

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TRABAJO DIRIGIDO

PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIA QUÍMICAS
“MATERIALES ZEOLITICOS COMO CATALIZADORES EN EL CAMPO DE LA
PETROQUÍMICA: CATALIZADORES PARA CRAQUEO CATALÍTICO DE
HIDROCARBUROS”

POSTULANTE: *UNIV. EDGAR VLADIMIR CÁRDENAS TAPIA*

TUTORES: *DR. SAÚL CABRERA M.*
DRA. MARÍA EUGENIA GARCÍA

TRIBUNALES: *DR. HERIBERTO CASTAÑETA*
DR. WALDO YAPU

LA PAZ - BOLIVIA

2012

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado

A mi mama Esthela, Gracias por todo...

y a K.X.P.V.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración de muchas personas, a quienes que me gustaría agradecer con estas palabras.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias al Dr. Saúl Cabrera por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela, por su apoyo incondicional y su dedicación a lo largo del mismo.

A la Dra. María Eugenia García por su paciencia durante el desarrollo de la materia.

Quisiera también agradecer a mis compañeros del Área de Química Inorgánica que tras estos años se han convertido para mí en unos buenos amigos.

Agradecer también a la EBIH por su patrocinio en la elaboración de este trabajo.

Finalmente quisiera agradecer el apoyo que me brindó mi familia para embarcarme en esta aventura, a mi madre Esthela, mi padre Johnny, y a mi hermano Iván, gracias por todo.

Y un agradecimiento especial a Karen, que me ha acompañado en este viaje, gracias por estar siempre ahí, gracias por escucharme y gracias por apoyarme incondicionalmente y por no dejar que me rinda nunca.

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
INDICE	iii
INDICE DE ILUSTRACIONES	v
INDICE DE TABLAS	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN	1
CAPITULO 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS	3
1.1 Introducción	3
1.2 Objetivo general.....	4
1.3 Objetivos específicos.....	4
CAPITULO 2. MARCO TEORICO	7
2.1 Antecedentes	7
2.1.1 Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado.....	7
2.2 El Catalizador de Craqueo Catalítico	11
2.2.1 Matriz.....	11
2.2.1.1 Óxidos de Aluminio	12
2.2.1.1.1 La ruta de los Atramos	14
2.2.1.1.2 Procesos Hidrotermales	17
2.2.2 Zeolita.	19
2.2.2.1 Estructura y Características de las Zeolitas	20
2.2.2.2 Síntesis de Zeolitas.....	32
2.3 Principales Materiales Zeolíticos Utilizados en el craqueo catalítico	37
2.3.1 Zeolita Y y USY.....	38
2.3.2 Zeolita ZSM – 5.....	45
2.4 Filler & Binder	48
2.5 Aditivos	49
2.6 Mecanismo Del Craqueo Catalítico	52
2.6.1 Formación del Carbocation Sobre el Sitio Activo y Reacciones involucrando Carbocationes .	52
2.6.1.1 Isomerización de Carga.....	55
2.6.1.2 Remodelación de Cadena.....	55
2.6.1.3 Ruptura de Cadena.....	56
2.6.1.4 Formación de enlaces y reacciones bimoleculares	57
2.6.1.5 Transferencia de hidrogeno	58
2.7 Diatomita.....	59

CAPITULO 3. METODOLOGIA.....	62
3.1 Metodología de Síntesis	62
3.1.1 Síntesis de Óxidos de Aluminio mesoporosos.....	62
3.1.2 Síntesis de Zeolita Y.....	65
3.2 Metodología de Caracterización Estructural.....	67
3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	67
3.2.3 Adsorción – Desorción de Nitrógeno (BET).....	68
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	71
4.1 Caracterización de Materiales.....	71
4.1.1 Caracterización de los Óxidos de Aluminio.....	71
4.1.1.1 Difracción de rayos X.....	71
4.1.1.2. Porosimetría (método BET).....	73
4.1.2. Caracterización de la Zeolita Y.....	76
4.1.2.1 Tratamiento Diatomita: Difracción de rayos X e ICP-MS.....	76
4.1.2.2 Síntesis Zeolita Y: Difracción de Rayos X.....	79
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
5.1 Conclusiones	84
5.2 Recomendaciones	85
CAPITULO 6. REFERENCIAS	87
ANEXOS.....	I

INDICE DE ILUSTRACIONES

ILUSTRACIÓN 1 PRINCIPALES HITOS HISTÓRICOS EN EL DESARROLLO DEL PROCESO DE FCC.....	9
ILUSTRACIÓN 2 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UNA UNIDAD GENÉRICA DE FCC.	10
ILUSTRACIÓN 3 COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR DE FCC.....	11
ILUSTRACIÓN 4 RUTAS EN EL PROCESO SOL-GEL: (A) A PARTIR DE SALES INORGÁNICAS (B) A PARTIR DE ALCÓXIDOS METÁLICOS.	13
ILUSTRACIÓN 5 DIAGRAMA ESTRUCTURAL DE LOS COMPUESTOS DERIVADOS DE LA TRIETANOLAMINA, DENOMINADOS ÁTRANOS.....	15
ILUSTRACIÓN 6 ALUMATRANO (A) MONÓMERO (B) DÍMERO.....	17
ILUSTRACIÓN 7 UNIDAD BÁSICA DE CONSTRUCCIÓN, TETRAEDROS DE UN ÁTOMO T.....	21
ILUSTRACIÓN 8 UNIDADES SECUNDARIAS DE CONSTRUCCIÓN (USC).....	22
ILUSTRACIÓN 9 UNIDADES POLIÉDRICAS FORMADAS A PARTIR DE LAS UNIDADES SECUNDARIAS DE CONSTRUCCIÓN (USC)	23
ILUSTRACIÓN 10 CADENAS PRESENTES EN LAS ESTRUCTURAS DE LAS ZEOLITAS.....	23
ILUSTRACIÓN 11 CONSTRUCCIÓN DE CUATRO ESTRUCTURAS DIFERENTES A PARTIR DE LA MISMA UNIDAD POLIÉDRICA, CAJA B, O SODALITA	24
ILUSTRACIÓN 12 SITIOS ÁCIDOS EN ZEOLITAS	28
ILUSTRACIÓN 13 ESQUEMA DEL MECANISMO MEDIANTE TRANSPORTE EN SOLUCIÓN	35
ILUSTRACIÓN 14 ESQUEMA DEL MECANISMO MEDIANTE TRANSFORMACIÓN SOLIDO-FASE.....	36
ILUSTRACIÓN 15 DIÁMETRO DE PORO DE LA ZEOLITA Y	39
ILUSTRACIÓN 16 SODALITA	39
ILUSTRACIÓN 17 UNIDAD SODALITA CONECTADA A LAS CARAS HEXAGONALES EN LA ZEOLITA Y. LOS TRES TIPOS DE SITIOS CATIÓNICOS SON MOSTRADOS.	39
ILUSTRACIÓN 18 FORMACIÓN DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE BRONSTED	41
ILUSTRACIÓN 19 FORMACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS DE LEWIS A MAS DE 750 °C.....	42
ILUSTRACIÓN 20 LA ULTRA ESTABILIZACIÓN DE LA ZEOLITA Y INVOLUCRE UN PASO INICIAL DE REMOCIÓN DE AL DE LA RED CRISTALINA, SEGUIDO POR LA INCORPORACIÓN DE SI EN SU LUGAR	43
ILUSTRACIÓN 21 DIFERENTES TIPOS DE ZEOLITA Y Y SUS TAMAÑOS DE CELDA UNIDAD (UCS).....	44
ILUSTRACIÓN 22 CORRELACIÓN ENTRE LA RELACIÓN AL/SI Y LA UCS	45
ILUSTRACIÓN 23 (A) UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5. (B) ASOCIACIÓN DE LAS UNIDADES QUE FORMAN CADENAS EN UNA ZEOLITA ZSM-5 (C) LÁMINA CARACTERÍSTICA DE LA ZEOLITA ZSM-5. (D) VISTA TRIDIMENSIONAL DE LOS SISTEMAS POROSOS DE LA ZEOLITA ZSM-5.	46
ILUSTRACIÓN 24 ESTRUCTURA Y DIMENSIONES DE LOS POROS DE LA ZEOLITA ZSM-5 (IZA).....	48
ILUSTRACIÓN 25 A) ION CARBENIO. B) ION CARBONIO.....	53
ILUSTRACIÓN 26 ESTABILIDAD DEL ION CARBENIO SEGÚN TIPO DE CARBÓN CON CARGA POSITIVA (DE IZQUIERDA A DERECHA: TERCIARIO, SECUNDARIO, PRIMARIO).....	53
ILUSTRACIÓN 27 HORNO TUBULAR PARA SÍNTESIS EN DIFERENTES TIPOS DE FLUJO.....	62

ILUSTRACIÓN 28 RAMPA DE CALENTAMIENTO DURANTE EL PROCESO DE SÍNTESIS HIDROTERMAL Y POSTERIOR CALCINACIÓN	64
ILUSTRACIÓN 29 EQUIPO DE RAYOS X DE TIPO RIGAKU.....	68
ILUSTRACIÓN 30 POSÍMETRO MARCA Y MODELO AUTOSORB IQ AG	69
ILUSTRACIÓN 31 ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS ALÚMINAS SINTETIZADAS (H ₂ O/ALTEA = 26/1); (A) ALÚMINA M6126A, (B) DIFRACTO SIMULADO PATRÓN 77-0403	71
ILUSTRACIÓN 32 CELDA UNIDAD DE LA ESPINELA MgAl ₂ O ₄ : 56 ÁTOMOS: 8 Mg EN TETRA, 16 Al EN OCTAÉDRICA, Y 32 O EN DISPOSICIÓN FCC.	72
ILUSTRACIÓN 33 COMPARACIÓN DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO [MÉTODO BHJ]	74
ILUSTRACIÓN 34 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, DIATOMITA EN BRUTO Y DIATOMITA TRATADA CON ACIDO	76
ILUSTRACIÓN 35 A) DIATOMITA B) DIATOMITA LUEGO TRATAMIENTO HIDROTERMAL CON ACIDO.....	78
ILUSTRACIÓN 36 ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (A) MUESTRA ZY6 5 H DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL (B) MUESTRA ZY5 6 H DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL (C) MUESTRA ZY4 7 H DE TRATAMIENTO HIDROTERMAL Y (D) PATTERN ZEOLITA Y REF.CODE: 01-076-0109	82
ILUSTRACIÓN 37 EL HAZ INCIDENTE CHOCA CON LOS PLANOS CRISTALINOS	I
ILUSTRACIÓN 38 MANERA DE FUNCIONAMIENTO DE UN DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X.....	II
ILUSTRACIÓN 39 GRÁFICO PRESIÓN-VOLUMEN	IV

RESUMEN

Se sintetizaron óxidos de aluminio que pueden ser utilizados como matrices para catalizadores de FCC, los mismos se sintetizaron por la ruta de los Atranos, a partir de Alcoxidos de aluminio y Trietanolamina como acomplejate para obtener el complejo atrano, al cual se le agrega amoniaco para conseguir la precipitación del hidróxido de aluminio, por análisis de Difracción de Rayos X, se confirma la obtención de óxidos de aluminio del tipo γ -alúmina, por análisis BET de porosimetría se confirma que se obtuvieron alúminas con porosidad en el rango de los mesoporosos y áreas superficiales entre 100 a 170 m²/g.

Se sintetizaron también materiales zeolíticos, los cuales son la parte activa del catalizador de FCC, los mismos se sintetizaron a partir de diatomita nacional (tratada con ácido sulfúrico y procesos hidrotermales) como fuente alternativa y de bajo costo de silicio, sulfato de aluminio para alcanzar la relación Si/Al deseada e hidróxido de sodio para regular el pH, se sintetizó específicamente Zeolita Y, a diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal (5, 6 y 7 horas), por análisis de difracción de rayos X, se confirma la obtención de la Zeolita Y, propiamente dicho la formación de dos fases, faujasita y un silicoaluminato amorfo, mostrando que el tiempo óptimo de síntesis hidrotermal es de 6 horas, dando como resultado la fase Faujasita en mayor cantidad y el silicoaluminato amorfo en menor cantidad.

CAPITULO 1
INTRODUCCION Y
OBJETIVOS

CAPITULO 1. INTRODUCCION Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado (FCC por sus siglas en inglés) es el proceso más usado en las refinerías para convertir las fracciones pesadas del crudo en gasolina y en otros hidrocarburos valiosos. Es por mucho, el proceso que más demanda catalizador en el mundo (1400 toneladas diarias). El proceso consiste en la ruptura de hidrocarburos pesados en moléculas pequeñas de alto valor agregado mediante la acción de un catalizador.

Durante los últimos 50 años el FCC ha ganado importancia, no sólo como objeto de interés industrial, sino como ente impulsor de gran parte de la investigación científica en catálisis heterogénea.

El FCC es uno de los procesos más importantes del entorno petrolero, por su alto impacto económico y ambiental. La sociedad contemporánea se mueve cuando hay combustible, y se resiente cuando el mismo escasea.

La demanda global de diesel ha aumentado un 30% en los últimos años debido a su bajo costo y su alto desempeño comparado con la gasolina y otros combustibles. Se estima que la demanda en Bolivia continuara aumentando durante los años siguientes 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 desarrolladas en el país mostrando la necesidad de implementar planes de desarrollo energético en el país, dado que la producción nacional de este combustible es insuficiente para cubrir las demandas del mismo haciendo cada vez mas dependiente al país de la importación de estos valiosos recursos energéticos sumiendo mas al país en una imposibilidad notable de alcanzar cubrir la demanda.

La composición y propiedades del petróleo Boliviano hacen aun más difícil la tarea de realizar una verdadera industrialización de los hidrocarburos, teniendo que buscar otras soluciones para cubrir la demanda de combustibles en la nación.

Debe ser apuntado además, que en Bolivia no existe la unidad de Craqueo Catalítico en ninguna refinería del país.

Cabe señalar que el presente trabajo no es un estudio del proceso de FCC en sí, sino es en un inicio la obtención de Catalizadores de FCC mediante un nuevo método de síntesis, principalmente de la parte activa del catalizador: la zeolita Y, a partir de Diatomita de yacimientos nacionales ubicados en Potosí, como fuente alternativa de SiO_2 . Además de la síntesis de matrices activas de Óxidos de aluminio mesoporosos.

En una instancia posterior realizar la caracterización de los materiales obtenidos y de materiales comerciales para hacer una comparación entre ambos y así observar las propiedades de cada uno.

Finalmente optimizar los métodos de síntesis para así lograr productos con características cercanas o similares a los catalizadores comerciales.

Y en un futuro realizar una evaluación del comportamiento de los catalizadores obtenidos, sobre algunas de las reacciones que ocurren durante la transformación de hidrocarburos es decir en el proceso de craqueo catalítico FCC.

1.2 Objetivo general

Desarrollar procesos optimizados de síntesis y caracterización de matrices y materiales zeolíticos para su posterior aplicación como catalizadores en procesos de Craqueo Catalítico.

1.3 Objetivos específicos

- ◆ *Identificar Catalizadores de interés industrial en el campo del craqueo catalítico.*

- ◆ *Evaluar el estado del arte en investigación científica y tecnología en catalizadores de craqueo catalítico.*
- ◆ *Implementar y optimizar procesos de síntesis y caracterización de matrices para catalizadores zeolíticos para craqueo catalítico.*
- ◆ *Implementar y optimizar procesos de síntesis y caracterización de materiales zeolíticos para catalizadores de craqueo catalítico*

CAPITULO 2

MARCO TEORICO

CAPITULO 2. MARCO TEORICO

2.1 Antecedentes

2.1.1 Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado

Durante 1942, en medio de la Segunda Guerra Mundial, un Nuevo proceso de refinamiento de petróleo y catalizadores fueron desarrollados y comercializados. Esta tecnología, llamada *Craqueo Catalítico de Lecho Fluidizado* (FCC), dio un mejoramiento dramático en el capital y costos de operación con respecto a los procesos de Craqueo Catalítico de Lecho Fijo y Lecho móvil hasta entonces usados.

El proceso y Catalizador mejorados incrementaron la producción de combustibles y mejoraron la calidad de los mismos. El FCC contribuyo significativamente a la producción de gasolina de aviación de 100 octanos y Caucho sintético para los Aliados. Hoy en día el FCC es el proceso elegido para la producción de gasolinas a través del craqueo y provee cerca de la mitad de la gasolina producida. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

Eugene Houdry desarrolló el Craqueo Catalítico y la primera unidad de Craqueo Catalítico de lecho Fijo a gran escala, que fue instalada en 1936 en la refinería Socony-Vacuum en Paulsboro, NJ, USA. El Proceso requería un monto considerable de capital y la producción de gasolina era discontinua. Un consorcio de 8 compañías llamado Catalytic Research Associates (CRA, Asociados en Investigación Catalítica) fue formado para desarrollar mejores métodos para producir gasolina. La Estándar Oil de Nueva Jersey jugo un rol mayor en este esfuerzo. Cerca a 1000 personas, miembros de la CRA estaban involucradas en el esfuerzo de desarrollar un mejor proceso y catalizador para la producción de gasolina.

Este fue el tiempo donde se destino el mayor esfuerzo científico a un único proyecto. Fue sobrepasado posteriormente por el Proyecto Manhattan y el proyecto Radar. En una reunión en Londres el 30 de Noviembre de 1938, los miembros de la CRA

decidieron desarrollar un proceso continuo de producción de gasolina usando un catalizador en polvo. En Mayo de 1940, La Mesa Directiva de la Jersey Estándar autorizó el capital para construir una nueva planta de producción de gasolina usando catalizadores en polvo. Las innovaciones en ingeniería de Jersey con ayuda de consultores del Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), resultó en la invención y desarrollo de un proceso novedoso y eficiente llamado *Craqueo catalítico de Lecho Fluidizado* (FCC). El catalizador en polvo de Sílice-Alúmina necesario para este proceso fue desarrollado a través de los esfuerzos conjuntos de la Jersey Standard y la Compañía Química Davison de Baltimore, MD.

La carrera comercial para producir el catalizador de sílice-alúmina primeramente fue en la Davison's Curtis Bay, MD, la planta fue completada el 9 de mayo de 1942. Ingenieros de la Standard Oil de Nueva Jersey empezaron la primera unidad de FCC (FCCU) en Baton Rouge, LA, para la producción de gasolina de aviación el 25 de mayo de 1942. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

El proceso conoció numerosas mejoras desde su aparición, tanto en los equipos como en el catalizador empleado, de las cuales las principales se presentan en la Ilustración 1.

En 1945 se usaba como catalizador arcillas naturales activadas, pero no tenían buena estabilidad hidrotérmica debido a la presencia de impurezas, y la temperatura del regenerador se tenía que mantener en torno a 600°C. Estos catalizadores fueron reemplazados en los años 50 por sílice-alúminas sintéticas de alto contenido en aluminio, hasta 25% de alúmina en peso, que tenían una mayor actividad y estabilidad frente a la desactivación hidrotérmica, al mismo tiempo que se ponía el catalizador en forma de microesferas para mejorar la circulación del sólido en la planta. Con todo la actividad del catalizador era relativamente baja y el craqueo se llevaba a cabo en un lecho fluidizado con tiempos de residencia del catalizador de 30 a 120 segundos, mientras que la línea de transporte del regenerador al reactor (el riser) no se

consideraba importante para el craqueo salvo como zona de introducción de la alimentación, produciéndose un 15 a 20 % de conversión en esta zona.

<u>Desarrollo del proceso</u>	<u>Año</u>	<u>Desarrollo del catalizador</u>
Primera unidad de FCC - Bâton Rouge, Louisiana	1942	Arcilla natural activada Sílice alúmina sintética
Primer diseño tipo riser – Shell	1956	Catalizador microesferoidal aumento de la relación Al/Si
Primera unidad HOC : craqueo de residuo (UOP)	1961	
Generalización del diseño riser	1964	Introducción de los catalizadores sintéticos zeolíticos (X, Y, REY) Zeolita Y ultraestable (USY)
	1974	Era de los aditivos: promotores de combustión, pasivadores de metales
Regenerador en 2 etapas, craqueo de residuo: procesos UOP;IFP	80s	Matrices activas para residuo Gasolina reformulada: ZSM-5
Inyectores, Ciclones cerrados Nuevos procesos para generar olefinas: DCC, NexCC, tipo downer: MSCC	90s	Resistencia a metales (Ni, V) Reducción de NO _x , SO _x en el regenerador, azufre en gasolina

Ilustración 1 Principales Hitos Históricos en el desarrollo del proceso de FCC

(Sauvanaud, 2004)

Con el paulatino aumento de actividad de la sílice-alúmina, Shell introdujo el primer reactor de tipo lecho transportado diseñado para llevar a cabo una parte sustancial de la reacción en la línea de transporte.

El mayor avance en la tecnología de FCC fue la introducción al principio de los años sesenta de los catalizadores zeolíticos. Se utilizó en un principio zeolita tipo X, pero ésta se cambió rápidamente por zeolita Y, que era más estable bajo las condiciones de operación usadas en el regenerador. Estos catalizadores tienen mucha mayor actividad

así como mejor selectividad a gasolina y menor a gas y a coque que la sílice-alúmina amorfa. Esto permitió operar las unidades en condiciones más severas para aumentar tanto la conversión como la capacidad de procesamiento de la unidad. El diseño tipo riser se generalizó, ya que el catalizador convertía la carga y se desactivaba en unos pocos segundos. A mediados de los años setenta aparecieron los primeros aditivos destinados a mejorar el funcionamiento de la unidad. Los promotores de combustión eliminaron los puntos calientes en el regenerador, y los pasivadores de metales respondieron al aumento del contenido en metales de las alimentaciones, propiciado por la introducción de un porcentaje cada vez mayor de residuo con el fin de mejorar la economía del proceso. (Sauvanaud, 2004)

Se muestra un diagrama simplificado de la unidad de FCC en la Ilustración 2 , el catalizador que es calentado previamente en el regenerador a temperaturas cercanas a 700 °C, circula por el riser el cual se contacta con la carga que es inyectada.

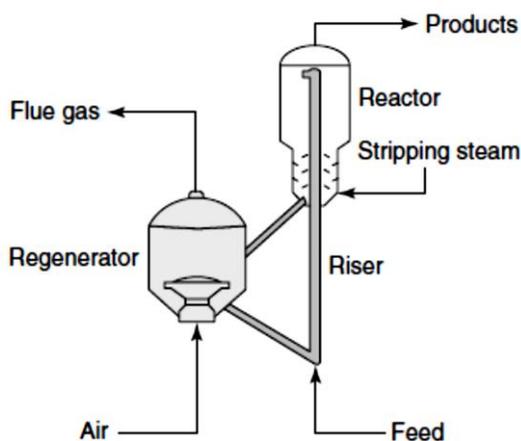


Ilustración 2 Diagrama simplificado de una unidad genérica de FCC.

(Wu-Cheng Cheng, 2008)

Al momento del contacto la carga se encuentra ya parcialmente vaporizada, en ese instante se inician las reacciones de craqueo. El catalizador con los productos de la reacción continúan por el riser y descargan en el recinto del Reactor, donde caen las partículas de catalizador por pérdida de velocidad y diferencia de densidad.

Los gases ingresan a los ciclones, que retienen las partículas de catalizador arrastradas y luego son devueltas al lecho del Reactor. Los gases ingresan en la zona flash de la fraccionadora. El catalizador agotado se regenera para separar el coque que se acumula en el catalizador durante el proceso. Para ello circula por la torre rectificadora de catalizador hacia el regenerador, donde se mezcla con el aire precalentado y se quema la mayor parte de los depósitos de coque y se reinicia el ciclo.

2.2 El Catalizador de Craqueo Catalítico

El catalizador usado en el proceso de FCC está compuesto por múltiples componentes, de los cuales los principales son la zeolita Y, la matriz y el aglomerante (filler & binder), a los cuales se añaden numerosos aditivos detallados en la Ilustración 3, incluidos en las mismas partículas de catalizador.

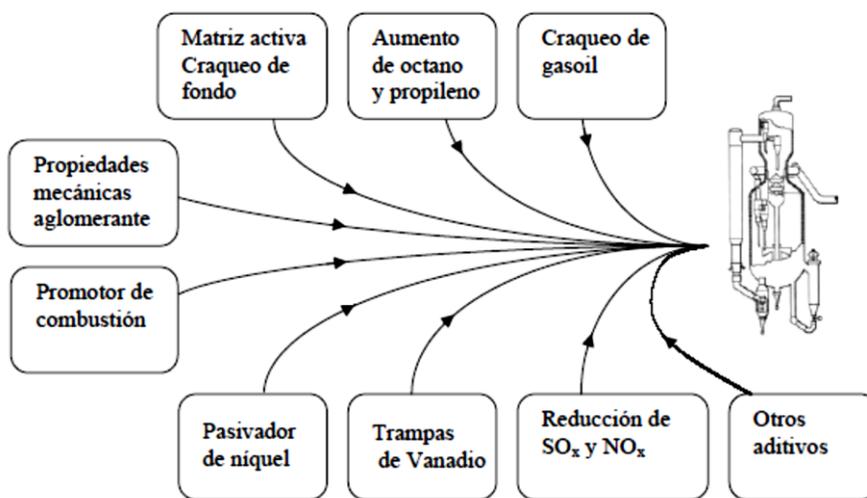


Ilustración 3 Composición del catalizador de FCC

(Sauvanaud, 2004)

2.2.1 Matriz

Generalmente, la matriz del catalizador de FCC es todo componente que pueda tener o no actividad catalítica pero que no sean ningún zeotipo. Esto incluye al binder, el filler y componentes funcionales, que pueden ser agregados para mejorar el craqueo de

fondo, impartir resistencia a metales o proveer una función especial, como disminuir el contenido de azufre en la gasolina. La mayoría de los catalizadores de FCC, especialmente aquellos utilizados en el craqueo de residuos, incorporan un componente activo, usualmente basados en alúminas de alta área superficial.

El componente activo incrementa el área superficial de la matriz y la acidez necesaria para pre craquear las moléculas grandes en la alimentación en moléculas de menor tamaño tales que puedan ingresar entonces en los poros de la zeolita. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

Los componentes activos además incrementan el volumen de poro del catalizador y permiten una difusión más rápida de las moléculas del residuo. El área superficial, la estructura de poro y la estabilidad hidrotermal de la alúmina son importantes en la selectividad a coque, craqueo de fondo y tolerancia a los metales. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

2.2.1.1 Óxidos de Aluminio

A través de los años han sido desarrollados diferentes métodos de síntesis de materiales, donde la composición, estructura cristalina y propiedades de los mismos, dependen en gran medida del tipo de materiales y/o reactivos de partida, como de las etapas de la síntesis utilizada, siendo estas determinantes en gran medida de la calidad del producto final. (Garcia, 2008)

En la actualidad, los métodos de síntesis de materiales se dividen en dos grupos: tradicionales y no tradicionales. Se consideran métodos de síntesis tradicionales, aquellos que se han desarrollado y utilizado a partir de la calcinación de una mezcla de materias primas definidas y los métodos no tradicionales aquellos que han desarrollado y mejorado nuevas vías de síntesis que implica la utilización de precursores no tradicionales, como alcóxidos, sales disueltas, complejos organometálicos, etc., dentro de estos procesos se encuentra el denominado sol –gel desarrollado aproximadamente desde hace 25 años atrás. Las alúminas constituyen una vasta familia de óxidos cuyas propiedades específicas, como su estructura cristalina, su textura porosa o su actividad

superficial pueden ser manipuladas o tratadas a través de una buena comprensión del efecto, de las variables en la preparación, sobre las propiedades del sólido en particular. Estas alúminas son sintetizadas generalmente por métodos no tradicionales, es decir por vía húmeda como precipitación, co-precipitación, síntesis hidrotérmal o procesos sol-gel. (García, 2008)

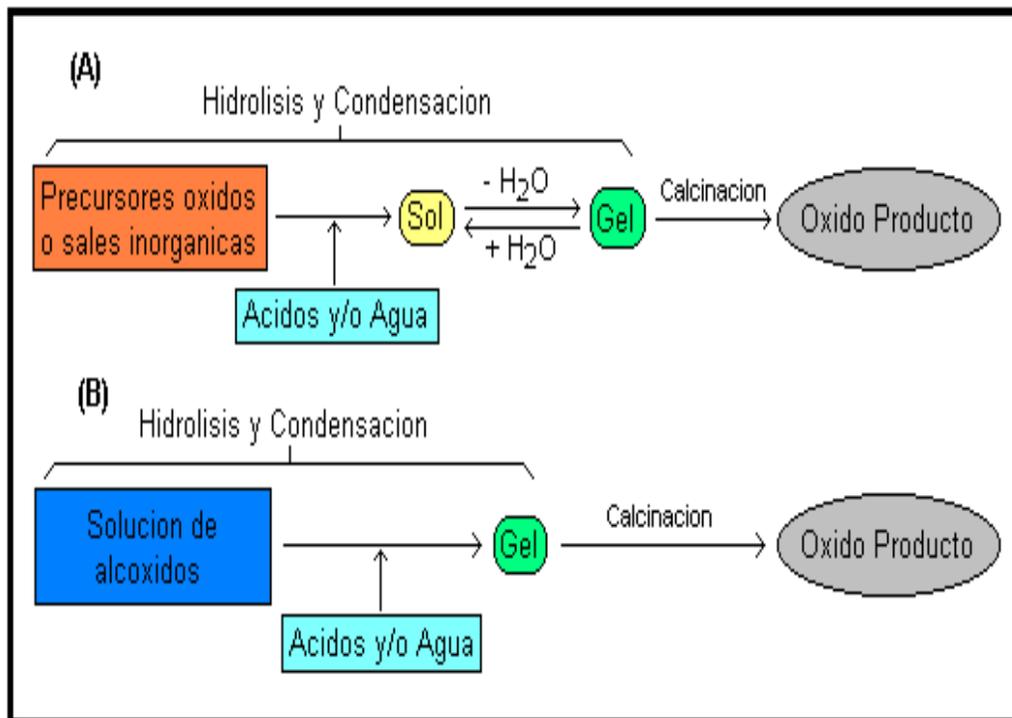


Ilustración 4 Rutas en el proceso sol-gel: (A) a partir de sales inorgánicas (B) a partir de alcóxidos metálicos.

(Pujro, 2006)

Los alcóxidos son termodinámicamente inestables en solución acuosa, de hecho los alcóxidos metálicos reaccionan con el agua para formar precipitados, siendo los alcóxidos de elementos relativamente más electronegativos los más inertes.

En la obtención de materiales por el proceso sol-gel se pueden distinguir dos rutas diferentes en función del reactivo utilizado: la ruta basada en la utilización de sales inorgánicas en disolución acuosa y aquella que utiliza alcóxidos metálicos en disolventes inorgánicos (Ilustración 4; Error! La autoreferencia al marcador no es válida.). Entre estas investigaciones una técnica novedosa es la desarrollada por

Cabrera et. al (Cabrera, 1999), en la cual plantean la utilización de complejos organometálicos tipo atranos en la obtención de óxidos porosos en el proceso sol gel, por lo visto estos precursores a diferencia de los alcóxidos comunes, en especial para el caso de los metales o metaloides, presentan una gran estabilidad a los procesos de hidrólisis y condensación, lo cual permite un alto control en dicho proceso, permitiendo la obtención de óxidos mesoporosos (tamaño de poro comprendido entre 2 – 50 nm), así se muestran algunos resultados para materiales de dióxido de silicio tipo MCM 41 con diferentes sustitutos metálicos o metaloides como Al, Ti, Fe, etc. (Garcia, 2008)

La síntesis de óxidos de Aluminio por la ruta de los atranos, como alternativa hacia su aplicación como matrices para procesos de Craqueo Catalítico se constituye en un tema de gran interés. La principal ventaja de este método es la de generar sólidos de alta superficie y elevada porosidad, en el rango de los meso a los macro porosos con tamaños de poro comprendidos entre los 2 y 50 nm. Para lograr alúminas con esas características se propone hacer uso de técnicas como el proceso sol-gel que implica la utilización de una novedosa técnica basada en la utilización de precursores órgano metálicos tipo atranos, los cuales presentan una propiedad interesante de inercia a los procesos de hidrólisis y condensación, éstos óxidos serán sintetizados empleando el Método Hidrotermal. (Garcia, 2008)

2.2.1.1.1 La ruta de los Atranos

La necesidad de un mayor control para procesos sol-gel ha generado la búsqueda de nuevas rutas utilizando alcóxidos metálicos convencionales del tipo $M(OR)_x$, de hecho, recientemente un mayor énfasis se ha hecho sobre compuestos derivados del tipo de alcoholes polifuncionales. Los resultados más relevantes se observan en la obtención de óxidos mesoporosos por la ruta de los atranos. En esta ruta se utiliza un alcohol polifuncional, la Trietanolamina N $(CH_2CH_2OH)_3$, $(TEAH_3)$ que posee una versatilidad digna de estudio debido a su habilidad quelante, la $TEAH_3$ forma de manera general estructuras tricíclicas robustas denominadas Atranos. (Pujro, 2006)

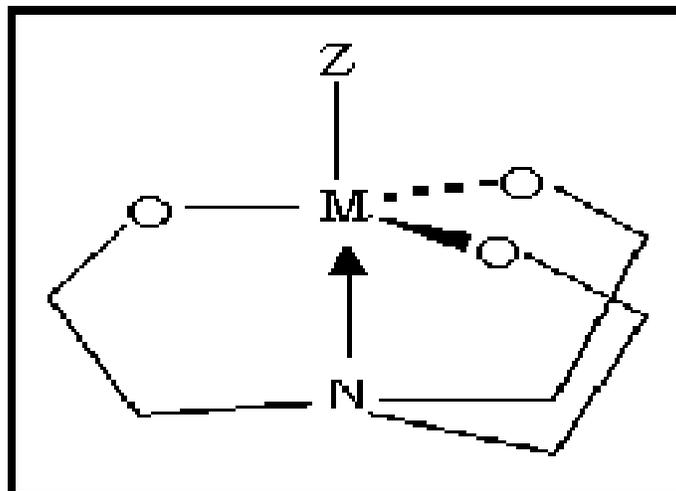


Ilustración 5 Diagrama estructural de los compuestos derivados de la Trietanolamina, denominados Atranos

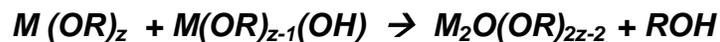
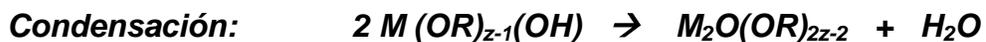
(Pujro, 2006)

En la Ilustración 5 se puede identificar Z representando un sustituyente variable (OH, OR, CH₃, C₂H₅, etc.); M como el elemento coordinado (B, Si, Al, Fe, Cr, etc.), enlazado por las cadenas etanólicas de la TEAH₃ mediante el grupo etoxi al nitrógeno. Además, se presenta un enlace a través de un par libre, $M \leftarrow N:$, lo que da una estructura de complejo tricíclico pentacoordinado.

Este tipo de estructuras son sencillas de solvatar y en muchos casos sublimables o destilables a relativamente bajas temperaturas. Otra ventaja de la TEAH₃ y sus derivados atranos, es su fácil disponibilidad de manera comercial a un precio relativamente accesible. (Pujro, 2006)

Las reacciones que ocurren en éste proceso son complejas, pero involucran la hidrólisis y condensación a especies poliméricas como las representadas en las siguientes ecuaciones:





Donde $M = Al, B, Fe, Co, etc.$ (*¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.*)

Tabla 1 Algunos complejos Atrano descritos en bibliografía

Elemento	Complejo Atrano	Sustituyentes y referencia
H, Na, Li	$[M(TEA)H_3]^+$	Sales de ClO_4^-
Sr, Ba	$[M(TEA)2H_6]^{2+}$	Sales de ClO_4^-
B, Al	$[MTEA]$	Z=nada
P	$[Z-PTEA]$	Z=H, Ph_3C^+
Si, Ge, Ti, Sn, Ga, Sm	$[Z-MTEA]$	Z=OR, AR, OAR
V, Mo	$[O=VTEA]$	
Sc, Y, Fe, Bi	$[M(TEA)2H_6]^{3+}$	Sales de Cl^- o ClO_4^-
Ni, Zn, Cd, Pb	$[M(TEA)2H_6]^{2+}$	Sales de Cl^- o ClO_4^-

(Pujro, 2006)

La síntesis de materiales mesoporosos por la ruta de los atranos sugiere la utilización del Alumatrano ($\text{Al} [\text{N} (\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_3]$) (Ilustración 6) o complejos de aluminio acomplejado con Trietanolamina (TEAH_3).

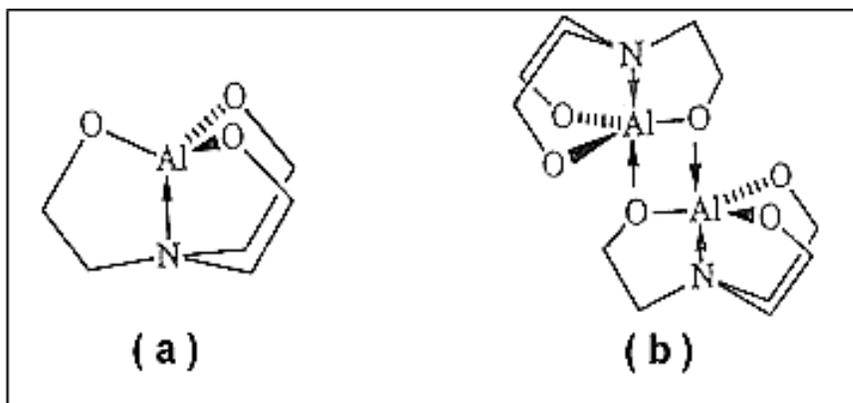


Ilustración 6 Alumatrano (a) Monómero (b) Dímero

2.2.1.1.2 Procesos Hidrotermales

La técnica hidrotermal ha sido muy popular suscitando el interés de científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años. El término hidrotermal es de origen puramente geológico. Fue primeramente empleado por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson (1792-1871) para describir la acción del agua a elevada temperatura y presión en los cambios que en la corteza terrestre conducen a la formación de varias rocas y minerales. La técnica hidrotermal se hizo muy popular al tratar de simular las condiciones existentes en la corteza terrestre para realizar síntesis en el laboratorio.

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar.

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”;

sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal.

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros,...). En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación (H_3O^+ , OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: K_w llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos,...) como ácidos (nitríco, clorhídrico, sales amónicas,...) oxidantes o reductores, acomplejantes, etc., y que, obviamente, potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que caben esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el tetrametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados profusamente y con gran éxito en la síntesis de nuevas especies. (*Byrappa K., 2001*)

Muchos estudios han sido enfocados al control de las propiedades de la alúmina como su estructura, la textura de los poros o la actividad superficial a varios escenarios de procesos manufacturados: la síntesis del precursor y purificación, la activación termal (síntesis hidrotérmal) y en algunos casos la impregnación con otros metales. Los materiales mesoporosos ordenados presentan un arreglo regular de poros así como grandes volúmenes de poro y áreas superficiales específicas. El tamaño medio de poro

es superior a 2 nm. Consecuentemente, estos pueden ser utilizados para catálisis o separación el cual requiere moléculas enormes. (García, 2008)

2.2.2 Zeolita.

Durante las últimas décadas, numerosos científicos y técnicos han dedicado especial atención a un grupo de aluminosilicatos cristalinos, conocidos por el nombre de zeolitas, llevando a cabo una labor investigadora muy amplia sobre su síntesis, estructura y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés, que van desde un simple proceso de secado a complicadas reacciones catalíticas.

Los catalizadores sólidos ácidos, tales como las zeolitas, favorecen las reacciones de transferencia de hidrógeno debido a la presencia de numerosos centros ácidos que, junto a la limitaciones que presentan sus tamaños de poro, permite controlar la calidad de los productos, aportando selectividad en la forma y el tamaño (Pinto, 1999 y Onu, 1999).

Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el mineralógico sueco Cronstedt (1756), al descubrir un mineral (Estilbita) que perdía agua cuando se calentaba, un proceso ahora conocido como intumescencia. Él denominó a este mineral *zeolite*, del griego *zeo* (hervir) y *lithos* (piedra), piedra que hierve. A partir de entonces, las zeolitas se han considerado como un grupo de minerales específico compuesto por unas 50 especies

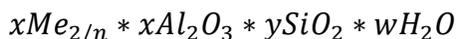
El estudio y las aplicaciones de las zeolitas han aumentado considerablemente en las últimas décadas. Centenares de miles de toneladas de zeolitas se usan cada año para eliminar la dureza del agua, en detergentes, como catalizadores, como absorbentes, para controlar el pH de los suelos, la humedad y como aditivos de

abonos (Bekkum H.V, 1991). Actualmente, la investigación en zeolitas se centra en estudios relacionados con la síntesis, las propiedades de intercambio catiónico y sus aplicaciones como catalizadores.

2.2.2.1 Estructura y Características de las Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos de los elementos de los grupos I y II, en particular, Na, K, Mg, Ca, Sr, y Ba, que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å.

Una zeolita puede definirse como un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, que permiten el cambio iónico y la deshidratación reversible. La fórmula empírica general de las zeolitas es la siguiente (Breck, 1974):



Donde *Me* es el catión intercambiable y *n* su estado de oxidación, y vale 2 o más, y *w* representa el agua contenida en los huecos de la zeolita.

En las zeolitas la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción” es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, átomo T, generalmente Si y Al (Ilustración 7). A pesar de las pequeñas diferencias de entalpías libres entre los diversos aluminosilicatos susceptibles de formarse, las diversas zeolitas se obtienen de manera reproducible y con purezas cercanas al 100%. El tipo de red estructural, que solo describe la topología de la red tetraedral de átomos con la más alta simetría posible, sin hacer referencia a la composición química, define el tamaño y forma de las aberturas de los poros, las dimensiones de los canales, y

todas las demás características estructurales. No obstante, la composición química de la red, la naturaleza de las especies que se encuentran dentro de los canales, y el tipo de modificaciones post-síntesis, también juegan un papel muy importante en las propiedades particulares de una zeolita. Los detalles estructurales específicos, como la naturaleza de la distorsión de la red de la simetría ideal, o la ubicación exacta de las especies no conectadas a la red se requiere para un entendimiento a fondo de las propiedades específicas de las zeolitas (Giannetto P., 1990).

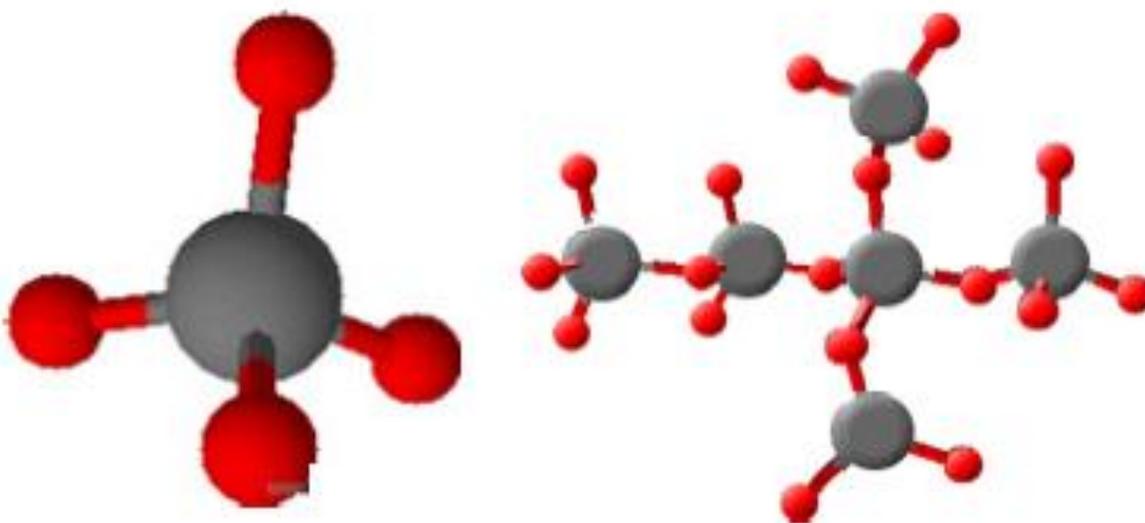


Ilustración 7 Unidad básica de construcción, tetraedros de un átomo T

(Arango, 2009)

La construcción de una estructura espacial continua, sumamente compleja no se da solo a través de una simple combinación de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. La formación de las mismas se lleva a cabo por medio de la existencia en el gel de síntesis de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas (Giannetto P., 1990). En la Ilustración 8 se muestran las unidades secundarias de construcción (USC) donde

cada punto representa a un átomo en Coordinación tetraédrica, los átomos de oxígeno se omiten para que el diagrama sea más sencillo (Lemans, 2009).

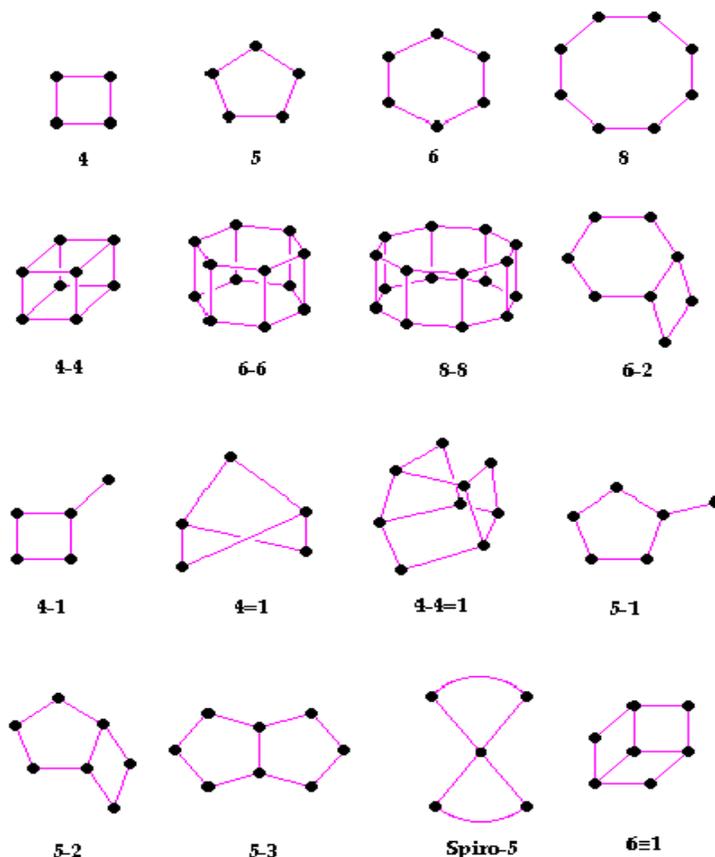


Ilustración 8 Unidades secundarias de construcción (USC)

A partir de la unión de las unidades secundarias de construcción se forman unidades poliédricas, que cuando se repiten en el espacio y se unen de diferentes maneras, producen los distintos tipos de redes conocidas. En la Ilustración 9 se muestran estas unidades poliédricas con el nombre asignado por la Asociación Internacional de Zeolitas. Esta asociación ha clasificado las diferentes tipos de redes estructurales en 186 tipos, catalogados por un código de tres letras. Esta codificación sigue las normas impuestas por la IUPAC. Además de las unidades poliédricas, en la estructura de las zeolitas, se pueden presentar cadenas de diferentes tipos, como las que se muestran en la Ilustración 10 (Giannetto P., 1990), (2001).

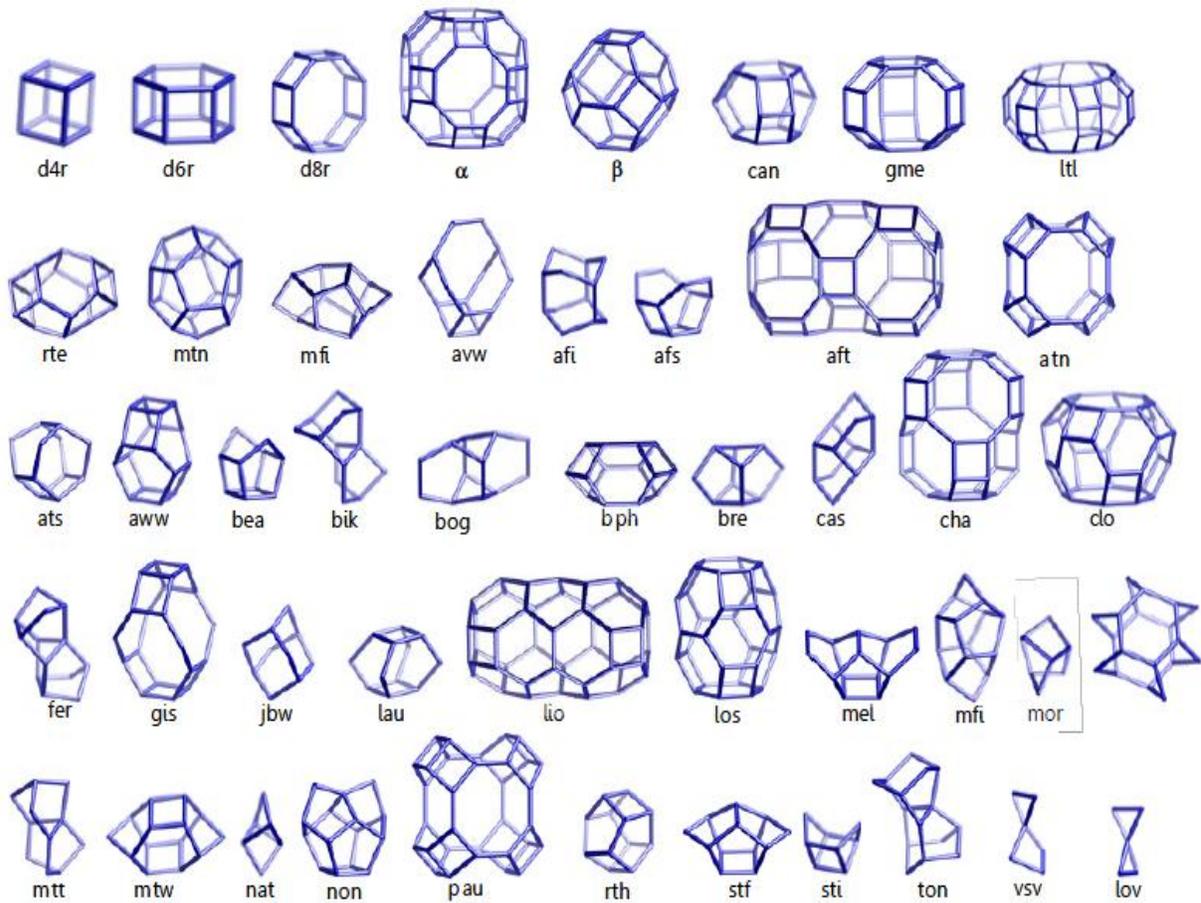


Ilustración 9 Unidades poliédricas formadas a partir de las unidades secundarias de construcción (USC)

(Arango, 2009)

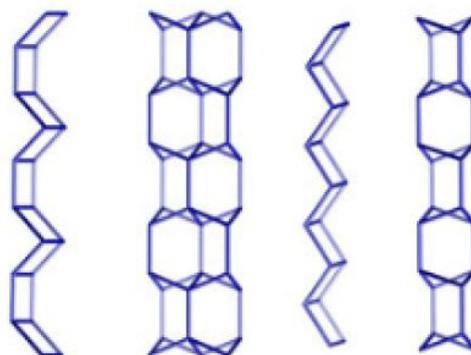


Ilustración 10 Cadenas presentes en las estructuras de las zeolitas

(Arango, 2009)

Se pueden formar estructuras muy diferentes a partir de la misma unidad poliédrica, en la Ilustración 11 se muestran cuatro tipos de estructuras distintas obtenidos a partir de la caja β , también conocida como caja sodalita; la estructura SOD se construye por la unión de las cajas sodalita por el anillo de 6 vértices; la estructura LTA por la unión de una caja sodalita y un anillo doble de 4 vértices; la estructura FAU se forma por la unión de una caja sodalita y una anillo doble de 6 vértices; y la estructura EMT se compone de las mismas unidades, pero la simetría es diferente.

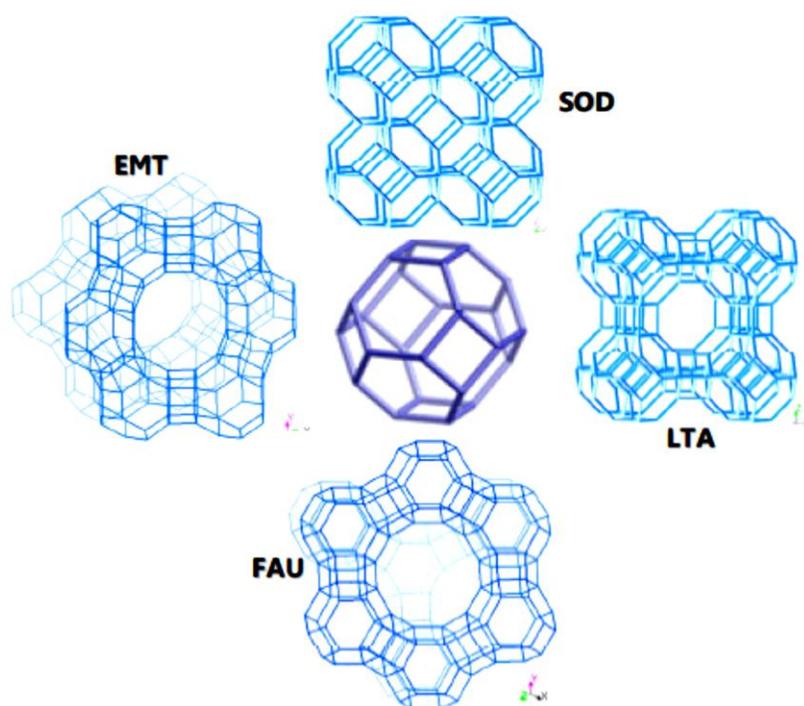


Ilustración 11 Construcción de cuatro estructuras diferentes a partir de la misma unidad poliédrica, caja β , o sodalita

(Arango, 2009)

Algunas zeolitas no son estructuras cristalinas completamente ordenadas y simétricas en las tres dimensiones. Existen familias de estructuras que muestran alguna distorsión de simetría en su conformación a partir de las USC en por lo menos una de las tres dimensiones, llamadas familias distorsionadas, cada familia se forma a partir de

unidades de construcción periódicas diferentes. Unas de las más conocidas son la familia pentasil, la familia faujasita, la familia decasil y la familia BEA.

Las propiedades físicas de las zeolitas las proveen de aspectos únicos para una variedad amplia de aplicaciones prácticas. Según Breck (1974) las zeolitas se caracterizan por las siguientes propiedades:

- Alto grado de hidratación.
- Baja densidad y un gran volumen hueco cuando se deshidratan.
- Alta estabilidad de la estructura cristalina cuando se deshidratan.
- Propiedades de intercambio de cationes.
- Presencia de canales moleculares uniformes.
- Capacidad de adsorber gases y vapores.
- Propiedades catalíticas, debidas a su elevada superficie específica.

2.2.2.1.1 Propiedades Físicas

La caracterización de cualquier zeolita siempre incluye la descripción básica de sus características fisicoquímicas y estructurales. Una de las propiedades de mayor importancia es la evaluación de la superficie física del catalizador. Existen diversos métodos para caracterizar esta propiedad, uno de los más extendidos es el Brunauer, Emmett y Teller (BET), que permite obtener el área superficial de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N_2 , a baja temperatura. Otra propiedad relevante es el tamaño de poro. La idea central del método BET consiste en que conocida la cantidad gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

En la mayoría de los sólidos la superficie no es totalmente plana. Es más, en el caso de los sólidos porosos y muy especialmente en el caso de las zeolitas, la adsorción y las reacciones ocurren fundamentalmente en los poros. Se reconocen tres tipos de

poros atendiendo a su tamaño; si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. La distribución de tamaño de poro se determina igualmente a partir de la adsorción de un gas, pero con la aplicación de otro método, como el método BJH, que considera la condensación capilar en los poros usando la ecuación clásica de Kelvin. En cuanto al área externa de un catalizador, se la puede definir como el área de la superficie del material excluyendo al área del propio microporo.

Otra propiedad importante es la relación Si/Al. Esta relación varía mucho de unos materiales a otros, e incluso el mismo material puede presentar distintas relaciones.

2.2.2.1.2 Propiedades Químicas

Las aplicaciones de las zeolitas naturales se basan en una o más de sus propiedades químicas, que generalmente, incluyen el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura cristalina de cada especie y de su composición catiónica.

Propiedades de adsorción. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de los cationes cambiables. Si el agua es eliminada, otras moléculas con diámetros lo suficientemente pequeños para que puedan pasar a través de los canales de entrada pueden ser fácilmente adsorbidas en las cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pueden entrar en los poros y quedan excluidas, dando origen a las propiedades de tamices moleculares que presentan las zeolitas.

Propiedad de intercambio de cationes. Las propiedades de intercambio catiónico de una zeolita se pueden describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas

por cationes de otros tamaños y cargas. Ésta es una de las características esenciales de las zeolitas ya que permite modificar considerablemente las propiedades y adaptar el uso de la zeolita a las aplicaciones más diversas, siendo ampliamente utilizadas en cuatro áreas: detergentes, extracción de amoníaco de efluentes de agua, extracción y almacenamiento de isótopos radiactivos y en la agricultura.

Deshidratación – Rehidratación. Las zeolitas pueden ser clasificadas en dos grandes grupos:

- a) Las que muestran cambios estructurales mínimos durante la deshidratación y exhiben una pérdida continua de peso en función de la temperatura.
- b) Las que sufren cambios estructurales significativos durante la deshidratación, incluyendo colapsos (derrumbes).

Un ejemplo típico del primer tipo son las zeolitas naturales como la mordenita, la erionita y las zeolitas sintéticas como lo son la A y la X, las cuales son térmicamente estables hasta 700-800°C. Durante la deshidratación, las zeolitas del segundo grupo, sufren una pérdida reversible de agua a bajas temperaturas, pero si se sigue elevando la temperatura sufren un mayor cambio estructural que les hace perder su carácter zeolítico.

2.2.2.1.3 Propiedades Catalíticas

La existencia de centros ácidos en la red y la posibilidad de inducir nuevos centros ácidos (Beck, 1992) (Gates, 1992) convierten a las zeolitas en excelentes catalizadores, tanto en la industria petroquímica, catalizando reacciones de craqueo entre otras, como en la industria farmacéutica.

En una zeolita se pueden encontrar dos tipos de centros ácidos: de Lewis y de

Brönsted. La acidez de las zeolitas procede de la carga neta asociada a cada átomo de aluminio incorporado a la estructura. Cuando las cargas negativas generadas en la zeolita son neutralizadas por un protón enlazado a un oxígeno, el enlace producido es mucho más débil que el que se produce entre dos átomos de silicio, lo que lo convierte en un centro ácido de Brönsted. Este tipo de centro suele estar ubicado en el interior de las zeolitas, dentro de los poros. Los centros de Lewis, por su parte, se generan por pérdida de una molécula de agua a partir de dos centros de Brönsted, y están relacionados con átomos de aluminio localizados en zonas exteriores de la estructura.

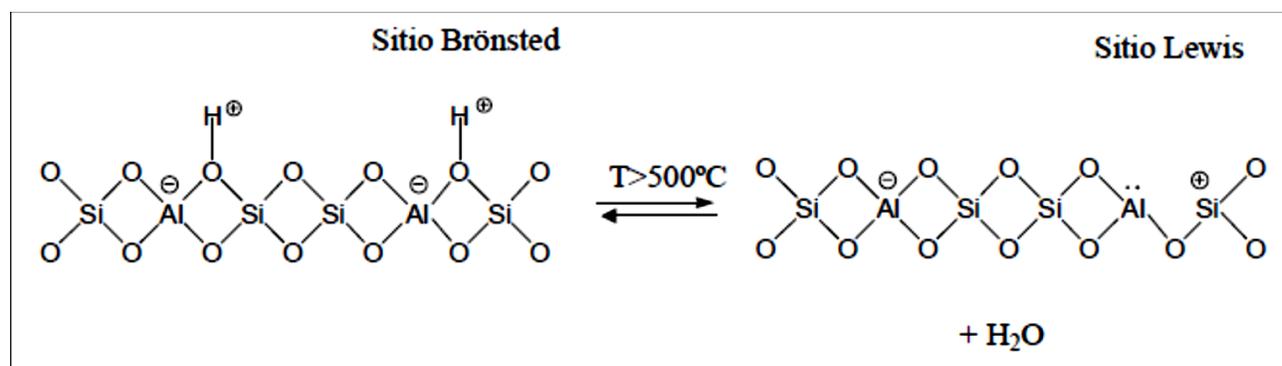


Ilustración 12 Sitios Ácidos en zeolitas

(Sauvanaud, 2004)

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la cantidad de centros de Brönsted producidos dependerá del contenido de aluminio existente en el interior de la zeolita. Además existe una relación entre la cantidad de centros de Brönsted y de Lewis en el material, que viene controlada por la temperatura de calcinación de la muestra de forma que se mantiene prácticamente constante según la expresión:

$$B + 2L = \text{Constante}$$

Donde B representa el número de centros de Brönsted y L el número de centros de Lewis (Lónyi and col., 2001).

Por su parte, la fuerza de dichos centros ácidos está asociada a diferentes factores, como la relación Si/Al. Así, al ir disminuyendo la relación Si/Al dentro de un mismo material, aumenta la acidez, ya que aumenta el número de centros ácidos. Esto hace que sea posible obtener una gran variedad de propiedades ácidas dentro de una misma zeolita.

La localización de los sitios ácidos en la estructura, sin embargo, sigue siendo un tema controvertido. Generalmente se acepta que parte de los centros ácidos de Brönsted están situados en la zona de la boca del poro de las zeolitas y que son éstos los responsables del comportamiento “no selectivo” de las zeolitas, ya que las reacciones en los centros ácidos situados en esta zona son más frecuentes que las reacciones producidas en el interior de los poros, que se ven dificultadas por la difusión de los reactivos o los productos en el interior de los poros de las zeolitas. La localización de los sitios ácidos de Brönsted influye de forma determinante en la actividad y en la selectividad de zeolitas. Por tanto, la influencia de los sitios ácidos situados en la región externa de la boca de los poros de las zeolitas no puede ignorarse, ya que se estima que engloba al 3-5% de la cantidad total de sitios ácidos (Zheng, 2002), aunque se sigue considerando que la mayoría de los sitios ácidos de Brönsted están situados en las intersecciones de los poros de las zeolitas (Zheng, 2002).

A pesar de todo, los sólidos ácidos no se suelen sintetizar en su forma ácida, sino que, generalmente, es necesario un tratamiento de intercambio iónico con una sal amoniacal, seguido de una calcinación que permite eliminar el amoniaco intercambiado, generándose así los centros ácidos:



Donde Z es la zeolita, X el anión de la sal amoniacal (cloruro, bromuro, nitrato) y M es el metal que intercambia la zeolita.

Las propiedades ácidas de las zeolitas, junto a su comportamiento como tamices moleculares, es lo que hace que estas sustancias sean muy apreciadas en catálisis selectiva. Existen cuatro tipos de selectividad (Wardd, 1984):

- Selectividad en los reactivos: los centros ácidos internos solo son accesibles a unas moléculas de reactivo determinadas, generalmente debido a que el resto de los reactivos no caben en los poros.
- Selectividad en los productos: se origina por las diferencias en las velocidades de difusión de las distintas moléculas formadas en el interior de la zeolita. Aquellas que permanezcan más tiempo en el interior de la zeolita podrán sufrir reacciones secundarias.
- Selectividad en el estado de transición: la obtención de determinados productos se encuentra obstaculizada porque sus estados de transición no se pueden formar en el interior de la zeolita por impedimentos estéricos.
- Control del tráfico molecular: El tamaño y la forma de los canales ejerce una gran influencia en la difusión tanto de los reactivos como de los productos, así por ejemplo la difusión en la zeolita ZSM-5 es cinco veces más rápida en los canales rectos que en los sinuosidales.

2.2.2.1.4 Desactivación de los materiales Zeolíticos

La estabilidad de un catalizador es un factor especialmente importante en su aplicación industrial y se relaciona directamente con la vida útil del catalizador. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

El fenómeno de la desactivación de un catalizador está íntimamente ligado a la estabilidad. Según varios autores (Moulijn, 2001), las principales causas de desactivación son:

- 1) *Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.* El envenenamiento de la superficie está relacionado con la adsorción fuerte en la superficie del catalizador, tanto de reactivos como de productos. De esta forma, los adsorbatos débiles presentes en el medio de reacción no tienen acceso a los centros activos, con lo que se pierde la actividad del catalizador.

- 2) *Coquización (formación de coque) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.* Durante la transformación de compuestos orgánicos sobre los materiales zeolíticos se genera un residuo carbonoso, que queda retenido en el interior de los poros, en la superficie o en ambas zonas. En general los depósitos carbonosos que se acumulan en el interior de las zeolitas pueden clasificarse en dos tipos; coque duro, que está formado por estructuras con un elevado número de anillos aromáticos condensados y suele formarse a elevadas temperaturas, y coque blando, que tiende a formarse a bajas temperaturas y presenta menor aromaticidad y peso molecular. Cuando el tamaño del poro de las zeolitas es pequeño, las reacciones de los compuestos aromáticos voluminosos esta impedida estéricamente, por lo que, en general, la formación de coque es muy baja (zeolita ZSM-5). Cuando el tamaño de poro es intermedio, se pueden dar las reacciones de ciclación y deshidrogenación para dar compuestos aromáticos sencillos y cicloparafinas, con lo que se favorece la formación de coque blando (zeolita Beta). En las zeolitas de tamaño de poro grande, los compuestos aromáticos pueden combinarse y dar compuestos más complejos que favorecen la formación de coque duro (zeolita USY). En las zeolitas la desactivación por coque es muy importante, y a medida que aumenta la cantidad de coque en la superficie y en los poros, el número de centros ácidos disponibles y la difusión local se reduce, reduciéndose por tanto la actividad del catalizador.

- 3) *Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa*

(*sinterización*). Es un proceso físico causado por un calentamiento local, que puede darse durante la preparación del catalizador (calcinación), durante la reacción (distribución heterogénea, puntos calientes) o la regeneración (combustión del coque), que modifica y altera la superficie del catalizador disminuyendo el área activa del mismo.

- 4) *Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.* Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser regenerados para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación. Algunos catalizadores durante los procesos catalíticos se desactivan muy rápido por la formación de carbón en su superficie y deben ser continuamente regenerados. La desactivación por coque es reversible, ya que se puede eliminar mediante tratamientos oxidativos a altas temperaturas. Desgraciadamente, la regeneración puede alterar la estructura física del material, ya que se trabaja bajo condiciones muy severas.

2.2.2.2 Síntesis de Zeolitas

La cristalización de zeolitas naturales involucra escalas de tiempo geológicas. Grandes cristales de zeolita crecen en cavidades de volcanes básicos o rocas metamórficas en presencia de soluciones mineralizantes. Vastos sedimentos de zeolitas naturales se originan de la alteración del vidrio volcánico y rocas sedimentarias de origen marino. Depósitos enormes de zeolitas naturales están presentes en todos los océanos y tienen muchas aplicaciones, pero ellas son menos utilizables como catalizadores debido a la alta presencia de impurezas difíciles de eliminar. En general las zeolitas sintéticas son de preferencia en aplicaciones catalíticas.

Durante el periodo entre 1940 y 1950, Barrer y colaboradores duplicaron el proceso de cristalización de una zeolita natural bajo condiciones más severas de alcalinidad y

temperatura, y fueron capaces de cristalizar la primera zeolita sintética en rangos de tiempo de reacción de horas a días. Siguiendo pioneros estudios de Barrer y Milton, muchos tipos nuevos de armazón de zeolitas han sido sintetizados como resultado de la actividad investigativa, especialmente por compañías petroleras. Desde mediados de los 70s, muchos esfuerzos en investigación han sido dedicados a revelar los mecanismos de nucleación y crecimiento cristalino de las zeolitas. (Kirschhock, y otros, 2008)

La síntesis de zeolitas se conoce bien por ser un proceso complejo. La velocidad de cristalización, los tipos de productos formados, y sus propiedades particulares (morfología, y distribución del tamaño de cristal) dependerá de un número grande de parámetros. Estos parámetros abarcan las condiciones de cristalización (la temperatura, agitación, sembrando, y envejecimiento del gel) así como los parámetros composición-dependientes (el pH, contenido de agua, y la proporción entre los elementos formadores de armazón, la concentración de la plantilla, y la fuerza iónica). (Byrappa K., 2001)

Comenzando con la forma física de los reactivos y su precisa composición química hasta las condiciones de síntesis, cada uno de esos parámetros puede tener una profunda influencia en el resultado de la cristalización de la zeolita. Una manera de pensar acerca de esto es verlo como un proceso con múltiples caminos. Caminos para una armazón específica pueden ser entrelazados con otros caminos que llevan a un cambio en la senda y la formación de topologías cristalinas no anticipadas. Dicho camino se traslapa y múltiples caminos hacen difícil seguir las rutas diseñadas de síntesis zeolítica. Muchos de los avances han venido en este campo de descubrimientos a prueba y error, y el desarrollo de información empírica pero importante, que ha sido la base de posterior desarrollo.

No obstante, una síntesis típica de zeolitas involucrará los pasos siguientes: (Kirschhock, y otros, 2008)

1. Una mezcla de reactantes amorfos que contienen los iones formadores de estructura (como Si, Al, P, Ga, Zn, etc.) en un medio básico (aunque la síntesis

de algunas zeolitas también puede tener lugar en el medio ácido). Esto lleva a la formación de una fase heterogénea, fase en parte en reacción, que ha sido llamado *la fase amorfa primaria*. La naturaleza de esta fase amorfa esta en los rangos desde la gelación al estado coloidal llamado solución clara de síntesis.

2. Calentando la mezcla de reacción (sobre 100 °C) a presiones del autógenas en autoclaves de metal. Antes de esta reacción la mezcla puede dejarse envejecer para un período de tiempo (horas a unos días).
3. La formación de una *fase amorfa secundaria* en un pseudo-equilibrio con un la fase de la solución. La Evidencia existe que esta fase posee en pequeño rango de orden debido al efecto estructural de los cationes en la solución.
4. Después de un período de inducción toma lugar la formación de núcleos. Este tiempo de inducción esta definido como el periodo de tiempo entre el logro de una solución supersaturada y la observación de cristales. El tiempo de relajación sería el tiempo requerido para pasos 1 a 3 tengan lugar, es decir, para la formación del estado cuasi-firme del sólido amorfo.
5. Crecimiento del material zeolítico a las expensas del sólido amorfo.

Los mecanismos de la formación de zeolitas son muy complejos debido a la plétora de reacciones químicas, las variaciones de equilibrio y solubilidad que ocurren a través de la mezcla heterogénea de síntesis durante los procesos de cristalización. (Byrappa K., 2001)

Davis y Lobo, han propuesto dos mecanismos extremos de síntesis de zeolitas:

El mecanismo mediante transporte en solución involucra la difusión de aluminatos, silicatos y aluminosilicatos especies que forman una fase líquida y las cuales cristalizan por nucleación (Ilustración 13). Son muchos los ejemplos que siguen este mecanismo con la cristalización de zeolitas ricas en aluminio, por ejemplo Zeolita Y, s (GME) y P (GIS), las cuales fueron sintetizadas de soluciones claras, es decir sin la presencia del hidrogel (Fase sólida).

El mecanismo de transformación sólido-fase sugiere que el hidrogel sólido se reorganiza allí mismo para formar una estructura zeolítica, (Ilustración 14) este

proceso ha sido bien ilustrado por la síntesis de ZSM-35 (FER) y ZSM-5 de mezclas de reacción no acuosas.

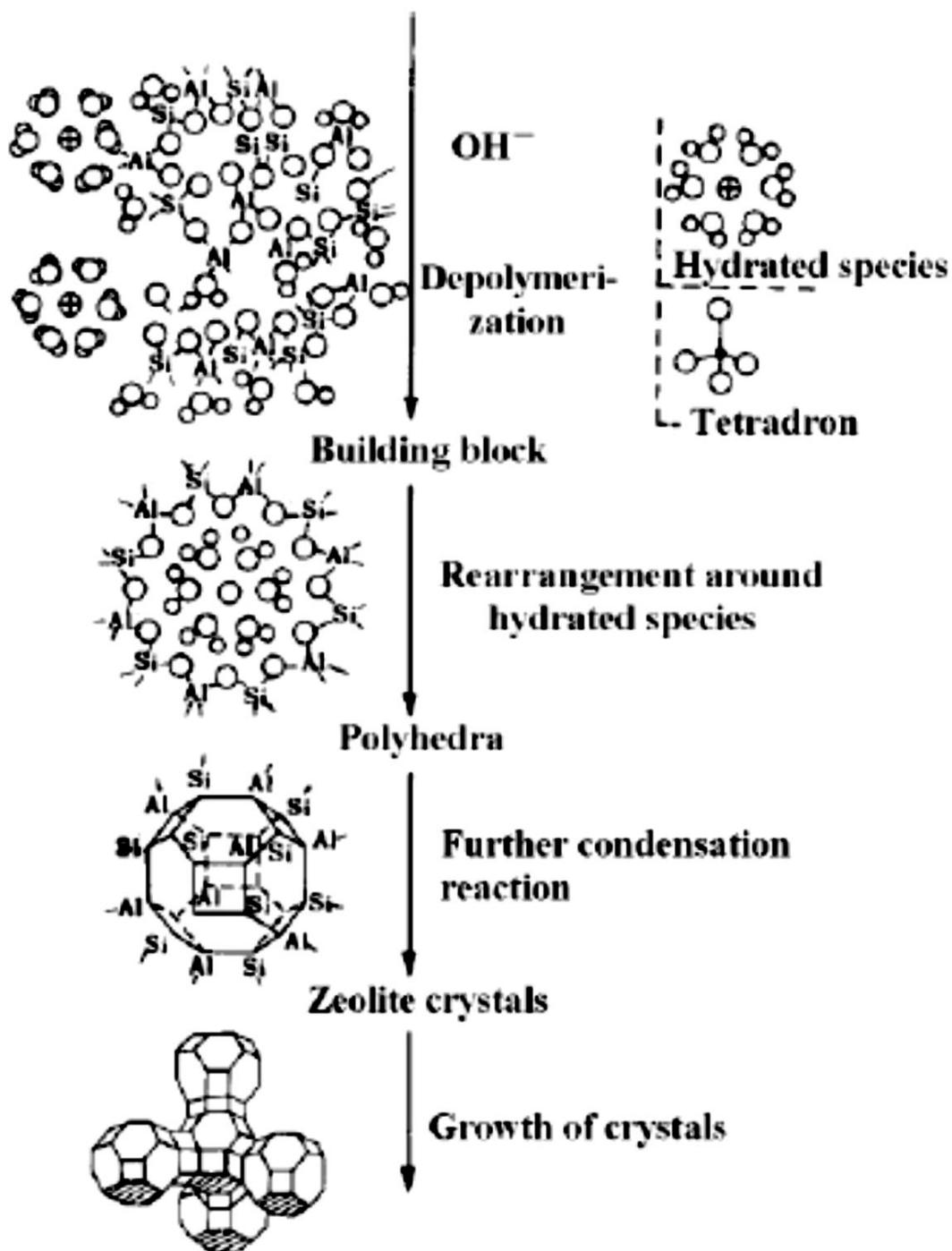


Ilustración 13 Esquema del mecanismo mediante transporte en solución

(Byrappa K., 2001)

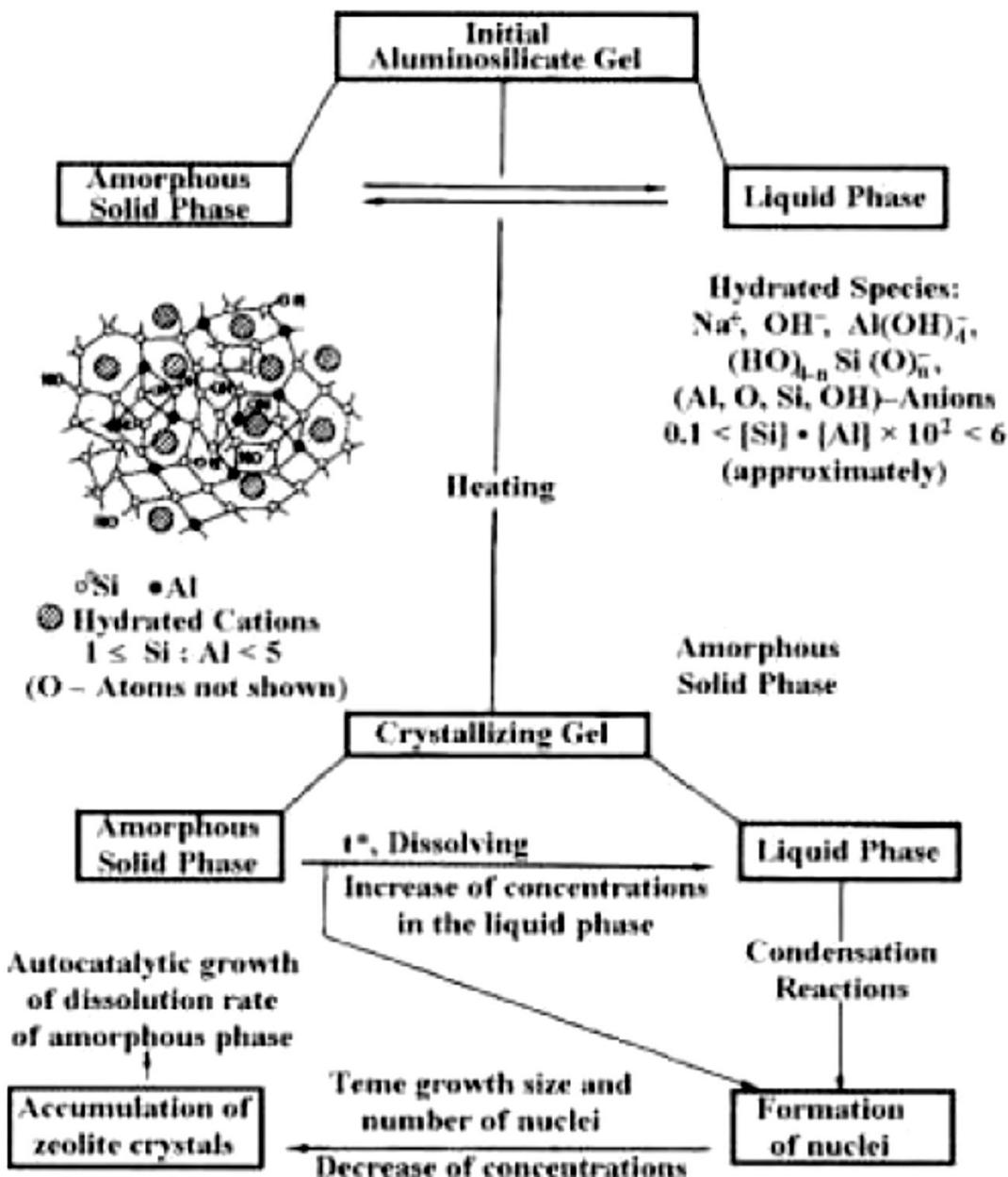


Ilustración 14 Esquema del mecanismo mediante transformación solido-fase

(Byrappa K., 2001)

Existen muchos reportes en síntesis de varias zeolitas usando ambos mecanismos propuestos para la cristalización de las zeolitas. En algunos casos, zeolitas como la zeolita Y ha sido encontrada cristalizando por una combinación de los dos mecanismos. Como una estructura particular puede ser formada por diferentes procesos de cristalización, es necesaria entonces extrema precaución al intentar

generalizar conclusiones de una a otra clase de zeolita o tamiz molecular. (Byrappa K., 2001)

2.3 Principales Materiales Zeolíticos Utilizados en el craqueo catalítico

Las zeolitas no son una familia de sólidos cristalinos fácilmente definible. Hoy en día se conocen cerca de 140 estructuras de zeolitas de las cuales, cerca de 40 son zeolitas naturales. La nomenclatura de zeolitas es algo confusa puesto que cada fabricante ha utilizado sus propios nombres y abreviaturas. Para superar este problema se creó un sistema de código formado por tres letras. Estos códigos se han asignado a cada tipo de estructura independientemente de su composición química real. Así por ejemplo, en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el código de seis familias de zeolitas, junto con la abreviatura de la que procede el código y el nombre completo que lo originó.

Tabla 2 Ejemplos de códigos de zeolitas

Código	Abreviatura	Nombre Completo
LTA	Linde Type A	Zeolita A (Linde División, Union Carbide)
LTL	Linde Type L	Zeolita L (Linde Division, Union Carbide)
FAU	FAUjasita	Zeolita X, Y
MFI	ZSM-5 (Five)	Zeolite Socony Mobil- Five
CLO	Cloverite	Four-leafed clover shaped pore opening
BEA	Zeolita BEtA	<i>Four-leafed clover shaped pore opening</i>

Fuente <http://dcbwww.unibe.ch/groups/calzaferri/>

De las Zeolitas listadas previamente, la Zeolita Y ha venido siendo y es ampliamente utilizada en los procesos de FCC, debido a sus singulares características, además la zeolita ZSM-5 que ya desde hace tiempo es utilizada como aditivo para el mejoramiento de los productos del FCC, específicamente aumentando el octanaje de la gasolina.

2.3.1 Zeolita Y y USY

Entre 1949 y 1954 Milton y Breck descubrieron diversas zeolitas sintéticas de elevado valor comercial, entre ellas las zeolitas A, X e Y. Estas zeolitas poseían una composición rica en Al y fueron las primeras que se introdujeron comercialmente como adsorbentes y catalizadores.

La estructura de la zeolita Y es la misma que la de la Faujasita de Origen Natural, la cual es muy escasa.

La Zeolita NaY es la Zeolita Y sintetizada de modo que el catión de sodio neutraliza la estructura del aluminosilicato y este material es del mismo grupo del de la zeolita X. Ambas zeolitas exhiben una estructura similar a la faujasita (zeolita de origen natural). Las diferencias entre estas zeolitas son debidas a la composición y otras propiedades físicas provocadas por las diferencias de composición. Los contenidos de Si y Al de la zeolita Y son similares a los de la faujasita considerando que la zeolita X tiene mucho mas aluminio. La zeolita Y exhibe la estructura FAU (faujasita) la cual es una estructura porosa tridimensional con poros de corriente perpendicular a cada uno de los planos x, y y z, similar al LTA (Linde Type A), y es constituida por unidades secundarias 4, 6 y 6-6. El diámetro de poro es de 7.4 Å desde la apertura es definido por un anillo de 12 Oxígenos, y lleva dentro una cavidad de 12 Å de diámetro. La cavidad es rodeada por diez unidades de sodalita conectados por sus caras hexagonales como se muestra en la Ilustración 16. La celda unidad es cubica ($a= 24.7$ Å). La zeolita Y tiene un volumen de llenado de 0.48, con una relación Si/Al de 2.43 (Bhatia, 1990).

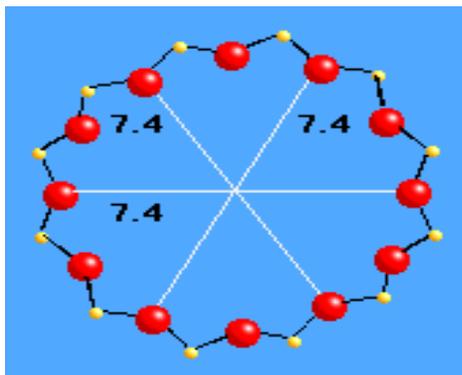


Ilustración 15 Diámetro de poro de la Zeolita Y

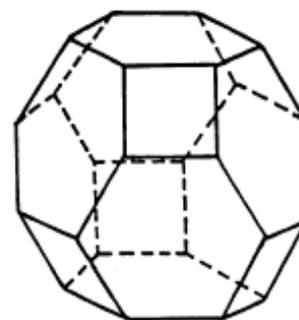


Ilustración 16 Sodalita

El armazón de ambas zeolitas X y Y consisten de un arreglo tetraedral de la unidad de sodalita, es decir que la caja β esta unida a caras octaedrales por prismas hexagonales (Ilustración 15; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

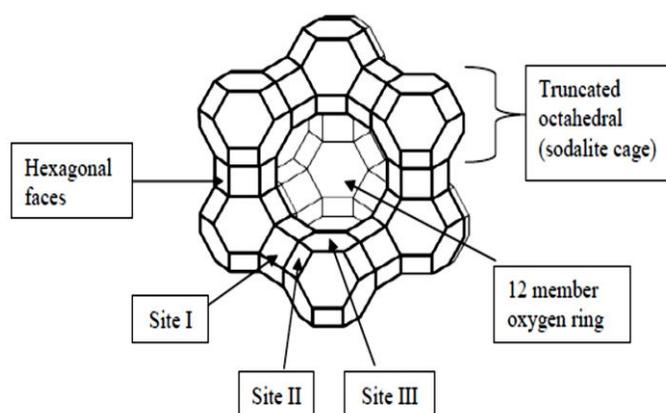


Ilustración 17 Unidad sodalita conectada a las caras hexagonales en la zeolita Y. Los tres tipos de sitios catiónicos son mostrados.

Los cationes en la estructura ocupan tres tipos de posiciones. Los hay de tipo I, tipo II y tipo III los cuales están en los centros del prisma hexagonal, en los seis anillos miembros y en los muros de los canales, respectivamente. En la forma sódica de una típica zeolita Y hay 56 iones sodio por celda unidad mientras que en la zeolita X, 86 cationes por celda unidad. Estos están distribuidos en los 3 diferentes sitios de la

zeolita Y, 16 en el sitio I, 32 en el sitio II y 8 en el sitio III, mientras que para la Zeolita X, 16 en el sitio I, 32 en el sitio II y 38 en el sitio III. La mayor diferencia entre la zeolita X y Y es la no-ocupación de los sitios tipo III en la zeolita Y (Breck D. W., 1974).

La zeolita Y fue descubierta por Breck en 1961 cuando su grupo de investigación encontró que debería ser posible el sintetizar la estructura de la zeolita X con relaciones Si/Al mayores a 4.7, pero su ensayo resultó en una zeolita que tiene un cambio de propiedades importante con una relación de 3.0. Desde que la zeolita X ha sido definida en las patentes reportadas teniendo relaciones Si/Al entre 2.0 y 3.0, la zeolita isoestructural con relaciones Si/Al de entre 3.0 y 6.0 han sido llamados y patentados como Zeolita Y (Robson, 1988). La fórmula química de la zeolita Y expresada en términos de moles de los óxidos pueden ser escritas como (Breck D. W., 1964):



Donde w es un valor mayor a 3 y menor a 6 y x puede ser un valor mayor a 9.

Entre las numerosas zeolitas sintéticas, la zeolita Y es ampliamente usada en muchos campos. Una de las aplicaciones más importantes de esta zeolita es el craqueo catalítico. La zeolita Y es más estable a altas temperaturas debido a la alta relación Si/Al comparada con otras zeolitas sintéticas, por eso es utilizada como catalizador en el craqueo catalítico del petróleo. Esto es porque la zeolita Y ha tomado el lugar de la zeolita X en los 60s como catalizador (Smart, 1993). Por otro lado, la zeolita Y ha sido usada como intercambiador iónico para remover metales pesados del agua por su alta área superficial, capacidad de intercambio iónico y estabilidad. Kim y Keane (2000) reportaron el estudio de intercambio iónico de Hierro y Cobalto divalentes por la zeolita NaY. Ellos concluyeron que la zeolita Y sódica es efectiva en la remoción de hierro y cobalto divalentes de soluciones acuosas de concentraciones entre 0.005 - 0.05 mol dm⁻³. Olivera et al. (2004) ha estudiado la remoción de metales contaminantes usando zeolita Y magnética, la cual es una composición física de hierro y zeolita Y, como una vía de aplicación de propiedades magnéticas para separar metales del agua.

La zeolita Y se sintetiza en forma sódica con una relación total Si/Al de 1,5-6,0. La forma sódica del sólido no es activa como catalizador de ruptura de hidrocarburos, por lo que tiene que convertirse a la forma protonada, HY. La zeolita HY no se obtiene por intercambio iónico directo con ácidos de la zeolita sódica, porque los ácidos pueden desaluminizar la estructura. Se suele obtener HY por intercambio de la forma sódica con iones amonio, los cuales son susceptibles de vaporización térmica, liberando amoníaco y dejando un protón en la estructura (Díaz, 2010) .

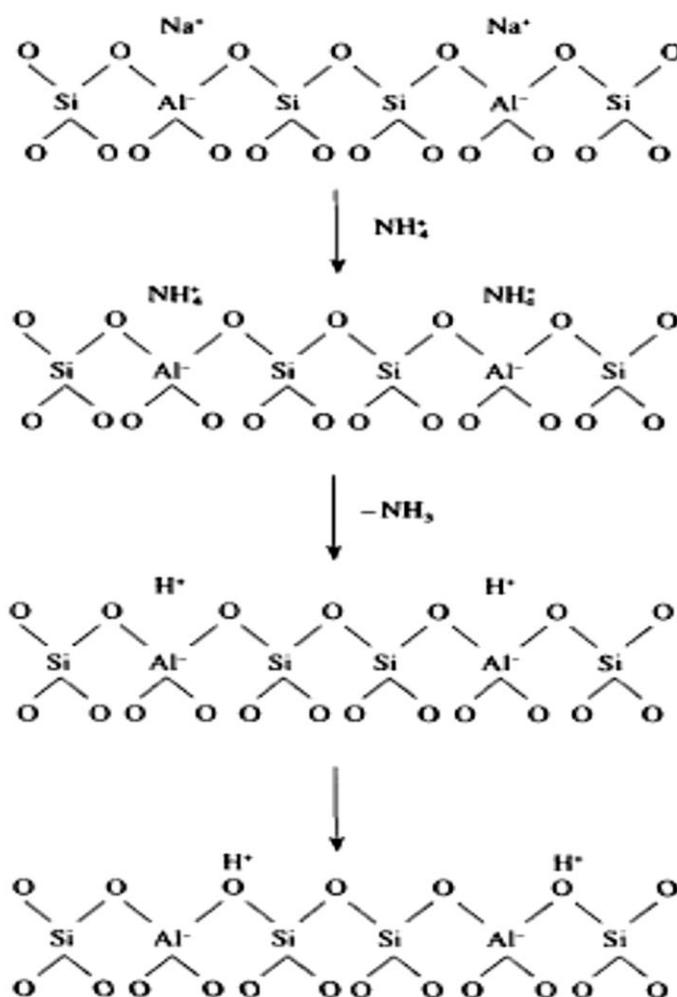


Ilustración 18 Formación de los sitios Ácidos de Bronsted

(Avidan, 1993)

La Zeolita HY sí es activa como catalizador de craqueo de hidrocarburos, pero posee una resistencia térmica y mecánica bastante pobre, lo cual la hace inadecuada al no poder resistir las condiciones severas del proceso. Es posible convertir HY en una forma más resistente, la forma ultraestabilizada (USY), que se obtiene por desaluminización térmica y/o hidrotérmica de HY a condiciones controladas. Algunas zeolitas USY pueden resistir temperaturas de 1000 °C. (Diaz, 2010).

La desaluminización de la estructura para producir USY puede llevarse a cabo por diversos métodos, tales como extracción directa de aluminio con un ácido mineral, complejación del aluminio con un agente adecuado como EDTA, tratamiento hidrotérmico a temperaturas mayores a 700 °C, con tetrahaluros de silicio, con halosilicatos de amonio, o con flúor. La escogencia del método depende del fin que se le vaya a dar al material. El tratamiento con ácido, por ejemplo, es muy severo y destruye la estructura, aunque es posible usarlo luego de un tratamiento hidrotérmico para eliminar el material amorfo residual que bloquea el acceso a los poros.

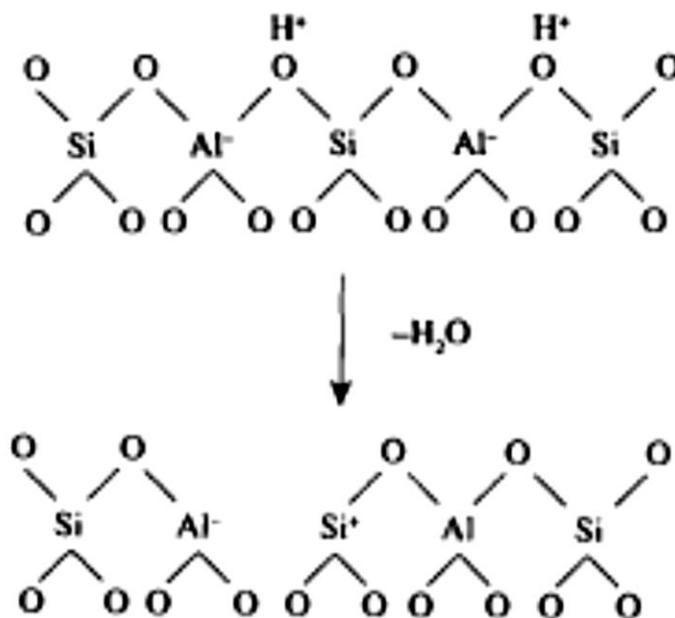


Ilustración 19 Formación de Sitios ácidos de Lewis a mas de 750 °C.

(Avidan, 1993)

La velocidad de desaluminización es importante, pues sólo producen USY aquellos métodos donde la desaluminización es lo suficientemente lenta como para que el sitio vacante sea ocupado por silicio proveniente del material amorfo (Ilustración 20). Si la rata de extracción de aluminio es muy alta, la estructura no acaba de estabilizarse porque no ocurre el remplazo efectivo Al-Si, colapsando finalmente (desaluminización catastrófica) (Díaz, 2010). Las zeolitas USY preparadas con fines comerciales suelen prepararse por el método hidrotérmico de desaluminización, proceso conocido como steaming.

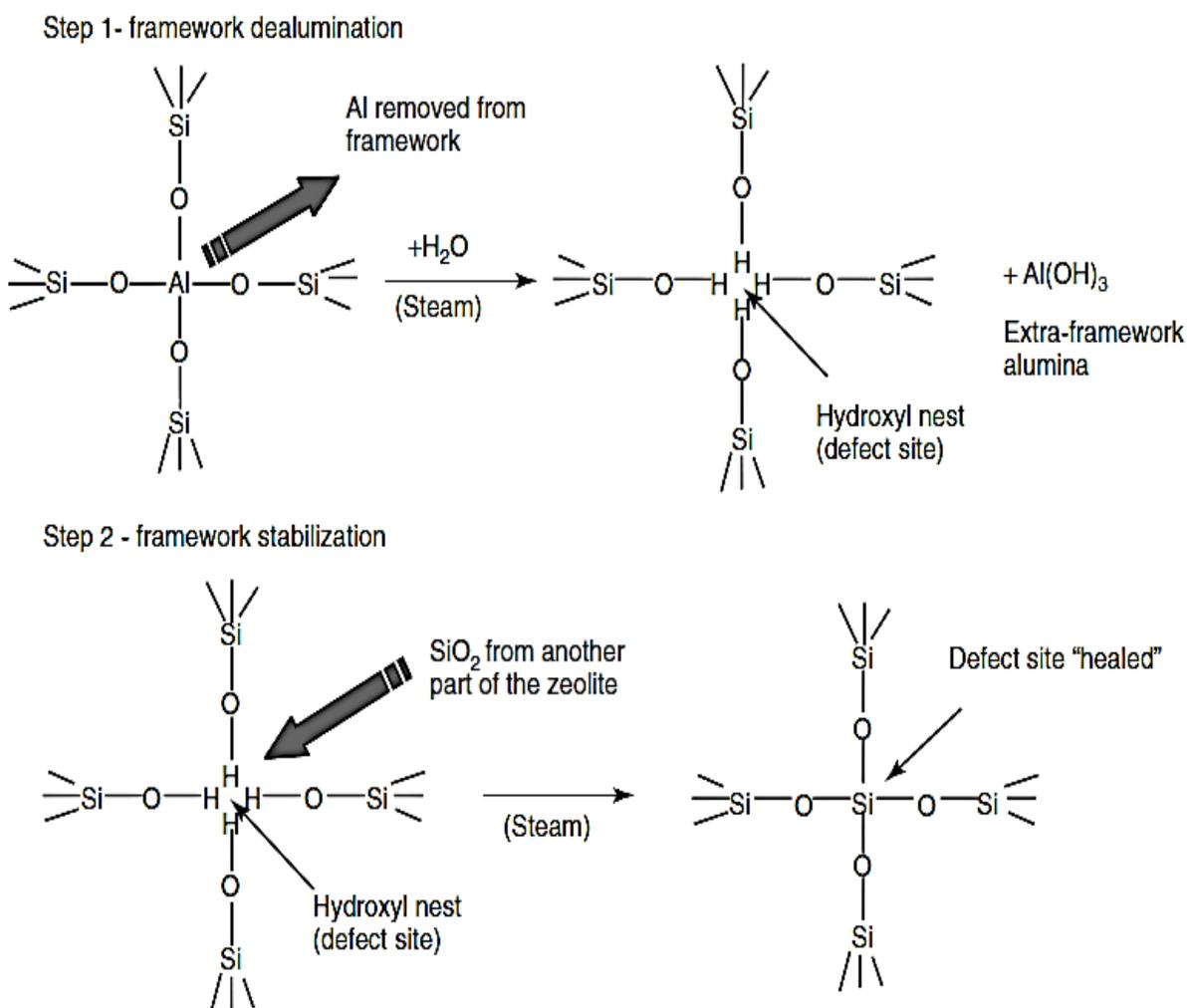


Ilustración 20 la Ultra estabilización de la Zeolita Y involucre un paso inicial de remoción de Al de la red cristalina, seguido por la incorporación de Si en su lugar (Wu-Cheng Cheng, 2008)

Existen además otras varias modificaciones de La zeolita Y (Ilustración 21) que se han venido desarrollando a lo largo de los años, tales como la ya mencionada zeolita HY obtenida por intercambio catiónico con soluciones de sales de amonio, zeolita Y intercambiada totalmente con tierras raras (REY), que como indica su nombre, tratada con soluciones de sales de tierras raras, (generalmente lantano y cerio) además de tierras raras y H⁺ (HREY), zeolita USY intercambiada parcialmente con tierras raras (REUSY), o zeolita tipo Y intercambiada con tierras raras y calcinada (CREY). (Corma, 2003)

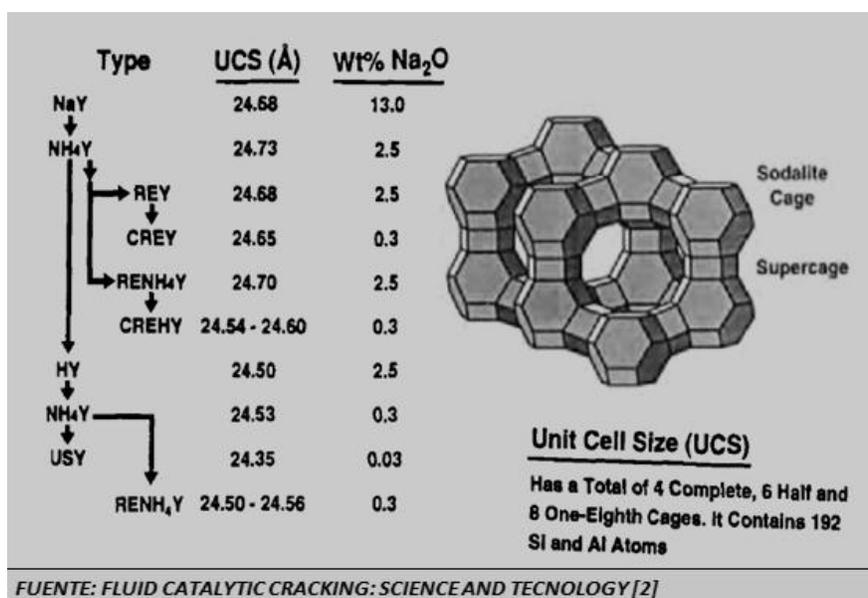


Ilustración 21 Diferentes Tipos de Zeolita Y y sus Tamaños de Celda unidad (UCS)

Como se observa, el tamaño de celda unidad viene directamente ligado a la relación Al/Si de la Zeolita Y, siendo El tamaño de celda unidad un indicador del potencial ácido de la zeolita, es decir, que al tener un tamaño mayor de UCS (dado que el aluminio tiene mayor tamaño que el silicio, la UCS aumenta) existirán mayores sitios ácidos por la presencia de mas átomos de aluminio, al disminuir la UCS la cantidad de átomos de aluminio también disminuirá y por ende la cantidad de sitios ácidos.

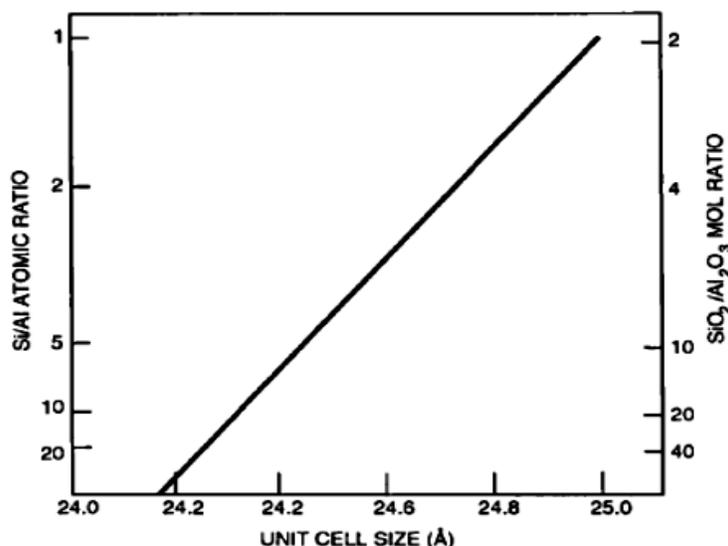
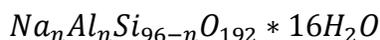


Ilustración 22 Correlación entre la relación Al/Si y la UCS

(Avidan, 1993)

2.3.2 Zeolita ZSM – 5

Entre las diferentes estructuras conocidas de las zeolitas existe una familia llamada pentasil, la cual se caracteriza por presentar un alto contenido de silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito). Ésta consiste en un arreglo de unidades tetraedrales formada por anillos de cinco miembros (Breck, 1980) Presentan la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



Desde el punto de vista estructural, las zeolitas ZSM-5 es uno de los miembros extremos de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias.

Este material fue sintetizado por primera vez, por investigadores de la Mobil Oil Corporation en 1972 y fue la patente número 3 702 886 de la U. S. Patent Office. La construcción de la misma se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (Ilustración 23 (A)). La asociación de estas unidades conduce a Cadenas (Ilustración 23 (B)), las cuales al combinarse

producen láminas características de las zeolitas pentasil (Ilustración 23 (C)). La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas (Ilustración 23 (D)) (Breck, 1980).

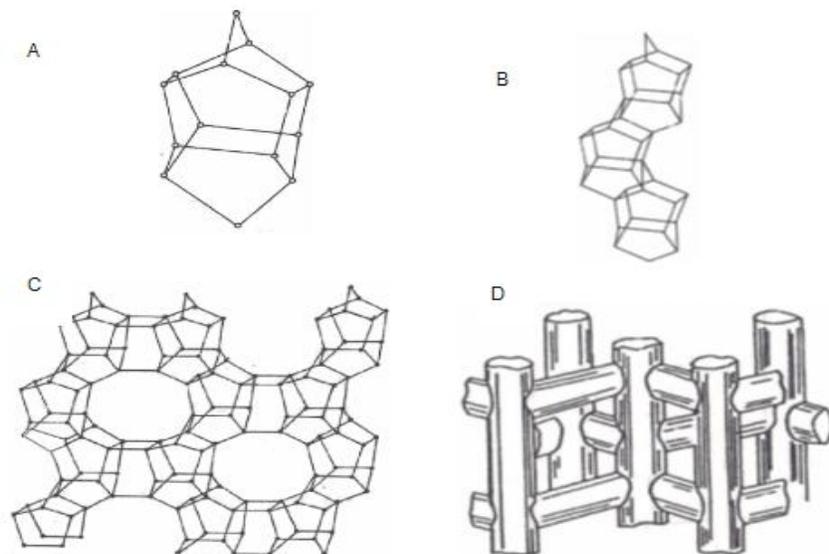


Ilustración 23 (A) Unidades de construcción de la zeolita ZSM-5. (B) Asociación de las unidades que forman cadenas en una zeolita ZSM-5 (C) Lámina característica de la zeolita ZSM-5. (D) Vista tridimensional de los sistemas porosos de la zeolita ZSM-5.

En el caso de la zeolita ZSM-5, la combinación de láminas se hace de forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas.

La estructura resultante es tridimensional de simetría ortorrómbica. La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos (Ilustración 23 (D)) que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y otro sinusoidal, y a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 0,6 nm (Giannetto P., 1990).

Según ciertos autores, los átomos de aluminio, y por ende los sitios metálicos y/o protónicos, están localizados en la intersección de los canales (Dejaifve, et. al. 1980). Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a la zeolita pentasil, grandes posibilidades de aplicación, no sólo en la industria petrolera sino también en petroquímica y química fina (Cool, 1982).

El descubrimiento de la zeolita ZSM-5 ha contribuido notablemente al mejoramiento de los procesos catalíticos petroquímicos. Por ejemplo, ha sido utilizada con mucho éxito en la isomerización del xileno, la transformación directa de metanol a gasolina (Soualah, et al., 2004), la alquilación de benceno con etileno para producir etilbenceno (un precursor del estireno), y en la producción de productos desparafinados (Cool, 1982). De la misma manera, este tipo de materiales es utilizado para la metilación del tolueno con metanol (Zhu, et. al. 2006).

A esta clase de materiales se les ha dado muchos usos, entre los más recientes se pueden citar los suplementos alimenticios para animales; como cerdos, peces, entre otros (Flanigen, 1990), (Barrer, 1978). Un gran número de zeolitas se utilizan en la industria del papel y de los detergentes, y han encontrado, además, aplicaciones en la agricultura como soporte de nutrimentos químicos (Breck, 1974). Estos materiales han sido empleados dentro de la industria petrolera en aquellas reacciones en las cuales se utilizan catalizadores, entre ellas se encuentran la isomerización, el craqueo, la reformación, el hidrocraqueo, entre otras (Quinhua, 1990).

La zeolita HZSM-5 es la forma ácida de la ZSM - 5 es uno de los catalizadores más versátiles. Pertenece al grupo MFI (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y fue sintetizada por primera vez por la empresa Mobil Oil Corp. (Argauer, 1972) El número 5 que aparece en la denominación del material representa la abertura de los poros de la zeolita, en Å.

La HZSM-5 es una zeolita con una alta relación Si/Al, donde la sustitución de un ion silicio (carga 4+) por un ion de aluminio (carga 3+) requiere la presencia adicional de un protón. Este protón es el que proporciona a la zeolita su alto nivel de acidez. La zeolita HZSM-5 es un material altamente poroso y presenta dos tipos de poros, ambos formados por anillos de oxígeno de 10 miembros. El primer tipo de poro es recto y con la sección transversal elíptica, en el segundo tipo los poros rectos se intersecan perpendicularmente, dando lugar un patrón en zigzag. Las dimensiones de las aberturas de los poros para esta zeolita son 5.3 x 5.6 Å en el

plano [010] y $5.1 \times 5.5 \text{ \AA}$ en el plano [100] (véase la Ilustración 24).

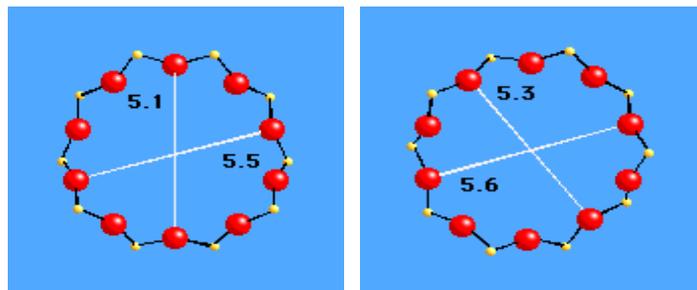
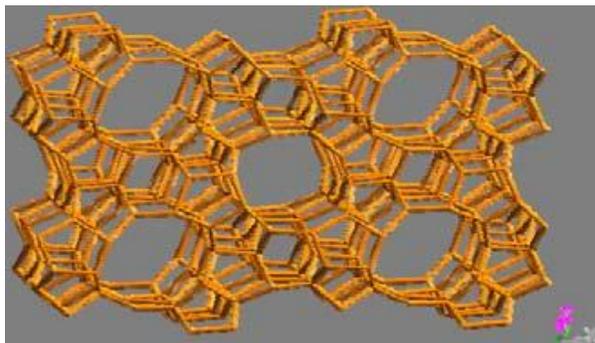


Ilustración 24 Estructura y dimensiones de los poros de la zeolita ZSM-5 (IZA)

2.4 Filler & Binder

El filler es una arcilla incorporada en el catalizador para diluir su actividad, el Caolín $[\text{Al}_2(\text{OH})_2, \text{Si}_2\text{O}_5]$ es la arcilla más comúnmente utilizada en el catalizador de FCC, pero también existe referencia del uso de montmorillonita en su lugar.

El binder tiene la función de mantener unido al catalizador, es decir que actúa como una especie de pegamento, manteniendo juntos a la matriz, la zeolita y el filler. El binder puede tener o no actividad catalítica, la importancia del mismo se hace prominente con catalizadores que contienen altas concentraciones de zeolita.

Las funciones del Filler y el binder son las de proveer integridad física (densidad, resistencia a la atrición, distribución tamaño de partícula, etc.), transferencia de calor del medio y un medio de fluidización en que el componente más costoso, la zeolita este incorporado. (Avidan, 1993)

En resumen, la zeolita tendrá efectos sobre la actividad, selectividad y calidad de los productos. Una matriz activa puede mejorar el craqueo de fondo y la resistencia al vanadio y ataque del nitrógeno. Pero una matriz que contenga poca porosidad puede

incrementar los rendimientos de hidrogeno en presencia de níquel. El filler y el binder proveen de integridad física y fuerza mecánica.

2.5 Aditivos

- Aumento de octano

Con la eliminación del tetraetil plomo como promotor de octano en la gasolina se ha buscado incrementar el octanaje de las diferentes corrientes de nafta que se mezclan para formar la gasolina. A ese efecto se introdujo una zeolita de tamaño de poro medio, la zeolita ZSM5, cuya selectividad de forma permite el craqueo preferencial de los compuestos lineales de bajo octanaje presentes en la gasolina, que son las parafinas y sobre todo de las olefinas lineales C₆-C₁₀. Además el craqueo de estos componentes genera hidrocarburos de cadena más corta y de creciente interés, tales como propeno e isobuteno.

Aunque en un principio los cambios de composición en la gasolina de FCC tras la adición de zeolita ZSM5 parecían mostrar que esa zeolita craqueaba tanto las parafinas como las olefinas lineales, posteriormente se demostró que bajo las condiciones de reacción en el FCC craquean las olefinas lineales pero en mucha menor medida las parafinas de igual cadena. La reducción de parafinas observada en el proceso de FCC se debe a que el precursor de las parafinas -las olefinas lineales- son transformadas sobre la zeolita ZSM5 antes de sufrir reacciones de transferencia de hidrógeno sobre la zeolita Y, lo que daría en este último caso como producto una parafina de igual cadena. Se ha demostrado que la pérdida de gasolina observada con la formulación tradicional de la zeolita ZSM-5 (Si/Al del orden de 50) se puede minimizar usando zeolita ZSM-5 de mayor relación Si/Al (del orden de 500), pero conservando al mismo tiempo el aumento de octano. Esto se debe a una mayor tasa de isomerización de las olefinas normales frente al craqueo, reteniendo así estos componentes en la fracción gasolina al mismo tiempo que los isomeriza en componentes de mayor octanaje. (Sauvanaud, 2004)

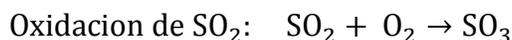
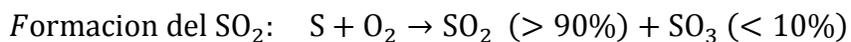
- Promotores de combustión

La combustión incompleta del carbón en la fase densa del regenerador lleva grandes cantidades de CO hacia la fase diluida, donde puede reaccionar con el exceso de oxígeno si se alcanza la temperatura suficiente. Esta combustión espontánea del CO a CO₂ es muy exotérmica, lo cual provoca una fuerte subida de temperatura del gas de salida –efecto llamado postquemado- que puede dañar los ciclones. Para obtener la combustión completa del carbono en la fase densa del regenerador se usan metales nobles como platino y paladio, en cantidades del orden de 1 ppm, soportado sobre el catalizador. Esta acción provoca un ligero aumento de la temperatura en la fase densa y una significativa bajada de la temperatura de la fase diluida, además de evitar el postquemado. La mayoría de unidades funcionan hoy en combustión completa. (Sauvanaud, 2004)

- Reducción de SO_x y NO_x

El coque que llega al regenerador, además de contener carbono e hidrógeno, contiene pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno, debido a la adsorción de moléculas polares provenientes de la carga. Al quemarse en el regenerador liberan SO_x y NO_x, contaminantes atmosféricos cuyas emisiones están reguladas. Otra fuente de NO_x es la oxidación a alta temperatura del nitrógeno introducido con el aire de regeneración. Existen diversos aditivos comerciales que permiten rebajar las emisiones de SO_x de 50 a 80%. Funcionan todos según el mismo principio: el azufre es capturado en el regenerador bajo la forma de un sulfato, que posteriormente se reduce en el riser, y finalmente es liberado en la atmósfera del separador en forma de H₂S, siguiendo el esquema de reacción:

Regenerador:



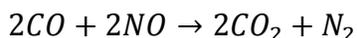
Riser:



Separador:



El óxido de cerio, CeO₂, soportado sobre alúmina o sobre espinela (MgAl₂O₄), o mezclas de alúmina y espinela son catalizadores muy efectivos para este proceso. Estos mismos catalizadores se usan para la reducción de NO_x en el regenerador, combinados con nuevos promotores de combustión que favorecen la reacción (Sauvanaud, 2004):



- Pasivación de metales

La pasivación de metales cobra especial importancia en el tratamiento de residuos ya que estas cargas contienen cantidades significativas de metales (>1 ppm), sobre todo níquel, vanadio y hierro que se acumulan sobre el catalizador. Bajo las condiciones del FCC las porfirinas, naftenatos o sales de ácidos orgánicos que los contienen craquean o se descomponen y los metales se depositan sobre el catalizador, catalizando reacciones de deshidrogenación indeseadas que producen cantidades extra de gas seco, lo cual puede llevar al compresor de gases a su límite de capacidad. El níquel y el vanadio son los más perjudiciales, siendo la actividad del níquel alrededor de 4 veces la del vanadio. Además, el vanadio (y en menor medida sodio y hierro) disminuye la actividad del catalizador destruyendo su estructura cristalina. El mecanismo de ataque de la zeolita no está claro, sin embargo, en ese proceso, se ha visto un papel fundamental de las especies V⁵⁺, bien por la formación de ácido vanádico H₃VO₄ que

ataca a la zeolita o bien porque cataliza directamente la desactivación por vapor de la zeolita. (Sauvanaud, 2004)

En un principio se usaron compuestos de antimonio disueltos en la carga como Pasivadores de níquel, ya que forman aleaciones que se depositan sobre el catalizador.

Estos compuestos tóxicos se remplazaron por compuestos de bismuto y cerio, menos tóxicos, e impregnados directamente sobre el catalizador, con lo que las aleaciones formadas con el níquel son más estables al lixiviado y facilita el reciclado del catalizador. Del mismo modo se usan compuestos de estaño para capturar el vanadio, formando aleaciones del tipo $\text{Sn}^{+4}\text{-O-V}^{5+}$. La operación permite reducir en un 20 a 30% la velocidad de destrucción de la zeolita. También se emplean óxidos inorgánicos tales como alúmina (para el níquel) o sepiolita (para el vanadio) sobre los cuales se depositan los metales de manera preferente, disminuyendo así los daños ocasionados a la zeolita. Una propuesta interesante³⁸ para la preparación de catalizadores aún más resistentes a metales consiste en fabricar partículas con una estructura de dos capas: se cubre el catalizador convencional (matriz y zeolita) con una capa porosa de alúmina/sepiolita que capta los metales, protegiendo de ese modo el catalizador central. El sistema tiene la ventaja adicional de eliminar progresivamente los metales con los finos formados por la atrición de la capa externa de las partículas. (Sauvanaud, 2004)

2.6 Mecanismo Del Craqueo Catalítico

2.6.1 Formación del Carbocation Sobre el Sitio Activo y Reacciones involucrando Carbocationes

La teoría más aceptada para la reacción de craqueo catalítico considera el craqueo de los hidrocarburos sobre los centros ácidos del catalizador a través de la formación de cationes carbenio y carbonio, a diferencia del craqueo térmico que sigue un mecanismo radicalario. La reacción de craqueo catalítico sigue un mecanismo de reacción en cadena que consta de tres pasos elementales: iniciación, propagación y terminación (Sauvanaud, 2004)

La iniciación consiste en el ataque de un centro ácido sobre una molécula del reactivo para formar un carbocatión, La propagación consiste en la transferencia de un hidruro de una molécula de reactante a un ion carbenio adsorbido. Los iones carbenio adsorbidos también pueden sufrir modificaciones de cadena tales como craqueo, alquilación o isomerización. Finalmente la terminación corresponde a la desorción del ion carbenio en forma de una olefina y regenera el sitio ácido (Sauvanaud, 2004).

Se distinguen dos clases de carbocationes: los iones carbenio di- o tri-coordinados con grupos alquilo y los iones carbonio pentacoordinados. Debido al efecto inductivo dado por los grupos alquilo la estabilidad del carbocatión aumenta con la ramificación. Del mismo modo la presencia de grupos alilo bencílicos aumenta la estabilidad. A continuación se presentan distintas reacciones posibles con carbocationes.

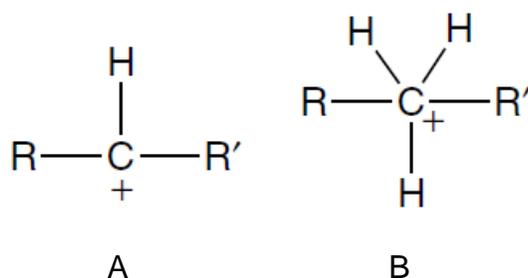


Ilustración 25 A) ion carbenio. B) Ion Carbonio

La estabilidad del ion carbenio juega un papel crítico en el conjunto de productos.

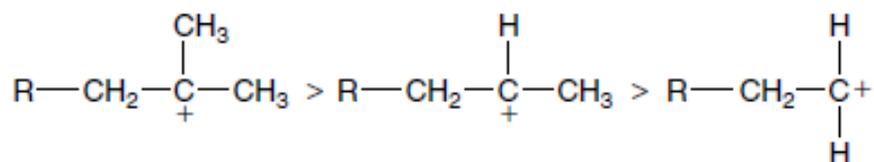
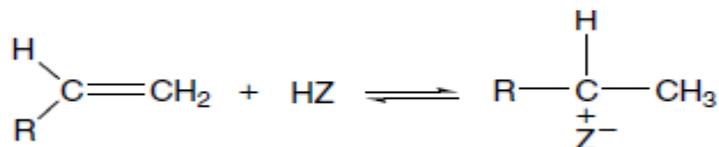


Ilustración 26 Estabilidad del ion carbenio según tipo de carbón con carga positiva (de izquierda a derecha: Terciario, Secundario, Primario).

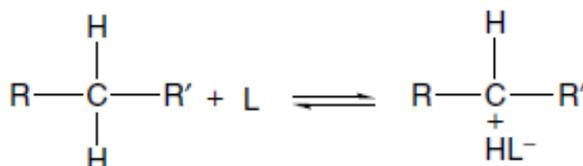
- Adición de un protón (sitio Brönsted) sobre una molécula insaturada

Las olefinas pueden interactuar con un sitio ácido de Bronsted para formar iones carbenio en la superficie.



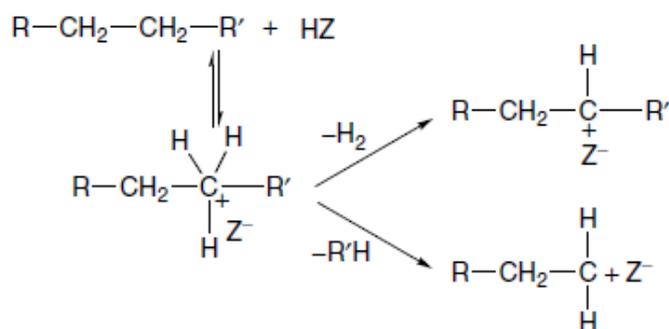
Este proceso hace que olefinas de cadena larga sean muy reactivas en el proceso de craqueo.

- Substracción de un hidruro a una molécula neutra por un centro Lewis, por ejemplo
Al fuera de red:



Las parafinas necesitan de una substracción de un hidruro con un sitio ácido de Lewis para formar el ion carbenio.

Además de que pueden interactuar con sitios ácidos de Bronsted para formar iones carbonio, entonces por eliminación de una parafina o eliminación de una molécula de hidrógeno, el ion carbenio es formado.



2.6.1.1 Isomerización de Carga

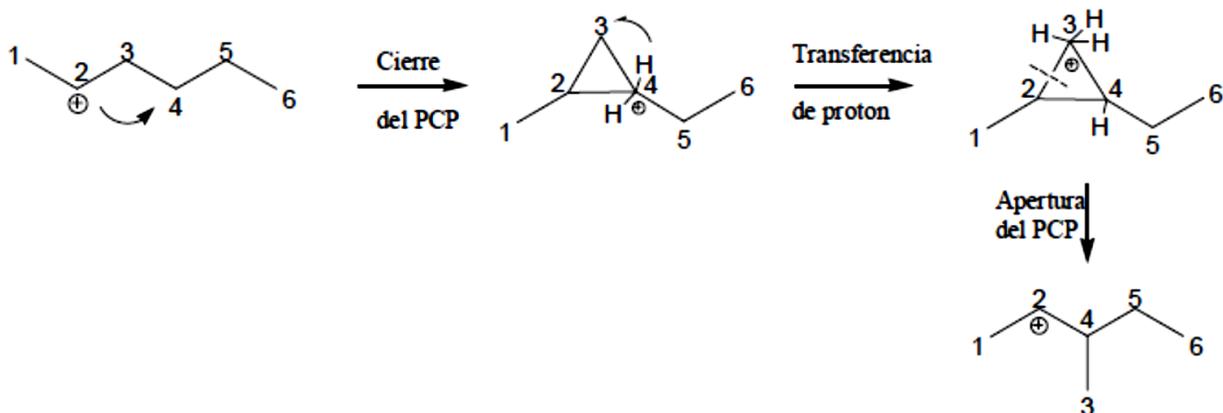
La reacción consiste en una transferencia de hidruro intramolecular



2.6.1.2 Remodelación de Cadena

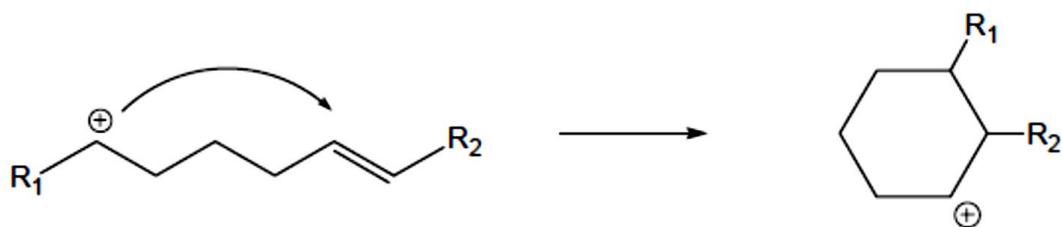
- Isomerización de cadena

Se ha propuesto un mecanismo que implica un anillo ciclopropano protonado (PCP), ya que la transferencia directa de un grupo metilo en la formación de compuestos 2-metilo a partir de cadenas lineales implica la formación de un ion carbenio primario, mucho más inestable que el anillo PCP. Se distingue entre isomerización de tipo A o B según haya un cambio (tipo B) o no (tipo A) en el grado de ramificación de la cadena. El tipo B implica una transferencia de un protón en el ciclo PCP, mientras que el tipo A implica la ruptura inmediata del anillo PCP en un enlace distinto del creado por el PCP, generando un isómero de la molécula inicial (Sauvanaud, 2004).

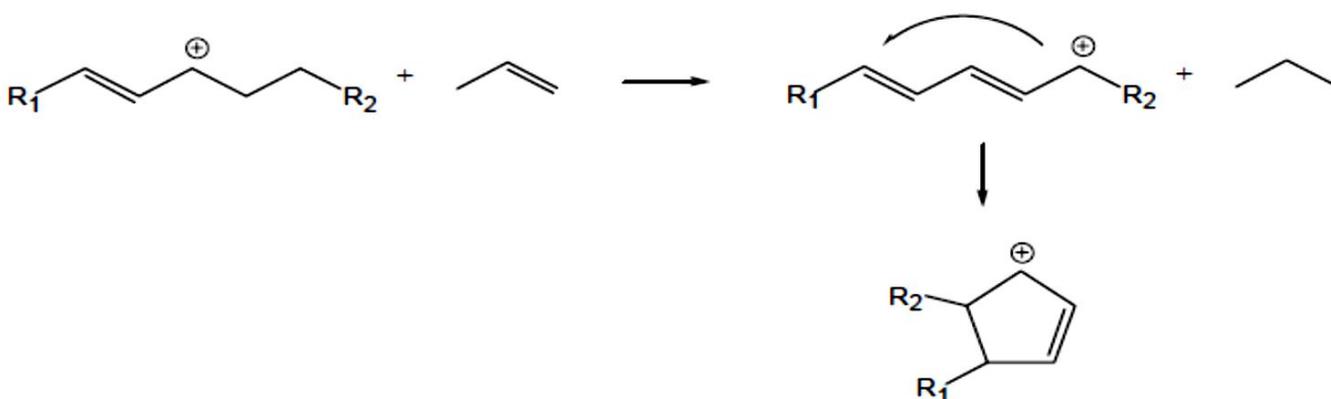


- Ciclación

El ion carbenio puede sufrir un ataque intramolecular sobre una insaturación lo suficientemente alejada de la carga positiva (5-7 átomos)

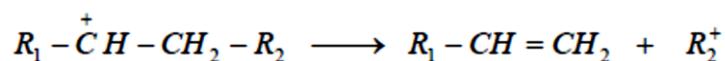


Otra vía de ciclación consiste en la formación de un carbenio alílico seguido por la formación de un dieno por transferencia de hidrógeno a otra molécula y luego ciclación del dieno para formar una cicloolefina. Posteriormente puede sufrir otras transferencias de hidrógeno que llevan a la formación de compuestos aromáticos.



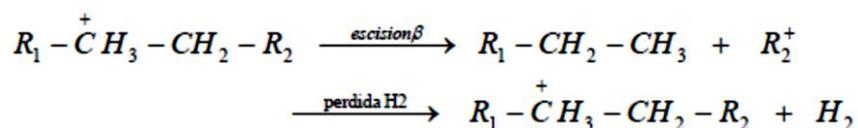
2.6.1.3 Ruptura de Cadena

- Ion Carbenio: escisión β



Produce una olefina como producto. El carbenio resultante se puede isomerizar para aumentar su estabilidad. Esa reacción se ve favorecida cuando R2 es un ion terciario.

- Ion carbonio protolítico

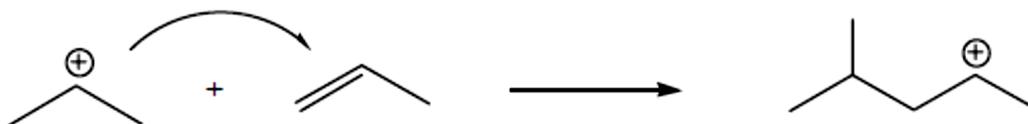


Produce una parafina o hidrógeno como producto. A altas temperaturas (>500°C) este mecanismo es el preponderante en el craqueo de parafinas pequeñas.

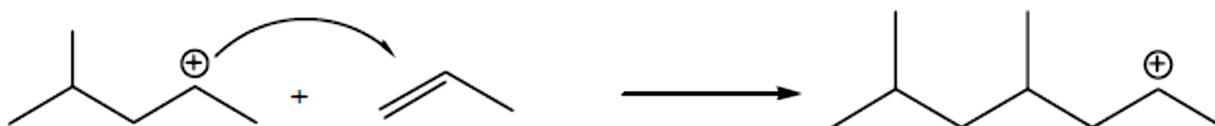
2.6.1.4 Formación de enlaces y reacciones bimoleculares

- Polimerización de olefinas

Un ión carbenio reacciona con una olefina formando un nuevo enlace que da como resultado un carbenio de mayor tamaño. Puede seguir reaccionando con otras olefinas, alargando la cadena del carbenio, en cuyo caso se trata de una polimerización en cadena, o bien puede reaccionar con una parafina para dar un nuevo carbenio

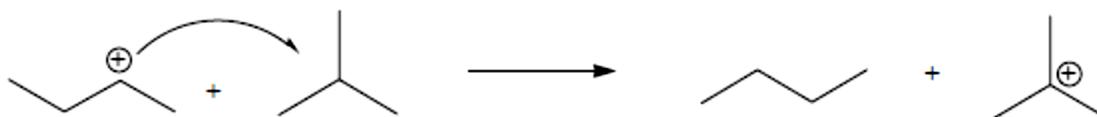


El carbenio reacciona sucesivamente con otras olefinas



- Alquilación

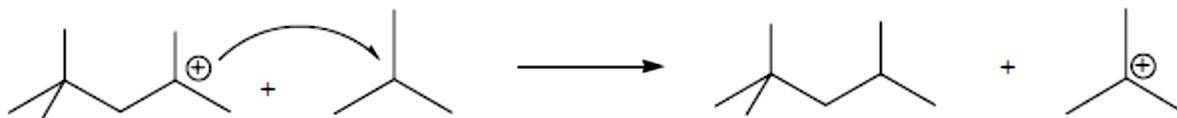
Reacción de transferencia de un hidruro: el isobutano reemplaza a un carbenio adsorbido que se desorbe como parafina



El carbenio reacciona con un buteno: alquilación



Otra molécula de isobutano desplaza al carbenio formado, que se desorbe como trimetilpentano



2.6.1.5 Transferencia de hidrogeno

Esta reacción afecta a la calidad de los productos de craqueo ya que transforma olefinas y naftenos en parafinas y aromáticos. La transferencia de hidrógeno se aplica a la transferencia de una molécula de hidrógeno desde un nafteno hacia una olefina, dando como producto una parafina y una cicloolefina. Esta última puede volver a reaccionar según el mismo mecanismo, dando como producto final un aromático. Reacciones sucesivas de ciclación y/o condensación y de transferencia de hidrogeno llevan a la formación de compuestos poliaromáticos y coque.

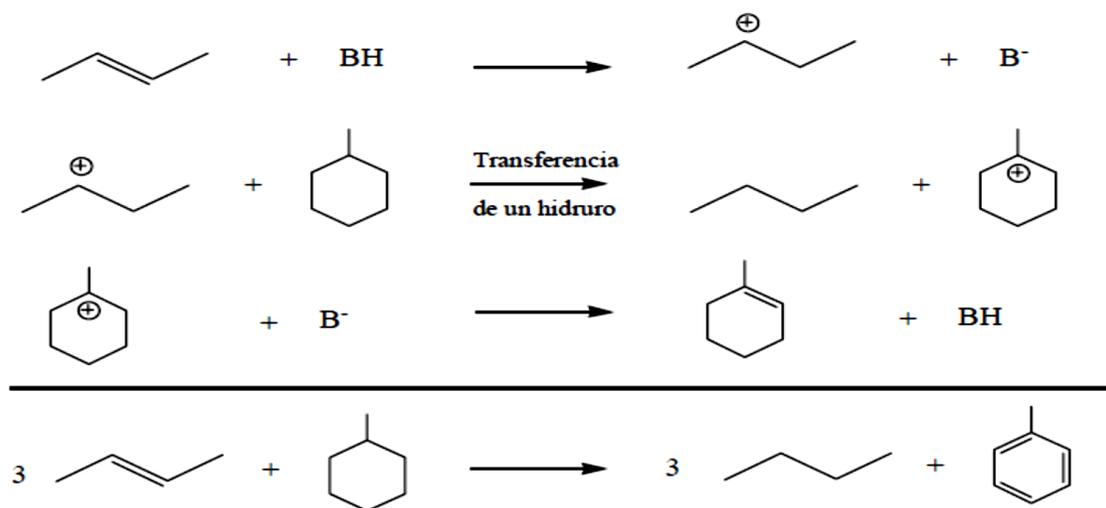


Tabla 3 Principales reacciones del Craqueo Catalítico

<i>Tipo de Reacción</i>		<i>Productos</i>
Parafina	<i>Escisión beta Craqueo protolítico Isomerización</i>	<i>Olefina Parafina Parafina Ramificada</i>
Olefina	<i>Escisión Beta Ciclación Isomerización Transferencia de Hidrogeno Ciclación, transf. H</i>	<i>Olefinas mas cortas Nafteno Olefina ramificada Parafina Coque</i>
Nafteno	<i>Escisión beta Transferencia de Hidrogeno Isomerización</i>	<i>Olefina (salvo ciclohexano) Ciclo-olefina, aromático Nafteno con un ciclo diferente</i>
Aromático	<i>Desalquilación Isomerización Condensación, transf. H</i>	<i>Aromático menos sustituido y olefina Alquilaromático Poliaromático, coque</i>

(Sauvanaud, 2004)

2.7 Diatomita

La diatomita en Bolivia ha sido estudiada y caracterizada, específicamente en las localidades de Charaña y Bella Vista se encuentran hacia el oeste del país sobre la Cordillera Occidental. (Acarapi, 2012)

La diatomita con frecuencia contiene impurezas de calcita, mientras que el material diatomáceo, dependiendo del medio sedimentario donde se ha formado, contendrá muchos tipos de componentes mineralógicos como albita, montmorillonita, sanidina, óxidos de hierro y material orgánico. (Acarapi, 2012)

La diatomita se presenta en colores grises claros a blanco debido a su alto contenido de sílice, pero puede tomar variados tintes en función de impurezas que contenga. La estructura y estructura interna es granular, pero indetectable macroscópicamente

debido al tamaño de grano fino de sus componentes, por otra parte, cada uno de los componentes (esqueletos o fístulas de diatomeas vacías), tienen casi siempre y en la mayoría de las especies, una estructura fibrosa o reticular, lo cual sumado al tamaño de grano, convierte al material diatomáceo en altamente poroso, ligero, absorbente y de baja densidad. (Acarapi, 2012) . La diatomita posee un alto contenido de sílice (mayor al 70%), esta sílice generada orgánicamente por las diatomeas es ópalo (sílice hidratada), el cual es amorfo; pero tiende a recristalizarse esto se traduce en los análisis como sílice cristalina proveniente de la sílice amorfa; por otra parte esta sílice también tiende a disolverse y redepositarse como “nódulos de Cherts” en el mismo cuerpo del sedimento o roca diatomácea. La adsorción de cationes de aluminio y hierro dentro la frústula de la diatomea frena el proceso de disolución de la sílice; también se ha sabido sobre la transformación del material silíceo a minerales argílicos. (Acarapi, 2012)

CAPITULO 3

METODOLOGIA

CAPITULO 3. METODOLOGIA

3.1 Metodología de Síntesis

3.1.1 Síntesis de Óxidos de Aluminio mesoporosos

Para la síntesis de estos materiales se utilizó un horno tipo tubular de 150 cm de largo con los siguientes datos de fábrica;

- Thermolyne
- Type F798500 – F79600 with Three- Zone tube Furnaces.



Ilustración 27 Horno tubular para síntesis en diferentes tipos de flujo.

En el proceso de síntesis, se desarrollaron las siguientes etapas térmicas:

- Calentamiento: a velocidad media de $10^{\circ} \text{C}/\text{min}$. en rampa controlada hasta una temperatura de 200°C mantenidos por un tiempo de 2 días.
- Lavado de la muestra obtenida con recuperación de la suspensión en un recipiente y la medida del pH de la solución.

Lavado y secado del producto obtenido para realizar los respectivos análisis.

Síntesis γ -Alúmina

Obtención del complejo Atrato.

Como ya habíamos mencionado anteriormente, la metodología empleada para esta síntesis es la utilizada por Cabrera et al. El complejo Atrato, alumatrano, es obtenido por reacción estequiometría del precursor el Sec-butoxido de Aluminio ($\text{Al}(\text{Obut}^{\text{sec}})_3$) con Trietanolamina (TEAH_3) la cual es agregada en exceso, según la relación $2 \text{Al}(\text{Obut}^{\text{sec}})_3:7\text{TEAH}_3$.

Para conseguir la reacción primero se calienta la TEAH_3 hasta $120\text{ }^\circ\text{C}$, luego el $\text{Al}(\text{Obut}^{\text{sec}})_3$ es agregado lentamente y bajo agitación, manteniendo la temperatura entre $120 - 130\text{ }^\circ\text{C}$, durante la reacción se desprenden vapores de butanol.

Obtención del Oxido de Aluminio

La metodología corresponde a la síntesis de óxidos de Aluminio por procesos hidrotermales, para ello se preparan soluciones de Alumatrano a la que le es agregada agua, según la relación molar alumatrano/agua (AlTEA/Agua) $1/26$, y para la formación de los correspondientes hidróxidos se hace la adición de NH_4OH concentrado como base. La solución obtenida es luego puesta en un recipiente de teflón y cerrada herméticamente en una “bomba Hidrotermal”; a fin de originar las condiciones requeridas para éste proceso (altas presiones, altas temperaturas, etc.). El tratamiento térmico al cual se somete la solución obtenida se muestra en la Ilustración 28.

Este licor madre es introducido en una bomba hidrotermal para la obtención del gel, el producto será calcinado a temperaturas no superiores de $700\text{ }^\circ\text{C}$. Será la muestra M1126.

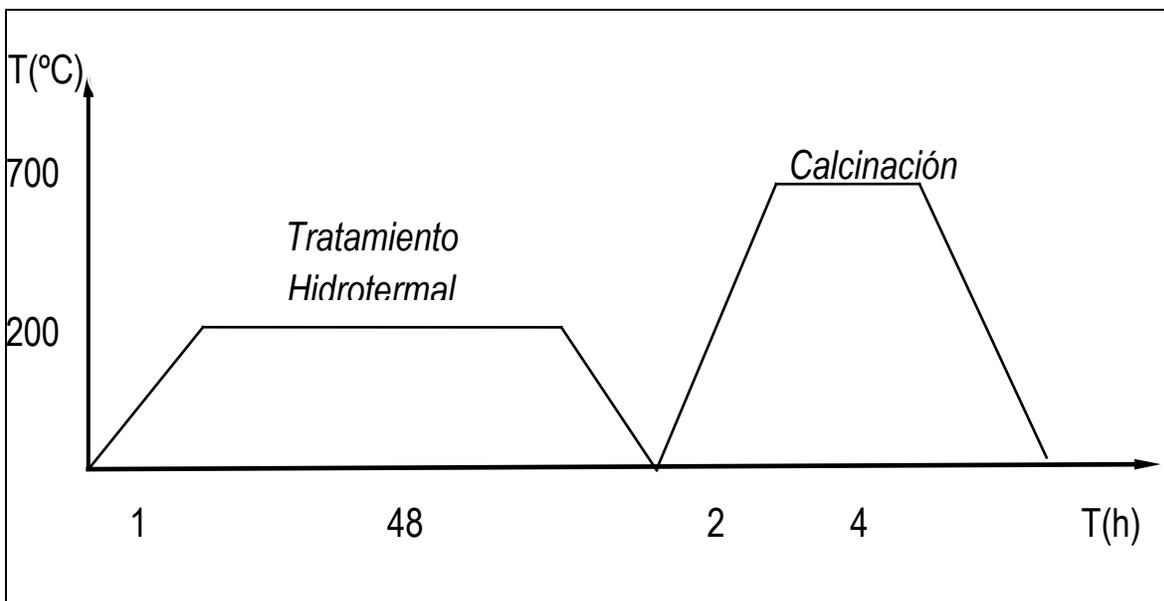
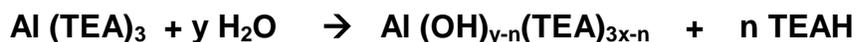


Ilustración 28 Rampa de calentamiento durante el proceso de Síntesis
(García, 2008)

Este procedimiento se describe mediante la ecuación química siguiente x moles de Alumatrano y y moles Agua:



Donde $y = 26$

Optimización de área superficial y distribución de poro

Con el fin de optimizar el método escogido, se realizan algunas modificaciones al mismo, dado que los factores que afectan a las propiedades de las alúminas son:

- *Condiciones de síntesis, es decir, precursores, relaciones fuente de aluminio, agente hidrolizante (agua) e incluso la utilización de surfactantes.*
- *Condiciones de envejecimiento, por decir tiempo y temperatura del tratamiento hidrotermal*
- *Temperaturas y tiempos de calcinación*

Si no se consideran los precursores (en este caso TEAH y Al Osec-but) y el agente hidrolizante que es agua.

Solo consideramos, en este punto el envejecimiento en la bomba hidrotermal, siendo que el tratamiento hidrotermal parece ser también determinante para la maximización del área superficial, siendo el tratamiento anteriormente utilizado de 200 °C durante 48 h, se modifica a 32 y 64 h manteniendo la temperatura constante (siendo las muestras M3126 y M4126 respectivamente).

Se procede entonces a la calcinación para obtener el óxido de aluminio o gamma alúmina. Se calcina el gel a 700 °C durante 4h.

Se realiza una nueva modificación del método, no considerando en este caso el tiempo de tratamiento hidrotermal (manteniendo el mismo a 48 h y 200 °C), sino el tiempo de calcinación, reduciendo este a 3h en lugar de 4, como se hizo previamente, esta es la muestra M5126.

Finalmente se realiza una última modificación del método inicial, en este caso consideramos la relación de complejo alumatrano y agua (AITEA/Agua) la cual es 1/26, pero en este caso, solo se agrega amoníaco (al 30%) , se agrega amoníaco en la cantidad necesaria para alcanzar la relación AITEA/Agua de 1/26 solo con el agua en el que esta disuelta el amoníaco, cabe observar que con este método, se alcanza un pH de 11.5, suficiente para producir la precipitación del gel de aluminio.

3.1.2 Síntesis de Zeolita Y

Para la síntesis de la zeolita Y, debemos primero hablar del precursor de silicio, la Diatomita de murmutani (Bella Vista, Potosí) la cual fue estudiada y caracterizada por Acarapi Wilber (Acarapi, 2012). Así Se realizan distintos tratamientos para para eliminar la mayor cantidad de impurezas de la diatomita.

Tratamiento ácido de la diatomita

Se realiza el tratamiento ácido de la siguiente manera:

Se pesa una masa de diatomita en bruto (DM), se le agrega Acido Sulfúrico 6M y se mezclan bajo agitación por 10 min. Luego de este tiempo se pasa la mezcla a un envase de teflón y se cierra herméticamente para realizar el tratamiento hidrotermal de la diatomita por un periodo de 24 h a 100 °C.

Finalmente se recupera la diatomita tratada con ácido (DMA) mediante filtración al vacío y se realiza un lavado de la misma mediante dispersión en agua destilada, hasta que el pH de lavado sea de 7 – 8.

Tratamiento de separación por peso de la diatomita

Se realiza la separación gravimétrica de Diatomita de Murmutani para eliminar la mayor cantidad de impurezas en la diatomita. El proceso de separación se realiza de la siguiente manera:

- Se lleva a molienda 1 Kg de diatomita de murmutani
- Después de la descarga de la diatomita molida se procede a trabajar con la pulpa pasándola por la concentradora gravimétrica “mesa de sacudidas” con el fin de obtener las tres fracciones, pesada, media y liviana.
- Se descarta la fracción pesada.
- Se secan y almacenan las fracciones media y liviana.

Así las fracciones media y liviana serán usadas para realizar en ellas el tratamiento con ácido sulfúrico, descrito en el anterior punto.

Síntesis Zeolita NaY

Una vez obtenidos los batches necesarios de diatomita tratada (DMA), se procedió con la síntesis de la zeolita Y, se utiliza como fuente de SiO₂ la DMA, para regular la

relación de aluminio deseada se agrega $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ y finalmente Hidroxido de sodio, el procedimiento es el siguiente:

- La DMA es finamente molida en un mortero.
- Las sales de sulfato y de hidróxido son disueltas por separado.
- Se añaden a la diatomita rápidamente y a temperatura ambiente.
- Se Agita la mezcla (envejecimiento) por 24 horas en un vaso de precipitados de vidrio.
- Se Calienta el horno a 100 C.
- Una vez envejecido por 24 horas, se transfiere la mezcla a la bomba hidrotermal.
- Desde el momento que la autoclave entra al horno a 100 C se toma el tiempo (síntesis hidrotermal).
- Al cabo de 6 horas sacar la autoclave.
- Abrir y recuperar el sólido y dispersar en agua destilada y filtrar con bomba de vacío. Re dispersar y volver a filtrar hasta que el pH del destilado sea 8-9.

Para realizar un estudio comparativo respecto al tiempo de síntesis hidrotermal, se realizan síntesis de 5, 6, y 7 horas de tratamiento hidrotermal.

3.2 Metodología de Caracterización Estructural

3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Las muestras han sido analizadas por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Rigaku-Geiger Mex (Ilustración 29), de Cu ($K\alpha_1 = 1.5418 \text{ \AA}$). El espectro de difracción fue colectado en el rango de 3° a 60° con un incremento de $0.010^\circ 2\theta$ (65), con las siguientes condiciones de operación:

- Tubo de Cobre ($K\alpha_1$).
- Energía R-X 30 KV – 10 mA.
- Goniómetro $2\theta = 3^\circ$ a 60° .

- Velocidad 2°/7min.
- Slits 1° - 03 mm - 1°.
- Registro 4000 CPS



Ilustración 29 Equipo de Rayos X de tipo Rigaku

3.2.3 Adsorción – Desorción de Nitrógeno (BET)

Con el objeto de caracterizar las diferentes alúminas y zeolitas sintetizadas, se propuso la determinación de su superficie específica (S_g) y distribución de tamaño de poros (DTP) mediante método de adsorción física. El equipo volumétrico estático utilizado es marca y modelo **autosorb iQ AG**.



Ilustración 30 Posímetro marca y modelo autosorb IQ AG

Se analizan los datos experimentales con el método BET (Brunauer, Emmet & Teller, que se aplica al rango de presiones relativas, P/P_0 , entre 0.05 y 0.35), con nitrógeno como adsorbato, para el cálculo de la Superficie Específica. El sólido es desgasado a 473 K a una presión cercana a $E-10$ mmHg y enfriado a 77 K, el gas N_2 es introducido y adsorbido sobre el sólido en forma estática, se utilizan incrementos progresivos de P/P_0 del N_2 . Luego transductores de presión miden la variación de la presión hasta alcanzar el equilibrio y permiten el cálculo de los volúmenes de gas adsorbido, obteniéndose la isoterma de adsorción volumétrica al alcanzar una presión relativa cercana a la unidad.

CAPITULO 4
RESULTADOS Y
DISCUSION

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de Materiales

4.1.1 Caracterización de los Óxidos de Aluminio

4.1.1.1 Difracción de rayos X

El método de síntesis elegido (ruta de los Atranos) fue para poder tener un buen control sobre reacciones de hidrólisis y condensación del Aluminio. Se pretende conseguir un control elevado sobre el sistema para establecer las condiciones de síntesis más adecuadas para la obtención de materiales con las características deseadas.

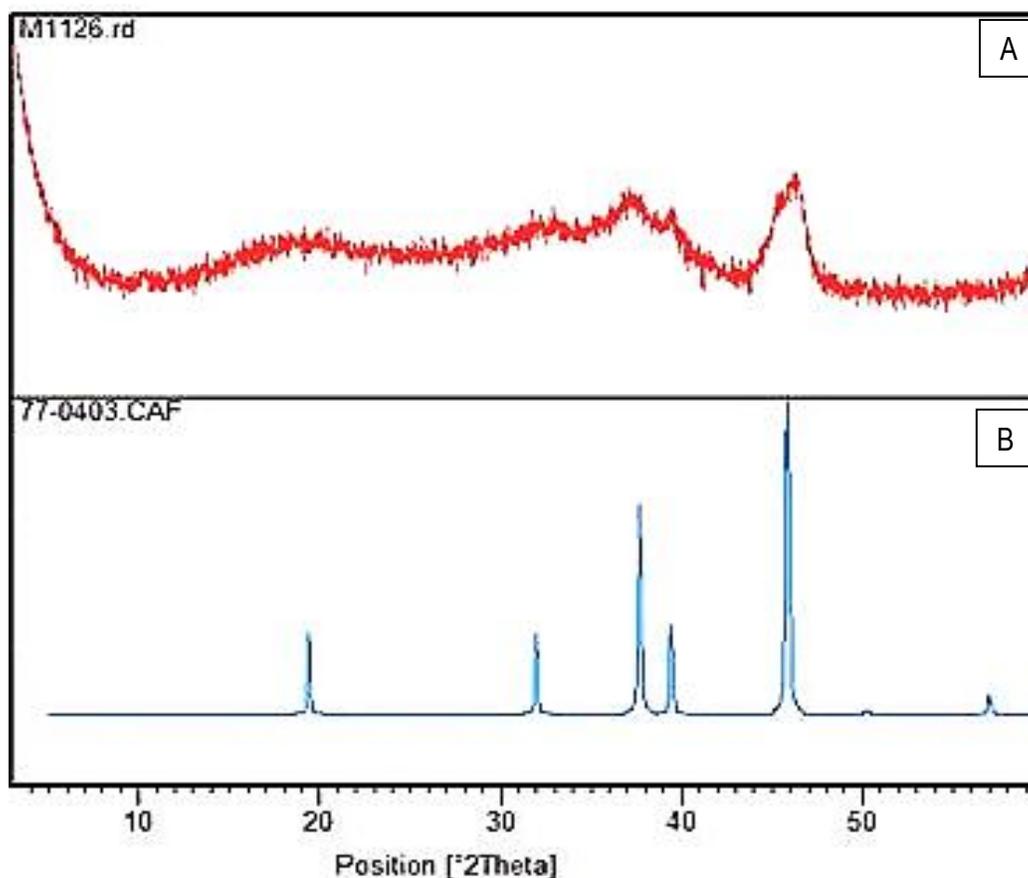


Ilustración 31 Espectros de difracción de Rayos X para las alúminas sintetizadas ($H_2O/AITEA = 26/1$); (A) Alúmina M6126a, (B) Difracto Simulado Patrón 77-0403

En el estudio de difracción de Rayos X (DRX) para las muestras obtenidas del proceso de calcinación (óxidos mesoporosos) sintetizados con una relación Agua/AITEA, 26/1 se utiliza el software XpretHigscore Plus para determinar las fases de los materiales obtenidos, así en la Ilustración 31 se observa, a una fase amorfa de óxido de aluminio con un bajo contenido de microdominios cristalinos tipo γ - alúmina, el contenido de la fase amorfa disminuye a favor del crecimiento de los microdominios cristalinos de la γ -alúmina, el tamaño de cristal calculado por la ecuación de Scherrer correspondiente a ésta alúmina es de $164 \pm 10 \text{ \AA}$

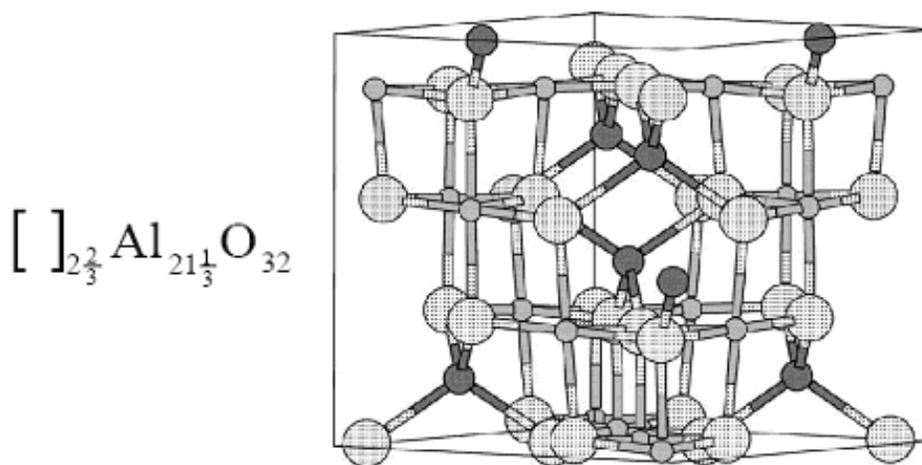


Ilustración 32 Celda unidad de la espinela $MgAl_2O_4$: 56 átomos: 8 Mg in tetra, 16 Al en octaédrica, y 32 O en disposición fcc.

Su estructura es difícil de determinar experimentalmente por tratarse de una fase desordenada que se confunde a menudo con la fase amorfa, sin embargo, la mayoría de los autores sugieren una estructura próxima a “espinela defectuosa” cuya celda unidad es próxima a la cúbica, consta de 32 átomos de O en un arreglo fcc, y los aluminios están en entornos octaédricos, pero en este caso el Al puede sustituir al Mg, de la estructura espinela en su posición tetraédrica. (Garcia, 2008)

En general según Garcia et.al. Que en un trabajo anterior (Garcia, 2008) realizó la síntesis de óxidos de aluminio a diferentes proporciones de AITEA/agua, es decir

diferentes proporciones de mineralizante vs. Complejo Atrato, de las cuales la que presento mejores propiedades fue la proporción 1/26 en AITEA/agua, podemos entonces concluir que a proporciones mayores de H₂O/AITEA se favorece, en el tratamiento hidrotermal, un incremento de la velocidad de hidrólisis y condensación tendiéndose a la formación de microdominios cristalinos con estructura tipo Bohemita distribuidos en una red amorfa, con material orgánico atrapado. Después, el proceso de calcinación genera una transformación de los microdominios con fase tipo bohemita hacia una fase tipo γ - alúmina, conservándose en general la correspondencia con la proporción de H₂O/AITEA utilizada, obteniéndose un material poroso con una distribución de microdominios de fase tipo γ - alúmina.

La γ -alúmina exhibe Acidez de Bronsted, Acidez de Lewis y Basicidad de Lewis, actúa como intercambiador iónico, dependiendo del pH (Wu-Cheng Cheng, 2008), siendo su potencial acidez la razón por la cual, la γ -alúmina viene siendo efectiva en el craqueo de hidrocarburos (García, 2008), además es una matriz prominente debido a su resistencia y alta estabilidad frente a las condiciones severas a la que es sometida durante el proceso de FCC.

4.1.1.2. Porosimetría (método BET)

Tabla 4 Resultados de Área superficial por

MUESTRA	Relación	Tratamiento Hidrotermal	Calcinación	BET	OBSERVACIONES
	AITEA/Agua				
M3126	1/26	32 h 200°C	4 h 700°C	164.935 m ² /g	Se agrega amoníaco para alcanzar pH= 10-11
M1126	1/26	48 h 200°C	4 h 700°C	170,312 m ² /g	Se agrega amoníaco para alcanzar pH= 10-11
M4126	1/26	64 h 200°C	4 h 700°C	117.291 m ² /g	Se agrega amoníaco para alcanzar pH= 10-11

Siendo los resultados de área superficial, consistentes con lo dicho inicialmente, (Tabla 4) mostrando que para la síntesis de alúminas el tiempo de tratamiento hidrotermal es determinante para el área superficial, encontrándose como tiempo óptimo de síntesis hidrotermal las 48 h. Una vez determinado esto se intentó optimizar la distribución de tamaño de poro.

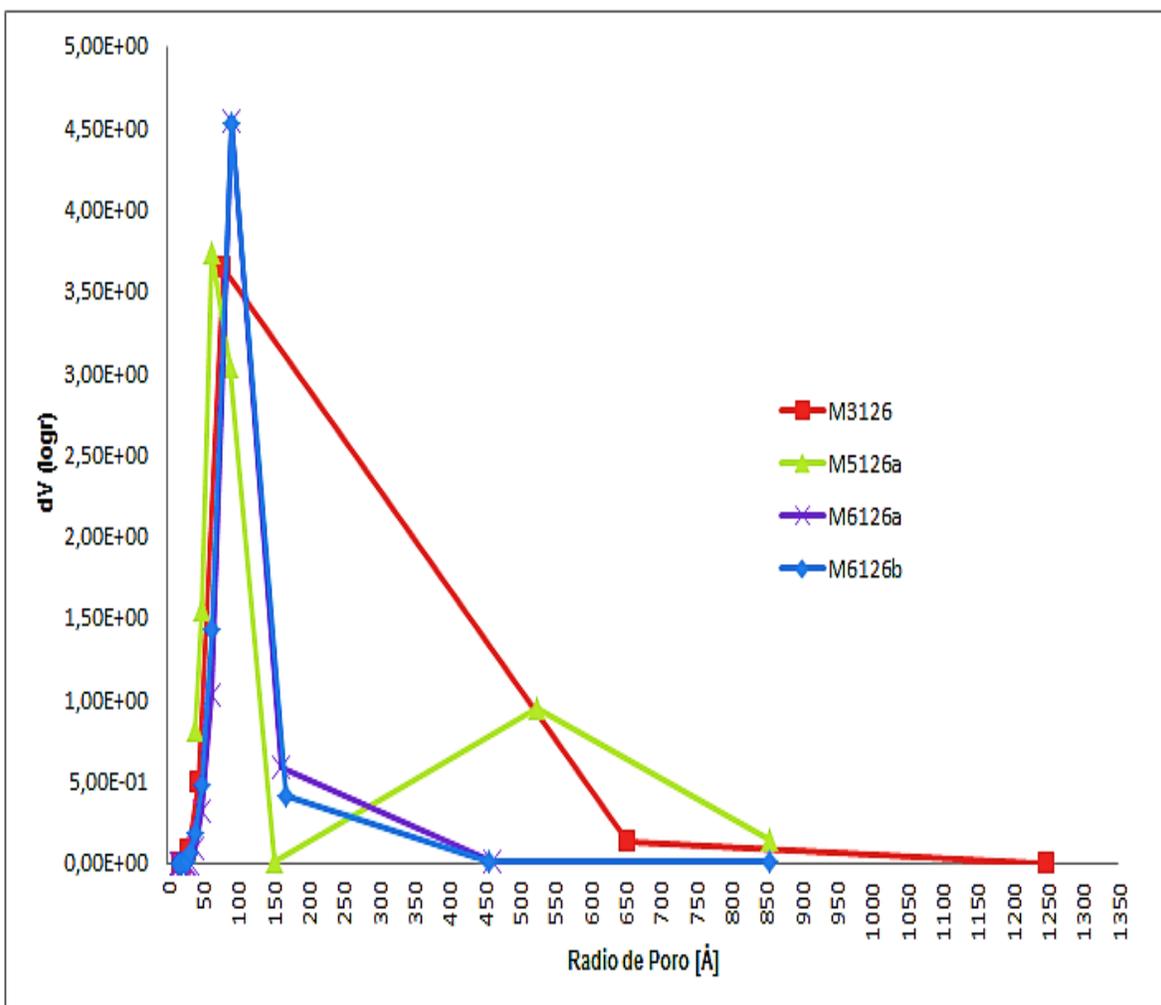


Ilustración 33 Comparación de Distribución de tamaño de poro [método BHJ]

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra que el hidrolizante determina la distribución de tamaño de poro, ya que al observar la Ilustración 33, es evidente que se consigue una distribución de tamaño de poro mas estrecha considerando la cantidad de agua presente en el amoniaco (puesto que el reactivo utilizado es un gas disuelto en agua).

Tabla 5 Resumen Resultados de distribución de tamaño de poro

Muestra	calcinación	Área Superficial	Rango radio de poro medio [Å]	Obsevaciones
M5126a	3 h 700°C	108.657 m ² /g	40 - 150	Se agrega amoniaco para alcanzar pH= 10-11
M6126a	3 h 700°C	153.349 m ² /g	50 – 160	Se agrega amoniaco en una cantidad equivalente a la relacion 1/26 AITEA/agua
M6126b	4 h 700°C	124.179 m ² /g	50 - 160	Se agrega amoniaco en una cantidad equivalente a la relacion 1/26 AITEA/agua
GG014*	4 h 700 °C	252.15 m²/g	60 – 85	-

*Resultados obtenidos por G. García, fuente (Garcia, 2008)

Se puede observar una distribución de tamaño de poro estrecha en la muestra M5126a que en las demás, esto concuerda con el método de síntesis, sin embargo se observa un área superficial demasiado baja.

Finalmente considerando todo esto, al comparar las muestras M6126a y M6126b, se observa una disminución en el área superficial, esto debido al tiempo de calcinación, ya que a las temperatura de 700 °C aparentemente las alúminas comienzan a colapsar (Tabla 5) Pero una muy cercana distribución de tamaño de poro (Ilustración 33). Se observa una distribución de tamaños de poro irregular, con mayor cantidad de poros en el rango de los mesoporosos 10 a 30 nm de diámetro y menor cantidad en el rango de 30 a 100 nm, teniendo un diámetro de poro promedio de 20 nm, esto es de utilidad siendo que poros con diámetros entre los 10 – 100 nm facilitan la adsorción de moléculas de mayor tamaño durante el contacto de estas con el catalizador, cuando la alimentación es vaporizada. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

4.1.2. Caracterización de la Zeolita Y

4.1.2.1 Tratamiento Diatomita: Difracción de rayos X e ICP-MS

En el estudio de difracción de Rayos X (DRX) se utiliza el software XpertHigscore Plus. La Ilustración 34 muestra la exitosa eliminación del cloruro de sodio y otras impurezas de la diatomita en bruto, siendo que luego del tratamiento con ácido sulfúrico solo queda material amorfo, atribuido a óxidos de Silicio y aluminio.

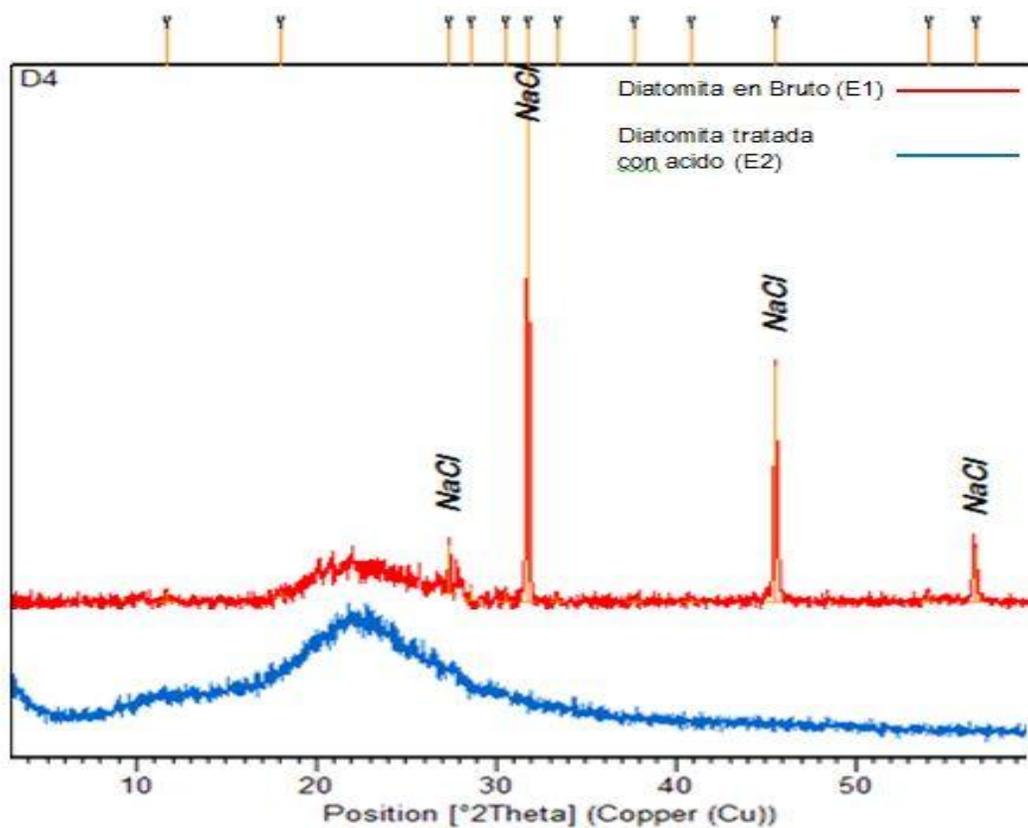


Ilustración 34 Espectro de Difracción de Rayos X, Diatomita en Bruto y Diatomita tratada con ácido

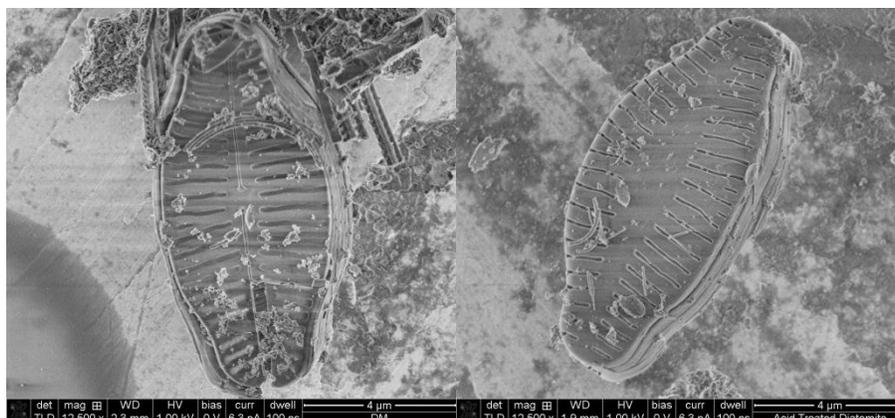
Tabla 6 Composición química de la diatomita en bruto y tratada por diferentes métodos, determinada por ICP-MS.

Muestra	MgO	CaO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Relación SiO ₂ /Al ₂ O ₃
	%	%	%	%	%	%	%	%	
E1	1,607	2,068	0,007	2,197	1,431	8,824	81,141	2,472	9
E2	0,076	0,806	2.58E-04	0,320	0,412	2,717	89,001	0,011	33
E3	3,858	1,008	0,015	0,728	1,310	7,978	82,425	2,964	10
E4	1,404	0,779	2.56E-04	0,268	0,320	3,631	89,187	0,193	24

En la Tabla 6 se resume la composición química de la diatomita en bruto (E1), diatomita luego del tratamiento ácido (E2), diatomita separada por gravimétricamente (E3) y de la diatomita separada gravimétricamente luego del tratamiento ácido (E4).

La comparación entre la diatomita en bruto y la separada gravimétricamente, no muestra una disminución alta de las impurezas, asimismo tampoco se encuentra un aumento significativo del Silicio o disminución del Aluminio.

Como se observa en la comparación entre las muestras E1 y E2, existe una disminución evidente de las impurezas las cuales son Na, K, Ca, Mg, Fe y Mn, aumentando al mismo tiempo la cantidad de Silicio, además de disminuir la cantidad de Aluminio, dado que la relación SiO₂/Al₂O₃ aumenta de 9 a 33, mostrando que el tratamiento ácido de la diatomita es efectivo para eliminar las impurezas presentes en ella, confirmando los resultados obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Sin embargo al observar la Ilustración 35 a) se ve la morfología típica de los sedimentos biogénicos diatomáceos, la Ilustración 35 a) diatomita b) diatomita luego tratamiento hidrotermal con o b) muestra que luego del tratamiento hidrotermal con ácido permanecen las frústulas de diatomita, haciendo necesaria la posterior molienda de la suspensión seca.



a)

b)

Ilustración 35 a) diatomita b) diatomita luego tratamiento hidrotérmal con ácido

Fuente: (Aguilar, et al., 2010)

La comparación entre las muestras E2 y E4, se puede observar gran similitud entre ambas, ya que las impurezas disminuyen, casi en igual magnitud a excepción del Mg, el cual en realidad aumenta en cantidad, además se puede observar que la cantidad de Silicio presente es relativamente la misma, sin embargo la cantidad de Aluminio, no disminuye en la misma cantidad, mostrando una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 24, menor a la anterior.

Las condiciones propiciadas por el agua subcrítica (hot compressed wáter) tales como la disminución de la constante dieléctrica y el aumento de su K_w (mayor a 10^{-14} a 25 °C) experimenta una disociación mucho mayor que lo habitual, siendo que en estas condiciones el agua se comporta como un ácido o base mucho más fuerte, logrando la solubilización de especies poco solubles en condiciones habituales (p. ej. Sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, etc), además se utiliza el ácido sulfúrico como mineralizador para potenciar la capacidad ácida del agua subcrítica favorecer así la solvatación de las especies sometidas a este tratamiento (Byrappa K., 2001), de manera que el tratamiento hidrotérmal con ácido sulfúrico a la diatomita produce la disolución de los compuestos contenidos en ella, como se observa principalmente cloruro de sodio, el cual es solubilizado y eliminado durante los lavados posteriores al tratamiento hidrotérmal, al igual que otras impurezas solubles en pH ácido como sales

y óxidos de potasio, calcio, magnesio, hierro y manganeso, inclusive permitiendo la solubilización del aluminio, se puede decir entonces que las condiciones propiciadas por el agua sobrecalentada.

Dados los resultados obtenidos, la diatomita sometida a tratamiento hidrotermal con ácido sulfúrico hace de ella una buena fuente de SiO_2 , siendo que el contenido de silicio luego del tratamiento de aumenta, lo cual hace más atractiva la utilización de la diatomita como fuente de Silicio, sin embargo se observa además que la solubilización del aluminio produce una disminución en la cantidad de este, luego del tratamiento ácido, haciendo necesaria la utilización de otra fuente de aluminio para lograr la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ deseada para la síntesis de la Zeolita Y. Para esto es posible utilizar Sulfato de Aluminio, una sal de bajo costo, permitiendo además de la aplicación a relaciones de mayores o menores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ según los requerimientos o necesidades de síntesis de materiales ya sean zeolíticos, aluminosilicatos, etc.

4.1.2.2 Síntesis Zeolita Y: Difracción de Rayos X

Se utiliza el software XpertHigscore Plus para determinar las fases de los materiales obtenidos, para las muestras ZY4 con un tratamiento hidrotermal de 5 h, ZY5 con un tratamiento hidrotermal de 6 h y ZY6 con un tratamiento hidrotermal de 7 h, todas preparadas según la metodología descrita previamente, en un principio en la Ilustración 36 Se puede observar, que las zeolitas obtenidas, son efectivamente zeolita Y, dado que concuerdan en gran medida con el patrón de la fajujasita, con Código de referencia 00-012-0228.

Todas las muestras presentan alta cristalinidad, y todas tienen un tamaño de microdominio cristalino de 99 ± 5 Å como se observa en la tabla 7, además se puede observar el cálculo semicuantitativo de las fases presentes en los espectros de difracción de Rayos X. (Ilustración 36)

Tabla 7 Contenido semicuantitativo de las fases en las diferentes muestras y tamaño de microdominio cristalino

Muestra	Tiempo de tratamiento hidrotermal	Faujasita (error $\pm 5\%$)	Silicoaluminato (error $\pm 5\%$)	Tamaño De Microdominio Cristalino
ZY6	5 horas	48.6 %	51.4 %	99 ± 5 Å
ZY5	6 horas	56.8 %	43.2 %	99 ± 5 Å
ZY4	7 horas	40.6 %	59.4 %	99 ± 5 Å

Se hace referencia a la cantidad de fases presentes en los compuestos sintetizados, se tiene como fase principal a la faujasita y como segunda fase un silicoaluminato de sodio, como se puede observar, en la muestra ZY4 el silicoaluminato está en mayor cantidad que la faujasita, en la Muestra ZY5 ocurre lo contrario, siendo la fase mayoritaria la faujasita, finalmente en la muestra ZY6 se observa de nuevo el incremento del silicoaluminato.

Los resultados en la composición de los materiales obtenidos en función al tiempo de tratamiento hidrotermal hacen evidente que el mismo es determinante en la cristalización de la zeolita Y, dado que a diferentes tiempos de dicho tratamiento, el contenido de la fase faujasita varía, al igual que el contenido en silicoaluminato, esto puede deberse a que durante todo el proceso de cristalización, el sólido generalmente consiste en una mezcla de zeolita y sólido amorfo que no reacciona, parcialmente transformado en las especies precursoras.

La complejidad del proceso, contando con la presencia de especies solubles, fase amorfa, reacciones de polimerización y despolimerización, hace que la síntesis sea susceptible a efectos físicos como la agitación, envejecimiento, y el orden de la adición de reactivos. (Singh, 2003).

Sin embargo, dado que las zeolitas son fases metaestables, la cristalización es gobernada por sucesivas transformaciones de fase. La fase menos favorecida termodinámicamente cristaliza primero, y es exitosamente remplazada en el tiempo por fases más estables y densas. (Wu-Cheng Cheng, 2008)

Por tanto se puede entonces decir, que dados los resultados obtenidos, a partir de los precursores utilizados (diatomita, sulfato de aluminio, hidróxido de sodio y agua), el tiempo de envejecimiento y las condiciones del tratamiento hidrotermal (tiempo y temperatura), la cristalización de la zeolita Y se lleva a cabo por una combinación de los mecanismos de *transporte en solución* (Ilustración 13) y *transformación solido-fase* (Ilustración 14), el primero debido a la formación de un hidrogel durante el envejecimiento, el cual puede ser un silicoaluminato amorfo que durante el tratamiento hidrotermal es despolimerizado en una buena proporción, liberando a las especies hidratadas de aluminio y silicio, a partir de las cuales inicia el crecimiento cristalino de la zeolita Y, al mismo tiempo el silicoaluminato amorfo, se reordena para dar como resultado un silicoaluminato de mejor cristalinidad.

Esto queda demostrado, dado que la temperatura del tratamiento hidrotermal se 100 °C da como resultado final una buena cristalización del producto final, sin embargo se observa que el tiempo tratamiento hidrotermal (ver Ilustración 36), la muestra ZY6, con un tratamiento hidrotermal de 6 h es la que presenta mayor fase faujasita, mostrando disminución en la fase silicoaluminato, presente en mayor cantidad en las muestras ZY5 y ZY4, por tanto esto indica que existe un el *tiempo optimo de tratamiento hidrotermal* y este es determinante en el proceso de cristalización de la Zeolita Y.

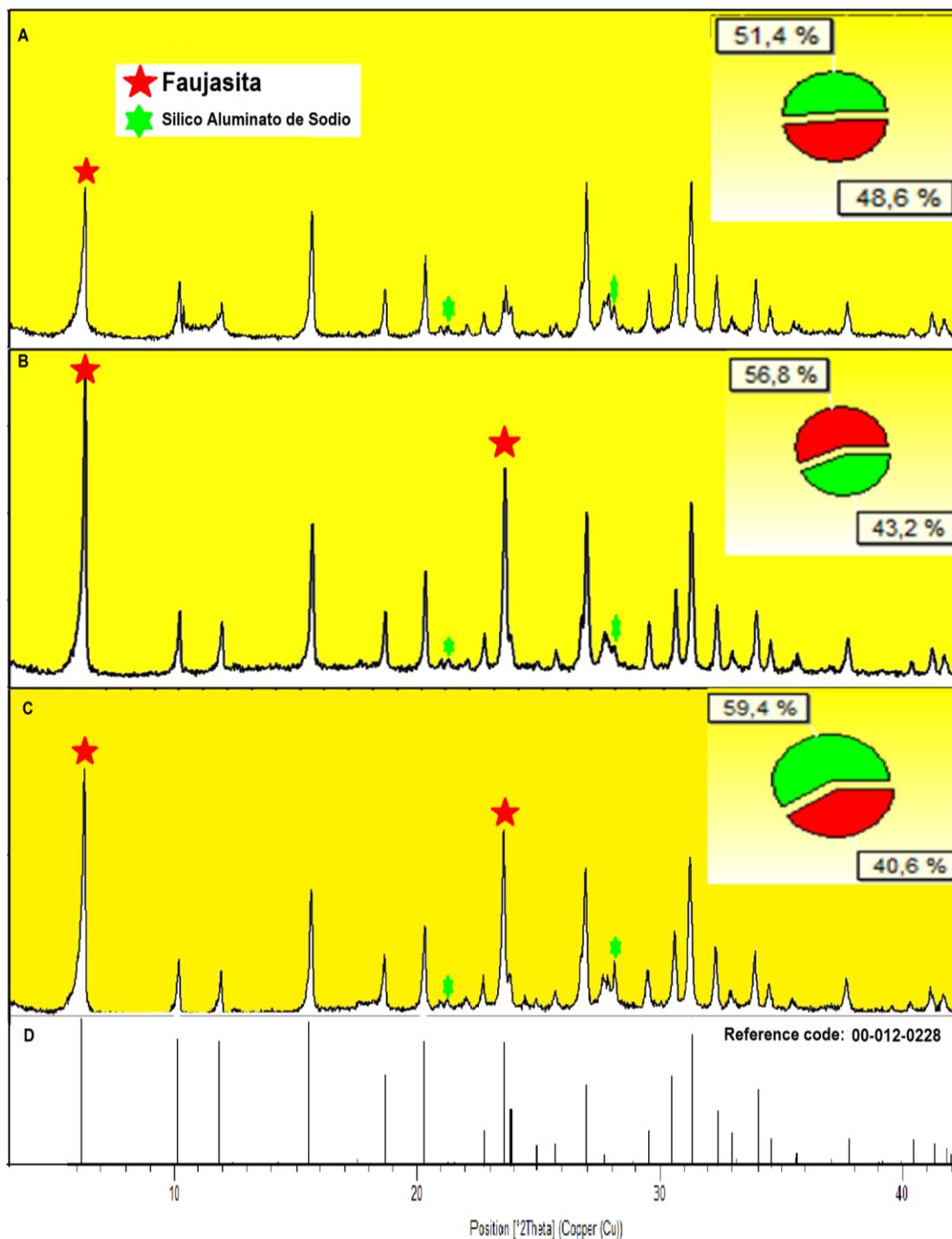


Ilustración 36 Espectro de Difracción de Rayos X (A) Muestra ZY6 5 h de Tratamiento Hidrotermal (B) Muestra ZY5 6 h de Tratamiento Hidrotermal (C) Muestra ZY4 7 h de Tratamiento Hidrotermal y (D) Pattern Zeolita Y Ref.Code: 01-00-012-0228

CAPITULO 5

CONCLUSIONES Y

RECOMENDACIONES

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Es posible sintetizar alúminas mesoporosas de alta área superficial a partir del método de síntesis por la ruta de los Atranos

- El tratamiento hidrotermal favorece la formación de microdominios con fase inicialmente tipo bohemita, los cuales posteriormente son transformados a γ - alúmina.
- Las estructuras son amorfas con microdominios del tipo γ – alúmina los cuales que dependen de la relación molar $H_2O/AITEA$.
- Existe mesoporosidad en el orden radio de poro de 30 a 300 Å que favorece altas áreas superficiales en el orden de 100 - 180 m^2/g

El producto sintetizado con relación molar $H_2O/AITEA$ 26/1 presenta superficie de 153 m^2/g , la distribución de radio de poro es poco estrecha (50 - 160 Å).

En este trabajo ha sido utilizada Diatomita de Potosí utilizada como fuente de Silicio para la síntesis de Zeolita Y.

- Un tratamiento ácido en condiciones hidrotermales a la diatomita hace posible la eliminación de las impurezas indeseadas como Na, K, Mg, Ca, y Fe casi en su totalidad (según resultados DRX e ICP), dejando al final solo material amorfo que puede ser atribuido a óxidos de silicio y de aluminio.
- Al final del tratamiento ácido a la diatomita se observa un incremento en la cantidad de óxido de silicio y el contenido de aluminio de la se ve también afectado, mostrando una disminución del mismo, debiendo utilizarse Sulfato de Aluminio para alcanzar la relación Si/Al deseada al momento de realizar la síntesis de la zeolita Y.
- Debido a la necesidad de agregar aluminio de alguna fuente (sulfato de aluminio en este caso), es posible sintetizar nuevos materiales con relaciones Al/Si, mayores o menores, según se requiera.

- Se ha logrado sintetizar Zeolita tipo faujasita Y de moderada cristalinidad según el método propuesto por García G. Además se observa una fase de silicoaluminato de sodio de similar cristalinidad.
- Se han probado diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal 5, 6 y 7 h, Las síntesis realizadas proveen un tamaño de cristal de $99 \pm 10 \text{ \AA}$.
- Se evidencia que el tiempo del tratamiento hidrotermal es muy importante durante la cristalización de la Zeolita Y, siendo las 6 h del mismo (considerándose el tiempo óptimo de tratamiento hidrotermal), el que provee una mayor cantidad de fase faujasita, frente al silicoaluminato.

5.2 Recomendaciones

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo, un buen catalizador de FCC, contiene una composición específica, siendo que en este trabajo se logran sintetizar los dos componentes más importantes, la Matriz y la Zeolita. Quedando en adelante:

- Realizar el intercambio catiónico y el tratamiento hidrotermico (steaming) a la zeolita Y obtenida, para mejorar sus propiedades catalíticas y también mejorar su estabilidad.
- Realizar pruebas catalíticas con las zeolitas y matrices obtenidas para evaluar su comportamiento como catalizadores de FCC.
- Unificar la matriz, la zeolita modificada y los otros componentes para obtener un catalizador de FCC para su posterior evaluación en los procesos catalíticos.

CAPITULO 6

REFERENCIAS

CAPITULO 6. REFERENCIAS

Arango, Alejandra Maria Santa. 2009. OLIGOMERIZACIÓN DE OLEFINAS LIVIANAS PARA LA PRODUCCIÓN DE DIESEL USANDO CATALIZADORES TIPO ZEOLITA” TESIS DE MAESTRIA. *Tesis de Doctorado*. Medellin : s.n., 2009.

Argauer, R.J., Landolt, G. R. 1972. US 3,702,886 U.S., 1972.

Avidan, Amos A. 1993. Origin, Development and Scope of FCC Catalysis. [book auth.] J.S., Mitchel, M.M. Jr. . Magge. *Fluid Catalytic Cracking Science and Tecnology*. Amsterdam-London-Tokio-New York : Elsevier., 1993.

—. **1993.** Origin, Development and Scope of FCC Catalysis. *Fluid Catalytic Cracking Science and Tecnology*. Amsterdam-London-Tokio-New York : Elsevier., 1993.

Barrer, R. M. 1978. Zeolites and clay mineral as sorbents and molecular sives. London : Academic Press, 1978, p. 453.

Beck, J. S. 1992. 1992, J. Am. Chem. Soc., p. 114.

Bekkum H.V, Flanigen E.M, Jansen J.C. 1991. *Introduction to Zeolite. Science and Practice*. Amsterdam : Elsevier, 1991.

Bhatia, S. 1990. Zeolite Catalysis: Principles and applications. Florida : CRC Press Inc., 1990.

Breck, D.W. 1974. Zeolite Molecular Sieves. 1974. p. 771.

Byrappa K., Masahiro Yoshimura. 2001. Handbook of Hydrothermal Technology: a Technology for Crystal Growing and Materials processing. Norwich : Noyes Publications, 2001.

Cabrera, S., Mendioroz, S., Marcos, M. D. And Amoros, P. 1999. Surfactant-Assisted Synthesis of Mesoporous Alumina Showing Continuously Adjustable pore Sizes. *s.l. : Adv. Mater*, 1999. 5, pp. 379-381.

Corma, Canos Avelino. 2003. Catalizadores de craqueo basados en zeolitas. [Patente]. 2003. 2168208.

Diaz, Luis E. Sandoval. 2010. Activación de n-butano en zeolitas Influencia de la composición del catalizador y de la contaminación por sodio y vanadio. [Tesis de Maestría]. Bogotá, Colombia : s.n., 2010. p. 135 p.

García, Gustavo. 2008. Óxidos de Aluminio Obtenidos por la Ruta de los Atramos para su evaluación preliminar como matriz de Craqueo Catalítico. *Tesis de Licenciatura*. La Paz : s.n., 2008.

Gates, B.C. 1992. *Catalytic Chemistry*. New York : John Wiley "&" Sons, Inc, 1992.

Giannetto P., G. 1990. *Zeolitas. Características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas : Editorial Innovación Tecnológica, 1990.

Hydrothermal synthesis and applications of zeolites. **Quinhua, X. y Aizmen, Y. 1990.** 1990, *Prog. Crys. Growth and Charact.*, 29, pp. 21-27.

2001. Introduction to Zeolite Science and Practice. London : Elsevier, 2001.

Lemans, University. 2009. [Online] 2009. <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/divers>.

Molecular dynamics simulation studies of zeolites A. **Breck, D. W. 1980.** 1980, *The Chem. Soc., Spec Pub.*, 33, pp. 391-425.

Molecular sieve zeolites technology. The first twenty five years. **Flanigen, E. M. 1990.** 1990, *Pure and Appl. Chem.* 52, pp. 13-21.

Pujro, Richard. 2006. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS MIXTOS POROSOS Al_2TiXO_3+2X , OBTENIDOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS. *Tesis de Licenciatura*. La Paz : s.n., 2006.

Robson, H. E. and Ocelli, M. L. 1988. *Zeolite synthesis*. Los Angeles : American Chemical Society, 1988.

Sauvanaud, Laurent. 2004. Desarrollo de un micro-reactor de lecho transportado y su aplicación al estudio del craqueo catalítico. *Tesis de Doctorado*. Valencia : s.n., 2004. pp. 17-22.

— **2004.** Desarrollor de un micro-reactor de Lecho Transportado y su aplicacion al estudio del Craqueo Catalitico. [Tesis de Doctorado]. Valencia : s.n., 2004. pp. 17-22.

Smart, L. And Moore, E. 1993. *Solid State Chemistry: an Introduction*. London : Chapman & Hall, 1993.

Synthèse et caractérisation des zéolithes. **Soualah, A. and Berkani, M. y Chater, M. 2004.** 2004, C.R. Chimie, 7, pp. 713-720.

Wu-Cheng Cheng, E. Thomas Habib Jr.*, Kuppuswamy Rajagopalan, Terry G. Roberie, Richard F. Wormsbecher, and Michael S. Ziebarth. 2008. Fluid Catalytic Cracking. [book auth.] Helmut Knözinger, Ferdi Schüth, Jens Weitkamp Gerhard Ertl. *Handbook of Heterogeneous Catalysis Vol. 1*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, pp. 2741-2778.

Zeolites as catalysts sorbents and detergent builders. **Cool, W. M. & Willaer, J. M. 1982.** 1982, Nutr. Rep: Int.,26, pp. 759-769.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO 1. Difracción de Rayos X

Los rayos X son haces de luz de longitud de onda muy corta y el hecho de considerar los cristales como una configuración regular de planos atómicos, llevaron a Max Von Laue en 1912 a sugerir al cristal como una rejilla de difracción de rayos X condicionando la longitud de onda comparable con los espacios del cristal, donde éste cristal contiene un conjunto de planos interatómicos formados por los elementos del cristal y por los diferentes tipos de enlaces químicos. El haz es reflejado por uno de los planos, cuando el haz de luz es apropiado e incide en un ángulo θ respecto del plano del cristal. Este fenómeno es reflejado y esquematizado en la **Ilustración 37**.

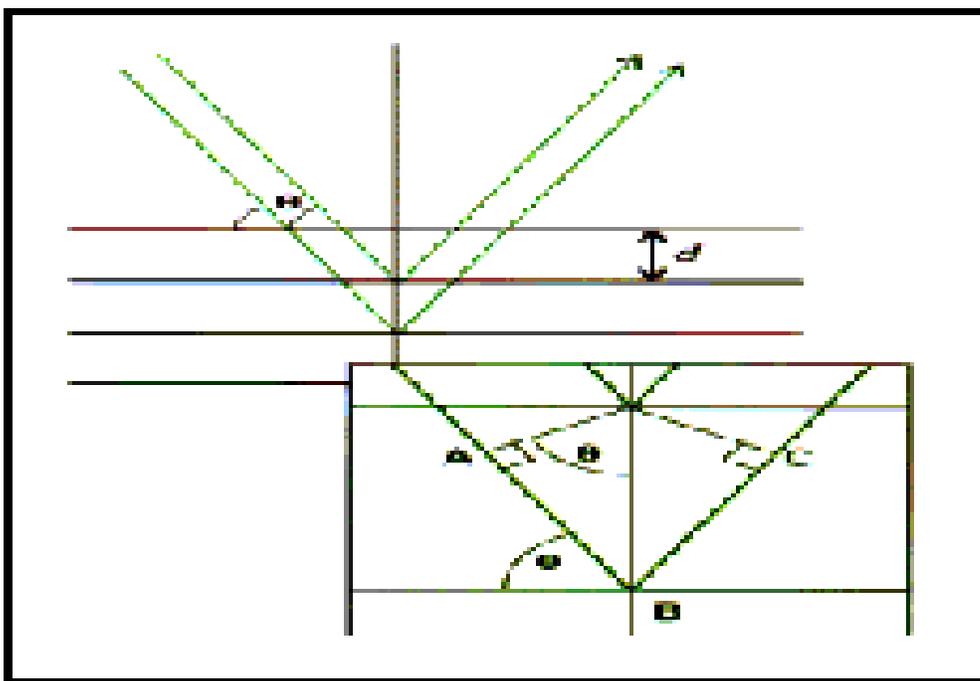


Ilustración 37 El haz incidente choca con los planos cristalinos

Esta condición conocida como ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Donde n es el nivel de penetración, λ es la longitud de onda del haz de luz, d la distancia interatómica de los planos paralelos, θ el ángulo de incidencia del haz de luz.

Los resultados nos dan un cumulo de difracciones características del material de estudio, sea éste natural o sintético, permitiendo identificar el material, los datos se los compara con las tablas estándares publicados por la Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

El esquema de funcionamiento de un difractómetro lo observamos en la **Ilustración 38**, donde el conjunto de haces de luz (radiación X), incide sobre un material C, teniendo que girar constantemente para que la incidencia sea homogénea a todos los cristales en el material. Para así se puedan identificar grupos de haz coherente por cada conjunto de planos a una cámara de detección. El detector del equipo nos reporta un difractograma.

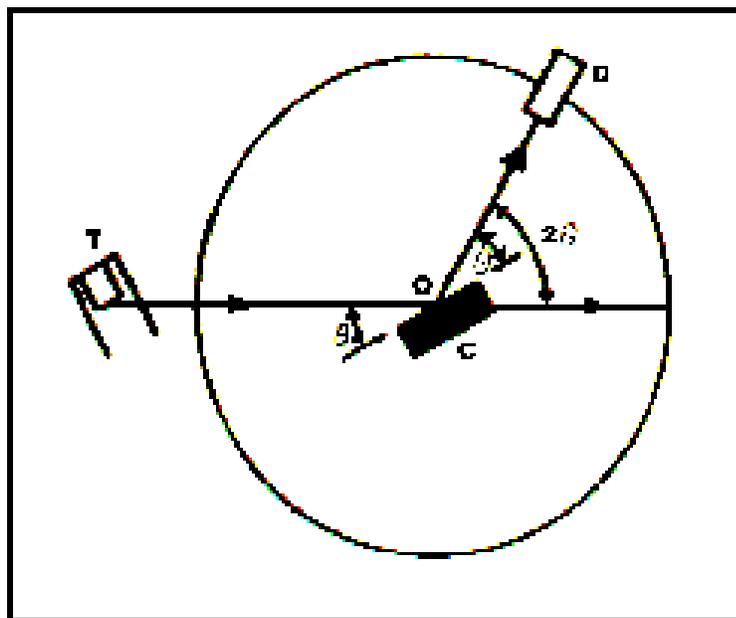


Ilustración 38 Manera de funcionamiento de un Difractómetro de rayos X

Esta técnica, por los datos reportados es de gran ayuda en el análisis de un material cristalino, pues los datos son independientes y únicos por cada material debido a que no hay dos sustancias químicas cristalinas cuyos planos sean iguales en todas sus

direcciones, siendo fácil la identificación de compuestos cristalinos existentes en el material.

La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad, es decir al aumentar el tamaño del cristal la ecuación que da este valor es la ecuación de Scherrer:

$$dp = \frac{K \lambda}{(B \cos \theta)}$$

Donde **dp** es el diámetro de partícula, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de difracción, **K** es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0.9 y **B** es la anchura del pico a altura media expresada en radianes.

En síntesis, los resultados de la difracción de rayos X nos permiten identificar en un compuesto:

- a. La pureza en el caso de estructuras conocidas.
- b. El grado de cristalinidad del material.
- c. En caso de estructuras nuevas, el conjunto de difracciones y sus posiciones, nos lleva a una primera aproximación de su simetría.

AENXO 2. Porosimetría

Esta técnica de análisis tiene como principio la medida de superficies de una partícula, la puede por adsorción y debido a efectos electrostáticos, fijar una cierta cantidad de moléculas de gas. Tal cantidad de gas que puede ingresar en un poro de la muestra depende de la naturaleza del gas y a su vez del diámetro de poro.

El proceso experimental consiste en ejercer diferentes presiones de gas con lo que se irán depositando diferentes volúmenes del mismo, haciendo que el poro se vaya llenando sucesivamente de capas del gas utilizado. La información proporcionada por

el equipo es un gráfico presión – volumen (**Ilustración 39**) con cuyo análisis se puede estimar la distribución de los diferentes tamaños de poro.

Esta distribución de tamaños de poro de acuerdo a las características del equipo tienen un rango de medida detectable que oscila entre 0.35 y 300 nm.

La información sobre el área superficial depende del gas utilizado por el equipo y esto nos permite estimar superficies específicas de partícula entre 0.01 y 3000 m²/g. De entre estos gases utilizados habitualmente son: nitrógeno, helio, oxígeno y kriptón.

La muestra a ser estudiada debe recibir un previo tratamiento de secado y medida de peso, para luego ser trabajado por el equipo en condiciones de alto vacío y baja temperatura, siendo el control de la temperatura muy preciso (± 0.02 °C).

De acuerdo a las características del equipo utilizado en el presente trabajo es la medida superficial por la técnica de adsorción de Nitrógeno la cual usa nitrógeno líquido para las medidas.

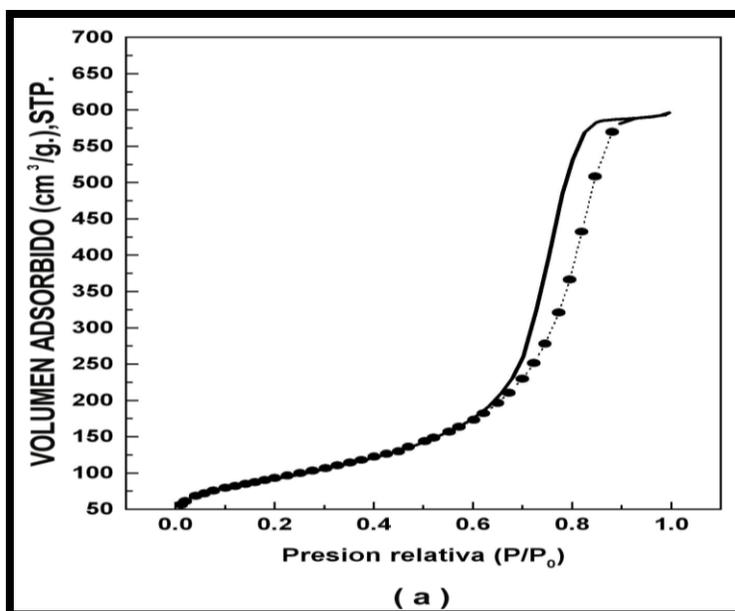


Ilustración 39 Gráfico presión-volumen