

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL  
DE LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADO:

**“CONVERSIÓN CATALÍTICA UTILIZANDO ZEOLITAS:  
PRODUCCIÓN DE DIESEL Y OTROS  
HIDROCARBUROS”**

PRESENTADO POR:  
**Johan Moisés Cárdenas Sanz**

ASESOR:  
**Dr. Gino Picasso**

LIMA – PERÚ  
2013

Dedico el presente trabajo a mi familia,  
pues con su apoyo incondicional, no hubiera  
sido posible culminar mi carrera profesional.

También lo dedico a mi enamorada,  
le agradezco su apoyo y confianza  
en todos mis emprendimientos y logros.

¡Muchas Gracias!

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi madre, por todo su apoyo brindado durante mis años de estudios y el apoyo para culminación del presente trabajo.

Agradezco a mi padre, durante el tiempo que pudo acompañarme sembró en mí el afán de superación y la necesidad de cambiar a mi generación.

Agradezco a mi enamorada por su apoyo y paciencia en mi desarrollo profesional.

Agradezco a mis profesores, con su guía y apoyo han contribuido a sembrar una nueva generación de profesionales químicos que estoy seguro destacaremos.

Agradezco de manera especial a mi asesor, Dr. Gino Picasso, por su apoyo en la realización y revisión de este trabajo.

Y finalmente, agradezco a todos mis amigos y colegas.

## INDICE

I.	RESUMEN	02
II.	OBJETIVOS	03
III.	INTRODUCCIÓN	04
IV.	CONTENIDO	
4.1.	NATURALEZA DE LOS HIDROCARBUROS	05
4.2.	TIPOS DE HIDROCARBUROS EN EL MERCADO PERUANO	05
4.2.1.	DIESEL	06
4.3.	LAS ZEOLITAS	08
4.3.1.	COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA	09
4.3.2.	PREPARACIÓN DE ZEOLITAS	12
4.3.3.	SITIOS ACIDOS	12
4.3.4.	CARBOCATIONES	14
4.3.5.	CARACTERIZACIÓN	15
4.3.6.	APLICACIONES	20
4.3.7.	MECANISMOS DE REACCION CATALÍTICA	22
4.4.	OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS UTILIZANDO ZEOLITAS COMO CATALIZADOR	32
V.	CONCLUSIONES	41
VI.	RECOMENDACIONES	42
VII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	43
VIII.	ANEXOS	
8.1.	Anexo I: Lista de Abreviaturas	46
8.2.	Anexo II: Técnicas de Caracterización	47

# **CONVERSIÓN CATALÍTICA UTILIZANDO ZEOLITAS: PRODUCCIÓN DE DIESEL Y OTROS HIDROCARBUROS**

## **I. RESUMEN**

La presente revisión bibliográfica, muestra la situación actual de las investigaciones de conversión catalítica de hidrocarburos y compuestos orgánicos a través de "zeolitas", estos compuestos fueron ampliamente estudiados en décadas pasadas por sus excelentes propiedades catalíticas y de adsorción, pues presentan una estructura microporosa excepcionalmente hueca con la posibilidad de albergar múltiples iones metálicos, sirviendo estos a su vez como sitios activos en un proceso catalítico.

En la actualidad la zeolitas están volviendo a ser revalorizadas, pues la escasez y la gran demanda por combustibles fósiles está generando un gran número de investigaciones hacia la implementación de nuevas tecnologías a los procesos de refino de petróleo, tratamiento de gas natural, conversión de aceites vegetales y biomasa a combustibles, todo teniendo como principal agente catalizador a las zeolitas.

También describiremos algunos mecanismos de acción y aplicaciones sobre todo del tipo de zeolita ZSM-5, pues este tipo de zeolita está siendo usado actualmente en muchos procesos industriales debido a su alto contenido silíceo y su bajo coste económico. Una aplicación importante de este tipo de zeolita es en la obtención de diésel, la tendencia en el mundo va en aumento de consumo de diésel como combustible, pues la eficiencia termodinámica del motor diésel es superior que un motor a base de gasolina y el coste es menor.

Otros tratamientos también descritos aquí son oligomerización de alquenos, craqueo catalítico y conversión de metanol a hidrocarburos. El primero toma como materia prima a los subproductos del refino del petróleo y los transforma a combustible diésel, brindando un mejor reaprovechamiento en el proceso global de refino del diésel, el segundo es un proceso muy controlado que se usa actualmente en muchas refinerías y el tercero nos muestra como a partir de gas natural se puede obtener hidrocarburos más pesados semejantes al diésel y gasolina teniendo como intermediario a un alcohol.

Por último se muestra la posibilidad de obtener combustibles a partir de materias vegetales, como aceite de girasol, el cual al tener un alto costo tecnológico no está totalmente difundido pero será una alternativa futura con el aumento de los precios del petróleo y derivados.

## **II. OBJETIVOS**

1. Proporcionar una revisión bibliográfica acerca de los procesos e investigaciones en catálisis heterogénea relacionada a la producción de diésel y otros combustibles.
2. Resaltar la producción de combustibles a partir de hidrocarburos livianos vía catálisis como alternativa energética al uso de otros combustibles.
3. Brindar líneas generales a futuros trabajos de investigación relacionados con la conversión catalítica de hidrocarburos usando zeolitas como catalizadores.

### III. INTRODUCCION

La demanda global de diésel ha aumentado un 30% en los últimos años debido a su bajo costo y su alto desempeño comparado con la gasolina y otros combustibles. El consumo de diésel 2 casi se ha duplicado entre el 2005 y 2012 (Según Sociedad Nacional de Petróleo y Energía) en el Perú, razón por la cual se buscan alternativas para su producción que cumplan con las normas ambientales y que permitan cubrir la demanda nacional con tecnologías que podrían desarrollarse en el país y sobre todo en la UNI, puesto que la universidad cuenta con áreas de investigación en catálisis y petróleo en sus respectivas facultades.

La catálisis heterogénea tiene ciertas ventajas sobre la homogénea, dentro del universo de catalizadores, las zeolitas han mostrado un gran potencial, gracias a sus características ácidas y a que poseen selectividad de forma y tamaño. Una de las reacciones más estudiadas es la oligomerización de olefinas en la producción de diésel. Las zeolitas más usadas son las que tienen un tamaño de poro medio que favorecen la selectividad de forma hacia los oligómeros lineales, disminuyendo el grado de ramificación de los productos. Dentro de este rango de tamaño de poro se encuentran estructuras zeolíticas de la familia pentasil, ZSM-5, mordenita, silicalita, entre otras. Algunos investigadores buscando mejorar el desempeño de estos materiales han modificado la composición de los catalizadores, introduciendo otros metales por medio de intercambio iónico, sustitución isomórfica con impregnación; los metales empleados han mostrado un buen desempeño en los catalizadores usados en catálisis homogénea. Cuando se han usado otro tipo de catalizadores en procesos heterogéneos, como óxidos de titanio, mesoporos y otros materiales amorfos modificados con Cr y W (metales con alto desempeño en los catalizadores usados en catálisis homogénea), la selectividad hacia el diésel ha demostrado un aumento significativo, pero el grado de ramificación de los productos también.

El interés de esta búsqueda bibliográfica y muestra del estado del arte en catálisis heterogénea teniendo como base a las zeolitas radica en que el diésel obtenido por los métodos tradicionales tiene un impacto negativo sobre el ambiente debido al alto contenido de heteroátomos y aromáticos que causan emisiones de  $SO_x$  y otros compuestos contaminantes. La conversión catalítica de olefinas livianas para la producción de diésel usando catalizadores tipo zeolita es una alternativa atractiva debido a que el diésel obtenido cumple con todas las normas ambientales actuales.

Otras alternativas interesantes son generación de hidrocarburos combustible a partir del gas natural, el cual es muy abundante en nuestra región y países como Nueva Zelanda han desarrollado experiencias interesantes; otra es partir de aceites vegetales con zeolitas modificadas.

#### IV. CONTENIDO

##### 4.1 NATURALEZA DE LOS HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos formados únicamente por átomos de carbono e hidrógeno. La estructura molecular consiste en un armazón de átomos de carbono a los que se unen los átomos de hidrógeno. Los hidrocarburos son los compuestos básicos de la Química Orgánica. Las cadenas de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas. Los que tienen en su molécula otros elementos químicos (heteroátomos), se denominan hidrocarburos sustituidos.

Los hidrocarburos se pueden clasificar en dos tipos, que son alifáticos y aromáticos. Los alifáticos, a su vez se pueden clasificar en alcanos, alquenos y alquinos según los tipos de enlace que unen entre sí los átomos de carbono. Las fórmulas generales de los alcanos, alquenos y alquinos son  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  y  $C_nH_{2n-2}$ , respectivamente.

Los hidrocarburos extraídos directamente de formaciones geológicas en estado líquido se conocen comúnmente con el nombre de petróleo, mientras que los que se encuentran en estado gaseoso se les conoce como gas natural. La explotación comercial de los hidrocarburos constituye una actividad económica de primera importancia, pues forman parte de los principales combustibles fósiles (petróleo y gas natural), así como de todo tipo de plásticos, ceras y lubricantes.

##### 4.2 TIPOS DE HIDROCARBUROS EN EL MERCADO PERUANO

Según estadísticas de la Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía en el Perú se comercializan alrededor de 18 productos derivados del petróleo. Los principales productos derivados son el diésel, las gasolinas (la cual tiene diferentes octanajes), petróleos industriales (residuales), kerosene, turbo y GLP. Principales hidrocarburos comercializables:

---

###### Hidrocarburos líquidos y gaseosos

Gasolina 97 octanos

Gasolina 95 octanos

Gasolina 90 octanos

Gasolina 84 octanos

Kerosene

Diésel 2

GLP

Turbo jet A-1

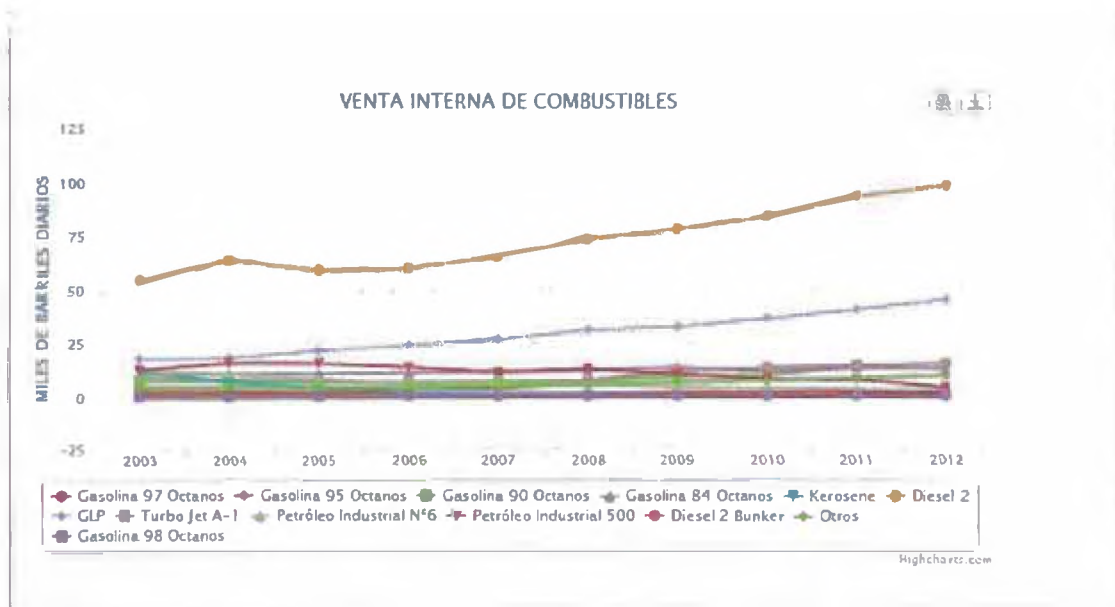
Petróleo industrial N°6

Petróleo industrial 500



Diésel 2 Bunker  
Gasolina 98 octanos

Tendencia del consumo de hidrocarburos en el Perú (Datos suministrados por la Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía):



#### 4.2.1. El Diésel

El diésel, también denominado gasoil, gasóleo o ACPM, es un líquido de color blancuzco o verdoso y de densidad superior 850 kg/m<sup>3</sup>, está compuesto fundamentalmente por parafinas (C10-C16) con punto de ebullición entre 200°C y 350°C a presión atmosférica. Es más sencillo de refinar que la gasolina y suele costar menos, pero tiene una mayor cantidad de compuestos minerales y de azufre.

La palabra "diésel" se deriva del nombre del inventor alemán Rudolf Christian Karl Diésel que en 1892 inventó el motor diésel. Al principio consideró que el combustible idóneo para su motor era carbón en polvo, pero al intentar inyectarlo en los cilindros causó una explosión que destruyó el prototipo. Después probó con aceites vegetales y tuvo éxito usando aceite de cacahuete. Finalmente Diésel consiguió un producto estable a partir del refinado del petróleo produciendo lo que hoy conocemos como "gasóleo".

Por otro lado, las calderas de calefacción empezaron a emplear otro derivado del petróleo llamado fuelóleo (hidrocarburo de cadena más larga que el gasóleo) que, con el tiempo se demostró era contaminante, por su relativamente alto contenido en azufre, poco a poco, fue prohibiéndose su uso (hasta llegar a su prohibición en muchos países), cambiándolo por el gasóleo. Si en principio



peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NOx.

El índice de cetano es una propiedad muy importante, sin embargo existen otras relevantes que caracterizan la calidad del combustible.

### 4.3 LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son materiales microporosos ampliamente usados en procesos tecnológicos como materiales multipropósito [1,2], éstas fueron descritas por primera vez como grupo de minerales por el mineralogista sueco barón Axel Cronstedt en 1756. Son una clase de aluminosilicatos cristalinos basados en un esqueleto estructural aniónico rígido, con canales y cavidades bien definidas. Estas cavidades contienen cationes metálicos intercambiables (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, etc.) y pueden también retener moléculas huésped removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales). Su nombre proviene de su capacidad para perder agua por calentamiento; Cronstedt observó que al calentarlas con un soplete se ababan y burbujeaban, y las denominó zeolitas por las palabras griegas *zeo*, hervir, y *lithos*, piedra.

Se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas que existen en la naturaleza, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas por completo.

Tipo de Zeolita	Composición
<i>Grupo de las analcimas</i>	
Analcimas	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )16H <sub>2</sub> O
Wairakita	Ca <sub>8</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )16H <sub>2</sub> O
Leucita	K <sub>6</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>96</sub> )
<i>Grupo de las natrolitas</i>	
Natrolita	Na <sub>16</sub> (Al <sub>16</sub> Si <sub>24</sub> O <sub>80</sub> )16H <sub>2</sub> O
Edingtonita	Ba <sub>2</sub> (Al <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>20</sub> )6H <sub>2</sub> O
Thomsonita	Na <sub>4</sub> Ca <sub>8</sub> (Al <sub>20</sub> Si <sub>20</sub> O <sub>80</sub> )24H <sub>2</sub> O
<i>Grupo de las filipsitas</i>	
Filipsita	(K,Na) <sub>5</sub> (Al <sub>5</sub> Si <sub>11</sub> O <sub>32</sub> )10H <sub>2</sub> O
Garronita	NaCa <sub>2.5</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> )14H <sub>2</sub> O
Gismondina	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>32</sub> )16H <sub>2</sub> O
<i>Grupo de las heulanditas</i>	
Heulandita	Ca <sub>4</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>28</sub> O <sub>72</sub> )24H <sub>2</sub> O
Clinoptilolita	Na <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>30</sub> O <sub>72</sub> )24H <sub>2</sub> O

Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{72})32\text{H}_2\text{O}$
<i>Grupo de las mordenitas</i>	
Mordenita	$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2(\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72})18\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita	$\text{Ca}_3(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
<i>Grupo de chabasitas</i>	
Chabasita	$\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})13\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{4.5}(\text{Al}, \text{Si}_{27}\text{O}_{72})27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_3(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72})21\text{H}_2\text{O}$
<i>Grupo de las faujasitas</i>	
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}(\text{Al}_{59}\text{Si}_{155}\text{O}_{384})26\text{H}_2\text{O}$
Zeolita A	$\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30}(\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192})98\text{H}_2\text{O}$
<i>Grupo de laumontitas</i>	
Laumontita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralita	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56})16\text{H}_2\text{O}$
<i>Grupo de las pentasil</i>	
Zeolita ZSM-5	
Zeolita ZSM-11	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{66-n}\text{O}_{192})16\text{H}_2\text{O}$

El mercado mundial de las zeolitas y los sólidos microporosos relacionados se encuentra todavía en un período de fuerte desarrollo.

En la actualidad cerca de 1,6 millones de toneladas se usan cada año, de los cuales alrededor de 1,3 millones de toneladas se refieren a las zeolitas sintéticas y alrededor de 0,3 millones de toneladas a las zeolitas naturales, esta última se aplica principalmente como adsorbente e intercambiador de iones [3,4].

#### 4.3.1. Composición y Estructura

La fórmula general de la composición de la zeolita es:



Donde los cationes M de valencia  $n$  neutralizan las cargas negativas del esqueleto estructural del aluminosilicato.

Las unidades de construcción primarias de las zeolitas son los tetraedros  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  y  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  unidos por compartición de vértices formando puentes de oxígeno no lineales. Los tetraedros silicio-oxígeno son eléctricamente neutros cuando se conectan entre sí en un retículo tridimensional

como el cuarzo,  $\text{SiO}_2$ . Sin embargo la sustitución de  $\text{Si(IV)}$  por  $\text{Al(III)}$  en tal estructura crea un desequilibrio eléctrico, y para preservar la neutralidad eléctrica total es necesario equilibrar cada tetraedro con una carga positiva. Ésta la proporcionan los cationes intercambiables, que se sostienen electrostáticamente dentro de la zeolita.

Los cationes intercambiables son bastante móviles y fácilmente reemplazables por otros cationes (de ahí su aplicación como materiales de intercambio catiónico)

La presencia y posición de los cationes en las zeolitas es importante por varias razones. La sección transversal de los anillos y canales de las estructuras puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga de los cationes, esto afecta significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse. Además, un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga de las cavidades, y por tanto el compartimiento de adsorción y la actividad catalítica.

Los tetraedros pueden unirse compartiendo dos, tres o los cuatro vértices, formando así una gran variedad de estructuras diferentes. Muchas estructuras de zeolitas se basan en una unidad de construcción secundaria que consiste en 24 tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí; encontramos anillos de 4 y 6 unidos para formar una estructura tipo canasta llamada octaedro truncado. Ésta es la unidad de la sodalita (o jaula  $\beta$ ).

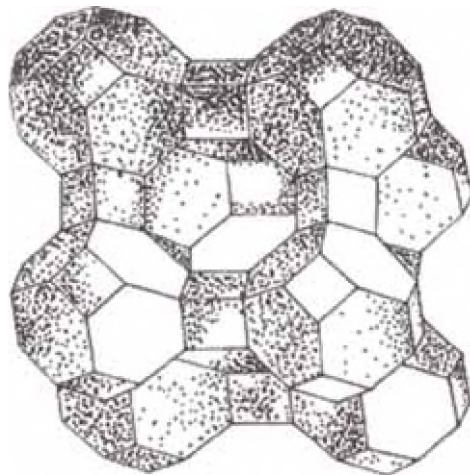


Fig. 1 Zeolita A

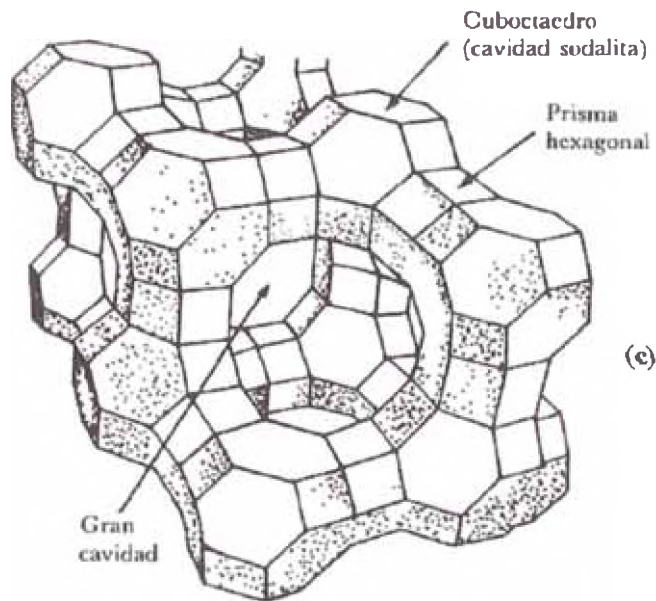


Fig. 2 Faujasita (Zeolitas X e Y)

Varias de las estructuras más importantes de la zeolita están basadas en la unidad de sodalita, el mineral sodalita está compuesto por unidades, con cada anillo de 4 compartido por dos jaulas  $\beta$  en una red primitiva, esta es un estructura altamente simétrica y las cavidades están vinculadas para formar canales que corren paralelos a los tres ejes del cristal cúbico.

Una zeolita sintética, la zeolita A (llamado también Linde A) (Fig. 1), aquí las unidades de sodalita también están apiladas en una red primitiva, pero ahora se unen mediante puentes de oxígeno entre los anillos de 4, así se forma un retículo tridimensional de cavidades vinculadas que forman canales. La fórmula de la zeolita A viene dada por:



La estructura de la faujasita, un mineral que existe en la naturaleza (Fig. 2), las unidades de sodalita están unidas por puentes de oxígeno entre cuatro de los ocho anillos de 6 de una red tetraédrica, formando prismas hexagonales. Las zeolitas sintéticas, zeolita X y zeolita Y (Linde X y Linde Y) también tienen una estructura subyacente básica.

La relación Si/Al en la zeolita A es igual a 1, algunas zeolitas tienen relaciones Si/Al altamente elevadas, es el caso de la zeolita ZSM-5 (Zeolita Socony-Mobil) cuya relación Si/Al se encuentra entre 20 e  $\infty$  (la última es prácticamente  $\text{SiO}_2$  pura). Hay que notar que mientras mayor sea la

relación Si/Al habrá menor cantidad de cationes intercambiables, debido a la neutralidad del  $\text{SiO}_2$ , esto convierte a las zeolitas con alto contenido de sílice en sustancias hidrofóbicas, con alta afinidad por los hidrocarburos.

#### 4.3.2. Preparación de zeolitas

Las zeolitas se preparan a partir de disoluciones que contienen silicatos de sodio y aluminatos,  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ , a pH alto, las cuales se obtienen utilizando un hidróxido de metal alcalino o una base orgánica, o las dos cosas. Se forma un gel por un proceso de copolimerización de los iones silicato y aluminato. En seguida, el gel se calienta suavemente ( $60\text{-}100^\circ\text{C}$ ) en un recipiente cerrado durante aproximadamente dos días, produciéndose una zeolita condensada.

El producto que se obtiene está determinado por las condiciones de síntesis: la temperatura, el tiempo, el pH y el movimiento mecánico son posibles variables. La presencia de bases orgánicas es útil para sintetizar zeolitas ricas en silicio.

Muchas zeolitas sintéticas ricas en silicio se producen con el empleo de plantillas, como los cationes grandes de amonio cuaternario, en lugar de  $\text{Na}^+$ . El catión tetrametilamonio,  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]^+$ , se utiliza en la síntesis de la zeolita tipo ZK-4. El armazón de aluminosilicato se condensa alrededor de este gran catión, el cual puede eliminarse después por descomposición química o térmica. El ZSM-5 se produce de una manera similar empleando tetra-*n*-propil amonio.

La preparación de las zeolitas ricas en silicio, como la zeolita Y, puede lograrse variando la composición de las materias primas, pero también puede efectuarse por eliminación del aluminio de un armazón de aluminosilicato sintetizado mediante un tratamiento químico. Hay varios métodos disponibles; uno puede ser la extracción de aluminio con ácido mineral y otro la extracción con agentes acomplejantes.

La preparación de la variación más comercial de zeolitas, zeolita ZSM-5, se realiza siguiendo el  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TPA})_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$  protocolo; la zeolita es calcinada a  $500^\circ\text{C}$  bajo flujo de nitrógeno, luego bajo un flujo de aire por toda una noche para terminar de calcinar las moléculas orgánicas y dar paso a la estructura porosa de la zeolita. Las diversas formas catiónicas se obtienen por intercambio iónico de la zeolita calcinada en solución de cloruro de 1 M a temperatura ambiente de las formas de Na, K y Cs y la solución de cloruro de Litio 1 M a  $80^\circ\text{C}$ . El grado de cambio se puede verificar mediante espectroscopia de absorción atómica. Mediciones de difracción de rayos X en polvo se realizan para verificar que el procedimiento de cambio no altera la cristalinidad de las zeolitas.

#### 4.3.3. Sitios Ácidos

Las zeolitas y los tamices moleculares microporosos relacionados consisten en una red tridimensional de tetraedros de metal-oxígeno (en unos pocos casos también octaedros) que

proporcionan la estructura microporosa de tamaño, en el que los sitios activos son parte de la estructura. Sitios ácidos resultan del desequilibrio del metal y la carga formal de oxígeno en la unidad de edificio principal. Esto se puede reconocer fácilmente en el caso de las zeolitas, que consisten en una red tridimensional de tetraedros Si-O. Un enrejado que comprende sólo de Si-O tetraédrico es neutral (la carga  $4^+$  en el silicio es equilibrado por cuatro átomos de oxígeno con cada uno  $2^-$  de carga).

Reemplazando un átomo de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  causa un cambio de carga formal en el tetraedro de  $1^-$ . Esta carga negativa se equilibra entonces por la formación de un sitio de un ácido protónico o un catión metálico. Hay que tener en cuenta que estas propiedades ácidas y básicas no son sólo una función de la composición química, también otros factores, como la densidad de la estructura, el tipo de catión o la tensión local influyen también [5].

Varias aplicaciones industriales de las zeolitas se basan en la tecnología de adaptación de los catalizadores de sílice/alúmina de ácido desarrollados originalmente para la reacción de craqueo catalítico. Esto significa, que la actividad se basa en la formación de sitios ácidos de Brønsted derivados de la creación de "grupos puente hidroxilo" dentro de la estructura de poros de las zeolitas. Estos "grupos puente hidroxilo" usualmente se forman ya sea por intercambio de amonio o catión polivalente seguido de una etapa de calcinación. Los "grupos puente hidroxilo", que son protones asociados con oxígenos cargados negativamente vinculados en alúmina tetraedros, son los sitios ácidos de Brønsted, como se demuestra en la fig.3 [6]:

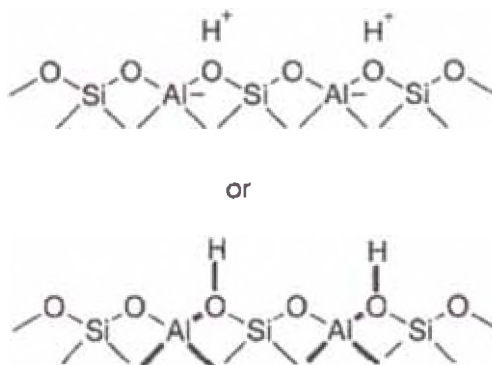


Fig.3. Sitios ácidos de Brønsted ("grupos puente hidroxilo") en Zeolitas



Los protones son bastante móviles a temperaturas más altas, y en 550°C se pierden moléculas de agua seguidas de la formación de sitios ácidos de Lewis, como se muestra en la fig. 4 [6]:

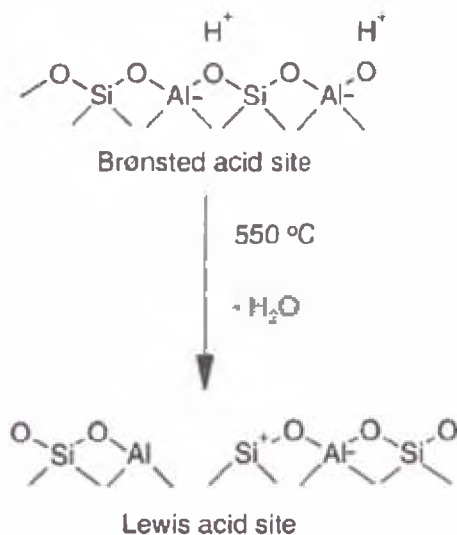


Fig.4 Formación de sitios ácidos de Lewis en Zeolitas

Para zeolitas, se puede afirmar que la concentración de aluminio en la red es directamente proporcional a la concentración de sitios ácidos.

#### 4.3.4. Carbocationes

En general, la naturaleza de los sitios ácidos en zeolitas es bien entendida, sin embargo, hay mucho menos consenso sobre los mecanismos de reacción para la conversión o la formación de hidrocarburos sobre los materiales microporosos. En general se acepta que los mecanismos de reacción de conversión y formación de hidrocarburos en zeolitas y catalizadores relacionados implican la formación de carbocationes. Sin embargo, si estos actúan como carbocationes en los estados de transición o como productos intermedios todavía está en discusión, y es, además, dependiendo del tipo de hidrocarburo. El comportamiento de los carbocationes y sus vías de reacción en zeolitas y materiales microporosos están relacionados dependiendo en gran medida del efecto de la forma selectiva debido al confinamiento de las moléculas que reaccionan en la microestructura del espacio-catalizadores que ofrece muy restringido.

En cuanto al tipo de carbocationes relacionados con la conversión o la formación de hidrocarburos, uno tiene que distinguir entre alquilcarbenio (que contiene un átomo de C tri-coordinado cargado positivamente con tres sustituyentes o bien grupos alquilo o hidrógenos) y alquilcarbonio (que consiste en una carga positiva en el átomo de C con el mismo tipo de sustituyentes penta-coordinado). Véase también la fig.5 [7].

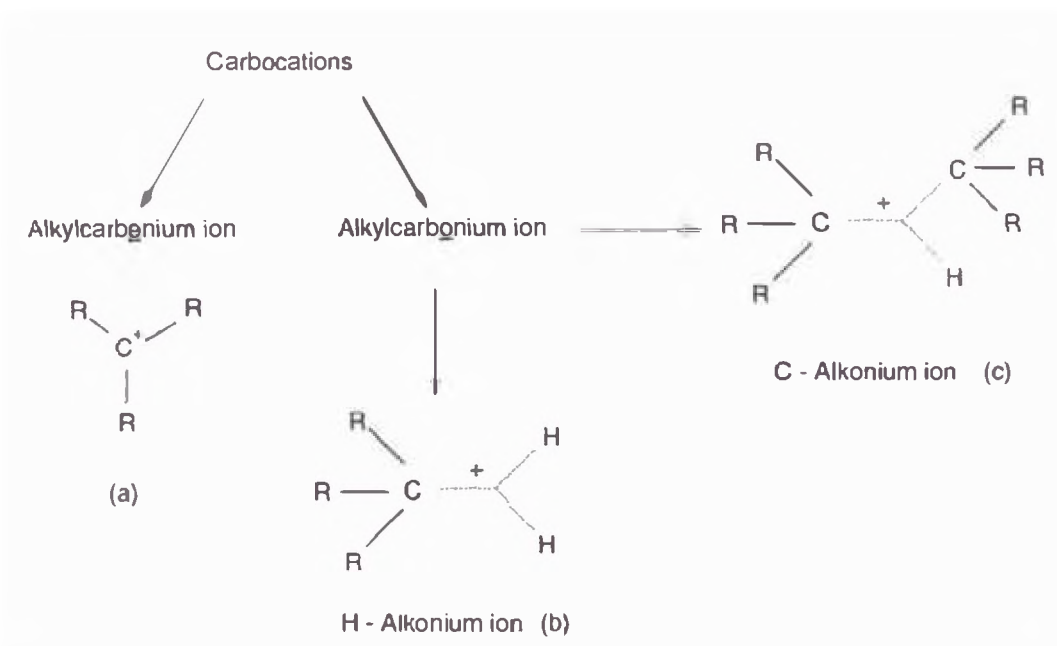


Fig. 5 Representación de alquilcarbenio (a) e iones alquilcarbonio (b-c). R representa hidrógeno o grupo alquilo.

La estabilidad de los iones alquilcarbenios depende del efecto inductivo de los sustituyentes en el átomo de C cargado positivamente, los iones alquilcarbenios terciarios se muestran como los más estables. Sin embargo, este efecto es menos pronunciado para los alquilcarbonios.

El comportamiento de los sitios ácidos y la importancia de los carbocationes en relación con las conversiones catalíticas utilizando zeolitas o sólidos microporosos relacionados se demuestra para los casos de craqueo de hidrocarburos alifáticos (escisión del enlace C-C) y para la alquilación de isobutano con n-buteno (formación de enlaces C-C) [7].

#### 4.3.5. Caracterización

Algunos de los minerales que se encuentran naturalmente fueron caracterizados en los años treinta y las zeolitas sintéticas se comenzaron a investigar a partir de 1956.

##### Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica cristalográfica muy importante; pero para el caso de las zeolitas nos resulta complicado establecer una estructura correcta, debido a que los rayos X son dispersados por la nube electrónica que rodea a un núcleo y como el Al y Si están uno junto al otro en la tabla periódica, dispersan electrones casi en la misma intensidad (factor de dispersión atómico muy similar). Debido a este factor atómico de dispersión similar al momento de establecer una estructura cristalográfica nos resulta imposible distinguir los átomos de Si de los átomos de Al.

Las posiciones de los átomos de Si y Al se asignan siguiendo la regla de Loewenstein (*Hydrothermal Chemistry of Zeolites, by R. M. Barter. Academic Press, London and New York, 1982. 360*), que prohíbe la presencia de una unión Al-O-Al en la estructura.

Cuando se trata de localizar los cationes, no todos los sitios catiónicos están completamente ocupados, así que aunque es posible localizar estos sitios, su ocupación debe promediarse.

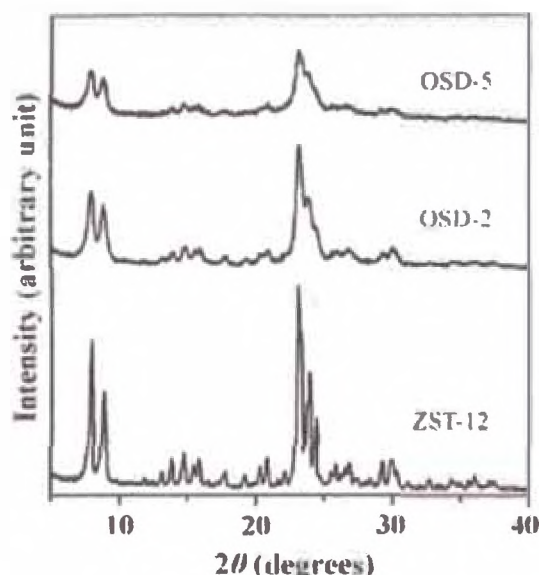


Fig. 6 Difractogramas Zeolitas OSD-5, OSD-2 y ZST-12

Estudio de rayos x en zeolitas tipo MFI, en esta gráfico presentamos tres tipos de zeolitas OSD-5, OSD-2 y ZST-12 y el efecto del 3-[(trimetoxisilil)propil]hexadecildimetilamonio cloruro (TPHAC) como surfactante en la preparación de un tipo de zeolita. La mejor definición de los picos en la ZST-12 nos demuestra una mejor distribución de cristales que en los dos anteriores. [36]

#### Espectroscopia de RMN de ángulo mágico de espín (MAS NMR)

Esta técnica elimina el ensanchamiento de las señales RMN que se observa normalmente en los sólidos. El ensanchamiento de las líneas se debe a diversas interacciones anisotrópicas, las cuales contienen un término  $(3\cos^2\Theta - 1)$ . Cuando  $\cos\Theta = (1/3)^{1/2}$ , esto es  $\Theta = 54^\circ 44'$ , este término se vuelve cero. Si giramos la muestra alrededor de un eje inclinado a éste "ángulo mágico" con respecto a la dirección del campo magnético, eliminamos las fuentes de ensanchamiento y mejora la definición del desplazamiento químico del espectro.

Los primeros trabajos en los cuales se utilizó RMN AME con zeolitas fueron realizados por E. Lippmaa y G. Engelhardt a finales de los años setenta. (*J. Weitkamp, L. Puppe; Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications; Springer, 1999, 267*). Ellos demostraron que se podía observar hasta cinco picos en el espectro de  $^{29}\text{Si}$  de varias zeolitas que corresponden a los cinco entornos diferentes de Si que pueden existir. Cada Si está coordinado por cuatro átomos de oxígeno, pero cada oxígeno puede a su vez unirse a un Si o bien a un átomo de Al, dando las

cinco posibilidades:  $\text{Si}(\text{OAl})_4$ ,  $\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$ ,  $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ ,  $\text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$  y  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . También demostraron, que era posible asignar intervalos característicos de estos desplazamientos a cada tipo de coordinación.

Respecto al Al, como la regla de Loewenstein descarta las uniones Al-O-Al, todos los entornos del Al tetraédrico son  $\text{Al}(\text{SiO})_4$ , en consecuencia sólo se observa una resonancia.

#### Microscopía electrónica barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En el SEM se utiliza un haz de electrones acelerados que al chocar en la superficie de la muestra nos aportan información del tamaño de cristal y morfología.

Mientras que el TEM el haz de electrones atraviesa la muestra proporcionando una imagen en 2 dimensiones y con una resolución mucho mayor que el SEM, las zeolitas en polvo se colocan en una lámina de oro y se colocan en el equipo.

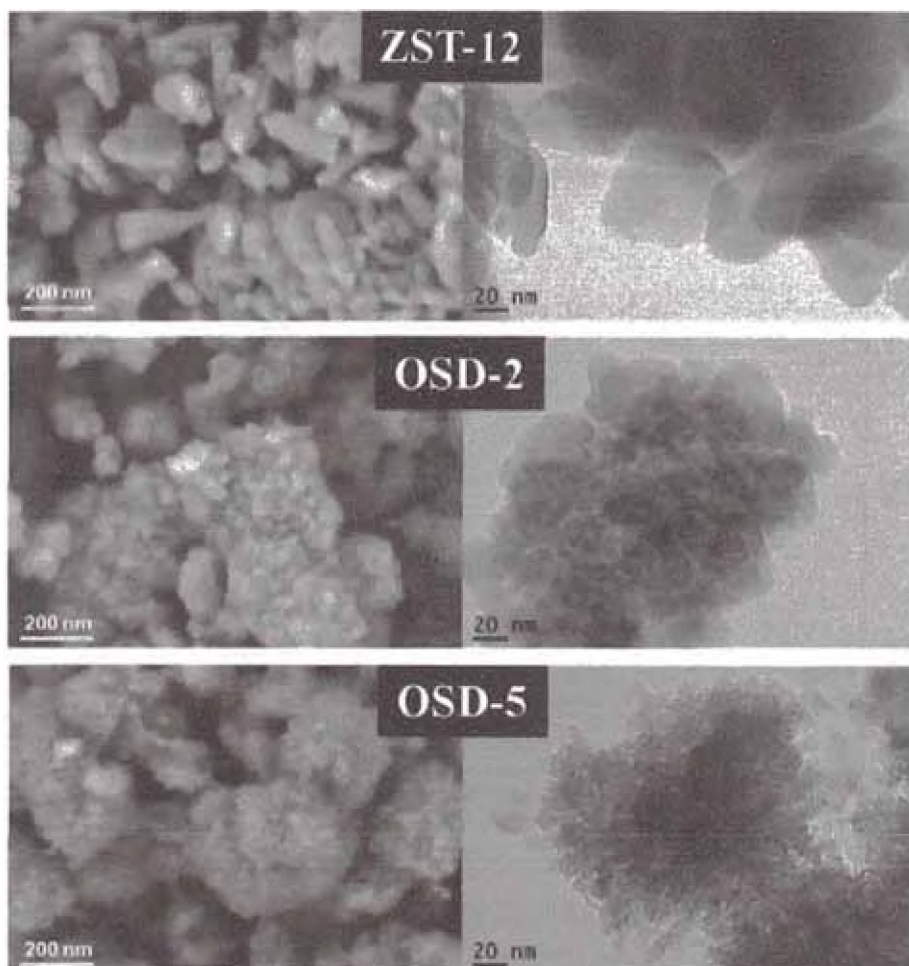


Fig. 7 Microscopía Electrónica (columna izq.: SEM, columna der.: TEM)

En la figura 7 la zeolita ZST-12 muestra una mejor morfología y definición de cristales comparado a las otras muestras [36].

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los cambios en las propiedades físicas y químicas de los materiales se miden como una función del aumento de la temperatura (con velocidad de calentamiento constante), o como una función del tiempo (con temperatura constante y / o la pérdida de masa constante). TGA puede proporcionar información acerca de los fenómenos físicos, como las transiciones de fase de segundo orden, como la vaporización, la sublimación, absorción, adsorción y desorción. Del mismo modo, TGA puede proporcionar información acerca de los fenómenos químicos incluyendo chemisorptions, desolvatación (especialmente deshidratación), descomposición, y las reacciones sólido-gas (por ejemplo, la oxidación o reducción).

Las propiedades catalíticas en las zeolitas son verificadas y estudiadas con un análisis térmico TGA.

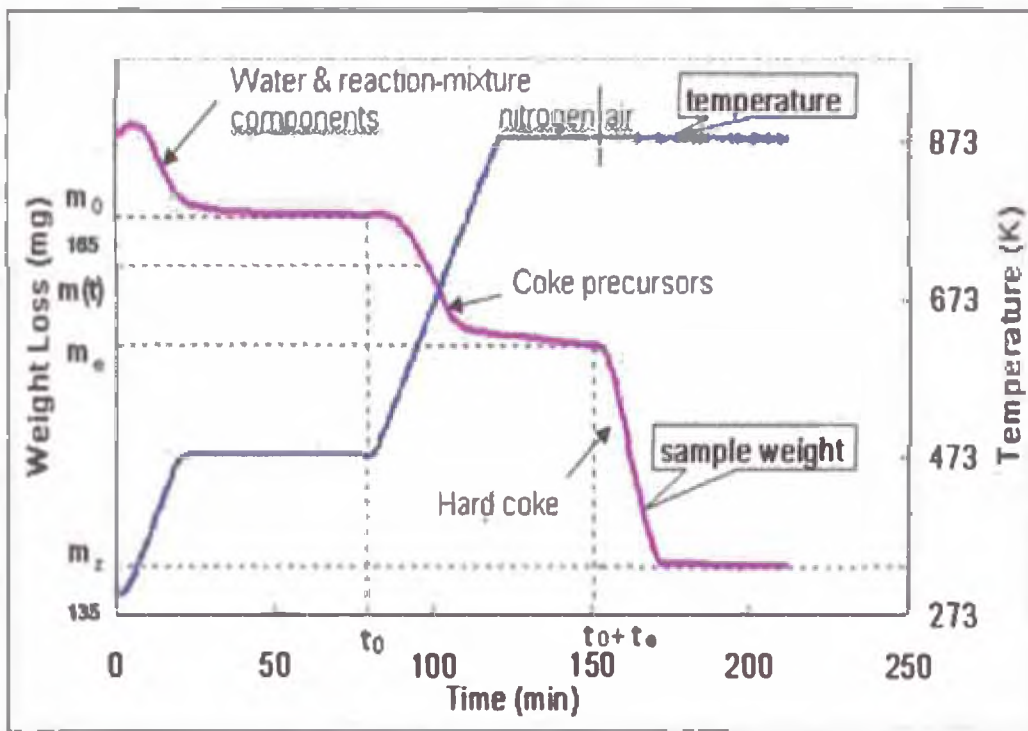


Fig. 8 Representación de TGA

La gráfica nos muestra una representación del análisis TGA de una muestra de zeolita calcinada en un reactor de lecho fijo, este análisis nos aporta información de la coquización de la zeolita, pues en el proceso de catálisis los sitios activos tienen a saturarse de coque, lo cual retrasa la catálisis, esta medición es importante para evitar dichos efectos.

### Superficie Específica: Método BET

El método BET implica la determinación de la cantidad de gas adsorbido necesario para cubrir las superficies de poros internas accesibles y las externas con una monocapa completa de adsorbato. Esta capacidad de monocapa se puede calcular a partir de la isoterma de adsorción utilizando cualquier gas siempre y cuando adsorba físicamente mediante fuerzas débiles de Van der Waals en la superficie del sólido y se pueda desorber mediante un descenso de la presión.

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas. Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a su bien conocida ecuación BET, que admitiendo la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas. La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular.

La Isoterma de adsorción – desorción de Nitrógeno, se obtiene a  $-196^{\circ}\text{C}$  a partir de la muestra calcinada, se determina el volumen del microporo ( $V_{\text{micro}}$ ) y superficie de área externa ( $S_{\text{ext}}$ ). La muestra es previamente desgasificada bajo vacío a  $150^{\circ}\text{C}$  por 24h.

*Tabla 1. Propiedades químicas y texturales de zeolitas catalizadoras MTH [36].*

Catalyst <sup>a</sup>	Si/Al	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\Delta D_{\text{pore}}$ (nm)	$V_{\text{micro}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{meso}}$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
ZST-12	11.8	388	–	0.14	0.07	46.8
ZST-40	40.1	420	–	0.15	0.08	97.0
OSD-2	13.7	444	4.3	0.12	0.31	38.2
OSD-5	13.0	524	3.9	0.11	0.32	99.2
BTZ-13	12.8	402	–	0.12	0.19	145
CTZ-16	16.0	342	>30	0.12	0.23	78.0
TA-OSD-5	25.3	514	4.1	0.11	0.35	373
PS-OSD-5	20.7	510	3.9	0.11	0.29	339

### Temperatura de desorción de amoníaco programado (NH<sub>3</sub>-TPD)

Las propiedades ácidas del catalizador se obtuvieron mediante la temperatura de desorción de amoníaco (TPD). Con anterioridad, la zeolita se coloca en un reactor de cuarzo y se trata previamente, durante 8 horas a  $450^{\circ}\text{C}$  bajo un flujo de  $60\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrógeno seco. Después de enfriar a  $90^{\circ}\text{C}$ , la adsorción de amoníaco se lleva a cabo mediante la inyección de los pulsos sucesivos de amoníaco, hasta que la superficie del catalizador se satura con amoníaco. La cantidad de amoníaco en la corriente de efluente se mide mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

#### 4.3.5. Aplicaciones

Entre las aplicaciones de zeolitas sintéticas y materiales microporosos relacionados, podemos resaltar como principal a los constituyentes de detergentes (1,05 millones de toneladas por año), seguido de la catálisis (0,15 millones de toneladas por año) y finalmente, la adsorción (0,1 millones de toneladas por año). Zeolitas de tipo A son comúnmente aplicados como mejoradores de detergentes. Además, las zeolitas de tipo A también se utilizan en aplicaciones relacionadas a la adsorción, separación y purificación, que abarca, ventanas aislantes, la purificación de olefinas, gas natural, así como de gas industrial, desecación de alcoholes, separación de parafinas y xilenos y, finalmente, la producción de oxígeno y de hidrógeno. Zeolitas de tipo X se aplican como adsorbentes para la eliminación de trazas de impurezas polares, mientras que la mordenita altamente silícea y ZSM-5 se utilizan para la desecación de gases ácidos y la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Catálisis por zeolitas con el foco en la conversión de hidrocarburos y formación, cubre en la actualidad una amplia gama de procesos relacionados con el mejoramiento de petróleo crudo y gas natural. Esto incluye, entre otros, el craqueo catalítico en lecho fluido (FCC), hidrocrqueo, desparafinado C5/C6, alquilación alifática, isomerización, oligomerización, la transformación de compuestos aromáticos, transalquilación, hydrodeciclización así como la conversión de metanol en hidrocarburos.

La zeolita de tipo Y presente en la catálisis FCC representa casi el 95% del consumo mundial total de zeolitas usadas en catálisis [4]. La Tabla 2 muestra una visión general de las zeolitas y materiales microporosos relacionados que se utilizan como catalizadores en diferentes formas modificadas a escala industrial o pre-industrial en relación con los procesos correspondientes [8,9].

*Tabla 2. Descripción general de zeolitas microporosas y materiales relacionados que se utilizan como catalizadores en diferentes formas modificadas a escala industrial o pre-industrial en relación con los procesos correspondientes*

<i>Zeolita / Material Microporoso</i>	<i>Proceso o Aplicación Tecnológica</i>
LTA (Zeolita tipo A)	Formulación de detergentes, separación, desecación
FAU (Zeolitas tipo X e Y)	Craqueo catalítico, hidrocrqueo, separación, purificación y desecación, alquilación aromática
BEA (Zeolita beta)	Aditivo FCC, producción de cumeno y etilbenceno
MOR (Mordenita)	Hidrocrqueo, hidroisomerización, desparafinado, reducción de Nox, adsorción, síntesis de cumeno, transalquilación de aromáticos
MWW (MCM-22)	Producción de etilbenceno y cumeno
MFI (ZSM-5)	Desparafinado, hidrocrqueo, producción de estireno y etilbenceno (Mobil-Badger), isomerización de xileno, metanol a gasolina (MTG), alquilación de benceno, adsorción, aromatización catalítica, aditivo FCC, desproporción de tolueno.

ERI (Erionita)	Selectoformación, hidrocraqueo
LTL (Zeolita tipo KL)	Aromatización catalítica
CHA (SAPO-34)	Metanol a olefinas (MTO)
FER (Ferrierita)	Isomerización esquelética del N-buteno
TON (Theta-1 ZSM-22)	Isomerización de parafinas de cadena larga
AEL ( SAPO-11)	Isomerización de parafinas de cadena larga

---

Las principales aplicaciones las resumimos así:

#### a) Agentes deshidratantes

Las zeolitas cristalinas contienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables, estas estructuras pueden deshidratarse por calentamiento al vacío; en estas circunstancias los cationes cambian de posición y con frecuencia quedan en sitios con número de coordinación mucho más bajo. Las zeolitas deshidratadas son muy buenos agentes desecantes, pues adsorben agua para volver a la condición preferida de coordinación alta.

#### b) Zeolitas como intercambiadores de iones

Los cationes  $M^{n+}$  de una zeolita se intercambian con otros de una disolución circundante. Es por esto que la forma  $Na^+$  de la zeolita A puede servir como ablandador de agua: los iones  $Na^+$  se intercambian con los iones  $Ca^+$  del agua dura. El ablandador de agua es reutilizable ya que puede regenerarse pasando a través de él una disolución salina muy pura; éste es un proceso familiar para cualquiera que ha utilizado una máquina lavavajillas. La zeolita A se agrega actualmente a los detergentes como ablandador de agua, reemplazando a los polifosfatos. Es posible producir agua potable a partir del agua de mar desalinizándola mediante una mezcla de zeolitas de Al y Ba, pero es un proceso tan costoso que sólo es útil en caso de emergencias.

Algunas zeolitas tienen una fuerte afinidad por cationes específicos. La clinoptilolita es una zeolita natural que secuestra el cesio. Puede servir para recobrar el  $^{137}Cs$  de los desperdicios radiactivos, intercambiando sus propios iones  $Na^+$  por cationes  $Cs^+$ . De manera similar, la zeolita A puede servir para recobrar el estroncio radiactivo.

#### c) Zeolitas como adsorbentes

Las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de sustancias a parte del agua. Los tamaños de anillo de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas adsorbidas. Una zeolita individual tiene una capacidad de tamizado altamente específica que puede ser aprovechada para la purificación o la separación. Esto se observó por primera vez ya en 1932 en la chabazita, cuando se vio que adsorbía y retenía moléculas pequeñas como el ácido fórmico y el metanol, pero no adsorbía benceno ni moléculas



más grandes. La chabazita ha sido utilizada comercialmente para adsorber emisiones contaminantes de SO<sub>2</sub> de las chimeneas.

<i>Campos de aplicación</i>	<i>Aplicaciones</i>		
	<i>Secado</i>	<i>Purificación</i>	<i>Separaciones</i>
Refinerías e industria petroquímica	Parafinas, olefinas, acetilenos, gas de reformador, gas de hidrocrqueo, disolventes	Dulcificación de "gasolina líquida" y aromáticos, eliminación de CO <sub>2</sub> de gases que contienen olefinas, purificación de gas de síntesis	Alcanos normales y de cadena ramificada
Gases industriales	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Ar, He, CO <sub>2</sub> , gas natural	Dulcificación y eliminación de CO <sub>2</sub> del gas natural, eliminación de hidrocarburos del aire, preparación de gases protectores	Compuestos aromáticos
Hornos industriales	Exogas, gas de cracking, gas de reformador	Eliminación de CO <sub>2</sub> y NH <sub>3</sub> de exogas y del gas de fisión del amoniaco	Nitrógeno y oxígeno

Es posible ajustar la apertura del poro de una zeolita para lograr la adsorción de moléculas específicas, un método consiste en cambiar un catión, este método puede servir para modificar la zeolita A de modo que separe los hidrocarburos ramificados y cíclicos de los alcanos de cadena lineal (parafinas). Cuando los iones Na<sup>+</sup> son reemplazados por iones Ca<sup>2+</sup>, la apertura efectiva aumenta.

#### 4.3.6. Mecanismos de reacción catalítica

Las zeolitas son catalizadores muy útiles que poseen varias propiedades importantes que no presentan los catalizadores tradicionales amorfos. Las cavidades de las zeolitas ofrecen un área

superficial interna tan grande que pueden albergar hasta 100 veces más moléculas que una cantidad equivalente de catalizador amorfo. La actividad catalítica de las zeolitas descationizadas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debidos a las unidades tetraédricas de  $[AlO_4]$  en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis. Las zeolitas sintetizadas normalmente casi siempre tienen iones  $Na^+$  que equilibran las cargas del armazón, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilo superficiales: los sitios de Brønsted. Como alternativa, si la zeolita no es estable en disolución ácida, es muy común formar la sal de amonio,  $NH_4^+$ , y luego calentarla para que el amoniaco se desprenda, dejando un protón. Un calentamiento posterior elimina el agua de los sitios de Brønsted, quedando un ion de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de par de electrones; éste se identifica como sitio ácido de Lewis.

Las superficies de las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Brønsted o de Lewis, o ambos, dependiendo de cómo se prepare la zeolita. Los sitios de Brønsted se convierten en sitios de Lewis cuando se eleva la temperatura por encima de los  $600^\circ C$  (fig.6).

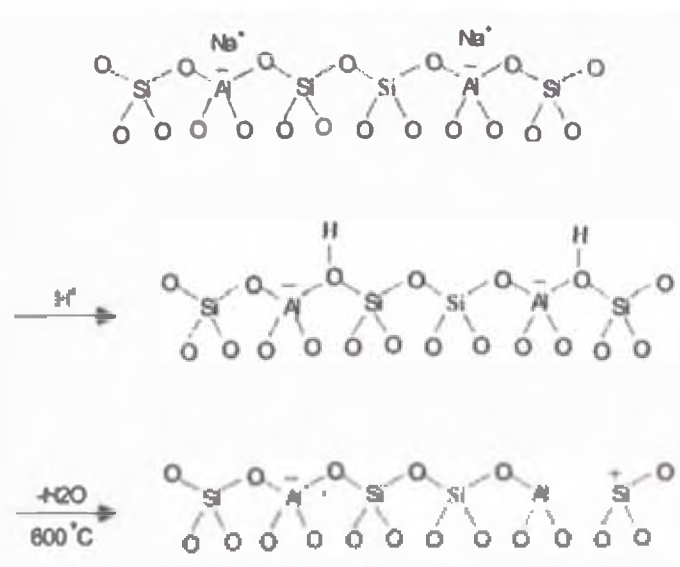


Fig. 6 Esquema para la generación de sitios ácidos de Brønsted y Lewis en las zeolitas

No todos los catalizadores de zeolita se utilizan en la forma descationizada o ácida; también es muy común reemplazar los iones  $Na^+$  por iones de lantánidos como  $La^{3+}$  o  $Ce^{3+}$ . Estos iones se sitúan como mejor puedan neutralizar tres cargas negativas separadas de Al tetraédrico en el armazón.

Otra forma de aprovechar a las zeolitas como catalizadores consiste en reemplazar los iones  $Na^+$  por otros iones metálicos como  $Ni^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ , o  $Pt^{2+}$  y luego reducirlos *in situ* para que los átomos metálicos se depositen dentro del armazón. El material resultante exhibe las propiedades

asociadas a un catalizador de metal en un soporte y se logran dispersiones extremadamente altas del metal. Otra técnica para preparar catalizadores con soporte de zeolita implica la adsorción física de un compuesto inorgánico volátil seguida por una descomposición térmica: puede adsorberse  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  en una zeolita X y descomponerse con un calentamiento leve para dejar una fase dispersa de níquel casi totalmente atómico en las cavidades, y esto ha resultado ser un buen catalizador para la conversión del monóxido de carbono a metano:



En las zeolitas tenemos 3 tipos de catálisis selectiva de forma:

1. Catálisis selectiva de reactivo: sólo las moléculas con dimensiones menores que un tamaño crítico pueden penetrar los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar ahí. En la figura 9 un hidrocarburo de cadena lineal es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero el hidrocarburo de cadena lineal es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero el hidrocarburo de cadena ramificada no puede hacerlo [7,10].

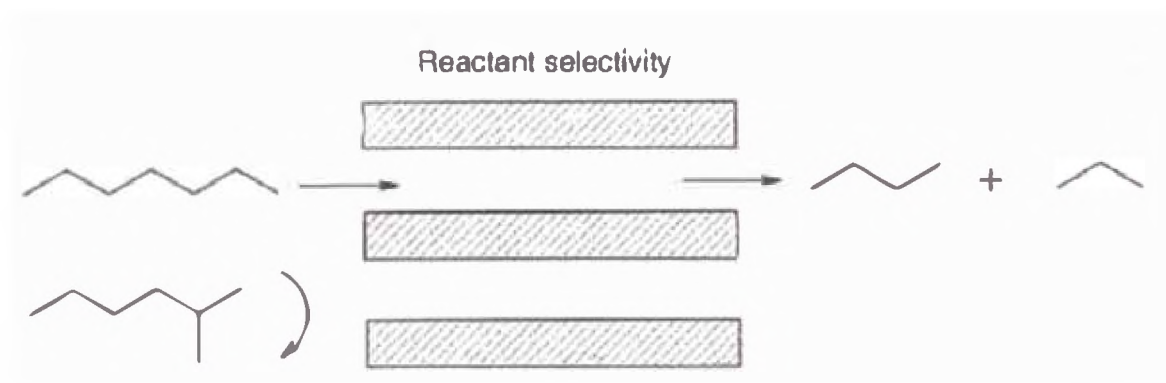


Fig. 9 Esquema de selectividad de reactivo

2. Catálisis selectiva de producto: sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de canales. La figura 10 muestra la preparación del xileno, en las cavidades se forma una mezcla de los tres isómeros, pero sólo la forma *para* es capaz de escapar [7,10].

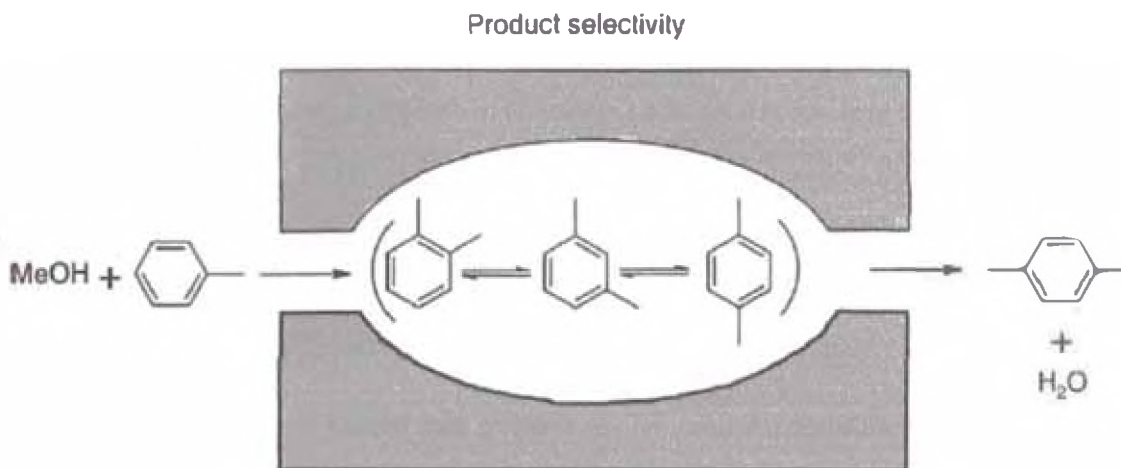


Fig. 10 Esquema de selectividad de producto

3. Catálisis selectiva de estado de transición: ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere más espacio del que está disponible en las cavidades, como se muestra en la figura 11 para la transalquilación de los dialquilbencenos.

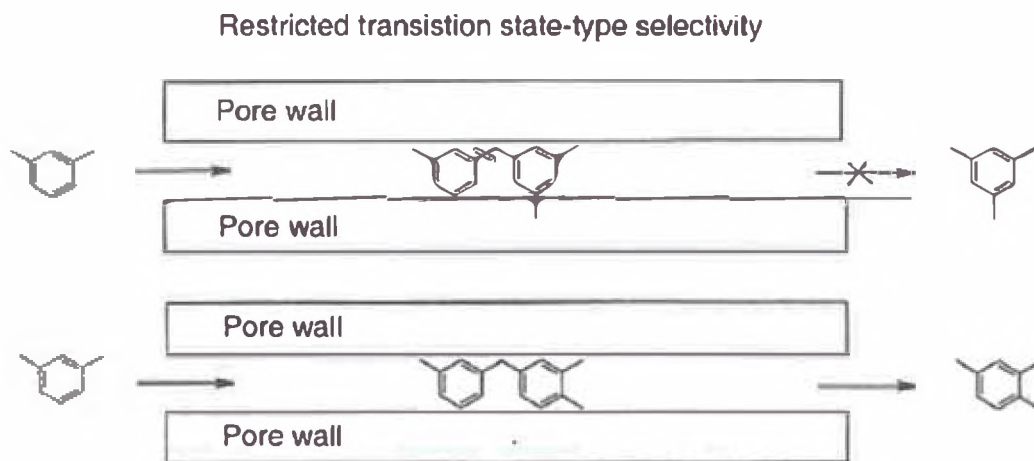
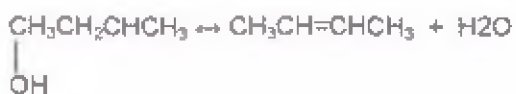


Fig. 11 Esquema de selectividad del estado de transición

La catálisis selectiva de forma de reactivo se demuestra en la deshidratación de los butanoles. Si el butan-1-ol (*n*-butanol) y el butan-2-ol (*iso*-butanol) se deshidratan ya sea sobre zeolita A o sobre zeolita X (ambas en la forma de Ca) se observa una diferencia en los productos formados.



La zeolita X tiene ventajas bastante grandes para admitir los dos alcoholes fácilmente, y ambos sufren una conversión al alqueno correspondiente. En cambio, sobre la zeolita A la deshidratación del alcohol de cadena lineal es directa y virtualmente nada del alcohol de la cadena ramificada se convierte, puesto que es muy grande para pasar a través de las ventanas más pequeñas de esta zeolita.

En general, las reacciones de craqueo catalítico de hidrocarburos utilizando zeolitas se pueden clasificar de acuerdo con los siguientes tres principales rutas mecánicas:

1. Mecanismo de craqueo clásico que consiste en un paso de transferencia de hidruro a un carbenio seguido por escisión  $\beta$ .
2. Craqueo no clásico Haag-Dessau (protolítica), mecanismo a través de un estado de transición de iones carbonio.
3. Craqueo de oligomerización.

El mecanismo de craqueo clásico se basa en el hecho de que un ion carbenio sustrae un hidrogeno de un alcano formando otro ion carbenio, que se agrieta por escisión  $\beta$  (escisión del enlace C-C situado en la posición  $\beta$  para el átomo de carbono trivalente cargado positivamente), formando un alqueno - Fig. 12

El proceso global se rige por la estabilidad de los carbenios en los diferentes estados de la reacción. Además, la velocidad de reacción disminuye en la secuencia de los iones de carbenio terciario > secundario > primarios formados. Por otra parte, la energía de activación por lo general aumenta con el aumento de nivel de energía del estado final. Por lo tanto, la tasa de reacciones a partir de los iones carbenio terciario y terminando con un carbenio terciario (tipo A en la fig. 13) es más rápido que la reacción de partida y termino con un carbenio secundario (tipo C en la fig. 13). Las diferentes rutas de reacción para los mecanismos de escisión  $\beta$  se resume en la figura 13.

Hay que tener en cuenta que estos supuestos mecanismos de escisión  $\beta$  se corresponden bastante bien con el cracking selectivo observado [8,9].

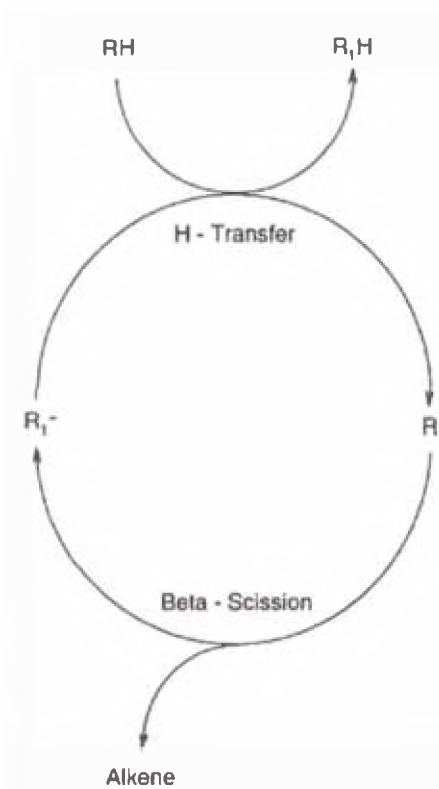


Fig. 12 Mecanismo de craqueo clásico de una molécula de alcano

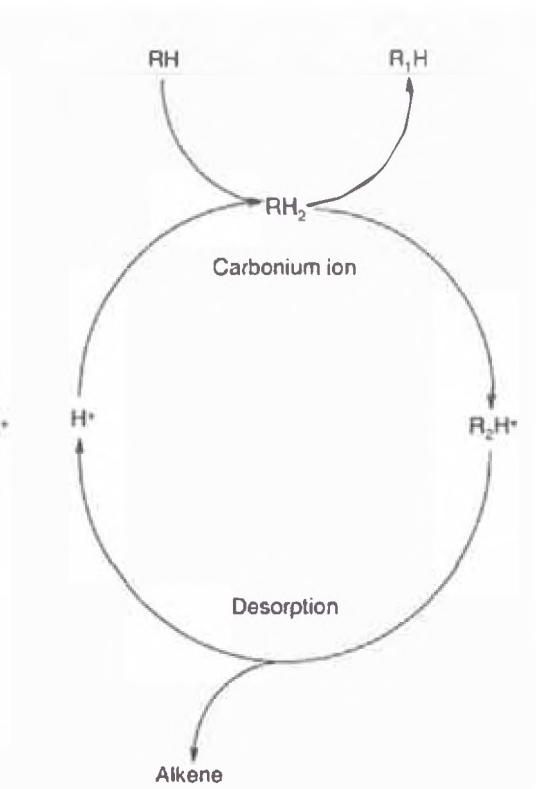


Fig. 14 Mecanismo de craqueo no clásico (protolítico) Haag-Dessau de una molécula de alcano

Deshidrogenaciones son catalizadas de manera eficiente en los sitios metálicos de catalizadores bi-funcionales, ya que los compuestos insaturados son mucho más fuertemente adsorbidos en los sitios ácidos que forman iones carbenio clásico que los saturados que forman iones carbonio no clásicos. Por lo tanto, el craqueo clásico es dominante claramente en los catalizadores bifuncionales. Sin embargo, el craqueo clásico también puede tener lugar en catalizadores ácidos mono-funcionales [10].

Zeolitas de poro grande como zeolita Y por lo general muestran una mayor tendencia al craqueo de los hidrocarburos de acuerdo con el mecanismo de craqueo clásico. Sin embargo, las pequeñas y medianas zeolitas de poro como ZSM-5 favorecen el mecanismo de Haag-Dessau no clásica que permiten reacciones mono-moleculares mientras que restringe las reacciones bi-moleculares (transferencia de hidrogeno) debido a las limitaciones estéricas en los poros. El mecanismo de Haag-Dessau (véase la fig. 14) es la clave para desentrañar los mecanismos de competencia de craqueo catalítico, incluyendo el craqueo clásico y craqueo de oligomerización. La comprensión de craqueo no clásica ha ayudado en el diagnóstico de la forma-selectividad y efectos de transferencia de masa en el craqueo catalítico por zeolitas [10].

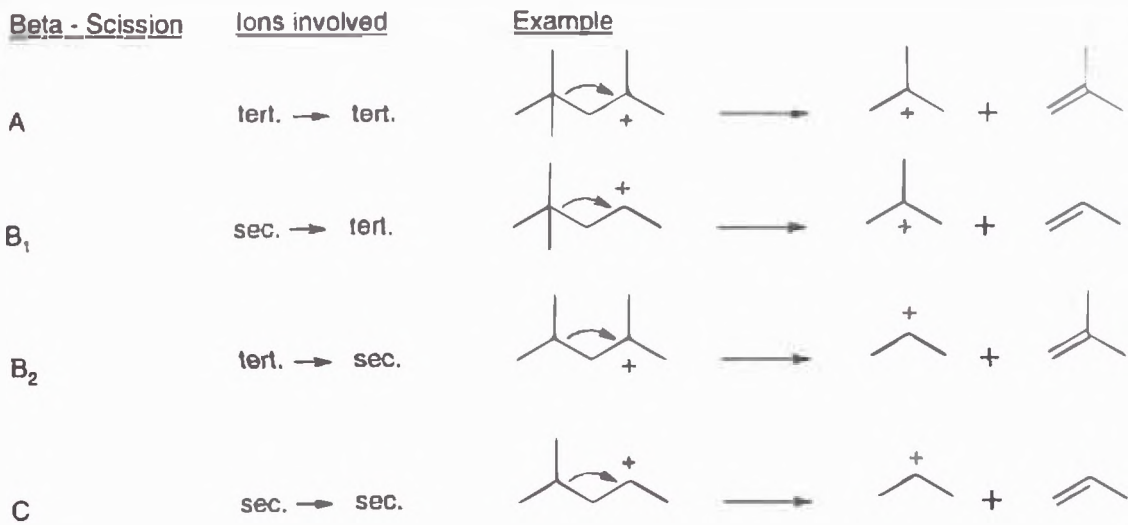


Fig.13 Mecanismos β-escisión para iones carbonio secundario y terciario

A partir del trabajo de Olah relativa a la química de hidrocarburos en superácidos se sabía que los alcanos se puede protonar a bajas temperaturas en fase líquida. Sin embargo, Haag y Dessau postularon su mecanismo en 1984, demostrando que incluso las zeolitas pueden protonar alcanos obteniendo iones carbonio - los cuales son estados de transición en el craqueo [11]. Los iones carbonio colapsan para dar lugar a los productos de craqueo: empiezan con alcanos (o de hidrógeno) y los iones carbonio más pequeños, que a su vez liberan protones para formar el producto final de craqueo que constará de alquenos [10]. La sugerencia de Haag y Dessau se basa en la descomposición del ion carbonio de una molécula de 3-metil-pentano protonado, como se muestra en (fig. 15):

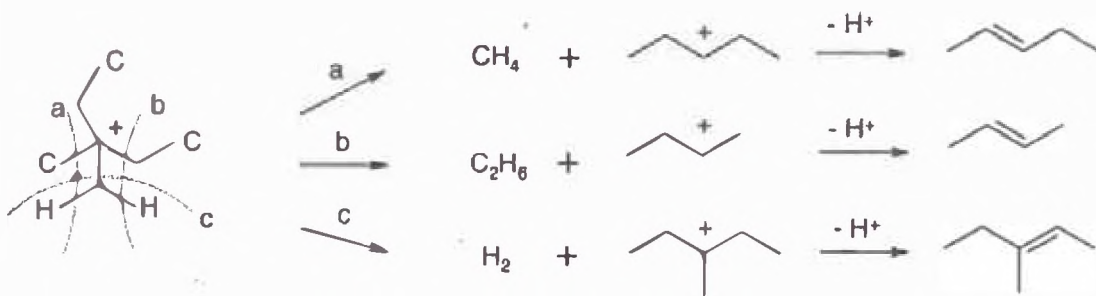


Fig. 15 Pasos de reacción esquemática del ion carbonio (craqueo protolítico) del 3-metil pentano protonado, junto con los estados de transición de deshidrogenación y craqueo.

La descomposición del ion carbonio conduce a la rotura de los enlaces C-C o C-H en el punto de la inserción de protones, esta reacción es llamada craqueo protolítico [5]. En comparación con la

química super ácido en fase líquida, la formación de los iones carbonio utilizando zeolitas es sólo significativa a temperaturas superiores a 450°C, donde existe solamente un estado de transición.

En conclusión, el mecanismo de craqueo propuesto por Haag-Dessau (también llamado mono-molecular o craqueo protolítico) es predominante en conversiones bajas, temperaturas de reacción altas, bajas presiones de reactantes y con zeolitas de poro pequeño y mediano que tienen una baja concentración de sitios ácidos de Brønsted. Todas estas condiciones favorecen una baja concentración de reactivo en los poros e impiden la transferencia de hidrogeno. La decadencia del ion carbonio en un alcano y un ion carbenio más pequeño es el paso principal en el mecanismo de craqueo Haag-Dessau.

Un esquema simplificado de reacciones catalíticas para el craqueo de alcanos sobre zeolitas, se muestra a continuación (fig. 16):

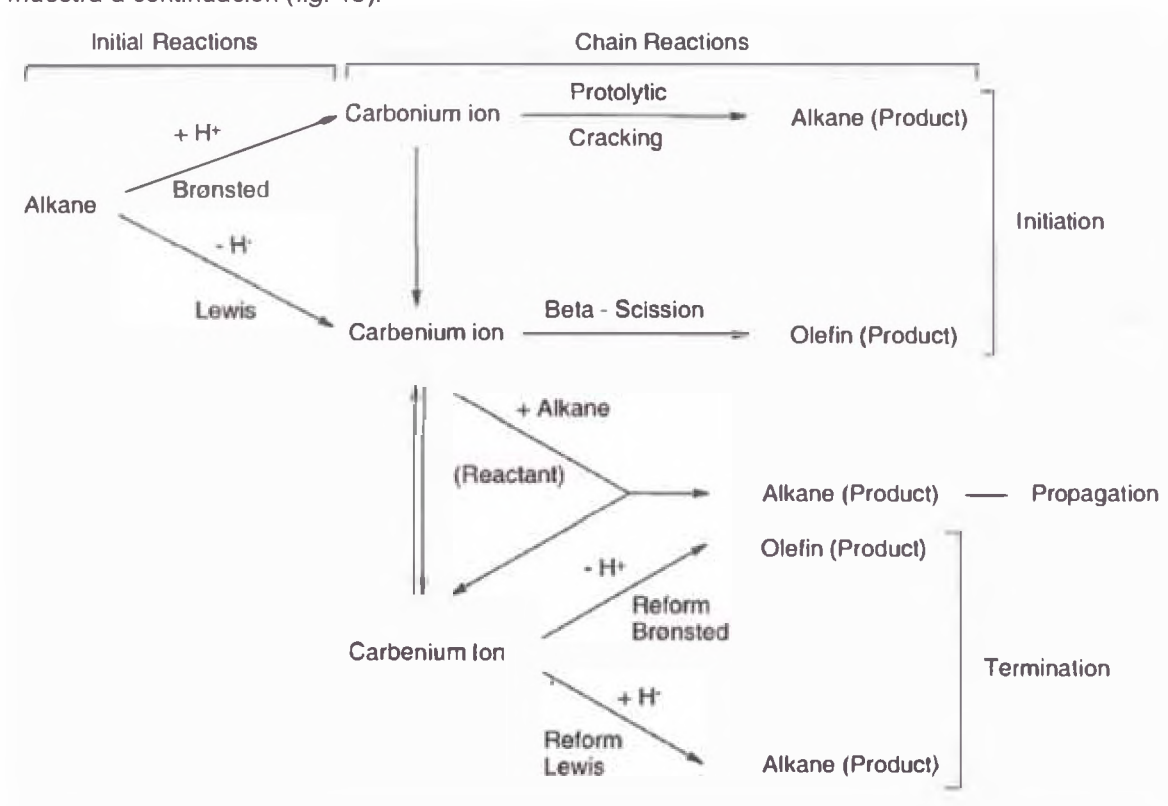


Fig. 16 Esquema de reacciones catalíticas sobre zeolitas

A mayor presión parcial del reactante, el mecanismo clásico de craqueo es gradualmente reemplazado por craqueo de oligomerización, donde observamos una oligomerización importante anterior al proceso de craqueo. La evidencia experimental para tal ruta ha sido demostrada por Werst [12] con las investigaciones de marcado, codificación y revelado de todos los productos de craqueo olefinico. La importancia de este mecanismo aumenta con una mayor conversión y mayor presión parcial así como las temperaturas de reacción más bajas. Sin embargo, la química



fundamental relacionada con este mecanismo de craqueo es básicamente la misma que la observada para el mecanismo de craqueo clásica.

#### Mecanismo para la alquilación de isobutano con n-buteno en zeolitas (formación de enlaces C-C)

Las zeolitas y otros materiales microporosos se utilizan también como catalizadores para la formación de enlaces carbono-carbono, como la alquilación de isobutano con n-buteno. El camino de reacción de la alquilación de isobutano / n-buteno es bastante complicado puesto que varias reacciones de competencia pueden tener lugar además de la alquilación regular, como la auto-alquilación, alquilación destructiva, alquilación múltiple, así como oligomerización y craqueo.

Debido a la temperatura de reacción más baja para la alquilación alifática (termodinámicamente favorecido), la etapa de desorción es a menudo difícil en estas reacciones, ya que el producto de reacción es a menudo más fuertemente adsorbido de los reactivos. Sin embargo, la mezcla de producto obtenido es un excelente componente de mezcla para la gasolina, y la reacción se lleva a cabo industrialmente ya sea la aplicación de HF o ácido sulfúrico como catalizadores ácidos. Hay una intensa búsqueda buscando alternativas atractivas para los ácidos, con zeolitas de poros grandes (entre otros catalizadores sólidos) como candidatos prometedores, sin embargo, hasta ahora estos sistemas adolecen de una vida útil del catalizador inadecuado. [5, 7, 13,14]

El mecanismo de la alquilación alifática puede ser descrito como sigue: La reacción es iniciada por la adición de un protón del n-buteno, formando el catión secundariobutil-(2), que sustrae un ión hidruro desde el isobutano formando el catión butilo terciario. Estos cationes butilo terciario interactúan con el n-buteno formando cationes isooctilo (preferentemente el alto índice de octano que presentan los trimetilpentanos). Los cationes isooctilo capturan iones hidruro del isobutano que forman isooctanos y cationes butilo terciario, que luego continúan el ciclo de reacción, ver fig. 17.

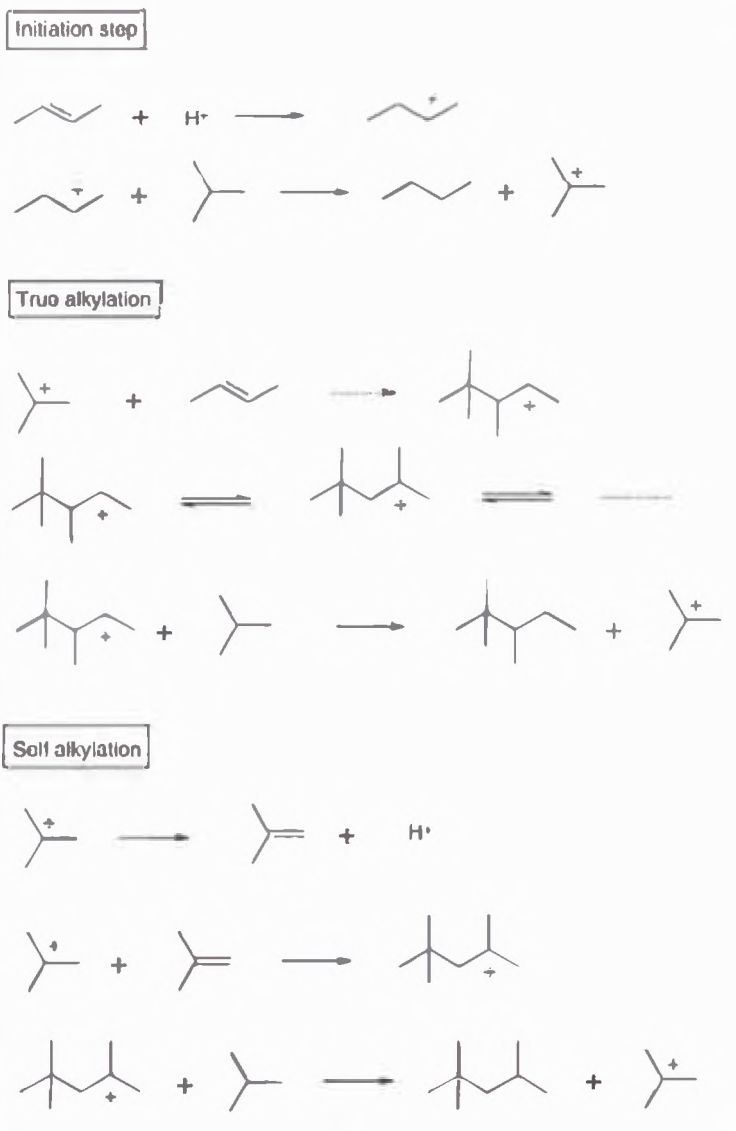


Fig. 17 Mecanismo de Alquilación alifática

La vida útil de las zeolitas de poros grandes (FAU, BEA y EMT) está determinada por las velocidades relativas de transferencia de hidruro y la adición de n-buteno. El último se controla normalmente mediante el uso de reactores de respaldo mixtas que operan a altas conversiones y bajas concentraciones de alqueno.

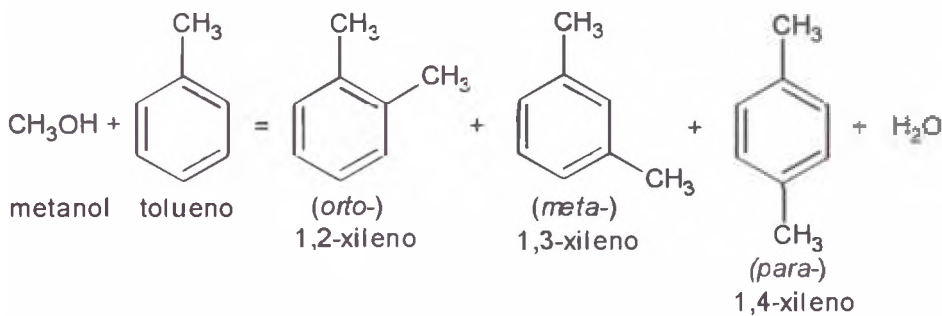
La tasa de transferencia de hidruro es en función de la estabilidad del ion carbenio y las limitaciones de espacio dadas por la estructura microporosa de la zeolita. Cuanto más lenta sea la transferencia de hidruro, múltiples alquilaciones tienen lugar, formando unidades de C12 y C16, que bloquean los sitios activos, así como los microporos y desactivan el catalizador.

Reacciones típicas son el craqueo clásico y oligomerización de sitios ácido débil de Brønsted, produciendo largas olefinas, que participan en la alquilación y producen la formación de moléculas

de alquilato más grandes, que contribuyen de nuevo a un aumento de la desactivación del catalizador.

Uno de los procesos industriales que emplea ZSM-5 nos ofrece un ejemplo de catálisis selectiva de la forma del producto: la producción de 1,4-(*para*) xileno. El *para*-xileno se utiliza en la fabricación de ácido terftálico, la materia prima para la producción de fibras de poliéster como el "terileno".

Los xilenos se producen por alquilación del tolueno con el metanol:



La selectividad de la reacción sobre ZSM-5 se debe a la diferencia en la velocidad de difusión de los distintos isómeros a través de los canales. Esto se confirma por la observación de que la selectividad aumenta con la temperatura, lo que indica la importancia creciente de la limitación de difusión. La velocidad de difusión del *para*-xileno es aproximadamente 1000 veces mayor que la de los otros dos isómeros.

El ZSM-5 se utiliza como catalizador en la desproporción del tolueno (un subproducto de la refinación del petróleo) para formar benceno y *para*-xileno, ambos productos muy valiosos. El ZSM-5 es también catalizador empleado para convertir el metanol en hidrocarburos. Esta investigación fue muy exhaustiva en los años setenta cuando escaso suministro de petróleo y los precios subieron de manera abrupta. Más tarde aumentó la disponibilidad de petróleo y los precios bajaron, con lo que gran parte de estas investigaciones se suspendieron y las plantas se dejaron como plantas piloto. Este proceso podría resultar muy importante para países como Perú, sin muchas reservas propias de petróleo pero con un suministro de gas natural importante (CH<sub>4</sub>). El metano se convierte primero en metanol, CH<sub>3</sub>OH, que luego se transforma parcialmente en éter dimetílico y agua. (Como alternativa, el metanol de alimentación se puede sintetizar fácilmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno). La conversión en hidrocarburos sobre el ZSM-5 produce principalmente hidrocarburos de cadenas ramificadas y aromáticas en el intervalo C<sub>9</sub> – C<sub>10</sub>, ideal para el combustible de alto octanaje sin plomo.

#### 4.4 OBTENCIÓN DE HIDROCARBUROS UTILIZANDO ZEOLITAS COMO CATALIZADOR.

Conociendo la gran capacidad de las zeolitas como medio “almazón” de iones intercambiables, así mismo la selectividad producto de sus cavidades microporosas, nos enfocaremos en la producción de diésel y algunos derivados combustible con interés energético obtenido a través de una conversión catalítica vía zeolitas.

La variedad de fenómenos intra-zeolita incluyen procesos tales como la (1) difusión de las moléculas (reactivos) en la zeolita, (2) fisiorción (quimisorción) en el sitio activo, (3) reacción química de la conversión, (4) y de desorción (5) difusión de las moléculas (productos) de la zeolita. Estas reacciones se originan en gran medida en los sitios ácidos presentes en la estructura de la zeolita. El primer paso en la reacción catalítica (difusión) está muy ligado al tamaño del poro de la zeolita y a los efectos vibracionales de las moléculas influenciadas principalmente a la temperatura. Los hidrocarburos son materias primas para muchos productos tecnológicamente importantes. De la gran variedad de conversiones intra-zeolita [15] craqueo y la isomerización son de particular importancia para la industria petroquímica. El proceso anterior se divide largas cadenas lineales de hidrocarburos a las moléculas de longitud intermedia. Este último proceso convierte cadenas de hidrocarburos lineales a moléculas ramificadas más estables que son importantes para la mejora de la calidad de los combustibles de motor.

Las refinerías modernas utilizan petróleo crudo de diversos orígenes para satisfacer las diferentes demandas del mercado dependiendo de qué país o región del mundo en que operan. En consecuencia, las instalaciones de proceso en diferentes refinerías pueden variar, sin embargo, muchos procesos se pueden implementar. La demanda del mercado se debe principalmente a la gasolina, diésel, queroseno y combustible, que deben cumplir con las especificaciones que se solicitan por los gobiernos nacionales. A modo de ejemplo, la categoría más avanzada de la industria del automóvil Carta mundial de combustibles (WWFC) sobre especificaciones de gasolina se resume en la Tabla 3 [16].

La calidad de la gasolina se define generalmente por el número de octano del motor (MON, construido con isoparafinas y éteres y reducido por la presencia de alquenos) y el número de octano de investigación (RON, obtenido a través de la presencia de compuestos aromáticos y éteres). El diésel se caracteriza principalmente por el número de cetano, que está vinculada a la presencia de alcanos. El número de cetano se disminuye por la presencia de compuestos aromáticos superiores [17].

Tabla 3. Especificaciones de las más avanzada gasolina propuesta en la WWFC

Parámetro	
Gasolina de bajo octano $[(MON+RON)/2]$	86.8
Gasolina de alto octano $[(MON+RON)/2]$	93.0
Oxígeno (wt. % max.)	2.7

Benceno (vol.%)	1.0
Aromáticos (vol.%)	35.0
Olefinas (vol.%)	10.0
Sulfuro (ppm)	5 — 10

En todo el mundo son unos 40 millones de barriles (un barril corresponde a 159 l) de petróleo crudo refinado por día en las refinerías. Los procesos básicos para la refinación de petróleo crudo siguen siendo los mismos, pero la tendencia es en la dirección de la tecnología de proceso más complejo. Para comenzar con el petróleo crudo se divide en varias fracciones de destilación a presión atmosférica. Durante este procedimiento se obtienen las fracciones principales de los productos del petróleo, que cubren:

Gas licuado de petróleo (GLP)	C1 —C4
Nafta	C5 a aproximadamente 180°C
Destilados medios	130 — 300°C
Diésel / gasóleo	150 — 370°C
Base de aceite lubricante / residuo atmosférico	mayor a 370°C

El residuo de la destilación atmosférica se puede utilizar como alimentación para una destilación al vacío, dando lugar a las fracciones de gasóleo de vacío (VGO denominados, 370-540°C) y los residuos de vacío (mayor que 540 ° C).

### **Oligomerización de olefinas livianas**

Las reacciones de polimerización de olefinas son procesos bien conocidos, y pueden emplearse procesos de catálisis homogénea o heterogénea. En la producción de polímeros se pueden usar diferentes métodos, como la polimerización en fase gaseosa, la polimerización en solución o la polimerización en suspensión. Usualmente, cuando se quieren producir oligómeros, se emplean los mismos procedimientos pero se usa un catalizador con actividad moderada para terminar la reacción rápidamente y obtener cadenas más cortas [18]. El crecimiento de la molécula ocurre por condensación de dos olefinas cualquiera para producir una olefina más pesada. La oligomerización ácida catalizada ocurre por medio de un mecanismo carbocatiónico como se muestra en la Fig.18 [19,20].

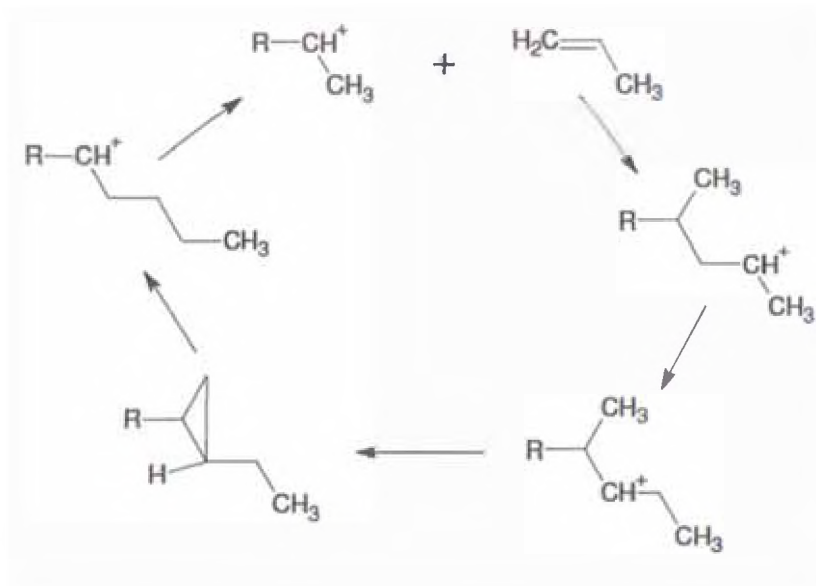


Fig. 18 Mecanismo de oligomerización de olefinas

El carbocatión puede experimentar un cambio en el hidruro y metil, o puede conducir a la formación de un trímero vía adición del carbocatión a un monómero. Las olefinas también experimentan isomerizaciones de doble enlace y de esqueleto. Además de la oligomerización, dos olefinas pueden reaccionar para formar otras dos de diferente número de carbonos (desproporcionalización). Esto puede aleatorizar la distribución de los pesos moleculares de los productos, sin un cambio significativo en el promedio del número de carbonos. También puede presentarse craqueo de las olefinas debido a la acidez del catalizador y al efecto de la temperatura. En la práctica la cinética de estas reacciones determina la distribución de los productos. Las olefinas también pueden experimentar la formación de ciclos y la transferencia de hidrógenos, produciendo ciclolefinas, aromáticos alquílicos y parafinas, lo que conlleva a que se produzca polimerización. En la Figura 19 se muestra reacciones paralelas y en serie a la oligomerización que pueden presentarse durante el proceso.

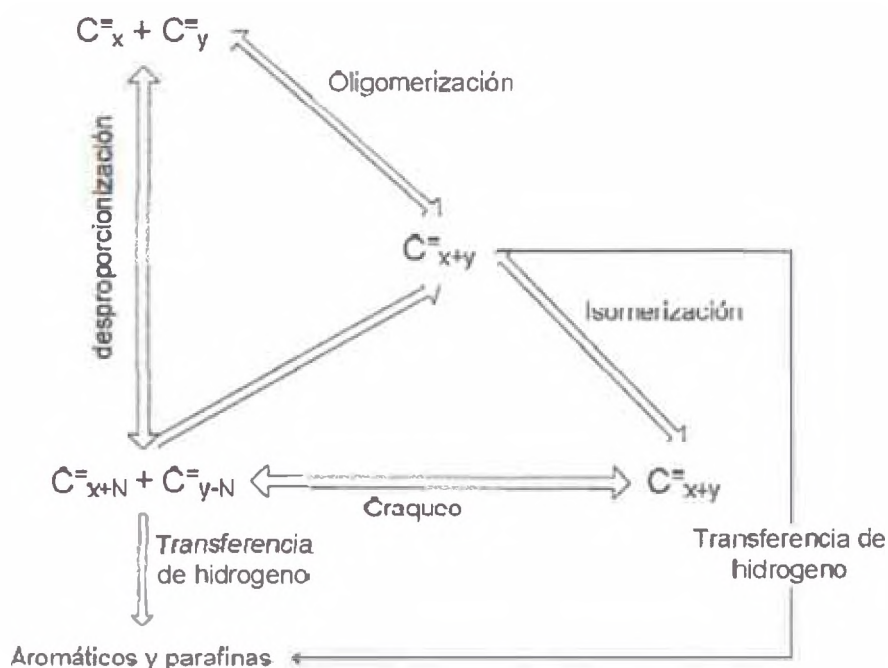


Fig. 19 Reacciones paralela y en serie a la oligomerización de olefinas

El proceso de oligomerización de olefinas livianas es una alternativa ampliamente estudiada para la obtención de combustibles. Por las características de la reacción la composición de los productos está determinada por el tipo de catalizador utilizado. Si el catalizador usado no es selectivo, la distribución de los productos de reacción es muy amplia y el grado de ramificación se vuelve considerable, lo que disminuye el índice de cetano del diésel, el octanaje de la gasolina y el valor del índice de viscosidad de los aceites lubricantes. Por esta razón es preferible usar un catalizador específico con selectividad de forma y tamaño, para que el grado de ramificación disminuya [21,22].

### Craqueo Catalítico

La unidad de craqueo catalítico es la conversión más importante en una refinería moderna. Este proceso consiste en la escisión de los enlaces C-C del hidrocarburo presentes en la materia prima (por lo general los gasóleos de vacío o residuos) con el fin de obtener gasolina, alquenos ligeros u otros hidrocarburos de bajo peso molecular. Este proceso, produce alrededor del 30% de la reserva total de gasolina ya sea directa o indirectamente, es muy flexible con respecto a las diferentes combinaciones de diseño de procesos y catalizadores. Esta flexibilidad permite a las refinerías procesar una gran variedad de materias primas y adaptar el modelo de producto a las demandas cambiantes del mercado con respecto a las especificaciones de los combustibles locales y la legislación ambiental [23].

La historia de craqueo catalítico se inició en el 1920 cuando Eugene Houdry (el padre de craqueo catalítico) utiliza una arcilla natural con tratamiento ácido como catalizador para convertir hidrocarburos en productos de menor peso molecular. Un cambio significativo en este negocio se produjo en 1942 con la introducción de la tecnología de la FCC. Un diagrama esquemático de una unidad de FCC típico se muestra en la fig. 20[23]

El proceso de FCC brevemente se puede resumir de la siguiente manera: El material de alimentación precalentado se pone en contacto con el catalizador caliente procedente del regenerador en la parte inferior del reactor de tubo ascendente, donde la mayoría de las reacciones de craqueo tienen lugar a temperaturas alrededor de 500°C y con tiempos de contacto con el catalizador de aproximadamente dos a tres segundos.

Los productos de craqueo son los hidrocarburos, que se extraen de los poros del catalizador en la unidad separadora usando vapor de agua, y después se pasan al regenerador para restaurar la actividad del catalizador por combustión del coque, formado durante las reacciones de craqueo a temperaturas de aproximadamente 700°C [23]. Parte del catalizador usado se sustituye continuamente por catalizador fresco, lo que resulta en un consumo de alrededor de 10 toneladas de catalizador por día para una unidad de FCC de tamaño mediano. El término 'fluidizado' se refiere a las partículas de catalizador en el intervalo de 60-90  $\mu\text{m}$  de poro que consiste en micro, meso y macrosferas, que se fluidiza, por ejemplo, íntimamente mezclados en una corriente de alimentación de hidrocarburo y vapor de agua vaporizado. Dado que las reacciones de craqueo son principalmente endotérmicas, se requiere balance de calor con la reacción exotérmica para la regeneración de la columna ascendente para funcionar a temperaturas de craqueo apropiados. Por lo tanto, la operación continua de una unidad de FCC depende del balance de calor del reactor de tubo ascendente y el regenerador [24].



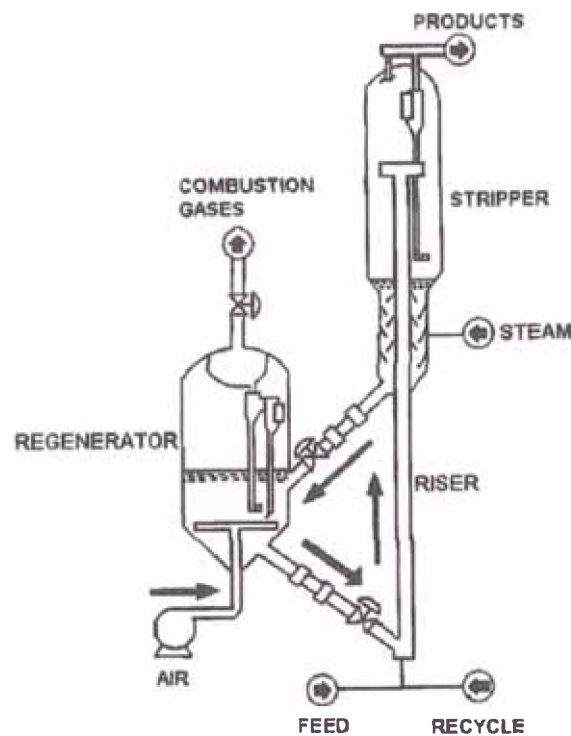


Fig. 20 Diagrama esquemático de una unidad típica FCC

Con la introducción de zeolita (tipo faujasita) en sustitución de la sílice-alúmina amorfa, un tremendo cambio relativo a la tecnología de FCC, se llevó a cabo. Catalizadores que contienen zeolita son mucho más activos, muestran altas prestaciones de rendimiento de gasolina y producen menos coque que los catalizadores basados en sílice-alúmina amorfa, lo que resulta en un aumento de las conversiones de materia prima y gravedad, así como beneficios económicos mejorados del proceso [23,24].

### **Conversión de metanol a hidrocarburos**

La química MTH y su potencial comercial se han conocido durante décadas. La crisis energética de la década de 1970 provocó un nuevo interés en la tecnología de MTG. A finales de 1970, el gobierno de Nueva Zelanda decidió construir la primera instalación del mundo para la producción de gasolina de gas natural a través de metanol [25]. En 1986, una planta con una producción anual de gasolina prevista de 600.000 toneladas sobre un catalizador H-ZSM-5 se puso en marcha, pero, debido a la consiguiente caída de los precios del crudo, sólo la etapa de síntesis de metanol, se dejó en funcionamiento. La síntesis Topsoe integrado gasolina (TIGAS) proceso de Haldor Topsoe AS, también sobre la base de HZSM-5 como catalizador, se demostró en una escala piloto a mediados de la década de 1980 [26]. Sin embargo, el proceso TIGAS nunca se amplió debido a la situación en el mercado energético global. Más tarde, se prestó más atención a la reacción MTO, y la fabricación de etileno grado polímero y propeno a partir de metanol utilizando la tecnología

Hydro UOP / Norsk se demostró en una planta de demostración [27]. La elección de catalizador para el proceso MTO Hydro UOP / Norsk es el silicoaluminofosfato H-SAPO-34. Lurgi desarrolló un proceso destinado específicamente a convertir selectivamente metanol en propeno (MTP) sobre H-ZSM-5, y el proceso se demostró en una planta de demostración conjunta Lurgi / Statoil.

Hoy en día, el interés comercial en MTG es de nuevo en aumento, y las actividades relacionadas con el gas natural y el carbón como materia prima están surgiendo. Plantas de metanol de nueva generación diseñado para producir grandes cantidades de producto a un costo significativamente menor se deben entrar en funcionamiento dentro de los próximos 5 años, lo que aumentará el beneficio y el interés en las actividades derivadas de metanol.

Con los años, el complejo mecanismo de la reacción MTH ha planteado un reto a los investigadores catálisis. En una ruta simplificada de la reacción MTH, el metanol es deshidratada con formación de éter de dimetilo y agua, seguido por la formación de alquenos de esta mezcla en equilibrio de compuestos oxigenados. La pregunta desde hace mucho tiempo ha sido el mecanismo específico detrás de este último paso, en el que los enlaces C-C se forman a partir de compuestos oxigenados (metanol / éter de dimetilo). Existe actualmente una fuerte evidencia que desfavorece mecanismos directos en el cual las moléculas de éter de metanol / dimetil se combinan para formar, por ejemplo, eteno durante la conversión en estado estacionario [28-30]. El hambre y compañeros de trabajo [31,32] han publicado datos que indican que una ruta directa a partir de metanol / dimetil éter a los hidrocarburos puede funcionar durante un período de inducción. Sin embargo, esta ruta directa más probable es que opera a una velocidad tan baja como para ser eclipsado por incluso trazas de impurezas de alcoholes / hidrocarburos superiores en la alimentación de metanol, el catalizador, o el gas portador.

Por otra parte, una ruta indirecta domina todo conocido como el "mecanismo de piscina hidrocarburo" ha sido aceptado gradualmente en los últimos años. El mecanismo de pool de hidrocarburos se introdujo conceptualmente por Dahl y Kolbe a principios del decenio de 1990 [9,10], y las contribuciones independientes más recientes [33-34], han dado lugar a una descripción en profundidad del mecanismo de reacción MTH. La piscina de hidrocarburos ha sido descrita como un andamio catalítica compuesta de moléculas orgánicas más grandes adsorbidos en la zeolita a la que el metanol / se añadió éter de dimetilo y de la que se forman alquenos y agua en un ciclo cerrado, en el que se evitan los intermediarios de alta energía – Fig. 21.

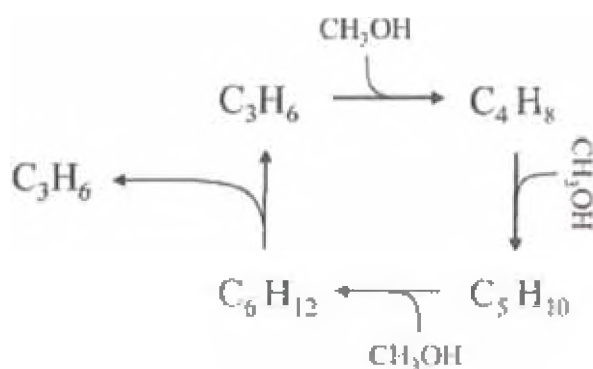


Fig. 21 Mecanismo propuesto para la formación de propeno vía metilación craqueo

### **Combustible diésel a partir de aceites vegetales**

La mezcla de ácidos mono-ésteres grasos (FAME) derivados de la biomasa (vegetales y los aceites y grasas de algas) con combustible diésel se usa en muchos países para reducir la dependencia del petróleo y por razones ambientales. A pesar de las características atractivas de diésel y las mezclas de FAME, éstas todavía presentan muchas desventajas, tales como la necesidad de un costoso proceso de transesterificación, el valor calorífico inferior de las mezclas y los problemas de compatibilidad con algunos componentes en los vehículos. Por otra parte, el proceso de transesterificación puede generar aguas residuales de preocupación para el medio ambiente. Un enfoque útil que supera muchas de estas dificultades es el aceite vegetal hidroprocesado-mezcla de gasóleo para obtener un combustible oxigenado libre. Tales mezclas hidroprocesados tienden a poseer números de cetano más grandes que el aceite de gas matriz debido a un aumento en la concentración de n-parafinas.

El proceso de hidroprocesamiento de mezclas de aceite vegetal y gasóleo se lleva a cabo sobre catalizadores sulfurados de Ni-Mo-BEA-C-alúmina a una presión y temperatura moderada. Seguidamente de un proceso de conversión y selectividad hacia desoxigenación y la descarboxilación / descarbonilación (que determinan las cantidades relativas de n-C18 y n-C17). Se usan aceites no comestibles y aceites sin procesar (sin refinar) que son más rentables para utilizar en la producción de combustible para transporte, a menudo contienen ácidos grasos libres. La transformación de la mezcla de aceite vegetal y gasóleo a un combustible de hidrocarburo puro es producida en condiciones de funcionamiento relativamente suaves sobre Ni-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que contiene zeolita β (BEA). El catalizador contiene 15% de BEA lo cual es óptimo para la formación máxima de hidrocarburo n-C18. Las bajas temperaturas, velocidades de avance y altas presiones favorece la reacción HDO produciendo parafina n-C18. La adición de BEA también aumenta la actividad de HDS del Ni-Mo-catalizador. El catalizador también es adecuado para el procesamiento de aceites no comestibles que contienen ácidos grasos libres [35].

## V. CONCLUSIONES

1. Las zeolitas son materiales microporosos muy importantes, presentan gran cantidad de aplicaciones debido a su versatilidad en su composición y su estructura casi hueca, pudiendo albergar múltiples iones metálicos, estos a su vez funcionan como intercambiadores de iones o como sitios ácidos activos en catálisis. La naturaleza química de las zeolitas se miden por la relación Si/Al, el mayor contenido de silíceo otorga propiedades hidrófobas y lo contrario, propiedades hidrófilas.
2. Muchas zeolitas debido a su alto contenido silíceo son hidrófobos, siendo muy útiles en aplicaciones de hidrocarburos y compuestos no polares. Tal es el caso de las zeolitas tipo ZSM-5 que se usa como catalizador en gran número de procesos para aplicaciones de conversión de hidrocarburos.
3. Algunas zeolitas como ZSM-5 han adquirido alto valor comercial. A través de reacciones catalíticas se obtienen muchos productos combustibles a partir de fracciones pesadas de petróleo, aceites vegetales o gas natural; lo cual indica el alto valor de las zeolitas para la tecnificación cada vez mayor de algunas refinerías y procesos de refinación.
4. La presencia de las zeolitas en procesos catalíticos ha permitido obtener productos de alto valor agregado como combustible diésel a partir de olefinas livianas.
5. Muchos países desarrollan investigaciones en áreas de catálisis como una prioridad nacional evitando así la dependencia del petróleo y combustibles fósiles.

## **VI. RECOMENDACIONES**

1. Se recomienda incursionar en estudios sobre catálisis de hidrocarburos, puesto que el Perú no es por excelencia un país productor de petróleo, estas reacciones catalíticas permiten mejorar el rendimiento de procesos actuales de refinación y a la vez permiten incursionar en nuevas fuentes de energía y combustibles.
2. Es prioridad para la Escuela de Química implementar áreas de investigación en temas de catálisis como salida a la dependencia de petróleo y combustibles fósiles importados; contribuyendo al desarrollo económico del país, así como al desarrollo de combustibles alternativos hechos en nuestro país.

## VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] O. Haag, in: J. Weitkamp, H.F. Karge, H. Pfeifer, W. Hölderich (Eds.), *Zeolites and Related Microporous* 94 L. Benco et al. / *Computational Materials Science* 27 (2003) 87–95 *Materials: State of the Art 1994*, Vol. 84, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [2] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175.
- [3] A. Pfenninger, in: *Proceedings Symposium "Industrial Applications of Zeolites"*, October 22–25, 2000, Brüggel, Belgium, Techn. Inst. VZW, p. 73.
- [4] Ch. Marcilly, in: A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Védrine (Eds.), *Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 37.
- [5] J.A. Lercher, A. Jentys, in: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 1097.
- [6] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley, Chichester, 1988, p. 121, 127.
- [7] J.A. Martens, P.A. Jacobs, in: H. van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds.), second ed., *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 137, Elsevier, Amsterdam, 2001, p. 633.
- [8] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979, p. 1.
- [9] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123.
- [10] S. Kötter, H. Knözinger, B.C. Gates, *Micropor. Mesopor. Mater.* 35–36 (2000) 11.
- [11] W.O. Haag, R.M. Dessau, in: *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis*, DEHEMA, Frankfurt, 1984, p. 305.
- [12] D.W. Werst, P. Han, S.C. Choure, E.I. Vinokur, L. Xu, A.D. Trifunac, L.A. Eriksson, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9219.
- [13] A. Corma, A. Martínez, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 35 (1993) 483.
- [14] M.F. Simpson, J. Wei, S. Sundaresan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3861.
- [15] K. Tanabe, W. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399.

- [16] R.H. Jensen, in: M. Guisnet, J.-P. Gilson (Eds.), *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press, London, 2002, p. 75.
- [17] G. Martino, P. Courty, C. Marcilly, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1801.
- [18] Mohamed Mustafa Tarek, Moussa Fuad, inventors; A process for the reparation of linear alpha-olefin oligomers. Arabia Saudita patent EP1710013A1. 2005 Apr 8.
- [19] Peratello S, Molinari M, Bellussi G, Perego C. Olefinsoligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica-alumina. *Catalysis Today* 1999 Sep 14; 52(2-3):271-7.
- [20] O'Connor CT, Kojima M. Alkene oligomerization. *Catalysis Today* 1990 Jan; 6(3):329-49.
- [21] Giuseppe Giannetto. *Zeolitas, Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. 1 ed. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.
- [22] Jon E Stanat, Georges M K Mathys, David W Turner, et al., inventors; Oligomerization of olefins. USA patent EP1494983. 2003 Oct 9.
- [23] A. Corma, A. Martinez, in: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 2825.
- [24] R. von Ballmoos, D.H. Harris, J.S. Magee, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1997, p. 1955.
- [25] M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* 29 (1999) 3.
- [26] J. Topp-Jørgensen, *Stud. Surf.Sci. Catal.* 36 (1988) 293.
- [27] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catal.Today* 106 (2005) 103.
- [28] W. Song, D.M. Marcus, H. Fu, J.O. Ehresmann, J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 3844.
- [29] D.M. Marcus, K.A. McLachlan, M.A. Wildman, J.O. Ehresmann, P.W. Kletnieks, J.F. Haw, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3133.
- [30] D. Lesthaeghe, V. Van Speybroeck, G.B. Marin, M. Waroquier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 1714.
- [31] W. Wang, A. Buchholz, M. Seiler, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15260.

- [32] Y. Jiang, W.Wang, V.R.M. Marthala, J. Huang, B. Sulikowski, M. Hunger, J. Catal. 238 (2006) 21.
- [33] P.W. Goguen, T. Xu, D.H. Barich, T.W. Skloss, W. Song, Z. Wang, J.B. Nicholas, J.F. Haw, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2650.
- [34] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, Catal.Today 106 (2005) 108.
- [35] T.M. Sankaranarayanan, M. Banu, A. Pandurangan, S. Sivasanker. Hydroprocessing of sunflower oil–gas oil blends over sulfided Ni–Mo–Al–zeolite beta composites. (2011) 1 – 7
- [36] Jeongnam Kim, Minkee Choi, Ryong Ryoo; Effect of mesoporosity against the deactivation of MFI zeolite catalyst during the methanol-to-hydrocarbon conversion process; Journal of Catalysis; (2010) 219–228



## VIII. ANEXOS

### ANEXO I: Lista de Abreviaturas

BEA	Zeolita Beta
FAME	Ésteres metílicos de ácidos grasos, biodiesel
FAU (Zeolitas tipo X e Y)	Faujasita
FCC	Craqueo Catalítico Fluido
FER	Ferrierita
GLP	Gas licuado de petróleo
SOx	Óxidos de Azufre
NOx	Óxidos de Nitrógeno
HDO	Hidrodeshidrogenación
HDS	Hidroxidesulfuración
UOP	Productos Universales de Petróleo
MON	Número de Octanos del Motor
RON	Número de Octanos de Investigación
MOR	Mordenita
MTG	Metanol a gasolina
MTH	Metanol a hidrocarburos
MTO	Metanol a olefinas
ACPM	Aceite combustible para motores
TPA	Tetrapropilamonio
WWFC	Carta Mundial de Combustibles
TIGAS	Integración de síntesis y conversión de metanol
MTP	Metanol a Propeño

## ANEXO II: Técnicas de Caracterización

### Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se incide en varias direcciones, debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción da lugar a un patrón de reflexiones que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal. La ley de Bragg proporciona una representación muy simple del proceso, considerando el fenómeno desde el punto de vista de una reflexión pura en los planos reticulares paralelos de un cristal perfecto, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin \theta$$

dónde:

$\lambda$ : Longitud de la onda de los rayos X.

d: Distancia entre los planos.

$\theta$ : Ángulo de difracción.

n: Orden de reflexión.

Cada compuesto contiene una serie única de ángulos de difracción de rayos X, que los diferencia de los demás. El registro obtenido en el patrón de difracción contiene toda la información estructural del material en estudio, en forma de distancias interplanares, las cuales son características de cada cristal y viene dada por la posición y el tamaño de los átomos. También se puede obtener información de fases cristalinas, para diferenciar distintas fases dentro de una misma muestra y estimar el tamaño de las partículas.

### Área superficial por el modelo de Brünauer-Emmett-Teller (BET)

La técnica de fisisorción de gases es la técnica más empleada en la determinación de áreas superficiales, distribución de tamaños de poro y calores de adsorción.

La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de van der Waals que pueden ser de tipo dipolo dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido, se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que dependen de la presión del gas y la temperatura. La relación existente entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar como una isoterma de adsorción.

Se pueden distinguir cinco tipos de isotermas, como las que se observan en la Figura 22, de acuerdo con la IUPAC, estas se corresponden a diferentes sólidos y se basan en las diferentes interacciones que pueda tener el material con el adsorbato y, por lo tanto, está relacionado con la porosidad del mismo y las formas de éstas.

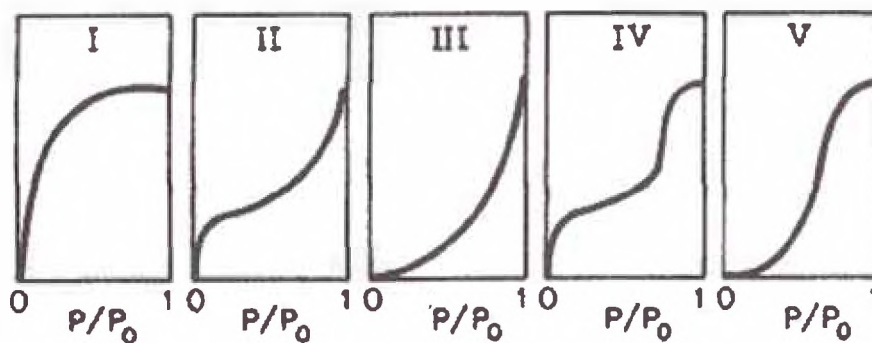


Figura 22. Tipos de isotermas de acuerdo a los diferentes sólidos.

El método más utilizado para la determinación de las áreas superficiales es el de Brünauer, Emmett y Teller (BET). La teoría de BET está basada en la desarrollada isoterma por Langmuir, extendida a la formación de multicapas, la cual presume que el calor de adsorción liberado a partir de la segunda capa son todas iguales.

Este método de cálculo, asume que la rapidez de adsorción sobre la superficie descubierta es igual a la rapidez de desorción de la monocapa y la adsorción sobre la monocapa es igual a la rapidez de desorción de la segunda capa, en su forma lineal la isoterma de BET se representa según la ecuación:

$$\frac{p}{n^a(p_o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C - 1}{n_m^a C \left( \frac{p}{p_o} \right)}$$

dónde:

$n^a$  y  $n_m^a$ : la cantidad absorbida a la presión de equilibrio  $P/P_o$  y la cantidad absorbida en la monocapa respectivamente.

C: una constante la que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET.

La ecuación 2 da una adecuada descripción para materiales micro, meso y macroporosos sobre un rango limitado de presión relativa, usualmente entre 0,05 y 0,3; por debajo de 0,05, el principio de homogeneidad energética de la superficie no es aplicable a la mayoría de los adsorbentes y por encima de 0,3 deben considerarse las interacciones laterales de las moléculas, lo que no sustenta la teoría BET.

El área de superficie BET ( $A_{BET}$ ), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_{BET} = (n_m^a) (N_a) (a_m)$$

dónde:

$N_a$ : constante de Avogadro.

$a_m$ : área de la sección transversal de la molécula.

La aplicabilidad de la teoría BET a materiales con microporos estrechos puede tener fuertes limitaciones al asumir la absorción en multicapa por lo que puede ser inapropiado en poros muy estrechos.

### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica se basa en emplear un microscopio que utiliza un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El TEM permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón solamente pueden ser observados organismos muertos, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan la luz.

La microscopía electrónica es una herramienta importante que permite la caracterización de diversos materiales utilizando un microscopio electrónico con un haz de electrones de alta energía, que interactúa con la muestra. A través del microscopio electrónico se puede obtener mucha más información, para analizar y explicar fenómenos que ocurren en una escala de micras, o menores a esta unidad. Además, estos instrumentos pueden ser analíticos incorporándoles dispositivos para análisis elemental. Esta técnica es importante en el análisis de materiales, debido a su alta resolución. Las imágenes obtenidas contienen elevada magnificación, alto contraste, diferentes informaciones sobre la geometría, cristalografías, estructuras y composición química de la zona de la muestra donde se origina la señal.

### Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica que utiliza un microscopio que emplea electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio utilizado.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.