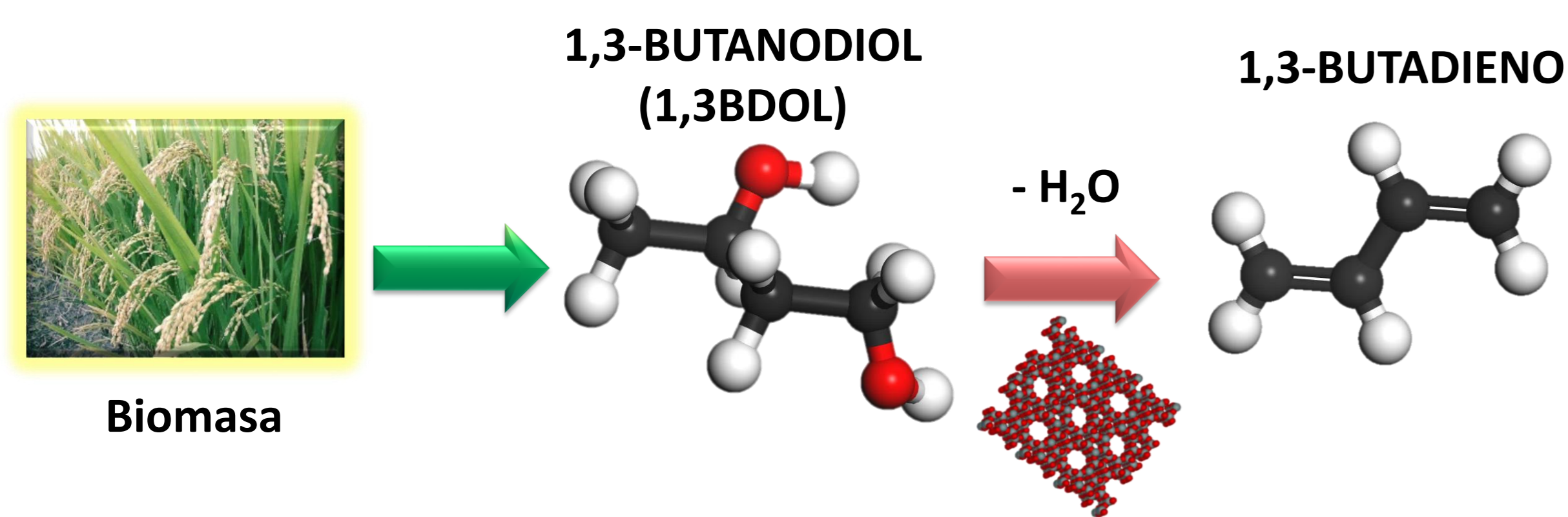


INTRODUCCIÓN



BUTADIENO (BD)

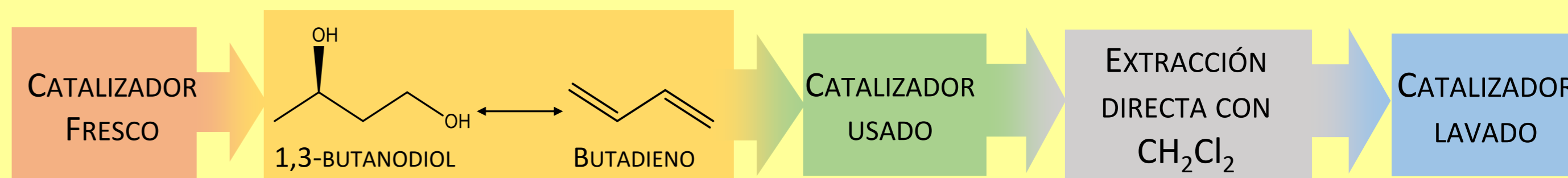
- Subproducto de la producción de etileno y propileno a partir de petróleo.
- Utilizado para la obtención de cauchos sintéticos y resinas.

OBJETIVO

ESTUDIAR LAS TRANSFORMACIONES SUFRIDAS POR LOS CATALIZADORES (HZSM5, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 y TPA ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)/ SiO_2) Y EL COQUE FORMADO DURANTE LA DESHIDRATACIÓN DEL 1,3BDOL MEDIANTE FTIR CON PIRIDINA, FISORCIÓN DE N_2 , MALDI-TOF Y GC-MS.

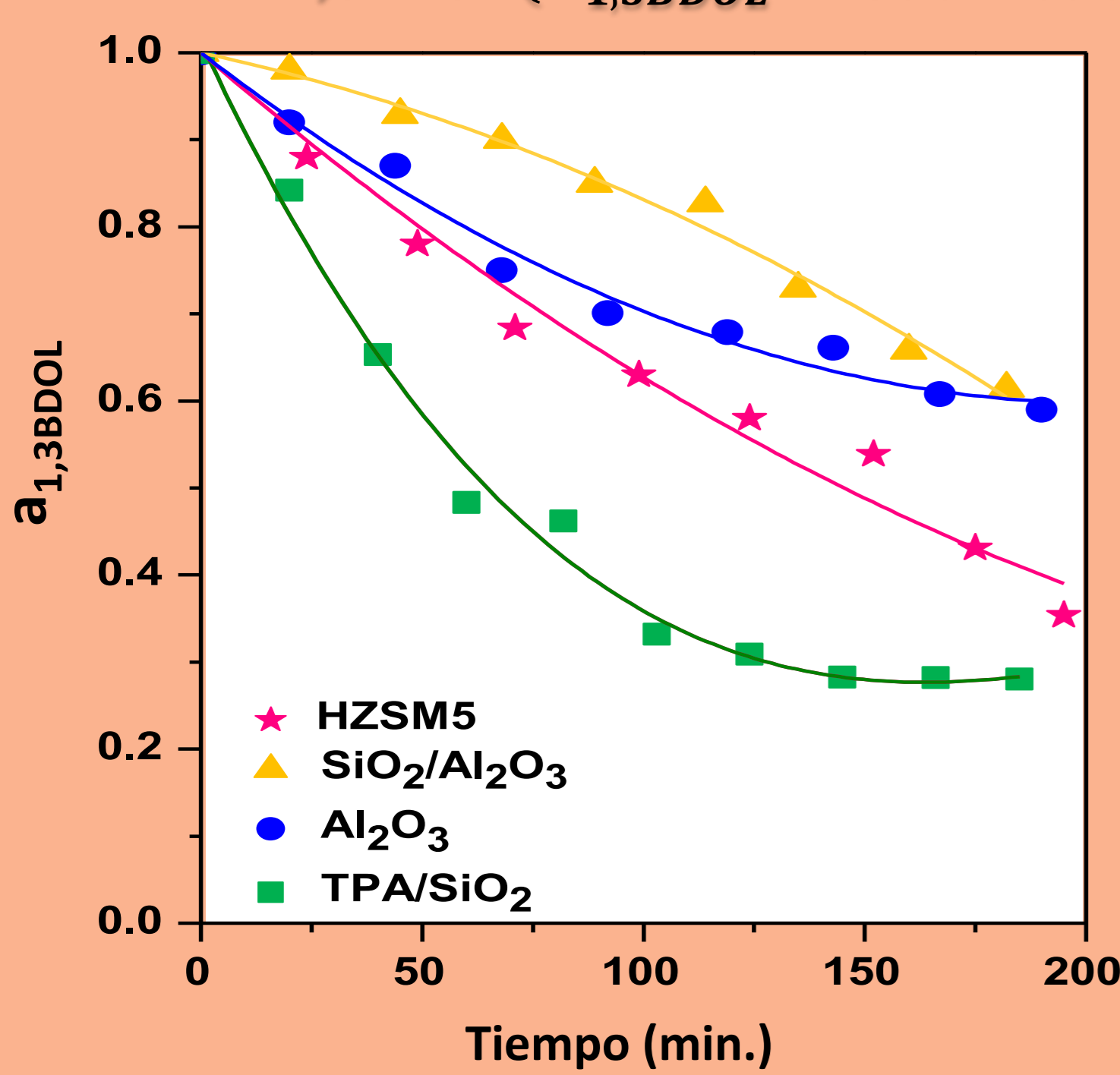
EXPERIMENTAL

- Reacción en fase gas en reactor continuo de lecho fijo a 250 °C y presión atmosférica.
- Los catalizadores frescos, usados y lavados se caracterizaron por fisorción de N_2 y FTIR de piridina.
- La cantidad de coque (%C) se determinó mediante TGA-DTA.
- El coque retenido en la superficie de los catalizadores usados se extrajo con CH_2Cl_2 y el coque soluble se analizó mediante MALDI-TOF.
- Además, el catalizador usado se disolvió en una solución de HF y el residuo se extrajo con CH_2Cl_2 . Se recuperó y pesó el coque insoluble. La fracción de coque soluble se analizó mediante GC-MS.



RESULTADOS

ACTIVIDAD ($a_{1,3BDOL}$) VS. TIEMPO A SIMILAR CONVERSIÓN INICIAL DE 1,3BDOL ($X_{1,3BDOL}^0 \approx 50\% - 60\%$)

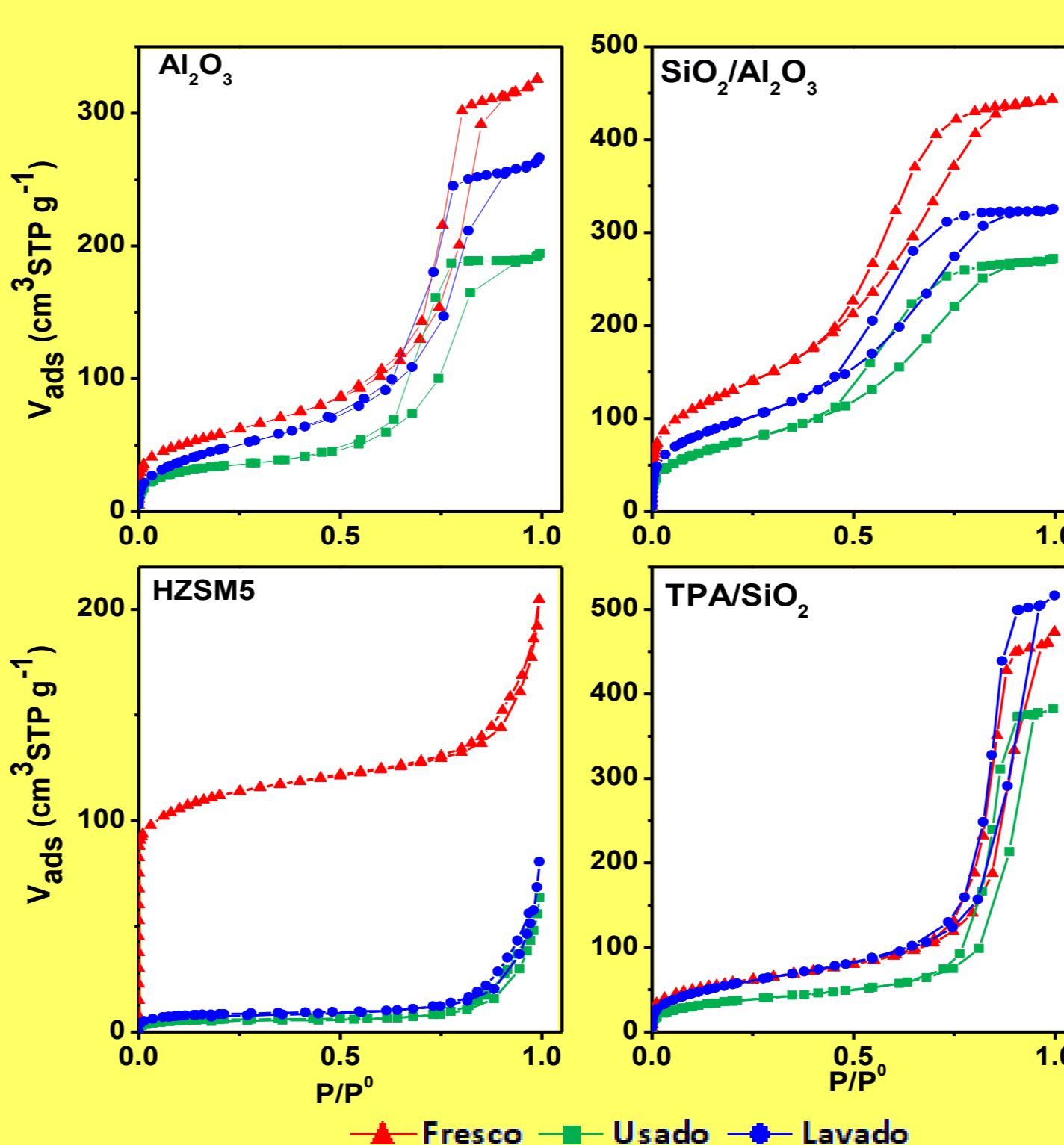


- TODOS LOS CATALIZADORES SE DESACTIVAN DURANTE LA REACCIÓN DEBIDO A LA FORMACIÓN DE DEPÓSITOS CARBONOSOS.
- $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ MOSTRÓ UNA DESACTIVACIÓN LENTA, MIENTRAS QUE LA DISMINUCIÓN MÁS PRONUNCIADA DE LA ACTIVIDAD SE OBSERVÓ EN TPA / SiO_2 .

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Luego de la extracción de coque con CH_2Cl_2 (catalizador lavado):

- Al_2O_3 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: Recuperación parcial del volumen de poros.
- HZSM5: prácticamente no se apreció ninguna modificación del volumen de poros y microporos.
- TPA/ SiO_2 : presenta un volumen de poro mayor que el catalizador fresco debido a disolución parcial de ácido tungstosfórico (TPA) en el disolvente utilizado para la extracción (CH_2Cl_2).



- Disminución del área superficial específica en un 40% después de la deposición de coque en todos los catalizadores excepto HZSM5, cuya superficie se vio fuertemente afectada debido al bloqueo de su estructura microporosa.

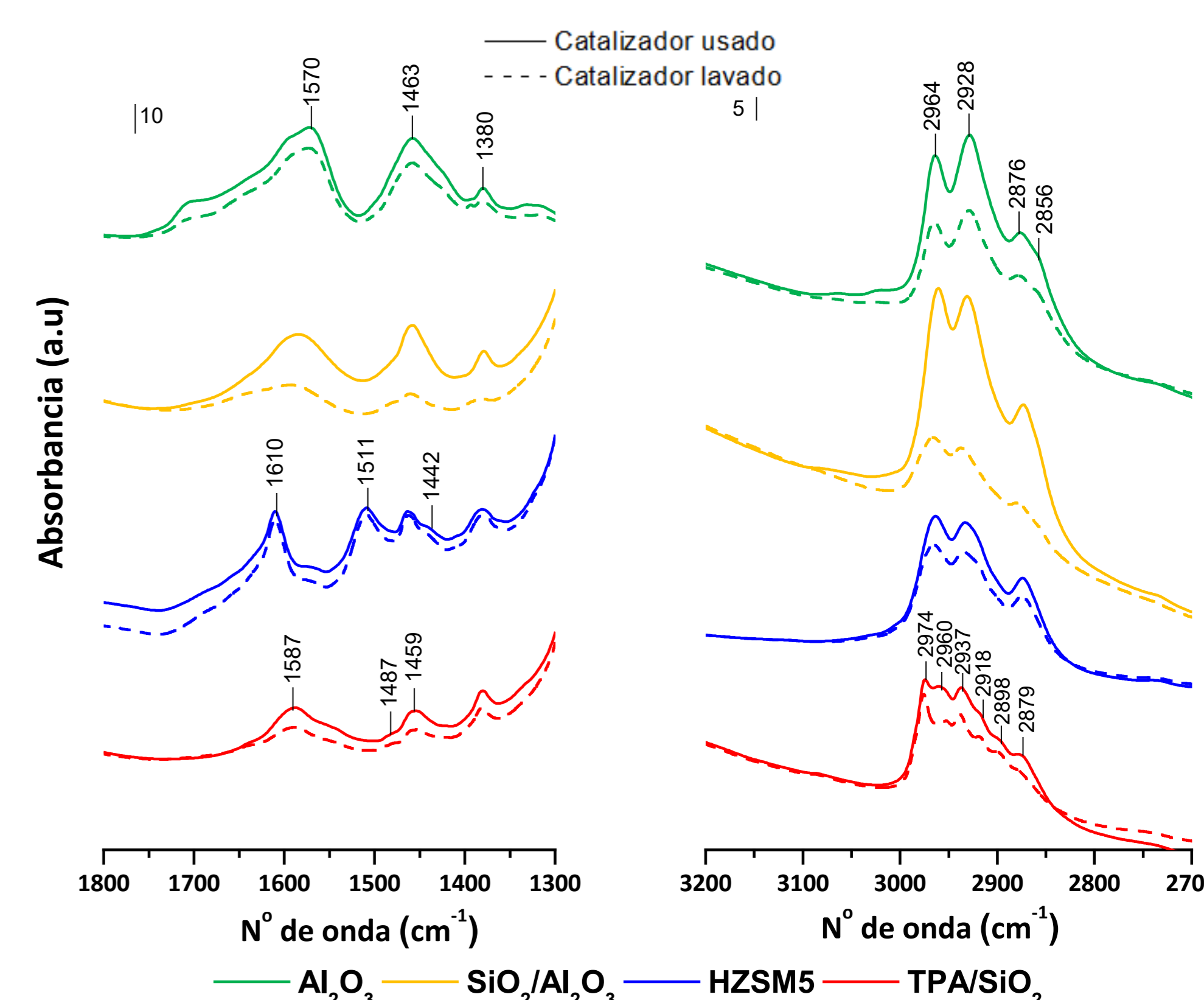
- Menor contenido de coque en las muestras luego de la extracción con CH_2Cl_2 .
- Notable disminución en el contenido de coque luego de la extracción para la muestra de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)			% C	
	FRESCO	USADO	USADO	USADO	LAVADO
Al_2O_3	204	124	124	12,9	9,3
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	457	250	250	14	7,5
HZSM5	402	22	22	11,5	9,4
TPA/ SiO_2	206	127	127	9	8,3

ANÁLISIS DE ACIDEZ POR IR

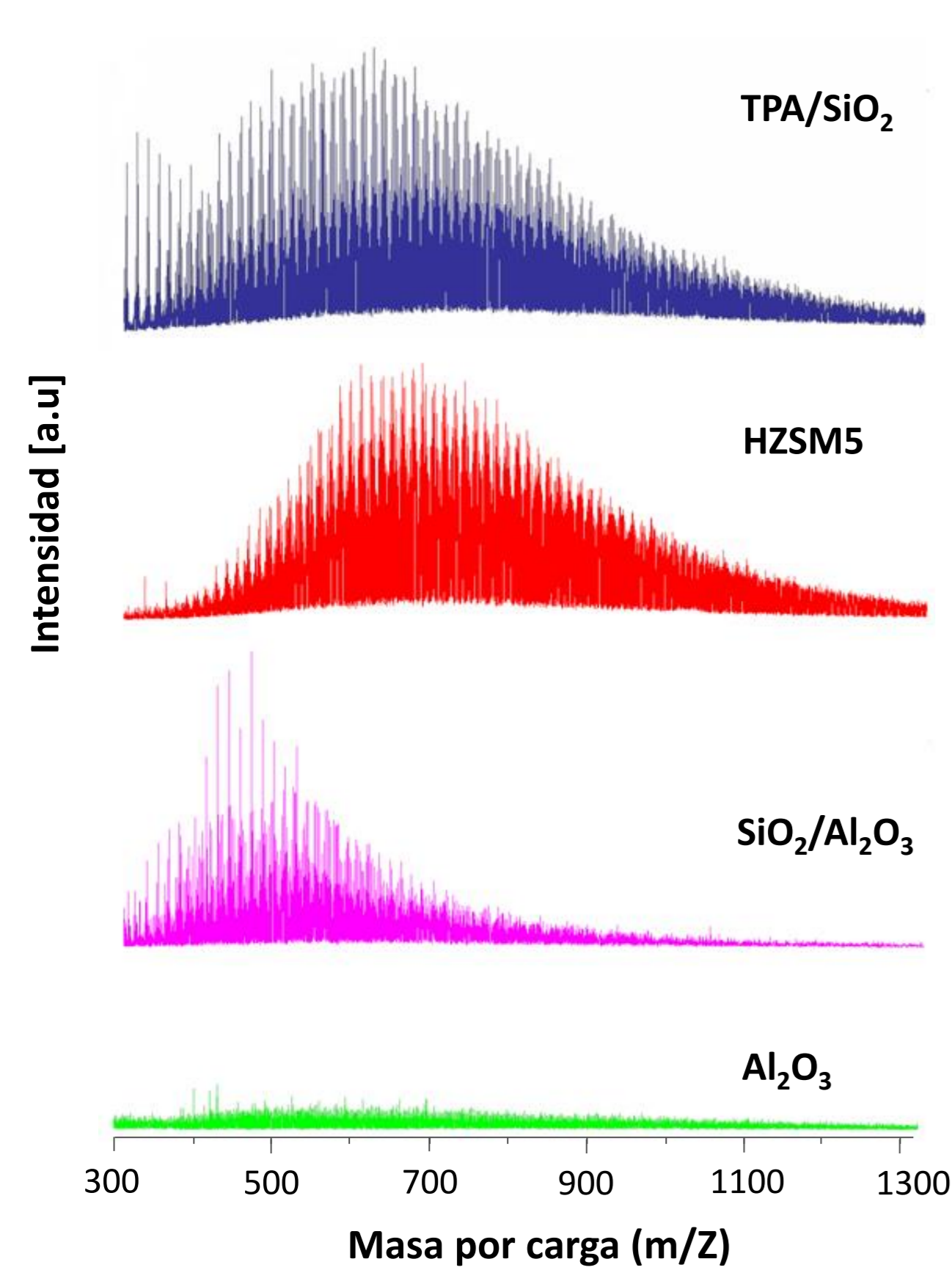
Catalizador	Concentración de sitios ácidos de Lewis (C_L) y Brønsted (C_B) [$\mu\text{mol}/\text{g}$]. $T_{\text{evac}} = 423 \text{ K}$					
	FRESCO		USADO		LAVADO	
	C_L	C_B	C_L	C_B	C_L	C_B
Al_2O_3	258	0	22	0	27	0
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	228	74	112	35	195	71
HZSM5	154	196	5	12	11	9
TPA/ SiO_2	21	179	29	185	11	56

ANÁLISIS DE COQUE POR IR



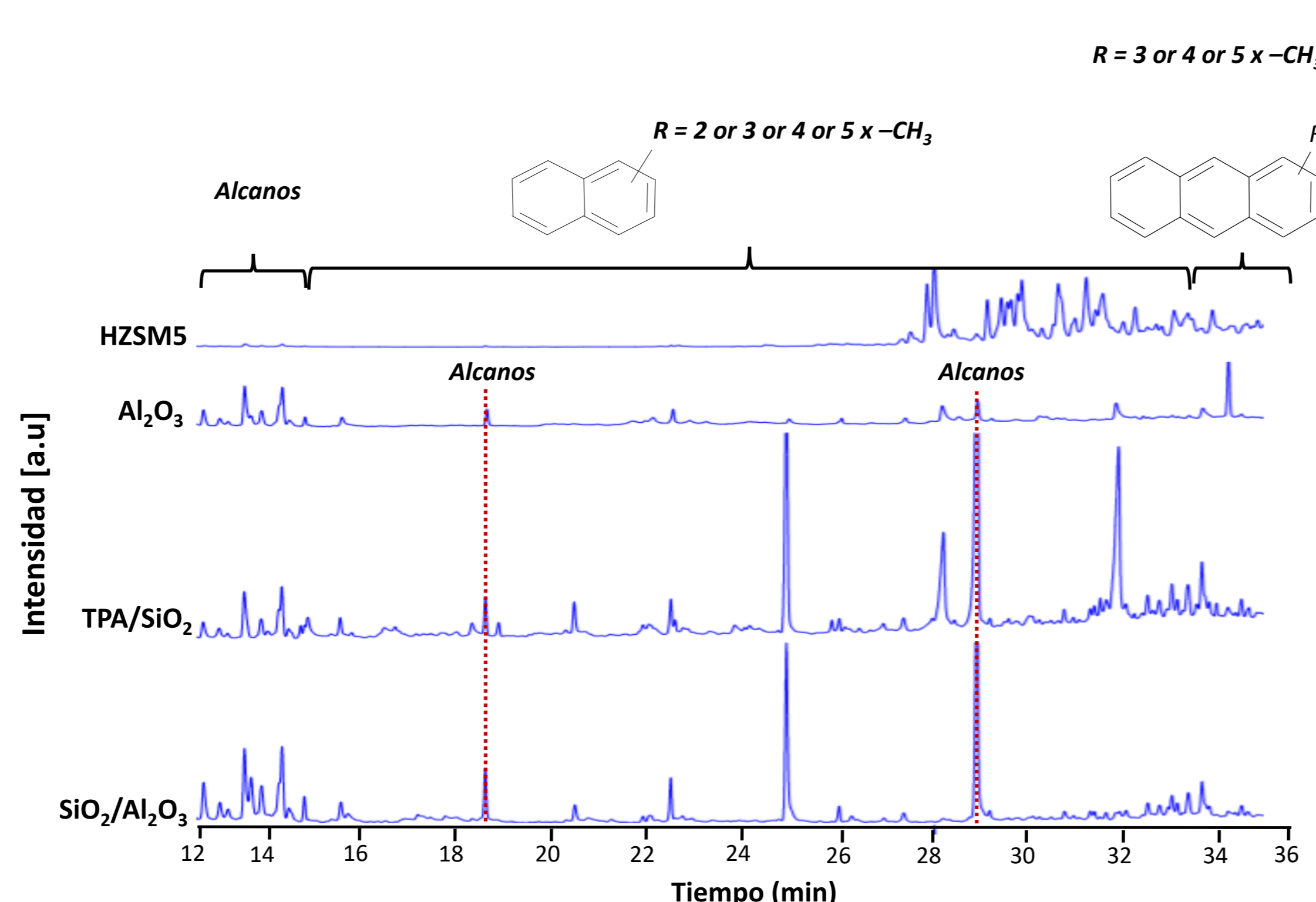
- Región $1300-1800 \text{ cm}^{-1}$: vibraciones de estiramiento C-C de grupos insaturados (olefinicos, aromáticos, polienilos y poliaromáticos) y deformación C-H de grupos parafinicos y olefinicos.
- Región $2700-3200 \text{ cm}^{-1}$: modos de estiramiento CH de aromáticos y parafinicos.

ANÁLISIS DE COQUE SUPERFICIAL SOLUBLE POR MALDI-TOF



- Al_2O_3 : espectro muy aplanado con pequeños picos en la región analizada, lo que probablemente indica que sus sitios ácidos de Lewis no pudieron oligomerizar moléculas grandes.
- TPA/ SiO_2 y HZSM5, que tienen principalmente sitios ácidos de Brønsted, mostraron una distribución de los productos carbonosos hacia masas moleculares altas.
- Al_2O_3 y $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, con sitios ácidos principalmente de Lewis, mostraron una distribución de productos hacia masas moleculares bajas.

ANÁLISIS DEL COQUE SOLUBLE TOTAL POR GC-MS



- Al_2O_3 : Coque formado principalmente por alcanos de bajo peso molecular, alcanos cíclicos y algunos fenoles sustituidos.
- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y TPA/ SiO_2 : Espectro similar. Coque compuesto por alcanos de bajo y alto peso molecular, monoaromáticos altamente sustituidos con alquilo y algunos compuestos oxigenados.
- HZSM5: Formación de compuestos poliaromáticos sustituidos con alquilo.

Catalizadores	Compuestos de coque
Al_2O_3	Alcanos
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y TPA/ SiO_2	Alcanos (picos principales), alcoholes y ácidos de bajo peso molecular.
HZSM5	Picos principales

CONCLUSIONES

LOS CATALIZADORES CON ALTA CONCENTRACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS DE BRØNSTED FUERTE COMO HZSM5 Y TPA / SiO_2 SE DESACTIVARON MÁS RÁPIDAMENTE, PROVOCANDO UNA DISMINUCIÓN MARCADA EN LA ACTIVIDAD CATALÍTICA, QUE LOS CATALIZADORES CON ALTA CONCENTRACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS DE LEWIS COMO Al_2O_3 Y $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$.

LA COMPOSICIÓN DEL COQUE DEPENDE TANTO DE LA ESTRUCTURA COMO DE LA ACIDEZ DEL CATALIZADOR. HZSM5 Y TPA / SiO_2 FORMARON ESTRUCTURAS DE COQUE COMPLEJAS CON MOLÉCULAS DE ALTO PESO MOLECULAR, MIENTRAS QUE EL COQUE DEPOSITADO SOBRE Al_2O_3 Y $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ ESTABA FORMADO POR COMPUESTOS DE MENOR PESO MOLECULAR.

LA NATURALEZA DEL COQUE EN LA MUESTRA DE HZSM5 FUE DIFERENTE DE LOS OTROS SÓLIDOS CON ALQUILNAFLENOS Y ALQUILTRACENOS COMO COMPUESTOS PRINCIPALES, LO QUE SUGIERE LA FORMACIÓN DE COQUE POR UN MECANISMO DE SELECTIVIDAD DE FORMA.