACIT por el apoyo financiero de muchos de los proyectos desarrollados; así como al LAQUEM – ULA, al Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias ULA y al Laboratorio de Automatización e Instrumentación en Ciencias – ULA. El Labcycat agradece sinceramente al trabajo, dedicación y excelente desempeño que han tenido profesores, estudiantes permanentes y temporales.

#### Referencias

1. SL González-Cortez. Conversión directa de metano con catalizadores a base de óxido de lantano Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela, (1993).
2. A Oliveros Bastidas. Hidrogenación de monóxido de carbono sobre catalizadores de hierro modificado Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (1993).
3. SL González-Cortez, J Orozco, D Moronta, B Fontal, F Imbert. Methane conversion over  $\text{Sr}^{2+}/\text{La}_2\text{O}_3$  catalyst modified with nickel and copper, **React. Kinet. Catal. Lett.**, **69** (1), 145-152 (2000).
4. SL González-Cortes, S Rodulfo-Beachler, A Oliveros, J Orozco, G Delgado, A Mora, B Fontal. Synthesis of light alkenes on manganese promoted iron and iron-cobalt Fischer-Tropsch. **React. Kinet. Catal. Lett.**, **75** (1), 3-12 (2002).
5. FE Imbert, C Moreno A Montero, B Fontal, J Lujano, Venezuelan natural aluminosilicates as a feedstock in the synthesis of zeolite A. **Zeolites**, **14**, 374 - 378 (1994).
6. I Jaimes. Síntesis a partir de Aluminosilicatos Naturales de zeolitas tipo A. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2000).
7. F Contreras. Síntesis de zeolitas tipo MFI y Mordenita a partir de alumino silicatos naturales. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2002).
8. X Matiz. Síntesis de Alcoholes Superiores a partir de la Hidrogenación del Monóxido de Carbono sobre catalizadores de cobalto soportados sobre Aerosil. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2000).
9. Z Puentes. Hidrogenación de Monóxido de Carbono sobre nanopartículas de Hierro soportados sobre Aerosil. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2001).
10. P Rodríguez. Influencia del pretratamiento térmico sobre la actividad y selectividad de  $\text{Fe/SiO}_2$  en la Síntesis de Alcoholes Superiores. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2001).
11. P Betancourt. Estudio de la Influencia del método de preparación de los catalizadores  $\text{Fe/SiO}_2$  y  $\text{Ru/SiO}_2$  en la actividad y selectividad de las reacciones de hidrogenación de Monóxido de carbono. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela, (2003).
12. M Villarroel. Hidrogenación del Dióxido de carbono sobre catalizadores del tipo filosilicatos de cobalto. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2004).
13. E García. Síntesis de estructuras mesoporosas tipo MCM-48 y su modificación mediante la incorporación de Ácido Tungstofósforico Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2007).
14. Y Guerrero. Síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTMS). Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2008).
15. P Rodríguez, F Aguirre, E Sosa, E García, M Villarroel, A Uzcategui, H Del Castillo, E Bastardo, F Imbert. Síntesis y caracterización de catalizadores mesoporosos del tipo MCM-41 y SBA-15 modificados con ácido tungstofósforico. **Rev. Soc. Quím. Perú**, **75**, 464-472 (2009).
16. E Sosa. Síntesis y modificación de aluminosilicatos micro y mesoporosos a partir de caolín venezolano. Trabajo Especial de Grado, Maestría en Química Aplicada opción Estudio de Materiales. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2011).
17. E García. Reformado seco de metano. Trabajo Especial de Grado, Maestría en Química Aplicada opción Estudio de Materiales. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2009).
18. E García, J Rondón, L Belandria, H Meléndez, C Lugo, F Imbert. Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de MgO. **Revista Ciencia e Ingeniería**, **31**(2), 77-82 (2010).

19. F López, L González, JC Hernández, A Uzcátegui, F Imbert, G Giannetto. Effects of channel structures of wide pore zeolites on m-cresol transformation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **135**, 309 (2001).
20. JC Hernández. Trans-alquilación de cresoles. Efecto de la estructura y acidez del catalizador. Trabajo Especial de Grado, Maestría. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2001).
21. JC Hernández, F Imbert, P Ayrault, M Guisnet, N Gnep. Catalyst Porous Structure and Acidity Effects on Alkylphenol Transformations. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **130**, 2675-2680 (2000).
22. F López. Determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de transformación de meta-cresol sobre USHY. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2000).
23. A Uzcátegui. Isomerización de metil fenoles sobre zeolitas tipo ZSM-5. Trabajo Especial de Grado, Maestría. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2001).
24. F Imbert, S Gnep M Guisnet. Cresol Isomerization on HZSM-5, **Journal of Catalysis**, **172**(2), 307-313 (1997).
25. F Imbert, S Gnep, M Guisnet. Transformation of *meta*- and *ortho*-cresol over HY. **Catalysis Letters**, **49**(3-4), 121-128 (1997).
26. M Francesconi. Craqueo catalítico sobre intercrecimientos de zeolitas MFI/MEL Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química, Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2004).
27. A Mercado. Hidrocraqueo de n-decano. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química, Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2006).
28. Y Carrillo-Díaz. Estudio de la Reacción de Hidrocraqueo de n-decano Sobre Zeolitas Tipo MEL e Intercrecimientos MFI/MEL. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2013).
29. M Velez. Descomposición Catalítica de NOx. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2001).
30. H Del Castillo, S Pavon, N Vielma, F Imbert. Descomposición Catalítica de NOx sobre Mordenita Modificada por intercambio iónico en estado sólido con Co y Cu. XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Septiembre 5-11, Mérida, Yucatán, México (2004).
31. AUzcátegui. Descomposición Catalítica de NOx. Tesis Doctoral. Universidad de Los Andes Mérida–Venezuela (2010).
32. P Rodríguez, F Imbert, H Del Castillo. Deshidrogenación Oxidativa de *n*-pentano sobre Ortovanadato de Magnesio. Efecto de la Temperatura de Reacción. VII Congreso Venezolano de Química. Memorias. Noviembre, Mérida Venezuela (2005).
33. L Belandria. Isomerización de n-pentano sobre zeolitas FAU, EMT e intercrecimientos (FAU/EMT) impregnadas con platino. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2004).
34. F Aguirre. Isomerización sobre zeolitas Pt/MOR. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2006).
35. E Sosa. Isomerización sobre zeolitas Pt/BEA. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2006).
36. F Imbert, E Sosa, SL González-Cortés, F Aguirre, P Rodríguez, A Uzcátegui, AE Mora, G González, M Villarroel, L Belandria, C Lugo, J Fernández. Kaolin as a Feedstock for a Versatile Synthesis of Composite MFI/MCM-41 with Enhanced Catalytic Properties. **CIENCIA** **23**(1), 30-38, (2015).
37. F Imbert, Y Guerrero, E García, P Rodríguez, A Uzcátegui, M Villarroel. Síntesis de SBA-15 y su modificación mediante incorporación de 3-mercaptopropil trimetoxi silano (MPTMS). **FARAUTE Ciencia y Tec**, **4**(2), 28-36 (2009).
38. C Rivas. Transesterificación de aceite de palma en biodiesel utilizando catalizadores de Hidrotalcitas básicas. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2008).
39. J Rondón. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de Mo soportados sobre el material nanoporoso MCM-48. Trabajo Especial de Grado, Maestría en Química Aplicada. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2012).
40. L Contreras. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en catalizadores de MoS<sub>2</sub> soportados sobre MCM-48. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2012).
41. M Quintero. Desulfuración de Dibenzotiofeno sobre sólido nanoporoso tipo SBA-15 y MCM-48 modificado con NiMo. Tesis Doctoral. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2015).
42. A Barbier, A Hanif, J Dalmon, G Matin. Preparation and characterization of well-dispersed and stable Co/SiO<sub>2</sub> catalysts using the ammonia method. **Applied Catalysis A: General**, **168**(2), 333-343 (1998).
43. R Trujillano, J Grimoult, C Louis, J Lambert. Chemistry of the preparation of silica-supported cobalt catalysts from Co(II) and Co(III) complexes: Grafting versus phyllosilicate formation. **Studies in Surface Science and Catalysis**, **130**, 1055-1060 (2000).
44. G Svehla. Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier-Wilson & Wilson's, Vol. VI. Oxford (1976).
45. F Cotton, G Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada, 3era reimpresión. LIMUSA – México (1974).
46. A Loaiza-Gil, P Rodríguez, W Velásquez, D Gómez, B Fontal, M Reyes, T Suárez. Characterization of ultra fine silica supported iron Catalysts prepared by the ammonia method. **Rev. Latinoamer. Metal. Mat.**, **22**(1), 47-51 (2002).

47. J Miranda, G Ponce, H Arellano, R Filho, M Wolf. Syngas to Higher Alcohols Using Cu-Based Catalyst – A Simulation Approach. **Chem. Eng. Transact.**, **4**, 1519-1524 (2015).
48. F Imbert, S Gnep, M Guisnet. Comparison of cresol transformation on USHY and HZSM5. **Journal of Catalysis**, **195**, 279-286 (2000).
49. F Imbert, S Gnep, Ph Ayrault, M Guisnet. Effects of commercial HFAU structural parameters over m-cresol transformation, **Applied Catalysis A: General**, **215**, 225-234 (2001).
50. F Imbert, L Contreras, P Rodríguez, M Villarroel, C Lugo, J Brito. Catalizadores de  $\text{Mo}_2\text{C}$  and  $\text{MoS}_2$  soportados en MCM-48 para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. **Avances en Química**, **9(2)**, 63-74 (2014).
51. M Quintero, M Pérez, F Imbert, P Rodríguez, M Villarroel, C Lugo, J Brito. Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno sobre catalizadores MoNi soportados sobre mesoporoso MCM-41. **Avances en Química**, **10(1)**, 21-32 (2015).
52. C Baerlocher, LB McCusker, DH Olson. **Atlas of Zeolite Framework types**. 6th revised edition. Elsevier, Amsterdam, pp 206, 212 (2007).
53. M Francesconi, Z López, D Uzcátegui, G González, JC Hernández, A Uzcátegui, A Loaiza, F Imbert. Intergrowth MFI/MEL and its effect on N-Decane cracking. **Catalysis Today**, **107-108**, 809-815 (2005).
54. A Mercado, Z López, M Francesconi, G González, F Imbert. Hidroconversión de n-decano sobre Intercrecimiento MFI/MEL. **Revista CIENCIA**, **16(1)**, 94-103 (2008).
55. G González, W Stracke, Z López, U Keller, A Ricker, R Reichelt. Characterization of Defects and Surface Structures in Microporous Materials by HRTEM, HRSEM, and AFM. **Microscopy & Microanalysis**, **10(2)**, 224-235 (2004).
56. HAL Klug. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. JOHN WILEY & SONS, INC. New York (USA), pp. 530-538 (1967).
57. E García, J Rondón, L Belandria, H Meléndez, C Lugo, F Imbert. Reformado seco de metano sobre Ni-Co soportado mediante impregnación sobre nanopartículas de  $\text{MgO}$ , **Revista Ciencia e Ingeniería**, **31(2)**, 77-82 (2010).
58. C Lugo, E García, J Rondón, H Meléndez, P Pérez, H Del Castillo. Síntesis de óxidos mixtos de Co, Ni y Cu sobre  $\text{MgO}$  por el método de combustión con urea y estudio en la reacción de reformado seco de metano con  $\text{CO}_2$ . **Revista Ciencia e Ingeniería**, **31(1)**, 53-60 (2010).
59. M Pérez. Reformado seco de metano sobre catalizadores tipo perovskita  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  ( $x = 0,6$ ) ( $y = 0,1; 0,2; 0,3$ ), preparados vía: Síntesis por combustión en solución (SCS) y SCS asistida por microondas. Trabajo Especial de Grado, Maestría, Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada. Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela (2012).
60. M Pérez, C Lugo, M Quintero, P Pérez, M Villarroel, P Rodríguez, F Imbert, H Del Castillo. Synthesis of mixed oxide perovskites type  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Al}_{1-y}\text{O}_3$  prepared by combustion in solution (SCS), **Revista Ciencia e Ingeniería**, **36 (2)**, 93-104 (2015).
61. R D'Angelo. Síntesis y caracterización de catalizadores tipo perovskita de La, Ni y Al, para la reacción de reformado seco de metano. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2012).
62. J García. Actividad catalítica de las nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  soportadas sobre una matriz de carbón activado obtenida a partir de coque venezolano. Trabajo Especial de Grado, Licenciatura en Química. Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2013).