



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

**"CONVERSION DE n-HEPTANO SOBRE
CATALIZADORES DE TIPO ZEOLITICO"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A

ENRIQUETA SOLANO OLMOS

DIRECTOR DE TESIS

DR. JORGE BARRERA PLIEGO

MEXICO, D. F.

1985.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

INTRODUCCION	1
I. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS ...	6
II. GENERALIDADES DE LA MORDENITA ZEOLITA ZSM-5	13
III. PARTE EXPERIMENTAL	
DESALUMINACION	21
INTERCAMBIO IONICO	33
ACTIVIDAD CATALITICA	39
IV. DISCUSION	47
V. CONCLUSIONES	57
ANEXOS	59
BIBLIOGRAFIA	64

INTRODUCCION.

I N T R O D U C C I O N

Esquemáticamente la obtención de aceites lubricantes comerciales y en particular de aceites para motores consta de dos etapas sucesivas. En la primera etapa, se separa, para refinarse, de las fracciones petroleras convenientemente seleccionadas, comúnmente llamadas bases para aceites lubricantes, caracterizadas por especificaciones bien precisas; en una segunda etapa que corresponde a la formulación propiamente dicha, se ajustan estas bases a lubricantes apropiados agregando aditivos de viscosidad, de disminución de puntos de congelación, detergentes, antioxidantes, anticorrosivos, etc.

Para la producción de bases para aceites lubricantes se proponen dos esquemas de refinado, el primero consiste en aislar los destilados, a vacío, de los desasfaltados a la salida de los crudos. El segundo esquema, el más reciente y más aceptado, enfoca por un lado la vía del hidrot ratamiento catalítico selectivo, el cual incluye la utilización de catalizadores bifuncionales. Por otro lado la cantidad de estructuras moleculares adecuadas en las cargas tratadas (véase Tabla 1).

Las características más importantes de los aceites lubricantes son la viscosidad y el índice de viscosidad, seguidos del punto de congelación, que deben ser compatibles con las condiciones climáticas, la resistencia a la oxidación y capacidad de protección contra la corrosión. En la Tabla 1 se ejemplifican algunas de las estructuras hidrocarbonadas presentes en las bases para aceites lubricantes y su efecto en

las propiedades antes mencionadas.

Las estructuras hidrocarbonadas de nulo interés como constituyentes de las bases para aceites lubricantes son principalmente: parafinas lineales, naftenos policondensados, aromáticos policondensados. De estos compuestos los más fáciles de eliminar son las parafinas con carácter lineal muy pronunciado, de aquí el nombre de desparafinado. Mientras que las estructuras hidrocarbonadas más interesantes son: isoparafinas con una cadena isomerizada y monocíclicos con una cadena alifática (ver Tabla 1).






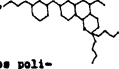
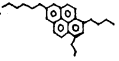
De manera general el catalizador a usar en el desparafinado debe activar simultáneamente la hidrogenación de aromáticos, la hidrod ciclización de naftenos y la hidroisomerización de parafinas. Para lo cual es necesario de una función hidrogenante-deshidrogenante y una función isomerizante. El problema principal consiste en evitar el hidro craqueo.

El catalizador comercial HDW usado actualmente en el proceso de hidrod desparafinado es Pt soportado por la zeolita estereoselectiva ZSM-5, de patente extranjera.

La zeolita ZSM-5 posee cualidades catalíticas excepcionales: tiene poros con un diámetro de 6 Å y canales interconectados con un diámetro de 9 Å , lo que le permite ocluir moléculas de gran tamaño sin problemas de tráfico molecular; su acidez es otra propiedad importante para su amplia aplicación en catálisis.

No obstante éstas grandes ventajas, el empleo de los catalizadores soportados por la zeolita ZSM-5, implica un alto gasto económico causado, entre otros factores, por el pago de regalías. Considerando este factor de suma importancia sur-

T A B L A 1

ESTRUCTURAS	INDICE VISCOSIDAD	PUNTO CONGELACION	ESTABILIDAD A LA OXIDACION	INTERES COMO CONSTITUYENTE DE LA BASE
Parafina lineal 	muy elevado	elevado	buena	nulo
Isoparafina con una cadena lineal 	elevado	medio	buena	medio
Isoparafina con una cadena isómera 	elevado	bajo	buena	grande
Isoparafina con varias substituciones. 	medio	bajo	buena	medio
Monocíclicos con una cadena larga alifática. 	elevado	bajo	buena	grande
Naftenos policíclicos condensados. 	bajo	bajo	media	nulo
Aromáticos policíclicos condensados. 	muy bajo	bajo	débil	nulo

gen las siguientes alternativas:

- 1.- Sustituir el soporte ZSM-5 por otra zeolita con características similares, en cuanto a actividad catalítica, cuyo costo sea menor.
- 2.- Desarrollar un proceso para la obtención de la zeolita ZSM-5 utilizando materia prima nacional y/o de importación.
- 3.- En caso de alcanzar alguna de las siguientes alternativas probar la sustitución del metal (Pt) del catalizador soportado por la ZSM-5 por Níquel que es mas barato.

Como la realización de estas tres alternativas llevaría mucho tiempo y dinero, en éste trabajo únicamente se verá si mediante diferentes tratamientos se puede lograr fácilmente una actividad catalítica similar a la de los catalizadores comerciales en cuanto a hidroisomerización haciendo la comparación en base a la conversión de la para ina n-Heptano. Simultáneamente se desarrollaran los experimentos de hidrogenación de aromáticos, utilizando tolueno como carga, y la alternativa 2.

Para tal efecto se considera la disponibilidad de la zeolita sintética Mordenita (ZEOLON 900-H), cuya trayectoria catalítica en estudios reportados en la literatura ha mostrado una buena actividad catalítica en el tratamiento de cargas - con un alto contenido de paraf-inas y aromáticos y en destilados parafínicos.

La zeolita Mordenita tiene una estructura cristalina or

trorrómbica con poros principales de 5 Å de diámetro, el cual puede aumentarse desaluminizándola sin afectar su estructura cristalina. La desaluminación se realiza con tratamientos ácidos, y como el aluminio es la especie ácida su extracción modifica la acidez total de la mordenita.

Estudios realizados sobre la acidez de la Mordenita muestran que su modificación afecta su actividad catalítica pero reduce la facilidad de formación de coque y la consecuente desactivación del catalizador.

Esta zeolita además tiene en el interior de su estructura iones sodio que pueden intercambiarse por iones metálicos.

La composición metálica de la Mordenita puede modificarse, según convenga, por intercambio iónico, inmersión, rociado, y otros; siendo el primero el método a utilizarse en la preparación del catalizador porque se desea una dispersión metálica alta.

La mordenita por sí sola tiene actividad catalítica propia, por su carácter ácido, útil en el craqueo de las moléculas, mientras que el metal da la propiedad hidrogenante-des-hidrogenante (útil en reacciones de hidrogenación, isomerización, y otras); cuando se combinan ambas propiedades se tiene lo que se denomina un Catalizador Bifuncional.

La proporción de ambas propiedades se modifica variando la acidez de la mordenita y su contenido metálico, para aumentar la selectividad hacia la reacción de isomerización. Estas variaciones se efectúan en base a los datos reportados (7, 25 a 30) en la literatura y estableciendo condiciones estándar de operación, para tener como única variable la composición del catalizador.

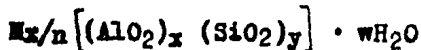
I GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS.

DEFINICION:

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos e hidratados, con una estructura cristalina bien definida, dentro de la cual hay cierto número de cavidades interconectadas por pequeños canales fijos. Las dimensiones de estas cavidades y canales, llamados poros, son uniformes; lo que les hace selectivas en la adsorción de moléculas de cierto tamaño mientras que rechazan moléculas de dimensiones mayores. Por esta razón las zeolitas son mejor conocidas como "mallas moleculares"⁽¹⁾.

Estos aluminosilicatos pueden describirse como una red tridimensional rígida de tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , unidos unos a otros por la participación de todos los oxígenos (figura 1). La carga del tetraedro que contiene al aluminio está balanceada por la inclusión en el cristal de un catión metálico alcalino o alcalinotérreo, en particular de Na, K, Ca, Sr o Ba. Los cationes son muy móviles y generalmente pueden ser intercambiados en varios grados por otros cationes. El agua "zeolítica" intracristalina, en muchas zeolitas, es continua y reversiblemente removida por deshidratación o intercambio catiónico causando cambios estructurales en algunas zeolitas, como movimiento catiónico y algunas veces distorsión del armazón.

La fórmula estructural de una zeolita, basada en la unidad cristalina, se puede representar de la siguiente manera:



donde n es la valencia del catión M, w es el número de moléculas de agua por cavidad, x e y son el número total de te-

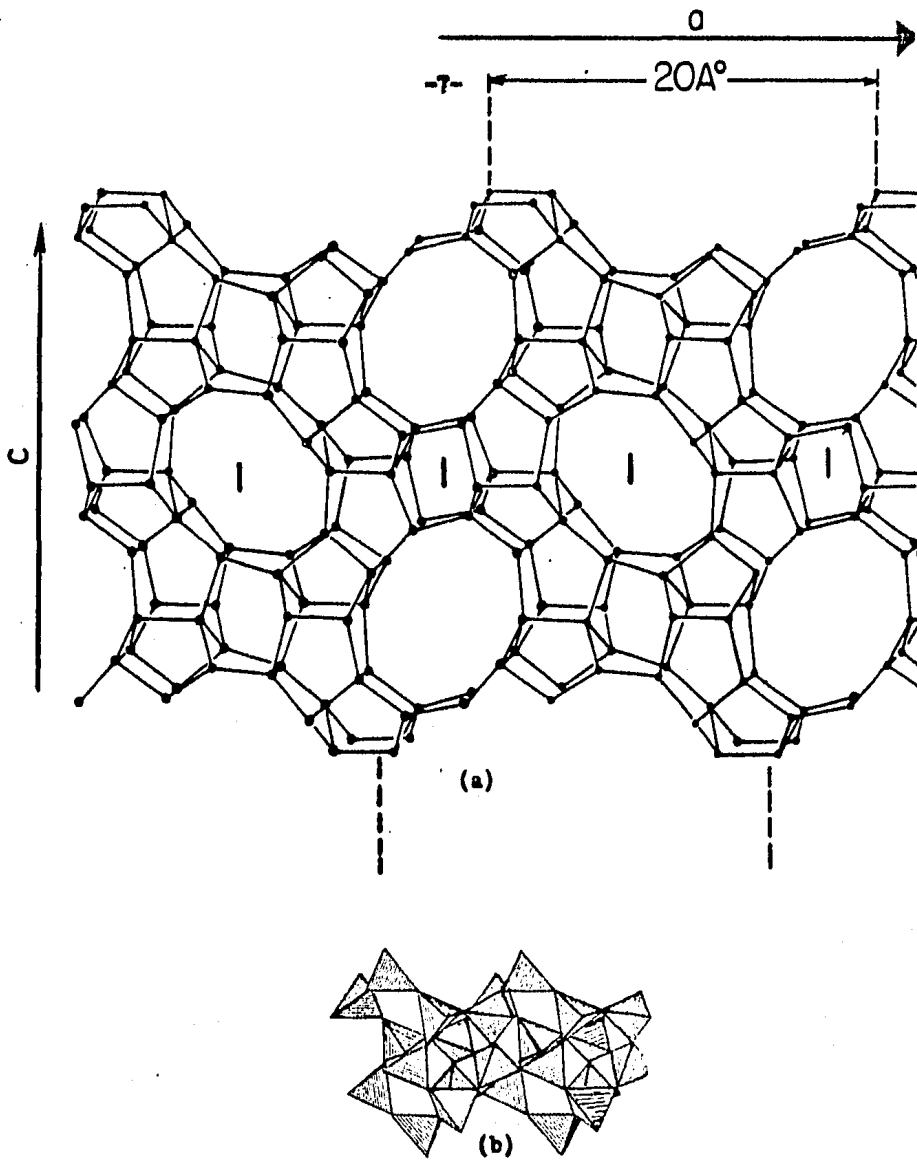


Figura 1.- Arreglo de los tetraedros de AlO_4 y SiO_4 encontrados en a) ZSM-5 y b) Mordenita

traedros por cavidad, y la relación y/x generalmente tiene valores de 1 a 5, dependiendo de la estructura. Aunque se pueden preparar zeolitas con relaciones hasta de 800. La porción entre corchetes representa la composición del armazón.

Aunque existen 34 especies de zeolitas minerales y alrededor de 100 tipos de zeolitas sintéticas, pocas son las que tienen significado práctico.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS:

Morfología.- Las zeolitas minerales se pueden encontrar en rocas ígneas como cristales simples de grandes o pequeñas dimensiones. Algunas veces se les encuentra como agregados policristalinos densos; tal es el caso de la mordenita, que se encuentra en basaltos. En depósitos sedimentarios se han encontrado zeolitas cristalinas en granos finos. Su identificación se ha realizado mediante estudios con Rayos X. (2)

Las zeolitas sintéticas son aluminosilicatos cristalinos preparados a partir de hidrogeles acuosos típicos o por conversión de otros silicatos de aluminio, como el caolín, produciendo un polvo cristalino con tamaño de partícula de pocos micrones. Estas zeolitas identificadas por microscopía electrónica aparecen como agregados altamente homogéneos.

Densidad.- La densidad de las zeolitas es relativamente baja, variándola en un intervalo de 1.9 a 2.3 g/cc. El intercambio catiónico con iones pesados aumenta su densidad; por ejemplo, algunas zeolitas que contienen Bario presentan una densidad mayor de 2.8 g/cc.

Otros factores de los que depende ésta propiedad son la estructura y la composición que presentan las zeolitas. Los datos numéricos de esta propiedad han sido tabulados pero se limitan a las zeolitas (minerales o sintéticas) que han sido totalmente caracterizadas. (3)

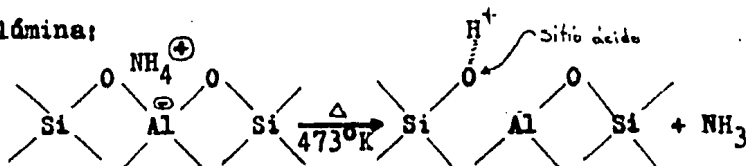
Color.- Las zeolitas en estado puro son incoloras. La presencia de impurezas causa la coloración en algunas de ellas. Asimismo, los cationes alcalinos o alcalinotérreos presentes en las zeolitas al ser intercambiados por iones metálicos de transición provocan la coloración de las mismas. La coloración que presentan estos aluminosilicatos es también función del grado de hidratación; ya que el color del ion individual varía dependiendo de si está o no hidratado. Otro factor que influye en la coloración es la presión de vapor de agua.

Conductividad eléctrica.- Las zeolitas contienen iones móviles localizados dentro de las cavidades, en los canales y sobre las paredes de los mismos. Estos iones están coordinados por moléculas de agua y su migración a través de la estructura aumenta la conductividad eléctrica, que además depende de tamaño del catión y de los canales de la zeolita.

Volúmen de Poro.- Esta característica es de gran importancia en los procesos catalíticos por su influencia en la selectividad para adsorber y transformar moléculas de un tamaño determinado. El volúmen y forma de los poros puede ser reducido y/o distorsionado por la remoción del agua zeolítica. En algunas zeolitas, con gran estabilidad térmica, después de la deshidratación su estructura porosa permanece rígida e intacta.

ta, propiedad que resulta de enorme utilidad en diversar reacciones catalíticas.

Acidez.- Las zeolitas tienen, desde el punto de vista catalítico, la importante propiedad de ser sólidos ácidos. Para ilustrar esta propiedad se considera el siguiente esqueleto de silicoalúmina:



Como el Al es trivalente y el Si es tetravalente, la carga en la posición del aluminio se ve compensada por un catión, como el NH_4^+ , en la vecindad del aluminio. Por medio de un tratamiento térmico la forma amonio es transformada a la forma hidrógeno, zeolita-H, con la remoción del NH_3 . Los sitios del protón poseen acidez de Brønsted, y dependiendo del número y fuerza de estos sitios la zeolita será más o menos selectiva hacia una reacción determinada. Esta importantísima propiedad otorga a las zeolitas la capacidad de ser tratadas a conveniencia de manera que la actividad y selectividad de una reacción pueden ser premeditadamente elegidas en función de la severidad y profundidad del tratamiento al que se someta el aluminosilicato en cuestión. (4)

Adsorción.- Las zeolitas son adsorbentes selectivos de alta-capacidad por su propiedad de separar moléculas de cierto tamaño y configuración molecular.

La separación puede hacerse en base al efecto "malla molecular" que puede incluir la adsorción preferencial o selec

tiva de una especie molecular sobre otra. Estas separaciones están gobernadas por los siguientes factores:

- a) La estructura básica, o topología, del armazón de la zeolita que determina el tamaño del poro y el volúmen vacío.
- b) El intercambio de cationes, en términos de su localización específica, cantidad, carga y tamaño en la estructura, afecta el comportamiento de "malla molecular" y la selectividad de la adsorción de la zeolita. Cuando el tipo y número de cationes se modifica, dentro de ciertos límites, se cambia la selectividad en la misma proporción.
- c) Los cationes, dependiendo de su localización, contribuyen a los efectos del campo eléctrico que interacciona con las moléculas de adsorbato.
- d) Otro factor que modifica la adsorción es la acidez que presente la zeolita; mientras más ácida sea su superficie mayor adsorción y viceversa.

TRANSFORMACIONES DE LAS ZEOLITAS.

La primera transformación zeolítica realizada fué la remoción de agua, tratando zeolitas minerales por el clásico método de exposición a la flama. A estas experiencias siguen otros análisis que profundizaron en el conocimiento fisicoquímico de los aluminosilicatos, tales como la remoción de cationes utilizando diversas soluciones que se mantuvieron en contacto con las zeolitas.

En años más recientes, el interés por las zeolitas ha aumentado dada la versatilidad que presentan en numerosas apli.

caciones prácticas y, sobre todo, como catalizadores heterogéneos, adsorbentes e intercambiadores iónicos. De esta manera se han llevado a cabo reacciones y transformaciones diversas de estos compuestos, dentro de las cuales citaremos las que consideramos de mayor importancia:

- 1) Deshidratación e hidrólisis.
- 2) Recristalización posterior a la deshidratación.
- 3) Decationización y deshidroxilación.
- 4) Desaluminación.
- 5) Estabilización hidrotérmica.
- 6) Reducción del catión metálico.
- 7) Intercambio iónico.

En este trabajo nos limitaremos al estudio de la desaluminación e intercambio iónico, por ser los únicos de interés práctico para la consecución de los objetivos.

II GENERALIDADES DE LA MORDENITA.

ZEOLITA ZSM-5.

ZEOLITA MORDENITA.

La zeolita mordenita se caracteriza por su sistema microporoso, esencialmente de cilindros paralelos elípticos de diámetro cristalográfico mayor y menor de 6.95 y 5.81 Å^o, respectivamente. Los canales principales están interconectados por pequeños canales laterales de 2.9 Å^o de diámetro. Estos canales laterales impiden el movimiento de las moléculas de un tubo principal a otro (5).

La estructura cristalina de la mordenita es única entre las zeolitas porque sus tubos de adsorción no se intersectan entre sí. Por ésta razón, su estructura porosa es frecuentemente considerada como bidimensional.

Sand (6) agrupo las mordenitas en dos clases; mordenita de poro largo con un diámetro cercano a 10 Å^o y mordenita de poro pequeño, cuyo diámetro tiene aproximadamente 4 Å^o. Su composición básica es $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ y generalmente es sintetizada en forma sódica.

PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

La mordenita presenta una estabilidad térmica alta (resiste temperaturas mayores de 800 °C) y es mucho más resistente al ácido por su alto contenido de sílica y sus anillos de cinco miembros conteniendo oxígeno. Alrededor del 80% en peso de los tetraedros de AlO_4 de la mordenita sódica pueden hidrolizarse con ácido fuerte sin una pérdida significativa de la cristalinidad o cualquier contracción de los espacios interplanares (7).

Característica aunada a su alta homogeneidad en la com-

posición y cristalización, hacen de ésta zeolita uno de los catalizadores y adsorbentes más utilizado en procesos industriales.

La baja densidad de carga del armazón de la estructura de la mordenita, por su alta relación Si/Al, y la presencia de "bolsas" en las paredes de los canales, provee de sitios adecuados para los cationes durante la deshidratación y también contribuye a darle una estabilidad inusual.

El reemplazamiento de cationes sodio por iones hidronio amplía los canales, permitiendo que moléculas de mayor tamaño sea fácilmente adsorbidas.

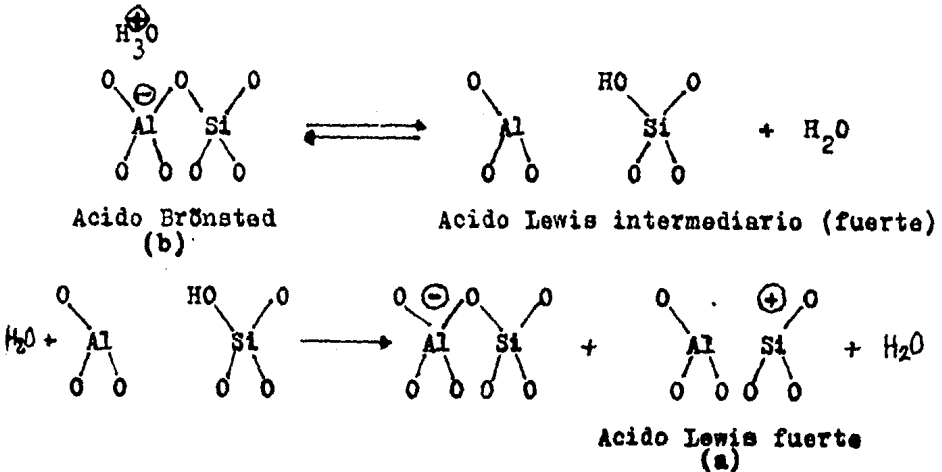
Las mordenitas difieren de otras zeolitas en el límite de remoción de alúmina de su estructura, sin alterar significativamente su estructura cristalina. Sin embargo, como los iones aluminio son necesarios para la actividad catalítica, al ser éstos removidos progresivamente por extracción ácida, el número de sitios activos y por consiguiente la actividad inicial disminuyen.

La adsorción de piridina a alta temperatura sobre mordenita, desarrollada por Lefrancois y Malbois⁽⁸⁾, mostró que existen tres tipos de sitios ácidos en su estructura; éstos son: a) ácidos de Lewis que pueden ser convertidos totalmente en sitios Brønsted por adición de agua y cuya concentración aumenta con la temperatura de calcinación; b) Brønsted; y c) los presentes sólo en muestras fuertemente cationizadas, por ejemplo las que tienen como cation al La^{3+} ; figura 2.

En el aspecto catalítico, la mordenita sintética, particularmente en su forma H o decationizada, tiene una activi—

dad excepcionalmente alta para reacciones de isomerización y cracking, aunque se han reportado reacciones de hidrogenación hidrocracking y desproporción. No obstante, la duración de su actividad es menor que la de otros catalizadores, aún cuando tiene una estructura porosa más accesible; esto se debe a la rápida carbonización de la mordenita por sus sitios altamente activos y a su particular estructura porosa. Esta carbonización es dañina en dos formas; 1) la formación de coque como producto de reacción causa un decremento en el tamaño de poro y difusividad efectivos, y 2) el coque depositado en los sitios activos provocaría una desactivación química⁽⁹⁾.

Algunas de las propiedades de la mordenita se presentan en los anexos I, II, III y IV; en el caso de otras zeolitas no se mencionan sus propiedades por no ser de importancia en este caso.



(c) La^{3+} sustituyendo a H_3O^+ en (b)

Figura 2 : Sitios ácidos de la mordenita.

ZEOLITA ZSM-5.

La zeolita ZSM-5, entre varias zeolitas con forma selectiva, es la única que tiene una estructura cristalina con poros de 6 °A de diámetro.

La zeolita tiene dos tipos de canales, un sistema de canales que corre paralelo al eje de la celda unitaria orto-r**ró**mbica con aberturas circulares. El otro tipo de canales - son paralelos al eje b y son aberturas elípticas (figura 3). Además las aberturas porosas son ligeramente mayores que las moléculas reactantes, característica que le confiere una alta selectividad.

Las intersecciones de los canales tienen dimensiones de 9 °A y son centros para la actividad catalítica. Debido a la falta de espacio disponible la fusión de aromáticos y la producción de coque no ocurre. También la contra-difusión de productos no se presenta debido al control de tráfico molecular. Derouane ha hipotetizado que las moléculas reactantes entran por los canales sinusoidales circulares, mientras que el volumen de productos se describe a través de los canales sinu-soidales elípticos (10). Esta zeolita en su forma aluminosilicato, tiene la siguiente composición básica, expresada en términos de las relaciones molares de sus óxidos en el estado anhidro: $0.9 \pm 0.2 M_{2/n} O : Al_2O_3 : x SiO_2$ donde M es un grupo tetralquil amonio, los grupos alquilo contienen de 2 a 5 átomos de carbón, y cationes metálicos, espe- cialmente sodio; y x es menor de 5.

Los cationes metálicos alcalinos originales de la ZSM-5

pueden cambiarse, por intercambio iónico, con otros iones para formar especies de la zeolita con propiedades catalíticas excepcionales.

- (b) Anillos de 10 miembros
Canales rectos (diámetro 5.7-5.9 Å).
- (a) Anillos de 10 miembros
Canales en zig-zag
(diámetro 5.4 Å).

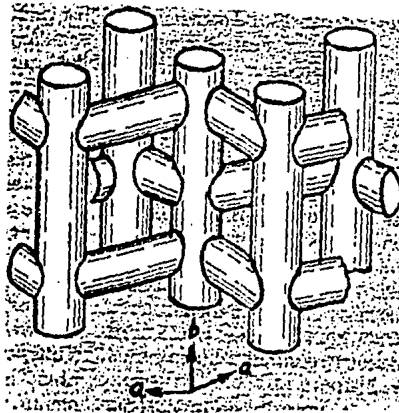


Figura 3.- Posible estructura porosa de la zeolita ZSM-5.

Algunas de las características de esta zeolita se enumeran a continuación:

Estructura cristalina:	ortorrómbica
Diámetro de poro:	6 Å
Relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:	5 - 1000

H ₂ O / SiO ₂ :	0.7 - 3000
M / SiO ₂ :	0.3 - 3.0
R / SiO ₂ :	0.01- 2.0

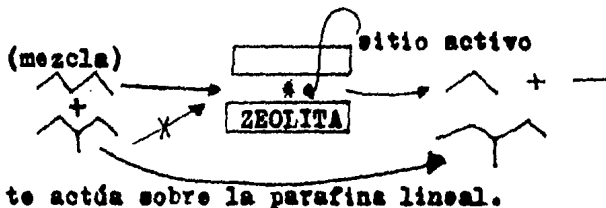
donde M = ion metálico alcalino.

R = catión tetralquil amonio.

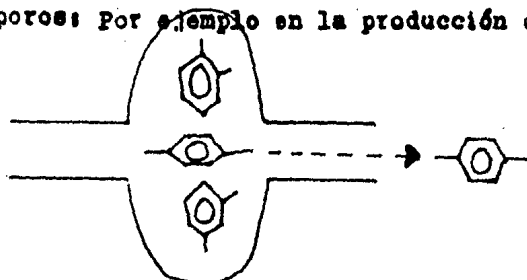
La zeolita ZSM-5 tiene un patrón de difracción de Rayos-X distintivo, esto es, no se modifica con la relación Si/Al. Los datos de adsorción muestran que posee una gran acidez y una alta resistencia térmica ^(Al).

Se ha mostrado gran interés en el estudio posterior y utilización de la ZSM-5 para varias aplicaciones usando los 3 modos de selectividad que puede presentar, como se muestra a continuación:

- 1) Selectividad hacia el reactivo: cracking, hidrocracking y desparafinado de destilados; únicamente

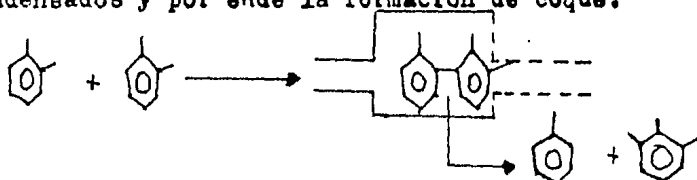


- 2) Selectividad hacia el producto: metanol a hidrocarburos, isomerización de xilenos y desalajo de coque en los poros: Por ejemplo en la producción de xileno a



partir de tolueno el producto principal siempre será el para.

- 3) Selectividad restringida por el estado de transición; principalmente usado para explicar la resistencia a la formación de coque y a la ausencia de transalquilación en isomerización de xilenos; evita la formación de policondensados y por ende la formación de coque.



En un estudio comparativo ⁽¹²⁾ realizado entre la zeolita es tereoselectiva, Erionita y Mordenita-H, usando una mezcla de n-octano + iso-octano, resultó lo siguiente:

- La actividad de cracking ocurrió en el siguiente orden:
ZSM-5 \cong Mordenita-H > Erionita
- La selectividad de forma (relación de la velocidad de cracking n-octano-iso-octano) varió así:
ZSM-5 \cong Erionita > Mordenita-H
- La velocidad de coquización fué:
ZSM-5 < Mordenita-H < Erionita

La lenta desorción que existe en la ZSM-5 permite una máxima descomposición de los reactantes, con una mínima formación de coque.

También encontraron que la mayor fuerza de los sitios ácidos de la Mordenita-H provoca una mayor coquización y por lo tanto una menor actividad-tiempo ⁽¹³⁾.

Para hacer el estudio comparativo de productos obtenidos de la conversión de n-Heptano, se emplearán catalizadores co

merciales soportados por la zeolita ZSM-5, uno conteniendo níquel y los tres restantes conteniendo platino, en diferente proporción y, los catalizadores soportados por mordenita con el más alto contenido de metales (Ni y Pt) preparados en el laboratorio.

III PARTE EXPERIMENTAL:
DESALUMINACION.
INTERCAMBIO IONICO.
ACTIVIDAD CATALITICA.

TRATAMIENTOS DE LA MORDENITA.

DESALUMINACION:

Por su naturaleza tridimensional y su estructura porosa, la mordenita es susceptible de perder en gran parte su capacidad de adsorción debido a la presencia de pequeñas impurezas. La desaluminación, que se efectúa con ácidos minerales fuertes, ayuda a la remoción de éstas impurezas.

La mordenita se diferencia de otras zeolitas en la facilidad de remoción de aluminio de su estructura, para modificar su acidez total, sin alterar significativamente su cristalinidad. La mordenita que normalmente tiene una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ cercana a 10 puede aumentarse progresivamente hasta remover toda la alúmina.

Sand y colaboradores⁽¹⁴⁾ usando un procedimiento alternativo de tratamientos ácidos y térmicos, removieron todo el aluminio de la mordenita, y obtuvieron una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor a 600 sin modificación de la estructura cristalina.

Nishin y colaboradores⁽¹⁵⁾, usando un procedimiento similar, estudiaron el efecto de la temperatura de precalentamiento y la concentración de ácido como los principales factores que gobiernan el proceso de la desaluminación. El análisis de sus resultados obtenidos con ácido diluido (2N) indican que el grado de desaluminación está determinado principalmente por la velocidad de expulsión del aluminio durante el precalentamiento, y, sugieren que es posible obtener control del grado de desaluminación; separando el paso de expulsión del aluminio (vaporización) del paso de solubiliza-

ción (tratamiento ácido).

Algunos autores⁽¹⁶⁾ han reportado cambios en las propiedades de las mordenitas cuando el aluminio es removido de su estructura por extracción ácida. La mordenita con relaciones mayores de 69 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), obtenida a partir de una mordenita con una relación de 9.7, después de mantenerla a ebullición por 84 horas con HCl 11 N, presentó un colapso parcial de la red cristalina.

Nakana y Nishimura⁽¹⁷⁾ prepararon mordenitas deficientes en aluminio, por los métodos de molienda-tratamiento ácido y por intercambio iónico convencional. La muestra desaluminizada por el primer tratamiento pierde su gran actividad original, pero su tiempo de vida aumenta considerablemente. El fenómeno inverso se observó en la mordenita preparada por el segundo método. Esta diferencia se explica por el cambio estructural que sufre la mordenita al ser molida y tratada con ácido.

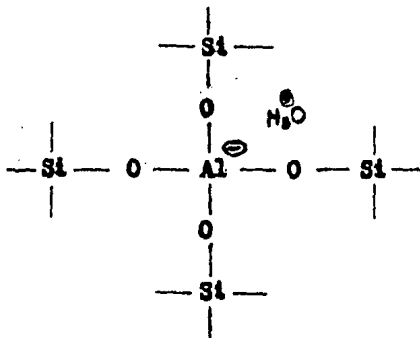
Otras propiedades que se ven afectadas directamente por la desaluminación son la actividad catalítica y la adsorción. Así, de acuerdo con las medidas de acidez, en experimentos de Klowsky⁽¹⁸⁾, la actividad de la mordenita en el cracking de n-hexano se incrementó con el aumento de la desaluminación. Los resultados mostraron que la muestra con una relación de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 16.3 tuvo más sitios ácidos fuertes de Brønsted y Lewis, que la de 13.

Kranich y colaboradores⁽¹⁹⁾ prepararon mordenitas con relaciones Si/Al muy altas (hasta de 600) y observaron que la adsorción y la actividad catalítica se alteraron signifi-

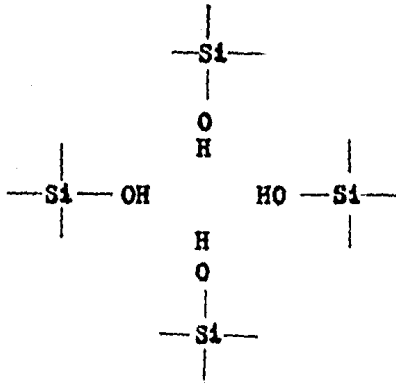
cativamente al remover el aluminio y particularmente cuando la decationización fué completa. En general, observaron que la actividad isomerizante para el 1-buteno aumenta y sólo de crece cuando la relación Si/Al es cercana a 15. Además observaron que los poros se abrieron y se logró adsorber Decalina, una molécula de mayor tamaño.

Por lo que respecta al mecanismo de la desaluminación de la mordenita, se han estudiado dos teorías: la primera, considera que la reacción es similar a la efectuada vía un ion carbonio y, la segunda, establece un desplazamiento de los te tra édros de aluminio por los tetraédros de silicio. De ambas, la segunda es la más aceptada porque presenta mayor evidencia de factibilidad.⁽¹⁸⁾

Como el aluminio es removido de la estructura cristalina, su lugar es ocupado por hidrógeno como grupos hidróxilo. En la mordenita original Mo-H, la estructura en la vecindad del aluminio puede representarse como:



La mordenita totalmente decationizada (libre de aluminio) puede representarse por:



(estructura de la mordenita sin aluminio)

La pérdida de alúmina causa la formación de una superficie menos ácida, en la mayoría de los casos, y una mayor accesibilidad de los poros; lo que se traduce en una mayor actividad catalítica. Aunque esto último es a veces un inconveniente porque se sabe que a mayor actividad menor tiempo de residencia activa del catalizador. (20)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL I:

DESALUMINACION.

La mordenita sintética, ZEOLON-900-H, usada en este trabajo fue proporcionada por la compañía NORTON, Co., W. Mass. extruida en forma cilíndrica con las siguientes características:

	% peso
SiO ₂	76.0
Al ₂ O ₃	12.0
Na ₂ O	0.5
Relación molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃	10.0
Area superficial (m ² /g)	385.0

La extracción de aluminio del Zeolón 900-H (que en lo sucesivo se abreviará como Z-H), se llevó a cabo con soluciones de ácido clorhídrico cuyas concentraciones variaron de 1 a 12 N. La relación volumétrica líquido:sólido de 10:1, la temperatura y el tiempo de tratamiento, de 2 horas, se mantuvieron constantes.

En un matraz de fondo redondo se colocó a reflujo el ZH y la solución ácida. Después del tratamiento ácido el sólido se lavó con agua desionizada hasta que la prueba de cloruros dió negativa. Posteriormente se secó a 140 °C durante 18 horas. Finalmente a la muestra se le hicieron análisis de Difracción de R-X, acidez total y contenido de sodio y aluminio.

Este procedimiento se repitió con todas las soluciones

ácidas.

En el reporte de resultados se usa la nomenclatura Z-nH donde n indica la concentración de la solución ácida empleada en la extracción, y tiene valores de 1, 3, 5, 7, 9 y 12 N.

RESULTADOS.

DIFRACCION DE RAYOS-X.

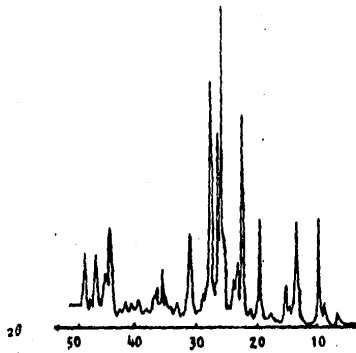
Los difractogramas de las diferentes muestras se obtuvieron en un PHILIPS AUTOMATED X-RAY POWDER DIFRACTOMETER SYSTEM APD-10. Por medio de un programa de computación se hizo el conteo del espectro total de las muestras tratadas (Tabla 1), para observar más objetivamente el efecto del tratamiento ácido sobre la cristalinidad. Se tomó como base el valor correspondiente al Z-H, 85 % de cristalinidad con un número de cuentas por segundo de 2.024, para determinar las cristalinidades restantes.

	<u>Ia(c/s)^a</u>	<u>% Cristalinidad</u>
Z- H	2.024	85.0
Z-1H	2.031	85.3
Z-3H	2.320	97.44
Z-5H	2.063	86.65
Z-7H	1.860	78.12
Z-9H	1.937	81.35
Z-12H	2.006	84.25

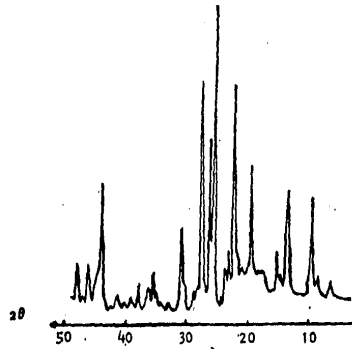
Tabla 1.- Porcentaje de cristalinidad de las muestras tratadas con HCL.

Los difractogramas de las 7 muestras se presentan en las figuras 4 a 10.

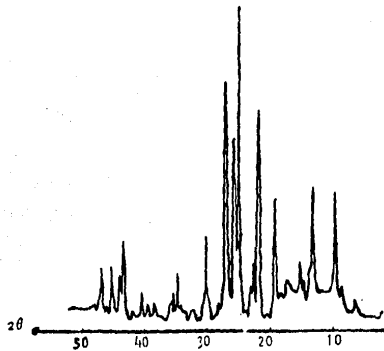
^aEn el anexo V se explica el método utilizado en el IMP.



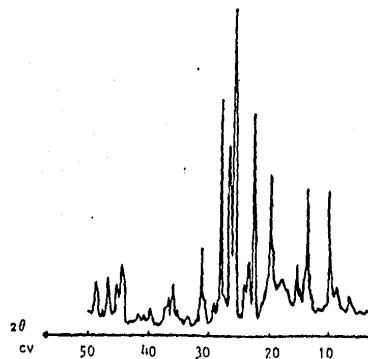
DIPRACTOGRAMA DEL Z-H
- Figura 4 -



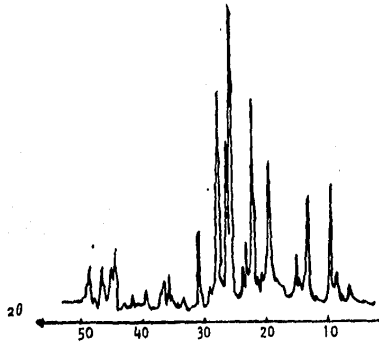
DIPRACTOGRAMA DEL Z-LH
- Figura 5 -



DIPRACTOGRAMA DEL Z-3H
- Figura 6 -

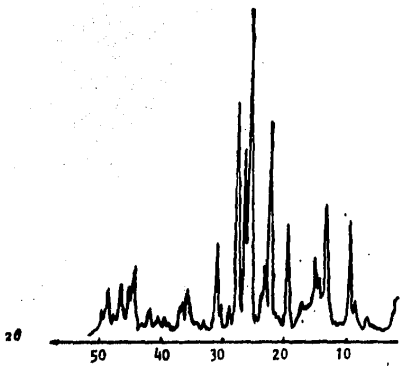


DIPRACTOGRAMA DEL Z-5H
- Figura 7 -

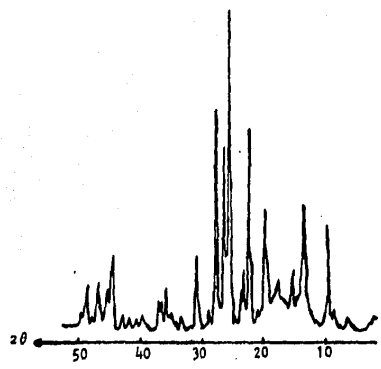


DIFRACTOGRAMA DEL Z-7H
- Figura 8 -

21



DIFRACTOGRAMA DEL Z-9H
- Figura 9 -



DIFRACTOGRAMA DEL Z-12H
- Figura 10 -

REMOCION DE ALUMINIO.

La determinación del contenido de aluminio lo hizo el Laboratorio de Absorción Atómica del IMP^b. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y Gráfica 1, donde se correlaciona con el grado de cristalinidad.

	$\%$ Al_2O_3 extraída	$\%$ Al extraído	Relación molar SiO_2/Al_2O_3
Z- H	-	-	10.0
Z-1H	4.89	40.74	18.17
Z-3H	5.25	43.15	19.14
Z-5H	5.80	48.34	20.84
Z-7H	6.60	55.82	23.94
Z-9H	7.92	66.00	31.67
Z-12H	11.80	93.34	646.00

Tabla 2.- Porcentaje de extracción de alúmina y relación Sílice/alúmina para las diferentes muestras desaluminizadas.

ACIDEZ.

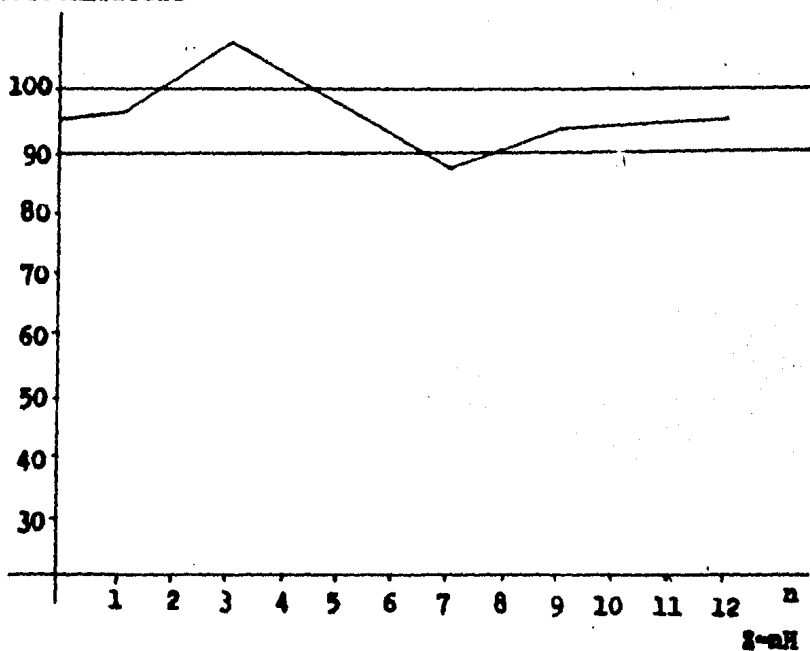
La Tabla 3 muestra los resultados de acidez total para cada muestra desaluminizada. La determinación se efectuó en el Laboratorio de Investigación Básica de Procesos del IMP.^c

RELACION MOLAR SiO_2/Al_2O_3 .

^{b,c} Se especifica en anexo VI.

GRAFICA 1 : EFECTO DE LA DESALUMINACION SOBRE
LA CRISTALINIDAD DEL Z-H.

% Cristalinidad



La determinación de la relación molar sílice/alúmina se hizo a partir de los valores reportados de aluminio extraído, esto es, indirectamente. A título de ejemplo se presenta el procedimiento para la muestra Z-7H, tomando como base 100 gramos para los cálculos:

	<u>Z-H</u>	<u>Z-7H</u>	Z-H muestra no desalumi- nizada.
% peso Al_2O_3	12	5.4 residual 6.60 extraída	
% peso SiO_2	76	76	
PM Al_2O_3 (g/mol)	102		
PM SiO_2 (g/mol)	60		

$$\text{Moles de alúmina: } \frac{5.4}{102} = 0.0529$$

$$\text{Moles de sílice: } \frac{76}{60} = 1.2666$$

$$\text{Relación molar } \frac{\text{sílice}}{\text{alúmina}} = \frac{1.2666}{0.0528} = 23.94$$

Los resultados así obtenidos se presentan en la Tabla 2.

NUESTRAS	ACIDEZ TOTAL (meq/lt)
Z- H	2.5 (inicial)
Z-1H	1.9251
Z-3H	1.9714
Z-5H	1.2420
Z-7H	1.1340
Z-9H	0.8563
Z-12H	0.07108

Tabla 3.- Datos experimentales de la acidez total del Z-nH.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL II.

INTERCAMBIO IONICO.

Como anteriormente se mencionó, las zeolitas contienen iones móviles, tales como el sodio y el potasio, que pueden intercambiarse por diversos iones metálicos, según la aplicación de la zeolita como catalizador para una reacción determinada. Cuando el intercambio se hace con un metal se obtiene un catalizador denominado bifuncional.

Función bifuncional.

Cuando a la función catalítica ácida de la zeolita (componete de cracking) se le añade la correspondiente función hidrogenante-deshidrogenante de un metal noble, se tiene un catalizador bifuncional. Estas funciones que por separada rían productos de reacción diferentes, para un caso particu lar, pueden variarse hasta lograr proporciones adecuadas y optimizar la selectividad hacia un proceso y/o producto determinado (21).

Estos catalizadores pueden prepararse por impregnación, inmersión o rociado o por intercambio iónico, dependiendo de la reacción a catalizar. Siendo el último el generalmente usado si se desea una buena dispersión de cristales finos me tálicos.

Método de intercambio general.

Generalmente las zeolitas contienen sodio como ion in-

tercambiable (tal es el caso del Z-H), el cual es importante extraer totalmente porque su presencia además de impedir el intercambio máximo con el catión metálico ocupa sitios ácidos que le restan actividad catalítica a la zeolita. El intercambio inicial con NH_4 , antes de cargar el metal, ayuda a remover los iones sodio residuales alcanzando el grado de intercambio metálico más fácilmente. La cantidad de metal intercambiado, con metales del grupo del platino, es preferiblemente dentro del rango de 0.01 a 10 % en peso. También pueden utilizarse metales del grupo del hierro, particularmente en cantidades similares a los del platino. Mezclas de cobalto y molibdeno son también usadas.

El intercambio se efectúa suspendiendo la zeolita en una solución acuosa de la sal apropiada. Las soluciones ácidas se deben evitar porque causan degradación estructural en algunas zeolitas, aunque no es nuestro caso. La zeolita intercambiada es filtrada y lavada hasta que queda libre del anión empleado. El proceso de intercambio puede repetirse hasta lograr altos grados de reemplazamiento catiónico.

El intercambio se ve generalmente favorecido a temperaturas elevadas. Para una zeolita dada la facilidad de lograr altos grados de intercambio con cationes de la misma valencia está directamente relacionada con el radio del catión intercambiable. Además, el intercambio con cationes monovalentes puede, usualmente, efectuarse de manera más completa que con cationes multivalentes ⁽²²⁾.

El intercambio íntegro también depende de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita ⁽²³⁾.

Secuencia experimental estándar para los catalizadores preparados; Intercambio con NH_4Cl .

- 1.- Se prepara una solución de cloruro de amonio 2 N con agua desionizada.
- 2.- Se suspende el Z-H en diez veces su volumen de solución de cloruro de amonio y se calienta a ebullición durante dos horas.
- 3.- La zeolita se filtra y se lava con agua desionizada hasta desaparición de cloruros.
- 4.- Se repite el ciclo varias veces hasta lograr el intercambio total y/o ideal de los iones sodio por iones amonio.
- 5.- Después del intercambio final se lava el Z-H intercambiado hasta desaparición de cloruros y se seca a 120°C .

La reacción de intercambio puede establecerse de la siguiente manera:



Carga de Níquel y Platino.

- 1) Se suspende el Z-NH_4 en aproximadamente el doble de su peso de agua desionizada en un matraz de fondo redondo.
- 2) La cantidad de sal calculada para cargar el por ciento en peso deseado es disuelto en 300-400 veces su peso de agua desionizada. Se usó nitrato de níquel y una solución de ácido hexacloroplatínico.
- 3) Se agrega la solución diluida de la sal intercambiante lentamente por un período de 3-4 horas, a la suspensión de la

Z-NH₄, agitando rápidamente.

- 4) Después de completar la adición se mantiene la agitación por espacio de 2 horas más.
- 5) Se filtra y se lava la zeolita intercambiada, hasta que el agua de lavado dé prueba negativa de nitratos.
- 6) Se seca a 120 °C durante 4 horas.
- 7) Si el contenido metálico no es el adecuado puede repetirse el intercambio* (se determinó en Absorción atómica IMP).
- 7) Se procede a calcinar el Z-H intercambiado, siguiendo el perfil de temperatura IMP.
- 8) La Z-Hcalcinado se reduce con hidrógeno a 400°C por 2 horas, únicamente cuando el metal intercambiado es níquel.

* La determinación de los metales se indica en anexo VI.

RESULTADOS.

Los intercambios con Níquel se efectuaron con todas las muestras desaluminizadas del Z-H, pero sólo se reportan los datos más significativos en cuanto a los requerimientos de contenido metálico y contenido de sodio (Tabla 4).

CATALIZADOR	No. DE INTERCAMBIOS			%PESO METAL	% PESO Na
	NH ₄ ⁺	Ni	Pt		
Z-9H-Ni-A	1	1	-	1.0	0.12
Z-9H-Ni-B	1	2	-	1.14	0.12
Z-5H-Ni	1	2	-	1.21	0.07
Z-5H-Pt	1	-	3	0.03	0.07

Tabla 4.- Grado de intercambio metálico de los catalizadores que se van a probar en la conversión de n-Heptano.

Otros resultados adicionales muestran que si además del intercambio inicial con cloruro de amonio para intercambiar el sodio las muestras son desaluminizadas, el intercambio metálico se ve favorecido. (Tabla 5).

MUESTRA	TIEMPO A REFLUJO [†]	%PESO Ni
Z-H	2 horas	0.18
Z-H	6 horas	0.57
Z-H	8 horas	0.71
Z-H	16 horas	1.14

Tabla 5.- Intercambio del Z-H con níquel a reflujo.

El tiempo a reflujo* corresponde a intercambios de 2 horas usando soluciones de la sal intercambiante frescas, esto es, 1, 3, 4 y 8 intercambios, respectivamente. A pesar de la temperatura el intercambio es pobre y lento,

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL III.

ACTIVIDAD CATALITICA.

Algunas de las reacciones de conversión de hidrocarburos sobre catalizadores soportados por Mordenita reportados en la literatura se enumeran a continuación.

Cracking: Keough y Sand (24) estudiaron el cracking de n-hexano a 450°C y LSVH de 0.5. La conversión sobre Mordenita ácida, por ejemplo, Mordenita-H fué 36% comparada con 19% del catalizador convencional sílica-alúmina. La mordenita fué más activa que la zeolita Y-H para el cracking de parafinas n-C₆ y n-C₇. Pero el depósito de coque en la mordenita es más rápido que en el catalizador convencional, a la misma temperatura.

Hidrocracking: Voorhies y Hatcher (25) reportaron el hidrocracking de n-hexano y ciclohexano sobre Faujasita-H y Mordenita-H, ambas conteniendo 0.5% de paladio. La conversión de n-hexano fué mayor que la de ciclohexano sobre el catalizador de mordenita pero a la inversa con el de faujasita. El n-heptano fué convertido completamente a propano e isobutano con pequeñas cantidades de C₁-C₅, con un catalizador de mordenita conteniendo platino a 350°C y presión atmosférica.

Voorhies y otros hidrocraquearon n-decano sobre Mordenita-H que tenía una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 93, y conteniendo 0.5% de Pd. Encontraron que el hidrocracking es acompañado por un considerable grado de isomerización sobre tales cata-

lizadores debido probablemente a su alta ácidaez.

Isomerización: Minachev⁽²⁶⁾ y otros estudiaron la isomerización de ciclohexano y n-pentano sobre diferentes formas de mordenita sintética. Encontraron que la mordenita-H fue la forma más activa, el rendimiento de metilciclopentano a partir de ciclohexano fue de 40% a 300°C. El mismo grado de isomerización con un catalizador bifuncional requiere temperaturas entre 70-120°C más altas. Esto indica que la actividad de la mordenita-H es mil veces mayor que el catalizador conteniendo Pt, Pd, Ni sobre alúmina. La alta actividad de la mordenita a baja temperatura es muy interesante.

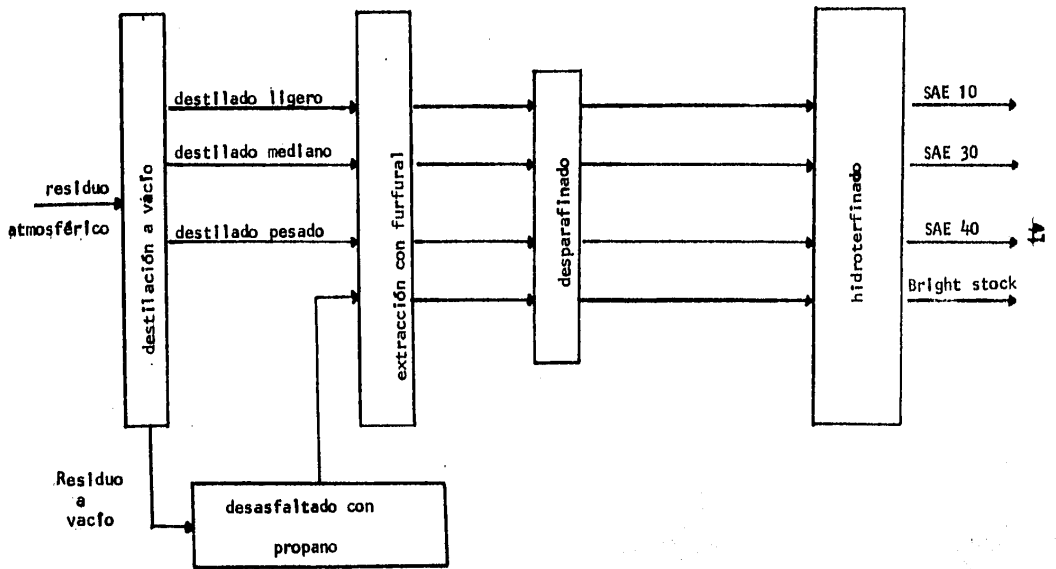
Beecher y Voorhies⁽²⁷⁾ usando un catalizador sintético Mordenita-H con y sin un metal noble disperso, observaron una alta actividad en la isomerización de n-hexano. Para la isomerización de n-pentano la mordenita-H sin metal fue más activa que la mordenita-H con metal. Pero para la isomerización de n-Heptano la zeolita sin metal fue esencialmente inactiva, mientras que la mordenita con metal mostró cualidades excelentes. La mordenita-H sin metal fue excelente en la isomerización de n-pentano y n-hexano.

Algunas otras reacciones en las que participa la mordenita como catalizador son:

- desparafinado selectivo por medio del hidrocracking.
- Dealquilación.
- Deshidratación.
- Hidrogenación e hidrorefinación.
- Polimerización.

En el anexo V se muestra el esquema clásico de refinado de aceites.

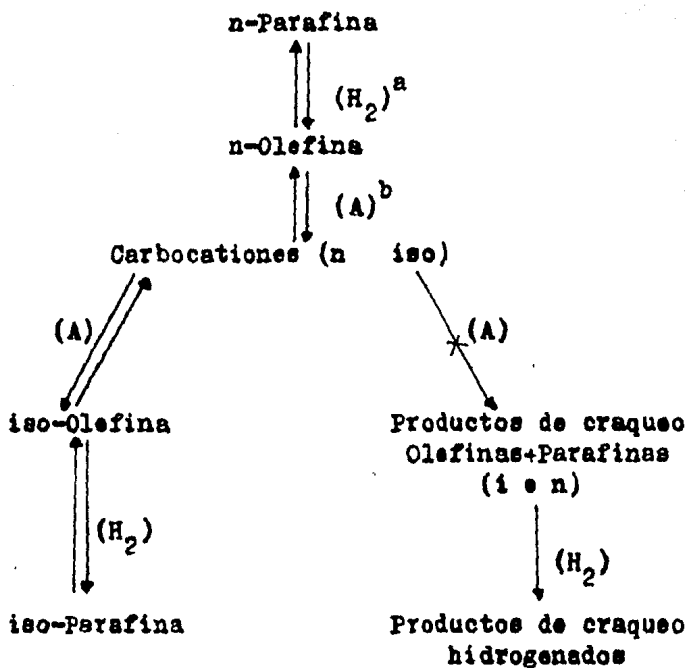
Figura 11 : ESQUEMA CLASICO DE REFINADO DE ACEITES LUBRICANTES.



MECANISMO.

El mecanismo generalmente aceptado para la hidroisomerización de una parafina normal es un proceso de tres pasos donde primero ocurre una reacción de deshidrogenación sobre un sitio metálico y un subsecuente rearrreglo estructural de la olefina normal en un sitio ácido. La iso-olefina resultante, se cree, es hidrogenada a isoparafina en otro sitio metálico.

Esta teoría fue probada por Weiz y Swegler⁽²⁸⁾. Los experimentos realizados por Voorhies y Beyans⁽²⁹⁾, demostraron que los dos sitios (ácido y metálico) actúan independientemente, y que los intermediarios de reacción son capaces de difundir, por medio de la fase gaseosa, de un tipo de sitio catalítico a otro. Aunque este mecanismo es paso a paso, de acuerdo con los datos disponibles experimentales, existen diferencias en la literatura para determinar cual paso en la secuencia de la reacción controla, principalmente, la velocidad. En la figura 11 se esquematiza ésta secuencia. Aunque no necesariamente se requiere del metal para la isomerización de ciertas parafinas.



(a) H₂ = función hidrogenante-deshidrogenante.

(b) A = función ácida.

Figura 11.- Esquema de reacción de un catalizador bifuncional. (No se incluyen los carbocationes intermediarios).

DETERMINACION DE LA MICROACTIVIDAD.

El aparato usado en las pruebas de microactividad se muestra en la figura 12, la carga analizada fué n-heptano sobre una cama fija de catalizador. Las condiciones experimentales que se mantuvieron constantes se enumeran en la Tabla 5, teniendo como única variable la temperatura de reacción. Las corridas se hicieron a 250, 300, 350 y 400 °C.

Pretratamiento: Inicialmente se purga con nitrógeno todo el sistema para eliminar el aire de las líneas. Después se hace pasar, únicamente por el catalizador, nitrógeno a 200 °C e hidrógeno a 250 °C durante 30 minutos, en ambos casos. El tiempo de reacción antes de muestrear fué de 30 minutos, para cada temperatura de la corrida.

Esta secuencia experimental se siguió para la prueba de microactividad de los siguientes catalizadores:

Z-H

Z-1H, Z-5H y Z-9H

Z-5H intercambiado con Ni y Pt

Z-9H intercambiado con Ni

HDW-1, HDW-4, HDW-10 y HDW-11

Los productos de reacción condensables se analizaron en un cromatografo VARIAN MODELO 3700, usando una columna de es cualeno y helio como gas de arrastre. Los gases de reacción no fueron analizados, consecuentemente los resultados obtenidos son cualitativos.

Los resultados más representativos se presentan en las Tablas 6, 7 y 8.

Tabla 5.- Condiciones de operación estándar para las pruebas de microactividad

CARGA	n-HEPTANO
GAS DE ABRASTRE	HIDROGENO
P_{nC-7}° (37°C)	76 mmHg
TEMP. OPERACION	310 °K
MASA DE CATALIZADOR	1.6 g
RELACION H_2/HC	11.5 (molar)
ESPACIO VELOCIDAD	1.2125 l/h
TIEMPO DE CONTACTO	0.825 h

Los gases de reacción no fueron analizados en principio porque la falta de espacio imposibilitó la conexión del micro reactor directamente al cromatografo. Además de que no es importante, para el estudio comparativo, conocer su composición exacta.

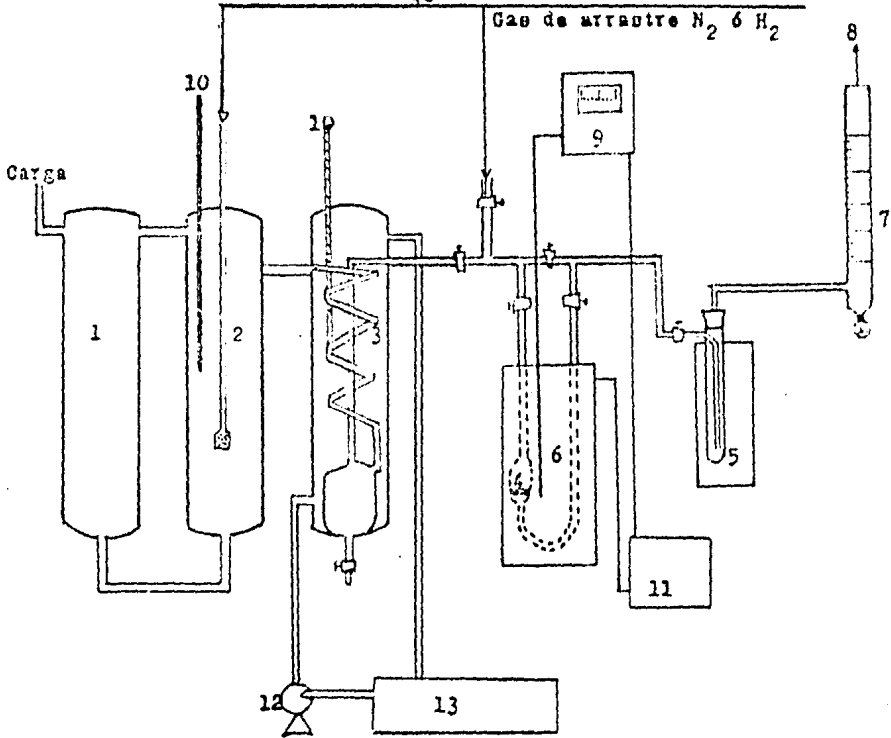


Figura 12.- Aparato usado en las determinaciones de microactividad.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------------------|
| 1. Tanque de carga. | 9. Control de temperatura con termopar. |
| 2. Tanque de arrastre. | 10. Termómetros. |
| 3. Condensador-Saturador. | 11. Reóstato para control del horno. |
| 4. Microreactor. | 12. Bomba para reciclo de agua. |
| 5. Condensador de muestra. | 13. Baño conetante. |
| 6. Horno de calentamiento. | |
| 7. Medidor de flujo de gas. | |
| 8. Salida al exterior. | |

IV DISCUSSION.

DISCUSION:

PARTE EXPERIMENTAL I.

La Nordenita sintética (Z-H), siendo un sólido cristalino, tiene un patrón característico de difracción de Rayos-X, el cual es utilizado para identificarla y como indicación de pureza. En este caso la comparación de los difractogramas de terminará si la estructura cristalina del Z-H se vió afectada por el aumento en la severidad del tratamiento ácido.

El análisis comparativo de las figuras 4-10 muestra que efectivamente la intensidad de los picos es casi constante, por ejemplo para la muestra Z-3H, que fué la más cristalina, la mayoría de sus picos tienen una intensidad mayor que la del patrón; mientras que para la muestra Z-7H, menos cristalina que el patrón, la intensidad se reduce en los picos principales pero aumenta en los picos más pequeños. En general no se observan cambios drásticos en los difractogramas con respecto al patrón.

En la Tabla I se observa que siendo 85% la cristalinidad del patrón, sólo las muestras Z-7H, Z-9H y Z-12H tuvieron una cristalinidad menor, 78, 81 y 84% respectivamente. La muestra Z-3H con 97% fué la más cristalina tal vez porque se removieron impurezas. Es importante observar que aún cuando la remoción de aluminio fué del 98% no se presentó cambio importante en la estructura de la Z-H. En la gráfica 1 se observa que la cristalinidad generalmente está entre 80% y 90%, con la excepción antes mencionada (con HCl 7N). Lo cual sugie

re una remoción uniforme del aluminio.

En la Tabla 2 se observa que la pérdida de aluminio corresponde a una disminución de la acidez del Z-H, a excepción de la muestra Z-3H. Con ésta sola excepción el aumento en la acidez coincidió con el aumento de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se muestra en la Tabla .

De la gráfica 2 podemos sugerir que efectivamente el aluminio presente en la estructura del Z-H es el responsable de la acidez y por tanto su déficit provoca una disminución en esta propiedad.

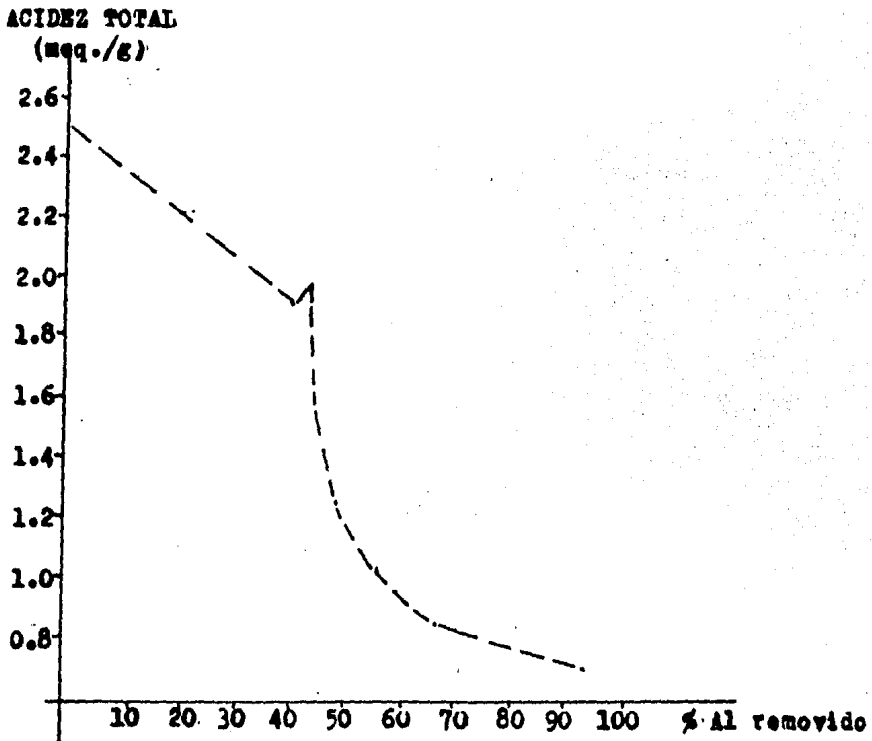
En la Tabla 3 también puede observarse que no es necesario someter al Z-H a tratamientos ácidos drásticos para alcanzar la relación sílice/aldmina óptima, pudiendo sugerirse que seleccionando la concentración adecuada puede lograrse un valor específico.

En la gráfica 3 puede observarse que efectivamente la remoción de aluminio es gradual ya que al incrementarse en dos unidades la concentración de la solución lixiviante la variación de la relación sílice/aldmina es mínima, aunque esto sólo se cumple para soluciones entre 1 y 7 N.

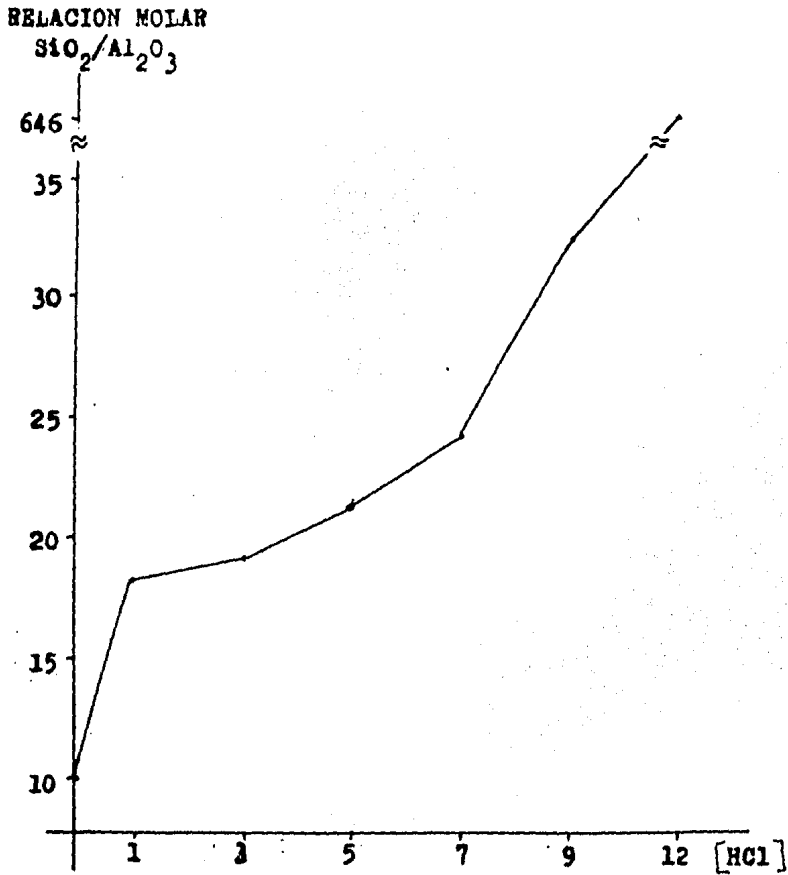
PARTE EXPERIMENTAL II.

Los resultados de la Tabla 4 indican que para lograr un mayor contenido de níquel es necesario hacer varios intercambios, además es notorio que el contenido de sodio es de gran importancia para lograr un intercambio máximo.

GRAFICA 2 : VARIACION DE LA ACIDEZ TOTAL CON
LA REMOCION DE ALUMINIO DEL Z-H.



GRAFICA 3 : VARIACION DE LA RELACION MOLAR
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ CON EL TRATAMIENTO
ACIDO.



Comparando la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de las muestras: Z-9H-Ni-B y Z-5H-Ni con el contenido metálico (Tabla 5) se observa que la relación Sílice/alúmina puede ser un factor importante en la facilidad de intercambio, aunque no puede asegurarse porque las muestras tienen una diferencia importante en el contenido de sodio.

Con respecto al intercambio de Pt, en las Tablas 4 y 5, puede observarse que a pesar del contenido mínimo de sodio es más fácil intercambiar Ni; por otro lado, se ve que la relación Sílice/alúmina y la acidez del soporte no afectan el intercambio. Entonces tal vez sea necesario que el intercambio se efectue a temperatura de reflujo o utilizar otro método para alcanzar el contenido requerido para el catalizador.

Para el caso del níquel puede modificarse la temperatura del intercambio o aumentar el número de intercambios con cloruro de amonio y efectuar un solo intercambio con el metal.

Los resultados de la Tabla 5 muestran que el intercambio del níquel se ve favorecido por la desaluminación de la mordenita.

PARTE EXPERIMENTAL III.

De la comparación de los resultados presentados en la Tabla se obtuvo el siguiente orden en:

Conversión; Z-5H > Z-H > Z-9H

Selectividad hacia la isomerización:

Z-H > Z-5H > Z-9H

Productos de craqueo; Z-H > Z-5H > Z-9H

De lo cual puede sugerirse que el soporte a utilizar debe tener una relación sílice/alúmina entre 10-20 y una acidez comprendida entre 2.5 y 1.24 (meq./g) para que el craqueo sea menor.

Para estos catalizadores el producto principal fué: para Z-5H y Z-9H el iso-pentano, mientras que para el Z-H fué el 3-metil-hexano.

Aun cuando la conversión de los catalizadores presentados en la Tabla 6 es menor que la obtenido con los catalizadores presentados en la Tabla 7, la selectividad hacia la isomerización de los catalizadores con níquel es menor. Además se observa que es necesario aumentar el contenido de níquel para incrementar la selectividad y la conversión.

Se debe disminuir la acidez para evitar que el proceso de craqueo sea más selectivo que el de la isomerización. Para estos catalizadores el iso-pentano es el producto principal.

El catalizador comercial HDW-1 (Tabla 8) con un contenido de níquel menor a la de los experimentales, es menos activo que estos últimos, esto, nuevamente es indicativo de la necesidad de aumentar el porcentaje de níquel. El producto principal es el neo-pentano.

Comparando los catalizadores de platino, es claro que la actividad del catalizador Pt/Mordenita es mayor que la del catalizador comercial HDW-11, siendo este un punto a favor pues con el mismo contenido de platino se superan los resultados del catalizador comercial, como se indica abajo:

Z-5H-Pt	HDW-11	
42.50	23.14	% Conversión
60.81	0.31	% Selectividad isomerización
20.70	20.94	% Craqueo
0.07	0.32	% peso Na
0.03	0.03	% peso Pt

En la Tabla 8 se observa que el mejor catalizador comercial es el HDW-10. Resultados similares se obtuvieron con el HDW-4. Comparándolos con el Z-5H-Pt (Tabla 7) para lograr una actividad parecida se necesitaría aumentar el contenido metálico, Na y Pt, para disminuir el craqueo y aumentar la selectividad hacia la isomerización, respectivamente.

Finalmente los resultados muestran la factibilidad de de sustituir, al menos, el soporte, lo que significaría un abatimiento en los costos.

TABLA 6 : DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA CONVERSION DE n-HEPTANO CATALIZADA POR LA MOR DENITA SIN Y DESALUMINIZADA.

CATALIZADOR	Z-H	Z-5H	Z-9H
TEMPERATURA (°C)	250	250	250
COMPUESTO (%moles)			
n-heptano	0.947	0.933	0.964
3-Me-hexano	0.013	0.005	0.005
2-Me-hexano	0.025	0.003	0.003
Di-Me-pentano	-	0.002	-
n-hexano	0.003	0.003	-
Me-pentano			
Di-Me-butano	0.006	0.005	0.001
n-Pentano	0.002	0.014	0.004
Iso-pentano	0.002	0.014	0.008
Me-ciclopentano	-	0.001	-
Me-ciclohexano	-	-	-
Benceno	-	-	-
Tolueno	-	Trazas	-
% Desintegración	28.31	20.70	2.06
% Selectividad	71.69	14.93	10.81
% Conversión	32.14	26.05	25.58
Contenido Metálico (%peso)			
Na	0.37	0.19	0.14
Ni	-	-	-
Pt	-	-	-

% Conversión = 100 - cantidad de n-C₇ sin reaccionar

% Selectividad = $\frac{\text{moles iso-heptano}}{\text{moles totales convertidos}} \times 100$

TABLA 7 : DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA CONVERSION DE n-HEPTANO CATALIZADA POR LA MOR DENITA DESALUMINIZADA CON METALES.

CATALIZADOR	Z-9H-Ni-A	Z-9H-Ni-B	Z-5H-Ni	Z-5H-Pt
TEMPERATURA(°C)	300	350	300	250
COMPUESTO (%moles)				
n-heptano	0.950	0.912	0.923	0.926
3-Me-hexano	0.002	0.002	0.006	0.025
2-Me-hexano	0.002	0.002	0.004	0.017
Di-Me-pentano	0.000	0.001	0.001	0.003
n-hexano	0.001	0.001	0.004	-
Me-pentano + Di-Me-butano	0.003	0.005	0.011	-
n-pentano	0.006	0.007	0.012	Trazas
iso-pentano	0.010	0.011	0.019	Trazas
Me-ciclopentano	-	0.001	0.001	-
Me-ciclohexano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-
Tolueno	0.001	0.002	0.005	-
% Desintegración	36.31	0.15	34.71	37.88
% Selectividad	8.0	5.68	14.28	60.81
% Conversión	39.54	28.02	39.71	42.50
Contenido Metálico (%peso)				
Na	0.12	0.12	0.07	0.07
Ni	1.0	1.14	1.21	-
Pt	-	-	-	0.03

% Conversión = 100 - cantidad de n-C₇ sin reaccionar.

% Selectividad = $\frac{\text{moles iso-heptano}}{\text{moles totales convertidos}} \times 100$

TABLA 8 : DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA LA CONVERSION DE n-HEPTANO CATALIZADA POR LOS CATALIZADORES COMERCIALES.

CATALIZADOR	HDW-1	HDW-4	HDW-10	HDW-11
TEMPERATURA (°C)	300	250	250	300
COMPUESTO (% moles)				
n-heptano	0.968	0.297	0.641	0.972
3-Me-hexano	Trazas	0.103	0.185	Trazas
2-Me-hexano	0.001	0.095	0.160	-
Di-Me-pentano	0.001	0.500	0.010	-
n-Hexano	0.002	-	0.002	-
Me-pentano + Di-Me-butano	0.007	-	0.001	0.001
n-Pentano	0.006	Trazas	Trazas	0.003
iso-Pentano	0.003	-	Trazas	0.002
Me-ciclo-pentano	0.002	-	-	-
Me-ciclo-hexano	-	-	-	-
Benceno	-	-	-	-
Tolueno	Trazas	-	Trazas	Trazas
% Desintegración	7.12	3.81	30.6	20.94
% Selectividad	6.25	99.28	98.88	0.35
% Conversión	10.21	71.44	55.55	23.14
Contenido Metálico (% peso)				
Na	0.12	0.76	0.23	0.32
Pt	-	0.37	0.18	0.03
Ni	0.38	-	-	-
<p>% Conversión = 100 - cantidad de n-C₇ sin reaccionar. % Selectividad = $\frac{\text{moles de iso-heptano}}{\text{moles totales convertidos}} \times 100$</p>				

V CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

- 1.- El aluminio puede ser removido gradual y casi completamente del Z-H con uno o varios tratamientos ácidos.
- 2.- No ocurre una variación significativa en la estructura cristalina básica del Z-H cuando el aluminio es removido particularmente cuando la decationización es máxima (98%).
- 3.- La acidez y la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pueden variarse a conveniencia removiendo el aluminio.
- 4.- El sodio presente en la estructura cristalina de la Z-H puede removerse totalmente con varios intercambios con iones amonio.
- 5.- La eliminación total del sodio favorece el intercambio metálico.
- 6.- El níquel es más fácil de intercambiar que el platino. Y se ve favorecido por la desaluminación. Puede probarse el intercambio con platino a reflujo, pues al aumentar la temperatura se favorece el intercambio, o utilizar otro método.
- 7.- En los catalizadores experimentales es necesario disminuir la acidez o aumentar el contenido de sodio, para disminuir los productos de craqueo. Pero este tipo de modificación disminuiría el grado de intercambio y la actividad por la disminución de centros activos. Entonces otra posibilidad sería agregar un metal que inhibiera el craqueo pero que no promoviera otra reacción, por ejemplo : niveles bajos de Magnesio, el cual puede intercambiarse o impregnarse fácilmente.

8.- De manera general las características que debe tener el catalizador experimental Ni/Mordenita o Pt/Mordenita, son:

CONTENIDO METALICO (% peso)	CATALIZADOR Ni/Mordenita	CATALIZADOR Pt/Mordenita
Pt	-	mayor de 0.03
Ni	mayor de 1.14	-
Na	0.12	mayor de 0.07
Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	mayor de 30	mayor de 20
Acidez (meq/g)	0.85	mayor de 20 menor de 1.24

Una vez determinadas estas características lo que seguiría es la determinación de las condiciones óptimas de operación para los catalizadores experimentales; temperatura de operación y trabajo, espacio velocidad, tiempo de contacto, relación hidrógeno/hidrocarburo, masa de catalizador, para la prueba de microactividad. Y finalmente la caracterización total.

Resultados posteriores a este trabajo ⁽³⁰⁾ muestran que es necesario disminuir la relación hidrógeno/hidrocarburo y las temperaturas de trabajo y operación, sin modificar las condiciones restantes.

En vista de que se logró, en otro experimento, preparar la zeolita estereoselectiva esta alternativa se desplazó para dedicar tiempo y dinero a la alternativa anterior, con resultados interesantes hasta el momento.

ANEXOS.

BIBLIOGRAFIA.

 ANEXO I :CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS COMO MALLAS MOLECULARES.

Clase 1: Chabazita	No ocluyen iso-parafinas o aromáticos.
Gmelinita	Ocluyen n-parafinas lentamente. Diámetro del canal intersticial es 4.89-5.58 Å.
Clase 2: Mordenita	No ocluye n-parafinas, isoparafinas o aromáticos.
(rica en Na)	Diámetro del canal intersticial es 4.0-4.89 Å.
Clase 3: Mordenitas	No ocluyen hidrocarburos, incluyendo CH ₄ y C ₂ H ₆ .
ricas en Ca y Ba.	Diámetro del canal intersticial es 3.84-4.0 Å.

 ANEXO II :CLASIFICACION INICIAL DE LAS ZEOLITAS MINERALES.

- A. Estructuras con un armazón tridimensional.
- Analcima
 - Chabazita
 - Mordenita
- B. Estructuras laminares.- láminas de aluminosilicato débilmente unidas.
- Epistilbita
 - Stilbita
 - Heulandita
- C. Estructuras fibrosas.- cadenas unidas en cruz débilmente.
- Mesolita
 - Natrolita
 - Thomsonita
- D. No clasificadas
- Faujasita
 - Gismondina
-

ANEXO III: ZEOLITA: Mordenita.

Grupo estructural:	6
<u>Composición química.</u>	
Fórmula óxido típica:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Contenido de la unidad cristalográfica típico:	$\text{Na}_8 (\text{AlO}_2)_8 (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Variaciones:	Si/Al = 4.17-5.0; Na, Ca K
<u>Datos cristalográficos.</u>	
Simetría:	Ortorrónica
Densidad:	2.13 g/cc
<u>Propiedades estructurales:</u>	
Esqueleto:	Cadenas complejas de 5 anillos unidos en cruz por 4 anillos. Cadenas consistentes de 5 anillos de tetraédros de SiO_4 y tetraedros simples de AlO_4 .
<u>Deshidratada:</u>	
Aperturas libres:	Probablemente no cambian.
Localización del catión:	Desconocida.
Efecto de la deshidratación:	Muy estable.
Localización de moléculas de H_2O:	Desconocida.
Moléculas grandes adsorbidas:	C_2H_4
Diámetro cinético:	3.9

ANEXO IV : ZEOLITA: Mordenita (poro largo).

Grupo estructural:	6
Otra designación:	Zeolón
<u>Composición química:</u>	
Fórmula óxido típica:	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9-10 \text{SiO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Contenido de la unidad cristalográfica típico:	$\text{Na}_{8.7} (\text{AlO}_2)_{8.7} (\text{SiO}_2)_{39.3} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Variaciones:	$\text{Si/Al} = 4.5 \text{ a } 5$
<u>Propiedades estructurales.</u>	
Armadura:	El mismo que la mordenita; canales abiertos más grandes.
Moléculas grandes adsorbidas:	C_6H_6
Diámetro cinético:	6.2

ANEXO V : METODO DE DIFRACCION DE RAYOS-X EN POLVOS.

Las muestras se enviaron al Laboratorio de Rayos-X del IMP para determinar sus difractogramas.

Los compuestos cristalinos tienen un patrón característico lo que les permite identificarlos por comparación de los difractogramas con otros previamente obtenidos del mismo com puesto.

El método consiste en colocar la muestra pulverizada en la trayectoria del haz de Rayos-X (figura 13). Como la radiación viaja a través de la muestra de polvo, choca contra miles de granos de polvo, cada uno un cristal diminuto en una orientación diferente. Tales granos están en posición de reflejar los Rayos-X. La reflexión ocurre en una dirección que forma un ángulo 2θ con el haz de Rayos-X directo, creando un cono de radiación (figura 13).

Los resultados son obtenidos mediante un programa de com putación APD.

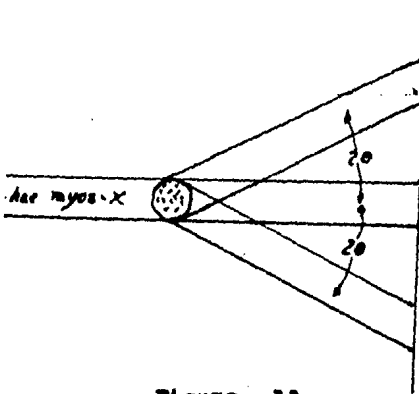


Figura 13

ANEXO VI : DETERMINACION DEL CONTENIDO METALICO.

Las determinaciones de Na, Al, Pt y Ni fueron realizadas por el Laboratorio de Absorción Atómica del IMP.

Se emplea un Espectrómetro de Absorción Atómica Modelo 403 de Perkin E, lámparas de cátodo hueco de Perkin Elmer específicas para cada elemento a determinar. Los reactivos empleados son "Baker Analyzed" y agua desmineralizada.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- Breck, D. W., Zeolite Molecular Sieves.
Ed. John Willey & Sons, Inc. pp. 22-32.
150-170 y 193-98, New York (1974).
- 2.- Sherman, J. D., Union Carbide Molecular
Sieves, Torrytown Technical Center, Di-
ciembre 4, (1972).
- 3.- Breck, D.W., Zeolite Molecular Sieves.
Ed. John Willey & Sons, Inc., pp. 163,
229-35, New York (1974).
- 4.- Eberly, P. E., Esso Research, 67, Noviem
bre, pp. 2404-411, (1963).
- 5.- Olsson, R. W., Inorganic Chemistry,
16, 3, (1977) pp. 651-4.
- 6.- Sand, L.B., Molecular Sieves, Society of
Chemical Industry Spec. Publ. pp. 71-77
(1968).
- 7.- Patente 3 551 353 , EE. UU.
- 8.- Iefrancois, M. J., Malbois, G., J. of Ca-
talysis, 20, pp. 350-58, (1971).
- 9.- Bawa, J. S., Chemical Industry Developments,
Inceoporating CP&E, Julio, pp. 20-4, (1974).
- 10.-Rao, V.U.S., Hydrocarbon Processing, Noviem
bre, pp. 139-143, (1980).
- 11.-Haggin, W., C&EN, Diciembre, 18, pp. 9-15,
(1982).
- 12.- y 13.- Sreerama, M., Chemical Age of India,
32, 4, Abril, (1981).
- 14.- Ibidem (6)

- 15.- Mishin, I.V., et al., Klayacho-Gurvica, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim, 445, (1973).
- 16.- Chen, N. Y., Contribution from Mobil Research, Paulsbaro Laboratory, Julio 22, 52, (1975).
- 17.- Nakano, N., Nishimura, Y., Bulletin of Japan Petroleum Institute, 13, 2, (1971).
- 18.- Kiowsky, J.R., J. of Catalysis, 52, 25-31, (1978).
- 19.- Kranich, W. L., et al., Proc. 2nd. Inter. Conference on Molecular Sieves Zeolites, Worcester Polytechnic Institute, Septiembre, 502, pp. 8-11, (1970).
- 20.- Ibidem referencia 18.
- 21.- Bianco, Jesús, Catálisis: Fundamentos y Aplicaciones. Industriales, Ed. Trillas, México (1976).
- 22.- Barrer, R. M., Physical Chemistry Laboratories, Imperial College, London, August, 690-98, (1974).
- 23.- Union Carbide, Molecular Sieves, EE.UU.
- 24.- Keough, P. E.; Sand, L. B., Chemical Society, 83, p. 3536, (1961).
- 25.- Voorhies, A., Jr., and Hatcher, W. J., I&EC Prod. Res. and Developments 8, 4, 361 (1969).
- 26.- Minachev, K. H., Second Inter. Conference on Molecular Sieve Zeolites, SSSR, (1983).
- 27.- Beecher, R. I., and Voorhies, A. Jr., I & EC. Product Research and Developments, 8, 4, (1969).
- 28.- Weis, P. B., CHEMTECH, Agosto, pp. 498-505, (1975).
- 29.- Voorhies, H., Jr., and Boyaan, R. S., AIChE Journal, 14, 6, 852-56 (1968).
- 30.- Resultados experimentales aún en estudio.