

**DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO A  
ESTIRENO UTILIZANDO SISTEMAS CATALÍTICOS  
BASADOS EN HETEROPOLIMOLIBDATO DE COBRE y  
ÓXIDO DE HIERRO NANOCOLOIDAL SOPORTADO EN  
CARBÓN ACTIVO**

**ROBERT EDUARDO CAUSADO ESCOBAR**

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
MAESTRÍA EN QUÍMICA  
2018**

**DESHIDROGENACIÓN DE ETILBENCENO A ESTIRENO  
UTILIZANDO SISTEMAS CATALÍTICOS BASADOS EN  
HETEROPOLIMOLIBDATO DE COBRE y ÓXIDO DE  
HIERRO NANOCOLOIDAL SOPORTADO EN CARBÓN  
ACTIVO**

**ROBERT EDUARDO CAUSADO ESCOBAR**

Trabajo de grado para optar al título de **MAGÍSTER EN QUÍMICA**

**AIDA LILIANA BARBOSA LOPÉZ. Ph. D.  
Directora de Tesis**

Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales, LICATUC

**UNIVERSIDAD DE CARTAGENA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
MAESTRÍA EN QUÍMICA  
2018**

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

---

Firma del jurado

---

Firma del jurado

Ciudad y fecha (día, mes, año)

## AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

- A mis padres y familiares, por su apoyo sin condiciones y su amor inmarcesible. *Mami* y *abue* otro logro dedicado a ustedes. Espero poder pagarles todo lo que hicieron y continúan haciendo por mí.
- A Mery y Robert Manuel, motores de mi vida y fuentes de mi inspiración. A quienes les quedo debiendo demasiado por apoyarme y animarme a culminar esta meta. Sin su apoyo hubiera sido imposible llevar a feliz término este objetivo. Los amo!
- A la Universidad de Cartagena, mi *alma máter*, por la oportunidad de cumplir este sueño.
- A la Dra. Aída Liliana Barbosa López, mi tutora de tesis, por guiarme en este camino de crecimiento brindándome su asesoría experta y sus acertadas e inteligentes orientaciones. Mi más grande gratitud por sus consejos, confianza, apoyo y amistad, profe Aída, realmente crecí en cada charla con usted, definitivamente la más grande erudita que he tenido el placer de conocer. Dejó una huella imborrable en mi vida.
- Al Laboratorio en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena (LICATUC) y todos sus miembros, por las enseñanzas y apoyo académico, científico, técnico y emocional que me brindaron durante todo momento. Arnaldo, Eberto, Candelaria, Eduardo, Anderson, Roy, Jorge, Isel, Marivi, Jesús, Luz Mary, Yudy, Carmelina, Javier, Karen, Vicente, Andrés Vega, Roberto, Luz, se quedan en mi corazón.
- Al doctor Vicente Cortés Corberán, investigador científico del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, de la Universidad Autónoma de Madrid (España), quien amablemente nos colaboró con los DRX y algunos FTIR de algunas muestras. Gracias profe Vicente por el apoyo altruista y desinteresado.
- Al doctor Guillermo Paternina Berrocal, investigador compatriota en la Universidade Federal da Bahia, UFBA (Brasil) por su valiosa colaboración con el diseño del montaje del test catalítico en el desarrollo de esta investigación. Le agradezco sus valiosos aportes y su profesionalidad.

- Al Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC) de la Universidad de Zulia (Venezuela), específicamente a nombre de su directora, la Dra, Jeannette Zárraga y los doctores en ingeniería química, Douglas Rodríguez y Eduardo González, quienes a través de su excelente equipo de investigación apoyaron y financiaron la pasantía de investigación que permitió realizar caracterizaciones de FRX y evaluaciones catalíticas de los materiales sintetizados. Gracias doctores, sin su apoyo y los valiosos aportes el presente trabajo no hubiera sido posible.
- A mi gran amigo Eberto López Díaz, que siempre estuvo cerca apoyándome, animándome y colaborándome en diversas etapas de este trabajo. Gracias Tiño.
- A Mari Victoria Vidal Mejía, por su cariño y apoyo con el equipo BET y con los análisis de DRX y FTIR realizados durante su estancia en la Universidad Autónoma de Madrid (España). Te la debo Marivi.
- A Génesis, Adriana, Aniuska, Keyla, Gerard, Frank, Ariadna y Verónica, estudiantes de Ingeniería de la LUZ y miembros del INSUC por su calidez, apoyo y colaboración en la Universidad de Zulia (LUZ). Gracias chicos me hicieron sentir en casa.
- A mis estudiantes pasados, presentes y futuros, por los que busco ser mejor cada día.
- A todas aquellas personas que contribuyeron directa o indirectamente a la realización del presente trabajo. A tod@s l@s presentes, a l@s que están aquí,...mil gracias.

# TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS .....	4
LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABLAS .....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT .....	14
INTRODUCCIÓN.....	16
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	19
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
3. MARCO TEÓRICO .....	30
3.1. PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ESTIRENO. ....	30
3.1.1. Generalidades de la reacción de Deshidrogenación .....	30
3.1.2. Propósito de la Deshidrogenación.....	31
3.1.3. Características de la reacción de Deshidrogenación.....	32
3.1.4. El Etilbenceno	
3.1.5. Características Generales del proceso de Deshidrogenación Catalítica de Etilbenceno .....	34
3.1.6. Estudio de la Velocidad de reacción .....	35
3.1. POSIBLES ALTERNATIVAS CATALÍTICAS PARA LA REACCIÓN .....	37
3.2.1. El Hierro como catalizador .....	37
3.2.2. El Molibdeno como catalizador .....	39
3.2.2.1. Estructura de los molibdatos .....	39
3.2.3. Carbón nanoporoso .....	40
4. OBJETIVOS .....	43

4.1. Objetivo General .....	43
4.2. Objetivos Específicos .....	43
5. METODOLOGÍA .....	44
5.1. Patrones y Reactivos.....	44
5.2. Síntesis de Catalizadores y soportes catalíticos .....	44
5.2.1. Síntesis catalizadores máxicos de HPM de Cobre, $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , HPMoCu.....	44
5.2.2. Síntesis catalizador de hematita coloidal ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).....	46
5.2.3. Preparación del soporte de Carbón nanoporoso por el método sol-gel (Cs) ...	46
5.2.4. Síntesis de Catalizadores Soportados .....	50
5.3. Caracterización de Catalizadores .....	50
5.3.1. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	50
5.3.2. Área superficial relativa usando el método B.E.T .....	50
5.3.3. Difracción de Rayos X (XRD) en polvo.....	50
5.3.4. Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (XRF) .....	51
5.4. Implementación y construcción del montaje experimental .....	51
5.5. Calibración del Equipo.....	51
5.6. Estandarización del Método .....	52
5.7. Actividad Catalítica y tratamiento de datos. ....	53
5.8. Procedimiento para realizar la Deshidrogenación Catalítica de etilbenceno a estireno.....	55
5.8.1. Saturador de etilbenceno.....	55
5.8.2. Acople del reactor a la línea de reacción.....	55
5.8.3. Tratamiento de secado.....	55
5.8.4. Arranque del Cromatógrafo de Gases.....	55

5.8.5. Reacción Catalítica.....	56
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
6.1. Análisis de área superficial por el método B.E.T.....	57
6.2. Análisis e interpretación de los Espectros Infrarrojos (FTIR).....	57
6.2.2. Análisis por espectroscopia Infrarroja del catalizador de HPMoCu.....	60
6.3. Análisis de los Difractogramas de Rayos X (DRX) .....	61
6.3.1. Análisis por DRX del soporte de carbón nanoporoso sintetizado por el método sol-gel.....	61
6.3.2. Análisis por DRX del catalizador de HPMoCu .....	63
6.3.3. Análisis por DRX del catalizador de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
6.4. Análisis de espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	64
6.5. Actividad Catalítica .....	66
6.6.1. Actividad Catalítica de los sistemas de hierro nanocoloidal másico y soportados en carbon nanoporoso (Cs) .....	66
6.6.2. Actividad Catalítica de los sistemas de heteropolimolibdato de cobre (HPMoCu) .....	69
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	71
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	73
APENDICE 1 .....	84
APENDICE 2 .....	89



## LISTA DE FIGURAS

	Pág
<b>Figura 1.</b> Vías posibles para la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de CO <sub>2</sub> .....	32
<b>Figura 2.</b> Rendimiento de estireno en el equilibrio en la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de CO <sub>2</sub> y de H <sub>2</sub> O.....	33
<b>Figura 3.</b> Efecto de la razón CO <sub>2</sub> /EB o H <sub>2</sub> O/EB en el rendimiento de estireno en el equilibrio.....	33
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de polimerización del resorcinol y el formaldehído.....	42
<b>Figura 5.</b> Reactor de borosilicato con mangueras para conectar al baño termostataado.....	45
<b>Figura 6.</b> Desprendimiento lateral y vidrio poroso del reactor de borosilicato.....	45
<b>Figura 7.</b> Proceso de recolección del Heteropolimolibdato de Cobre.....	46
<b>Figura 8.</b> Diagrama esquemático del procedimiento de síntesis del carbón nanoporoso.....	47
<b>Figura 9.</b> Montaje para la síntesis de carbón nanoporoso (Gel RF).....	48
<b>Figura 10.</b> Aspecto del Gel RF (Sin secar, ni calcinar).....	48
<b>Figura 11.</b> Aspecto del Gel RF (Secado, sin pulverizar, sin calcinar).....	48
<b>Figura 12.</b> Aspecto del precursor (gel RF) (Secado, pulverizado, sin calcinar).....	48
<b>Figura 13.</b> Diseño experimental e implementación del sistema de activación del precursor.....	49
<b>Figura 14.</b> El reactor y canaletas.....	49
<b>Figura 15.</b> Fotografía del Horno.....	49
<b>Figura 16.</b> Diagrama de la Línea experimental de actividad catalítica.....	53
<b>Figura 17.</b> Espectro FTIR del precursor del carbón (Gel RF).....	58
<b>Figura 18.</b> Espectro FTIR del carbón después de la pirolisis.....	59
<b>Figura 19.</b> Espectro FTIR del carbón después del lavado con HF y agua desionizada.....	60
<b>Figura 20.</b> Espectro FTIR del catalizador de HPMoCu.....	61
<b>Figura 21.</b> Difractograma del Precursor (Gel RF).....	61
<b>Figura 22.</b> Difractograma del Carbón nanoporoso sin lavado con HF y agua desionizada.....	62
<b>Figura 23.</b> Difractograma del Carbón nanoporoso lavado (con HF y agua desionizada) y secado a 60 °C al vacío.....	63
<b>Figura 24.</b> Difractograma del catalizador HPMoCu.....	63
<b>Figura 25.</b> Difractograma del Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	64
<b>Figura 26.</b> Actividad catalítica de los catalizadores de soporte (Cs), hierro másico y soportados sintetizados.....	67

<b>Figura 27.</b> Conversión vs. Tiempo de reacción para los sistemas catalíticos sintetizados.....	67
<b>Figura 28.</b> Distribución de productos para los catalizadores Fe(1%)/Cs, Fe(2%)/Cs, Fe(4%)/Cs, Cs y Fe másico.....	69
<b>Figura 29.</b> Actividad catalítica del catalizador de HPMoCu.....	70
<b>Figura 30.</b> Porcentaje de Conversión vs. Tiempo de reacción para el catalíticos HPMoCu.....	70

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág</b>
<b>Tabla 1.</b> Coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio para el etilbenceno.....	37
<b>Tabla 2.</b> Parámetros optimizados para actividad catalítica.....	52
<b>Tabla 3.</b> Área superficial de los soporte de carbón nanoporoso en diferentes etapas de preparación.....	57
<b>Tabla 4.</b> Composición química del soporte de carbón nanoporoso en diferentes etapas de preparación.....	65
<b>Tabla 5.</b> Conversión y Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.....	66

## RESUMEN

El estireno es uno de los monómeros más importantes en la producción de polímeros, tales como resinas, cauchos sintéticos y plásticos, siendo uno de los intermediarios químicos de alto valor comercial y de gran utilización y consumo en la actualidad. Aunque el estireno se puede obtener por distintas vías, la deshidrogenación catalítica del etilbenceno es la vía de producción comercial más importante y también la que arroja mejores resultados.

Los catalizadores más empleados a nivel industrial para la producción de estireno-monómero son los óxidos inorgánicos con promotores, particularmente los óxidos de hierro en forma de hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , promovidos por óxidos de potasio, cerio y cromo. Aunque estos catalizadores de hierro tienen alta actividad, selectividad y bajo costo, se desactivan muy rápido, poseen baja área superficial específica y alta toxicidad debido a los promotores de cromo que contiene. Considerando estos aspectos, en este trabajo se desarrollaron, caracterizaron y evaluaron diferentes alternativas en materia catalítica no disponibles en el mercado destinadas a la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de vapor de agua y dióxido de carbono.

En una primera fase se realizó la síntesis de los catalizadores. Para ello se tuvo en cuenta sistemas catalíticos basados en hierro coloidal y heteropolimolibdato de cobre. En este trabajo se probaron ambos sistemas en su forma másica y en el caso del hierro nanocoloidal soportado en carbón activo (1-4%). En este trabajo se utilizó el ya ampliamente conocido sistema férrico en forma de hematita, dado sus excelentes valores de actividad y selectividad, pero con la diferencia de sintetizarlo en su forma coloidal con el propósito de reducir el tamaño de las cristalitas y aumentar su área superficial. En una segunda fase, se realizó la caracterización de los catalizadores para conocer distintas propiedades de estas especies y así poder correlacionarlas con sus respectivas actividades y selectividades catalíticas. Finalmente en una tercera fase, se efectuó la construcción del montaje experimental para evaluar la actividad de los catalizadores y se realizaron los ensayos catalíticos.

Los análisis por espectroscopia FTIR, DRX y BET del soporte de carbón nanoporoso durante los diferentes momentos de la síntesis permitió observar los cambios estructurales que se fueron dando con cada etapa: el incremento del área superficial (de aprox.  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la presencia y eliminación de grupos funcionales característicos, las fases cristalinas presentes en los sólidos y las diferentes interacciones (vibraciones C-H alifáticos, tensiones simétricas y antisimétricas  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , los estiramientos C = O, C = C aromáticas, etc), Un claro ejemplo de lo anteriormente dicho, es la desaparición progresiva de bandas de estiramiento OH (atribuidas al Si-OH), bandas Si-O y  $\text{CO}_2$ , evidenciando la remoción de las esférulas de  $\text{SiO}_2$  del soporte carbonoso y por lo ende demostrando un buen proceso de síntesis. Lo anterior, también quedó

evidenciado por los resultados de espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX) obteniendo valores cercanos a 0% para el indeseado SiO<sub>2</sub> en el soporte. Además la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) demostró la estabilidad de los catalizadores y soportes sintetizados.

Los resultados de actividad catalítica mostraron al sistema catalítico Fe (1%)/Cs como el mejor en cuanto a conversión a estireno y estabilidad. Este sistema catalítico mantuvo muy buenos porcentajes de conversión en el tiempo, obteniendo el máximo porcentaje de conversión de 40,28 %. A diferencia, de los otros sistemas que se desactivaron rápidamente. La rápida desactivación del catalizador másico de hierro nanocoloidal (que inicia aprox. 40% de conversión), se debe a la poca área superficial y el fácil envenenamiento por impurezas orgánicas residuales que presentan estos catalizadores, además de la reducción que sufre el óxido a hierro elemental. Así mismo, la disminución progresiva de la conversión de los catalizadores soportados a medida que se aumenta la carga de hierro se atribuyó a la sinterización catalítica, que crece con el aumento de las cargas metálicas en el soporte catalítico. Se observó además que todos los catalizadores basados en hierro mostraron porcentajes de conversión más altos de estireno que a otros subproductos (benceno, xilenos, etc), siendo el más selectivo el de Fe másico.

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores HPMoCu reflejan valores muy bajos de actividad catalítica y de conversión para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno (3,5 % aprox.). Evidenciando que si bien los catalizadores basados en Molibdeno han mostrado muy buenos resultados en anteriores estudios, al parecer no son buenos catalizadores cuando se encuentran en un sistema bimetálico. Se asume que los átomos de Cobre podrían estar bloqueando los sitios de Molibdeno, que están mejor dispersos en la superficie.

**PALABRAS CLAVES:** hematita, aerogeles de carbón, heteropolimolibdato, estireno, deshidrogenación

## ABSTRACT

Styrene is one of the most important monomers in the production of polymers, such as resins, synthetic rubbers and plastics, being one of the chemical intermediaries of high commercial value and of great use and consumption at present. Although styrene can be obtained by different routes, the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene is the most important commercial production route and also the one that yields the best results.

The catalysts most commonly used at industrial level for the production of styrene- monomer are the inorganic oxides with promoters, particularly the iron oxides in the form of hematite,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , promoted by potassium, cerium and chromium oxides. Although these iron catalysts have high activity, selectivity and low cost, they are deactivated very fast, have low specific surface area and high toxicity due to the chromium promoters that it contains. Considering these aspects, in this work were developed, characterized and evaluated different alternatives in catalytic matter not available in the market destined to the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of water vapor and carbon dioxide

In a first phase, the synthesis of the catalysts was carried out. For this, catalytic systems based on colloidal iron and copper heteropololybdate were taken into account. In this work both systems were tested in their mass form and in the case of nanocolloidal iron supported on active carbon (1-4%). In this work we used the well known ferric system in the form of hematite given its excellent values of activity and selectivity, but with the difference of synthesizing it in its colloidal form with the purpose of reducing the size of the crystallites and increasing its Superficial area. In a second phase, the characterization of the catalysts was carried out to know different properties of these species and thus be able to correlate them with their respective activities and catalytic selectivities. Finally, in a third phase, the construction of the experimental assembly was carried out to evaluate the activity of the catalysts and the catalytic tests were carried out.

The analysis by FTIR, DRX and BET of the nanoporous carbon support during the different moments of the synthesis allowed observing and the structural changes that occurred with each stage: the increase in surface area (from approximately  $43 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ ), the presence and elimination of characteristic functional groups, the crystalline phases present in the solids and the different interactions (aliphatic CH vibrations, symmetric and antisymmetric stresses  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{C} = \text{C}$  aromatic stretching, etc.) , A clear example of the above, is the progressive disappearance of stretch bands OH (attributed to Si-OH), Si-O and  $\text{CO}_2$  bands, evidencing the removal of the  $\text{SiO}_2$  spherules from the carbonaceous support and therefore demonstrating a good synthesis process. This was also evidenced by the results of X-ray fluorescence spectroscopy (FRX) obtaining values close to 0% for the undesired  $\text{SiO}_2$  in the support. In addition, Differential

Scanning Calorimetry (DSC) demonstrated the stability of synthesized catalysts and supports.

The results of catalytic activity showed the catalytic system Fe (1%)/Cs as the best in terms of conversion to styrene and stability. This catalytic system maintained very good percentages of conversion over time, obtaining the maximum conversion percentage of 40.28%. Unlike, the other systems that were quickly disabled. The rapid deactivation of the nanocolloidal iron mass catalyst (which initiates approximately 40% conversion), is due to the low surface area and the easy poisoning by residual organic impurities present in these catalysts, in addition to the reduction suffered by the oxide to iron elementary. Likewise, the progressive reduction of the conversion of the supported catalysts as the iron load is increased was attributed to the catalytic sintering, which grows with the increase of the metallic charges in the catalytic support. It was also observed that all the iron-based catalysts showed higher conversion percentages of styrene than to other by-products (benzene, xylenes, etc.), the most selective being mass Fe.

The catalytic activity results of the HPMoCu catalysts reflect very low values of catalytic activity and conversion for the dehydrogenation reaction of ethylbenzene to styrene (about 3.5%). Evidencing that although the catalysts based on molybdenum have shown very good results in previous studies, it seem to be not good catalysts when it is in a bimetallic system. It is assumed that copper atoms may be blocking the molybdenum sites, which are better dispersed on the surface.

KEY WORDS: hematite, carbon aerogels, heteropolymolibdate, styrene, dehydrogenation

## INTRODUCCIÓN

La Costa Caribe Colombiana posee el clúster más grande del país en procesos petroquímicos y plásticos, que incrementan el producto interno bruto a nivel nacional [1]. El estireno es uno de los productos intermedios más importantes de la industria petroquímica, debido a su versátil y extendido empleo en la manufactura de plásticos [2, 3- 5], obtenido por la deshidrogenación directa de etilbenceno a 600 °C [6-9], condición en la que ocurre la desactivación del catalizador por formación de depósitos de coque y por el arrastre de precursores [10]. Desde el punto de vista industrial es deseable operar a baja temperatura, lo que supone ahorro energético y alargamiento del tiempo de vida de los materiales, requiriéndose el desarrollo de nuevas composiciones de catalizadores más activos y que mantengan la misma selectividad o la mejoren.

Miyakoshi et al. [36-37], realizaron estudios sustituyendo parcialmente Mn en catalizadores de Fe dopados con K, observando mejoras en la actividad catalítica en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Se encontró que el manganeso, en comparación con los otros metales de transición (Co, Ni, Cu y Zn), era un elemento aditivo eficaz para la mejora de la actividad catalítica (por el aumento del número de sitios activos en la fase spinel del catalizador) así como la supresión de la deposición de coque. La mayor formación de tasa de estireno se observó para el catalizador con 20% de manganeso. Por otro lado, no se observaron cambios en la energía de activación.

Investigaciones realizadas por Zhyznevskiy et al. [38] utilizando el catalizador  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  tratado y dopado con alúmina han demostrado que el catalizador  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_x$  exhibe la mayor actividad catalítica (100% de conversión de etilbenceno, ETB) y selectividad de estireno (ES) 97,7% a 653K y un tiempo de contacto de 3,6 s en la deshidrogenación oxidativa (ODH) de ETB. El estudio revela que pequeñas adiciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al catalizador  $\text{Fe}_2\text{BiMo}_2\text{O}_x$  mejoran considerablemente su actividad catalítica y la selectividad en el proceso debido principalmente al aumento de la cantidad de sitios ácidos y moderadamente básicos sobre la superficie del catalizador.

También los óxidos de vanadio y los óxidos binarios de vanadio y antimonio soportados en alúmina ( $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{VSbO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  respectivamente) fueron ensayados por Park et al. [39], para la deshidrogenación de etilbenceno con dióxido de carbono. Los análisis mostraron mayor actividad catalítica y especialmente en la estabilidad del vapor del catalizador binario en comparación con la de vanadio. Se encontró que la incorporación de antimonio en  $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentó la dispersión de las especies activas  $\text{VO}_x$ , mejorando las propiedades redox del sistema y formando una nueva fase de óxido de vanadio y antimonio catalíticamente más eficiente ( $\text{V}_{0.43}\text{Sb}_{0.57}\text{O}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En el 2004, Zhu et al. [40] estudiaron la deshidrogenación de etilbenceno a estireno sobre el catalizador comercial de óxido de hierro promovido con potasio utilizando



espectroscopía de masas en línea. El estudio del detalle de la cinética de la reacción demostró que el alto grado de conversión y rendimiento de estireno se debía a que las fases de hierro completamente oxidadas que contenían sólo iones  $\text{Fe}^{+3}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{KFeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ ) eran las responsables de la elevada actividad catalítica. La investigación demostró además que ocurre una disminución posterior en el rendimiento de estireno (ES) debido al incremento simultáneo de la concentración de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que conduce a la reducción parcial de las fases de hierro  $\text{Fe}^{3+}$ . Como consecuencia adicional, se observó que el tratamiento con vapor de agua conlleva a una reoxidación parcial de las regiones cercanas a la superficie del catalizador de magnetita a  $\text{Fe}^{+3}$ . Se confirmó que el vapor reacciona con los depósitos de coque sobre el catalizador formando CO que se convierte posteriormente por vapor a  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, las concentraciones más bajas de CO y  $\text{CO}_2$  observada durante la regeneración, la consecución del estado estacionario cuasi bajo condiciones de reacción a temperatura programada y la ausencia de una histéresis entre la temperatura decreciente y creciente indican que la coquización no influye significativamente en la actividad catalítica en una escala de tiempo corto utilizando una alta relación de vapor a etilbenceno.

El efecto de los óxidos de titanio, vanadio y cerio sobre la actividad y selectividad del catalizador de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno (EB) fue examinada en un reactor de lecho fijo integral por Dulamita et al. en el 2005. Para todos los catalizadores individuales o doblemente promovidos, fue mayor la selectividad para estireno que para el catalizador no promovido [41].

En esta investigación primero se realizó la síntesis y caracterización de los catalizadores. Posteriormente se realizó la construcción del montaje experimental para evaluar la actividad del catalizador, usando 0.2 g de polvo con 1 al 4% de fase activa soportada y flujo de gas (Nitrógeno). Las mezclas de alimentación se optimizaron y las pruebas se realizaron en condiciones isotérmicas (530-600 °C) y presión atmosférica, usando diferentes flujos de  $\text{CO}_2$ . El efluente gaseoso se analizó por cromatografía de gases usando FID como detector. Finalmente se realizaron los ensayos catalíticos con etilbenceno y  $\text{CO}_2$ .

Este trabajo de investigación combinó la importancia del estudio desde la catálisis química a través de la generación de nuevos catalizadores heterogéneos a partir de hematita coloidal y heteropolimolibdatos de cobre por métodos de precipitación e impregnación, para proponerlos como agentes catalíticos alternativos, usando carbón activo nanoporoso como soporte. La síntesis de los catalizadores se realizó utilizando como precursores sales inorgánicas de hierro, heptamolibdato de amonio y sales de cobre, con el objetivo de obtener nuevos sistemas catalíticos con estructuras cristalinas, propiedades electrónicas, interacciones metal-soporte, naturaleza ácido-base, reservorios de oxígeno adecuados para alcanzar una mayor estabilidad térmica con el aumento de superficie activa. Los catalizadores fueron caracterizados por diferentes técnicas químicas, tales como Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Análisis de área superficial específica (Método BET), Difracción de Rayos X (XRD), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX).

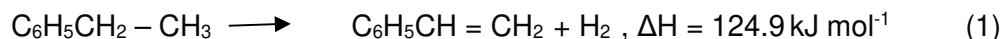
Este trabajo se encuentra respaldado por investigaciones anteriores realizadas por el Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena, LICATUC, que busca consolidar la línea de Desarrollo de materiales de interés catalítico y abrir espacios para una línea pertinente en el campo de los polímeros con la formación de recurso humano de alto nivel científico, empezando con el fortalecimiento conceptual de los semilleros de investigación, desde el punto de vista fisicoquímico y propiciando la cultura de la publicación entre los jóvenes de los semilleros, que con el tiempo puedan realizar estudios de postgrado o interactuar con otros investigadores para escribir artículos de carácter nacional y/o internacional, en las temáticas desarrolladas dentro del proyecto y presentar los resultados en un congreso a nivel Nacional o Internacional.

En LICATUC, se ha trabajado la síntesis de catalizadores y soportes nanoporosos de carbono y desarrollado métodos hidrotérmicos para consecución de hierro nanocoloidal, empleados en combustión de metano. El grupo de semillero posee la habilidad en el montaje de plantas a nivel de laboratorio por parte del jefe del grupo quien lideraría a los estudiantes. Esta experiencia en síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas en tecnología e ingeniería química, contribuyó en el avance de la catálisis heterogénea, que podría soportar a mediano y largo plazo en el diseño racional y/o modelamiento de catalizadores mediante la correlación de las propiedades catalíticas del compuesto y su estructura, aportando desde el punto de vista termodinámico y cinético, la obtención de productos industrialmente de mayor aplicación y rentabilidad.

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El estireno es uno de los intermediarios químicos de gran valor comercial y de gran utilización y consumo en la actualidad [7,10-14] siendo uno de los monómeros más importantes en la producción de polímeros, tales como resinas, cauchos sintéticos y plásticos [11,13-17]. La demanda de estireno se incrementa anualmente con una capacidad de producción mundial que superó las 23 megatoneladas en el 2009 [11,18- 19].

Aunque el estireno se puede obtener por distintas vías, desde 1940 la deshidrogenación catalítica del etilbenceno es la vía de producción comercial más importante y también la que arroja mejores resultados [11, 20,29]. En la actualidad, cerca del 90% de la producción mundial de estireno está basada en la deshidrogenación directa de etilbenceno (ecuación 1) en condiciones de operación que involucran el empleo de temperaturas superiores a 600°C, sobre óxidos de hierro que actúan como catalizador y con exceso de vapor de agua con propósitos de calefacción y para reducir la formación de coque sobre el catalizador [11, 13,16-17,19-22]. Este proceso presenta varias desventajas, asociadas principalmente a su carácter reversible, endotérmico y al excesivo vapor requerido ( $1.5 \times 10^9$  cal/ton estireno) lo que se ve reflejado en las implicaciones económicas sobre el costo del proceso [11-12, 14, 19-20, 23-24].



Los óxidos inorgánicos con promotores son los catalizadores más empleados a nivel industrial para la producción de estireno-monómero, particularmente los óxidos de hierro en forma de hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , promovidos por óxidos de potasio, cerio y cromo como lo reporta Mihajlova et al. citado por Mimura y Saito [24]. Aunque estos catalizadores de hierro presentan la ventaja de alta actividad, selectividad y bajo costo debido a su alta abundancia, presentan las desventajas de desactivarse rápidamente, poseen baja área superficial específica, alta toxicidad y contaminación ambiental debido a los promotores de cromo que contiene [11,16].

Los estudios realizados por Matsui et al. demostraron que esta desactivación se debía principalmente a la pérdida de los promotores los cuales eran arrastrados por la corriente gaseosa [23]. Por otra parte, los estudios de Mimura y Saito demostraron que la reacción es limitada termodinámicamente y consume mucha energía debido al exceso de vapor requerido para la reacción, elevando por tanto los costos de producción [24]. Posteriormente estudios independientes de Sakurai et al., Miyakoschi et al. y Mimura et al. mostraron alta eficiencia y menor consumo energético si se reemplazaba el vapor de agua por dióxido de carbono en pequeñas concentraciones [25-27]. Estudios recientes realizados por Saito et al. han revelado la efectividad del uso de catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportados en  $\gamma$ -alúmina, sin embargo los catalizadores de este tipo siguen presentando la desventaja en cuanto a rápida desactivación [28].

Una alternativa interesante, a fin de superar estos inconvenientes y para la cual se ha señalado ventajas comparativas respecto a la deshidrogenación directa, es el proceso de deshidrogenación donde se reemplaza el vapor de agua con dióxido de carbono [13-14,

**23, 29-31].** Investigaciones recientes [14, 29, 32-34] demostraron que la utilización de CO<sub>2</sub> ofrece algunas ventajas sobre la deshidrogenación directa con vapor de agua, tales como:

- ✓ Aceleración de la rata de conversión,
- ✓ mejora de la selectividad de estireno,
- ✓ la reacción es irreversible y por lo tanto, la conversión no está limitada por el equilibrio termodinámico,
- ✓ supresión de la oxidación total,
- ✓ el proceso es exotérmico en lugar de endotérmico,
- ✓ prolongación de la vida del catalizador,
- ✓ la prevención de puntos calientes en la superficie catalítica,
- ✓ las temperaturas de operación pueden ser mucho más bajas, razón por la cual varios grupos de investigación se enfocan en desarrollar nuevos catalizadores.

Entre las investigaciones hechas buscando nuevos catalizadores Rangel et al. [42], probaron Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando como dopantes nitrato de zirconio, de lantano, aluminio e hidróxido de amonio para mejorar la actividad de la hematita en la deshidrogenación de etilbenceno, usando óxido de neodimio (como precursor). Todos los dopantes incrementaron el área superficial, pero sólo el aluminio retrasó la sinterización para este tipo de compuestos. El catalizador dopado de Neodimio mostró alta actividad y selectividad para estireno.

En la búsqueda de nuevos catalizadores para la deshidrogenación de EB en presencia de CO<sub>2</sub>, Rangel et al. [34] prepararon un catalizador de cobre soportado por esferas poliméricas de carbones activados, se obtuvo conversión alta, estabilidad de la estructura de los poros, incluso a 600 °C, y selectividad a estireno. Lange et al. [43], investigaron un catalizador zeolítico de poro mediano como la H-ZSM-5 y H-ZSM-11, que resultaron ser muy activos y selectivos a 170 °C, estudiando el papel del hierro fundamental para esta reacción se propone reducir el número de tamaño de las cristalitas del óxido de hierro en la presente investigación mediante la obtención del mismo de forma coloidal.

Por otro lado, estudios preliminares en el laboratorio LICATUC muestran al carbón activo como un soporte útil para diversas reacciones de hidrotratamiento de especies tío-fénicas y benzotiofénicas del crudo, remoción de H<sub>2</sub>S y en mejoramiento de la actividad del FeMo en hidrotratamiento al soportar el catalizador [47-49].

Al respecto, cabe señalar que, en los últimos años, se han incrementado las aplicaciones de carbón activado en el campo de la catálisis, tanto como soporte de fases activas o como catalizadores por sí mismos. Una de las principales ventajas que presentan los carbones activados, además de su relativamente bajo costo, es su flexibilidad; ésta radica en la posibilidad de llevar a cabo el “tailoring” de las matrices de poros de diferentes tamaños que conforman los mismos y la funcionalización de su superficie. Las características texturales, los grupos funcionales de la superficie y el contenido de minerales de los carbones activados dependen del precursor utilizado en su preparación y de la estrategia de activación. Estas características han sido señaladas como fundamentales en la utilización de los carbones activados como catalizadores [44-46]

## 2. ESTADO DEL ARTE

Durante aproximadamente treinta años (1988-2017) las investigaciones tendientes a evaluar aspectos relacionados con la reacción de deshidrogenación catalítica de etilbenceno a estireno se realizaron ante varios enfoques, los cuales resultan muy difíciles clasificar históricamente, pues se dieron aspectos cíclicos en los intereses de los investigadores. Durante las dos últimas décadas, se destacaron estudios en búsqueda de resolver los problemas de esta reacción abordando los siguientes aspectos:

- Investigaciones tendientes a entender principios básicos del proceso y del catalizador comercial de hematita,
- Empleo de nuevos promotores catalíticos diferentes al cromo, cloro y potasio,
- Utilización de nuevos agentes catalíticos diferentes al comercial, o que por trabajo dual mejoren su desempeño en la reacción,
- Uso de otras atmósferas de reacción diferentes al vapor de agua, o que mejoren la acción de ésta.
- Utilización de diferentes soportes que permitan aumentar las ventajas catalíticas del agente activo y garanticen estructura e integridad mecánica al sistema catalítico.

Sin embargo, es importante realizar un recuento histórico de la evolución de las investigaciones en los últimos diez años:

- ❖ Con el desarrollo de los materiales carbonosos, como los geles, las esferas, los nanotubos o las fibras de carbono, investigadores probaron la capacidad catalítica del óxido de hierro comercial (hematita) sobre nanofibras y nanotubos de carbono aprovechando las ventajas de alta área superficial externa y estructuras estables que aseguran la integridad física del catalizador. El sistema K-Fe/CNF mostró el mejor comportamiento operando a temperatura cercana a los 550 °C indicando que el potasio aumenta la activación del dióxido de carbono. Los análisis de DRX indican que la magnetita transformada de la hematita cumple un importante rol en la formación de estireno [50-51].
- ❖ Mijaihova et al. [35], estudiaron la deshidrogenación de etilbenceno a estireno sobre potasio promovido por óxido de hierro, éste presentó un alto rendimiento y selectividad, indicando que las fases activas son las oxidadas de hierro que contenían solo iones  $Fe^{3+}$ .
- ❖ Burri et al. [52], utilizaron  $CO_2$  como oxidante en la deshidrogenación de etilbenceno sobre catalizadores de óxido binarios de Mn y Zr. Al finalizar la investigación se concluye que el óxido binario  $MnO_2-ZrO_2$  exhibe una elevada actividad catalítica

para la conversión del etilbenceno en comparación a los óxidos individuales en la presencia de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, en la ausencia de CO<sub>2</sub> se observó una pobre actividad y estabilidad catalítica.

- ❖ Ante la búsqueda de una mejora del área superficial catalítica, se probaron catalizadores nanoparticulados de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a 520–580 °C. Se obtuvo una conversión de estireno de 71,9% y una selectividad a estireno de 91.1% a 550 °C. El amplio número de sitios activos en la fase *spinel* del catalizador son los responsables de la alta actividad catalítica [53].
- ❖ Estudios utilizando catalizadores a base de zirconio y titanio dopado con potasio mostraron al sistema 3% K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> como prometedor para la deshidrogenación selectiva de etilbenceno a estireno en presencia de CO<sub>2</sub>. Esto se debe a que el promotor de potasio neutraliza los sitios ácidos fuertes que son los responsables de la deposición de coque y la formación de subproductos. El CO<sub>2</sub> mejora la conversión de etilbenceno y la selectividad de estireno actuando como oxidante y diluyente. De esta forma, los efectos unificados del potasio y el CO<sub>2</sub> mejoran la conversión y selectividad significativamente [54-55].
- ❖ Otros estudios revelaron que la adición de TiO<sub>2</sub> incrementa el número de fases activas tipo KFeO<sub>2</sub>, y mejoran la dispersión de promotor de CeO<sub>2</sub>. Si la adición es excesiva se inhibe la formación de K<sub>2</sub>Fe<sub>22</sub>O<sub>34</sub>, el precursor de la fase activa KFeO<sub>2</sub>. La investigación reveló que una apropiada cantidad de titanio podría incrementar la actividad catalítica, sin embargo la excesiva adición podría deteriorar la estabilidad del catalizador [56].
- ❖ Entre las investigaciones hechas buscando nuevos catalizadores Rangel et al. [57-58], probaron (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), utilizando como dopantes nitrato de zirconio, de lantano, aluminio e hidróxido de amonio para mejorar la actividad de la hematita en la deshidrogenación de etilbenceno, usando óxido de neodimio (como precursor). Todos los dopantes incrementaron el área superficial, pero sólo el aluminio retrasó la sinterización para este tipo de compuestos. El catalizador dopado de neodimio mostró alta actividad y selectividad para estireno.
- ❖ También se exploraron sistemas catalíticos de vanadio y magnesio soportados en esferas poliméricas de carbones activados, comprobándose una vez más la alta actividad y selectividad del carbón activo en la reacción de deshidrogenación, la cual se explicó por la presencia de grupos quinonas en la superficie carbonosa. La adición de vanadio incrementa la actividad (debido al incremento de la cantidad de grupos oxígeno en la superficie) pero no afecta significativamente la selectividad del estireno. La adición de magnesio aumenta los grupos quinonas en la superficie produciendo un incremento inicial de la actividad del catalizador de vanadio soportado en carbón activo dependiendo de la cantidad en éste; durante la reacción ocurre desactivación del catalizador por depósitos de coque; y al finalizar el magnesio no afecta la actividad ni la selectividad de la reacción. Se encontró que estos catalizadores fueron más activos que los comerciales siendo una excelente ventaja para la economía del proceso, ya que se puede adicionar vapor super calentado sólo durante la reacción (para reactivar el catalizador), ahorrando energía en el proceso [59].

- ❖ Chen et al. [60] estudiaron el efecto de los promotores de litio en el mejoramiento del catalizador comercial de hierro soportado en carbón activo. Los resultados mostraron que el promotor de litio puede incrementar el área superficial catalítica y la dispersión de las especies activas de hierro. Así mismo se encontró que la adición de Li mejora sustancialmente la actividad catalítica del catalizador de Fe/Ca, el efecto de acoplamiento del CO<sub>2</sub> y suprime la desactivación catalítica para la reacción bajo CO<sub>2</sub>. Se obtuvo una selectividad y rendimiento a estireno de 96.2% and 62.9%, respectivamente para el catalizador Fe(3.0)-Li(0.6)/CA (la carga de Fe y Li siendo 3.0 y 0.6 mmol/g, respectivamente) a 550°C, tiempo de contacto de 3.57 (g.h)/mol, y razón molar CO<sub>2</sub>/EB de 20.
- ❖ Pinheiro et al. [61] sintetizaron y caracterizaron esferas híbridas de óxido de hierro y aluminio obteniendo sistemas mesoporosos con alta área superficial, volumen de poro y presencia de fases activas que lo convierten en candidatos para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno.
- ❖ Otra serie de catalizadores FeOx–MeOy/Mg(Al)O (Me= Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Co y Ni) se prepararon como compuestos hidrotalcíticos. Se obtuvo alta actividad cuando se adicionó Co<sup>2+</sup>, seguido del Ni<sup>2+</sup> y las otras especies metálicas; el sistema FeOx–CoOy/Mg(Al)O mostró alta y estable actividad debido a la formación de las especies bimetalicas Fe<sup>3+</sup>-Co<sup>2+</sup>. Por la adición de Co<sup>2+</sup> se estabilizó la fase activa del hierro (Fe<sup>3+</sup>) [62].
- ❖ Saito et al. [63] investigaron el mecanismo de la deshidrogenación de etilbenceno sobre óxidos de Fe, V y Cr soportados en carbón activado, alúmina y MgO en presencia de CO<sub>2</sub>. Los catalizadores de óxidos de vanadio soportados proporcionan un mayor rendimiento en estireno bajo CO<sub>2</sub> que con flujo de argón.
- ❖ Investigaciones realizadas por de Araujo et al. [64], revelaron que los compuestos de cerámica pueden ser candidatos muy prometedores para la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub>, en comparación con el catalizador convencional de hierro dopado con potasio, debido a la gran estabilidad del Fe<sup>3+</sup> en una matriz cerámica.
- ❖ En otro estudio se investigaron las propiedades catalíticas del sistema MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestructurado (M = Cu, Ni, Fe o Mg) en la deshidrogenación de etilbenceno con CO<sub>2</sub>. Los análisis de caracterización revelaron la estructura de la espinela de MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, excepto por las fases NiO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO. Todos los sólidos exhiben las características nanoestructurados de la plantilla de la SBA-15, incluidos los altos valores de las propiedades de textura y la morfología característica de la sílice mesoporosa. La fuerza ácida sigue las tendencias de electronegatividad de los cationes presentes en la espinela aluminatos: CuAl> NiAl> FeAl y MgAl, que es el orden inverso al de las basicidades. Las selectividades en la deshidrogenación de etilbenceno con CO<sub>2</sub> mostró que el estireno es el producto predominante para todos los catalizadores excepto para aquellos basados en Ni, el cual era altamente selectiva para la producción de tolueno.



El catalizador  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  proporciona el mejor rendimiento de catalizador entre los sólidos estudiados debido a la oxidación continua de  $\text{Fe}^{3+}$  sitios por parte del  $\text{CO}_2$  de la reacción. Este sólido tiene la ventaja adicional de ser estable en la escala de tiempo de la reacción, en comparación con los tradicionales catalizadores basados en Fe, debido a sus características nanoestructuradas [65].

- ❖ Otra investigación evaluó para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno sistemas del tipo  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.5}$  ( $x = 0-0.5$ ), los cuales fueron preparados de precursores de hidrotalcitas. La investigación reveló que el sistema bimetalico  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Co}^{2+}$  mostró una sinergia, es decir, un aumento de la actividad, mientras que el sistema bimetalico  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ni}^{2+}$  no mostró sinergia. El mayor rendimiento de estireno se obtuvo en  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.5}$ , sin embargo, un cambio grande de  $\text{Fe}^{3+}$  con  $\text{Co}^{2+}$  causó una disminución de la selectividad de estireno junto con coquización en los catalizadores, debido a un aislamiento de  $\text{CoO}_x$  en la superficie del catalizador. El mayor rendimiento, así como la más alta selectividad para la producción de estireno se obtuvo a  $x = 0,25$  en el tiempo de flujo de 30 min [66].
- ❖ En este mismo orden de ideas Balasany et al. [67] probaron una serie de catalizadores de óxidos mixtos tipo  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$  derivados de hidrotalcitas. Para probar el efecto de  $\text{MgO}$  como el soporte, una parte de  $\text{Mg}^{2+}$  en el óxido mixto  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$  fue reemplazado con  $\text{Zn}^{2+}$ . Se encontró que la actividad del óxido mixto  $\text{Mg}_{3-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$  disminuyó al aumentar  $x$ , lo que indica un papel importante de  $\text{MgO}$  en la actividad. Además aparecieron sitios básicos de  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  sobre los catalizadores, indicando que una combinación de  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  era esencial para la actividad catalítica, debido a que estos sitios básicos eran responsables de la abstracción de  $\text{H}^+$ ; la deshidrogenación de etilbenceno fue iniciada por dicha abstracción en sitios básicos  $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$  y acelerada por la reducción-oxidación de las especies activas  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .
- ❖ Khatamian et al. [68] sintetizaron, usando procesos hidrotérmicos, ferrisilicatos nanométricos tipo ZSM-5. Luego se evaluó su comportamiento catalítico en la deshidrogenación de etilbenceno a estireno en presencia de  $\text{N}_2\text{O}$  o vapor a temperaturas que van desde  $400\text{ }^\circ\text{C}$  a  $660\text{ }^\circ\text{C}$  bajo presión atmosférica. Se demostró que el rendimiento de estireno se encontraba influenciado significativamente por la alteración en la relación  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  pero no fue grandemente influenciado por cambios en las temperaturas de síntesis hidrotérmica. La comparación entre el rendimiento de potasio y sodio que contenían los catalizadores demostró que el potasio tiene mayor rendimiento y selectividad hacia la producción de estireno a una temperatura óptima de  $610\text{ }^\circ\text{C}$ .
- ❖ La cinética de la deshidrogenación de etilbenceno a estireno fue investigada por Atanda et al. [69] sobre una serie catalizadores de óxidos cuaternarios mixtos de  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Me}_{0.25}\text{Al}_{0.5}$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$  y  $\text{Ni}$ ) preparados por calcinación de compuestos hidrotalcíticos y se compararon con el catalizador comercial. El estudio se llevó a cabo en ausencia de vapor de agua a  $400, 450, 500$  y  $550\text{ }^\circ\text{C}$  durante tiempos de reacción de 5, 10, 15 y 20 s. El sistema  $\text{Mg}_3\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Al}_{0.5}$  ofreció la conversión de etilbenceno más alta de 19,7% a  $550\text{ }^\circ\text{C}$ .



Los parámetros cinéticos para el proceso de deshidrogenación se determinaron utilizando la función de desactivación del catalizador basado en el modelo de conversión reactante. Con el estudio se llegó a las siguientes conclusiones:

- (1) La conversión de etilbenceno (EB) aumenta significativamente con el aumento de temperatura de reacción y el tiempo, pero disminuyó la selectividad para estireno.
- (2) La cantidad de benceno y tolueno en el producto de reacción aumentó con el aumento de la temperatura, que muestra que la reacción de craqueo se favorece a mayor temperatura. Sin embargo, el rendimiento de tolueno no era apreciable y, por tanto fue descartado.
- (3) Incorporación de  $Mn^{2+}$  fue la más efectiva dando la mejor actividad y selectividad hacia estireno. Se alcanzaron una máxima conversión de EB de 19,7% a 550°C y selectividad a estireno de 92,7% a 400°C.
- (4) Las energías de activación para la producción de estireno disminuían de la siguiente manera: E1-Ni > E1-Co > E1-Mn.

- ❖ Kotarba et al. [70] probaron el catalizador de ferrita que consiste en cristales irregulares de  $KFeO_2$  y nanoplacas hexagonales bien desarrolladas de  $K_2Fe_{22}O_{34}$  dopado en forma selectiva (2% Ce, 2% Cr) en el rendimiento catalítico en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno. En comparación con los fases separadas de ferrita, el catalizador obtenido exhibió un desempeño superior catalítico (la estabilidad y la actividad), demostrando que combina las mejores características de sus componentes.
- ❖ Li et al. [71] estudiaron el efecto de la adición de cromo y vanadio en el comportamiento de fase de catalizador de óxido de hierro promovido por potasio en diferentes entornos de fase gaseosa a 630 °C. Los análisis mostraron que tanto el cromo y el vanadio interactúan directamente con el promotor de potasio del catalizador comercial de hierro. La interacción fue menos fuerte para el cromo bajo los tipos de gases presentes durante la reacción de deshidrogenación de etilbenceno, por lo que proporcionan un excelente equilibrio con respecto a la disponibilidad de potasio para el óxido de hierro. En contraste, el vanadio interactúa muy fuertemente con el potasio inhibiendo con ello la disponibilidad de promotor para el óxido de hierro. Estos resultados de comportamiento de fase correlacionan muy bien con un rendimiento catalítico de estos materiales previamente reportado en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno.
- ❖ Nogueira et al. [72], ensayaron nanocompuestos de hierro para la conversión de etilbenceno como una función del método de preparación, la adición de promotores (Ce, Mn, Co, y Sn) y los parámetros de reacción (temperatura, relación  $CO_2/EB$ , velocidad espacial y el tiempo de contacto). Además se encontró que la presencia de cualquiera de los promotores de cerio o cobalto mejoraron considerablemente la actividad catalítica de los sólidos en la deshidrogenación de etilbenceno con  $CO_2$ , en comparación con Sn y Mn debido a su fácil reducibilidad. Las especies de cobalto ( $FeCo_2O_4$  y  $CoO_x$ ) en el catalizador CoFeSi determinó la actividad.

Las severas condiciones de reacción provocaron la formación de carbono amorfo y especies grafíticas. Además, se observó que la reductibilidad de las especies Co pueden jugar un papel fundamental en la formación de depósitos carbonosos. La investigación de la temperatura, la proporción  $\text{CO}_2/\text{EB}$ ,  $W/F$  y velocidad espacial para el sólido más activo mostró que a  $550^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ , una proporción de  $30 \text{ CO}_2/\text{EB}$ ,  $W / F = 2,5 \text{ h g}_{\text{cat}}/\text{mol}_{\text{EB}}^{-1}$  y una velocidad espacial de  $3,4 \text{ h}^{-1}$  proporcionan una conversión de EB y una selectividad a estireno aproximada de  $15,3\%$  y  $99,6\%$ , respectivamente.

- ❖ Se realizaron estudios del mecanismo catalítico de la reacción de deshidrogenación de etilbenceno sobre Fe-Co/Mg (Al)O derivado de hidrotalcita. El sistema Fe-Co/Mg (Al) O mostró sinergia en la deshidrogenación de etilbenceno, a diferencia del sistema Fe-Ni/Mg (Al) O. Se observó que las especies Ni se incorporaron establemente como  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios regulares en la estructura del sistema Fe-Ni/Mg (Al) O. En contraste, se encontró a las especies Co como una mezcla de  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  en la estructura del Fe-Co/Mg(Al)O y se aisló parcialmente de los sitios regulares en las estructuras con el aumento del contenido de Co. La co- adición de Co mejora la acidez Lewis de los sitios activos del  $\text{Fe}^{3+}$  formando enlaces  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Co}^{3+/2+}$  (1/1), dando una mayor unión del anillo aromático de etilbenceno al  $\text{Fe}^{3+}$  resultando en un aumento en la actividad [73].
- ❖ Por su parte, Nederlof et al. [74] estudiaron la adición de  $\text{CO}_2$  a la deshidrogenación de etilbenceno (EB) a estireno sobre catalizadores promovidos y no promovidos de vanadio, hierro y cromo sobre alúmina, lo que mejora el rendimiento de estireno, en comparación con el uso de  $\text{N}_2$  como diluyente. Dependiendo del catalizador, la conversión de etilbenceno aumenta  $5\text{-}10\%$ , mientras que la selectividad no cambia significativamente. El potasio promueve al catalizador de vanadio convirtiéndolo en el de mayor conversión de  $\text{CO}_2$  para la deshidrogenación con un alto incremento en la conversión de EB. La actividad de estos catalizadores en la reacción de cambio reversible agua-gas (RWGS), en presencia y ausencia de la deshidrogenación, es muy diferente. Los catalizadores de vanadio muestran la menor actividad  $\text{CO}_2$ -RWGS. La presencia de coque sobre el catalizador suprime la reacción RWGS sobre los catalizadores de cromo y de hierro, pero mejora la actividad del catalizador de vanadio. Además se propone un mecanismo de dos pasos con un desborde de hidrógeno para la deshidrogenación de EB en  $\text{CO}_2$ .
- ❖ En otro trabajo, soportes de alúmina son transformados en un catalizador activo para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno en  $\text{CO}_2$  o  $\text{N}_2$ . En esta se observó con la alúmina bajo condiciones de interés industrial ( $600^\circ\text{C}$  y  $10\%$  en vol etilbenceno), un incremento en la conversión de etilbenceno y selectividad de estireno del  $15\%$  al  $60\%$  y del  $60\%$  al  $92\%$ , respectivamente durante el primer tiempo de  $15 \text{ h}$  en corriente de  $\text{CO}_2$ , o el primer tiempo de  $10 \text{ h}$  en corriente de  $\text{N}_2$ . Posteriormente, éste sistema se desactiva lentamente, pero sigue siendo muy selectivo. Los análisis termogravimétricos muestran un incremento en el contenido de coque. La superficie específica y volumen de poros muestran una disminución con el tiempo en corriente.

Estos resultados combinados sugieren que los depósitos de carbono sobre la alúmina son responsables del aumento de la actividad y selectividad, y también son la causa de la desactivación, una vez que una monocapa de carbono se deposita sobre la superficie de soporte. Tendencias similares se observan para soportes de circonio. Todos los óxidos de vanadio y cromo soportados en alúmina dan resultados similares, pero después desarrollan una rápida desactivación [75].

- ❖ Investigadores venezolanos utilizaron catalizadores de platino, molibdeno y platino-molibdeno soportado en nanocompuestos de arcilla (arcilla modificada con MgO y un tensoactivo no iónico) para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Para ello, Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda con cargas de Mo de 3% para 0,5 o 1% de platino. Todos los catalizadores fueron modificados con IGEPAL lo que aumento su área superficial. Como principales resultados, se encontró que los catalizadores reducidos fueron más activos que los no reducidos, siendo los catalizadores de platino (0,5 y 1% en peso) más activos para la reacción con una conversión de estireno máxima de alrededor del 50%. La poca actividad de los catalizadores de Mo la atribuyeron a que éste enmascaró los átomos de platino y redujo la actividad [109].
- ❖ En otro estudio, González y Moronta [110], utilizaron una arcilla natural modificada con aluminio y nitrato (o acetato) de cobalto para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno. Los análisis DRX, BET y quimisorción de CO reflejaron un aumento en el espaciamiento basal y en el área superficial en los sólidos con pilares e impregnación. La conversión total para esta reacción fue <20% en todos los casos, siendo la conversión de las arcillas naturales impregnadas en cobalto más altas que las arcillas naturales y las impregnadas en Al, encontrándose que la actividad catalítica estaba directamente relacionada con el contenido de cobalto en los materiales preparados.
- ❖ Otros investigadores usaron una saponita natural intercalada y apilada con oligómeros de hidroxialuminio-cromo. Las soluciones de intercalación se caracterizaron por espectroscopía visible y las saponitas apiladas principalmente por análisis químicos, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) y adsorción de nitrógeno. Se estudio el comportamiento catalítico de estos materiales en la deshidrogenación de etilbenceno, encontrándose que la selectividad para el estireno aumentaba a medida que disminuía el contenido de cromo de las arcillas apiladas [111].
- ❖ En otro trabajo se prepararon catalizadores cobalto, molibdeno y cobalto-molibdeno (carga total de metal de cobalto y/o molibdeno de 4%; relación de masa de Co-Mo en 1:3, 2:2 y 3:1) soportados en una arcilla de montmorillonite (STx-1, Texas, EE.UU.) En sus formas naturales y pilarizadas con aluminio. Se estudiaron el comportamiento de estos catalizadores en sus formas no reducidas y reducidas para la deshidrogenación de etilbenceno con el objetivo de estudiar el efecto de la reducción de metal. Los catalizadores se prepararon por impregnación y se caracterizaron por adsorción de N<sub>2</sub>, difracción de rayos X, reducción temperatura programada y quimisorción de CO.

Los estudios revelaron que los catalizadores reducidos mostraron una mayor actividad que los catalizadores no reducidos a 400 °C. Los catalizadores más activos fueron el que contenía 4% en peso de Mo (en el monometálico) y el que tenía un mayor contenido de Mo (en el bimetálico) [112].

- ❖ Investigaciones más recientes de Watanabea, R., Saito, Y. y Fukuhara, C., buscaron investigar el rendimiento catalítico de los catalizadores  $AZrO_3$  (A: Ca, Sr o Ba) para la deshidrogenación de etilbenceno (EBDH) para producir estireno. Los resultados reflejaron que solo el catalizador  $BaZrO_3$  (BZO) mostró una actividad significativamente alta para EBDH y la actividad aumentó con el tiempo. Aunque en la etapa inicial de la reacción, este catalizador mostró menor rendimiento de estireno que el catalizador comercial (Fe-K), después de 40 minutos exhibió un rendimiento de estireno más alto que el catalizador de Fe-K. Los análisis reflejaron que este aumento se debió a la producción de oxígenos vacantes en la superficie del mismo, los cuales abrieron el canal de absorción de EB y crearon el sitio reactivo para la reacción [113].
- ❖ Otras investigaciones condujeron al empleo de una variante alotrópica del carbono: los nanodiamantes (ND), como una alternativa catalítica para la reacción de deshidrogenación libre de vapor dada su gran relación superficie-volumen (tamaño promedio <10 nm), lo que ofrece una alta actividad superficial que otros tipos de carbono. Para ello, se sintetizó una nueva estructura híbrida que consiste en una matriz de espuma porosa  $\alpha Si$  decorada con nanodiamantes como un catalizador libre de metal para este tipo de reacciones. Este híbrido se diseñó dado que los nanodiamantes solo se presentan en polvo, lo que hace que sea difícil su uso en aplicaciones a gran escala, especialmente en el campo de la catálisis heterogénea en la que la caída de alta presión a través del lecho catalítico y la dificultad de manejo del polvo son los principales inconvenientes. Los resultados revelaron que este catalizador híbrido mostró una excelente velocidad específica catalítica y estabilidad en la deshidrogenación catalítica directa de etilbenceno (EB) para estireno, siendo la actividad de deshidrogenación (12.87 mmolST /gND\*h) casi 10 veces mayor con respecto al catalizador comercial (K-Fe) y 3.8 veces mayor que la de las ND en forma de polvo sin perder selectividad del estireno (SST = 98%) y por lo tanto demostró la alta eficacia catalítica de este catalizador libre de metales para la reacción estudiada [114].
- ❖ Por otro lado, Kovacevic et al [115], investigaron la deshidrogenación de etilbenceno (EB) en presencia y ausencia de  $CO_2$  sobre catalizadores de  $CeO_2$  de distintas morfologías (cubos, varillas y partículas). Los estudios revelaron que la presencia de  $CO_2$  dio como resultado una actividad catalítica prolongada y una mayor selectividad inicial del benceno en comparación con la ausencia de  $CO_2$ . Sin embargo, el  $CO_2$  no tuvo ningún efecto sobre la actividad catalítica de los catalizadores de ceria después de la estabilización. Se encontró que los cubos de  $CeO_2$  exhibieron una actividad dos veces mayor por  $m^2$  en comparación con varillas y partículas, independientemente de la presencia o ausencia de  $CO_2$ , lo que se explicó por los sitios superficiales parcialmente reducidos en esta estructura, que al parecer actúan como sitios activos para la formación selectiva de estireno.

- ❖ Otra investigación suramericana fue realizada por Rangel, et al [115], que estudiaron los óxidos de hierro soportados por magnesia, preparándose por dos métodos diferentes. La impregnación clásica produjo una espinela ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) que coexiste con la magnesia que contiene especies  $\text{Fe}^{3+}$ . Este catalizador mostró un área superficial específica más alta y es más activo y selectivo que la magnesia. Además, la deposición de nanopartículas de hierro a través de un fluido magnético sobre magnesia produjo nanopartículas de hematita soportadas por magnesia que coexisten con magnesia que contiene especies  $\text{Fe}^{3+}$ . En este caso, el área de superficie específica y la actividad fueron incluso mayores y el sólido es mucho más reducible que la otra muestra. Estos hallazgos se asociaron a nanopartículas de hematita y a la menor tendencia de las especies de hierro a difundirse en el enrejado de magnesia. Muestran que las especies de  $\text{Fe}^{3+}$  son más activas y selectivas al estireno que las nanopartículas de hematita que cuando están en el entorno de la ferrita de magnesio.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. PROCESOS PARA LA PRODUCCIÓN DE ESTIRENO

Muchas técnicas diversas han sido estudiadas para la manufactura del estireno. Este monómero puede prepararse en el laboratorio por diferentes métodos, de los cuales los reportados en el cuadro 1 son utilizados para la producción comercial [76-78].

Pirolisis del petróleo y recuperación en varias etapas del proceso
Cloración de la cadena del etilbenceno seguida por deshidrogenación
Cloración en cadena del etilbenceno, hidrólisis para dar el correspondiente alcohol y luego deshidrogenación
Oxidación del etilbenceno a hidroperóxido de etilbenceno el cual por reacción con propileno produce $\alpha$ -feniletanol y óxido de propileno, luego el alcohol es deshidratado a estireno
Conversión oxidativa de etilbenceno a $\alpha$ -feniletanol por vía acetofenona y subsecuente deshidrogenación del alcohol.
La dimerización de estireno seguida de desproporcionamiento y degradación del mismo poliestireno reciclado
Alquilación de tolueno con metanol
Deshidrogenación catalítica de etilbenceno

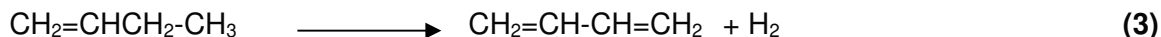
#### Cuadro 1. Procesos de producción comercial de estireno

El último proceso es el más empleado en casi la totalidad de la producción mundial actual, ya que en los procesos en los que se utiliza cloro, las materias primas tienen por lo general costos muy elevados y los residuos e impurezas orgánicas cloradas en el Etilbenceno alimentado, contaminan al estireno monómero; además de ser nocivos para el ambiente [76, 78-81]. Además en aquellos procesos en donde es obtenido el estireno directamente del petróleo, son procesos sumamente complicados y costosos [78].

##### 3.1.1. Generalidades de la reacción de Deshidrogenación

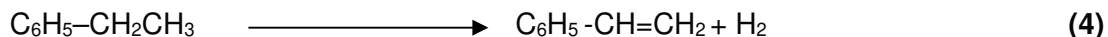
Las reacciones de deshidrogenación son inversas a las de hidrogenación y utilizan distintos catalizadores, aunque los mecanismos básicos de la reacción son iguales [7]. El término *deshidrogenación* se puede usar para describir todas las formas de craqueo y reformación. No obstante, en refinerías se emplea exclusivamente para deshidrogenaciones especializadas, como conversión de etilbenceno en estireno o buteno o butadieno [17,76].

Algunas de las reacciones más importantes en la industria incluyen la transformación de parafinas a olefinas y de diolefinas de alquilbenceno y de alcoholes a aldehídos o cetonas. En general estas reacciones revisten gran interés como fuentes de monómeros para la obtención de polímeros y en los procesos de reformado de naftas. Ejemplos típicos de la conversión de parafina a olefina y diolefina es la deshidrogenación catalítica del butano al buteno y butadieno sobre catalizadores de óxido de cromo soportado en alúmina activada (Ecuaciones 2 y 3) [7, 81]:



Este catalizador tiene una proporción en óxido crómico alrededor del 12 y 30%. La reacción se efectúa entre 550 y 600 °C y la presión debe ser lo más baja posible, o bien los reactivos deben estar diluidos en un medio inerte, como vapor de agua, a fin de poder desplazar el equilibrio hacia la derecha donde hay mayor número de moles gaseosas [7].

La conversión de alquilbencenos a alqueniobencenos puede ilustrarse con la reacción a 600-650 °C de etilbenceno a estireno sobre el catalizador comercial de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que contiene 12% en K<sub>2</sub>O y 3% en Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Ecuación 4) [7]:



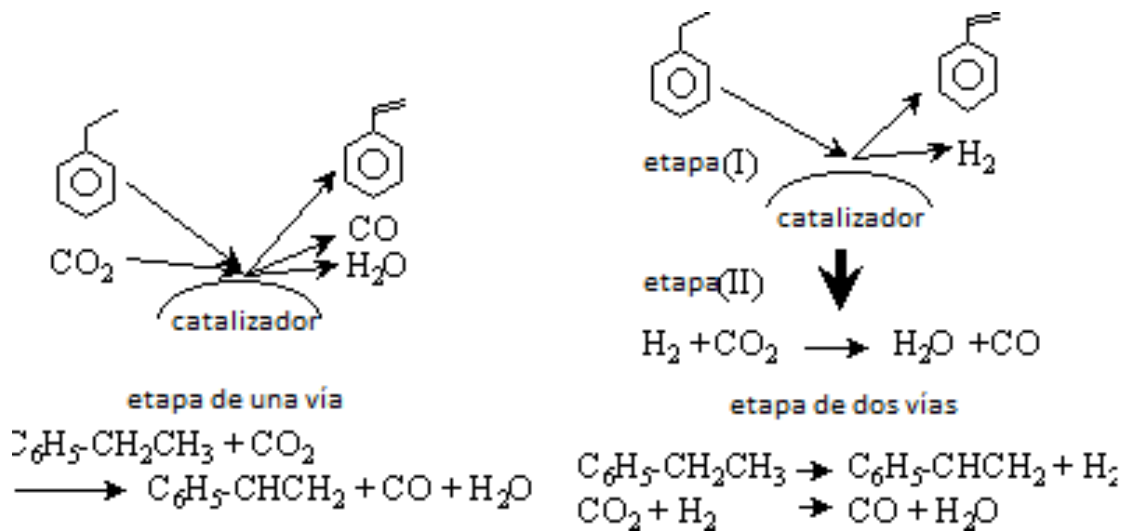
### 3.1.2. Propósito de la Deshidrogenación

Los propósitos de la deshidrogenación son realmente dos. El primero es producir hidrógeno para varias aplicaciones, y el segundo es producir químicos de interés, pudiendo inclusive combinar los dos propósitos. Si el vapor de hidrógeno es lo suficientemente puro puede ser usado para efectos hidrogenantes. Sin embargo, frecuentemente están presentes otros gases como metano y otros disolventes, y por tanto no se usa el hidrógeno para este fin [82].

### 3.1.3. Características de la reacción de Deshidrogenación

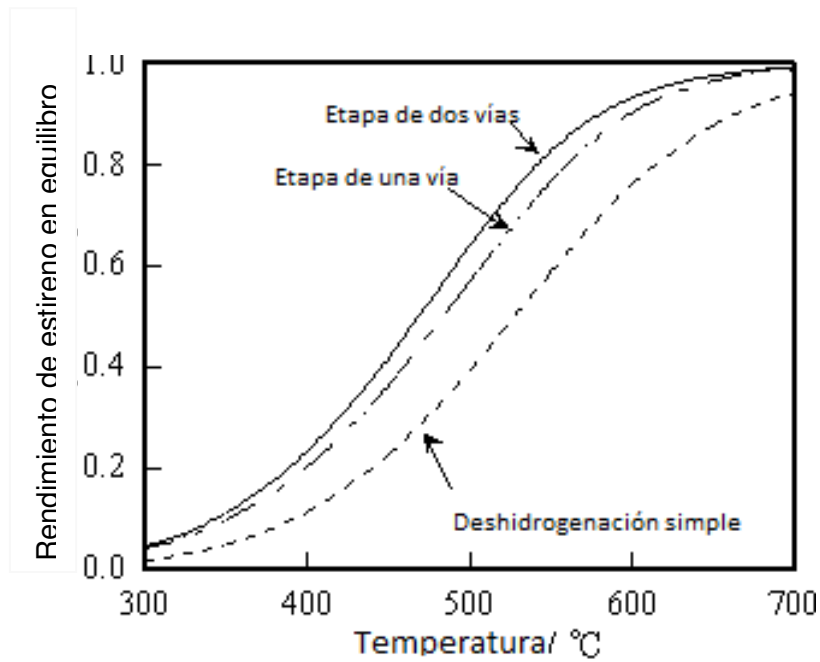
Las deshidrogenaciones ya sean catalíticas o térmicas, son extremadamente endotérmicas. Los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono son muy fuertes, y como resultado de ello la energía potencial consumida puede llegar a ser alta para efectuar esta reacción. De esta forma, las deshidrogenaciones son frecuentemente una reacción de equilibrio de manera que, si se lleva a cabo a elevadas temperaturas, la tendencia para rehidrogenar ocurre cuando el producto enfriado hace contacto con una pared activa (tal como acero inoxidable) llevando a la recombinación de los productos para formar los componentes de la alimentación inicial o similar. Como consecuencia, se requiere generalmente que el efluente siguiente a la reacción de deshidrogenación sea rápidamente sofocada por contacto directo con agua o un intercambiador de calor (con pared no catalítica) para minimizar la recombinación de los productos [82].

Recientemente, se propuso sustituir el vapor de agua por dióxido de carbono en pequeñas cantidades (0.5%). El proceso permite el uso de temperaturas de reacción más baja (550°C) con respecto al proceso clásico (600°C), y además la presencia de éste gas impide la pérdida de actividad de éste catalizador [23,35]. Además los estudios han revelado que el proceso de deshidrogenación que utiliza CO<sub>2</sub> se puede dar en dos vías (Figuras 1 y 2), las cuales presentan alto rendimiento de estireno en el equilibrio [24].



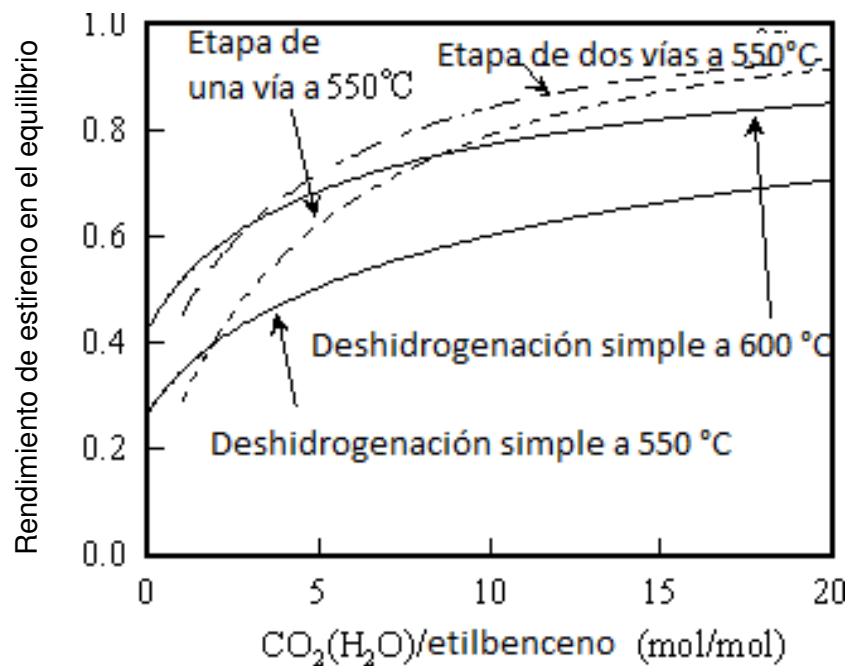
**Figura 1.** Vías posibles para la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub>. Fuente: Mimura y Saito, 1999 [24].





**Figura 2.** Rendimiento de estireno en el equilibrio en la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub> y de H<sub>2</sub>O. Deshidrog. Simple= H<sub>2</sub>O/EB=9 y Deshidrog. CO<sub>2</sub>= CO<sub>2</sub>/EB=9. Fuente: Mimura y Saito, 1999 [24].

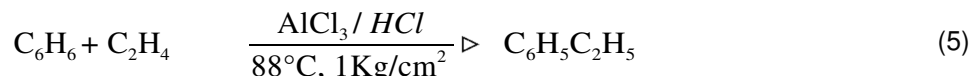
Además iguales relaciones de CO<sub>2</sub>/EB (comparada con H<sub>2</sub>O/EB) muestran un efecto más marcado en la taza de estireno a iguales temperaturas (Figura 3).



**Figura 3.** Efecto de la razón CO<sub>2</sub>/EB o H<sub>2</sub>O/EB en el rendimiento de estireno en el equilibrio. Fuente: Mimura y Saito, 1999 [24].

### 3.1. 4. El Etilbenceno

El compuesto de partida utilizado en estos tipos de procesos es el etilbenceno, el cual se produce a escala industrial en gran parte con este propósito [78, 83]. Se obtiene por alquilación del benceno con etileno, la reacción básica en la alquilación Friedel-Crafts es:



La reacción de alquilación es exotérmica, libera 967cal/g de etileno adicionado. Termodinámicamente el equilibrio de la reacción se desplaza tanto hacia la derecha, que para fines prácticos reacciona todo el etileno [78, 83].

El etilbenceno para estos procesos se obtiene por etilación catalítica directa del benceno con etileno. La mayor parte de las instalaciones emplean un procedimiento en fase líquida con cloruro de aluminio como catalizador. También se hace algo de etilbenceno por alquilación en fase de vapor a temperatura relativamente alta, sobre ácido fosfórico o sílice-alúmina bajo presión [78, 83].

### 3.1.5. Características Generales del proceso de Deshidrogenación Catalítica de Etilbenceno.

En la actualidad, toda la manufactura comercial del estireno se realiza por deshidrogenación catalítica de etilbenceno. De la deshidrogenación industrial del etilbenceno a estireno es importante considerar los siguientes etapas [78, 83].

- Producción del etilbenceno por alquilación.
- Conversión del etilbenceno a estireno por deshidrogenación.
- Separación del monómero puro por un proceso de fraccionamiento.

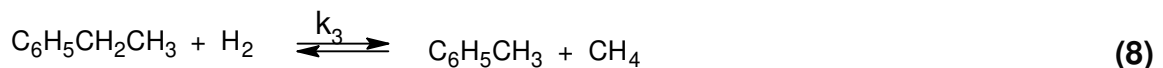
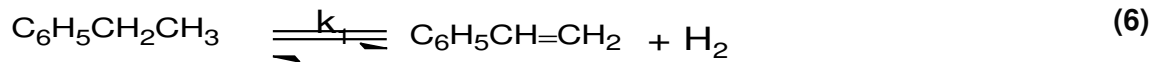
En la práctica la reacción catalítica del benceno y el etileno produce también como subproductos dietilbenceno y polietilbencenos superiores; en consecuencia, los métodos tienden a reducir al mínimo la formación de los bencenos altamente etilados o a convertirlos en el producto deseado: monoetilbenceno [17, 78, 83].

En el proceso, se usa exceso de benceno para evitar la polimerización del etileno y la formación de polietilbencenos. El benceno líquido entra por la parte superior de la torre, por la cual asciende gas etileno a presión casi atmosférica, el etilbenceno impuro se extrae de la torre, se neutraliza y fracciona para obtenerlo puro, el benceno vuelve al ciclo y los polietilbencenos se reciclan a la torre de reacción para su destilación y reetilación [78, 83].

En el proceso de fraccionamiento, después de la condensación además de los hidrocarburos y el vapor, el gas effluente es separado, comprimido y refrigerado para recuperar al máximo los productos de alto punto de ebullición. El gas residual es usualmente H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en un 90 y 10% respectivamente, con pequeñas cantidades de CH<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> el cual es usado como combustible por su contenido de hidrógeno. El estireno crudo es separado del etilbenceno sin reaccionar mediante un proceso de destilación, el cual se recicla para mezclarse con el alimento fresco [17, 78, 83].

### 3.1.6. Estudio de la Velocidad de reacción

Las seis reacciones que se toman a consideración son mostradas en las ecuaciones 6 a 11:



La ecuación de velocidad se encuentra dada por las ecuaciones 12 y 13:

$$R_1 = k_1 (P_{EB} - P_{ST} P_{H_2} / K_{EB}), \quad R_2 = k_2 P_{EB}, \quad R_3 = k_3 P_{EB} P_{H_2} \quad (12)$$

$$R_4 = k_4 P_{H_2O} P_{ETH}^{0.5}, \quad R_5 = k_5 P_{H_2O} P_{MET}, \quad R_6 = k_6 (P_T / T^3) P_{H_2O} P_{CO} \quad (13)$$

La constante de velocidad de esta reacción se muestra en la ecuación 14:

$$k_i = \exp [A_i - (E_i / RT)] \quad (14)$$

Es importante e interesante notar a partir de la estructura de esta red de reacciones que la deshidrogenación no se detiene en la conversión de equilibrio termodinámico de la reacción principal (es decir, reacción 6), pero puede continuar más allá de este equilibrio termodinámico hipotético; por el consumo continuo del producto de hidrógeno en la reacción 8 de producción de tolueno. Así, la posición de equilibrio real para esta red de reacciones tiene una conversión del 100% [84-85].

Los coeficientes cinéticos aparentes fueron obtenidos por Sheel y Crowe [86] y posteriormente corregidos por Crowe [87]. Los coeficientes de la tasa intrínseca fueron extraídos por Elnashaie et al. [88] y se muestran en la tabla 1. Estas constantes de velocidad intrínseca son las adecuadas para el lecho fluidizado, debido a que el catalizador se usa en polvo fino. Las tasas netas de etilbenceno y la formación de vapor están dados por las ecuaciones 15 y 16:

$$\text{Etilbenceno} \quad R_{EB} = - (r_1 + r_2 + r_3) \quad (15)$$

$$\text{Vapor} \quad R_{H_2O} = - (r_4 + r_5 + r_6) \quad (16)$$

24:

La tasa neta de formación del estireno y el de otros subproductos están dadas por las ecuaciones 17 a

$$\text{Estireno} \quad R_{ST} = r_1 \quad (17)$$

$$\text{Benceno} \quad R_{BZ} = r_2 \quad (18)$$

$$\text{Tolueno} \quad R_{TOL} = r_3 \quad (19)$$

$$\text{Etileno} \quad R_{ETH} = r_2 - 0.5r_4 \quad (20)$$

$$\text{Metano} \quad R_{MET} = r_3 - r_5 \quad (21)$$

$$\text{Hidrógeno} \quad R_{\text{H}_2} = r_1 - r_3 + 2r_4 + 3r_5 + r_6 \quad (22)$$

$$\text{Monóxido de Carbono} \quad R_{\text{CO}} = r_4 + r_5 - r_6 \quad (23)$$

$$\text{Dióxido de Carbono} \quad R_{\text{CO}_2} = r_6 \quad (24)$$

**Tabla 1.** Coeficientes cinéticos y constantes de equilibrio para el etilbenceno.

Constantes cinéticas		
No de reacción	Factor de frecuencia	Energía de activación kJ/kmol K
1	0.854	90841.90
2	14.005	207989.23
3	0.559	91515.26
4	0.118	103996.71
5	- 3.210	65723.34
6	21.242	73628.40
Constante de equilibrio, $K_{\text{EB}} = \exp(-\Delta F_0/RT)$ , bar		
$\Delta F_0 = a + bT + cT^2$		
a, kJ/kmol		122725.16
b, kJ/kmol K		- 126.27
c, kJ/kmol K <sup>2</sup>		- 2.194 X 10 <sup>-3</sup>

Fuente: Abdallas, B. K. y Elnashaie, 1995

## 3.2. POSIBLES ALTERNATIVAS CATALITICAS PARA LA REACCION

### 3.2.1. El Hierro como catalizador

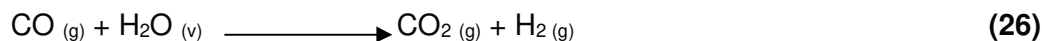
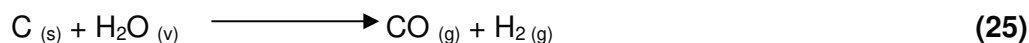
Los óxidos de hierro son ampliamente empleados como catalizadores industriales debido a sus propiedades químicas y a su bajo costo. Ellos son usados en una gran variedad de reacciones químicas, tales como amoxidación de propeno a acrilonitrilo, síntesis de amoniaco, conversión de monóxido a dióxido a altas temperaturas, deshidrogenación oxidativa de buteno a butadieno, deshidrogenación de etilbenceno a estireno, conversión de etanol a acetona e isomerización de ciclopropeno [82, 89].

Aunque los catalizadores comerciales son muy activos y selectivos, ellos tienen algunas desventajas:

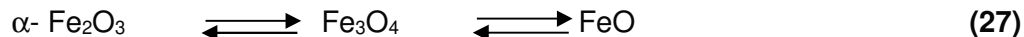
- El estado de oxidación activo es inestable; la hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es preferido para la producción de estireno, pero suele reducir el óxido hasta hierro elemental [76].
- Los catalizadores tienen baja área específica.
- Los catalizadores se desactivan a corto tiempo siendo susceptibles a envenenamiento por impurezas orgánico-clorados residuales [89].
- Se desactivan por la migración de potasio (usual promotor empleado para deshidrogenación [23]).
- Otras desventajas incluyen la gran cantidad de vapor usado en las unidades industriales incrementa los costos de producción. Además de la toxicidad de los compuestos de cromo (cuando se usa como promotor) [24].

En lo que respecta a la deshidrogenación de etilbenceno a estireno, desde la comercialización del proceso hace cerca de 50 años, los catalizadores industriales más ampliamente utilizados son los óxidos de hierro promovido por óxidos de potasio, cerio, cromo, vanadio, y molibdeno [76]. Otros promotores como aluminio, cadmio, magnesio, manganeso, níquel, uranio y tierras raras han sido usados con catalizadores de vanadio [76]. Sin embargo, el óxido de hierro promovido con potasio es mejor catalizador que los conocidos para la deshidrogenación de etilbenceno en presencia de vapor [12].

En este proceso con hierro se emplea vapor de agua, el cual proporciona calor para la reacción y previene la reducción por formación de coque sobre la base del catalizador de hierro. (ecuaciones 25 y 26) [89].



Esto también disminuye la presión parcial del gas y entonces cambia el equilibrio químico a alta conversión a estireno [76, 90], manteniendo el hierro en su estado 3+, altamente selectivo a estireno [46]. En este caso, el vapor de agua reoxida la fase activa ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hematita), evitando su destrucción, que puede ocurrir en un medio reactivo como muestra la ecuación 27 [89].



La función del potasio no es del todo conocida. Algunos autores proponen que la función del potasio en la superficie es prevenir la desactivación por formación de coque en el catalizador [81], mientras que otros sugieren que la fase activa es un óxido hierro-potasio ternario metaestable con una morfología sencilla la cual permite el transporte rápido de los reactivos gaseosos [90]. El desempeño del catalizador depende principalmente de la relación de vapor de agua/etilbenceno, formadas de las partículas, tiempo de contacto, presión de operación y temperatura de reacción [81,91].

Diversas tentativas aún continúan siendo estudiadas para aumentar la actividad y selectividad de los catalizadores a base de óxido de hierro, desde la implementación del primer proceso [89]. La adición de promotores como galio, prometio, torio, niobio, titanio, vanadio, aluminio, cobre y lantano [29, 89], a los óxidos de hierro, aumentaron más sus actividades y selectividades en las operaciones comerciales, el catalizador aún consiste de óxido de hierro dopado con óxido de cromo y de potasio [89]. En estos catalizadores, el óxido de cromo actúa como promotor textural, mientras que el potasio actúa como promotor estructural [89].

### 3.2.2. El Molibdeno como Catalizador

El Molibdeno por ser un metal de transición (grupo VI B), posee una gran diversidad de estados de oxidación estables combinados con sus amplias posibilidades de coordinación y molecularidad [92-94].

Este metal posee una gran versatilidad como catalizador, lo que se refleja en sus múltiples aplicaciones a escala industrial como por ejemplo en: hidrodesulfuración (HDS), isomerización, hidrogenación, hidrogenólisis y deshidrogenación [82, 92-94].

#### 3.2.2.1. Estructura de los Molibdatos

El estudio de las características estructurales de molibdatos metálicos de transición ayuda a explicar sus propiedades catalíticas [93,96]. Los molibdatos tiene formula general  $X_m(\text{MoO}_4)_n$  y sus cristales contiene iones discretos  $\text{MoO}_4^{2-}$  tetraédricos. En el caso de sales con cationes alcalinos, los aniones poseen estructura tetraédrica regular, pero con otros cationes forman sales en las cuales se distorsiona apreciablemente el poliedro de coordinación, originando diferencias en las estructuras, lo cual, también es típico de la estequiometría de estos elementos y está relacionado indudablemente con las condiciones de preparación [93, 97].

### 3.2.3. Carbón nanoporoso

Los geles de carbono son materiales carbonosos formados por cadenas o aglomerados tipo coloidal de partículas poliméricas, con un diámetro típico de unos 10 nm. Este tipo de nanoestructura es la responsable de unas propiedades térmicas, acústicas, ópticas, eléctricas y mecánicas muy singulares. Además, son materiales que presentan una red interconectada de poros entre partículas y en las propias partículas, por lo que se trata de materiales carbonosos con un gran desarrollo textural, i.e. alta porosidad (>80%) y áreas superficiales (400-1200 m<sup>2</sup>/g). Debido a su estructura ultraporosa presentan una conductividad térmica extremadamente baja [101].

2. Existe una gran diversidad de geles de carbono dependiendo de los precursores utilizados y el método de elaboración. En 1989, Pekala sintetizó el primer gel orgánico basado en la policondensación de resorcinol con formaldehído. Como las propiedades del gel de carbono están íntimamente relacionadas con su estructura, y ésta depende fuertemente de las condiciones de síntesis, variando éstas adecuadamente se pueden obtener una gran cantidad de materiales con muy diversas propiedades. [118].
3. “Los xerogeles de carbono son materiales carbonosos sintéticos producidos por la reacción de policondensación entre un benceno hidroxilado (resorcinol, fenol, etc.) y un aldehído (formaldehído, furfural, etc.) en un disolvente (agua, metanol, acetona, etc.). Los xerogeles de carbono poseen una serie de propiedades que los hacen unos materiales con un alto valor añadido. Entre ellas se destacan que son materiales muy puros cuyas propiedades texturales y químicas se pueden diseñar a la medida de cada aplicación, mediante el control de distintos parámetros de síntesis, y se pueden obtener de la forma deseada (polvo, películas, cilindros, esferas, discos, monolitos, según las especificaciones del cliente)” [102].

“Los xerogeles presentan además, una alta porosidad, superficie específica y volumen de poros, una estructura porosa controlada con una estrecha distribución de tamaño de poro, baja resistividad y alta conductividad eléctrica, buenas propiedades térmicas y mecánicas. Estas propiedades hacen que los xerogeles de carbono sean materiales prometedores para varias aplicaciones potenciales, entre las que se encuentran, como material de electrodo para condensadores de doble capa o supercondensadores, materiales adsorbentes para la separación de gases, soporte de catalizadores y para el almacenamiento de hidrógeno” [102].

La síntesis de estos materiales se efectúa en tres etapas fundamentales que son:

- (i) la reacción sol-gel, donde el polímero se entrecruza y se forma el gel y tienen lugar los procesos de gelación y curado,
- (ii) el secado del gel saturado de disolvente,



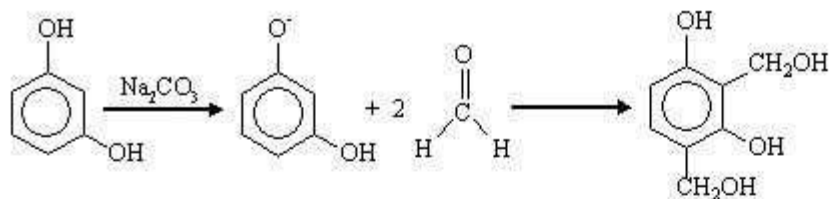
(iii) la carbonización del gel orgánico seco para formar el gel de carbono.

“Las variables fundamentales que controlan cada una de estas etapas determinan las propiedades del gel de carbono obtenido. Entre estas variables se encuentran: el tipo de precursor y de disolvente utilizado, el pH de la disolución, el tiempo y la temperatura de la gelación y curado, el tipo de secado utilizado (supercrítico, criogénico y subcrítico) y la temperatura de carbonización. Pequeñas variaciones en estas propiedades producen cambios significativos en la estructura y en las propiedades de los geles de carbono” [118].

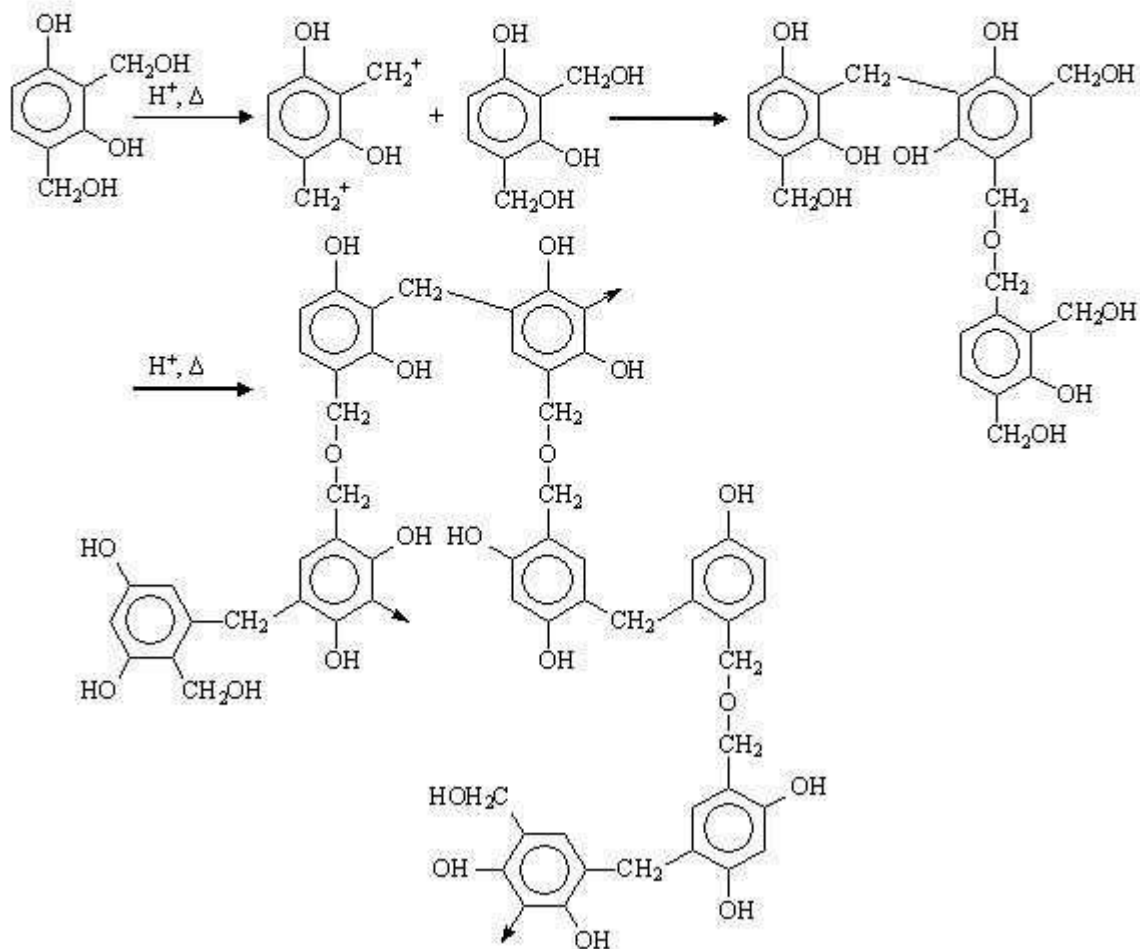
La primera etapa consiste en la polimerización, gelación y curado. Los reactivos más utilizados son el resorcinol (R) y el formaldehído (F), aunque en algunos casos se han utilizado otros precursores, como melamina o furfural, para introducir distintos grupos funcionales. La policondensación del R y el F ocurre a través de una reacción sol-gel, que resulta en la formación de un gel con alto grado de entrecruzamiento” [118].

“La primera etapa de polimerización es una reacción de adición, la cual se ve favorecida con pH básicos, de ahí que se suele añadir a la solución un catalizador (C) de tipo básico (por ejemplo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). El tipo y cantidad de catalizador influye en el pH de la disolución y por lo tanto en las reacciones de adición y condensación de esta primera etapa. La relación R/C es una de las condiciones de operación a tener en cuenta, ya que de ella depende el pH de la solución y éste va a influir en las propiedades texturales finales del gel (volumen de poros y superficie específica), capacidad electroquímica, etc. Tanto R, como F y C se disuelven en un medio que puede ser agua (hidrogeles o aguageles), o un disolvente orgánico (liogeles), y dentro de estos últimos si el disolvente es un alcohol los geles se pueden denominar alcogeles. De la concentración en la disolución inicial depende también el tamaño de las partículas en el gel y su porosidad. Durante la gelación y el curado se produce el entrecruzamiento del gel, una etapa crucial para las propiedades finales del material, y nuevamente van a ser influyentes las concentraciones de R, F y C. En la figura 4 se presenta el mecanismo de polimerización” [118].

### 1. Reacción de adición



### 2. Reacción de condensación



**Figura 4.** Mecanismo de polimerización del resorcinol y el formaldehído [118].

## 4. OBJETIVOS

### 4.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un sistema experimental a escala laboratorio para la producción de estireno utilizando catalizadores base de heteropolimolibdato de cobre y hierro soportado en carbón activo.

### 4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener los catalizadores base de heteropolimolibdato de cobre a partir de soluciones de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y heptamolibdato de amonio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), y el catalizador de hierro coloidal (a partir de nitrato férrico e hidróxido de amonio) soportado en carbón activo (obtenido a partir de resorcinol, formaldehído, solución acuosa coloidal de sílica sol y NaOH).
- Caracterizar los catalizadores por Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X (FRX), Método BET y Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).
- Evaluar actividad catalítica de los sistemas catalíticos sintetizados para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. PATRONES Y REACTIVOS

Los gases utilizados fueron de grado cromatográfico. Se utilizaron cilindros de nitrógeno grado 5.0 y de CO<sub>2</sub> de 99.995 de pureza. Además se contó con reactivos para la síntesis de los sistemas catalíticos: resorcinol (99%, reactivo ACS), formaldehído (37 % , solución acuosa, reactivo ACS), solución acuosa coloidal de sílica sol (Ludox HS-40, Aldrich, 40 %), NaOH (Grado Reactivo), solución acuosa de ácido fluorhídrico (48% en peso reactivo ACS), sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>, Grado Reactivo), heptamolibdato de amonio [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Grado Reactivo)], cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>, Grado Reactivo), hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH, Grado Reactivo). Además se contó con estándares certificados de etilbenceno y estireno, y mezclas calibradoras que contienen CO, CO<sub>2</sub>, metano, etileno o hidrógeno y otros productos como benceno, tolueno y etilbenceno.

### 5.2. SÍNTESIS DE CATALIZADORES Y SOPORTES CATALÍTICOS

Todos los catalizadores másicos y sus soportes se sintetizaron en el laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena, LICATUC.

#### 5.2.1. Síntesis de catalizador másico de HPM de Cobre, (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[CuH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].5H<sub>2</sub>O, HPMoCu.

La síntesis del catalizador de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[CuH<sub>6</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>].5H<sub>2</sub>O (HPMoCu) se realizó por coprecipitación en vía húmeda. Se pesaron 2.25 g de Sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) y 8.8 g de Heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) y se disolvieron en 20 y 80 mL de agua respectivamente. Estas soluciones se calentaron a 80 °C por 10 minutos y posteriormente se mezclaron en un reactor de vidrio borosilicato (Fig. 5) a una temperatura de ebullición (aproximadamente 94 °C), formándose un precipitado color verde que posteriormente se dejó reposar por 15 minutos y se filtró. Se recogieron las aguas madres de la filtración anterior en un erlenmeyer cubierto por fuera con hielo seco (temperatura de aguas madres aproximadamente entre 5-10 °C) y se agregaron 80 mL de acetonitrilo con la formación de un precipitado color azul cielo que posteriormente se filtró pasados 10

minutos. Con un filtro de lana de vidrio; se recogió el precipitado de cada filtración, se lavó con acetonitrilo y se secó a 100 °C durante 1 hora.



**Figura 5.** Reactor de borosilicato con mangueras para conectar al baño termostatado.

El reactor presentó un desprendimiento lateral con vidrio poroso para facilitar el filtrado del precipitado (ver figura 6). Además se introdujo una varilla en la parte de arriba para permitir la entrada de gas inerte (nitrógeno gaseoso) en el transcurso de la síntesis y evitar reacciones de oxidación. El reactor se colocó en una plancha agitadora para optimizar la reacción.



**Figura 6.** Desprendimiento lateral y vidrio poroso del reactor de borosilicato

Cuando se mezclaron en caliente las dos soluciones se obtuvo un precipitado de color amarillo correspondiente al molibdato de cobre y unas aguas madres de color verde (ver figura 11). Se separó con cuidado por el filtro del reactor y se adicionó acetonitrilo hasta

que las aguas madres quedaron claras y en el fondo un precipitado verde azul claro que es el heteropolimolibdato de cobre, el cual se recogió en un baño de hielo (ver figura 7).



**Figura 7.** Proceso de recolección del heteropolimolibdato de cobre

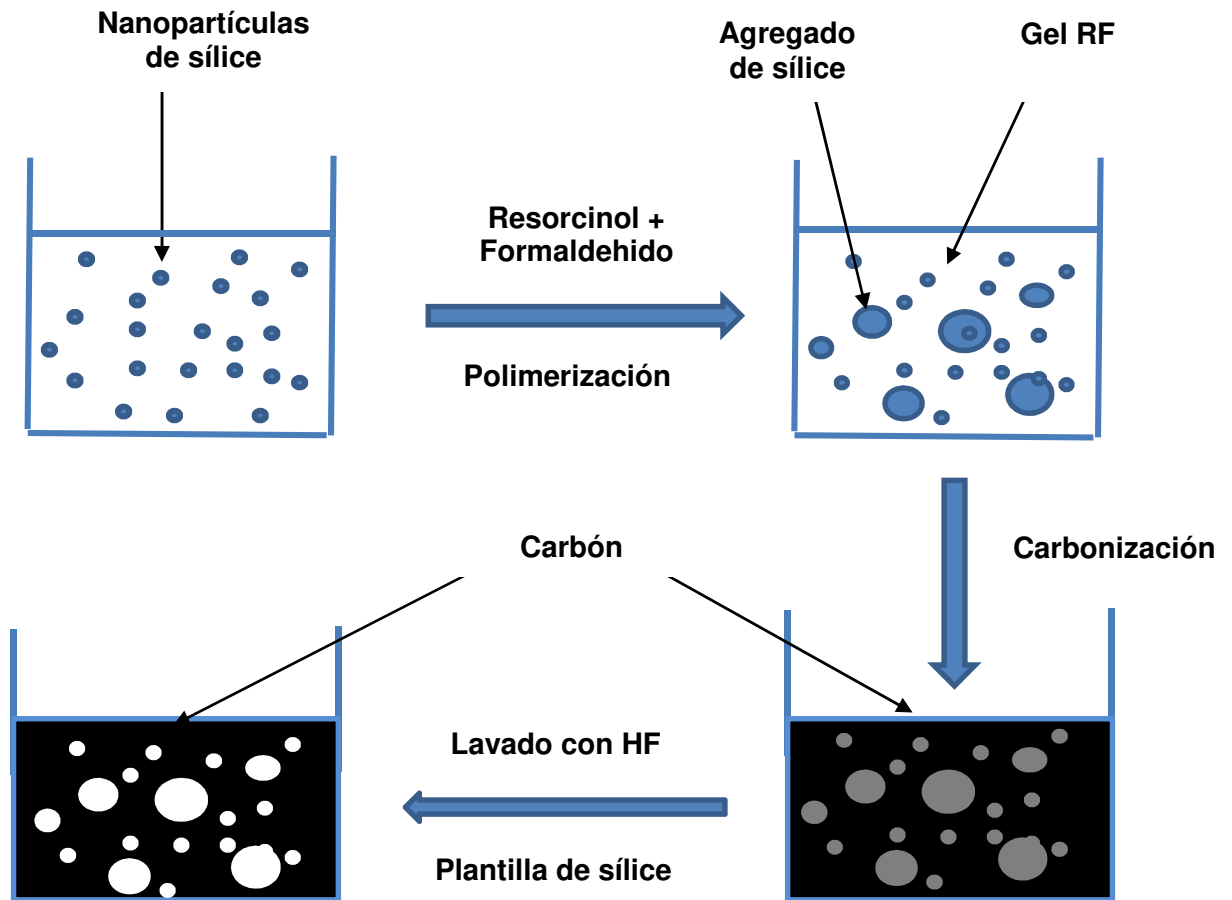
Posteriormente se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada helada (-2 °C aprox.) para evitar los procesos de redisolución. Finalmente se secó en una estufa al vacío a 100 °C por 12 horas.

### **5.2.2. Síntesis catalizador de hematita coloidal ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )**

Se prepararon por el método de impregnación sin interacción utilizando como fuente de hierro la sal nitrato férrico, la cual después de calculada la cantidad de hierro a soportar fue tratada con hidróxido de amonio para producir la precipitación de todo el hierro como hidróxido férrico. Posteriormente se procedió a filtrar el precipitado lavándolo con abundante agua destilada. Luego se sometió a secado a 377 K (104 °C) por 12 horas y se calcinó al aire a 1023 K (750 °C) durante 5 horas.

### **5.2.3. Preparación del soporte de carbón nanoporoso por el método sol-gel (Cs)**

Una mezcla 1:2 de resorcinol (99 %) y formaldehído (37 %) se adicionó a una solución acuosa coloidal de sílica sol (40 %), la mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura de 85 °C por una semana ajustando el pH inicial hasta 8 con NaOH 1 N para obtener la composición de sílica y gel resorcinol-formaldehído (gel RF). A continuación la mezcla resultante se secó a 85°C por dos días, y se carbonizó a 850 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, por 3h en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Para remover el agregado de sílice en la composición sílice-carbón, se agitó en una solución acuosa de HF al 48% en peso por 12h, seguida por filtración y lavado con agua desionizada hasta pH del filtrado de aproximadamente 7. La relación molar de los reactivos resorcinol: formaldehído: sílica: agua fue de 1:2:7.5:86 [47,89]. La figura 8 resume el procedimiento utilizado en la síntesis del carbón nanoporoso (aerogel de carbono).



### Carbón Nanoporoso

**Figura 8.** Diagrama esquemático del procedimiento de síntesis del carbón nanoporoso [47].

Para la síntesis del carbón nanoporoso (aerogel de carbono) se realizó el montaje que se muestra en la figura 9. Éste consistió de un recipiente de plástico introducido en otro (más grande) de aluminio, el cual contenía aceite mineral el cual se mantuvo a la temperatura de 85 °C y a un pH 8 (por adición de NaOH 1N) para favorecer la polimerización Resorcinol-Formaldehído.





**Figura 9.** Montaje para la síntesis de carbón nanoporoso (gel RF)

En las figuras de la 10 a la 12 se aprecia el proceso de cambio del aerogel frente al secado y pulverizado.



**Figura 10.** Aspecto del gel RF (Secado, ni calcinar)



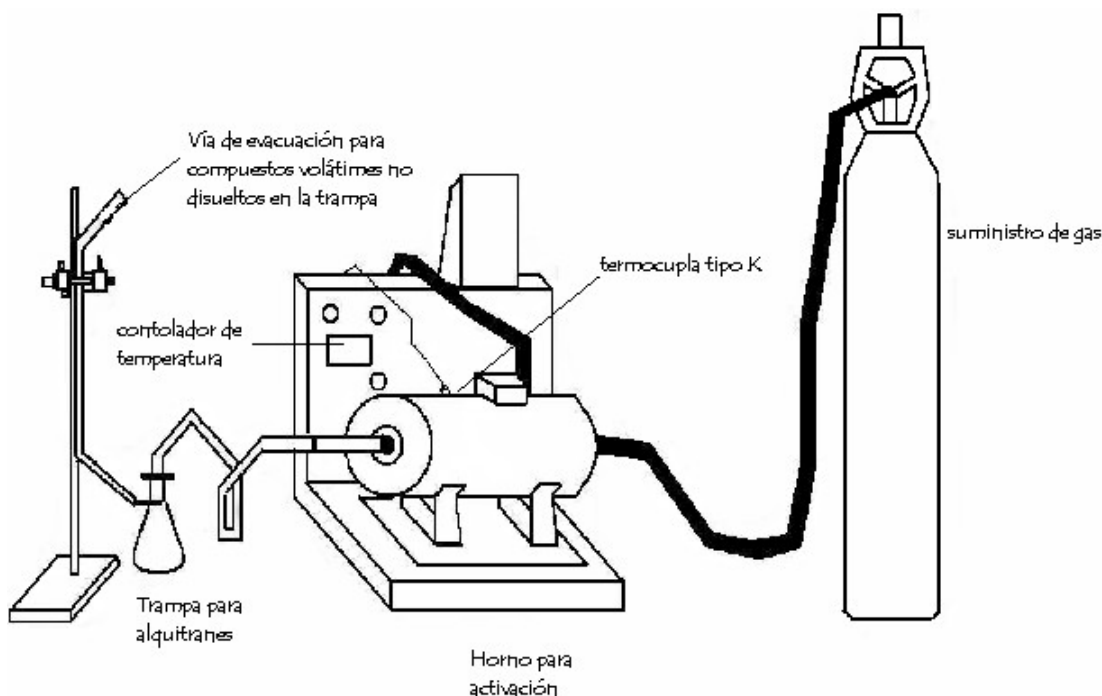
**Figura 11.** Aspecto del gel RF (Sin (Secado, sin pulverizar, sin calcinar)



**Figura 12.** Aspecto del precursor (gel RF) (Secado, pulverizado, sin calcinar)



Para la calcinación del precursor se utilizó un horno de pirolisis mostrado en las figuras 13 a 15. Éste consiste en un horno horizontal cilíndrico tipo WATLOW serie 981, con una resistencia de 1mm de calibre y bajo un potencial de 220 V y 16  $\Omega$ . Para colocar el gel en el horno se usaron unas canaletas metálicas que se sujetan en un reactor tubular. El reactor y las canaletas las podemos apreciar en la figura 17.



**Figura 13.** Diseño experimental e implementación del sistema de activación del precursor. [49].



**Figura 14.** El reactor (horno) y canaletas



**Figura 15.** Fotografía de canaleta

Para obtener el carbón de la mezcla se lavó con una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 48% en peso por 12h, seguidamente se filtró y lavó por segunda vez pero con agua desionizada dejando la mezcla durante cinco días hasta desaparición de las partículas de carbón suspendidas en la superficie del agua. Luego, con ayuda de una jeringa se retiró el agua de lavado y se volvió a llenar haciéndose este procedimiento al menos 5 veces. Posteriormente se separó el agua del carbón por centrifugación y finalmente se secó al vacío a una temperatura de 90 °C por 2 horas.

#### **5.2.4. Síntesis de Catalizadores Soportados**

Se sintetizaron mediante el método de impregnación utilizando hematita coloidal ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los dopamientos con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se realizaron en relaciones del 1- 4% en carbón nanoporoso.

### **5.3. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES**

#### **5.3.1. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)**

Para determinar la presencia de grupos funcionales se empleó un espectrómetro FT-IR marca SHIMADZU FTIR, modelo 8400S (120V) con KBr. Se mezclarán en una proporción 1:90 la muestra y el KBr respectivamente, luego en una prensa se procederá a formar la pastilla.

#### **5.3.2. Área Superficial Relativa usando el Método B.E.T.**

Las medidas de área fueron realizadas en un equipo ASAP Micromeritics 2010 por adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Este equipo pertenece al Laboratorio de Investigaciones en Catálisis y Nuevos Materiales de la Universidad de Cartagena, LICATUC. Previamente se realizaron desgasificaciones de las muestras a 250 °C por 3 horas. Para los análisis BET se utilizó el software Gemini V2.01 con una rata de 600mmHg/6 min.

#### **5.3.3. Difracción de Rayos X en Polvo (XRD)**

Se utilizó con la finalidad de determinar las fases de cristalinas de interés. Se realizaron en un difractómetro marca SIEMENS modelo 500 D usando la radiación  $\text{K}\alpha\text{Cu}$  con  $\lambda=1.5456$ . Se tomaron difractogramas de todos los catalizadores en su forma calcinada dentro de un rango de  $\theta=10- 85$  con la finalidad de determinar las diferentes fases. Este equipo pertenece al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, de la Universidad Autónoma de Madrid (España).

#### **5.3.4. Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

Los análisis se realizaron en el equipo de modelo Ray EDX-700HS marca Shimadzu Energy Dispersive X- ray spectrometer (software EDX) del Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Zulia.

#### **5.4. IMPLEMENTACIÓN Y CONSTRUCCIÓN DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.**

Los experimentos de actividad catalítica de deshidrogenación de etilbenceno a estireno se llevaron a cabo en una línea de reacción de acero inoxidable, el cual fue diseñado y construido (Figura 16) para trabajo en flujo tanto para catalizadores no reducidos como reducidos para evaluar el efecto de la reducción del metal. El reactor consistió en un tubo de vidrio en forma de U con un o.d. de 8 mm e i.d. de 6 mm. El reactor se cargó con 100 mg de catalizador previamente calcinado. El catalizador se secó (desgacificó) a 150°C en un flujo de nitrógeno de 30 ml/min y se redujo a 500°C durante 2 h en un flujo de hidrógeno de 30 ml/min. La reacción de deshidrogenación se realizó a 500°C durante 120 minutos, alimentándose con una corriente de gas nitrógeno saturada con etilbenceno a 0 °C en un flujo de 15 ml/min y manteniendo la línea de reacción a 70°C utilizando un manto calefactor. Los impulsos de la mezcla de reacción fueron inyectados en un Cromatógrafo de gases en línea marca Perkin-Elmer AutoSystem XL equipado con una columna 10% AT-1000 en WAW 100/120, conectado a un detector de ionización en llama (FID). La columna se mantuvo a 120°C.

#### **5.5. CALIBRACIÓN DEL EQUIPO.**

La calibración del equipo se realizó con estándares certificados de *etilbenceno* y *estireno*. Los gases al ser separados se cuantificaron y cualificaron por la columna cromatográfica de acero inoxidable DB-WaXetr -123-7363 (60 m x 0.32 mm, 0.50 µm) para impurezas en estireno, malla 80/100, lavada con ácido y pasivada con dimetilclorosilano.

## 5.6. ESTANDARIZACIÓN DEL MÉTODO

Las condiciones cromatográficas necesarias para realizar la mejor separación y cuantificación de los productos se establecieron con detector de ionización en llama (FID). Tomando el área de los picos correspondientes a mezclas calibradoras que contienen CO, CO<sub>2</sub>, metano, etileno o hidrógeno y otros productos como benceno, tolueno y etilbenceno se relacionaron con las concentraciones obtenidas por las muestras de productos después de cada ensayo catalítico y se determinó el grado de conversión y selectividad.

Experimentos iniciales fueron efectuados para evaluar el rendimiento de la reacción de producción de estireno sin catalizador (blanco) en condiciones que se resumen en la tabla 2.

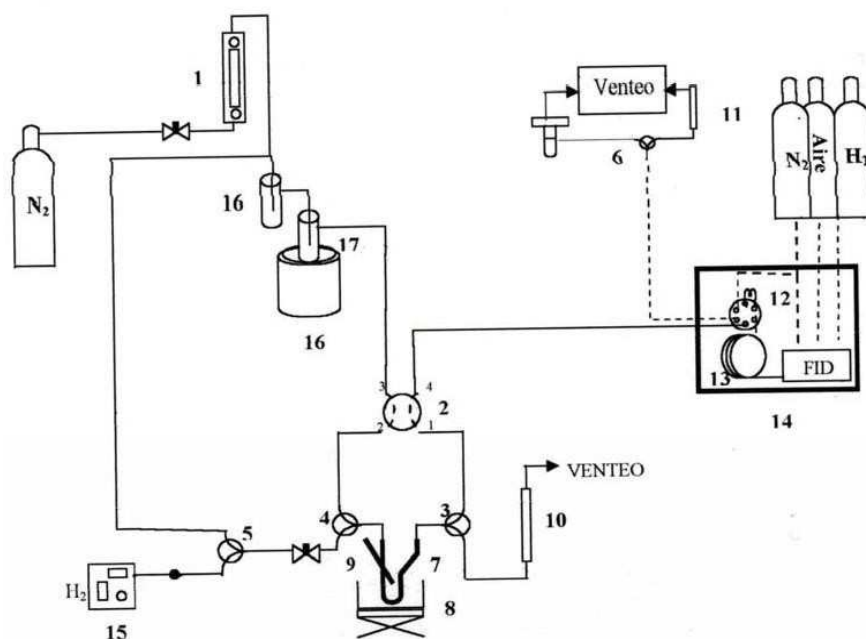
**Tabla 2.** Parámetros optimizados para actividad catalítica.

Condiciones de reacción		Condiciones del cromatógrafo	
Temperatura de desgasificación (por 30 min)	120 °C	Temperatura del horno (Rampa 5°C/min)	100-240 °C
Temperatura de reducción (por 3 h).	500 °C	Temperatura del FID	200 °C
Temperatura de reacción	500 °C	Flujo del carrier	60 mL/min
Gas de arrastre	nitrógeno	Flujo de hidrógeno	30 mL/min
Flujo	30 mL/min	Flujo de aire	340 mL/min
Temperatura del saturador	-4 °C	Columna	10% AT-1000 en Crom WAW 100/120
Temperatura de línea de reacción	70 °C	Temperatura de la columna	120 °C

Estos experimentos se realizaron cargando el reactor con 100 mg del catalizador, usando un flujo de nitrógeno, CO<sub>2</sub> y corriente de etilbenceno como gases de alimentación, bajo un flujo total adecuado a una temperatura entre 300 °C y 500 °C luego se determinó la concentración de etilbenceno remanente, hidrógeno, estireno y otros gases derivados.

### 5.7. Actividad Catalítica y Tratamiento de Datos.

La reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno se llevó a cabo empleando una línea experimental mostrada en la Figura 16. La Figura 16 muestra esta línea con más detalle.



**Figura 16.** Diagrama de la Línea experimental de actividad catalítica: (1) Rotámetro, (9) Termocupla., (2-6) Válvulas de tres y cuatro vías, (10-11) Medidor de burbuja, (7) Reactor de pyrex, (12) Loop de 0.25 mL, (8) Horno eléctrico, (13) Columna empacada, (14) Cromatógrafo de gases, (15) Generador de hidrógeno, (16-17) Saturador y trampa de etilbenceno [110].

La conversión de etilbenceno (XEB), el rendimiento de estireno (YST) y la selectividad a estireno (SST) fueron calculadas de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$XEB = (F_{OCEB0} - F_{CEB}) / F_{OCEB0} \quad (28)$$

$$YST = F_{CST} / F_{OCEB0} \quad (29)$$

$$SST = FCST / (FCST + FCBZ + FCTOL). \quad (30)$$

Siendo.

F= velocidad del flujo molar,

F0 = velocidad de flujo molar dentro del reactor,

CEB<sub>0</sub> = concentración de etilbenceno inicial,

CEB = concentración de etilbenceno a un tiempo t,

CST = concentración de estireno en un tiempo t,

CBZ = concentración de Benceno a un tiempo t,

CTOL = concentración de tolueno a un tiempo t.

## **5.8. Procedimiento para realizar la Deshidrogenación Catalítica de etilbenceno a estireno.**

### **5.8.1. Saturador de etilbenceno.**

- Se le adicionó etilbenceno al saturador de vidrio (3 ml aproximadamente). Para ello se utilizó una jeringa.
- Se le adicionó una mezcla de hielo-sal (4:1) al baño frío del saturador de vidrio 2. Se cubrió bien para mantener aislado el sistema.
- Se abrieron las válvulas de N<sub>2</sub> del lado izquierdo y se verificó flujo en el burbujeo del saturador de vidrio 1 (30 ml/min). Se reguló con el rotámetro del lado izquierdo y se usó un cronómetro para verificar flujo en el burbujímetro de vidrio de la derecha (5 ml en 10 s).

### **5.8.2. Acople del reactor a la línea de reacción.**

- Se colocaron las válvulas V8 y V7 en tratamiento (hacia abajo, para evitar que el lecho catalítico se mueva).
- Se colocó el reactor de pyrex en forma de "u" en la línea de actividad catalítica.
- Se colocó la termocupla lo más cerca posible del lecho catalítico.
- Con cuidado se levantó el horno de forma que el reactor y la termocupla quedaran lo más centrado posible y se cubrió los espacios superiores con lana de cuarzo.

### **5.8.3. Tratamiento de secado.**

- Se abrió la válvula V4 para suministrar Ar y N<sub>2</sub> y ajustar el flujo en 30 ml/min por medio de la válvula CF1, midiendo el flujo en el medidor de burbuja que se encuentra al lado izquierdo (5 ml en 10 s).
- Se colocó el controlador de temperatura en 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Se esperó el alcance de esta temperatura (47 min, aproximadamente) y se esperó 15 minutos más para que se estabilizara.

### **5.8.4. Arranque del Cromatógrafo de Gases.**

- Una vez iniciado el tratamiento de secado, se encendió el cromatógrafo de gases con el botón on/off (en la parte inferior) y se espera hasta que se estabilice por 10 minutos.
- Se encendió el purificador de aire (420 °C).
- Se abrieron los cilindros de H<sub>2</sub> y He.
- Se abrieron las válvulas de split y de H<sub>2</sub> calculados en el panel frontal del cromatógrafo.

- En el panel frontal del cromatógrafo se presionó **[Detect Control]** + **[enter]** + **[Set]** e inmediatamente se abrió la válvula de aire del cromatógrafo de gases.
- Se verificó la señal del cromatógrafo de gases presionando la tecla **[Autozero]**.
- Se encendió el computador y creó la carpeta de almacenamiento de cromatogramas, ruta: C:// Pen Exe/Autosystem XL/Datos/
- Se abrió el programa **TotalChrom**.
- Se ejecutó **[Run]** -> **[Take Control]** -> **[Autosystem XL]** -> **[OK]**.
- Se cargo la secuencia de trabajo “Etilbenceno”: **[Setup]** -> **[Secuence]** -> **[Pen Exe]** -> **[Supress report plots]** -> **[Acept]**.
- Luego el Sistema tomó control del equipo, colocando todas las opciones en color verde para indicar que estaba listo.
- Se procedió a modificar la secuencia, cambiando el nombre de la muestra y el directorio en el cual se guardarán los cromatogramas: **[Modify]** -> **[Active Secuence]** -> **Coloque Nombre** -> **Cambie la carpeta de destino** -> **[Data]** -> **boton derecho del mouse** -> **[Change Value]** -> **[Data]** -> **[Path]** -> **Guardar** (al haberse guardado la secuencia, las opciones del sistema que aparecen en el lado superior izquierdo estarán en verde).

#### 5.8.5. Reacción Catalítica.

- Pasados 15 minutos del tratamiento de secado, las válvulas V<sub>7</sub> y V<sub>8</sub> se pasaron a reactor en línea, se suspendió el paso de Ar (o N<sub>2</sub>) con la válvula V<sub>4</sub> y se cerraron las válvulas (2) del cilindro de Ar o N<sub>2</sub>.
- La válvula V<sub>9</sub> se cambió de By pass a reactor en línea e inmediatamente se presionó RUN y se tomó el tiempo durante 1 hora. En ese momento comenzó a llevarse a cabo la reacción sobre la superficie del reactor.
- Se tomó el tiempo que tardó en ocurrir el primer pulso y todos los pulsos siguientes.
- Al culminar la hora se repitió el proceso tantas veces como se necesito.
- Al finalizar, se liberó el control del equipo en el computador: **[Run]** -> **[Release Control]** -> **[Autosystem XL]** -> **[OK]**.
- Se procedió a cerrar las válvulas de reacción, válvulas de los cilindros, apagar el purificador de aire y válvulas H<sub>2</sub>, aire, Split del cromatógrafo de gases y se apagó el cromatógrafo (off).
- Se disminuyo la temperatura del controlador a 20 °C y se apagó.
- Se disminuyó la altura del horno y se jejó enfriar.



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. ANÁLISIS DE ÁREA SUPERFICIAL POR EL MÉTODO B.E.T.

La Tabla 3 presenta el área superficial de los catalizadores sintetizados utilizando el método B.E.T.

**Tabla 3.** Área superficial de los soportes de carbón nanoporoso en diferentes etapas de preparación.

Sistema Catalítico	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
Precursor del carbón nanoporoso (Gel RF)	42.4895 ± 0.2218
Carbón pirolizado sin lavar (Cs-SLav)	33.5177 ± 0.1384
Carbón pirolizado lavado (Cs-Lav)	40.2289 ± 0.1088
Carbón nanoporoso (Cs)	189.3589 ± 1.5522

En cuanto al carbón nanoporoso se observa un aumento considerable del área desde el proceso de pirolizado al final con un aumento aproximado de 143 m<sup>2</sup>/g.

Es de notar que los el precursor del carbón nanoporoso (Gel RF) presentó un área superficial cercana a los 42.5 m<sup>2</sup>/g. Este valor sin embargo disminuyó al pirolizar, debido posiblemente a procesos indeseados de destrucción de la estructura carbonosa por la alta temperatura de carbonización (850 °C) o dificultades en el flujo del gas inerte. Sin embargo, al lavar con HF se recuperó parte del área superficial por la remoción de Silicio.

### 6.2. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS (FTIR).

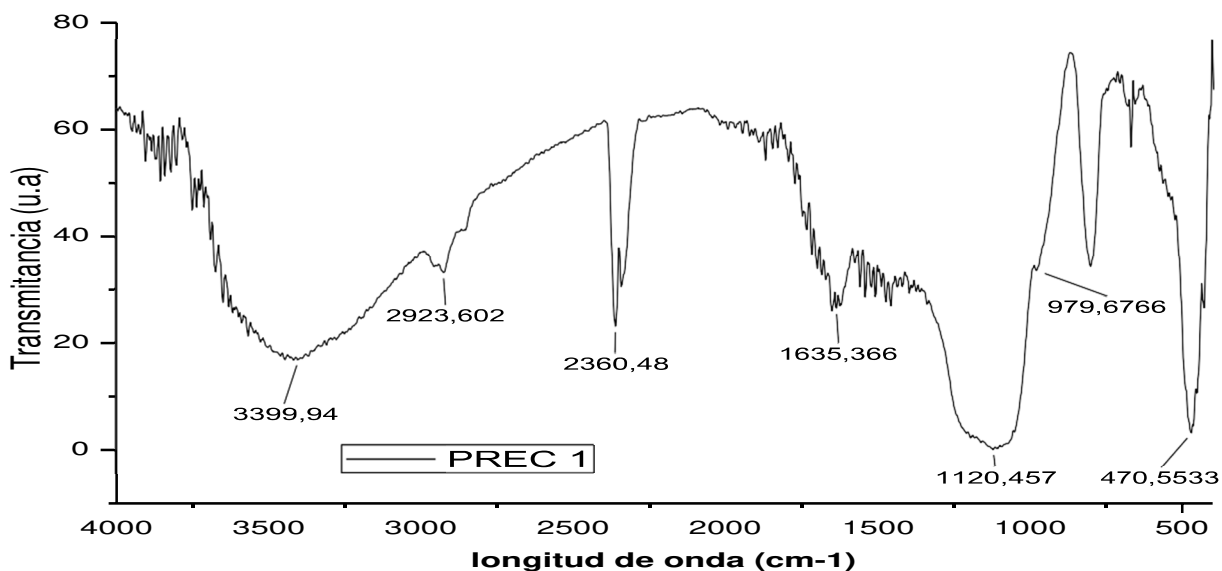
#### 6.2.1. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA FTIR DEL SOPORTE DE CARBÓN NANOPOROSO SINTETIZADO POR EL MÉTODO SOL-GEL.

En la figura 17 se presenta el espectro FTIR del precursor del carbón (gel RF) en el que se aprecia una banda entre 3400 – 3200 cm<sup>-1</sup> que corresponde a los estiramientos OH principalmente C-OH fenólicos y de agua absorbida (se aprecian también la flexión cercana 1640 cm<sup>-1</sup>). Esta banda también se puede atribuir al estiramiento Si -OH, el cual es confirmado por el pico en 979 cm<sup>-1</sup> asignado al estiramiento vibracional de este enlace.

La banda entre 3000-2700 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de los enlaces CH alifáticos. Además se observan las tensiones simétricas y antisimétricas característica de los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub> entre las bandas 2926 – 2853 cm<sup>-1</sup>. Los estiramientos en 1640 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a la presencia de C=O en aldehídos.

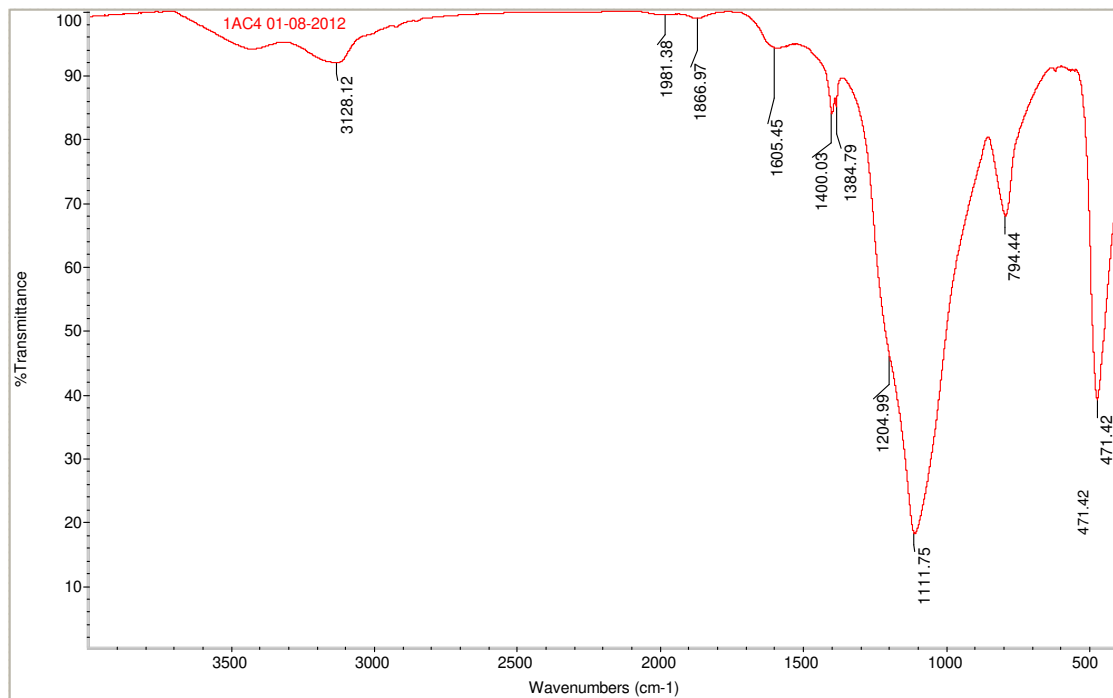
También se puede observar bandas complejas entre 1600 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  debido a C = C de anillos aromáticos [103]. La banda entre 1078 -1163  $\text{cm}^{-1}$  y el pico en 470  $\text{cm}^{-1}$  son característicos de las vibraciones del enlace Si – O – Si [104]. Además se puede observar un pico característico en todas las muestras en  $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a posible presencia de  $\text{CO}_2$  en las muestras.

También se aprecia una banda intensa y bien definida alrededor de 700-750  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los anillos bencénicos meta-disustituidos del gel RF. La señal cercana a 3640  $\text{cm}^{-1}$  pudiera deberse a vibraciones de estiramiento del enlace O-H fenólicos.



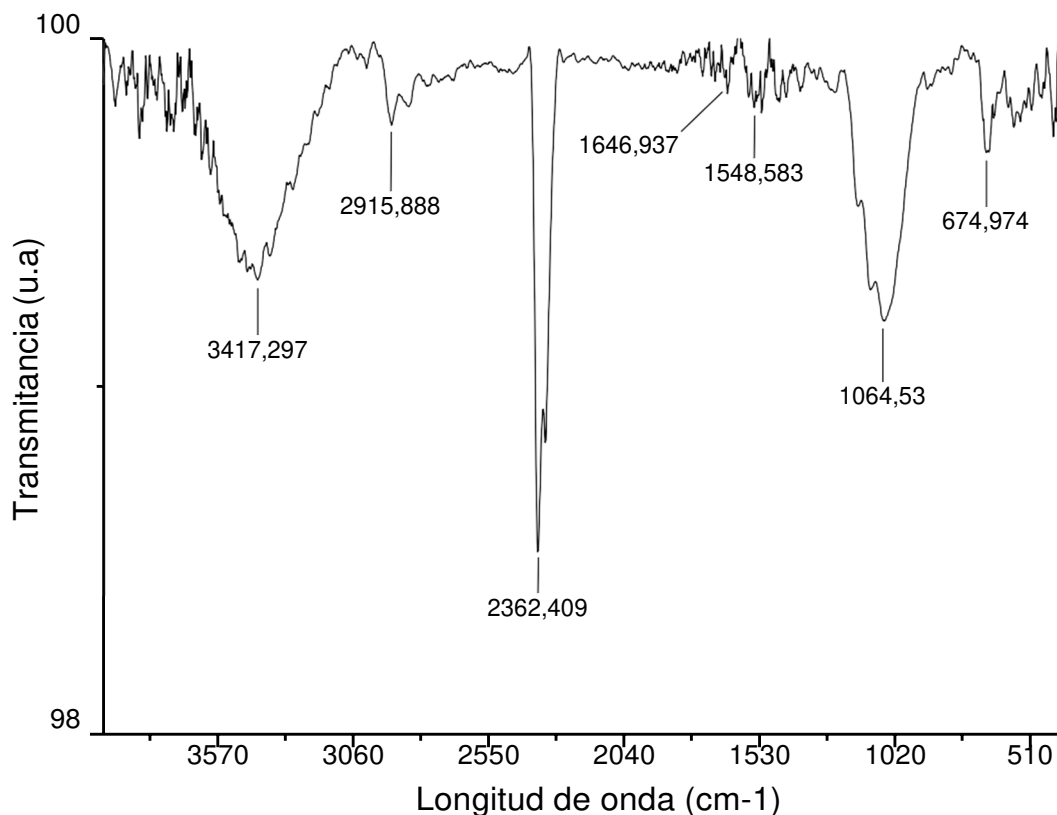
**Figura 17.** Espectro FTIR del precursor del carbón (Gel RF).

Luego de la pirolisis se puede observar (ver figura 18) la completa desaparición del pico correspondiente a  $\text{CO}_2$  ( $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$ ), la disminución casi total de la humedad (3500 – 3300  $\text{cm}^{-1}$ ). Además es notable la disminución de la intensidad de la banda correspondiente C = O (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) y C=C aromáticos (1600–1400  $\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, se mantuvieron las bandas y picos correspondientes a las vibraciones Si –O –Si (1163-1078  $\text{cm}^{-1}$  y 470  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 18.** Espectro FTIR del carbón después de la pirolisis.

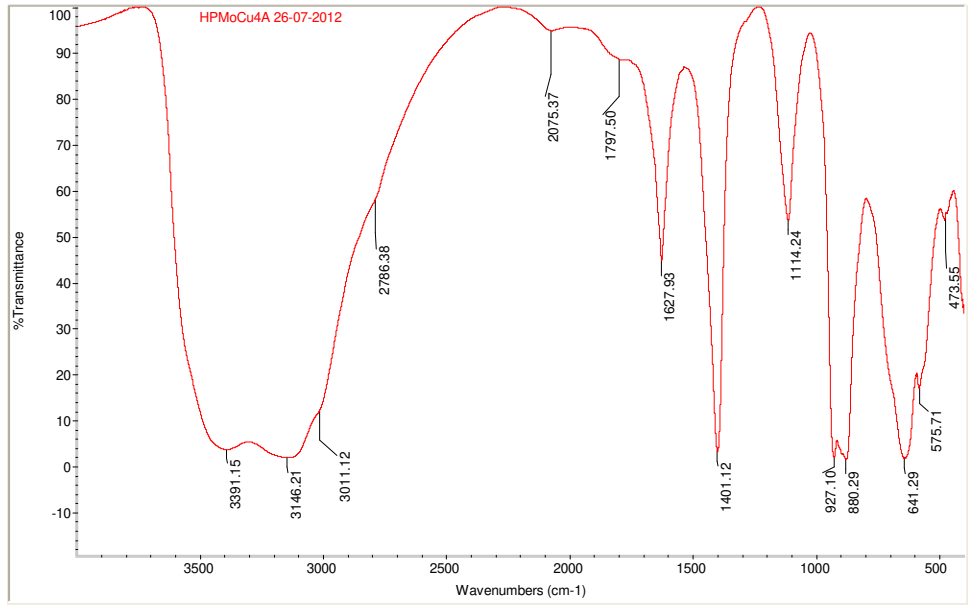
La figura 19 presenta una bandas entre 3500 – 3300  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye al estiramiento OH correspondientes a la humedad. Por otro lado se observa la desaparición de las bandas características de los grupos aromáticos y las bandas características de Si – O - Si, además del aumento del pico correspondiente a la presencia de  $\text{CO}_2$  ( $\sim 2360 \text{ cm}^{-1}$ ) en las muestras que indica que la muestra ha pasado por un proceso de oxidación con el HF [105].



**Figura 19.** Espectro FTIR del carbón después del lavado con HF y agua desionizada.

### 6.2.2. Análisis por espectroscopia FTIR del catalizador de HPMoCu

En la figura 20, se muestra el espectro FTIR típico del catalizador  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (HPMoCu) donde se observa una banda ancha entre  $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilos provenientes de las aguas de hidratación. La banda baja a  $1627.93\text{ cm}^{-1}$  es debida a vibraciones de torsión del agua adsorbidas en la superficie. Se muestra la señal en  $880\text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser atribuidas a estiramientos asimétricos del oxígeno puente en Mo-O- Mo, los cuales aparecen entre  $800$  y  $890\text{ cm}^{-1}$ . Esta última señal también se puede atribuir a las vibraciones de enlace Cu-O-H y  $\text{MoO}_4$ . El pico a  $1114.24\text{ cm}^{-1}$  es debido a los oxígenos terminales Mo=O octaédricos.

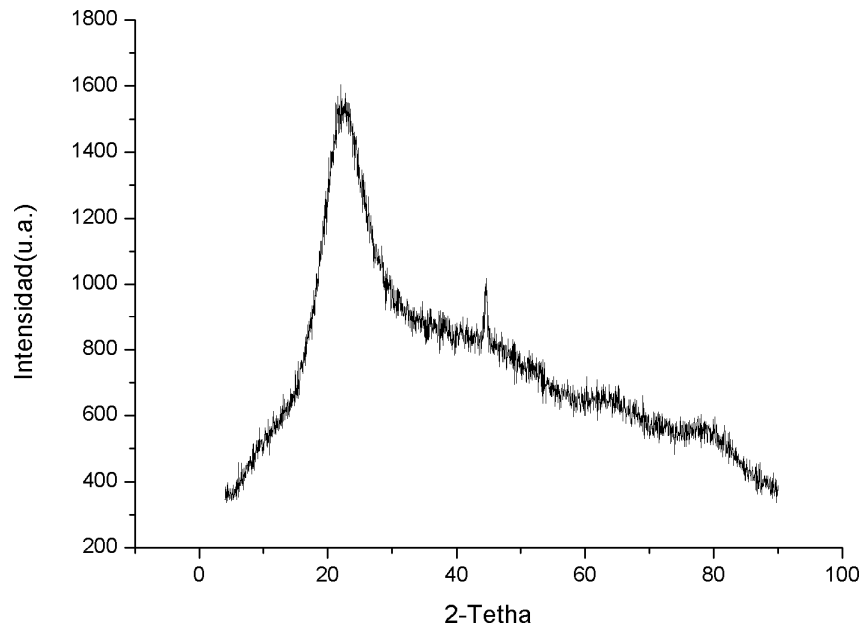


**Figura 20.** Espectro FTIR del catalizador de HPMoCu.

### 6.3. Análisis e Interpretación de los Difractogramas de Rayos X (DRX)

#### 6.3.1. Análisis por DRX del soporte de carbón nanoporoso sintetizado por el método sol-gel.

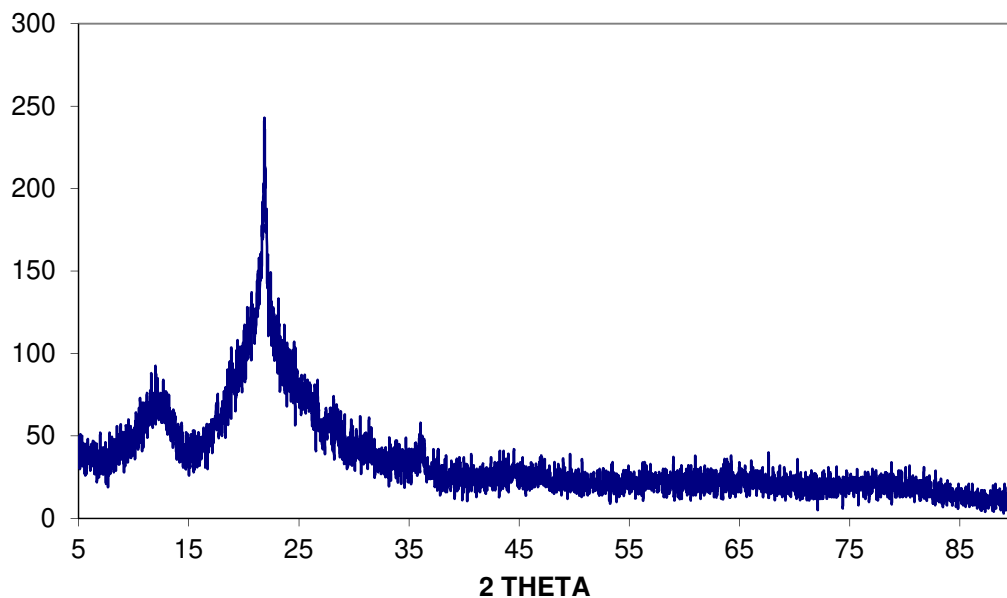
Con el fin de determinar las fases cristalinas de interés, se analizaron las muestras por difracción de rayos x.



**Figura 21.** Difractograma del Precursor (Gel RF)

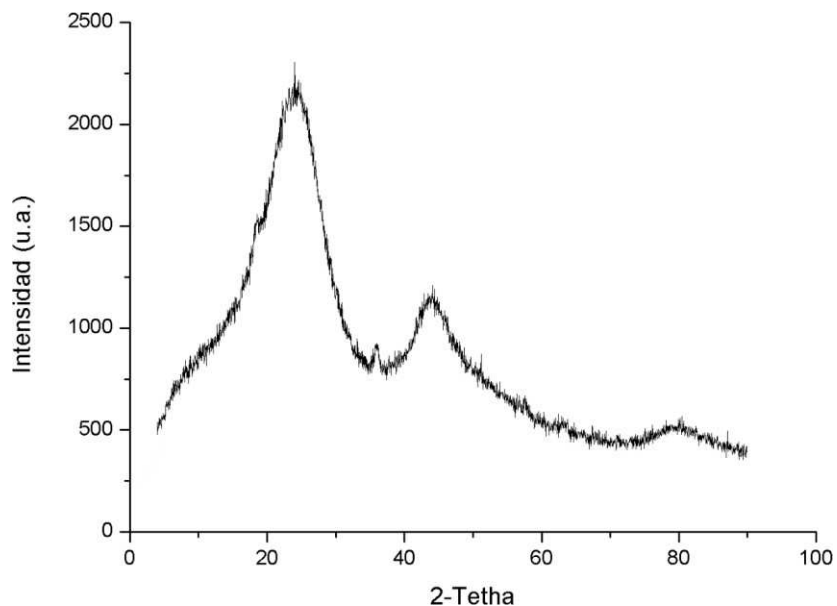
En la figura 21 se muestra el difractograma del gel RF, precursor del carbón activado nanoporoso. En este se aprecian las bandas características del grafito con cierto grado de cristalinidad. En esta figura y en todos los difractogramas (fig. 21-23) se pueden apreciar dos picos anchos alrededor de  $20-30^\circ$  y  $43-45^\circ$ , que dan los planos cristalográficos (002) y (100) en la estructura de carbono (grafito). Todos los picos anchos (002) confirman la naturaleza amorfa de las muestras, muy características de este tipo de materiales [118, 119].

En la figura 22 se presenta el difractograma del carbón después de la pirolisis pero sin el lavado con HF y agua desionizada. En éste se aprecian las mismas dos bandas que en el precursor (entre  $2\theta = 20 - 30$  y  $43 - 50$ ) que sugieren cierta cristalinidad como resultado de una alineación de las capas (de grafeno). Se alcanza a apreciar un pico adicional entre  $2\theta = 5 - 15$  que se atribuye a la fase SiO remanente. Además se aprecia que la temperatura y la naturaleza gráfica son directamente proporcionales entre sí, ya que a medida que aumenta la temperatura (pirolisis), la naturaleza gráfica también aumenta, lo cual se verifica con el corrimiento del plano (002) aumenta desde 21 a 24 aproximadamente.



**Figura 22.** Difractograma del Carbón nanoporoso sin lavado con HF y agua desionizada

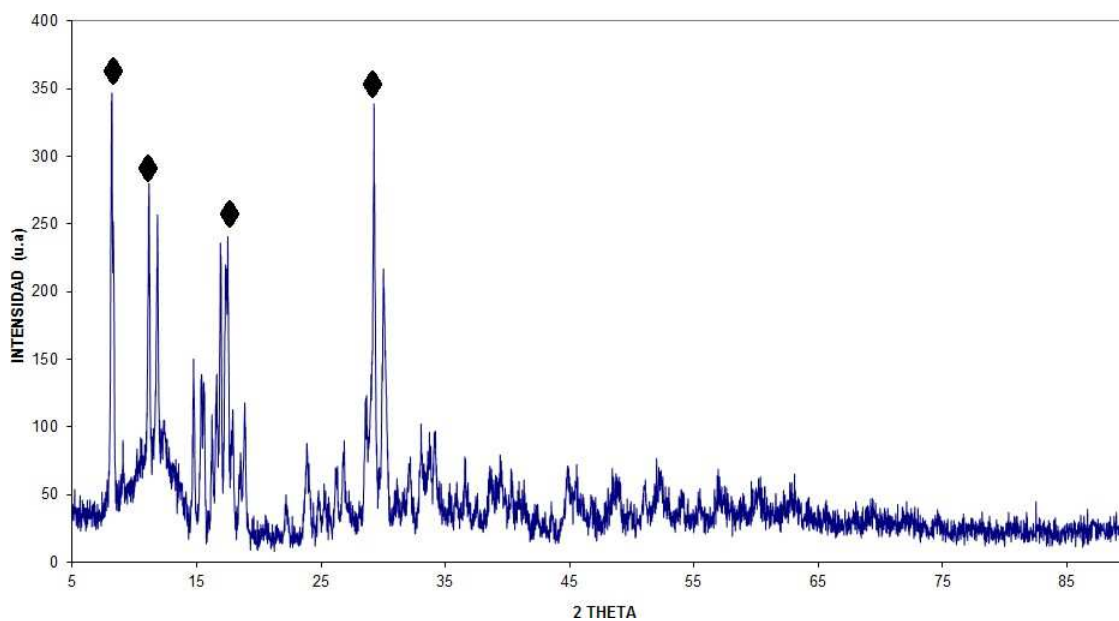
Finalmente la figura 23, muestra el difractograma de carbón nanoporoso en su etapa final. Se aprecian picos definidos en  $20 - 30$  y  $43 - 50$ , los cuales son característicos del carbón nanoporoso.



**Figura 23.** Difractograma del Carbón nanoporoso lavado (con HF y agua desionizada) y secado a 60 °C al vacío.

### 6.3.2. Análisis por DRX del catalizador de HPMoCu

La figura 24 corresponde al difractograma típico del catalizador HPMoCu, así lo demuestra la ficha 22-0504. Los resultados de difracción de rayos x muestran la presencia de la fase  $(\text{NH}_4)_4[\text{CuH}_6\text{Mo}_6\text{O}_{24}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $\blacklozenge$ ) en todos los picos característicos 8.18, 11.16, 17.5, 29.26 de mayor intensidad (picos coincidentes con la ficha N° 22-0504. Lo que demuestra la presencia de diversas fases cristalinas de este compuesto [106].



**Figura 24.** Difractograma del catalizador HPMoCu

### 6.3.3. Análisis por DRX del Catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La figura 25 muestra el difractograma del catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En éste se observa la presencia de las fases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (○), por ser sus picos coincidentes con las fichas N° 86-0550 y 85-1436, respectivamente. Los resultados de DRX confirman la presencia de óxido férrico y trazas de ferroso en el catalizador sintetizado.

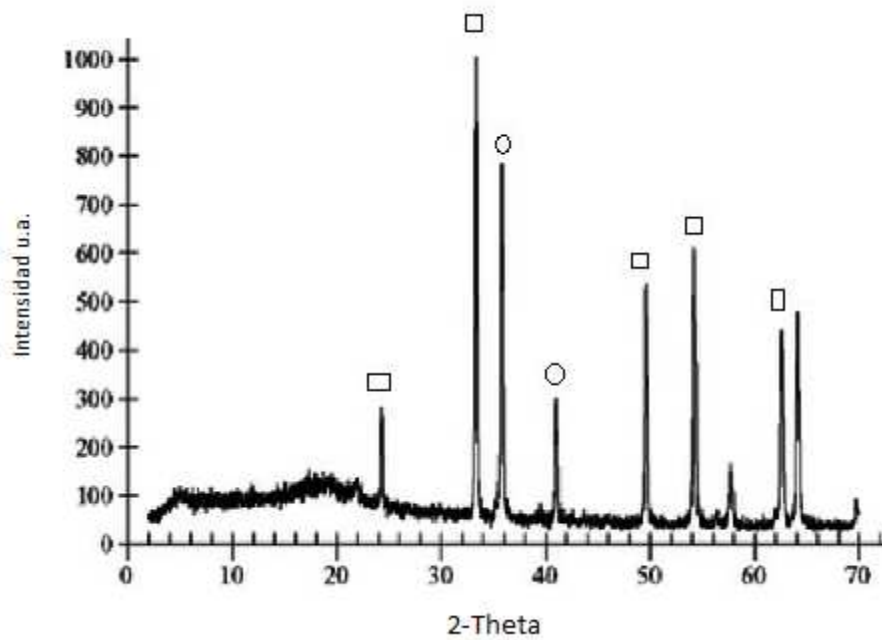


Figura 25. Difractograma del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 6.4. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX)

Este análisis se utilizó para determinar la influencia del método de preparación de los carbones nanoporosos (soportes) por el método sol-gel. La tabla 4 resume los valores encontrados:



**Tabla 4.** Composición química del soporte de carbón nanoporoso en diferentes etapas de preparación.

<b>Fases preparación soporte de carbon nanoporoso (Cs)</b>	<b>Identificación</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	<b>SO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>CaO/ K<sub>2</sub>O (%)</b>
Precursor Sol-Gel (Gel RF)	Pre-Cs	98.699	1.901	-	-	-
Carbon Nanoporoso sin lavar con HF	Cs-SLav	98.566	1.081	0.353	-	-
Carbon Nanoporoso lavado con HF	Cs-Lav	70.636	9.396	10.988	4.598	4.382
Carbon Nanoporoso secado	Cs-Sec	27.793	26.419	25.395	10.896	9.498
Carbon Nanoporoso calcinado	Cs	-	5.697	0.804	10.012	83.488

Los resultados evidencian remoción de las esférulas de SiO<sub>2</sub> del soporte carbonoso con cada fase del método de preparación obteniendo valores cercanos a 0% para este material indeseado en el soporte. Se observa además, que paralelo a esta disminución de la señal de Si para las diferentes muestras (etapas de preparación), un aumento en los porcentajes relativos de los otros componentes, esto es debido a que esta técnica de caracterización refleja los porcentajes relativos en la muestra y a medida que disminuye un componente aumenta el porcentaje de otros.

## 6.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA

### 6.5.1. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS DE HIERRO NANOCOLOIDAL MÁSICO Y SOPOTADOS EN CARBÓN NANOPOROSO (Cs).

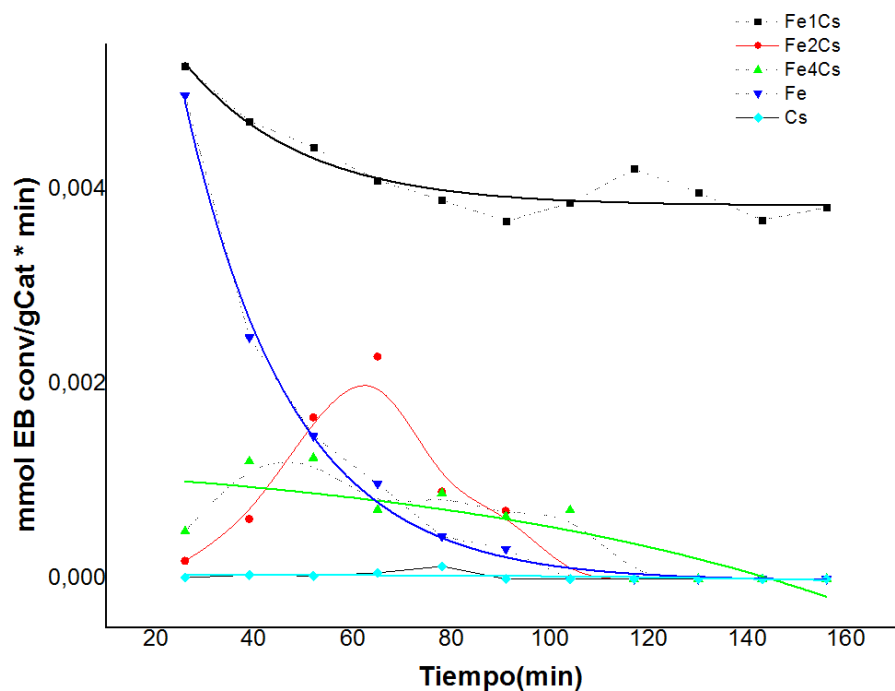
La actividad catalítica fue expresada como la constante de velocidad de pseudo-primer orden para la desaparición de etilbenceno en unidades de mmoles de etilbenceno convertidos en producto por gramo de catalizador por minuto (mmoles EB conv./gCat\*min), calculada para un tiempo de 2 horas y 36 minutos (Fig. 26). Se realizaron blancos de reacción con las fases másica y soportadas, obteniendo una conversión inferior al 1% para el soporte, y de 40% para la fase másica (Tabla 5).

**Tabla 5.** Conversión y Actividad catalítica de los catalizadores sintetizados.

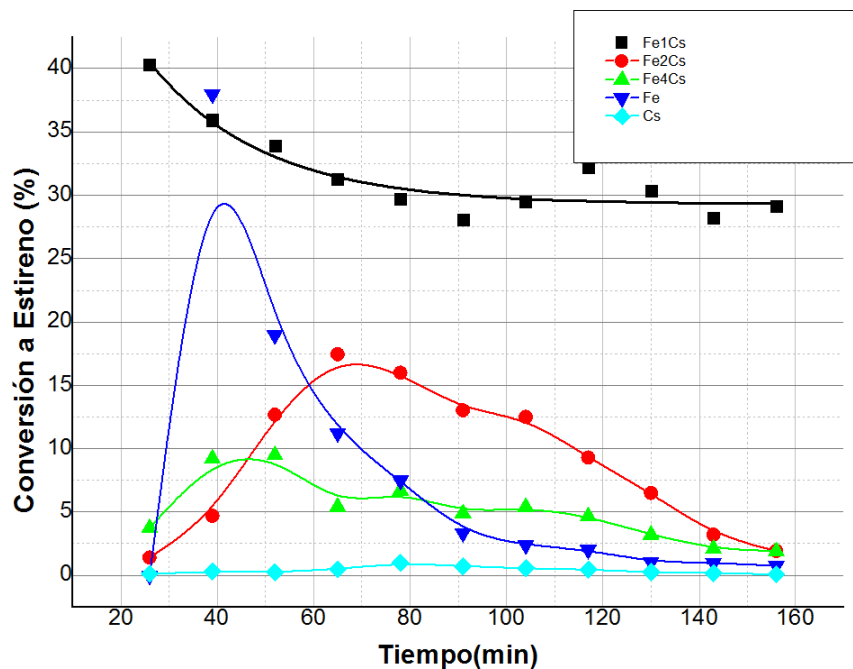
<b>Identificación</b>	<b>% de Conversión</b>	<b>Actividad (mmoles EB conv. /gCat*min)</b>
<b>Fe</b>	37,96	0,00497428
<b>Cs</b>	0,48	0,00006289
<b>Fe(1%)/Cs</b>	40,28	0,00527829
<b>Fe(2%)/Cs</b>	19,10	0,00250286
<b>Fe(4%)/Cs</b>	9,49	0,00124357

Las figuras 26 y 27 nos muestran la actividad catalítica y el porcentaje de conversión a estireno del soporte de carbón nanoporoso, el catalizador másico de hierro coloidal y los sistemas soportados.

En estas figuras la curva punteada representa los valores reales obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica y la línea continua representa la linealización o aproximación lineal de los datos obtenidos.



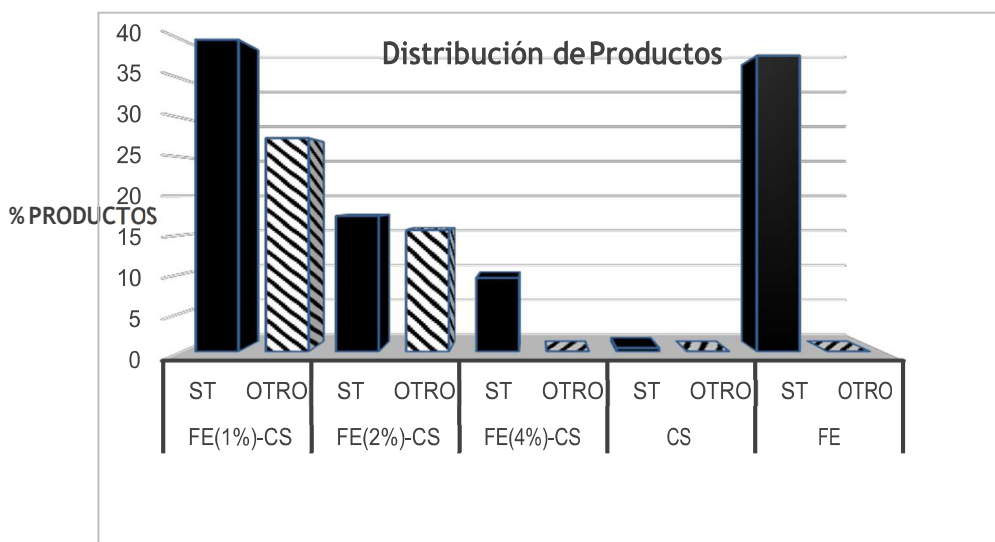
**Figura 26.** Actividad catalítica de los catalizadores: soporte carbon nanoporoso (Cs), hierro másico y soportados sintetizados.



**Figura 27.** Conversión vs. Tiempo de reacción para los sistemas catalíticos sintetizados

Las figuras 26 y 27 nos revelan aspectos interesantes en el comportamiento de estos sistemas catalíticos:

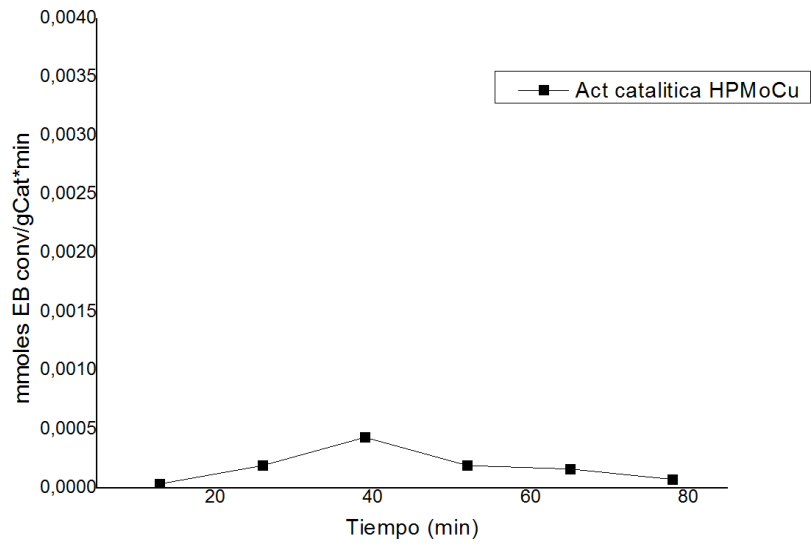
- La prácticamente nula actividad catalítica en la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno del soporte de carbón nanocoloidal (Cs), con un porcentaje de conversión a estireno inferior al 1% (0.48%). Esto era de esperarse dado que el carbón sólo se constituye en un soporte catalítico cuyo objetivo principal es la de aumentar el área superficial de las fases activas. [59, 60, 63].
- La rápida desactivación del catalizador másico de hierro nanocoloidal, que inicia con buen porcentaje de conversión (aprox. 40%). Esto se debe como lo explica Rangel et al [89], por la poca área superficial y el fácil envenenamiento por impurezas orgánicas residuales que presentan estos catalizadores. Además, tal como lo afirma Conceição et al [76], estado de oxidación activo  $Fe^{3+}$  es inestable: la hematita,  $Fe_2O_3$ , es preferido para la producción de estireno, pero suele reducir el óxido hasta hierro elemental.
- La disminución progresiva del porcentaje de conversión de los catalizadores soportados a medida que se aumenta la carga de hierro. Lo que pudo haber ocurrido por el colapso de la estructura porosa cuando el catalizador es sometido a calentamiento, con lo cual se encapsula el metal con el soporte (la indeseada sinterización catalítica), que crece con el aumento de las cargas metálicas en el soporte catalítico (en donde juega un papel crucial una muy buena síntesis y la atmósfera ambiental) [117].
- El sistema catalítico Fe (1%)/Cs no sólo fue el que mejor porcentaje de conversión a estireno presentó (40,28%) sino que mantuvo muy buenos valores de estabilidad al mantener buenos porcentajes de conversión en el tiempo (Fig. 30). A diferencia, de los otros sistemas que se desactivaron rápidamente, por las razones antes expuestas. Sin embargo, a inicio de la reacción (primeros 13 min) mostró un porcentaje considerable de conversión de producto diferente a estireno (27,41%) (Fig. 31).
- Todos los catalizadores mostraron porcentajes de conversión más altos de estireno que a otros subproductos (benceno, xilenos, etc), siendo el más selectivo el de Fe másico, como lo muestran los estudios independientes de Xu et al y Khatamian et al [11, 16].



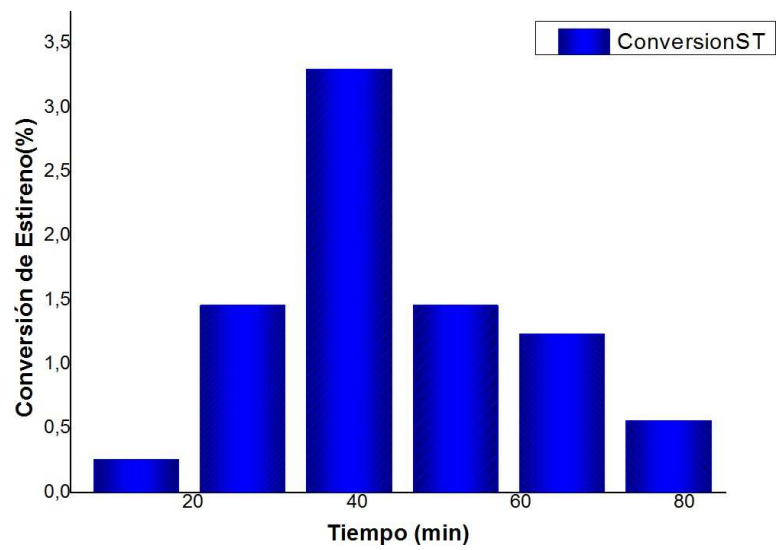
**Figura 28.** Distribución de productos para los catalizadores Fe(1%)/Cs, Fe(2%)/Cs, Fe(4%)/Cs, Cs y Fe másico. ST se refiere a estireno y Otros, a los demás productos posibles (benceno, xileno, tolueno, etc).

### 6.7.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SISTEMAS DE HETEROPOLIMOLIBDATO DE COBRE (HPMoCu).

Las figuras 29 y 30 nos muestran la actividad catalítica y el porcentaje de conversión a estireno del catalizador HPMoCu. Estas reflejan valores muy bajos de actividad catalítica y de conversión para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Los heteropolimolibdatos aparecían como catalizadores prometedores para este tipo de reacciones dada la gran diversidad de estados de oxidación estables del molibdeno combinado con sus amplias posibilidades de coordinación, molecularidad y el aporte de área superficial adicional de los heteropolimolibdatos [82, 92-94]. Sin embargo, una conversión cercana al 3,5% confirma lo hallado en las investigaciones Moronta et al, que revelaron que para los catalizadores de molibdeno, la actividad para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno se ve afectada cuando se encuentra ante la presencia de otro(s) metales. En nuestro caso, quizás, los átomos de cobre podrían estar bloqueando los sitios de los molibdenos, que están mejor dispersos en la superficie [112].



**Figura 29.** Actividad catalítica del catalizador de HPMoCu



**Figura 30.** Porcentaje de Conversión vs. Tiempo de reacción para el catalizador HPMoCu

## 7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los métodos de síntesis empleados mostraron resultados satisfactorios en cuanto a la composición esperada de catalizadores como lo pudimos comprobar por los valores obtenidos en FT-IR, DRX y FRX que permitieron la detección de grupos funcionales, la interacción de las especies, las fases cristalinas y el porcentaje de compuestos presentes.

El método B.E.T. aplicado en cada etapa de preparación del carbón nanoporoso permitió observar un aumento considerable del área desde el proceso de pirolizado al final con un aumento aproximado de 190 m<sup>2</sup>/g. La realización de análisis de FTIR y los DRX al carbón nanoporoso durante los diferentes momentos de la síntesis permitió reconocer no sólo los grupos funcionales característicos, las fases cristalinas y las diferentes interacciones presentes en los sólidos (vibraciones C-H alifáticos, tensiones simétricas y antisimétricas CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, los estiramientos C = O, C = C aromáticas, etc), sino mejor aún, los cambios estructurales que se fueron dando con cada etapa. Así en el precursor del carbón (gel RF) se apreciaron bandas de estiramiento OH (atribuidas al Si-OH), bandas Si-O y CO<sub>2</sub> que fue desapareciendo poco a poco en las posteriores etapas de preparación, reflejando así remoción de las esférulas de SiO<sub>2</sub> del soporte carbonoso con cada fase del método de preparación y por lo tanto demostrando un buen proceso de síntesis. Lo anterior también quedó evidenciado por los resultados de espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX) obteniendo valores cercanos a 0% para el indeseado SiO<sub>2</sub> en el soporte.

Los resultados de actividad catalítica de los sistemas Fe/Cs reflejan:

- ✓ la nula actividad catalítica del soporte de carbón nanocoloidal (Cs) para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno.
- ✓ La rápida desactivación del catalizador de hierro másico nanocoloidal, comprobando estudios anteriores.
- ✓ La disminución progresiva del porcentaje de conversión de los catalizadores soportados a medida que se aumenta la carga de hierro mostrando posible sinterización de la fase activa en el soporte en los sistemas soportados.
- ✓ El sistema catalítico Fe (1%)/Cs mostró mejores valores de estabilidad y conversión a estireno.
- ✓ Porcentajes de conversión más altos de estireno que a otros subproductos (benceno, xilenos, etc), para todos los sistemas, siendo el más selectivo el de Fe másico.

Como sugerencia para futuras investigaciones se recomienda la realización de un método de síntesis para los catalizadores soportados que permita una mejor dispersión de la fase activa sobre los soportes. Lo que además de reducir costos, mejorará la actividad, selectividad y regenerabilidad de los catalizadores. Además se recomienda para futuros trabajos con estos sistemas, sintetizar los catalizadores por distintos métodos, para determinar cuál de ellos ofrece mayores ventajas y mayor grado de confiabilidad.

Adicionalmente, se recomienda evaluar estos catalizadores a diferentes temperaturas de reacción (550-700°C), para lo cual se requiere trabajar con reactores de cuarzo o metálicos.

Los resultados de actividad catalítica de los catalizadores HPMoCu reflejan valores muy bajos de actividad catalítica y de conversión para la reacción de deshidrogenación de etilbenceno a estireno. Evidenciando que si bien los catalizadores basados en Mo han mostrado muy buenos resultados en anteriores estudios, al parecer no son buenos catalizadores cuando se encuentran en un sistema bimetálico.



## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. MEMORIAS DEL CURSO Procesos Catalíticos Para las Industrias de Refinación y Petroquímica. *TEMA 6*. Caracas, Venezuela. 27 de noviembre al 8 de diciembre. 1995.
- [2]. Tamsiliam, Y., Nejad, A., Ramazani, A. y Abdollahzadeh, H. "Modeling and sensitivity analysis of styrene monomer production process and investigation of catalyst behavior". *Computers and Chemical Engineering*, **40** (2012) 1– 11.
- [3]. Nederlof, C., Kapteijn, F. y Makkee, M. "Catalysed ethylbenzene dehydrogenation in CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>—Carbon deposits as the active phase". *Applied Catalysis A: General*, **417–418** (2012) 163–173.
- [4] Nederlof, C., Talay, G., Kapteijn, F. y Makkee, M. "The role of RWGS in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in CO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General* **423–424** (2012) 59– 68.
- [5]. Topea, B., Balasamy, R., Khurshida, A., Atandaa, L., Yahirob, H., Shishidoc, T. Takehirad, K. Y Al-Khattaf, S. "Catalytic mechanism of the dehydrogenation of ethylbenzene over Fe–Co/Mg(Al)O derived from hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General* **407** (2011) 118– 126.
- [6]. Adieggo, W., Boger, T. Y Liu, W. "Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *Catalysis Today*. 69 (2001) 25-31.
- [7]. Droguett, S. *Elementos de la Catálisis Heterogénea. Monografía N° 26*. Secretaria General de los Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C. 1983. Pág. 12-15, 38-40 y 90-91.
- [8]. Conceição, A., Fierro, J., Valentín, A., Santana, P. y Do Carmo, M. "Non-toxic Fe-based catalysts for styrene synthesis: The effect of salt precursors and aluminum promoter on the catalytic properties". *Catalysis Today* **85** (2003) 49-57.
- [9]. Balasamy, R., Tope, B., Khurshid, A., Al-Ali, A., Atanda, L. Sagatab, K., Asamotob, M., Yahirob, H., Nomurac, K., Sanod, T., Takehiraa, K. y Al-Khattaf, S. "Ethylbenzene dehydrogenation over FeOx/(Mg,Zn)(Al)O catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites". *Applied Catalysis A: General* **398** (2011) 113–122.
- [10]. Saito, M., Kimura, H., Mimura, N., Wu, J. y Murata, K. "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> over an alumina-supported iron oxide catalyst". *Applied Catalysis A: General*. **239** (2003) 71-77.
- [11]. Xu, J., Xue, B., Liu, Y., Li, Y., Cao Y. y Fan, K. "Mesoporous Ni-doped ceria as an efficient catalyst for styrene synthesis by oxidative dehydrogenation of ethylbenzene". *Applied Catalysis A: General* **405** (2011) 142–148.
- [12]. Lee, E. *Catálisis Review*. **84** (1963) 285.

- [13]. Ji, M., Chen, G., Wang, J., Wang, X. y Zhang, T. "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO<sub>2</sub> over iron oxide-based catalysts". *Catalysis Today* **158** (2010) 464–469.
- [14]. de Araujo J., Sousa C., Oliveira A., Freire, F., Ayala, A. y Oliveira, A. "Dehydrogenation of ethylbenzene with CO<sub>2</sub> to produce styrene over Fe-containing ceramic composites". *Applied Catalysis A: General* **377** (2010) 55–63.
- [15]. Bautista, F., Campelo, J., Luna, D., Marinas, J., Quiros, R. y Romero, A. "Screening of amorphous metal–phosphate catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *Applied Catalysis B* **70** (2007) 611–620.
- [16]. Khatamian, M., Khandar, A., Haghighb, M. y Ghadiri M. *Applied Surface Science* **258** (2011) 865–87.
- [17]. Causado, R. (2005) Desarrollo de Nuevos Catalizadores tipo NiMo, NiMo/CaO, FeMo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO y Mo/Γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como posibles alternativas para la reacción de Deshidrogenación de Etilbenceno en presencia de CO<sub>2</sub> y vapor de agua en la producción de Estireno. Tesis para obtención del grado de Químico, Unicartagena – Licatuc (Colombia).
- [18]. Xu, J., Huang, J., Liu, Y., Cao, Y., Li, Y. y Fan, K. "The Catalytic Use of Supported Gold Nanoparticles for Styrene Synthesis Via Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene". *Catal. Lett.* **141** (2011) 198–206.
- [19]. Atanda, L., Al-Yassir, N. y Al-Khattaf, S. "Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts". *Chemical Engineering Journal* **171** (2011) 1387– 1398.
- [20]. Kirk, Othmer. *Enciclopedia of Chemical Technology*, 4ta Edición 1997
- [21]. Balasamy, R.J., Tope, B.B., Khurshid, A., Al-Ali, A., Atanda, L.A., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. y Al-Khattaf, S.S. "Ethylbenzene dehydrogenation over FeOx/(Mg,Zn)(Al)O catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites". *Applied Catalysis A: General* **398** (2011) 113–122.
- [22]. Kotarba, A., Bieniasz, W., Kustrowski, P., Stadnicka, K. y Sojka, Z. "Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping": *Applied Catalysis A: General* **407** (2011) 100– 105.
- [23]. Matsui, J., Sodesawa, T. y Nuraki, F. "Influence of carbon dioxide addition upon decay of activity of a potassium-promoted iron oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene". *Applied Catalysis A: General.* **67** (1991) 179.
- [24]. Mimura, N. y Saito, M. *Catalysis Today.* **55** (1999) 59.

- [25]. Mimura, N., Takanara, L., Saito, M., Hattori, T., Ohkuma, M. y Ando, M. "Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide". *Catalysis Today*. **45** (1998) 61.
- [26]. Mimura, N., Takanara, L., Saito, M., Hattori, T., Ohkuma, M. y Ando, M. "Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide". *Studies Surfaces Catalysis* **114** (1998) 415.
- [27]. Sakurai, Y., Suzaki, T., Nakagawa, K., Ikenaga, N., Aota, H. Y Suzuki, T. "Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide". *Journal of Catalysis*. **209** 1 (2002) 16-24.
- [28]. Saito, M., Kimura, H., Mimura, N., Wu, J. Y Murata, K. "Dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub> over an alumina-supported iron oxide catalyst". *Applied Catalysis A: General*. **239** (2003) 71-77.
- [29]. Mimura, N. y Saito, M. "Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the presence of carbon dioxide". *Catalysis Today*. **55**. (2000). 173-178.
- [30]. Nederlof, C., Kapteijn, F. y Makkee, M. "Catalysed ethylbenzene dehydrogenation in CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>—Carbon deposits as the active phase". *Applied Catalysis A: General* **417–418** (2012) 163–173.
- [31]. Nederlof, C., Talay, G., Kapteijn, F. y Makkee, M. "The role of RWGS in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in CO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General* **423– 424** (2012) 59–68.
- [32]. Freire, R.M., de Sousa, F.F., Pinheiro, A.L., Longhinotti, E., Mendes Filho, J., Oliveira, A.C., Freire, P.T.C., Ayala, A.P., Oliveira, A.C. "Studies of catalytic activity and coke deactivation of spinel oxides during ethylbenzene dehydrogenation". *Appl. Catal. A: General* **359** (2009)165–179.
- [33]. Batista, A.H.M., de Sousa, F.F., Honorato, S.B., Ayala, A.P., Filho, J.M., de Sousa, F.W., Pinheiro, A.N., de Araujo, J.C.S., Nascimento, R.F., Valentini, A., Oliveira, A.C., Mol. J., "Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41". *Catal. A: Chem*. **315** (2010) 86–98.
- [34]. De Oliveira, S.B., Barbosa, D.P., de Melo Monteiro, A.P., Rabelo, D. y do Carmo Rangel. M. "Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation". *Catalysis Today* **133–135** (2008) 92–98.
- [35]. Mijaihova, A., Andreev, A., Shupov, D. Y Dimitrova, R. *Applied Catalysis A: General*. **40** (1988) 227.
- [36]. Miyakoshi, A., Ueno, A. y Ichikawa, M. "Mn-substituted Fe–K mixed oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene towards styrene". *Applied Catalysis A: General* **216** (2001) 137– 146.

- [37]. Miyakoshi, A., Ueno, A. y Ichikawa, M. "XPS and TPD characterization of manganese-substituted iron-potassium oxide catalysts which are selective for dehydrogenation of ethylbenzene into styrene". *Applied Catalysis A: General* **219** (2001) 249–258.
- [38]. Zhyznevskiy, V.M., Tsybukh, R.D., Gumenetskiy V.V. y Kochubeiy V.V. "Physico-chemical and catalytic properties of Fe<sub>2</sub>BiMo<sub>2</sub>O<sub>x</sub> catalyst ultrasound treated and promoted with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *Applied Catalysis A: General* **238** (2003) 19–28.
- [39]. Park, M., Vislovskiy V.P., Chang J., Shulb, Y., Yoo J.S. y Park S. "Catalytic dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide: promotional effect of antimony in supported vanadium-antimony oxide catalyst": *Catalysis Today* **87** (2003) 205–212.
- [40]. Zhu, X.M., Schön, M., Bartmann, U., van Veen, A.C. y Muhler, M. "The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over a potassium-promoted iron oxide-based catalyst: a transient kinetic study". *Applied Catalysis A: General* **266** (2004) 99–108.
- [41]. Dulamita, N., Maicaneanu A., Sayle D.C., Stanca, M., Craciun, R., Olea, M., Afloroaei, C. y Fodor, A. "Ethylbenzene dehydrogenation on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalysts promoted with transitional metal oxides" *Applied Catalysis A: General* **287** (2005) 9–18.
- [42]. De Souza Ramos, M., de Santana Santos, M., Pacheco Gomes, L., Albornoz, A. y do Carmo Rangel M. "The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation". *Applied Catalysis A: General* **341** (2008) 12–17.
- [43]. Lange, Jean-Paul y Otten, Vincent. "Dehydration of phenyl-ethanol to styrene: Zeolite catalysis under reactive distillation". *Journal of Catalysis* **238** (2006) 6–12.
- [44]. Toles, C.A., Marshall, W.E., Johns, M.M., "Surface functional groups on acid-activated nutshell carbons". *Carbon* **37** (1999) 1207.
- [45]. Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerrella, G.E., Cukierman, A.L., *Ind. & Eng. Chem. Res.* **39** (2000). 41-66.
- [46]. Rodriguez Reinoso, F., "Carbon as a catalyst support", en "Porosity in Carbons: Characterization and Applications". J.W: Patrick (Ed), Halsted Press, (1995) N.Y.
- [47]. Mora M., Brito J. y Barbosa A.L., Síntesis y caracterización de catalizadores a partir de molibdato de hierro soportado en estructuras carbonosas nanoporosas para la hidrodesulfuración de Tiofeno. XXI Simposio Iberoamericano de Catálisis Málaga España 2008.
- [48]. Del Toro S., Síntesis y caracterización de catalizadores de Molibdato de Hierro soportados en carbón activado para la hidrodesulfuración de tiofeno; Tesis para obtención del grado de Química, Unicartagena -Licatuc(Colombia), 2003.
- [49]. Zamora L. Nuevo Material a Base de Carbón Activado como Alternativa para Remoción de H<sub>2</sub>S En Aguas Residuales Urbanas. Universidad de Cartagena-Licatuc Tesis. 2007.

- [50]. Zhao, T.J., Sun, Y.J., Gu, X.Y., Li, P., Chen, D., Dai, D.Y., Yuan, W.K. & Holmen, A. (2006). "Dehydrogenation of ethylbenzene with carbon nanofiber supported iron oxide carbon dioxide over". *Studies in Surface Science and Catalysis*, **159**. pp. 741-744.
- [51]. PENG Feng, FU Xiao-bo, YU Hao, WANG Hong-juan. (2007). "Preparation of carbon nanotube-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and their catalytic activities for ethylbenzene dehydrogenation". *New Carbon Materials*. **22**. No 3. pp. 213–217.
- [52]. Burri, D.R., Choi, K.M., Han, D.S., Koo, J.B. & Park, S.E. (2006). "CO<sub>2</sub> utilization as an oxidant in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over MnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts". *Catalysis Today*. **115**. pp. 242–247.
- [53]. Carja, G., Kameshima, Y. & Okada, K. (2008). "Nanoparticles of iron and vanadium oxides supported on iron substituted LDHs: Synthesis, textural characterization and their catalytic behavior in ethylbenzene dehydrogenation". *Microporous and Mesoporous Materials*. **115**. pp. 541–547.
- [54]. Burri, D.R., Choi, K.M., Lee, J.H., Han, D.S. & Park, S.E. (2007). "Influence of SBA- 15 support on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene with CO<sub>2</sub>". *Catalysis Communications*. **8**. pp. 43–48.
- [55]. Burri, D.J., Choi, K.M., Han, S.C., Burri, A., & Park, S.E. (2007). "Selective conversion of ethylbenzene into styrene over K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Unified effects of K<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **269**. pp. 58–63.
- [56]. Liao, S.J., Chen, T., Miao, C.X., Yang, W.M., Xie, Z.K. & Chen, Q.L. (2008). "Effect of TiO<sub>2</sub> on the structure and catalytic behavior of iron-potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *Catalysis Communications*. **9**. pp. 1817–1821.
- [57]. Santos, M.D.S., Marchetti, S.G., Albornoz, A. & do Carmo Rangel, M. (2008). "Effect of lanthanum addition on the properties of potassium-free catalysts for ethylbenzene dehydrogenation". *Catalysis Today*. **133–135**. pp. 160–167.
- [58]. De Souza Ramos, M., de Santana Santos, M., Pacheco Gomes, L., Albornoz, A. y do Carmo Rangel M. (2008). "The influence of dopants on the catalytic activity of hematite in the ethylbenzene dehydrogenation". *Applied Catalysis A: General*. **341**. pp. 12–17.
- [59]. Dias Holtz, R., de Oliveira, S.B., Fraga, M.A. & do Carmo Rangel, M. (2008). "Synthesis and characterization of polymeric activated carbon-supported vanadium and magnesium catalysts for ethylbenzene dehydrogenation". *Applied Catalysis A: General*. **350**. pp. 79–85.
- [60]. Chen, S., Qin, Z., Xu, X. & Wang, J. (2006). "Structure and properties of the alumina-supported vanadia catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide". *Applied Catalysis A: General*. **302**. pp. 185–192.
- [61]. Pinheiro Braga, T., Longhinotti, E., Pinheiro, A.N. & Valentini, A. (2009). "Synthesis of hybrid spheres for the dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General*. **362**. pp. 139–146.

- [62]. Balasamy, R.J., Khurshid, A., Al-Ali, A.A.S., Atanda, L.A., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. & Al-Khattaf, S.S. (2010). "Ethylbenzene dehydrogenation over binary FeO<sub>x</sub>-MeO<sub>y</sub>/Mg(Al)O catalysts derived from hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General*. **390**. pp. 225–234.
- [63]. Saito, K., Okuda, K., Ikenaga, N.O., Miyake, T. & Suzuki, T. (2010). "Role of Lattice Oxygen of Metal Oxides in the Dehydrogenation of Ethylbenzene under a Carbon Dioxide Atmosphere". *J. Phys. Chem. A*. **114**. pp. 3845–3854.
- [64]. De Araujo J., Sousa C., Oliveira A., Freire, F., Ayala, A. y Oliveira, A. (2010). "Dehydrogenation of ethylbenzene with CO<sub>2</sub> to produce styrene over Fe-containing ceramic composites". *Applied Catalysis A: General*. **377**. pp. 55–63.
- [65]. De Morais Batista, A.H., Ramos, F.S.O., Braga, T.P., Lima, C.L., de Sousa, F.F., Barros, E.B.D., Filho, J.M., de Oliveira, A.S., de Sousa, J.R., Valentini, A. & Oliveira, A.C. (2010). "Mesoporous MAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General*. **382**. pp. 148–157.
- [66]. Atanda, L.A., Balasamy, R.J., Khurshid, A., Al-Ali, A.A.S., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. & Al-Khattaf, S.S. (2011). "Ethylbenzene dehydrogenation over Mg<sub>3</sub>Fe<sub>0.5-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>0.5</sub> catalysts derived from hydrotalcites: Comparison with Mg<sub>3</sub>Fe<sub>0.5-y</sub>Ni<sub>y</sub>Al<sub>0.5</sub> catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **396**. pp. 107–115.
- [67]. Balasamy, R.J., Tope, B.B., Khurshid, A., Al-Ali, A., Atanda, L.A., Sagata, K., Asamoto, M., Yahiro, H., Nomura, K., Sano, T., Takehira, K. y Al-Khattaf, S.S. (2011). "Ethylbenzene dehydrogenation over FeO<sub>x</sub>/(Mg,Zn)(Al)O catalysts derived from hydrotalcites: Role of MgO as basic sites". *Applied Catalysis A: General*. **398**. pp. 113–122.
- [68]. Khatamian, M., Khandar, A.A., Haghghi, M. & Ghadiri, M. (2011). "Nano ZSM-5 type ferrisilicates as novel catalysts for ethylbenzene dehydrogenation in the presence of N<sub>2</sub>O". *Applied Surface Science*. **258**. pp. 865– 872.
- [69]. Atanda, L.A., Al-Yassir, N. & Al-Khattaf, S. (2011). "Kinetic modeling of ethylbenzene dehydrogenation over hydrotalcite catalysts". *Chemical Engineering Journal*. **171**. pp. 1387–1398.
- [70]. Kotarba, A., Bieniasz, W., Kustrowski, P., Stadnicka, K. & Sojka, Z. (2011). "Composite ferrite catalyst for ethylbenzene dehydrogenation: Enhancement of potassium stability and catalytic performance by phase selective doping". *Applied Catalysis A: General*. **407**. pp. 100–105.
- [71]. Li, Z., & Shanks, E.H. (2011). "Role of Cr and V on the stability of potassium- promoted iron oxides used as catalysts in ethylbenzene dehydrogenation". *Applied Catalysis A: General*. **405**. pp. 101– 107.
- [72]. Nogueira, I.M., Sabadia, G.Q., Moreira, A.A., Filho, J.M. & Oliveira, A.C. (2011). "Investigation of the deactivation of iron nanocomposites by coking in dehydrogenation of ethylbenzene". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **351**. pp. 81– 92.

- [73]. Balkrishna B. Tope, Rabindran J. Balasamy, Alam Khurshid, Luqman A. Atanda, Hidenori Yahiro, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira, Sulaiman S. Al- Khatraf. (2011). "Catalytic mechanism of the dehydrogenation of ethylbenzene over Fe– Co/Mg(Al)O derived from hydrotalcites". *Applied Catalysis A: General*. **407**. pp. 118– 126.
- [74]. Nederlof, C., Kapteijn, F. & Makkee, M. (2012). "Catalysed ethylbenzene dehydrogenation in CO<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>—Carbon deposits as the active phase". *Applied Catalysis A: General*. **417– 418**. p. 163– 173.
- [75]. Nederlof, C., Talay, G., Kapteijn, F. & Makkee, M. (2012). "The role of RWGS in the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene in CO<sub>2</sub>". *Applied Catalysis A: General*. **423– 424**. pp. 59– 68.
- [76]. Conceição, A., Fierro, J., Valentín, A., Santana, P. Y Do Carmo, M. *Catalysis Today* **85** (2003) 49-57.
- [77]. Styles, A. B. *Applied Industrial Catalysis. Academic Press, New York*. 1983. Pag.137.
- [78]. Bosa Poveda, J. "Estudio de la Deshidrogenación Catalítica de Etilbenceno a Estireno en un Reactor de Lecho Fijo". *Tesis Ing. Química*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1994.
- [79]. [www.afip.gov.ar/formularios/pdf/f340.pdf](http://www.afip.gov.ar/formularios/pdf/f340.pdf) [10 feb.-11].
- [80]. [www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/00171211.htm](http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/00171211.htm) [10 Feb-11].
- [81]. Gao, Z., Zhang, B. Y Cui, J. *Applied Catalysis A: General*. **12** (1991) 332.
- [82]. Leach, B.E. *Applied Industrial Catalysis*. **2**. Academic Press. New York. 1983. Pág. 27-108, 137-165.
- [83]. Carberry, J.I. "Ingeniería de las Reacciones Químicas y Catalíticas". Editorial Géminis S. R. L. Buenos Aires. 1980.
- [84]. Abdallas, B. K. & Elnashaie, S.S.E.H. Fluidized bed reactors without and with selective membranes for the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Journal of Membrane Science* 101 (1995) 31-42.
- [85]. Alkhwaiter, S, Elshishinia, S.S., Elnashaieb, S.S.E.H. & B.K. Abdallab. Intrinsic kinetics for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene on promoted iron-oxide catalysts. *Progress in Catalysis*. Elsevier Science Publishers B.V. (1992).
- [86]. Sheel, J.G.P. & Crowe, C.M. Simulation and optimization of an existing ethylbenzene dehydrogenation reactor. *Can. J.Chem. Eng.*, 47 (1969) 183.
- [87]. Crowe, M., Dept. Chem. Eng., McMaster Univ., personal communication, Nov. 10, 1989.
- [88]. S.S.E.H. Elnashale, B.K. Abdalla and R. Hughes, Simulation of the industrial fixed bed catalytic reactor for the dehydrogenation of ethylbenzene to styrene: heterogeneous dusty gas model, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 2537.

[89]. Conceição, A., Meza, E., Albornoz, A. Y Do Carmo, M. "Congreso Brasileiro de Catálise. 12 (2001) 1-6.

[90]. Styles, A. B. *Applied Industrial Catálisis. Academic Press, New York.* 1983. Pag.137.

[91]. Szirtes, L. Y Matusek, *Reac. Kinet. Catalysis Letter.*69 ( 2000 ) 173.

[92]. NIETO ZAMBRANO, S. "Síntesis y Caracterización de Molibdatos y Heteropolimolibdatos de Cobre como posible utilización en Catálisis". *Tesis Química.* Universidad de Cartagena-I.V.I.C. Cartagena. 2001.



- [93]. Cotton and Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry*. Tercera Edición. New York. 1966. pag. 944-966.
- [94]. Massot, F.E. Characterization of Molibdena Catalysts. *Advances in Catalysis*. **27** (1978). 265-310.
- [95]. Haber, J. "Catalysis by Transition Metal Oxides". *Solid State Chemistry in Catalysis*. **1-3**. 1985.
- [96]. Clearfield, A., Moini, A. Y Rudolf, P. *Inorg. Chem.* **24** (1985). 4606-4609.
- [97]. Lee, J. J., Han, S., Kim, H., Koh, J. H., Hyeon, T. y Moon, S.H. *Catalysis Today* **86** (2003) 141–149.
- [98]. Denbigh, Kenneth, *Teoría del Reactor Químico*, Editorial Alhambra S. A., España, 1968.
- [99]. García, P. & Navarro, J.M. *Síntesis y Evaluación Catalítica en Combustión de metano de sistemas basados en Hierro y Hierro molibdeno a partir de reactivos analíticos y otras fuentes industriales*. Universidad de Cartagena-Licatum. Tesis. 2006.
- [100]. Skoog, Holler y Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. Editorial Mc Graw-Hill. 2001. Pág. 762.
- [101]. Menéndez, J.A. *El Carbón en la vida cotidiana: de la pintura rupestre al ascensor espacial*. CreateSpace isbn: 978-1479386086. 2012. Pág. 104.
- [102]. Hernández, A. S., Arenillas, A., Calvo, E. G. y Menéndez, J.A. *Xerogeles de carbono competitivos y a medida de la aplicación*. Recuperado de <http://digital.csic.es/bitstream/10261/47211/3/xerogeles%20de%20carbono.pdf>
- [103]. Colthup, N. B., Day, L. and Wilberley, S., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press, London, 1975
- [104]. Almeida R.M., Pantano C. G. *SPIE-Sol-Gel Optics 1990b*; 1328: 329–337
- [105]. Chen, X; Farber, M., Gao, Y., Kulaots, I., Suuberg, E.M. y Hurt, R.H. *Carbon* **41**, 1489. 2003.
- [106]. Vazquez, P., Blanco, M. & Cáceres, C. (1999). Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid. *Catal. Lett*: **60**, 205-215.
- [107]. Tu, M., Shen, J. and Chen, Y. *Journal of Solid State Chemistry*. **128** (1997). 73-79.
- [108]. *Hanbooks of Chemistry and Physics*. 84th Ed. (2003-2004). Lide, D.R. (editor).

- [109]. Morán, C., González, E., Sánchez, J., Solano, R., Carruyo, G. and Moronta, A. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using Pt, Mo, and Pt–Mo catalysts supported on clay nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 164–169.
- [110]. González, E. and Moronta, A. The dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by a natural and an Al-pillared clays impregnated with cobalt compounds: a comparative study. *Applied Catalysis A: General* 258 (2004) 99–105.
- [111]. Vicente, M.A., Meyer, A., González, E., Bañares-Muñoz, M.A., Gandía, L.M. y Gil, A. Dehydrogenation of ethylbenzene on alumina–chromia-pillared saponites. *Catalysis Letters* Vol. 78, Nos. 1–4, March 2002.
- [112]. Moronta, A., Troconis, M.E., González, E., Morán, C., Sánchez, J., González, A. and Quiñonez, J. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene catalyzed by Co, Mo and CoMo catalysts supported on natural and aluminum-pillared clays Effect of the metal reduction. *Applied Catalysis A: General* 310 (2006) 199–204.
- [113]. Watanabe, R., Saito, Y. and Fukuhara, C. Dehydrogenation of ethylbenzene over zirconium-based perovskite-type catalysts of AZrO<sub>3</sub> (A: Ca, Sr, Ba). *Applied Catalysis A: General* 482 (2014) 344–351.
- [114]. Ba, H., Liu, Y., Mu, X., Doh, W-H, Nhut, J-M., Granger, P. and Pham-Huu, C. Macroscopic nanodiamonds/\_-SiC composite as metal-free catalysts for steam-free dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Applied Catalysis A: General* 499 (2015) 217–226.
- [115]. Kovacevic, M., Agarwal, S., Mojet, B.L., van Ommen, J.G. and Lefferts, L. The effects of morphology of cerium oxide catalysts for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene. *Applied Catalysis A: General* 505 (2015) 354–364.
- [116]. Rangel, M.D., Melo, A.P., Marchetti, S.G., Barbosa, S. and de Sousa, M. Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over magnesia- supported iron oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 387 (2014) 147–155.
- [116]. Morán, C. Deshidrogenación de Etilbenceno a Estireno usando catalizadores de Pt, Mo y Pt-Mo soportados sobre nanoarcillas (Tesis de grado). Maracaibo, Venezuela. 2006.
- [117]. Anderson, R.B. y Dawson, P.T. *Experimental Methods In Catalytic Research*. (1976).Vol. II. Academic Press. New York. Pág. 44-67.
- [118]. Arenillas, A. y García, R. Geles y Espumas de Carbono. Tendencias Actuales en los Materiales de Carbono INCAR-CSIC, Oviedo 6-10 Noviembre 2006.
- [118]. Barbosa, A. L., Del Toro, R., Rio, E., Caraballo, J. y Vega, A.F. Mejoramiento de la estabilidad de catalizadores Fe-Mo en la reacción de HDS , mediante la obtención de aerogeles de carbón. *Sci.J. from Ep. Fac. Sci.* (2014). Universidad de Zulia. Vol. 22, pp.137-146.

[119]. Vences-Alvarez, E., Velazquez-Jimenez, L.H., Chazaro-Ruiz, L.F., Diaz-Flores, P.E., y RangelMendez, J.R. Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum–carbon, *J. Colloid Interf. Sci.* 455 (2015) 194-202.

## APÉNDICE 1. Cálculos para la determinación de la actividad catalítica

Para el sistema Fe (1%)/Cs

T(min)	%Area EB Ini	%Area EB Fir	%Conversión	Conversión	Actividad (mmolEB Conv/gCat* min)
13	100	72,59	27,41	0,2741	0,00359181
26		59,72	40,28	0,4028	0,00527829
39		64,07	35,93	0,3593	0,00470827
52		66,09	33,91	0,3391	0,00444357
65		68,7	31,3	0,313	0,00410155
78		70,26	29,74	0,2974	0,00389713
91		71,93	28,07	0,2807	0,00367829
104		70,49	29,51	0,2951	0,00386699
117		67,81	32,19	0,3219	0,00421818
130		69,66	30,34	0,3034	0,00397575
143		71,81	28,19	0,2819	0,00369402
156		70,85	29,15	0,2915	0,00381982

El cromatógrafo arroja el % de área de Etilbenceno final que es equivalente a la concentración de Etilbenceno final. El % de conversión es entonces:

$$\%Conversión = \frac{\% \text{ de Área de Etilbenceno inicial} - \% \text{ de área de Etilbenceno final}}{\% \text{ de Área de Etilbenceno inicial}} \times 100\%$$

$$Conversión = \frac{\%Conversión}{100}$$

Para los primeros 13 minutos tenemos,

$$\%Conversión = \frac{100 - 72.59}{100} \times 100\% = 27.41$$

$$Conversión = \frac{27.41}{100} = 0.2741$$

La actividad está dada por la ecuación:

$$A = \frac{\text{moles de reactivo convertidas}}{\text{masa del catalizador} * \text{tiempo}}$$

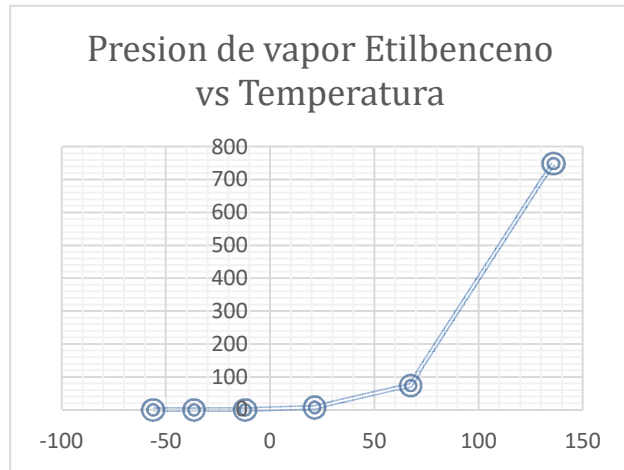
Para hallar la actividad del catalizador es necesario saber lo siguiente:

T(°C)	-56.2	-36.8	-12	21.1	67.1	135.7
P (Pa)	1	10	100	1000	10000	100000

P (mmHg)	0,00750064	0,075006	0,750064	7,5006	75,0064	750,06
----------	------------	----------	----------	--------	---------	--------

Fuente: Hanbooks of Chemistry and Physics. 84th Ed. (2003-2004). Lide, D.R. (editor) [108].

Al graficar presión de vapor de etilbenceno vs temperatura se obtiene:



Aplicando Regresión exponencial para hallar la ecuación que suministre un mejor ajuste de los datos:

x	y	Log y	X <sup>2</sup>	XLogY	
Temperatura (°C)	Presion De Vapor EB (Pa)	Presion De Vapor EB (mmHg)			
-56,2	1	0,00750064	-2,124901678	3158,44	119,419474
-36,8	10	0,075006	-1,124903994	1354,24	41,396467
-12	100	0,750064	-0,124901678	144	1,49882014
21,1	1000	7,5006	0,875096006	445,21	18,4645257
67,1	10000	75,0064	1,875098322	4502,41	125,819097
135,7	100000	750,06	2,875096006	18414,49	390,150528
Σ	118,9	832,6495066	2,250582982	28018,79	696,748913

$$\begin{cases} \Sigma \log Y = \log \alpha \cdot N + \log \beta \cdot \Sigma X \\ \Sigma X \cdot \log Y = \log \alpha \cdot \Sigma X + \log \beta \cdot \Sigma X^2 \end{cases}$$

$$2,250582982 = \log \alpha \cdot 6 + \log \beta \cdot 118,9$$

$$696,748913 = \log \alpha \cdot 118,9 + \log \beta \cdot 28018,79$$

$$6 \log \alpha + 118,9 \log \beta = 2,250582982$$

$$118,9\text{Log}\alpha + 28018,79\text{Log}\beta = 696,748913$$

$$\text{Log } \alpha = \frac{\Delta\alpha}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} 2,250582982 & 118,9 \\ 696,748913 & 28018,79 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 6 & 118,9 \\ 118,9 & 28018,79 \end{vmatrix}} = \frac{63058,61195 - 82843,4457}{168112,74 - 14137,21} = \frac{-19784,83375}{153975,53} = -0,12849336$$

$$\text{Log } \beta = \frac{\Delta\beta}{\Delta} = \frac{\begin{vmatrix} 6 & 2,250582982 \\ 118,9 & 696,748913 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 6 & 118,9 \\ 118,9 & 28018,79 \end{vmatrix}} = \frac{4180,493475 - 267,5943165}{153975,53} = \frac{-3912,899159}{153975,53} = 0,02541247$$

$$\text{Log } Y = \text{Log } \alpha + X * \text{Log } \beta$$

$$\text{Log } Y = -0,12849336 + 0,02541247X$$

<b>Y= 0,743886 * [(1,060260)]^X</b>	
	0,027754332
	0,08636363
	0,36860214
	2,55686351
	37,72913946
	2089,13247477

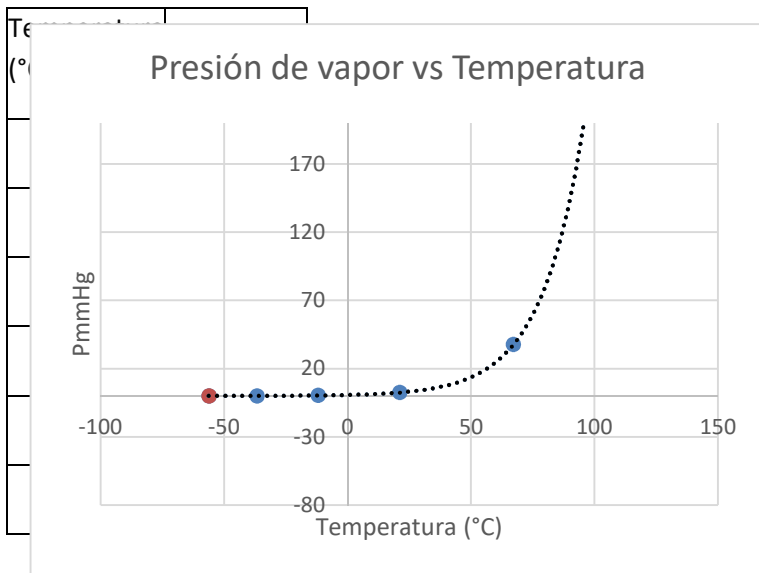
$$\alpha = 0,743886$$

$$\beta = 1,060260$$

$$Y = \alpha * \beta^X$$

$$Y = 0,743886 * 1,060260^X$$

$$P = 0,743886 * 1,060260^T$$



El etilbenceno tiene una presión de vapor (a 0°C) de 0.743886 mmHg

Presión Atmosférica en Maracaibo es de aproximadamente 760 mmHg

$$X_{EB} = \frac{P_{EB}}{P_T} = \frac{0.743886}{760 \text{ mmHg}} = 0,000979$$

Como estamos a igual a 1 atmósfera de presión, se cumple la idealidad y se obtiene el volumen de la siguiente forma:

$$V_{EB} = X_{EB} * V_T = 0,000979 * 30 \text{ ml/min} = 0.0294 \text{ ml}$$

$$\% \frac{V}{V} = \frac{V_{EB}}{V_T} * 100 = \frac{0.0294}{3} * 100 = 0.98\% \text{ EB}$$

### Concentración de Etilbenceno en el Saturador

$\left[ P + \frac{n^2 a}{V^2} \right] [V - nb] = nRT$ , Resolviendo tenemos,

$P - [bP + RT]C + aC^2 - abC^3 = 0$ , siendo  $C=n/V$

$P = 0.743886 \text{ mmHg} = 0,000979 \text{ atm}$

$a=29,671 \text{ L}^2 \text{ atm/mol}^2$

$b=0,1729 \text{ L/mol}$

$R= 0.08206 \text{ L atm/mol K}$

T= 273.15 K

Resolviendo la ecuación se obtiene C:

$$C_{EB} = 4.368 * 10^{-5} \text{ mol/L EB}$$

El flujo que entra al reactor se resuelve con la ecuación:

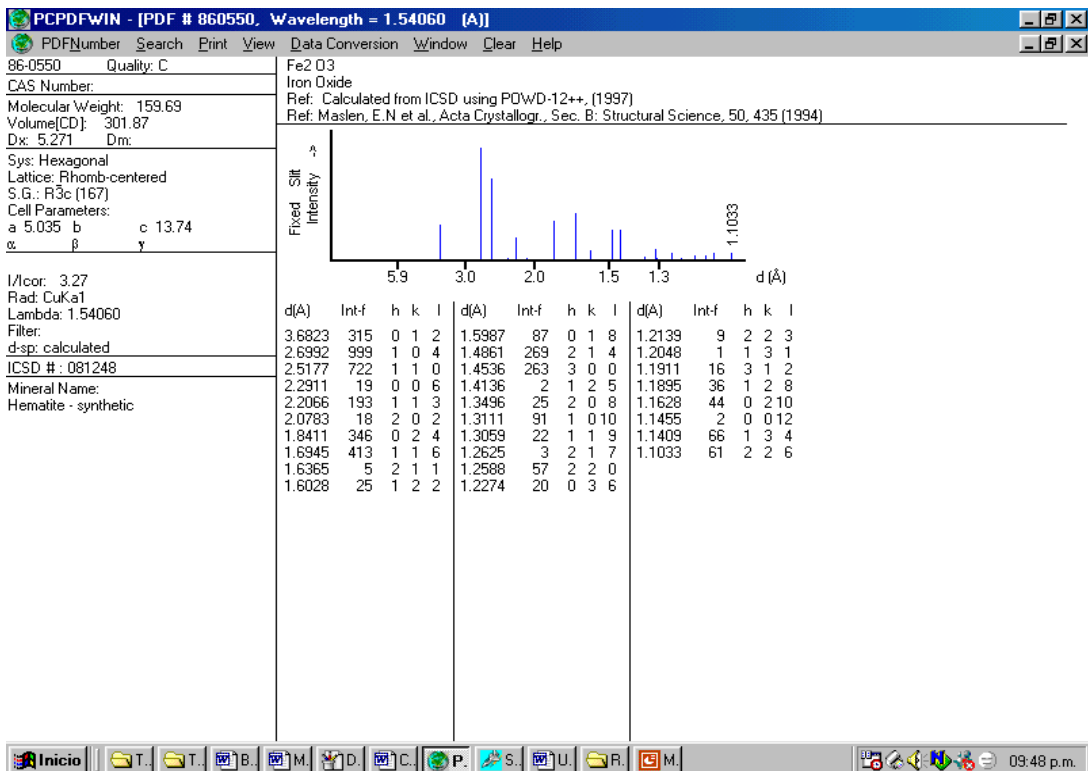
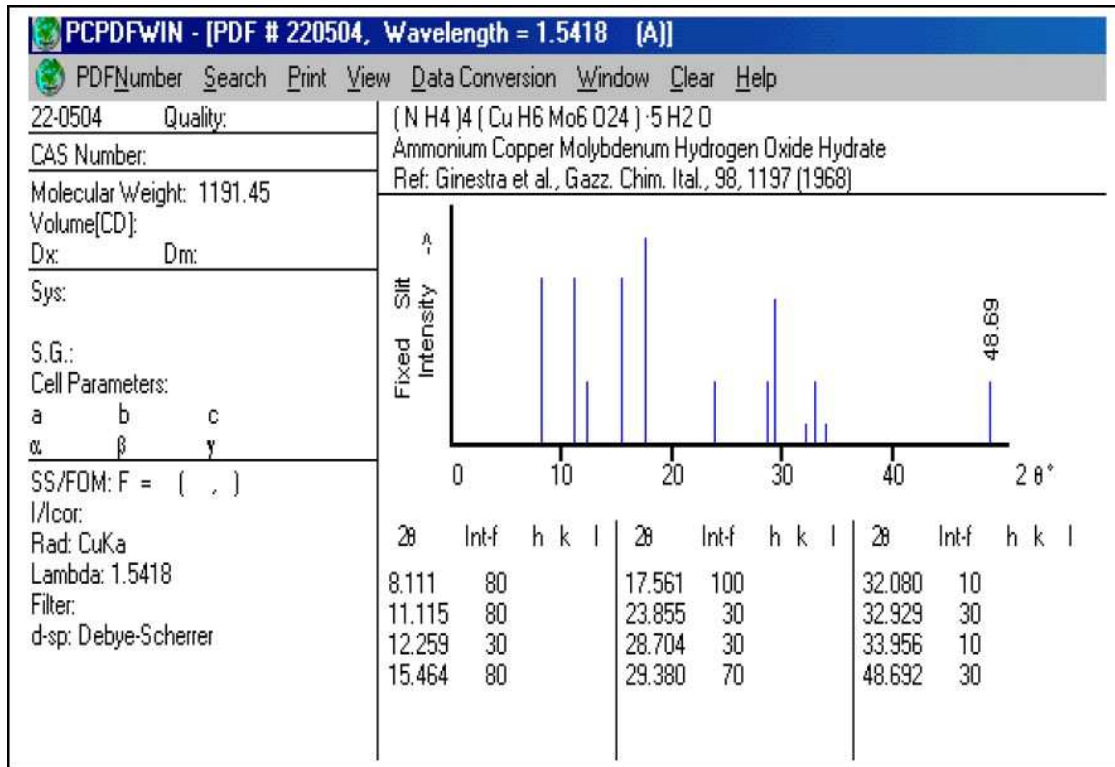
$$\begin{aligned} F_{EB} &= F_T * C_{EB} = 0.03 \frac{L}{min} * 4.368 * 10^{-5} \frac{mol}{L} EB = \\ &= 1.3104 * 10^{-6} \text{ mol/min} \end{aligned}$$

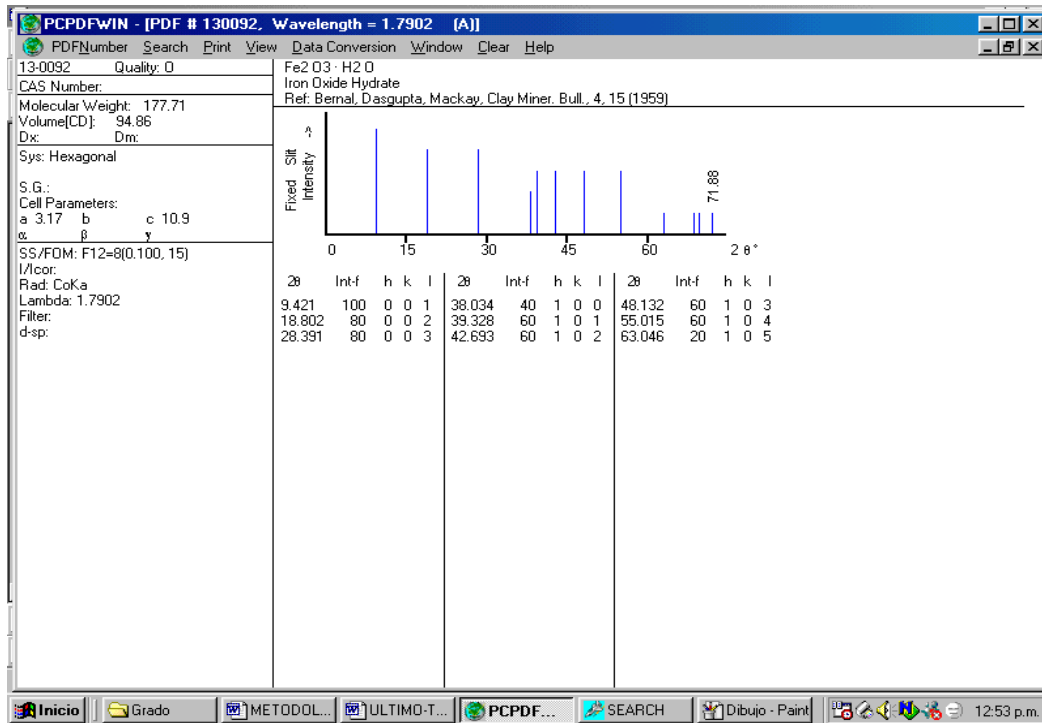
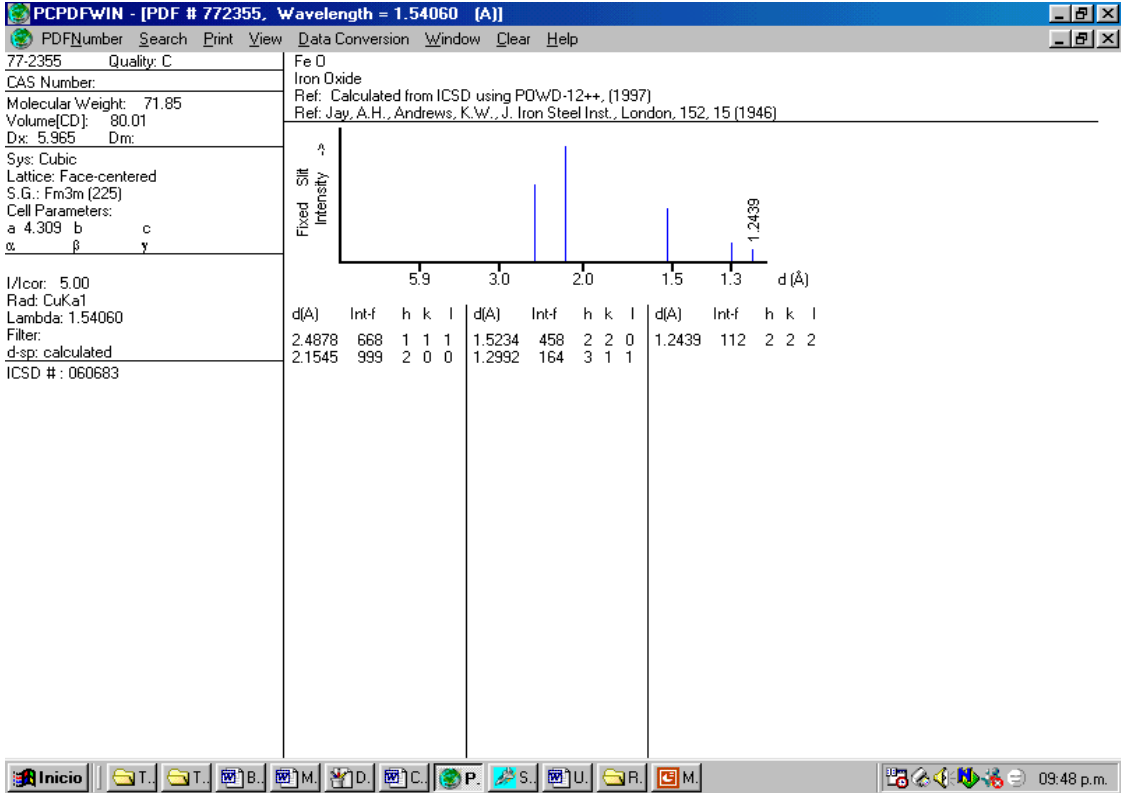
La Actividad del catalizador en los primeros 13 minutos es de:

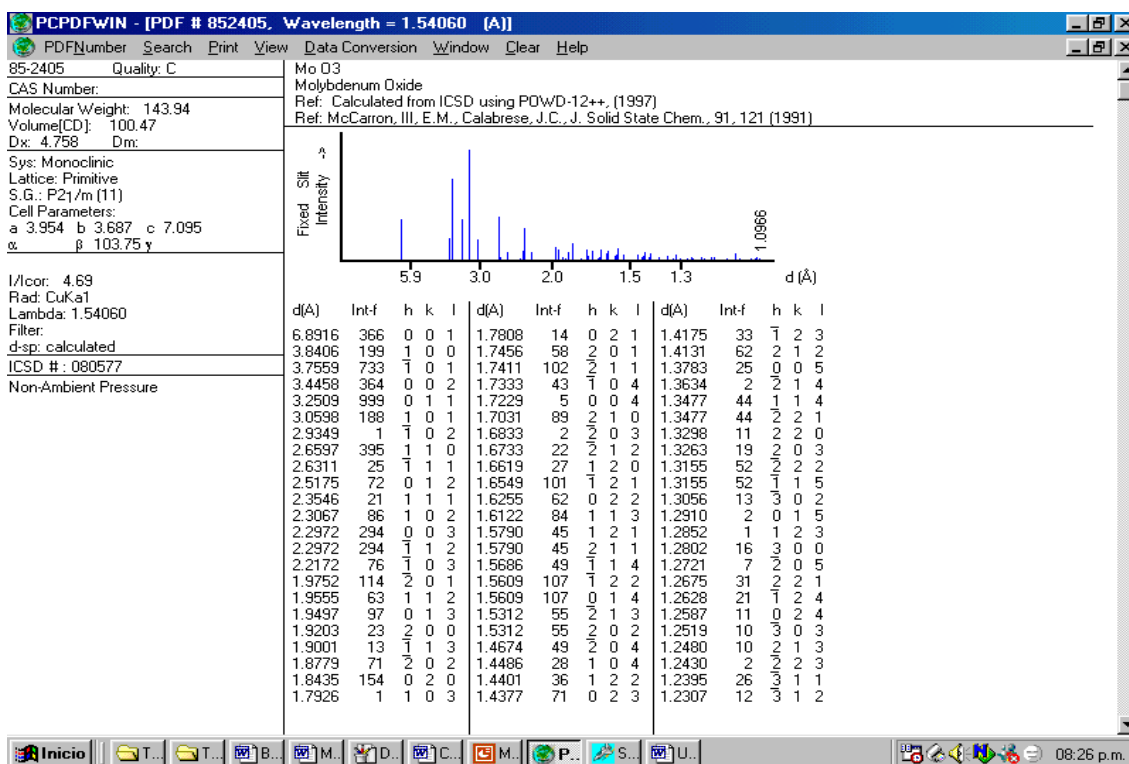
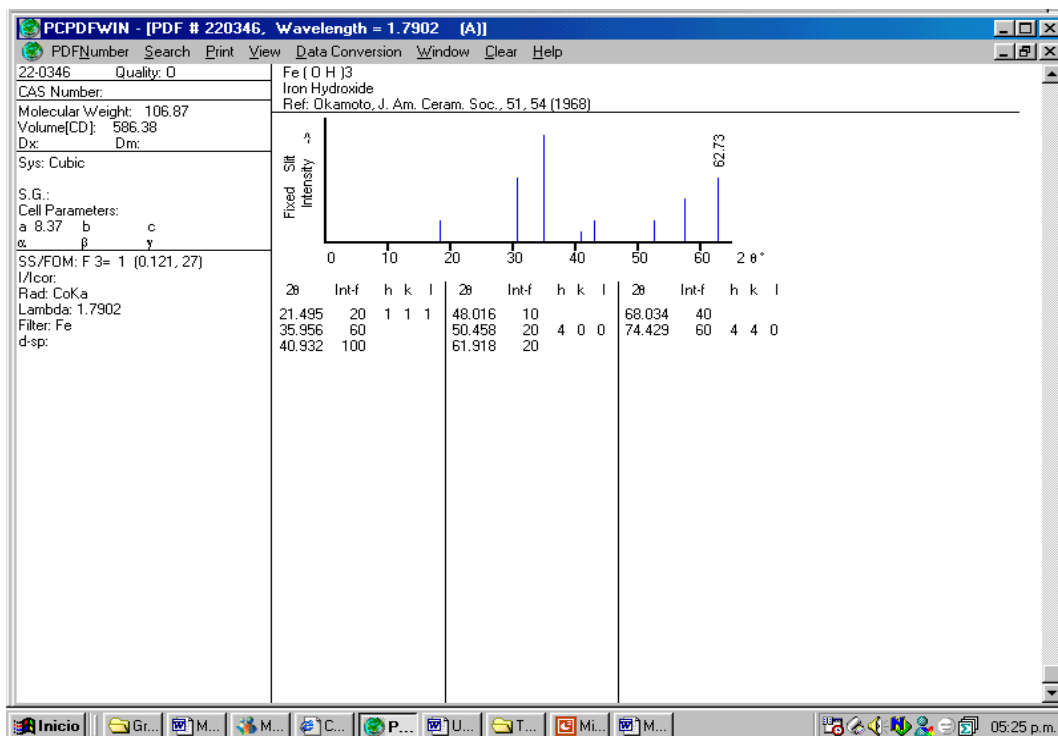
$$A = \frac{1.3104 * 10^{-6} \frac{mol}{min} * \frac{1000 mmol}{1 mol} * 0.2741}{0.1 g_{cat}} = 0.00359181 \text{ mmoles EB conv. /gCat*min}$$

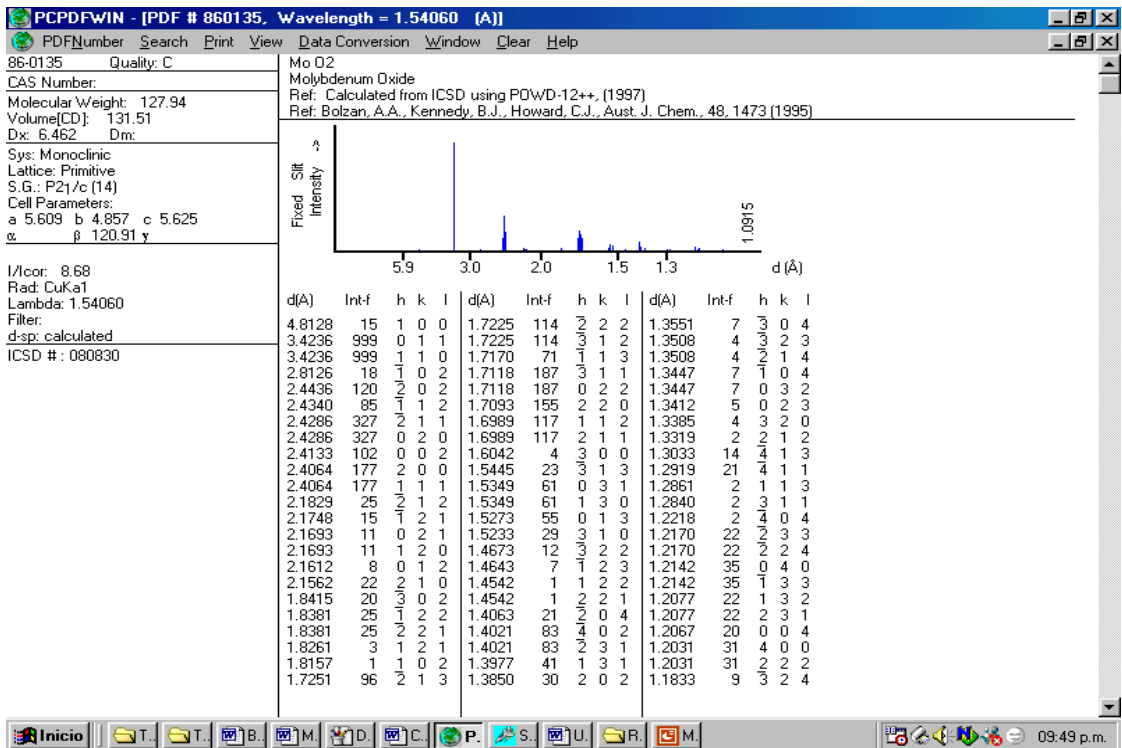


## APÉNDICE 2. Patrones de difracción de rayos x (PDFS-RX)









### APÉNDICE 3. Constancia de Pasantía Internacional de Investigación.



REPÚBLICA BOLIVARIANA DE VENEZUELA  
LA UNIVERSIDAD DEL ZULIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA



ISC-010-2016.

Venezuela-Maracaibo, 06 de abril de 2016.

#### CONSTANCIA DE PASANTÍAS

Por medio de la presente se hace constar que el Prof. Robert Causado, Pasaporte N° AR429158, de la Universidad de Cartagena (Colombia), realizó PASANTÍAS de investigación de ocho (8) horas diarias, en el Instituto de Superficies y Catálisis (INSUC), durante el período del 14-03-16 al 07-04-16, bajo la tutoría de los Profesores Douglas Rodríguez y Eduardo González.

Durante su estadía, el Prof. Causado realizó las siguientes actividades:

- Análisis químico de catalizadores mediante fluorescencia de rayos x.
- Determinación de la acidez superficial por medio de la desorción de  $\text{NH}_3$  a temperatura programada.
- Ensayos de actividad catalítica para la deshidrogenación de etilbenceno a estireno.
- Presentación de seminario de avance de su trabajo de Maestría en el INSUC.

Atentamente,

Dra. Jeannette Zárraga  
C.I.: 10.704.075  
DIRECTORA  
Telef. 0058 412 7912958  
email. jzarraga@fing.luz.edu.ve



Apartado 15251. Maracaibo 4003A Tele-fax (0426) 5664196 e-mail: izarraaa@fina.luz.edu.ve