



FACULTAD DE QUIMICA

**Requisitos para la fabricación en México de
Catalizadores Sólidos Heterogéneos para la
Industria Petrolera y Petroquímica**

T E S I S

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO

presentan:

ROBERTO DIAZ CONTI CAMARGO

LUIS MARTIN DE GRACIA

MIGUEL ANGEL ZENDEJAS HUERTA





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

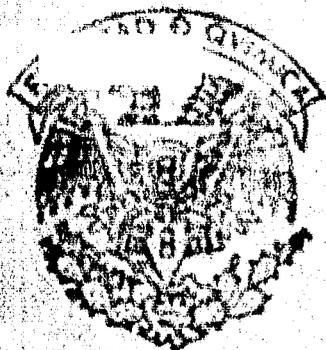


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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.



Requisitos para la Fabricación en México de Catalizadores Sólidos Heterogéneos para la Industria Petrolera y Petroquímica

Roberto	Díaz	Conti	Camargo
Luis	Martín	de	Gracia
Miguel	Ángel	Zendejas	Huerta

MEXICO, D. F.

1972

A nuestros padres:

A quienes debemos lo que somos

Agradecemos al Dr. Antonio Campero Celis
Su colaboración e interés en la
realización de este trabajo

Presidente: ING. ENRIQUE BARRIGA GUZMAN.

Vocal: DR. ANTONIO CAMPERO CELIS.

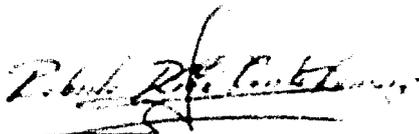
JURADO ASIGNADO Secretario: DR. GUILLERMO ETIENNE BERIBIEN.

1er. Suplente: ING. GERARDO BAZAN NAVARRETE.

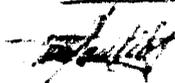
2do. Suplente: ING. GERARDO RODRIGUEZ ALONSO.

Sitio donde se desarrolló el tema: Diversos Institutos e Industrias: Bibliotecas del Instituto Mexicano del Petróleo, Petróleos - Mexicanos, Facultad de Ciencias Químicas S.A.M., Benjamin Franklin, Industria y Comercio.

Sustentantes: Roberto Díaz Conti Camargo.



Luis Martín de Gracia.



Miguel Angel Zondejas Huerta.



Asesor del Tema: Dr. Antonio Campero Celis.



REQUISITOS PARA LA FABRICACION EN MEXICO DE CATALIZADORES SOLIDOS
HETEROGENEOS PARA LA INDUSTRIA PETROLERA Y PETROQUIMICA

I.- INTRODUCCION.

- 1.- Objeto de la Tesis y definicion del problema.

II.- GENERALIDADES ACERCA DE LOS CATALIZADORES.

- 1.- Antecedentes.
- 2.- Objeto del uso de catalizadores.
- 3.- Importancia de los catalizadores en la Industria -
Quimica de Mexico.

III.- FUNDAMENTOS DE LA CATALISIS HETEROGENA.

- 1.- Catalisis por solidos.
- 2.- Algunas propiedades fisicas acerca de los cataliza-
dores solidos.
- 3.- Principios de seleccion de los catalizadores.
- 4.- Preparacion de catalizadores.

IV.- TIPOS Y CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES.

- 1.- Los catalizadores mas usados en la Industria de --
Mexico.
- 2.- Caracteristicas de los soportes.
 - A) Alúmina.
 - B) Silicoaluminatos cristalinos (zeolitas o Tamices
moleculares).
 - C) Silicoaluminatos amorfos.

V.- CLASIFICACION SEGUN SU USO.

- 1.- En la Industria Petrolera.
 - A) Alquilacion.
 - B) Desintegracion (Cracking).

C) Desulfuración.

D) Isomerización.

E) Reformación.

2.- En la Industria Petroquímica.

A) Halogenación.

B) Hidrogenación.

C) Oxidación.

D) Polimerización.

E) Principales reacciones petroquímicas.

VI.- CONDICIONES NECESARIAS PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES

EN MEXICO.

1.- Recursos naturales.

2.- Factores Económicos.

3.- Factores científicos y técnicos.

VII.- CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

I. - INTRODUCCION.

El hecho experimental, descubierto por Thenard y Dobereiner, de que algunos sólidos favorecen la descomposición del amoníaco y del clorato de potasio, indujo a Berzelius en 1836 a sugerir que esos sólidos poseen una "fuerza catalítica" en su superficie. Berzelius mismo, definió a un catalizador, como un material que acelera y dirige una reacción química, permaneciendo al final de la misma, inalterado.

Desde entonces, el arte de la catálisis se desarrolló activamente, hasta llegar a principios del presente siglo a los éxitos que constituyen la síntesis catalítica del amoníaco y del anhídrido sulfúrico, aunque la transición de arte misterioso a la de una de las ramas más activas e interesantes de la ciencia y tecnología modernas, se ha empujado apenas desde hace unos 30 años.

Podemos afirmar que la industria química moderna, depende de la aplicación juiciosa de los principios de catálisis y los procesos químicos, que dependen estrictamente de la catálisis son innumerables y se cuentan entre los más importantes de la industria.

Existen dos tipos diferentes de catálisis: homogénea y heterogénea. En la homogénea, el catalizador se encuentra en la misma fase, generalmente líquida, que los reactivos y productos. En la heterogénea, el catalizador es un sólido, generalmente de alta superficie, en la superficie del cual se lleva a cabo la

reacción y de donde son desorbidos los productos. En la actualidad, la catálisis homogénea no tiene todavía gran importancia -- desde el punto de vista de su aplicación, aunque se prevé que -- en un futuro próximo, sobre todo, debido a las nuevas teorías -- electrónicas, acerca de los compuestos complejos inorgánicos, -- aumente su importancia. Es por eso por lo que nos concentramos -- en nuestra téals: a la catálisis heterogénea, que constituye la -- catálisis más importante, desde el punto de vista industrial.

La esencia de la catálisis, es obviamente el catalizador, y los estudios se han dirigido hacia la comprensión del por qué -- de la acción de los catalizadores, por medio de la determinación de sus propiedades estructurales cristalográficas, de su textura, es decir, las características de su sistema poroso y finalmente -- del tipo de grupos químicos que existen en su superficie, en con -- tacto con las moléculas reaccionantes.

En nuestro país, la utilización de procesos catalíticos, se ha incrementado después de la guerra, con el desarrollo de la industria petrolera primero y después con la de la petroquímica. Sin embargo, la formación de personas especializadas en catálisis y la investigación en esta rama, no han marchado paralelamente -- con el desarrollo industrial. Como resultado directo de este ho -- cho desafortunado, nuestra industria depende demasiado de las -- sociedades extranjeras, que poseen las licencias de explotación -- de los procesos químicos y que generalmente proveen a nuestros -- usuarios industriales con el proceso completo, ya listo para ope -- rar, y en donde el catalizador, la parte principal, constituye -- una especie de "caja negra", que es necesario tocar lo menos po -- sible y del que se espera que presente las menores dificultades --

de operación que sean posibles. Si esto no es así, es necesario consultar al proveedor extranjero, lo cual se paga a un precio muy elevado. Resalta entonces el rol, el interés que habría en desarrollar en nuestro país estos conocimientos, lo que tendría como consecuencia más directa e importante, fuertes ahorros en el pago de regalías al extranjero.

En ésta Tesis presentamos primero, las generalidades concernientes a los catalizadores heterogéneos, los fundamentos esquemáticos de la catálisis heterogénea, los diferentes tipos de catalizadores empleados por nuestra industria y la clasificación de ellos, desde el punto de vista de su utilización en los procesos catalíticos más usuales. Entramos al punto central y más importante de nuestro trabajo, pretendiendo establecer las condiciones necesarias que se tienen que cumplir para iniciar la preparación de catalizadores en el país. Para ésto, después de dar una idea de los recursos naturales con que contamos, y de los factores económicos del mercado actual y futuro, presentamos una encuesta que hemos efectuado, entre los principales usuarios de catalizadores en el país, en donde hemos tratado de aclarar problemas tales como las ventajas y desventajas de producir nuestros catalizadores, las relaciones con los fabricantes de los mismos, y finalmente nuestros recursos humanos, técnicos y científicos, capaces de producirlos y utilizarlos racionalmente, tanto en la industria como en las instituciones académicas.

II.- GENERALIDADES ACERCA DE LOS CATALIZADORES.

I.- Antecedentes.

El concepto de Alquimia, se inició como una ciencia filosófica y metafísica, el uso de la piedra filosofal para la transformación de los metales básicos en oro y para dar más larga vida, fué un concepto catalítico derivado de la medicina, donde esto fué reconocido como cierto, pues en ese tiempo se creía que podía ocurrir en los procesos de los organismos vivientes.

La preparación de éter por la acción del ácido sulfúrico en alcohol fué otro proceso conocido por los alquimistas, quienes hicieron el ácido necesario por combustión de una mezcla de azufre y nitrógeno. Mediante del siglo XVIII, Boerhaave y otros investigadores introdujeron cambios en los procesos de manufactura del ácido sulfúrico, haciéndolo por oxidación del dióxido de azufre en presencia de pequeñas cantidades de óxido de nitrógeno.

La palabra "Catalista", se encuentra por primera vez en las obras de Lavoisier, sin embargo, no le dió el sentido que tenemos hoy en día de esta palabra.

Los autores concuerdan en que fué Berzelius el primero que empleó esta palabra, como puede verse en su Tratado de Química (1815), donde llama fuerza catalítica a una fuerza oculta a la que se le atribuyen los fenómenos de contacto o de presencia, pues tales eran en un principio los que se reconocían, por encontrar-

se el cuerpo catalítico lo mismo al principio que al final de la reacción.

Hasta el descubrimiento por Lavoisier de la naturaleza química de la combustión y de la composición del agua a fines del siglo XVIII, y la aparición de la Teoría Atómica de Dalton en 1806, no existía una base para la interpretación de los fenómenos catalíticos, sin embargo, durante el siglo XIX, los fenómenos catalíticos fueron atrayendo más y más la atención de los científicos.

Durante el primer tercio del siglo XIX, se hacían observaciones individuales, y fué Berzelius quién hizo una recolección general en 1836 de la importancia de la Catálisis y su aplicación en las reacciones químicas, formando así el primer capítulo científico de la Historia de este fenómeno químico. Berzelius observó que ciertas sustancias pueden inducir actividad química cuando están presentes en un medio de reacción y éstos fenómenos fueron llamados catálisis, fué él quién verificó que éstos fenómenos eran comunes en reacciones químicas.

Media docena de años después de que Berzelius reconoció la catálisis, Mitscherlich discutió la "acción de contacto" en fenómenos que habían sido demostrados por Faraday en 1834, quién había observado previamente que la condición esencial para la unión de hidrógeno y oxígeno en presencia de platino, es que el metal sea limpio, puro y que tenga superficie metálica. Faraday también demostró en 1833 que el amoníaco puede ser sintetizado catalíticamente del hidrógeno y el nitrógeno. A esta serie de fenómenos similares los designó también con el nombre de Catálisis.

Luhman, demostró en 1839 que el amoníaco podía ser oxidado a ácido nítrico usando platino como catalizador.

El reconocimiento de la catálisis por Berzelius, el descubrimiento por Pasteur en los sesentas de la importancia de los microorganismos en la fermentación, el desarrollo de la Físico-química durante la última mitad del siglo XIX y el empleo de la catálisis en la industria, fueron los hechos de suprema importancia de la catálisis en las reacciones químicas hasta el fin del siglo XIX.

El progreso de la Físicoquímica esclareció los fundamentos de la catálisis. En 1901, Ostwald ideó el aprovechar la variación de la velocidad de reacción como medida de la acción catalítica y propuso su definición clásica: "Catalizador es toda sustancia que altera la velocidad de una reacción química, sin aparecer en los productos finales".

Ostwald predijo que la catálisis tendría gran aplicación industrial. En ese tiempo, fue cuando Sabatier e Ipatieff empezaron sus investigaciones en catálisis y la abrieron al campo de la química y la ingeniería, con sus enormes consecuencias industriales. Los trabajos preliminares de Sabatier en catálisis orgánica, ocurridas a menudo en condiciones muy simples, han sido de enorme importancia en síntesis orgánicas. Ipatieff, trabajando a altas presiones y temperaturas, reconoció que las paredes de los reactores, pueden tener gran influencia en la reacción.

Las investigaciones de Haber ocurridas dentro de este siglo y sus trabajos experimentales y exacta interpretación de los mecanismos de reacción, dió un tremendo ímpetu a la naciente industria de las síntesis utilizando aire y gases.

Las primeras investigaciones sobre catálisis, efectuadas a fines del siglo anterior y principios del actual, abrieron nuevos horizontes a la química y la ingeniería, que han sido de enorme trascendencia para la industria de todo el mundo.

Entre los primeros investigadores son de mencionar: Sabatier, en Francia; Ipatieff y Zelinsky, en Rusia; Haber y el grupo de la I. G. Farbenindustrie, en Alemania; Rideal y Hinshelwood, en Inglaterra; Langmuir y Taylor, en Estados Unidos.

Sería muy difícil poder enumerar todos y cada uno de los procesos catalíticos que se han ido descubriendo, desde la iniciación de los estudios de este fenómeno hasta nuestros días. Wittasch, que fué el primero en hacer la preparación y la aplicación de los catalizadores, trabajando con Haber y Bosch, fueron tabulando los datos de la historia de los catalizadores, de donde tomamos algunas referencias como sigue:

- 1806.- Clement y Desormes, producción comercial de ácido sulfúrico por el método de las cinaras de plomo.
- 1817.- Deaby, H., influencia del platino calentado sobre gases combustibles y vapores, factores determinantes que influyen en éstas reacciones.
- 1820.- Doebereiner, observó la acción catalítica del platino a temperatura ordinaria.
- 1823.- Dulong y Chevard, influencia de los metales sobre reacciones de gases (reducción de SO_2).
- 1836.- Berzelius; nombre y definición de catálisis.
- 1868.- Beacon y Hurter; producción catalítica de cloro.
- 1875.- Clemens Winkler; oxidación de SO_2 a SO_3 con aire en presencia de platino.

- 1873.- Clemen^s Winkler, método de contacto para producir ácido sulfúrico. Este método lo usó industrialmente por primera vez el alemán Knietzsch de la Badischen Anilin und Sodafabrik.
- 1878.- Petrie y Winkler, oxidación de SO_2 a SO_3 usando platino como catalizador, soportado en asbesto.
- 1882.- Tollens, oxidación catalítica de alcohol metílico a formaldehído.
- 1883.- Chance y Claus, oxidación catalítica de ácido sulfhídrico a azufre.
- 1895.- Sapper, producción catalítica de ácido trácico por oxidación de naptaleno en presencia de mercurio en la Badische Anilin und Sodafabrik.
- 1898.- Hasenbach y Clemen, sustitución del óxido de fierro por platino en el proceso de oxidación del SO_2 a SO_3 en la Verein Chemischer Fabriken.
- 1901.- Ostwald, da nueva definición de catálisis.
- 1902.- Normann, hidrogenación catalítica de aceites y grasas en medio líquido.
- 1903.- Ostwald, producción de ácido nítrico por oxidación catalítica de amonio en contacto con platino.
- 1910.- Bosch; actividad de contacto de masas en la síntesis de amonio, técnicas de acoplamiento de la síntesis a altas presiones en la Badischen Anilin und Sodafabrik.
- 1913.- Haber, obtención de amoniaco.
- 1913.- Badische Anilin Und Sodafabrik, descomposición de metano usando como catalizador una mezcla de fierro, cobalto, níquel y cobre, soportado en alúmina o en óxido de magnesio.

- 1914.- Badische Anilin und Sodafabrik; oxidación catalítica de amoníaco con óxido de fierro y óxido de bismuto.
- 1916.- Gibbs, ácido ftálico y antraquinona por oxidación parcial catalítica.
- 1917.- Mittasch, Schenider y Morawitz; hidrogenación de compuestos orgánicos usando platino como catalizador y como soportes, zeolitas naturales o artificiales.
- 1923.- Standard Oil Company; producción comercial de tetraetilo.
- 1925.- Lebedev, polimerización de butadieno utilizando catalizadores de sodio.
- 1928.- Selden Corp; oxidación de SO_2 a SO_3 usando como catalizador pentóxido de vanadio y como soporte zeolitas.
- 1929.- Marconi, síntesis de amoníaco usando como catalizador -- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, soportados en gel de silicio.
- 1929.- Osterstrom y Wagner, cracking del aceite crudo del petróleo usando como catalizador óxido de fierro en un soporte poroso.
- 1932.- Mibant y Van Dalfsen; clorinación de acetileno con ácido clorhídrico, usando como catalizador cloruro de zinc soportado en sílica gel.
- 1933.- Frankenburger, hidrogenación de nitrógeno a amoníaco con óxidos de fierro como catalizador.
- 1933.- Dreyfus; hidrogenación de olefinas usando como catalizadores: óxido de torio, óxidos de platino, plata, cobre o -- wolframio, o sus compuestos soportados en carbón.
- 1933.- N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij; hidratación de hidrocarburos del etileno usando óxido de cobre y óxido

- de wolfranio como catalizador, soportado en carbón activo.
- 1934.- Adadurov y Iraini, deshidratación de alcohol etílico usando alúmina como catalizador y carbón como soporte.
- 1934.- Hartung y Crossley; producción de cetonas usando paladio como catalizador, soportado en carbón.
- 1935.- Gurevitch y Tschirvinskaja; oxidación de metanol a formaldehído usando plata como catalizador, soportado en piedra pómez y cobre.
- 1935.- E. I. du Pont de Nemours, síntesis de etanol usando como catalizador halogenuros volátiles, ácido clorhídrico, ácido yodhídrico, ácido bromhídrico, CH_3Cl , CCl_4 , NH_4Cl ; soportados en sílica gel, piedra pómez y coque.
- 1936.- Bennett Clark Co.; desulfuración de aceites de hidrocarburos, usando como catalizadores: CuO , HgCl_2 , FeCl_3 y usando como soportes KMnO_4 y CuCl_2 .
- 1937.- Enjay Chemical Company, nule butílico producido por la copolimerización de isobutileno con isopreno usando trifluoruro de boro como catalizador, reemplazado luego por el cloruro de aluminio anhidro.
- 1938.- Du Pont Company; producción de policloropreno conocido comercialmente como neopreno.
- 1939.- Du Pont Company; producción comercial de Nylon, la primera fibra hecha por el hombre en el mundo. Hay dos clases de nylon, el 6 que es derivado de la caprolactama y usa un álcali como catalizador y el 6/6 derivado del ácido adipico y la hexametilen diamina y que usa hidrógeno como catalizador.

- 1940.- Imperial Chemical Industries; proceso para la polimerización del etileno usando oxígeno o peróxido como catalizador.
- 1942.- J. E. Geigy Co. y Muller; DDT (dicloro difenil dicloro etano) por condensación de clorobenceno con hidrato de cloral usando como catalizador H_2SO_4 .
- 1943.- Pierre Castan, patente para resinas epoxy a partir de la reacción entre el bisfenol A en solución alcalina con epí clorhidrina.
- 1943.- Shreve, anhídrido ftálico a partir de naftaleno usando como catalizador pentóxido de vanadio precipitado sobre gel sílice.
- 1949.- Shell Development Company; producción comercial de alcohol por hidratación directa de etileno usando como catalizador H_3PO_4 , así como óxido de aluminio, silicoaluminato, sílica gel, óxido de tungsteno y torio.
- 1949.- Carl Ziegler, polietileno a baja presión usando trietil aluminio como catalizador, pudiendo ser sustituido por cloruros de alquil aluminio, alcalis de zinc y alcalis de sodio-aluminio, junto con cualquiera de éstos se usa tetracloruro de titanio que puede ser sustituido por sales de vanadio, tántalo, cromo, circonio, hafnio. Estos son los llamados catalizadores organometálicos.
- 1956.- Firestone y Goodrich Rubber Company; producción comercial de hule polisisopreno usando un catalizador de litio.
- 1961.- Goodyear Tire and Rubber Company; producción comercial de isopreno a partir de propileno usando propil aluminio como catalizador y H_2 .

2.- Objeto del Uso de los Catalizadores.

Cuando Berzelius hizo la sugestión de que algunas reacciones podían ser clasificadas como catalíticas, se dió énfasis a la naturaleza y cantidad con que se dan los productos en vez de a su velocidad de formación. Se demuestra que muchas reacciones ocurren en presencia de los catalizadores, los cuales a menudo son recuperados fácilmente de los productos y vueltos a usar. Un catalizador no aumenta la producción de una reacción, pero incrementa la velocidad para aprovechar la posición de equilibrio, lo cual es posible termodinámicamente, cosa que algunas veces es difícil de realizar en ausencia del catalizador, ésto da por resultado una alternativa y una ruta más rápida de reacción.

Para la definición de Hinshelwood de una reacción catalizada, ésta generalmente puede ser explicada en términos de reacciones químicas normales entre catalizadores y sustratos para dar intermediarios que eventualmente dan los productos y regeneran el catalizador. A menudo, los intermediarios son especies muy reactivas presentes en bajas concentraciones en relación al catalizador. Estos pueden ser compuestos saturados o iones, radicales libres o átomos y ellos pueden existir en fase gaseosa o líquida, o pueden estar en alguna superficie.

Un catalizador puede variar solamente la velocidad de una reacción, pero nunca modificar la situación de equilibrio. Si una reacción a la misma temperatura y presión variara su situación de equilibrio, según que se verificara o no en presencia de un ca

talizador, se podría utilizar esa reacción para construir un "perpetuum mobile", lo cual está en pugna con la primera ley fundamental de la teoría del calor. Como en un equilibrio químico, la velocidad de la reacción que se produce en un sentido, ha de ser igual a la que se produce en sentido contrario, todo catalizador que acelere una reacción, tiene que acelerar la opuesta.

El concepto de cambio de velocidad, da las bases de la acción catalítica. Los cambios en el orden de reacción producidos por un catalizador, son usualmente positivos y corresponden a la aceleración. El incremento en la velocidad de una reacción deseada respecto a reacciones no deseadas; la formación de un producto maximizado comparados con la formación de productos no deseados; la aceleración de reacciones selectivas, son algunas de las acciones más importantes de la catálisis.

Además, incrementando la velocidad de una reacción normalmente lenta, no detectable para los valores que pueden ser observados o predominantes, un catalizador puede, prácticamente para todos los casos, iniciar una reacción no observable.

La catálisis está ahora encaminada generalmente a la formación de un compuesto inestable formado entre el catalizador y las moléculas reactantes. Este complejo reactivo produce nuevos compuestos al disociarse y regenerar el catalizador. El catalizador puede entonces usarse para la transformación de moléculas adicionales reactantes. Este comportamiento cíclico acontece por la habilidad de pequeñas cantidades de catalizador de convertir grandes cantidades de compuestos químicos. Se considera que el complejo obedece a principios químicos usuales, en contraste con el concepto de una fuerza especial del catalizador propuesta por

Berselius.

Las moléculas o los átomos solamente reaccionan cuando chocan. En el momento del impacto, se supone la formación de un compuesto intermedio de vida corta, denominado complejo, que se disocia finalmente en los productos resultantes de la reacción global. Existen dos teorías del mecanismo de reacción:

a) Teoría de la colisión, basada en la teoría cinética de los gases, o sea en la mecánica estadística. Esta teoría insiste en el hecho de que las moléculas han de chocar antes de reaccionar, independientemente de la estructura de las moléculas participantes. Sin embargo, como a pesar del elevado valor de la frecuencia de colisión muchas reacciones transcurren lentamente, es evidente que no todas las colisiones conducen a reacción. Al parecer, solo reaccionan en el choque las moléculas cuya energía excede de una cantidad crítica, denominada energía de activación, que suele ser solo una pequeña cantidad del conjunto.

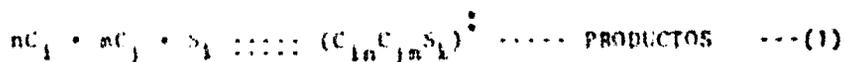
b) Teoría del complejo activado, denominada también teoría del estado de transición o teoría de la velocidad absoluta de reacción, que se basa en la teoría de la estructura atómica y en la mecánica cuántica. En ésta teoría se le da la mayor importancia a la naturaleza y propiedades energéticas de las combinaciones temporales de moléculas reaccionantes que se forman entre el momento del impacto de los reactantes y aquél en que aparecen los productos. Todas las aplicaciones de la teoría suponen que el complejo está siempre en equilibrio, tanto con los reactantes como con los productos.

Nos referiremos a la Teoría del complejo activado dada la importancia que ésta tiene en la explicación del fenómeno de-

la catálisis.

Marcelin en 1913, fué el primero que reconoció la existencia de un "complejo activado" o etapa de transición para una reacción química cuando estableció que "la condición de que el proceso químico no perturbe la distribución de equilibrio de las moléculas, en el espacio fase, el porcentaje de un proceso está dado por la cantidad de moléculas que cruzan una superficie crítica en el espacio fase". Por tanto, para cada proceso hay una configuración crítica o intermedia llamada "complejo activado" situado en el punto más alto de la ruta más favorable de la reacción en la energía potencial de superficie.

En la aplicación de la teoría del porcentaje absoluto de reacción a la catálisis de contacto, el procedimiento normal que se sigue en el tratamiento de todas las reacciones químicas es asumiendo que los sitios del catalizador van a ser considerados como reactantes y tratando la reacción heterogénea, en principio, como un sistema homogéneo. Si S_k es tomada como la concentración de sitios del tipo k en la superficie por centímetro cuadrado y la suposición usual de un equilibrio en los estados inicial y activado es hecho, la siguiente ecuación puede ser escrita:



donde C_1 y C_j representan las concentraciones gaseosas de los reactantes. Los subíndices n y n en el complejo activado son usados para denotar cualquier fragmentación o disociación de los reactantes originales. Entonces, la velocidad de la reacción está dada por la concentración de los complejos activados (tratados como moléculas normales reemplazando el grado restable o libertad

vibracional por movimiento translacional a lo largo de la coordenada de reacción), multiplicado por la frecuencia de cruzamiento de la barrera potencial al punto dado.

$$\frac{1}{\delta q} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

El coeficiente de transmisión k es la oportunidad que tienen de que una vez cruzada la barrera, el complejo activado no retorna. Esto se representa como sigue:

$$f \cdot K (C_A C_B S_h)^2 \frac{(2\pi m kT)^{3/2}}{h} \delta q \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \frac{1}{\delta q} \quad \dots (2)$$

donde δq es una longitud arbitraria en el punto dado.

La expresión simplificada da:

$$f \cdot K (C_A C_B S_h)^2 \frac{kT}{h} \quad \dots (3)$$

y después:

$$k^{\ddagger} = \frac{(C_A C_B S_h)^2}{C_A^n C_B^m S_h} \quad \dots (4)$$

la reacción específica a porcentaje constante para el proceso catalítico, es:

$$k^{\ddagger} = K \frac{kT}{h} K^{\ddagger} \quad \dots (5)$$

o bien:

$$k^{\ddagger} = K \frac{kT}{h} \frac{f^{\ddagger} / \alpha}{(f_A^n) (f_B^m) (f_{S_h})} e^{-\epsilon_0 / kT} \quad \dots (6)$$

$$k^{\ddagger} = K \frac{kT}{h} \frac{f^{\ddagger}}{f_A^n f_B^m f_{S_h}} e^{-\epsilon_0 / kT} \quad \dots (7)$$

donde la constante de equilibrio para el estado activado en equilibrio es expresada en funciones de partición definidas por unidad de área y volumen, respectivamente. La energía en el punto cero ha sido separada de la parte vibracional de las funciones de partición, y puestas en forma de factores de Boltzmann. ϵ_0 define la energía "verdadera" de activación a 0°K.

Adoptando a K^\ddagger como nuestra constante de equilibrio (para el complejo activado con reactantes), los medios usuales y la nomenclatura de la termodinámica y de la mecánica estadística - pueden ser adoptados en el tratamiento. Tomando en consideración el medio ambiente, los coeficientes de actividad son introducidos con estados estándar para gases y sólidos definidos de acuerdo - con la convención de Lewis y Randall, cuando la energía libre de activación está dada por

$$\Delta F^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger = -RT \ln \left[k_{obs} \cdot \frac{T^\ddagger}{T_i \delta_i \delta_o} \cdot \frac{h}{kT} \right] \quad \dots(8)$$

donde k_{obs} es el porcentaje constante específico observado en -- términos de concentración, las otras relaciones son, para el calor estándar de activación

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{\partial \ln K^\ddagger}{\partial T} \quad \dots(9)$$

para la entropía estándar de activación:

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\Delta H^\ddagger - \Delta F^\ddagger}{T} \quad \dots(10)$$

y para el volumen:

$$\Delta V^\ddagger = \frac{\partial \Delta F^\ddagger}{\partial P} \quad \dots(11)$$

La siguiente figura nos permite ver algunas relaciones - entre la energía potencial y la coordenada de reacción para el - caso de reacciones homogéneas y heterogéneas.

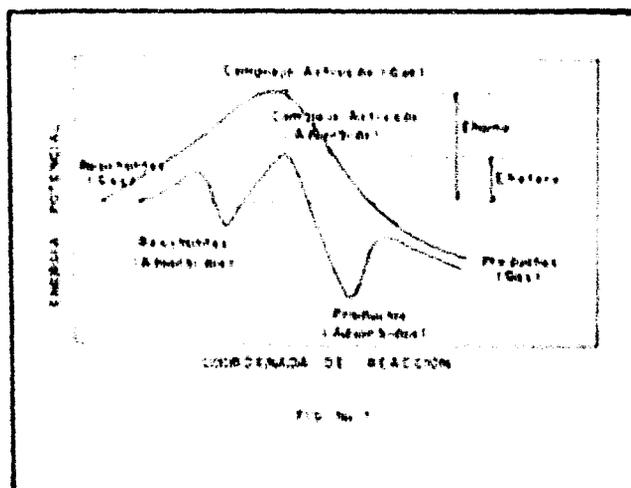
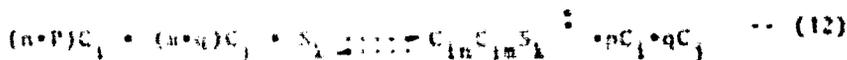


Fig. No. 1

En nuestra generalización de la naturaleza del complejo-activado en la catálisis por contacto, tácitamente hemos asumido que el complejo puede consistir de reactantes gaseosos y/o sus fragmentos y los sitios en la superficie. Esto fué escrito en la ecuación (1). Otra posibilidad existente es que los productos de disociación gaseosos o adsorbidos son formados simultáneamente con el complejo activado, por ejemplo:



donde p y q son enteros.

Supongamos la reacción general:

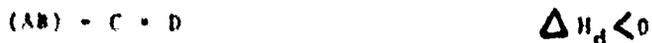


si A y B chocan, formando momentáneamente una nueva especie:



En donde (AB), la nueva especie, se denomina complejo activado, y ΔH_A es la energía de activación que considerado previamente. Poco después de su formación, el complejo activado se des

compone, formando los productos de la reacción:



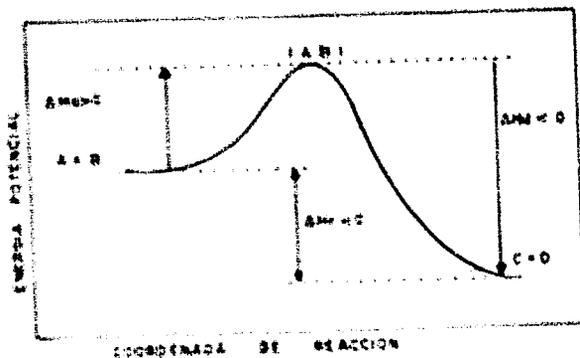
siendo ΔH_d , la energía liberada en la descomposición. La reacción completa es:



Este modelo de un complejo activado intermedio es muy posible. Cuando las moléculas chocan, tiene que ocurrir una transposición de los átomos para formar nuevos enlaces químicos, si se han de formar los productos a partir de los reactantes. Tales reagrupamientos podrían ocurrir en un complejo activado, sin embargo, en la mayoría de las reacciones sólo cabe suponer su presencia, ya que el breve tiempo en que existe, no ha permitido la observación directa.

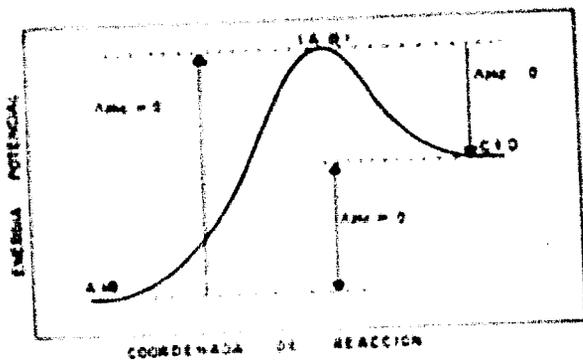
Con el concepto del complejo activado, podemos relacionar las propiedades termodinámicas y cinéticas de un sistema de reacción. La clave de dicha relación, es que la energía de activación ΔH_a siempre es endotérmica, mientras que el calor de descomposición del complejo activado, ΔH_d siempre es exotérmico. El calor de reacción neto ΔH_R , se determina, por lo tanto, mediante la diferencia entre ΔH_a y ΔH_d , como se muestra en las figuras 2 y 3.

El modelo del complejo activado ha tenido éxito para explicar el modelo de catálisis. Se supone que un catalizador conduce a la formación de un nuevo complejo activado, el cual se forma con un calor de activación más bajo que el requerido por el complejo activado de la reacción no catalizada. En consecuencia, ahora es mayor el número de choques que conducen a la reacción.



PERFIL DE ENERGIA PARA UNA REACCION EXOTERMICA

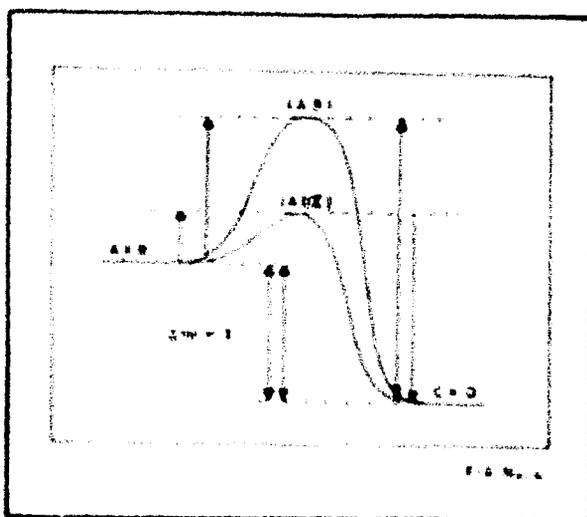
FIG. No. 2



PERFIL DE ENERGIA PARA UNA REACCION ENDOTERMICA

FIG. No. 3

De aquí que aumente la velocidad de la reacción como se indica en la figura 1, y que nos representa el perfil de energía para una reacción exotérmica catalizada y sin catalizador.



La coordenada de reacción es, en esencia, un índice del progreso de la reacción. El movimiento a lo largo de la coordenada, expresa la aproximación del reaccionante molecular, colisión, formación del complejo activado, separación y alejamiento de los productos moleculares.

En la figura 1, vemos que la reacción sin catalizador - entre A y B lleva a la formación de un complejo (AB). Con un catalizador, el complejo activado es (ABX). El complejo activado - (AB) se descompone en C + D, mientras que (ABX) se descompone en C + D + X. Esto satisface el requisito de que un catalizador debe estar en el mismo estado al iniciarse y al completarse la reacción. $\Delta H'_a$ (con catalizador) es menor que ΔH_a (sin catalizador)

por lo que la reacción catalizada es más rápida. ΔH_d (sin catalizador), es mayor que $\Delta H'_d$ (con catalizador). Aún más importante:

$$\Delta H'_a + \Delta H'_d = \Delta H_a + \Delta H_d$$

Esto quiere decir, que el calor de reacción para la reacción neta es el mismo, ya sea que la reacción se efectúe con o sin catalizador. Esto debe ser cierto, puesto que en ambos casos, los reaccionantes iniciales son A + B y los productos finales C + D. Por lo tanto, de acuerdo con la Ley de Hess, se requiere el mismo calor de reacción.

Un catalizador actúa en general de cuatro maneras diferentes o combinando varios de éstos efectos:

- a) Puede modificar la concentración de las sustancias absorbiéndolas en una superficie o en algunos recintos, generalmente - capilares o con capacidad de sólo unas moléculas.
- b) Orientar las moléculas de tal manera que al chocar éstas, la reacción procede aumentando el número de choques efectivos.
- c) Disminuir por algún mecanismo la energía de activación necesaria, con lo cual se aumenta la constante de velocidad de reacción y la reacción es más rápida.
- d) Formar un compuesto o una serie de compuestos intermedios con velocidades de formación más elevadas, con menor necesidad de energía de formación, sin los cuales, la reacción no tendría lugar en las condiciones del experimento.

En resumen, podemos decir que el catalizador puede ser formado por un cuerpo o un sistema, y en ocasiones, por un complejo de cuerpos.

Generalmente, el catalizador tiene una duración limitada

pues como consecuencia de reacciones casi siempre lentas, se altera químicamente y reduce su actividad y selectividad. Sin embargo, en la mayor parte de los casos, permite transformar una cantidad de sustancias muy superior a la suya propia; no hay ninguna relación estequiométrica entre los productos consumidos y el catalizador privado de actividad.

Un catalizador que no está en el mismo estado físico que los reaccionantes, es llamado catalizador heterogéneo. Se cree que cuando se usa un catalizador heterogéneo, uno de los reaccionantes se une a la superficie de éste catalizador mediante enlaces químicos o fuerzas de atracción semejantes a las que ocurren en éstos enlaces mediante un proceso llamado quimisorción o adsorción química. Esto permite a los componentes reaccionar con una menor energía de activación.

Si el catalizador tiene la misma forma física que los reaccionantes, se le llama catalizador homogéneo, en las reacciones homogéneas, el catalizador se une fácilmente con uno de los cuerpos reaccionantes y el producto que se forma, se combina después con la otra sustancia, quedando de nuevo en libertad el catalizador, por lo que únicamente se precisa de una pequeña cantidad de él.

La catálisis heterogénea, objeto de ésta tesis, es la que las reacciones se verifican sobre la superficie de los sólidos, es llamada también catálisis de contacto o catálisis por sólidos, y constituye una gran mayoría de los procesos químicos industriales.

Nunca actúa catalíticamente la superficie total del cata

lizador de modo uniforme, sino que las combinaciones intermedias se forman, según se acepta, en sitios privilegiados de la superficie, en los que a consecuencia de las perturbaciones de la red, - en ángulos y cantos cristalinos, se forman de modo especialmente fácil determinadas combinaciones de valencia. La reacción tiene lugar en el interior del catalizador, ésto es, en las hendiduras, poros y espacios huecos de dimensiones atómicas de los cristales; desde el punto de vista atómico, la superficie del catalizador es forzosamente irregular, rugosa, por lo cual existen átomos salientes con una cierta afinidad electrónica residual sobre los que se adsorben preferentemente las moléculas. Estos puntos de actividad catalítica excepcionalmente elevada se conocen como centros o lugares activos.

La velocidad de unión de las sustancias que reaccionan junto al catalizador, solo raras veces determina la velocidad de la catálisis heterogénea. casi siempre, depende ésta de la velocidad de difusión, y por tanto, de la velocidad con la que llegan al contacto las sustancias reaccionantes o de la velocidad con que el producto de la reacción se aleja del mismo, y por tanto, deja libre al catalizador para ulteriores catálisis.

Aunque actualmente los catalizadores son utilizados ampliamente en la industria, todavía queda mucho por aprender sobre los mecanismos de la catálisis. En gran parte, la selección de un catalizador para una determinada reacción implica muchas conjeturas.

3.- IMPORTANCIA DE LOS CATALIZADORES EN LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA.

Después de la Segunda Guerra Mundial, puede decirse que-
conienza verdaderamente en desarrollo de la industria en México.
Cuando la guerra redujo el abastecimiento de manufacturas de los
Estados Unidos y de Europa, aparecieron nuevas oportunidades para
la industria mexicana tanto en el país como en el extranjero. El
exceso de capacidad permitió un incremento substancial en la pro-
ducción, que se llevó a cabo sin mucha inversión industrial nueva,
aunque se hizo un poco difícil por la escasez de maquinaria y de
equipo.

La industria química, que producía sosa cáustica, ácido-
sulfúrico, carbonato de sodio, explosivos, plásticos, pinturas y
otros productos, vio aumentar sus exportaciones y ventas más rá-
pidamente durante la guerra. Según los censos de 1940 y 1944, el
valor de la producción química se incrementó en un 243% durante-
éstos años, mientras que el aumento total de otras industrias --
fué de 159%. El valor de las exportaciones aumentaron en 41 millo-
nes de pesos, representando el 43% del valor total de la produc-
ción química en 1944.

Después de la guerra, cuando la producción química extran-
jera estuvo de nuevo aprovechable en cantidad y variedad, las im-
portaciones aumentaron rápidamente mientras que las exportaciones
declinaron.

En cuanto a resultados, la expansión industrial es lenta,

si bien, el valor de la producción química del país asciende en un 1381 desde 1944 hasta 1950.

Sin embargo, el gobierno establece firmas, como la compañía Guanos y Fertilizantes en 1943, por la Nacional Financiera, con el fin de suprimir importaciones y dar a la industria química mayor auge. Otra planta, ahora para Sulfato de amonio, es establecida por Guanos y Fertilizantes en 1951.

Muchas otras compañías nacionales cobran importancia, y otras firmas, en ocasiones extranjeras como Celanese, se establecen, lo que hace aumentar la importancia de la cada vez más creciente industria química.

Después de 1948, las condiciones cambian respecto a las facilidades que se daban para importar, se aumentan las tarifas, etc., lo que induce a aumentar aún más la producción industrial, se dan más facilidades públicas en cuanto a la utilización de ferrocarriles, agua, energía eléctrica, etc., se tratan de aumentar mercados, de interesar financiamientos, etc.

La industria petrolera aumenta su importancia, se aumentan los procesos del crudo para dar más y diferentes productos; la industria petroquímica, derivada de la anterior, se establece y se calcula que la producción industrial tiene un aumento del 81 anual.

A la par del desarrollo de las industrias química, petrolera y petroquímica, podemos decir que ha ido el de la importancia de los catalizadores; éstas industrias necesitan de ellos para obtener el producto deseado, Petróleos Mexicanos emplea en sus diferentes plantas y refinerías casi tres cuartas partes del consumo anual de catalizadores en el país y en general, podemos decir, que al incrementarse el desarrollo de éstas industrias,

se incrementa el uso de catalizadores.

El futuro de la industria mexicana, depende de la expansión interna de los mercados y de las posibilidades de sustitución en el país de manufacturas importadas, en éstas circunstancias, el mayor obstáculo somos nosotros mismos, la creencia de que los mercados nacionales no pueden aumentar, de que son pequeños, la ineficiencia en la manufactura y la inadecuada distribución, la mala dirección de la inversión industrial con el consecuente exceso de capacidad y las inadecuadas facilidades públicas, son factores que se deben modificar para la buena marcha de la industria de México.

El estudio de ésta tesis, está encaminado, principalmente, a analizar las posibilidades que hay de fabricar algunos tipos de catalizadores sólidos heterogéneos, que puedan contribuir a evitar la importación de éstos, con la consecuente fuga de divisas, y a complementar la industria química de México.

III. FUNDAMENTOS DE LA CATALISIS HETEROGENEA.

1.- Catálisis por Sólidos.

La naturaleza química de una sustancia, determina si ésta es o no un catalizador en potencia, la eficacia como tal y la posibilidad de empleo dependen de sus propiedades físicas, tales - como el área superficial, la porosidad, el diámetro de los poros, el diámetro de las partículas, la resistencia estructural, la capacidad calorífica, la conductividad térmica y la estabilidad en las condiciones de reacción.

Un catalizador puede originar los siguientes efectos:

- a) Aumento de la velocidad de reacción.
- b) Orientación de la reacción hacia un producto determinado.
- c) Eliminación de reacciones laterales desfavorables.
- d) Iniciación de una nueva reacción.

Si la naturaleza química es adecuada, la velocidad de reacción es tanto mayor cuanto más grande sea la superficie específica, que a su vez depende del diámetro de los poros y de la porosidad. El diámetro de los poros controla la accesibilidad a la superficie interna por su efecto sobre la velocidad de difusión. Los catalizadores empleados en la industria, rara vez son sustancias puras, en general, el componente principal está mezclado con otras sustancias, de actividad catalítica variable, para mejorar su acción o su duración por alguna de las siguientes causas:

- a) Aumento de la superficie disponible.
- b) Estabilización contra el crecimiento de los cristales y la sinterización.
- c) Creación de una orientación favorable de las moléculas de la superficie.
- d) Aumento de su resistencia mecánica.

El mecanismo de la catálisis de superficie es muy complejo. Se supone que las reacciones de este tipo en fase fluida transcurren, al menos, según estas cinco etapas:

- 1ª. Difusión de las moléculas reaccionantes hasta la superficie.
- 2ª. Adsorción de los reactantes en la superficie.
- 3ª. Reacción en la superficie.
- 4ª. Desorción de los productos.
- 5ª. Difusión de los productos en el fluido.

PORTADORES CATALITICOS. - El término portador catalítico es usado aquí para referirse a un constituyente catalítico mayor que sirve como base, soporte, portador ó depósito para el constituyente activo y que tiene una pequeña actividad catalítica para la reacción en cuestión.

FUNCION DE LOS PORTADORES. - La función mecánica de un portador, es actuar como base o esqueleto del componente catalítico. Esto sirve para reducir la contracción y dar fuerza física. Aparte de la función mecánica, otros posibles efectos deseables en un portador son:

- a) Dar una gran superficie de exposición al agente activo y así, gran actividad catalítica en casos en los que éste agente

tiene poca área superficial, o dar una actividad y área superficial igual con mucho menos material activo. Esto es de particular importancia con agentes como el platino. En algunos casos, el constituyente activo puede ser adsorbido físicamente y el componente activo es extendido en una capa monomolecular.

b) Incrementar la estabilidad catalítica conservando cristales finos del constituyente activo y evitar la sinterización.

c) Favorecer la actividad catalítica o selectividad, la resistencia a los venenos, etc., del constituyente activo. En algunos casos, el compuesto superficial o la formación de un complejo tiene lugar entre el portador y el material soportado, dando un complejo con mejores propiedades catalíticas por unidad de área. La sílica alúmina y el catalizador de craking de sílice magnesia entran en esta categoría. La superficie compleja es mucho más ácida que la alúmina o la magnesia y también las propiedades catalíticas son muy diferentes a las de los constituyentes por separado.

d) Aumentar la actividad por incremento de la accesibilidad de la superficie activa. Esto es muy importante en muchos procesos catalíticos industriales en los que el catalizador se usa en forma de gránulos largos, bolitas o anillos. La estructura física tiene un importante efecto en la selectividad.

e) El incremento de la superficie activa resultante del uso de portadores puede influir en un decremento en la selectividad de los venenos.

f) Catalizar una de las etapas donde hay la acción de un mecanismo doble. Esto es igual a la función de la doble acción de

un promotor, excepto que la actuación de un portador es también la de un soporte mecánico para el otro componente.

g) Ayudar a disipar calor y prevenir un sobrecalentamiento local que pueda causar sinterización, resultando una superficie menos activa. Los soportes de alta conductividad térmica son adecuados para esto.

DESCRIPCIÓN Y PROPIEDADES DE MATERIALES DE SOPORTE. - Por consideraciones debidas a la presión, los catalizadores industriales de fase vapor, son de dos tipos: polvos de 20 a 300 micras para operaciones de cama fluida, y gránulos, anillos o bolas de 1/16 a 3/4 de pulgada de diámetro para operaciones de cama fija. Los materiales portadores pueden ser adecuados para unos u otros, o ser capaces de formarse o desintegrarse antes o después de la incorporación del agente activo.

Algunos de los factores considerados en la selección del portador, son:

- a) Posible actividad catalítica del componente portador.
- b) Modificación del componente soportado en sus propiedades por el portador.
- c) Area superficial.
- d) Porosidad.
- e) Estructura.
- f) Calor específico.
- g) Conductividad térmica.
- h) Tamaño de partícula.
- i) Densidad.
- j) Resistencia, dureza, compresibilidad.
- k) Estabilidad en las condiciones de reacción.

La clasificación de los materiales portadores se hace en base a su estructura, como sigue.

Portadores de Poca Área. - NO POROSOS. - Se incluyen materiales no porosos de tamaño microscópico. Sustancias representativas de esta forma y de uso común, son: vidrio, aluminio abrasivo (alundum), carburo de silicio y nultita. Estos portadores se usan cuando el componente activo es extremadamente activo para la reacción en cuestión y es usual para reacciones de oxidación parcial, cuando la reacción tiene pobre selectividad.

Uno de los mayores problemas con este tipo de catalizadores es la adherencia del componente catalítico al portador, particularmente con catalizadores de tipo fluido. Algunos portadores de este tipo se usan como soportes secundarios para una primera composición de portador-catalizador.

POROSOS. - Los materiales de esta naturaleza, incluyen: tierras diatomáceas, ladrillo, piedra pómez, agregado de carburo de silicio, metales porosos, tierra refractaria, y muchos otros. Los portadores de este tipo se usan cuando el componente catalítico es tan activo que sólo se requiere una pequeña área superficial. Pueden ser usados como portadores secundarios. Tienen una área interna muy accesible. Algunas características de los materiales porosos son:

Alundum y Agregado de Carburo de Silicio. - Son manufacturados de alúmina no porosa y carburo de silicio por extruido o formación de bolitas, calentando a suficiente temperatura para fundir los puntos de contacto. Tienen alto grado de dureza y con

ductividad térmica. Sin embargo, su baja área específica limita sus aplicaciones.

Piedra Pómez, Ladrillo Refractario, etc.. - La piedra pómez es una lava celular dura y lustrosa de origen volcánico. Es un silicato complejo de Na, K, Ca, Mg, Fe y se usa como soporte. El ladrillo refractario tiene propiedades semejantes a la piedra pómez.

Tierras Diatomáceas. - Conocido como tierra fósil o de in fusión (Nieselguhr) y diatomita, se deriva de la vida marina y tiene estructura celular diatoma. Esta compuesto enteramente de silicio (silice) scntiamorfa (cristobalita). El material comercial se prepara por calcinación, compresión y tamizado del material original. No tienen una área superficial muy grande, generalmente dan un catalizador de poro grande que permite el fácil acceso de los reactantes. Se usa en el catalizador de cobalto de Fischer-Tropsch.

Metales. - Aunque los metales no son usados comunmente como portadores, poseen varias ventajas sobre otros materiales, incluyendo alta conductividad térmica, resistencia mecánica y facilidad de fabricación. No se usan mucho por la pobre adherencia del agente activo y por la obtención de productos no porosos de poca área. La introducción de productos metálicos porosos como el acero inoxidable poroso y otros materiales metálicos, puede tener gran aplicación como portadores. El factor más importante, es que pueden ser fabricados en hojas delgadas donde los reactantes pueden ser forzados a penetrar la estructura porosa sin tener que usar mucha presión, lo que puede dar mucha eficiencia en el contacto y uniformidad en el tiempo de contacto.

Portadores de Gran Área. - NO POROSOS. - Los materiales disponibles de éste tipo, son sustancias llamadas generalmente pigmentos, que tienen áreas superficiales en exceso de alrededor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de partícula de submicrones. Como ejemplos, están el caolín, los pigmentos de óxido de fierro, carbón negro, titanio y óxido de zinc.

El procedimiento usual para obtener portadores de éste tipo, es el de adicionar una solución de componente catalítico y estruir o formar bolitas para obtener el tamaño de partícula y forma deseados. Se hace un tratamiento térmico para eliminar el agua y descomponer la sal catalítica. Se usan en catálisis fluida sin agregación, en cuyo caso, se pueden considerar como sopos porosos.

POROSOS. - Los portadores de éste tipo, generalmente tienen áreas de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ y gran porosidad, de aproximadamente 0.2 cc/g , su tamaño de poro es menor a 100 \AA . Son usados cuando se requiere un máximo de actividad y/o estabilidad. Si el agente catalítico se deposita como una capa monomolecular, la cantidad necesaria para cubrir la superficie, puede estimarse como:

$$\frac{\text{Peso del agente catalítico}}{\text{Peso del portador}} = 10^4 \frac{S}{d} \frac{M}{N} \frac{1}{V} \frac{1}{N} \frac{1}{3}$$

donde:

S = Área específica del portador en m^2/g .

M = Peso molecular del agente catalítico.

d = Densidad del agente catalítico.

N = Número de Avogadro.

Esta expresión supone el mismo espaciamiento para el agente activo, lo que por supuesto, es sólo una aproximación.

En los casos donde una superficie compleja o un compuesto es formado, puede existir un ratio estequiométrico entre los átomos de la superficie del portador y los átomos de material soportado para una monocapa.

Se dice que el uso de un portador de gran área resulta en una modificación sustancial de las propiedades catalíticas del material soportado por el alto grado de dispersión.

Hay una gran variedad de soportes porosos, como son:

Productos naturales.- Obtenidos por procesamiento (lavado, tratamiento ácido y calcinación), son materiales como la bentonita, la heulandita, la halosita y la atapulgita.

Productos esqueléticos inorgánicos.- Los productos de alúmina y magnesia de grandes áreas, son hechos por tratamiento térmico de hidratos cristalinos o hidróxidos para dar un producto de tipo esquelético con la estructura del material original y perforado por pequeños poros (50 Å de diámetro en el caso de la magnesia), resultando esto de la eliminación del agua. Puede obtenerse también vidrio poroso a partir de los constituyentes del vidrio.

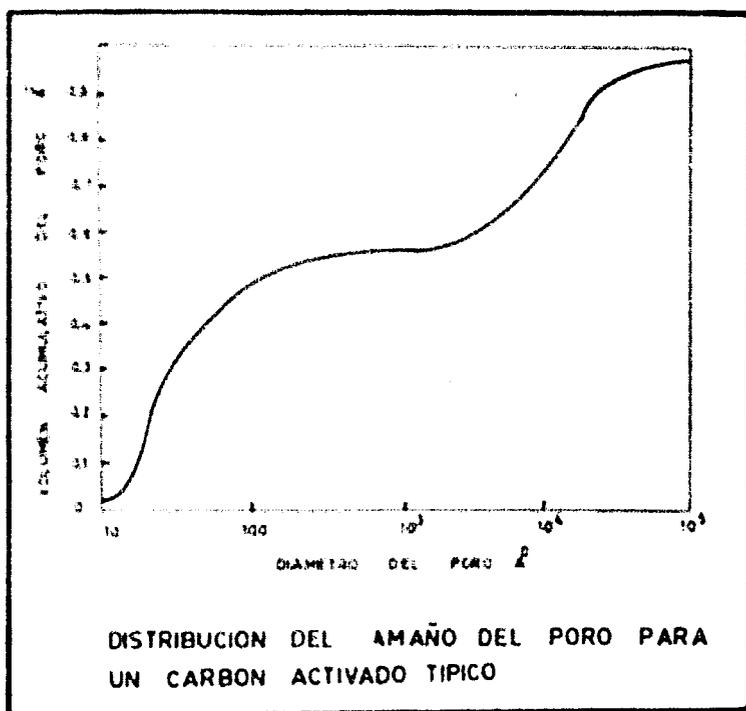
Carbón activado.- La gran área del carbón activado que puede ser derivado del carbón blando, lignita, huesos, madera u otros materiales carbonáceos por calcinación, tratamiento con vapor, etc., se obtiene con estructura esquelética resultado de la eliminación de hidrocarburos. El área superficial y la porosidad dependen del procedimiento de activación y pueden prepararse carbones con áreas de 1000 m²/g con poros de tamaño molecular.

El carbón de hueso, que es muy usado en la refinación del azúcar, se obtiene por destilación seca de huesos a temperaturas superiores a 2000 °F.

Gelres Secos Sintéticos. - Se obtienen por secado de hidrogeles resultantes de la agregación de partículas coloidales. La gran área y la porosidad resultan del pequeño tamaño de las micelas.

El más importante gel portador de éste tipo, es la sílica gel, que parece tener una estructura de agregados esféricos - (50 Å), estable a 600 °C y aún más. Tiene aplicaciones comerciales en la manufactura de anhídrido silícico a partir de naftaleno, para butadieno a partir de alcohol y para el cracking del petróleo.

Los gels portadores, pueden prepararse a partir de otros óxidos que formen dispersiones coloidales, como los óxidos de titanio, aluminio y hierro.



PROMOTORES. El término promotor es difícil de definir, porque hay muchos tipos de promoción y a menudo se complica la distinción entre promotor, componente catalíticamente activo, y el portador. Sin embargo, podemos decir que un promotor, es una sustancia adicionada al catalizador durante su preparación en pequeñas cantidades (generalmente menos del 10%), que tiene una pequeña actividad y que imparte a la reacción en que participa una mejor actividad, estabilidad o selectividad.

TIPOS DE PROMOCION.

Promotores Estructurales. Probablemente, el tipo más importante de promoción, es aquél en el que el promotor, incrementa el área superficial del componente activo. Generalmente, pero no siempre, éste incluye un incremento en la estabilidad del catalizador. El caso clásico de esta acción promocional, es la alúmina en el catalizador de hierro, para la síntesis del amoníaco. El incremento en la estabilidad estructural, probablemente se deba al incremento en el punto de fusión del componente activo, como resultado de la presencia del promotor. Esto puede ocurrir cuando el promotor forma una solución sólida con el componente activo. En algunos casos, un promotor estructural puede estabilizar la estructura del portador y sólo indirectamente, afectar el área superficial del componente activo.

Promotores de Doble Acción. En algunos casos, un catalizador puede intervenir en más de una reacción, en cuyo caso, el promotor puede actuar como catalizador de una reacción. El mejor ejemplo de esto, es la acción doble en la isomerización de parafinas con un catalizador de níquel-silico-alúmina gel de los trabajos de Ciapetta, Pitts y Leus. La alúmina en éste caso, puede-

considerarse como un promotor de doble acción.

Promotores Electrónicos. - Las reacciones en superficies metálicas incluyendo hidrógeno, han demostrado el carácter electrónico de los sistemas metálicos, la habilidad de los sistemas metálicos de aceptar electrones y darlos a la superficie. Los metales tienen muchos orbitales vacantes o "huecos" y tienen una gran atracción por electrones adicionales, fuerte adsorción de hidrógeno y los electrones del hidrógeno pueden formar parte del sistema electrónico de la masa metálica. Metales sin orbitales vacíos, como el cobre y el oro, tienen poca atracción por el hidrógeno y no lo adsorben fuertemente en estado puro. Este tipo de metales son catalizadores pobres de hidrogenación. Los catalizadores de alta actividad, son metales como el níquel y el platino, que tienen pocos orbitales vacíos. Si una sustancia extraña se adiciona, puede afectar el número de orbitales vacíos y por tanto, la actividad catalítica, lo que puede considerarse que se lleva a cabo por promotores electrónicos.

Promotores con Defectos en la Red. - Han sido estudiados por Vol'kenshtein, Taylor y otros recientemente. Taylor, tiende a identificar los centros activos de muchos catalizadores óxidos por sus defectos en la red. Una pequeña cantidad de impurezas o aditivos, pueden tener gran efecto en el número de defectos de la red, ya que cada átomo extraño puede ser el centro de un defecto, que puede extenderse por 10 diámetros atómicos o más. El número de defectos, puede también estar influenciado por la temperatura, ya que la aparente energía de activación puede ser afectada por la energía de activación de la formación del defecto.

Si el promotor incrementa la actividad catalítica afectando el número de efectos en la red, puede ser considerado como promotor de defectos de la red.

En la oxidación de amoníaco con un catalizador óxido, como, óxido de hierro, trióxido de bismuto, óxido de níquel, óxidos de cobalto y manganeso, Taylor encontró que la producción de N_2O es directamente proporcional al exceso de iones óxido en la red.

Promotores de incremento. - Es de esperar que en las zonas límite entre las fases o cristales, haya diferente actividad catalítica, que en la masa total. Un promotor puede crear o incrementar el número de interfaces activas.

Promotores selectivos. - Se usan cuando hay sistemas en los que puede ocurrir más de una reacción, con el fin de encaminarla para obtener el producto deseado.

Promotores de Difusión. - En la mayoría de los procesos catalíticos, éstos se usan como gránulos, bolas o anillos de 1/4 a 3/4 de pulgada. Las características de difusión pueden aumentarse adicionando un promotor de difusión. Un promotor de difusión adecuado, puede ser capaz de disminuir la resistencia a la difusión. Un sistema de macroporos interconectados con microporos es adecuado para obtener baja resistencia a la difusión y gran área superficial.

Promotores de Cambio de Fase. - Las superficies catalíticas pueden ser consideradas como sistemas dinámicos por sus rápidas transiciones. En muchos casos, como en los catalizadores de oxidación, la acción catalítica depende probablemente de la habilidad de puntos locales de la superficie, de cambiar los diferentes estados de oxidación y las estructuras cristalinas.

ACELERADORES. - No se ha dado un nombre satisfactorio a los agentes que son continuamente adicionados a los vapores con el mismo propósito que el promotor es adicionado durante la preparación del catalizador. Son agentes gaseosos que no aparecen en el producto, pero que en ocasiones, pueden promover la reacción deseada. Se considera que son el opuesto de los venenos. Por razones económicas, estos agentes son muy limitados a materiales de bajo costo, como vapor, aire e hidrógeno.

Diluentes. - Son gases inertes como nitrógeno, metano, vapor de agua, etc., que pueden ser usados simplemente para diluir los reactantes.

(a) Reducen la presión parcial de los reactantes, favoreciendo el equilibrio termodinámico. Por ejemplo: en la deshidrogenación de butano a butadieno.

(b) Dan mejor control de temperatura. Son muy usados en reacciones exotérmicas y endotérmicas, para suplir o llevar a cabo el calor de reacción. Con el control de temperatura, generalmente se obtiene una mayor producción y una vida más larga del catalizador.

Agentes Decoquizadores. - El vapor de agua y el hidrógeno, son a veces adicionados para evitar la formación de coque. El mecanismo de la reducción de coque, puede o no incluir la reacción directa del incipiente coque, con el agente decoquizante. Por ejemplo: en la síntesis de butadieno por butano, sobre catalizador de hierro, es posible operar continuamente sin regeneración, agregando vapores de un gas inerte.

Accleradores Activos. - En algunos casos, la presencia del

acelerador, puede actuar como auxiliar del catalizador y acelerar la reacción.

Aceleradores Selectivos. - Un acelerador puede también ser selectivo para una reacción deseada. Rideal y Taylor, pusieron el ejemplo del uso de vapor en la deshidrogenación de metanol a formaldehído, reprimiendo la descomposición del formaldehído a monóxido de carbono e hidrógeno.

Otras Funciones. - Se han dado casos en que un acelerador (metanol), es usado para prevenir el envenenamiento de un catalizador de níquel en la hidrogenación de hidrocarburos halogenados.

VENENOS. - El término veneno, se usa para referirse a una impureza presente en la corriente gaseosa que puede tener un efecto adverso en la actuación del catalizador, ésto no incluye a los reactantes, los agentes adicionados durante la manufactura del catalizador (inhibidores) o producto de la reacción como coque o cera.

Venenos de Quemisorción. - Probablemente el tipo más importante de veneno, incluye la adsorción del veneno en la superficie. Esto puede disminuir la actividad catalítica por : (a) convertir los sitios activos en superficies inactivas, (b) afectar el número de electrones libres, electrones desapareados o "huecos", desde el punto de vista de la reacción catalítica. El primer mecanismo supone que la superficie activa es substancialmente uniforme, y el decremento en la actividad es proporcional a la fracción convertida de compuesto con superficie inactiva o que ciertos sitios responsables de la actividad, son preferentemente cubiertos por el veneno. El segundo mecanismo considera a la actividad como -

el total del "estado electrónico" de la superficie, que puede ser afectado en lato grado por la quemisorción de venenos en cantidades mucho menores que las requeridas para cubrir por completo la superficie.

Este tipo de envenenantes se caracteriza por el rápido decrecimiento de la actividad.

Venenos Selectivos. - Una segunda clase de venenos, es la que tiene influencia en la selectividad. Generalmente, la selectividad decrece con el tiempo. Los más importantes ejemplos industriales son en compuestos metálicos pesados (Ni, V, Cu, Fe) presentes en los gases de aceites usados en el cracking catalítico. Se depositan en el catalizador, decrece la gasolina y aumenta el hidrógeno, los gases ligeros y la formación de coque.

Venenos de Estabilidad. - En éste tipo de venenos, es en el que decrece la actividad estructural del catalizador. El mejor ejemplo de éste es la corriente envenenante de los catalizadores de sílica o alúmina gel. Los venenos de éste tipo se caracterizan por el decrecimiento gradual de la actividad y del área superficial.

El efecto estructural envenenante parece ocurrir por el diámetro de poro del catalizador. El catalizador de diámetro pequeño parece ser de los más afectados por éste tipo de venenos - que los de poro grande, probablemente porque la transferencia de material necesario por la fusión de partículas o sinterización, es más difícil si las paredes del poro están más apartadas.

Venenos de Difusión. - Este tipo de venenos, bloque a la difusión. El veneno puede depositarse en los poros cercanos a la superficie externa o en la superficie interna, formando otra su-

perficie. Este tipo de envenenantes se encuentran con catalizadores granulares o en bolas que tienen relativamente poca área externa. Los compuestos organometálicos que se descomponen en contacto con el catalizador dejando un residuo pueden citarse como ejemplo. La precipitación electrostática o la filtración pueden usarse para renovar estos venenos.

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACION EN LOS VENENOS. -

Concentración de Venenos. - Una primera consideración, es la concentración de venenos en la entrada de la corriente gaseosa, afectando el estado estable de actividad. Roginskii dividió los venenos adsorbidos en tres grupos:

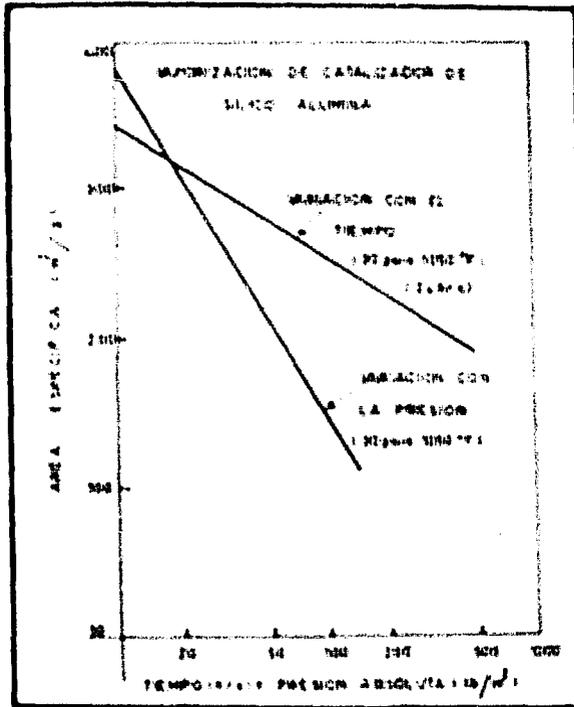
(a) Cuando ocurre igual adsorción en sitios de diferente actividad. Esto da un decremento lineal en la actividad, con aumento en la concentración del veneno.

(b) El veneno es preferentemente adsorbido en los sitios de más actividad. Esto declina en menor porcentaje la actividad con incremento en la concentración del veneno.

(c) La adsorción ocurre preferentemente en sitios inactivos. Esto da un incremento en el porcentaje de actividad y un decremento en las altas concentraciones de veneno.

En la literatura aparece una relación lineal usualmente obtenida para bajas concentraciones de veneno. Por ejemplo, Maxted, Moon y Overage usan la relación $k_c = k_0 (1 - C)$, que expresa el efecto de la concentración de veneno, y en donde: k_0 es la actividad original, k_c es la actividad en el estado estable en presencia de una concentración C de veneno, y α es el coeficiente de envenenamiento. El efecto de la concentración en otros tipos-

de venenos ha sido poco estudiado, con excepción del veneno estructural en el cracking de gas oil sobre catalizadores de sílice---alúmina, representada en la siguiente figura.



CAMBIO EN EL AREA SUPERFICIAL DE UN CATALIZADOR DE SILICO ALUMINA PARA CRACKING A UNA PRESION DE VAPOR DADA PARA 1050 °F.

Efecto del Área Superficial y la Estructura del Poro. - -

En ausencia de veneno y suponiendo que la superficie de reacción está controlada, la actividad de un catalizador es normalmente - proporcional a su área superficial. La actividad neta de un catalizador envenenado puede ser determinada de la superficie específica por la siguiente relación: (Maxted, Moon, Overgate):

$$k_c = k'_0 S (1 - \frac{k}{S} C)$$

en donde:

k'_0 = actividad por unidad de área superficial en ausencia

de venenos.

S = Área superficial específica.

k = k_0 = coeficiente de envenenamiento por unidad de área superficial.

C = concentración del veneno.

A_c = actividad específica del catalizador envenenado.

De acuerdo con esta relación, la actividad del catalizador en presencia de veneno adsorbido, se incrementa proporcionalmente con el área superficial.

Efecto de la Temperatura. - De acuerdo con los trabajos de Berinso, Marrell y Galoff, la quimisorción del veneno, generalmente decrece al aumentar la temperatura. Esto se acepta porque la adsorción también decrece, generalmente, al aumentar la temperatura. Reacciones que a veces no son factibles a bajas temperaturas por el veneno, se llevan a cabo a altas temperaturas.

Efecto de la Presión. - No hay mucha información al respecto, pero se puede decir que el efecto de la concentración del veneno se aplica para efectos de la presión, cuando la presión parcial del veneno es proporcional a la presión total.

REVIVIFICACION DEL CATALIZADOR. - Los problemas de envenenamiento pueden resolverse por condiciones de operación que minimicen el envenenamiento (altas temperaturas, etc.), por conversión del veneno a un material no tóxico, renovando el veneno de la corriente de gas y por revivificación periódica del catalizador. Esto consiste de un sistema de adsorción mecánica acompañada de la desorción o descomposición del veneno. Algunas veces, se pasa aire en la combustión para provocar la oxidación y la reducción, y remo-

ver el veneno. Otras veces, se usa el tratamiento con soluciones ácidas o alcalinas, etc.

INHIBIDORES. El término inhibidor, se usa para definir una sustancia que se adiciona durante la preparación del catalizador en pequeñas cantidades, resultando una actividad catalítica baja, y una estabilidad o selectividad que se realizan sin él. Se considera como el opuesto de un promotor.

Los venenos pueden considerarse como inhibidores si son adicionados durante la manufactura del catalizador. Como los promotores, los inhibidores actúan de varias maneras y pueden ser clasificados en forma similar.

La catálisis sólida, es empleada para incrementar el porcentaje de reacción cuando los reactantes y los productos están uno u otros como líquidos o como gases, es muy usada para muchos procesos importantes. Se cree que tales sólidos tienen la función de que ocurren reacciones intermedias en su superficie. Como resultado de ésto, la extensión y las características de la superficie son de primordial importancia en la determinación de la efectividad catalítica. En general, es deseable que el catalizador tenga gran área superficial por unidad de masa o volumen, y que ésta superficie sea relativamente accesible a la mezcla fluido-reactante a través de sus poros interconectados y de sus aberturas. Además de tener una área grande y accesible, es deseable que la superficie presente actividad selectiva.

Todo lo anterior fué propuesto por Taylor, quién además dijo que las reacciones catalizadas por sólidos, se llevan a cabo en las superficies de los sólidos en puntos de alta actividad

química que se denominan centros activos. En base a esto, dice, - que la actividad de una superficie catalítica es proporcional al número de centros activos por unidad de área. Hay evidencias de que en muchos casos, la concentración de centros activos es relativamente baja, como lo indica el hecho de que cantidades extremadamente pequeñas de venenos, son suficientes para destruir la actividad de un catalizador.

La naturaleza exacta de un centro activo y las condiciones que se deben cumplir para que un punto de la superficie pueda convertirse en un centro activo, está sujeto a muchas especulaciones. Hay pruebas de que el espacio interatómico de la estructura sólida es importante por su constitución química y su estructura de red. Se ha encontrado también, que la actividad catalítica -- puede incrementarse, aumentando la susceptibilidad magnética, esto ocurre en algunos casos. Otros índices específicos de la actividad catalítica, son: sus pruebas y análisis químicos; sus características físicas, tales como su densidad, su difracción, sus propiedades magnéticas, su constante dieléctrica y su estructura, - que reveladas por el microscopio electrónico han sido de mucha importancia para el estudio de la catálisis.

2.- Propiedades Físicas de los Catalizadores Sólidos.

Por área de superficie, se entiende la suma de la superficie externa más la superficie interna formada por las paredes de los poros, hendiduras y cavidades en el material poroso. Cuando se usan portadores, el material catalizador en algunos casos, puede no impregnar todo el interior de la superficie del portador del catalizador. En éste caso, la superficie catalizadora consistirá del área externa más la parte de la superficie interna cubierta con el material catalizador.

El aumento en el área de superficie de un sólido, tiene un efecto pronunciado en su capacidad para adsorber gases y por lo tanto, en su actividad como catalizador. Este hecho ha conducido al desarrollo de materiales que tienen áreas de superficie hasta de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ para usarlos ya sea como catalizadores o como portadores. Sin embargo, hasta hace poco no se disponía de un método seguro para la medición de tales áreas.

El método desarrollado fué el de Emmett-Brunauer-Teller, más conocido como método BET, que está basado en la adsorción física de los gases en el sólido a temperaturas cercanas al punto de ebullición. Bajo éstas condiciones, es posible la adsorción de varias capas de moléculas, una sobre otra. Para la identificación de la cantidad adsorbida cuando se tiene una capa molecular, es suficiente determinar una cantidad proporcional, y posiblemente casi igual al área de superficie.

Ellos hacen las siguientes suposiciones para desarrollar una ecuación que satisface los diferentes tipos de isotermas:

(a) Cada capa es de espesor unimolecular.

(b) Cada capa obedece la isoterma de Langmuir. Por lo -- que la velocidad es proporcional a la superficie libre, al número de choques y por lo tanto a la presión.

(c) La energía de adsorción de la segunda capa es igual a la de la tercera y subsecuentes; es la energía de condensación.

(d) La energía de adsorción de la primera capa es característica.

Después de hacer una correlación entre ecuaciones, y llevar a cabo distintas substituciones, queda finalmente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{c V_m} + \frac{c-1}{c V_m} \frac{P}{P_0}$$

en donde:

P = Presión parcial del gas.

P₀ = Presión de saturación del gas.

V = Volúmen total adsorbido.

V_m = Volúmen de gas adsorbido cuando la superficie completa del adsorbente, está cubierta con una capa de espesor monomolecular.

c = Constante.

de donde se puede trazar una gráfica de P/V(P₀-P) con P₀/P y se obtiene el valor de V_m y c, los cuales sirven para llegar con ayuda de otras ecuaciones independientes, a obtener el área de superficie de los catalizadores.

Las ecuaciones empleadas son:

$$S = V_m s_0$$

$$S_e = \frac{V_m s_0}{V}$$

Siendo:

$$s_0 = \frac{N_0}{V \text{ molar}} \ll$$

Se ve entonces que la adsorción física proporciona un método para determinar el área de superficie y estructuras de poro de un catalizador, en orden para determinar su reproducibilidad y poder hacer un estudio de la estabilidad térmica de los mismos.

Tanto la cinética como la hidrodinámica de las reacciones está influenciada por las propiedades físicas de las partículas aisladas de catalizador, principalmente por el diámetro, la superficie específica, la porosidad y el diámetro de los poros. Estas propiedades están relacionadas con la actividad catalítica, y se dispone de métodos para su medida.

La actividad catalítica para una reacción determinada, se mide por comparación de los rendimientos en producto, en condiciones normales, obtenidos con un catalizador dado y con otro que se toma como referencia, o bien por comparación entre las velocidades espaciales necesarias para alcanzar la misma conversión con ambos.

La superficie de la partícula o superficie específica del catalizador, empleada en la práctica cubre un amplio intervalo - desde menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ o más. Se logra una gran superficie específica con pequeños diámetros o bien con porosidades elevadas. La mayor parte de la superficie es interna.

La porosidad interna, se determina por el método helio--mercurio, midiendo el espacio muerto total en un lecho de partículas por la cantidad de helio que puede introducirse en un espa

cio evacuado de volumen conocido, que contiene una masa determinada de partículas. Después de evacuar el helio, se introduce el mercurio, y como éste no penetra en los poros, se deduce, por diferencia, la porosidad interna. La porosidad total de un lecho de partículas catalíticas puede ser del 75% o mayor, y la porosidad propia de las partículas suele ser del orden del 50%.

Las dimensiones de los poros de los catalizadores comunes oscilan entre 10 y 100 Å. Si bien una gran superficie indica una alta actividad, no es seguro comparar catalizadores basados enteramente en las áreas de superficie por unidad de masa. Esto se debe a que la superficie interior de un catalizador poroso, puede no ser o estar disponible para la reacción.

La velocidad global de reacción sobre la superficie del catalizador, está determinada por la velocidad neta de difusión en los poros y la velocidad de la reacción química.

El diámetro de los poros se controla durante el proceso de fabricación del catalizador. Para medir el diámetro exactamente, se han empleado dos métodos:

(a) Medida de la cantidad total adsorbida, como en el método de BET, teniendo en cuenta el hecho de que la presión de vapor sobre un menisco cóncavo en un capilar es menor que en el seno de un líquido, y varía con el diámetro del poro.

(b) El método del porosímetro de mercurio, en el cual se hace entrar mercurio en los poros mediante presiones elevadas. La presión necesaria para forzar la entrada del mercurio en el poro es inversamente proporcional al radio; un poro de 100 Å requiere una presión de 700 atm.

3.- Principios de Selección de los Catalizadores.

El fin de la investigación sobre catálisis es la deducción de un método racional para la selección del mejor catalizador a emplear en una reacción determinada.

Por lo general, se sabe cual es el tipo químico de catalizador necesario en cada caso determinado. Sin embargo, dentro de los catalizadores del mismo tipo existen diferencias específicas notables, referidas tanto a la actividad como a la selectividad, resistencia a la degradación y costo.

Para alcanzar el objetivo deseado se requiere el conocimiento de la naturaleza exacta de la interacción química con el catalizador y las propiedades de los compuestos intermedios, según éstos dos criterios: 1) por los catalizadores, con las reacciones sobre las que actúan; 2) por tipos de reacciones químicas, con sus catalizadores. A continuación se dan ideas generales en relación con ambas formas de clasificación:

TIPOS DE CATALIZADORES:

Acidos Fuertes. - Son capaces de ceder protones a un reactante y captarlos de nuevo. En este tipo se incluyen los ácidos-corrientes, los haluros de aluminio y el trifloruro de boro. También son de naturaleza ácida la silico-alúmina, la gamma-alúmina, la silico-magnesita, el silico-circonio y los compuestos análogos, aunque existen diversas opiniones sobre el origen de la acidez.

Estas reacciones implican la formación de un complejo de ión carbonilo por donación de un protón del catalizador, a un par

de electrones libres en el reactante orgánico. Según las condiciones de operación, el complejo carbonio, puede reaccionar para efectuar la alquilación, el cracking, la ciclación, la transferencia de hidrógeno, la isomerización, la polimerización, etc.

Bases. - Implican la transferencia de un protón desde el reactante hasta el catalizador. Un ejemplo de este tipo, es la polimerización del butadieno por sodio y sodamina. Estos catalizadores han sido poco estudiados.

Óxidos, Sulfuros e Hidruros Metálicos. - Constituyen una transición entre los catalizadores ácidos-base y los metales; -- pueden catalizar tanto las reacciones de hidrogenación-deshidrogenación, como las reacciones catalizadas por los ácidos, tales como el cracking y la isomerización. La actividad de oxidación de los óxidos, está relacionada con la presencia de dos estados de valencia, que permiten la liberación y reabsorción alternada de oxígeno. Debido a la gran variedad de reacciones catalizadas por este grupo, se ha progresado poco en su clasificación y en el establecimiento de su mecanismo de catálisis.

Metales. - Los principales catalizadores metálicos industriales se encuentran en el grupo VIII del sistema periódico, -- siendo, por tanto, elementos de transición que tienen completas o casi completas las orbitas electrónicas 3d, 4d, 5d. De acuerdo con una teoría, los electrones de las moléculas adsorbidas pueden llenar los huecos en las capas incompletas formando así un enlace químico; lo que suceda después depende de las condiciones de operación.

TIPOS DE REACCIONES:

Halogenación y Deshalogenación. - Los catalizadores eficaces para estas reacciones existen en más de un estado de valencia y son capaces de aceptar o ceder halógenos libremente. Son catalizadores de éste tipo, para reacciones en fase gaseosa, los haluros de plata y cobre depositados en gel de sílice; para reacciones en fase líquida, el más corriente es el cloruro férrico.

Hidratación y Deshidratación. - Todos los catalizadores de este tipo tienen una fuerte afinidad por el agua. El principal es la alúmina. También se emplea el ácido fosfórico o sus sales ácidas sobre portadores, tales como la gel de sílice-alúmina y el gel de sílice con óxidos de tántalo, circonio o hafnio.

Deshidrogenación y Deshidratación Combinadas. - En principio, los catalizadores más adecuados son combinaciones de agentes deshidratantes con agentes suavemente deshidrogenantes. Se incluyen en este tipo el ácido fosfórico, la sílice-magnesia, la sílice-alúmina, la alúmina obtenida a partir del cloruro de aluminio y varios óxidos metálicos.

Hidrogenación y Deshidrogenación. - Sus catalizadores activos forman hidruros inestables de superficie. Son adecuados los metales del grupo de transición y colindantes, tales como Fe, Co, Ni, Pt, así como los óxidos y los sulfuros de los metales de transición. Este grupo de reacciones es de gran importancia, pues comprende las síntesis del amoníaco y del metanol, la síntesis de Fischer-Tropsch, los procesos oxo y sintol y la producción de alcoholes, aldehídos, cetonas, aminas y aceites comestibles.

Intercambio de Isótopos. - Estas reacciones son de gran importancia en el estudio de los mecanismos de reacción. Para la

transferencia de isótopos de hidrógeno, son eficaces el níquel, el hierro y el platino, además de varios óxidos, entre ellos: InO , SiO_2 , Al_2O_3 y Cr_2O_3 . Algunos de éstos, tienden también a tener acción en el intercambio de isótopos de oxígeno y nitrógeno.

Oxidación.- Los catalizadores de éste tipo son capaces de ceder y captar nuevamente al oxígeno, ya que pueden existir en varios estados de oxidación. Entre ellos se encuentran los metales V, Pt, Ag, Cu, Ni, Mn y sus óxidos.

4.- Preparación de Catalizadores.

Los métodos y técnicas experimentales, son particularmente importantes en la fabricación de catalizadores debido a que la composición química no es en sí suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas tales como el área de superficie, tamaño de poro, tamaño de la partícula y estructura de la misma, frecuentemente ejercen un efecto pronunciado sobre la actividad. Las propiedades anteriores, en su mayor parte, quedan determinadas por los procedimientos de preparación.

Las etapas usuales en la preparación de un catalizador son: preparación del agente químicamente activo, conformación de una estructura adecuada y activación. Raramente se emplean como catalizadores sólidos sustancias químicamente puras; en algunas sustancias, como la alúmina activada y el gel de sílice, se encuentran combinadas las propiedades favorables de actividad, superficie, consistencia estructural y bajo costo; otras pocas, como los metales del grupo del platino o la plata, son tan activas en determinadas aplicaciones que resultan adecuadas en cantidades pequeñas sin mezcla. Sin embargo, muchas sustancias activas son demasiado caras para que se empleen en gran escala o no pueden prepararse con estructura porosa de suficiente resistencia y superficie específica, de modo que han de mezclarse con portadores o soportes, en éste caso, el material activo se distribuye sobre toda la superficie del portador en forma de una película delgada, lo que solamente exige una cantidad relativamente pequeña de material.

Los catalizadores pueden prepararse en polvos, gránulos, cilindros, anillos y esferas. La deposición en el portador puede efectuarse de acuerdo a alguno de los siguientes métodos:

(a) Impregnación.- El método más común incluye la mezcla de una solución soluble del componente activo con el portador, se calienta, y de la mezcla resultante se descompone la sal y se deposita el catalizador en la forma deseada en el exterior, en la superficie interna y en los poros del portador. La solución soluble puede ser, una solución de alguna sal (como un nitrato) o una dispersión coloidal.

La cantidad de constituyente activo puede ser introducida en la superficie interna del portador preformado por una impregnación simple, calculando el volumen del poro y la concentración de la solución catalítica si la adsorción selectiva no es posible.

La principal objeción a la impregnación simple, es que la distribución catalítica resultante no es uniforme.

(b) Precipitación.- Un método satisfactorio para adicionar el componente activo al portador con eliminación de la migración del componente catalítico o secado, incluye los siguientes pasos:

- 1.- Introducción del catalizador al portador, con una solución o dispersión coloidal.

- 2.- Precipitación por adición de un agente, que disminuye la solubilidad del agente activo, para depositarlo en la superficie del promotor.

- 3.- Lavado de constituyentes no deseables.

- 4.- Secado.

En la preparación del catalizador de sílica-alúmina, primero se hace la sílica gel (hidruro o xerogel), se adiciona una sal soluble de aluminio, se adiciona una base como amonio, para insolubilizar el aluminio, se lava para eliminar las sales solubles no deseables y se seca.

(c) Coprecipitación.- En éste método, hay una precipitación simultánea del portador y el catalizador. Esto da una mezcla muy íntima de catalizador y promotor. Ejemplos de esto son el catalizador de sílico-alúmina del proceso Houdry y el catalizador de molibdeno alúmina para hidroforming.

(d) Mezcla Mecánica.- Algunas veces se emplea este método que consiste en mezclar mecánicamente el catalizador y el promotor, ambos en forma insoluble y usualmente, en presencia de agua. No hay un alto grado de dispersión del componente catalítico, -- cuando ocurre la reacción, el promotor sirve para impartir fuerza física, disipar calor y evitar encogimiento.

(e) Adsorción en Fase Vapor.- Rara vez se usa este método, que incluye el calentamiento de la mezcla catalizador-portador, en recipientes cerrados en donde la temperatura es suficiente para formar bastante presión de vapor, que es adsorbido en el portador. Russell usó éste procedimiento para depositar molibdeno en alúmina.

(f) Adsorción en Fase Líquida.- Este método se usa combinado en la impregnación, y ocurre cuando el componente catalítico es selectivamente adsorbido de la solución.

(g) Rociado.- Se usa para portadores no porosos, en soluciones catalíticas, con rotación de la cana de material portador.

En la preparación del catalizador de sílica-alúmina, primero se hace la sílica gel (hidruro o xerogel), se adiciona una sal soluble de aluminio, se adiciona una base como amonio, para insolubilizar el aluminio, se lava para eliminar las sales solubles no deseadas y se seca.

(c) Coprecipitación.- En este método, hay una precipitación simultánea del portador y el catalizador. Esto da una mezcla muy íntima de catalizador y promotor. Ejemplos de esto son el catalizador de sílica-alúmina del proceso Houdry y el catalizador de molibdeno alúmina para hidroforming.

(d) Mezcla Mecánica.- Algunas veces se emplea este método que consiste en mezclar mecánicamente el catalizador y el promotor, ambos en forma insoluble y usualmente, en presencia de agua. No hay un alto grado de dispersión del componente catalítico, -- cuando ocurre la reacción, el promotor sirve para impartir fuerza física, disipar calor y evitar encogimiento.

(e) Adsorción en Fase Vapor.- Rara vez se usa este método, que incluye el calentamiento de la mezcla catalizador-portador, en recipientes cerrados en donde la temperatura es suficiente para formar bastante presión de vapor, que es adsorbido en el portador. Russell usó este procedimiento para depositar molibdeno en alúmina.

(f) Adsorción en Fase Líquida.- Este método se usa combinado en la impregnación, y ocurre cuando el componente catalítico es selectivamente adsorbido de la solución.

(g) Rociado.- Se usa para portadores no porosos, en soluciones catalíticas, con rotación de la cama de material portador.

La activación de la superficie catalítica, es una etapa necesaria tanto en el proceso original de fabricación como periódicamente durante su empleo. Esta operación consiste en separar los materiales extraños adsorbidos u otras deposiciones, o bien en alterar de alguna manera la naturaleza física o química del catalizador. Las irregularidades de la superficie, los salientes y las deformaciones en los cristales, aumentan la actividad; por tanto, es conveniente su formación.

Cuando el catalizador está sometido a envenenamiento durante su empleo, su duración fundamentalmente depende de la reactivación, realizada de ser factible durante el proceso; en todo caso, periódicamente, en el lugar de empleo o en instalación aparte. Siempre que sea posible, debe evitarse el envenenamiento por variación de las condiciones de operación.

IV.- TIPOS Y CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES.

1.- Los Catalizadores Más Usados en la Industria de México.

FIERRO. - De las aplicaciones importantes del fierro como catalizador, son las reacciones de síntesis, incluso en algunas reacciones de este tipo ha sustituido satisfactoriamente al catalizador de cobalto.

El catalizador generalmente, es preparado por reducción de sus óxidos en una atmósfera de hidrógeno y una temperatura de 100 a 500 °C. Otra de las formas en que se prepara, es usando el gel de óxido de fierro precipitado, usando como promotores: cobre, óxido de zinc, alúmina, óxido de calcio y portadores como: kieselguhr, dolomita, sílica gel. El comportamiento catalítico del fierro, es similar al del cobalto y el níquel.

Entre los procesos catalíticos en que se emplea fierro, se encuentran los siguientes:

Síntesis de amoníaco $Fe-Al_2O_3-K_2O$

Deshidrogenación Fe_2O_3

de Butadieno y Estireno.

MOLIBDENO. - Los compuestos del molibdeno, tienen un amplio uso en catálisis, probablemente sea debido a las propiedades que complican la química de éste, como sucede con su valencia variable, al emitir fácilmente electrones. Debido a su valencia variable tiene una gran habilidad en reacciones de oxidación, hidrogenación

nación, deshidrogenación.

Algunos compuestos del molibdeno como: MoS_2 , MoO_3 , etc., son empleados industrialmente en ciertas reacciones de síntesis orgánicas, principalmente en el craqueo con hidrogenación, en la alquilación y reformación de fracciones del petróleo.

Para la polimerización, se emplea el óxido en alúmina con otro óxido metálico inerte, se ha encontrado que son catalizadores efectivos en la polimerización de olefinas, como sucede con el fosfomolibdato de bismuto.

Los compuestos de molibdeno pueden actuar como catalizadores principales, o como activadores y promotores de otros catalizadores. Una de las propiedades útiles del molibdeno, es poder intercambiar el azufre y el oxígeno en sus compuestos, en las reacciones que comprenden el petróleo y el gas natural; puesto que los indicios de azufre envenenan otros catalizadores, cosa que no sucede con los de molibdeno.

Los siguientes procesos son catalizados por molibdeno:

Hidrotratamiento $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Hidrogenación:

parafinas Co-Mo

hidrocarburos $\text{Co-Mo-Al}_2\text{O}_3$

Polimerización Fosfomolibdato de bismuto

Oxidación $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Reformación de Naftas- $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

NIQUEL. - Uno de los primeros catalizadores con gran actividad y una vida larga moderada, fué el catalizador precipitado-niquel-torio-kieselguhr, que se prepara de una manera similar al

catalizador de cobalto-óxido de torio-óxido de magnesio-kieselguhr.

Los catalizadores precipitados de níquel son preparados también mezclando una sal de níquel, como sulfato, nitrato o cloruro con sodio, potasio o NH_4OH , carbonato y bicarbonato. Hay otro tipo de catalizadores que son, los catalizadores impregnados, el material usado como soporte se impregna de una solución acuosa de nitrato de níquel, ligeramente inflamado. Los catalizadores de formate, como su nombre lo indica se producen a partir del formate de níquel, de una manera similar al catalizador impregnado.

Los catalizadores de níquel soportados en carbón activo, son muy usados en polimerización, al igual que las mezclas con cobalto-níquel-carbón activado. El níquel como catalizador, es empleado también en reacciones de oxidación, hidrogenación, y deshidrogenación. Una de las aleaciones de níquel muy utilizadas, son las aleaciones níquel-aluminio, conocidas como níquel Raney, éste se prepara lixivando con álcali níquel-aluminio, aleaciones que por lo general contienen de 40% a 50% de níquel.

El níquel es empleado como catalizador en las siguientes reacciones:

Hidrogenación.....Ni (en aceite)
(olefinas).....(Ni-Cr-SiO₂-Al₂O₃)
butanol.....NiSiO₂
Ciclohexano.....NiPO₂
Deshidrogenación.....Ni-fosfato, Ca-Ni-PO₄
Ciclización.....Ni
Reformación.....Ni

COBALTO. - El cobalto es otro de los elementos de transición efectivos en catálisis, en general su comportamiento catalítico es

similar al Fe y Ni, siendo algunas veces superior.

Como catalizador se emplea mucho en aleaciones con níquel sobre soportes adecuados como carbón activo, siendo muy eficaces en la polimerización y síntesis; la ventaja del cobalto como catalizador, es que aumenta el rendimiento, mejor selectividad, menor envenenamiento y mayores propiedades físicas y químicas deseables en los productos.

Otro catalizador de cobalto se desarrolló en 1934 y sigue usándose, es el formado por Cobalto-Torio(óxidos)-óxido de magnesio y kieselguhr, generalmente se encuentra en una preparación en peso de 100:5:5:100, fué desarrollado por Fischer-Tropsch; siendo utilizado en reacciones de síntesis. El catalizador se prepara con nitrato de cobalto y nitrato de torio, que son tratados con una solución de carbonato sódico, para precipitar los carbonatos básicos, mezclando luego el precipitado con óxidos de magnesio y tierra de diatomáceas. La masa obtenida se separa por filtración, se lava, se seca y se criba, reduciéndose luego por medio de una corriente de hidrógeno. Los gránulos reducidos se guardan en atmósfera de un gas inerte, hasta el momento de usarse.

El molibdato de cobalto o mezclas de óxidos (Co-Mo-Ni-Co-Mo) se emplean en hidrogenación de petróleo, desulfurización e hidro-cracking. Los catalizadores de cobalto tienen buena eficiencia a elevadas temperaturas.

El cobalto, es usado en las siguientes reacciones catalíticas:

Hidrogenación:

(hidrocarburos).....Co/Mo-Al₂O₃

Síntesis:

(Fischer-Tropsch).....Co-ThO₂-MgO kieselguhr

Polimerización:.....Co-ThO₂-MgO kieselguhr
 (butadieno)Co-ThO-SiO₂
 Reacciones Oxo.....HCo(CO)₄
 Hidrotratamiento:.....Co-óxidos Mo-Al₂O₃

CRONO. - El cromo forma parte del sistema de catalizado-
 res Ziegler, éste sistema catalítico, está formado por ciertos me-
 tales de transición fuertemente electropositivos, como Ti, V, Cr, Zr,
 siendo muy activos para la polimerización, éstos catalizadores -
 pueden operar de 20 a 110°C, 1 a 4 atmósferas de presión. El cata-
 lizador de cromo Ziegler, está constituido por el óxido y soporta-
 do en sílica: alúmina.

Los óxidos metálicos que no se reducen fácilmente a metal,
 como sucede con el Cr₂O₃, se procesan tratados con hidrógeno, re-
 sultando una reducción del ión metal a un estado de valencia menor
 en la mínima superficie.

El óxido de cromo, o una mezcla de óxidos de Cr y Sr, so-
 bre un lecho de un óxido de metal adecuado como soporte, es un -
 catalizador eficaz en la polimerización (preparación de polietile-
 no).

Este catalizador de Cr₂O₃, se prepara impregnando un sopor-
 te adecuado, con una solución de óxido de cromo o un compuesto -
 que pueda ser calcinado para producir el óxido, los soportes son
 sílice-alúmina, óxido de circonio o de torio. En algunos casos, -
 el Cr₂O₃, es empleado mezclado con Al₂O₃ y alúmina, siendo bastante
 activo en reacciones de Cracking. Estos catalizadores son bastante
 notorios por su habilidad catalítica, en reacciones de oxidación-

deshidrogenación y de hidrogenación.

Se utiliza en los siguientes procesos:

Síntesis

Cl_3OH Cr_2O_3 - ZnO

Polimerización..... Cr_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3

Hidrogenación

(anilina)..... Cu - Cr_2O_3

Deshidrogenación

Buteno, butadieno..... Cr_2O_3 - Al_2O_3

Olefinas..... Ni - Cr - SiO_2 - Al_2O_3

Ciclización..... Cr_2O_3

PLATINO. - En estado metálico finamente dividido, depositado en soportes adecuados, como alúmina-silica, o carbón activo, son empleados en hidrogenación y deshidrogenación de varios compuestos orgánicos. Soportes del tipo de sílica-gel, fibras de asbesto y sulfato de magnesio, son utilizados para catalizadores de platino en H_2SO_4 .

En aleaciones como platino-rodio, platino puro o en aleación con baja cantidad de iridio o rodio, son preferidos en reacciones de oxidación.

El platino como catalizador es muy usado también en reacciones de purificación, siendo apropiado en las reacciones de adición, una de las aplicaciones más importantes, es en la fabricación de H_2SO_4 en el método de contacto.

En forma de cloruros o de otras sales se usa, en algunos casos e incluso por debajo de la temperatura ambiente, es también

uno de los catalizadores que pueden acoplir la deshidrogenación selectiva, además es apropiado en reacciones de reducción y temperatura.

Este catalizador es empleado en los siguientes procesos:

Producción de H_2SO_4 Pt

SíntesisPt-C

Hidrogenación:

CiclohexanoPtO₂

BencenoPt-Al₂O₃

DeshidrogenaciónPt-Al₂O₃

OxidaciónPt (en gasa)

VANADIO. El vanadio es uno de los metales de transición fuertemente electropositivos, al igual que el cromo y otros, formando parte del sistema catalítico Biegler.

Los compuestos de Vanadio catalizan oxidaciones y reducciones orgánicas, pero se emplean para ayudar a las reacciones de oxidación.

El compuesto más importante como catalizador de vanadio es el V_2O_5 , que es muy empleado en una gran variedad de reacciones particularmente de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Entre las aplicaciones importantes del V_2O_5 están en primer lugar, la fabricación de H_2SO_4 por el método de contacto, y otra aplicación importante es la conversión de naftaleno a anhídrido-ftálico, empleándose también en muchas reacciones de oxidación de hidrocarburos.

El catalizador de V_2O_5 es menos susceptible de envenena-

niento que el catalizador de platino.

Otra de las aplicaciones importantes que se hacen con el catalizador de vanadio son las reacciones en fase vapor.

Algunos de los procesos en los que se emplea vanadio son los siguientes:

Oxidación.....	V_2O_5
Anhídrido ftálico	
y maléico.....	V_2O_5
Tolueno a benzaldehido.....	V_2O_5
Antraceno.....	V_2O_5

2. Características de los Soportes.

A. - ALUMINA.

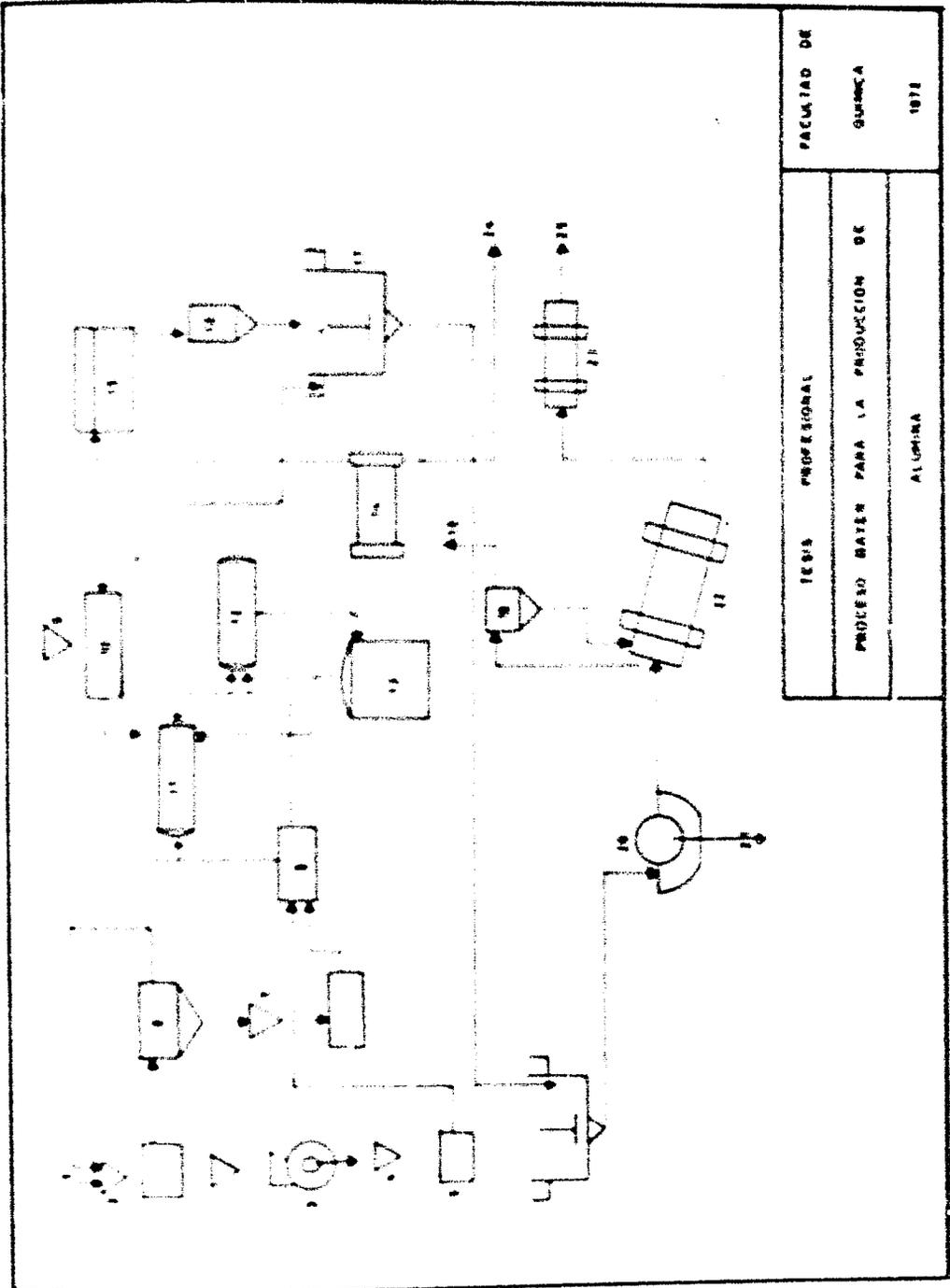
Para producir la alúmina pura, es indispensable el refinamiento de los minerales de aluminio. El aluminio abunda en la naturaleza en forma de feldespatos, micas y arcillas como el caolín, la espinela, etc., pero el principal mineral de aluminio es la bauxita, término que se aplica en general a menas compuestas principalmente de los óxidos hidratados de aluminio. Estos minerales son: la gibbaita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) y la bohemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Las bauxitas contienen el trihidrato, el monohidrato ó una mezcla de ambos con algunas impurezas que son principalmente óxidos de hierro, silicio y titanio. Una bauxita (trihidrato) típica puede tener la siguiente composición aproximada: agua combinada, 30%; alúmina, 58%, óxido férrico, 5%, sílice, 5%; óxido de titanio, 2%. Las bauxitas son producidas por la acción de los agentes atmosféricos sobre silicatos de aluminio y se hallan principalmente en las zonas templadas y tórridas donde pudo avanzar en grado considerable la separación y arrastre de la sílice por el agua.

El proceso Bayer es el más usual para refinar la bauxita que se digiere con solución caliente de sosa cáustica para que la alúmina quede en solución en forma de aluminato de sodio. Después de separar el líquido del residuo insoluble, se precipita el trihidrato de alúmina ($Al(OH)_3$) y se calcina para producir la alúmina pura, como se muestra en el siguiente diagrama.

PROCESO BAYER PARA PRODUCCION DE ALUMINA.- La bauxita se machaca y se lava en las minas para quitarle la arcilla y luego se seca para facilitar y economizar el transporte. En las plantas de proceso Bayer se pulveriza muy bien la bauxita, se pone en digestores con lejía que queda de un ciclo anterior y con cantidades suficientes de cal y carbonato sódico para obtener la necesaria concentración de NaOH. Después de la digestión por tiempo conveniente y con vapor de 3.5 kg/cm^2 , se deja sedimentar y se filtra para separar el residuo insoluble del líquido. Este lleva gran proporción de óxido de hierro y recibe el nombre de "lodo rojo". La solución de aluminato sódico es conducida a grandes tanques de precipitación donde se le añade trihidrato de aluminio procedente de una operación anterior y se deja enfriar lentamente. Poco a poco se va formando el trihidrato por hidrólisis del aluminato sódico en presencia del núcleo cristalino. El trihidrato natural pasa por espesadores y filtros y luego se calcina para extraerle el agua libre y combinada. La calcinación se efectúa a temperatura bastante alta (más de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) para obtener la alfa alúmina no higroscópica.

Es importante la proporción de sílice en la bauxita, pues si contiene sílice reactiva, ésta se combina con la alúmina durante la digestión y queda en el lodo rojo un silicato insoluble de sodio y aluminio. Por cada kilogramo de sílice que haya en la bauxita se pierde aproximadamente un kilogramo de alúmina y un kilogramo de carbonato de sodio anhidro.

PROCESO DE COMBINACION.- Este proceso es útil para hacer industrialmente aprovechables los grandes yacimientos de bauxita



TESIS PROFESIONAL	FACULTAD DE
PROCESO BASES PARA LA PRODUCCION DE	QUIMICA
ALUMINA	1971

PROCESO BAYER PARA LA OBTENCION DE ALUMINA.

- 1.- Bauxita.
- 2.- Trituración.
- 3.- Molino de martillo.
- 4.- Depósitos de cal.
- 5.- Tolvas pesadoras.
- 6.- Tamiz.
- 7.- Depósitos.
- 8.- Mezclador.
- 9.- Depósito de Na_2CO_3 .
- 10.- Mezclador de Na_2CO_3 .
- 11.- Precalentador.
- 12.- Digestor.
- 13.- Tanques de descarga.
- 14.- Filtro prensa.
- 15.- Tanque de enfriamiento.
- 16.- Precipitadores.
- 17.- Espesadores.
- 18.- Chimenea.
- 19.- Colector de polvos.
- 20.- Filtro.
- 21.- Filtrado.
- 22.- Horno giratorio.
- 23.- Refrigerante.
- 24.- Lodo rojo.
- 25.- Alúmina.

de bajo grado, que contienen hasta 15% de sílice y que no pueden ser tratada económicamente por el proceso Bayer. En esta operación se mezcla el lodo rojo que queda de la digestión del proceso Bayer (que contiene buena proporción de alúmina y carbonato sódico), con cantidades apropiadas de carbonato sódico anhidro y piedra caliza, calentando hasta sinterización, la masa porosa que resulta se trata con agua para hacer una solución de alúmina sódica y dejar la sílice combinada en forma de silicato dicálcico.

Después de separar la solución de alúmina-dicálcico del lodo insoluble, se añade aquella a una nueva carga del digestor de Bayer. De esta manera se recuperan los valores del carbonato sódico y de la alúmina, que ordinariamente se pierden en el lodo rojo. El proceso de combinación permite la extracción económica de 85 a 90% de la alúmina que contienen las bauxitas ricas en sílice, notable ventaja respecto del 80 a 85% que se obtiene por el proceso Bayer con bauxita que contiene poca proporción de sílice.

OSTENCIÓN DE ALUMINA A PARTIR DE ARCILLAS.- Previendo el agotamiento de las reservas mundiales de bauxitas se han estudiado ampliamente algunos métodos que permitan el aprovechamiento de minerales de bajo contenido de alúmina que son prácticamente ilimitados.

El proceso actual solamente utiliza minerales de alto contenido de alúmina, puesto que sería incostrable con materiales de un porcentaje menor de 60% de óxido de aluminio.

Por muchos años se han estudiado procesos factibles de

aplicar económicamente usando arcillas y otros materiales pobres.

A continuación se hace una breve descripción de los más importantes, algunos de los cuales se han empleado en diversas partes del mundo y otros que conviene mencionar porque tienen algún interés.

Proceso del Acido Sulfúrico. - Ya que la mayoría de los silicatos de aluminio se descomponen por la acción de los ácidos de densidad 1.5, se ha intentado el tratamiento de arcillas con ácido sulfúrico a temperaturas próximas a los 200 °C. Este método no puede realizarse industrialmente puesto que no sería económica la recuperación del reactivo, se obtiene una mezcla de sulfatos alcalinos, de fierro y de aluminio quedando la sílice insoluble.

Proceso del Acido Nítrico. - La lixiviación con ácido nítrico se ha intentado siempre experimentalmente con poco éxito, en éste, se tratan las arcillas con el ácido a temperaturas próximas a 170 °C y a presiones de 99 atmósferas. El alto costo del reactivo y su elevada pérdida por oxidación determinan que no sea factible ninguna aplicación industrial del método.

Proceso del Acido Clorhídrico. - Se conocen varios métodos que utilizan el ácido clorhídrico, el del Chemische Griesheim - sirve para tratamiento de bauxitas de alto grado de sílice. El HCl reacciona con la alúmina y el fierro dando cloruros, la solución se reduce con ácido sulfhídrico y después se evapora a 300 °C hidrolizando el cloruro de aluminio con su propia agua de cristalización. Si ésta temperatura no se excede, el cloruro ferroso se mantiene en solución, sin embargo, aún con el trabajo más cuidadoso se requiere una posterior purificación con cloro para eli

minar el hierro que aún puede contener.

Existe otro método de los doctores Hixon y Miller en el cual se lixivía la arcilla calcinada con ácido clorhídrico, transformando al aluminio y al hierro en cloruros solubles, dejando en residuo sílice soluble.

La novedad del proceso consistió en el uso de éter isopropílico para la separación del cloruro de hierro de la solución, la cual al ser evaporada, hace que el cloruro de aluminio se hidrolice para dar hidróxido de aluminio y ácido clorhídrico. El proceso requiere el uso de una tonelada de éter isopropílico por tonelada de alúmina obtenida.

Lixiviación con Acido Fluorhídrico. - El uso del ácido fluorhídrico ha sido experimentado ampliamente para lixiviar arcillas y bauxitas de baja concentración. La extracción de alúmina es alta, pero las grandes pérdidas de reactivo muy caro en forma de fluorosilicatos y como tetrafluoruro de silicio, hacen incosteable éste método.

Proceso del Acido Sulfuroso. - En éste método se lixivian arcillas con soluciones acuosas de dióxido de azufre a baja presión y a temperaturas de 60 a 80 °C. La alúmina y el sulfito de aluminio se precipitan, los principales inconvenientes para un proyecto de mayor magnitud están en la tendencia del hierro a formar bisulfuros solubles, que precipitan con la alúmina teniendo que ser purificada, además, el dióxido de azufre se oxida a trióxido, de lo que resulta una pérdida de reactivo.

Procesos de Fusión. - Existe una gran cantidad de éste tipo de tratamientos, de los cuales caben mencionar; el del Departamento de Minas de Estados Unidos, el cual es un método práctico

co para hacer aluminato de calcio a partir de bauxitas con mucha sílice, consta de dos fases: en la primera, la sílice y el óxido de hierro son reducidos a ferrosilicón en un horno. La escoria - fundida que contiene de 25 a 28% de alúmina, pasa a un segundo - horno donde se produce aluminato de calcio por adición de cal.

Este compuesto se descompone fácilmente con una solución de carbonato de sodio, obteniéndose aluminato de sodio y posterior- mente se puede extraer la alúmina.

El proceso Haglund que se ha empleado con éxito en países escandinavos, consistía originalmente en fundir arcilla y pirita usando un agente reductor, para producir ferrosilicones y una es- coria de sulfuro de aluminio que al ser hidrolizada posteriormen- te produce la alúmina.

En el proceso de Berger y Kuhne, se funde caolín, arcilla o bauxita con piritas de hierro, cloruro de magnesio y limaduras de hierro, formando cloruros de aluminio que se destila y conden- sa.

En el proceso Miguet se funde arcilla con cal y desechos de hierro con un agente reductor, obteniendo ferrosilicón y alu- minato de calcio.

Los procesos anteriormente mencionados, no pudieron com- petir industrialmente con la bauxita natural en la elaboración - de alúmina, pero probablemente dentro de algunos años puedan vol- ver a ser empleados con algunas modificaciones en países que care- cen de bauxita.

OBTENCIÓN DE ALUMINA A PARTIR DE ALUNITAS.- Se han desa- rrollado una gran cantidad de trabajos extensos con la finalidad

de utilizar estas materias primas, sin embargo, éstos procesos - han sido incosteables a escala industrial.

Nuestro país, carece de bauxita para producir alúmina, - en cambio cuenta con yacimientos de alunita, la cual sirve como - materia prima para la producción de alúmina. Por ésta razón vamos a referirnos a dos procesos desarrollados por técnicos mexicanos, uno de los cuales es el del Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas, y el otro es el Proceso MG llevado a cabo por los - Ingenieros Menéndez y Armando López Martín del Campo y sus cola - boradores en la Universidad de Guanajuato.

Caracterización y Composición de la Alunita. - El mineral no metálico alunita, es un sulfato básico de potasio y aluminio, natural, de origen hidrotermal. Químicamente, la alunita se defi - ne como un sulfato doble: sulfato de potasio y sulfato básico de aluminio.

La alunita se encuentra frecuentemente asociada a la ja - rosita, la que está constituida por sulfato de potasio y sulfato básico de hierro.

El contenido de potasio en ambos minerales puede ser par - cial o totalmente substituído por sodio, dando lugar a la natro - alunita o a la natrojarosita.

Alunita	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 Al(OH)_3$
Natroalunita	$Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4 Al(OH)_3$
Jarosita	$K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4 Fe(OH)_3$
Natrojarosita	$Na_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 4 Fe(OH)_3$

La constitución teórica centesimal de los componentes, -

expresados como óxidos, se especifica en la siguiente tabla:

Mineral	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	H_2O
Alunita	11.37		36.92		38.66	13.05
Natroalunita		7.79	38.41		40.22	13.58
Jarosita	9.40			47.83	31.97	10.80
Natrojarosita		6.39		49.42	33.03	11.15

Los contenidos de sulfato de potasio, alúmina y anhídrido sulfúrico en la alunita pura son las sustancias de interés económico en este mineral.

Si los contenidos de sodio y fierro que sustituyen al potasio y al aluminio son menores al 1%, se consideran como impurezas y si son mayores, modifican fundamentalmente la composición pudiendo afectar decisivamente la utilización industrial de éstos minerales.

La Alunita se presenta generalmente en forma masiva, de textura granular, a menudo mezcladas con otros minerales como calcín, hallolita o diáspora y raramente se le encuentra en forma cristalizada, es característica su asociación con tobas riolíticas. Su dureza en la escala de Mohs es de 3.5 a 4.0. El mineral puede tener una mayor dureza, especialmente en el caso de algunas variedades que contienen cuarzo. Su peso específico es de 2.6 a 2.9 y su color es blanco cuando es pura, presentándose también en matices gris, amarillento, rojizo y café rojizo.

Importancia Nacional de la Utilización de las Alunitas.-

Hasta hace poco tiempo, la totalidad de las necesidades nacionales de aluminio se satisfacían ya sea por importación de lingotes o por importación de productos metálicos en mayor o menor grado de elaboración.

Desde hace poco más de un año, hay producción de aluminio metálico nacional a partir de alúminas importadas en virtud de haberse iniciado la operación de la planta de Veracruz, pero esta producción queda condicionada al abastecimiento de la materia prima extranjera.

El aluminio es un metal indispensable en la vida moderna pues en virtud de la amplia variedad de sus propiedades físicas y químicas, encuentra muy diversas aplicaciones. Su nivel de producción ocupa el segundo lugar, después del hierro, que es actualmente el metal industrial básico.

La importancia de las alunitas consiste en que además de que de ellas se puede extraer la alúmina indispensable para la producción de aluminio, se puede obtener potasio, indispensable para la agricultura y el radical sulfato, que equivale a disponer del utilísimo ácido sulfúrico.

Yacimientos Conocidos en el País. La alunita, es un mineral no metálico de origen hidrotermal que se encuentra asociado con tobas riolíticas o derrames de la misma composición. Por lo tanto, para la búsqueda de este mineral se recomiendan aquellas zonas de manantiales termales o que las hayan tenido dentro de su historia geológica, y que a la vez, la roca encajonante sea del tipo riolítico o riodacítico.

Se ha informado de la existencia de alunita en los siguientes

tes municipios y localidades:

- a) Corralitos.
- b) Villa Ahumada.
- c) Jiménez.
- d) Aldama.
- e) Ascensión y Santa Rosalía, en Chihuahua.
- f) Calvillo y Villa García, en Aguascalientes.
- g) Nermejillo, en Durango.
- h) Cuencané y Bandera, en Durango.
- i) Jiutepec, en Morelos.
- j) Chignahuapan, en Puebla.
- k) Sengulo, en Michacán.
- l) Juventino Rosas.
- m) Comenfort, San Felipe y Santa Rosa, en Guanajuato.
- n) Zacualtipán, en Hidalgo.

Tanto por ser la alunita de Guanajuato la que originó el interés nacional en éste mineral, como por la importancia de los yacimientos y la extensión de los estudios geológicos, se describen éstos depósitos.

Los yacimientos de alunita de Guanajuato, están situados en la porción este sureste del estado, en dos áreas cercanas a - Celaya. La zona de Neutla comprende dos localidades: Delgado y - Don Diego. La zona de Romero está cercana a la población de Juventino Rosas y comprende los terrenos aledaños a las localidades de Romero y Naranjillo.

Los afloramientos de alunita en la zona de Neutla, están distribuidos en una área aproximada de cuatro kilómetros cuadra-

dos y son tres principalmente: Cerro del Roble de Delgado, Cerro de las Casas y Mina de el Rosillo.

Las muestras analizadas dieron una composición promedio de: 43.02% de insoluble, 24.07% de Al_2O_3 , 18.33% de SO_3 , 2.89% de H_2O , 1.61% de Na_2O , 1.41% de Fe_2O_3 y 8.55% de agua. En la evaluación geológica-económica se tomaron alrededor de 200 muestras y se hicieron cuatro pozos de 20 metros, dando un promedio de 51% de alunita, 40.51% de sílice y 6.51% de feldespatos.

La roca aluánica de la zona de Romero, es generalmente de grano fino, muy compacta, de color blanco o rosado, tiene una fractura que varía de regular a semiconcoidal de acuerdo con su contenido de sílice y una apariencia más o menos aporcelanada, es común observar en ella tanto vesículas como huecos dejados por fragmentos de póneas, ambos parcialmente rellenos de cristales de alunitas.

Las reservas totales supuestas de mineral alunita en México ascienden a 115,892,821 toneladas, aunque se considera que en casi todo el país hay mineral alunita, que por lo tanto, permiten aumentar éstas reservas.

Estas reservas totales supuestas están divididas de acuerdo con la pureza del mineral en: menos de 25%, 103,762,850; de -- 25 a 40%, 6,952,224; de 40 a 50%, 15,000 y de más de 50%, 5,162,747 toneladas.

Métodos para el Aprovechamiento de las Alunitas.- En el caso particular de la industria del aluminio, debido a la disminución de las reservas minerales de bauxitas apropiadas para el tratamiento Bayer, existe la preocupación de encontrar otras ma-

terias primas, además de la atención que se ha prestado a las arcillas de alto contenido de alúmina, se ha investigado ampliamente la posibilidad del empleo de las alunitas.

No teniendo la alunita una utilización directa, carece de valor, mientras no pueda lograrse su transformación económica en productos de valor comercial, se han hecho intentos de lograr esto por métodos de vía seca, húmeda y húmeda y alixos.

Entre los métodos más importantes para obtener alúmina a partir de la alunita, se encuentran el del ácido sulfúrico y el del ácido clorhídrico.

Estudios Realizados en el País. Don Hermión Laríos fue el primero en abordar el problema de la industrialización de las alunitas de Guanajuato. En su concepto, de ellos se puede obtener una serie de productos que en orden de importancia, son:

- a) Alúmina.
- b) Sulfato de Potasio.
- c) H_2SO_4
- d) Na_2SO_4
- e) Material Refractario
- f) Sales de cromo y anonio en pequeñas cantidades.

Para tal objeto, propuso un procedimiento basado en sus experiencias de laboratorio, sin embargo, no se llevó a la práctica.

El Instituto Mexicano de Investigaciones Tecnológicas hizo en los últimos años estudios de técnicas modernas para rocas alumináticas de los depósitos de Homero en el estado de Guanajuato.

o sus estudios principiaron en 1956.

El estudio para la fundamentación de un proceso destinado para la utilización de las alunitas, comprendió:

- a) La descomposición térmica del mineral.
- b) La cristalización del sulfato de potasio.
- c) La estimación económica sobre el beneficio de las alunitas.

El procedimiento ácido adoptado por el IMIT y la Comisión de Fomento Minero para la producción de alúmina, sulfato de potasio y H_2SO_4 a partir de alunitas, se representa en la siguiente figura.

Como ventajas del proceso, podemos enumerar:

- a) Es apropiado para materiales con sulfato.
- b) Es autoabastecido en reactivos.
- c) Requiere poca energía eléctrica.

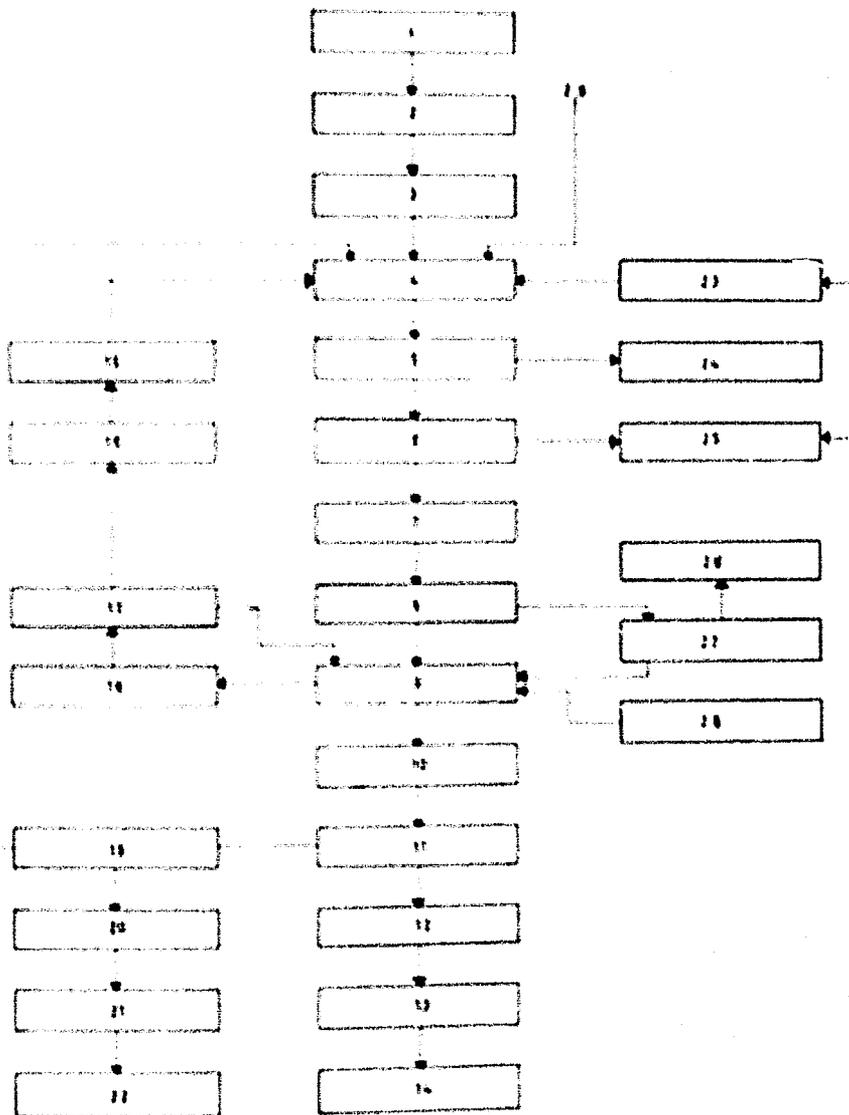
Como desventajas tenemos:

- a) Gran parte del equipo debe ser a prueba de corrosión.
- b) Hay un alto consumo de energía térmica.
- c) Son altas las capacidades en sistemas de recuperación de gases y polvos.

Como conclusiones de los estudios realizados durante los años de 1956 a 1960, puede decirse lo siguiente:

- a) El proceso es técnicamente posible.
- b) La recuperación de alúmina fué de 60%, la de sulfato de potasio de 60% y se calculó que la recuperación de SO_2 pudiera ser del orden de 50%.





PROCESO IMIT PARA OBTENCION DE ALUMINA

PROCESO UNIT PARA LA OBTENCION DE ALUMINA A PARTIR DE ALUNITAS.

- 1.- Alunita.
- 2.- Trituración y molienda.
- 3.- Calcificación.
- 4.- Lixiviación con H_2SO_4 .
- 5.- Filtración.
- 6.- Cristalización.
- 7.- Alumbre.
- 8.- Deshidratador instantáneo.
- 9.- Horno para descomposición.
- 10.- Lixiviación.
- 11.- Filtro.
- 12.- Alúmina.
- 13.- Secador.
- 14.- Mercado.
- 15.- H_2SO_4 .
- 16.- Planta de contacto.
- 17.- Colector de polvos.
- 18.- Gases.
- 19.- Solución.
- 20.- Exceso H_2SO_4 .
- 21.- Evaporación y cristalización.
- 22.- Mercado.
- 23.- Purificación CaO
- 24.- Colas.
- 25.- Aguas madres.
- 26.- Gases.
- 27.- Colector de polvos.
- 28.- Agente reductor.
- 29.- H_2SO_4 .

- c) La alúmina queda impurificada con 1 a 3% de potasio, en forma de óxido.
- d) Es factible la deshidratación del alumbre en un reactor ciclónico.

Los datos obtenidos de las evaluaciones económicas de los estudios realizados por el IMIT, permiten llegar a las siguientes conclusiones:

El proceso para la obtención de sulfato de potasio y del ácido sulfúrico, es dudoso económicamente. El contenido de sulfato de potasio en la roca, es bajo. Aunque existe demanda de sulfato de potasio en el país, la importación ha descendido, aumentando la de abonos a base de cloruro de potasio. El mercado nacional está casi satisfecho en cuanto al ácido sulfúrico y el residuo del proceso es de dudoso aprovechamiento por la lejanía de las fábricas de cemento.

El aspecto no económico de la elaboración de alúmina, se relaciona en gran parte al costo elevado de la materia prima por tonelada de alúmina aprovechable.

Aunque el proceso desarrollado por el IMIT no fué del todo satisfactorio, el Proceso UC desarrollado en la Universidad de Guanajuato por los Ingenieros Menceslao y Armando López Martín del Campo junto con sus colaboradores, cuya patente está en trámite, ha hecho que en México se haya realizado el sueño de los grandes productores mundiales de Aluminio:

Desde hace 60 años, muchos de los países más adelantados vienen buscando, sin éxito, una fórmula por lo menos medianamente costeable para extraer de la alunita su escaso contenido de

alúmina.

El método es, en efecto, tan sencillo y económico que, - por primera vez en la historia, no es México el que trata de comprar una tecnología extranjera, sino que países como Estados Unidos, Francia, Italia, Inglaterra, Japón, Argentina y otros, han solicitado ya la patente por su vivo interés para explotarla.

Además de la extracción del potasio, la alúmina y el radical sulfato contenido en el mineral, la ventaja adicional del proceso mexicano está en que el tipo de alúmina que se obtiene, - no existe prácticamente en el mercado, ya que de la bauxita y las arcillas se extrae el trihidrato de alúmina, mientras que en éste proceso, se extrae un monohidrato altamente reactivo y de gran solubilidad, que podrá sustituir con ventaja a los trihidratos.

Por otra parte, el compuesto básico de aluminio obtenido, que es de extraordinaria pureza, sirve para fabricar cualquiera de las sales de aluminio, o bien la codiciada alúmina grado metalúrgico, de una pureza de 99%, así como una gran diversidad de alúminas finales, según el tratamiento que se quiera aplicar.

Las evaluaciones técnicas y económicas del proceso ya han sido verificadas tanto a nivel de laboratorio, como a escala de planta piloto (en una planta de 1,500 toneladas de alunita por año), lo que permite pasar de lleno a proyecciones semiindustriales, o industriales.

Con el apoyo de diversos organismos gubernamentales, entre los que figuran NAFINSA y la Secretaría del Patrimonio Nacional, se hizo una larga serie de comprobaciones que decidieron a Guanos y Fertilizantes de México, S.A. a tomar el proyecto y lle

vario a escala industrial.

La planta se va a construir en Salamanca, a 22 Km. del primer yacimiento por explotarse, se ha proyectado de una capacidad de 35,000 toneladas anuales del mineral, tomará parte en una serie creciente de instalaciones, cuyo objeto será procesar una cantidad tal de alunita, que evite la importación de sales de potasio, en todas sus formas, y logre además la producción de sulfato de amonio a un precio muy bajo. En cuanto a las sales de aluminio, el plan es producir todas las variedades, principalmente el monohidrato de aluminio. El paso final, será llegar a la comercialización de la alúmina grado metalúrgico.

En el camino recorrido por el UG, y su original tecnología se ha logrado el desarrollo de nuevos sistemas, en cada uno de los procesos y operaciones que lo forman. Prácticamente todo está ideado con un criterio nacional, es decir, se trataron de encontrar los medios operacionales adecuados a la capacidad productiva del país e, inclusive, a la idiosincracia particular de los técnicos y obreros mexicanos.

Nada en el UG hace necesario un equipo de gran costo. En ninguna de sus etapas aparecen presiones, temperaturas o condiciones de operación que lo exijan. Aparte la molienda y clasificación del mineral, el proceso lo forman éstas etapas:

* Primero, la deshidroxilación. Esta se lleva a cabo en un horno que requirió un nuevo y más económico sistema de recuperación de calor. Tal cosa se obtiene mediante la recirculación hasta de un 80% de los gases de combustión, gracias al empleo de una cámara hiperbárica. Este logro es independiente de la alimentación aire-combustible.

* In seguida, el mineral deshidroxilado se alimenta a un nuevo tipo de reactor de discos, en el cual se sustentan novedosos criterios para las reacciones químicas en tres fases (con presencia de sólidos, líquidos y gases). Este reactor, juntamente con anofaco, permite la solubilización del sulfato de potasio y la formación del sulfato de amonio. Ambas sustancias permanecen en solución, lo que hace posible obtener una mezcla de las dos o su separación en sales diferentes.

En el residuo quedan la sílice y la alúmina en forma altamente reactiva, las que, durante la siguiente etapa, se tratan sucesivamente con ácidos débiles y fuertes, de manera que el aluminio pasa a formar soluciones. Aquí queda otro residuo, formado de manera principal por sílice.

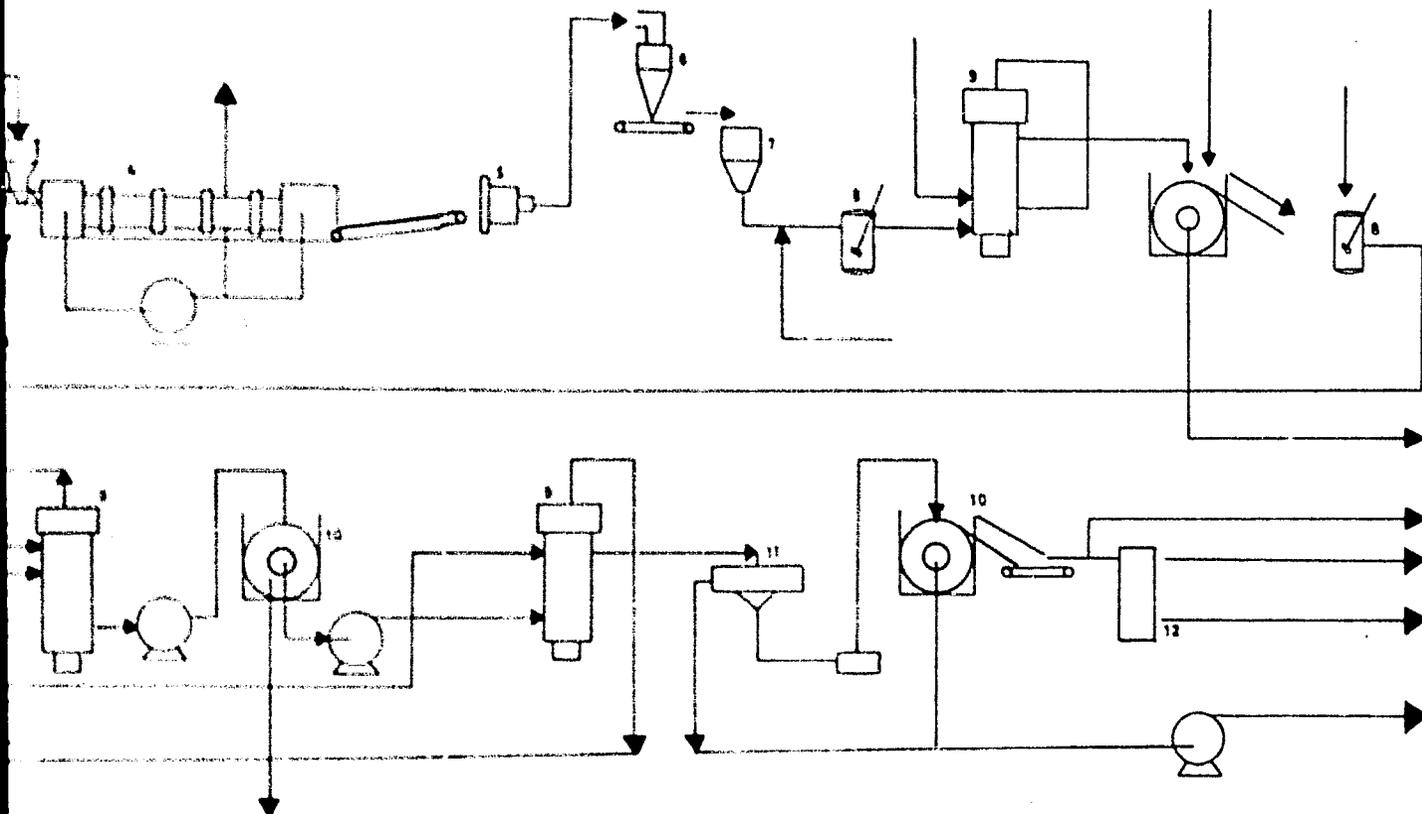
* Las soluciones obtenidas de las sales de aluminio, se llevan a otro reactor, en el que se precipita un compuesto básico de aluminio de alta pureza. Aquí los ácidos débiles y fuertes se recuperan, para volver a utilizarse cuantas veces se quiera.

* En la etapa final, el compuesto básico de aluminio se filtra y lava, para obtener, a partir del mismo, sales de aluminio de alta pureza, o alúmina de grado metalúrgico.

Este proceso se representa en el diagrama siguiente.

PROCESO UC

- 1.- Mineral Crudo.
- 2.- Primera Compresión.
- 3.- Segunda Compresión.
- 4.- Horno Potatorio.
- 5.- Molino de Bolsas.
- 6.- Clasificador Neumático.
- 7.- Alitador.
- 8.- Tanque de Sepulpa.
- 9.- Colector.
- 10.- Filtro de Tanque.
- 11.- Separador.
- 12.- Horno.



TESIS	PROFESIONAL	FACULTAD DE QUIMICA 1972
PROCESO	U. O	
OBTENCION DE	ALUMINA	

ALUMINA COMO CATALIZADOR Y PORTADOR DE CATALIZADORES.- La alúmina tiene usos importantes como portador y como catalizador, y para éste fin, se emplean diversos tipos según las características que se deseen. Los tipos muy adsorbentes o alúminas activadas se expenden en forma granular y de tabletas de tamaño apropiado para lechos catalizadores fijos. La magnitud de su superficie depende del método de preparación y del grado de activación. Las formas comerciales tienen entre 100 y 400 m² de área/gramo. La mayoría de los tipos contienen carbonato sódico como impureza pero en algunas variedades solo llega a 0.11 o menos. Algunas alúminas activadas tienen resistencia excepcional contra el calor y conservan su área a 400 °C.

Las alúminas activadas se emplean en reacciones de deshidratación, como en la conversión de alcohol etílico en etileno, y en otras reacciones en que el agua es el reactante o el producto. Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones, por ejemplo, la desintegración, isomerización, deshidrogenación, desulfurización y desfluoración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto y muchos catalizadores comerciales son mezclas de dos o más sustancias. La alúmina activada es una sustancia útil que está en muchas de esas composiciones, se puede emplear para conseguir gran área, más estabilidad, forma física más covalente y bajo costo.

Los óxidos de molibdeno, cromo y vanadio que impregnan la alúmina activada son buenos catalizadores de la deshidrogenación, como la conversión de butano a butadieno, así como de la deshidrogenación ciclizante, fuente de tolueno y otros hidrocar-

burros aromáticos. Los metales de actividad catalítica como el níquel, hierro, cobalto y platino, se emplean con soporte de alúmina con el fin de elevar su potencia de hidrogenación y síntesis.

La alúmina tabular es una variedad porosa de poca área que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad se recomienda como portador de agentes activos en reacciones en que no es necesaria una gran superficie. Las reacciones de oxidación son de esta índole, por ejemplo, se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tabular se obtiene en variedades con menos de 0.01 de carbonato sódico. La gran pureza y estabilidad de esta clase de alúmina la hace adecuada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor en reacciones catalizadas.

La alúmina empleada como portador de catalizadores puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por sí misma tenga poca actividad respecto a la reacción catalizada. Es necesario escoger el tipo adecuado de alúmina para determinada aplicación. Además, es preciso determinar la cantidad de agente activo que ha de sostener la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y costo de la composición.

B.- SILICOALUMINATOS CRISTALINOS.

Son también llamados zeolitas o tamices moleculares, su fórmula general es: $M_v(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot z(H_2O)$, en donde M es un ca tión monovalente o divalente. En el primer caso, v es igual a x, y si consideramos a M divalente, v es igual a 1/2 de x. El catión puede ser cambiado reversiblemente sin destruir la estructura del silicoaluminato. El agua puede ser también removida sin destruir la estructura y puede ser reemplazada por otras moléculas, cuyas dimensiones sean más pequeñas que el tamaño del poro de las cavidades que están regularmente distribuidas en la estructura. Las zeolitas pueden producirse natural o sintéticamente, en los años recientes se les ha dado una gran importancia como adsorbentes y catalizadores.

CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS.- Alrededor de 40 zeolitas aparecen en la naturaleza, y un número similar se ha producido sintéticamente. se han clasificado en base a la apariencia del grosor morfológico y en la evidencia obtenida del análisis estructural de rayos X. En la vieja clasificación morfológica las clases eran: zeolitas fibras (natrolita, scolecita, meselita, tomsonita y eddingtonita), zeolitas en placa (henlandita, brewsterita, wellsita, harmotome, stilbita y mordenita); zeolitas de estructura tridimensional (chabazita, gmelinita, levinita, faujasita y analcita).

La nueva clasificación está basada en un arreglo similar de unidades de estructuras secundarias reveladas por difracción-

de rayos X, la clasificación por grupos es: analcita, natrolita, chabasita, harmotome, heulandita, mordenita y faujasita. El único grupo que será discutido en detalle, será el grupo de la faujasita porque éste es el grupo de zeolitas usado como catalizadores.

HISTORIA. - En la mitad del siglo XVIII el Barón Cronstedt observó que calentando cristales de ciertos metales aparecían la fusión y la ebullición al mismo tiempo. Este fenómeno era llamado de intumescencia o hinchazón, y a los materiales de la hinchazón los llamaba zeolitas, del griego "zeo" hervir y "Lithos" piedra. En 1840 Saunour reportó que las zeolitas soportaban una deshidratación reversible y durante éste proceso no había cambio en la transparencia del cristal. Las zeolitas estudiadas en aquél tiempo eran la chabasita, la heulandita y analcita.

En el siglo II se estudiaron y desarrollaron las propiedades de adsorción de las zeolitas. En 1925, Weigel y Steinholt descubrieron las propiedades selectivas de adsorción de la chabasita, observaron que adsorbía rápidamente agua, alcohol metílico, etílico, ácido fórmico, pero rechazaba acetona, benceno, éter.

En 1930 Pauling y Taylor determinaron la estructura cristalina de las zeolitas analcita y natrolita. Mostraron la presencia en éstas estructuras de cavidades cuyas partes actuaban como tamices moleculares. El desarrollo de las técnicas de difracción de rayos X en las tres décadas anteriores permitió una rápida caracterización y determinación de estructuras de un gran número de zeolitas, más tarde, Baner empezó un estudio completo de las propiedades de adsorción de las zeolitas, esto trajo como consecuencia la síntesis de numerosas zeolitas por altas presiones y métodos hidrométricos.

En 1940, Milton de la Linde Division de U.C.C., estudió el uso de las zeolitas que se utilizaban para la separación industrial de gases, sus colegas hicieron un programa de materiales de zeolitas, encontrando que no era necesario usar grandes presiones para síntesis hidrotérmicas y era posible preparar en el laboratorio no solo algunas zeolitas naturales, sino otras de estructura completamente nueva, como las zeolitas Linde 4A, Linde X, Linde Y, etc.

La Davison Chemical Division de W.R. Grace & Co., también produjo un silicoaluminato cristalino llamado Microtrap.

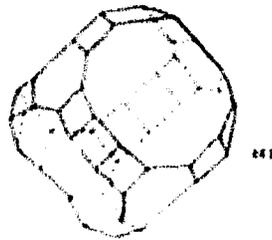
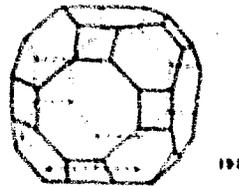
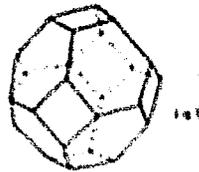
Durante la década pasada, la síntesis de zeolitas encontró su aplicación en el secado y la separación selectiva de gases. Esto habilitaba la absorción de moléculas de agua y rechazaba sustancias cuyo diámetro molecular era mayor que el tamaño del poro que tenían las zeolitas particularmente usadas como agentes de secado; las zeolitas también fueron usadas como cambiadores de iones.

El uso particular que nos concierne es su aplicación como soportes y catalizadores altamente activos para una variedad de reacciones, particularmente aquellas que involucran la transformación de hidrocarburos del petróleo.

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS (FAUJASITA).:

En tanto que la mayoría de los trabajos catalíticos en zeolitas involucran el uso de los miembros de la clase faujasita, el nuestro estará limitado a las estructuras de faujasita Linde A, Linde X, Linde Y.

Las características más importantes de éstas en la química



ESTRUCTURAS DE TAMICES MOLECULARES

140) CUBO OCTAEDRO CONVENCIONAL

141) TIPO A

142) TIPO B + Y CONVENCIONAL

ca catalítica son:

1.- Los factores que determinan el tamaño de los poros y que permiten la entrada a moléculas localizadas en los centros laterales de los poros del catalizador.

2.- El número y la localización de los centros activos dentro de los poros. Estructuralmente, las zeolitas tienen las siguientes formas de bloques en orden creciente de complejidad:

- a) Tetrahedros oxígeno-silicio. (Aluminio).
- b) Anillos (de 4, 6, 8, 12 miembros).
- c) Cavidades primarias (cubos, prismas hexagonales y octahedros truncados).
- d) Cavidades secundarias y canales formados por el enlace con las cavidades primarias.

Además, las siguientes características estructurales son de importancia para la catálisis:

- e) La distribución del aluminio y la sílice mezclados con el oxígeno tetrahédrico.
- f) La localización del sitio de los cationes.
- g) La gráfica de cristalización del agua y de la sílice.

A continuación daremos una breve explicación de los cuatro primeros incisos anteriormente mencionados:

a) TETRAHEDROS.- La estructura de una zeolita consiste en un retículo tridimensional de tetrahedros de oxígeno con un átomo de silicio SiO_4^{4-} ó aluminio AlO_4^{5-} en su centro.

El acomodo físico de los átomos de silicio, aluminio y

ca catalítica son:

1.- Los factores que determinan el tamaño de los poros y que permiten la entrada a moléculas localizadas en los centros laterales de los poros del catalizador.

2.- El número y la localización de los centros activos dentro de los poros. Estructuralmente, las zeolitas tienen las siguientes formas de bloques en orden creciente de complejidad:

- a) Tetrahedros oxígeno-silicio. (Aluminio).
- b) Anillos (de 4, 6, 8, 12 miembros).
- c) Cavidades primarias (cubos, prismas hexagonales y octahedros truncados).
- d) Cavidades secundarias y canales formados por el enlace con las cavidades primarias.

Además, las siguientes características estructurales son de importancia para la catálisis:

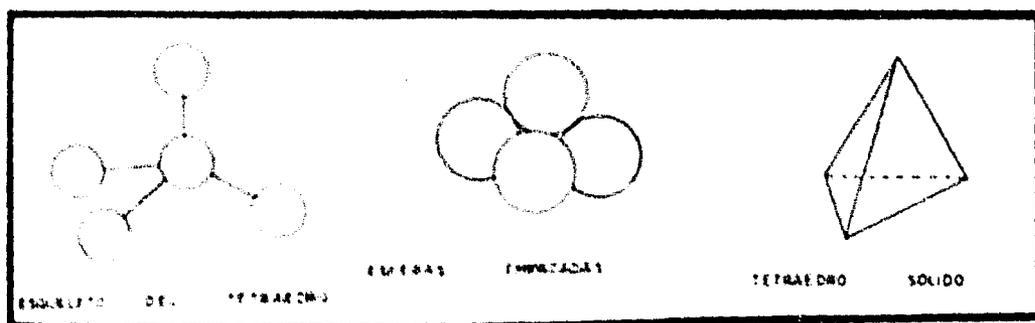
- e) La distribución del aluminio y la sílice mezclados con el oxígeno tetrahédrico.
- f) La localización del sitio de los cationes.
- g) La gráfica de cristalización del agua y de la sílice.

A continuación daremos una breve explicación de los cuatro primeros incisos anteriormente mencionados:

a) TETRAHEDROS. - La estructura de una zeolita consiste en un retículo tridimensional de tetrahedros de oxígeno con un átomo de silicio SiO_4^{4-} ó aluminio AlO_4^{5-} en su centro.

El acomodo físico de los átomos de silicio, aluminio y

oxígeno en la estructura cristalina, es tal que cada celda es esencialmente un cubo. Cada ión silicio con valencia cuatro positiva se neutraliza completamente con cuatro iones oxígeno compartiendo un electrón con cada uno. El electrón restante en cada átomo de oxígeno se satisface con la asociación de un segundo ión silicio, extendiéndose todos los átomos en una estructura tridimensional. La siguiente figura representa la armazón tridimensional de un arreglo tetrahédrico.



Los iones aluminio se encuentran con la misma coordinación cuádruple de los iones silicio, pero dado que posee valencia tres positiva, el exceso de carga negativa de sus tetrahedros se compensa con la presencia de un catión monovalente (sodio, potasio), o la "mitad" de un catión divalente en las proximidades del tetrahedro.

Las figuras polihedras más comunes a que dan lugar éstos arreglos tridimensionales de tetrahedros en los cristales son: cubos, prismas hexagonales, prismas octagonales, tetrahedros truncados.

cados y octaedros cúbicos truncados.

b) ANILLOS.- El catalizador de faujasita puede tener anillos de 4, 6, 8, 12 y 14 miembros, que se forman con tetrahedros de silicio (aluminio) por puentes de oxígeno, en las caras de las figuras polihedras anteriormente mencionadas, siendo su naturaleza y acomodo la base de la clasificación moderna de las zeolitas.

Las posiciones de los tetrahedros de aluminio y silicio en las coordenadas atómicas conservan un orden definido según lo revelan los procesos de difracción con rayos X, siendo que las uniones Al-O-Al no se presentan. En las zeolitas A y X, la relación Si/Al es de 1 produciendo una secuencia alternada de átomos, mientras que en las zeolitas del tipo Y, ésta relación es variable y mayor que 1. Así, la zeolita Y tiene dos átomos de aluminio y dos de silicio alternando posiciones en un anillo de cuatro miembros.

Los anillos de cuatro miembros tienen una abertura de poro despreciable. En un cubo hay seis de éstos anillos; seis en un prisma hexagonal, seis en el octaedro truncado; doce en un octadecaedro (unidades de las cavidades secundarias de las zeolitas tipo A) y dieciocho en las grandes cavidades de las zeolitas tipo X y Y.

Los anillos de seis miembros tienen una abertura de poro de 2.2 Angstroms, siendo importantes en la estructura tipo A, donde la cavidad mayor contiene seis de tales anillos.

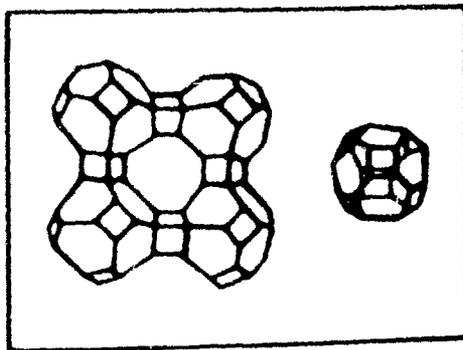
Los anillos de ocho miembros tienen un tamaño de poro de 4.3 Angstroms, siendo al igual que los anteriores, importantes

en la estructura tipo A.

Los anillos de doce miembros tienen una abertura de 8 a 7 Angstroms, están presentes en las cavidades de las zeolitas tipo L y Y, donde cuatro de ellos están acomodados en los lados de un tetraedro truncado.

c) CAVIDADES.- La siguiente unidad estructural está representada por cavidades formadas por anillos de 4, 6, 8 y 12 miembros combinados en estructuras abiertas tridimensionales. Se distinguen dos tipos: (1) las cavidades primarias que no se transforman en otras más simples, (2) las cavidades secundarias que resultan de la combinación de las anteriores.

La cavidad más sencilla a que dan lugar tetrahedros y anillos es de forma cúbica, formada con ocho tetrahedros silicio (aluminio) en los vértices y anillos de cuatro miembros en las seis caras. Sirve de enlace a los octahedros truncados en las zeolitas tipo A como se muestra en la figura:



Las cavidades de prismas hexagonales se encuentran en las zeolitas tipo X y constan de doce tetrahedros silicio (aluminio) distribuidos en dos caras paralelas de anillos con seis miembros.

La cavidad en forma de octahedro truncado (también conocido como cavidad beta o cubooctahedro), contiene 24 tetrahedros (51, 41), formándose seis anillos de cuatro miembros y ocho anillos de seis miembros. El diámetro libre de la cavidad es de 6.6 Angstroms.

En las zeolitas tipo A, los octahedros están enlazados en forma de arreglo cúbico mediante uniones de cubos, produciendo un octahedro cúbico truncado en el centro con un diámetro de 11 Angstroms aproximadamente, como se aprecia en la figura anterior.

Dicha cavidad, la más compleja, está formada de 48 átomos de silicio y aluminio en los vértices, 96 átomos de oxígeno y un número de átomos metálicos igual o equivalente al número de átomos de aluminio. Tiene además 14 caras cuadradas, 8 hexagonales y 6 octagonales (estas últimas arregladas en forma cúbica). La abertura de poro de estos anillos de 8 átomos es de 4.3 Angstroms, mientras que a la parte interna le corresponde un diámetro de 11.4 Angstroms y un volumen de 760 Angstroms.

De esta manera las cavidades se encuentran ordenadas en un modelo tridimensional continuo, formado en esta base un sistema de canales enlazados con un diámetro máximo de 11.4 Angstroms y un mínimo de 4.3 Angstroms.

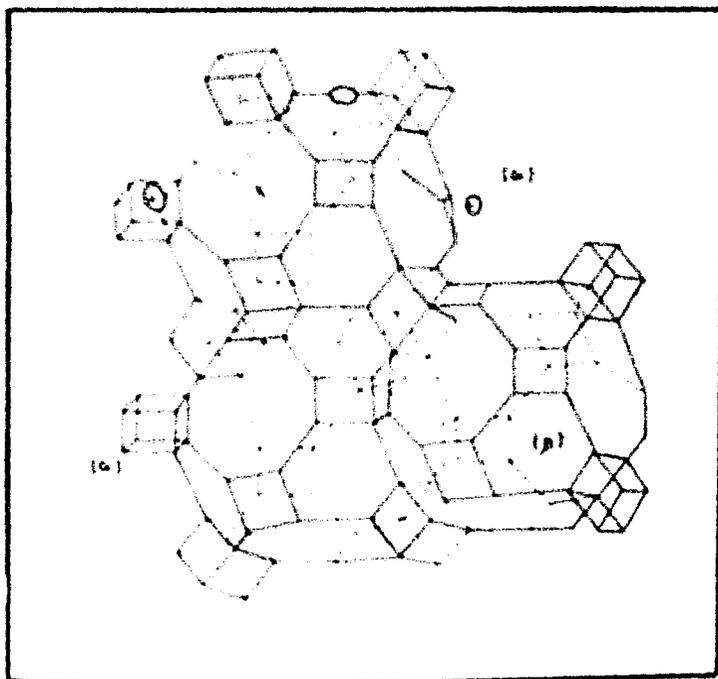
En el octahedro cúbico truncado, se conjuntan finalmente los tres tipos de cavidades de los tamices tipo A que dan origen a los microporos en el esqueleto tridimensional como se ve en la siguiente figura; en donde:

1) las cavidades alfa (cubooctahedro truncado) localizadas en el centro de la celda unitaria y delimitadas por seis aberturas

turas de anillos con ocho miembros con un arreglo cúbico de bordes y esquinas truncadas (con diámetro de 4.2 Angstroms) que enlazan otras tantas cavidades alfa contiguas y forman los canales de penetración de las moléculas.

ii) La cavidad beta, que son ocho unidades en total, rodean a las unidades alfa, ocupan el espacio de los octaedros truncados con aberturas de 2.3 Angstroms de diámetro y un volumen de 160 \AA^3 .

iii) Las cavidades gamma, localizadas en los doce cubos circundantes a las celdas que conectan las caras cuadradas de las unidades beta.



PROCESO DE MANUFACTURA COMERCIAL. - La composición y estructura de los tamices moleculares están bosquejadas en las patentes editadas por la División Linde.

El esquema del proceso seguido por éste departamento está dividido en dos secciones:

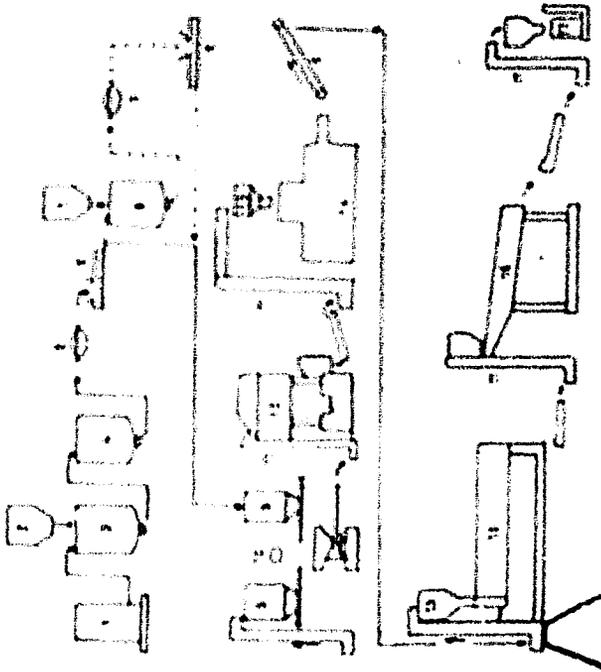
- a) la formación de los cristales de zeolitas.
- b) la formación de gránulos de tamices moleculares.

Los silicatos, aluminatos e hidróxidos de sodio en relaciones variables de acuerdo con el tipo de tamiz deseado, son medidos automáticamente en los tanques de mezclado y agitados hasta su homogeneización. El gel resultante es bombeado a un tanque de cristalización donde es mantenido a una temperatura cercana a los 112 °F durante varias horas, dependiendo de la estructura cristalina que se desea producir.

El progreso de la cristalización es seguido por diversas técnicas de control, incluyendo la difracción con rayos X de muestras removidas del digestor. Después de que se ha completado la cristalización, la lechada de cristales es filtrada y lavada en un filtro giratorio al vacío, previa obtención de resultados satisfactorios en las pruebas intermedias de control.

Después de la primera filtración, el producto se encuentra ya sea en la forma del tipo 4A ó en la del tipo 13X, ambas son formas sódicas de tipos cristalinos básicamente diferentes.

Si se desean otras variedades, para ser producidas, el tipo de los tipos originales debe ser intercambiado. Por ejemplo, para producir el tipo 5A, el sodio es cambiado por calcio en el enrejado cristalino, tratando el tipo 4A preferentemente con una



TEJIS	PROFESIONAL	FACULTAD DE
PROCESO DE MANUFACTURA DE		QUIMICA
TANCES	MOLECULARES	1977

PROCESO DE MANUFACTURA DE FIBRAS MOLECULARES O ZEOLITAS.

- 1.- Depósito de silicatos.
- 2.- Depósito de aluminato de sodio.
- 3.- Tanque de reciclado.
- 4.- Digestor.
- 5.- Filtros.
- 6.- Transportadores.
- 7.- Depósito de cloruro de calcio.
- 8.- Intercambiador iónico.
- 9.- Tolvas de conglomerados y arcilla.
- 10.- Cásculas.
- 11.- Elevadores.
- 12.- Triturador de la mezcla.
- 13.- Alimentadores.
- 14.- Equipo de extrusión.
- 15.- Secador rotatorio.
- 16.- Horno rotatorio.
- 17.- Depósito del producto.

solución de cloruro de calcio. El tipo resultante se filtra, obteniéndose conglomerados del tipo SA.

El agua de proceso no se muestra en el diagrama de flujo para su simplificación, sin embargo, ésta se suministra a todos los tanques y digestores, así como al filtro giratorio al vaciándose los cristales son lavados antes de entrar a la sección de formado del producto en la planta.

En la sección de formación del producto, el polvo de mallas moleculares es mezclado con arcilla y extruido en forma de gránulos o píldoras. Se secan y calientan para impartirles resistencia mecánica y activarlas removiendo el agua original de la estructura cristalina en un horno rotatorio a 1100 °F, inmediatamente las píldoras se enpaquetan en botes sellados para prevenir nebulas y contaminaciones con impurezas, como se muestra en el diagrama de proceso.

No se tienen problemas especiales de corrosión en la planta, siendo satisfactorio el uso de acero y fierro forjado, excepto en las bombas y válvulas, en donde se emplean aleaciones inoxidables. El compuesto químico manipulado más corrosivo es el cloruro de calcio concentrado y caliente. Se le inhibe adicionándose a la solución, cromato de calcio.

Para la mayoría de los propósitos, los tamices moleculares son producidos en dos tamaños diferentes. En la manufactura, el polvo cristalino se mezcla con un cementante y se extruye en pequeñas barritas cilíndricas semejantes a granos de arroz con un diámetro de 1/16 de pulgada ó de 1/8. La densidad del conglomerado es de 33 a 45 libras por pie cúbico respectivamente.

TIPOS MANUFACTURADOS. - Tres tipos de tamices moleculares son usados comercialmente y otros más tratados experimentalmente por la División Linde. De ellos, los más comunes son los siguientes:

a) Tamiz del tipo 3A. - Es la forma potásica de la estructura cristalina del tipo A. Adsorbe moléculas con diámetros críticos y tiene por fórmula química: $K_2Na_3(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 12H_2O$.

b) Tamiz del tipo 4A. - Es un aluminosilicato sódico que adsorbe moléculas con diámetro crítico abajo de los 4 Angstroms, y tiene por fórmula química: $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 12H_2O$.

c) Tamiz del tipo 5A. - Es la forma cálcica de la estructura cristalina tipo A, adsorbiendo moléculas con diámetro crítico de hasta 5 Angstroms, y cuya fórmula química es: $Ca_{4.5}Na_3(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12} \cdot 12H_2O$.

d) Tamiz del tipo 10A. - Es un adsorbente a base de aluminosilicatos cristalinos, elaborado para la separación de ciertos componentes complejos y muy grandes, que tengan propiedades muy semejantes. Este tipo adsorbe moléculas con diámetros críticos hasta de 8 Angstroms, siendo su fórmula química la siguiente: $Ca_{32}Na_{22}(AlO_2)_{46}(SiO_2)_{106} \cdot 12H_2O$.

e) Tamiz del tipo 13X. - Es una especie básicamente diferente a los tipos 3A y 4A, que puede adsorber compuestos ramificados, cíclicos y normales. Tiene por fórmula química: $Na_{36}(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106} \cdot 276H_2O$ y un tamaño de poro de 10 Angstroms.

CARACTERÍSTICAS. -

a) Selectividad.- Una de las características más pronunciadas que diferencian a los tamices moleculares de otros adsorbentes, es la uniformidad en su abertura de poro, lo cual les permite seleccionar en base al tamaño y configuración molecular. Dicha selectividad da por resultado una aplicación práctica en la separación y purificación de muchos materiales orgánicos, sirviendo también en aquellos casos donde dos ó más compuestos en una mezcla deban ser adsorbidos simultáneamente.

b) Conductividad eléctrica y pH.- Las zeolitas exhiben una conductividad eléctrica de tipo iónico debido a la migración de los cationes positivos a través de los canales de la estructura. La habilidad de los cationes para transportar corriente, depende de su movilidad iónica, de su carga, del tamaño y localización de la estructura.

Por otra parte, a pesar de que los tamices moleculares son de naturaleza alcalina (tienen un intervalo de pH de 9 a 10.5 en lechada acuosa), la mayoría de los tipos son estables en soluciones presentes con intervalo de pH de 5 a 12 y unos cuantos en un pH de 3.

c) Influencia de la temperatura.- Debido a que el calor afecta directamente el comportamiento de las moléculas, la regulación de la temperatura da un control preciso sobre las propiedades tamizantes de las zeolitas. Las moléculas que son más angostas que el diámetro libre de las aberturas, entran al cristal más rápidamente a baja temperatura. Sin embargo, aquellas que son un poco más grandes se comportan peculiarmente con la disminución de la temperatura.

Evidentemente, el diámetro efectivo de las aberturas, depende parcialmente de la temperatura, ya que al enfriar un cristal, las vibraciones de sus átomos se amortiguan disminuyendo -- tanto el diámetro efectivo de los orificios como su diámetro libre y la energía cinética de las moléculas gaseosas.

d) Propiedades. -- En contraste con otros adsorbentes, los zeolitos son cristalinos y están dotados de excelentes propiedades físicas que les impiden desbaratarse o carbonizarse al ser puestos en contacto con ácidos. Las aberturas de poros con dimensiones moleculares uniformes, dan lugar a propiedades muy características, como las descritas a continuación:

PROPIEDAD	Tipo 4A	Tipo 5A	Tipo 13X
Diámetro efectivo del poro (Å)	4	5	10
Area superficial (m ² /g)	650	650	525
Volumen interno de adsorción	0.231	0.244	0.28
Máxima temperatura estable del cristal °C	700	700	700
Potencial hidrógeno en agua	10	9	9
Tamaño del gránulo (pulgadas)		1/16 y 1/8	
Densidad del conglomerado (lb/ft ³)	43	43	40
Capacidad de agua (l en peso)	23	24	28
Estabilidad ácida mínima pH	5	5	5

C. - SILICOALUMINATOS AMORFOS.

(Geles Semiamorfos)

ALUMINA GEL. - El término gel se aplica a las preparaciones de alúmina amorfa o principalmente amorfa, de forma hidratada que se obtienen de soluciones de sales de aluminio o aluminatos alcalinos. Los productos obtenidos, dependiendo de las condiciones de preparación difieren ampliamente en pureza, en contenido de agua y en características físicas (textura y superficie específica).

Los principales constituyentes de los geles son la fase amorfa y la bohemita coloidal (como el gel tipo alfa-monohidrato). Estas dos fases, coexisten frecuentemente, y pueden aparecer constituyentes adicionales como trihidratos cristalizados.

En precipitaciones a un pH menor de 7 se obtiene un gel amorfo impuro que puede retener grandes cantidades de aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , etc), excediendo posiblemente del 20%. El contenido de agua de hidratación del gel seco es del orden de 3 moles de agua por mol de Al_2O_3 , mostrando un área específica de pocos metros cuadrados por gramo solamente. En ciertos casos excepcionales se puede obtener el gel amorfo puro por precipitación de nitrato de aluminio con amoníaco a un pH de 8, el precipitado se lava y seca rápidamente en un recipiente a 25 °C.

Precipitando a un pH de 9 obtenemos un gel del tipo bohemita, que es fácilmente purificado, y se encuentra menos hidratado, su composición es aproximadamente $\text{Al}_2\text{O}_3/1.5-2 \text{H}_2\text{O}$. El arreglo cristalino tiene semejanza con el correspondiente alfa-mono-

hidrato cristalizado pero los cristaliticos están considerablemente modificados y distorsionados; su tamaño es del orden de 50 Å y su contenido de agua de constitución es bastante mayor que la de los usuales monohidratos. El gel de alúmina pierde su agua de constitución progresivamente por calentamiento aproximadamente a partir de 150°C aunque quedan trazas que no se eliminan sino hasta 300°C.

El gel seco tipo bohemita presenta un área superficial de 100 a 150 m²/g, con poros de 50 a 100 Å de diámetro. A 500°C se reduce gradualmente el contenido de agua de constitución, que no produce modificaciones esenciales en la textura pero por regla general incrementa el área superficial.

Finalmente, el uso de pH mayores a 10 favorece la aparición de hidratos finamente cristalizados (beta-trihidrato, nordstrandita, y alfa-trihidrato). Los geles son mezclas de éstas fases y tienen un contenido de agua de hidratación de Al₂O₃/2.5-3-H₂O.

Algunas variedades de alúmina amorfa más o menos hidratada y de gran área superficial, pueden ser obtenidas a partir de ciertos compuestos orgánicos, como ejemplo tenemos, la descomposición del nitrato de aluminio por vapor o calentamiento, y la hidrólisis del isopropóxido de aluminio.

Las principales formas de alúmina amorfa son: trihidrato de alfa-alúmina (gibbíta o hidrargilíta), trihidrato de beta-alúmina (bayerita), monohidrato de alfa-alúmina (bohemita), monohidrato de beta-alúmina (diaspora) y por último la nordstrandita - la cual se obtiene por precipitación de una solución de cloruro o nitrato de aluminio con amoníaco, a un pH de 7.5 a 9.

SILICA GEL. - Existen 2 métodos comerciales para la preparación de sílica gel, el método de masa o volumen fijo (bulkact) y el método Slurry. El proceso de masa o volumen fijo, consiste en los siguientes pasos:

a) Una sílice hidrozol se prepara por una mezcla de silicato de sodio y un ácido mineral fuerte.

b) El hidrozol es conjuntado para formar un gel, de lo que resulta un hidrogel que es frito mecánicamente. La concentración de sílice, la temperatura, y el pH de neutralización pueden tener un efecto marcado en el tiempo de gelación y en las propiedades del gel final como su densidad, su área superficial y su volumen de poro.

c) Las partículas de hidrogel son lavadas para librarlas de electrolitos. La temperatura, el pH, y el tiempo de lavado -- pueden alterar drásticamente las propiedades del producto de sílice final.

d) El hidrogel lavado, es finalmente secado y/o "activado" por métodos térmicos. Las propiedades del gel final pueden ser alteradas por el secado. La sílica gel de éste proceso es un producto granular, vidrioso.

El proceso slurry consiste en mezclar silicato de sodio con un ácido a una concentración de sílice y pH tal, que se forme un precipitado gelatinoso, la mezcla puede hacerse en un proceso semicontinuo o en tandas (batch). La sílice hidrogel, puede ser lavada antes o después del secado. El secado utilizado es generalmente un secado por aspersión. Esta sílica gel es la que más se utiliza como catalizador, o como base para catalizador.

Propiedades de la Silica Gel. - Es generalmente aceptado que la gelación del hidrosol de sílice es una manifestación de la polimerización de unidades de sílice. Cuando la gelación ocurre a un pH ácido las micelas de sílice son extremadamente pequeñas. Los enlaces cruzados tridimensionales de éstas finas micelas, por condensación y polimerización (que continua durante el lavado y el secado) deja una estructura como un "montón de heno" de estrechamente finos poros.

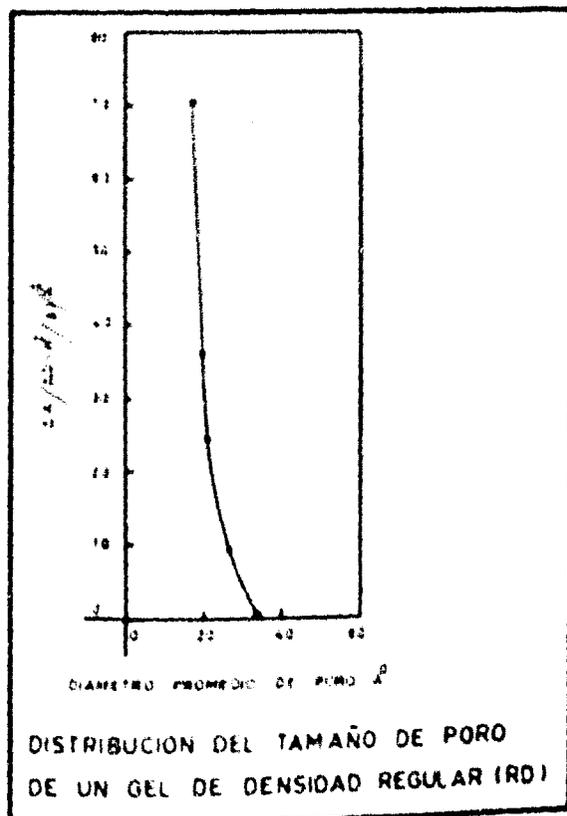


El pequeño tamaño de las micelas de sílice da un producto con un área superficial de más de 800 m²/g. Cuando el hidrogel de sílice es lavado o conservado a un pH y temperatura altas, el transporte de sílice se lleva a cabo, produciendo un crecimiento de las micelas. Como resultado, el promedio de diámetros de poro es mayor, el volumen del poro se incrementa y el área superficial decrece.

Por modificaciones en las técnicas de preparación, se puede obtener una amplia variedad de tipos de gel. Es conveniente agrupar ésta variedad en tres tipos principales: (a) sílica gel de densidad regular (RD), con una gran área superficial interna; (b) sílica gel de densidad intermedia (ID), con una baja área superficial y un volumen de poro mayor, el doble que el tipo anterior; (c) sílica gel de baja densidad o aerogel (LD) con un área superficial menor y un gran volumen de poro. Las propiedades generales de éstos tres tipos de gel están dadas a continuación:

Propiedades	Densidad Regular	Densidad Intermedia	Densidad Baja
Densidad, g/ml			
aparente	0.67-0.75	0.35-0.40	0.12-0.17
partícula	1.1-1.2	0.65-0.75	
totalmente	2.20	2.20	2.20
Área superficial, m ² /g	250-300	300-350	100-200
Volúmen de Poro, ml/g	0.17-0.20	0.2-1.1	1.4-2.0
Diámetro Promedio de Poro, Å	22-26	120-160	180-220

La distribución del tamaño de poro de un gel de densidad regular (RD), se muestra en la siguiente figura:



La sílica gel de densidad regular se distingue por sus poros extremadamente finos, lo que da por resultado su alta capacidad para adsorber agua y otras moléculas polares. Por pruebas estadísticas se ha podido comprobar que ésta sílica gel puede adsorber aproximadamente 71 de agua a 25°C y 101 rh. El rango de adsorción está entre 40 y 101 rh.

Una propiedad importante de la sílica gel 80 es que el producto no es una sílice completamente deshidratada, contiene "partes de agua", que están presentes como grupos hidroxilo unidos a la sílice matriz. Estos grupos son importantes en la determinación de la estructura y de las características adsorptivas.

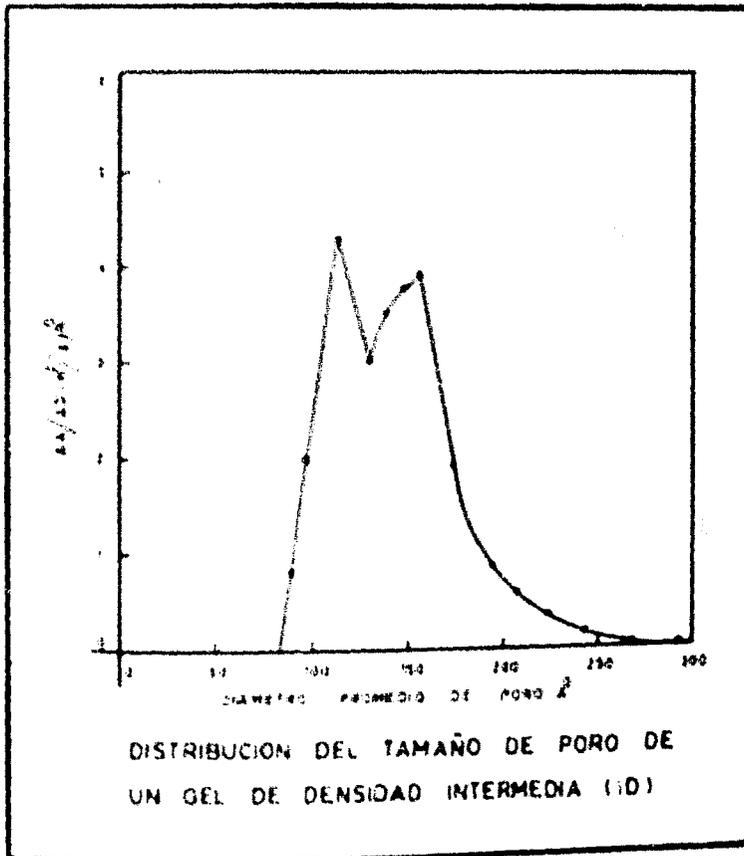
El mecanismo general de adsorción de la sílica gel regular es similar al de otros sólidos porosos., Esto incluye una alta selectividad para moléculas polares, una gran área superficial, y un gran porcentaje de pequeños poros.

La sílica gel de densidad intermedia se distingue por su gran diámetro de poro promedio y por el volumen del poro. La mayoría de los poros finos no se crean en ésta preparación. La micela de sílice (el monómero fundamental polimérico) es muy grande, resultando una polimerización punto a punto en las líneas de cruce de la partícula de sílica gel, que es a menudo comparada en dureza al producto 80 cristalino. La sílica gel 10 tiene poca capacidad de adsorción a bajas humedades relativas. Sin embargo, tienen un volumen de poro grande y una capacidad de adsorción de 90 a 100% a una humedad relativa cercana a la de saturación.

La sílica gel 10 puede crecer rápidamente a una partícula de sílice con un tamaño de partícula de 1 a 20 micras.

La sílica gel de baja densidad está caracterizada por tener siempre un gran promedio de diámetro de poro y un volúmen de poro como en el tipo 10. Es generalmente preparado como un polvo fino con un tamaño entre 1 y 3 micras y una densidad baja.

La distribución del tamaño de poro para un gel de densidad intermedia (10) se representa en la siguiente figura.



V.- CLASIFICACION SEGUN SU USO.

1.- Industria Petrolera.

El estudio de aquellas industrias que son indispensables para satisfacer las necesidades primordiales de una sociedad es de suma importancia, pues de ellas depende en gran parte, el desarrollo económico de los países. A éstas se les da el nombre de Industrias Básicas.

Entre las industrias básicas con las que contamos en la actualidad, la más importante es la industria petrolera, porque en la mayoría de las materias que emplea el hombre se utiliza el petróleo o alguno de los productos que de él se obtienen. Confirma lo anterior el dato estadístico de que el 93% de la energía consumida en nuestro país, es proporcionada por ésta industria conocida por nosotros como Petróleos Mexicanos.

México se conoce como país petrolero desde el año de 1901, en que se logró la primera producción comercial. Durante el período de 1915 a 1924, fué considerado entre los países productores más importantes del mundo, gracias a las grandes producciones de petróleo del distrito Abasco-Pinuco, al sureste de Tampico y a la vieja Faja de Oro.

La exploración petrolera en nuestro país, se inició en forma incipiente a partir de 1900, haciéndose en forma sistemática y organizada a partir de 1942.

En el período de 1901 a 1969 se produjeron 2,576,657,246

barriles de petróleo crudo, contando con reservas totales probadas de hidrocarburos incluyendo crudos, líquidos de absorción condensados, y gas convertido a líquido 5,567 millones de barriles que al momento presente garantizan la producción por 20 años.

Desde el punto de vista petrolero, no todo nuestro territorio presenta condiciones geológicas apropiadas para la acumulación de hidrocarburos. La región conocida con mayores posibilidades y donde se encuentran los distritos productores es la línea costera del Golfo de México, desde las estribaciones de la Sierra Madre Oriental en el noreste, hasta la Península de Yucatán, sobre los estados de Nuevo León, Tamaulipas, parte oriental de San Luis Potosí, Veracruz, Tabasco, Campeche y la Península ya citada.

En las zonas costeras sumergidas dentro de las aguas del Golfo de México, los recientes descubrimientos de los campos de Arroyo y la Baja de Oro marina, así como los datos exploratorios obtenidos frente a las costas, colocan a la plataforma continental del Golfo de México como provincia petrolera de primer orden, que en el futuro aportará sustanciales nuevas reservas.

Otras regiones con características geológicas apropiadas, pero donde los estudios exploratorios todavía no han definido sus posibilidades, son la Cuenca de Chihuahua, y la plataforma continental del estado de Chiapas, en el Océano Pacífico.

Entre las regiones de interés petrolero donde se han realizado trabajos exploratorios preliminares, se encuentran otras provincias en el norte de la República, en la parte central del Altiplano, en Baja y Chihuahua, y en Baja California y la costa de Sonora.

Los procesos a los que se somete el petróleo crudo, tienen por objeto obtener productos de distintas características, que son utilizados como

a) Combustibles en transporte, la agricultura, la industria y el uso doméstico.

b) Lubricantes para automóviles, camiones y equipo móvil industrial.

c) Materias primas para la industria petroquímica.

Para lograr lo anterior, los procesos por los que pasa el petróleo crudo, se dividen en tres principales:

1.- Procesos de separación por destilado de los componentes del petróleo crudo.

2.- Procesos de desintegración de los componentes pesados del petróleo para convertirlos en gasolina y gas licuado.

3.- Procesos de purificación de los diferentes productos para que su calidad corresponda a la de las estrictas normas nacionales.

Petróleos Mexicanos, para efectuar los procesos de refinación tiene instaladas seis modernas refinerías, localizadas en: Acapulco, S. L.; Ciudad Madero, Tamps.; Minatitlán, Ver.; Reino sa, Tamps.; Salamanca, Eto. Poza Rica, Ver. Las instalaciones de todas ellas han sido construidas después de la nacionalización petrolera.

Los diversos procesos que se llevan a cabo en las diferentes refinerías para el tratamiento del crudo, se detallan en los siguientes temas.

A. ALQUILACION.

El término alquilación, tal como se usa en la industria petrolera, significa la unión de hidrocarburos diferentes, inclusive las olefinas para formar un hidrocarburo saturado más pesado. La reacción de la alquilación puede aplicarse a la producción de isooctano, el cual, cuando se produce en ésta forma se llama - alquilato. La alquilación es una de las principales fuentes de componentes de mezcla de alto octanaje.

Generalmente, representa la unión de una olefina (etileno, propileno, butileno, etc.), con el isobutano parafínico. Los productos resultantes son hidrocarburos ramificados con alto octanaje. Las olefinas que sirven de carga son recuperadas de los productos ligeros de las unidades de desintegración y reformación. El isobutano proviene de las plantas fraccionadoras de gases y de la isomerización catalítica de butano. Un factor importante de la reacción, es una alta relación isobutano-olefina.

Hay dos tipos de alquilación: la alquilación térmica y la alquilación catalítica.

La alquilación térmica ocurre con parafinas normales e isoparafinas, la catalítica sólo con parafinas conteniendo un átomo de carbono terciario. La alquilación térmica ocurre a temperaturas elevadas, del orden de 500 a 1000°F y presiones de 3000 a 5000 psig. Los altos costos y bajos rendimientos no admiten la alquilación térmica como proceso de refinería. El proceso catalítico tiene ventajas económicas, una mejor reacción selectiva y condiciones

preferidas de operación que hacen que sea preferido como proceso comercial.

De los procesos de alquilación catalítica, tenemos:

a) La alquilación catalítica con olefinas:

1.- con etileno, dando: hexanos y octanos.

2.- con propeno: heptanos, octanos y octanos.

3.- con n-butileno: trimetil pentanos y octanos.

4.- con isobutileno: trimetil pentanos y octanos.

5.- con otras olefinas: dimetil octanos, nonanos, iso-heptanos, trimetil pentanos.

b) Alquilación catalítica de isopreno con olefinas.

c) Reacción de isobutano con alquil-haluros.

Las principales variables de operación en la alquilación catalítica, son:

1) La composición de la carga de olefinas.

2) La relación de isobutano a olefina en la carga.

3) La relación del catalizador al hidrocarburo en el sistema de reacción.

4) La relación de catalizador a olefina en el punto de carga.

5) Temperatura de reacción.

6) Tiempo de reacción.

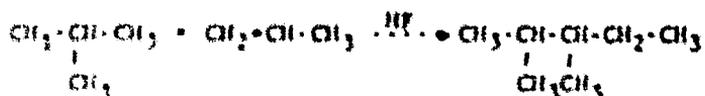
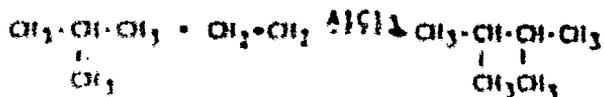
7) Actividad del catalizador.

8) Concentración de inerte en el hidrocarburo.

9) Grado de unión o asociación del catalizador y del hidrocarburo.

Una gran cantidad de materiales ácidos han sido usados experimentalmente como catalizadores para la alquilación de isoparafinas. Sin embargo, sólo el H_2SO_4 , HF , y el $AlCl_3$ son usados comercialmente.

Como ejemplos de reacciones típicas de alquilación, tenemos:

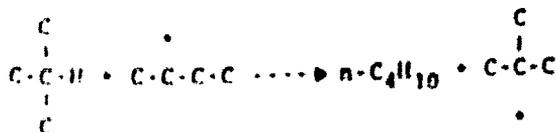


El mecanismo de este tipo de reacciones generalmente se explica por ión carbonio:

1.- Un ión carbonio se forma por la reacción de un protón con el 1-buteno de acuerdo a la ecuación:



2.- El hidrógeno terciario del isobutano se transfiere al ión carbonio formado en la primera etapa, para formar butano normal y un ión carbonio butil terciario:



3.- Este último ión procede a reaccionar con la cadena para completar la alquilación. El ión carbonio butil terciario reacciona con el 1-buteno para formar un ión carbonio C_3 de acuerdo

de por la reacción:



1.º El ión carbono de carbono puede isomerizar con un grupo metil para formar un ión carbonio terciario de la molécula C₃:



2.º El ión carbonio terciario de la molécula C₃ puede reaccionar con isobutano para formar un ión carbonio butil terciario y la molécula de C₂ saturada:



El ión carbonio butil terciario continúa la reacción en cadena, incluyendo las tres últimas etapas a lo largo del proceso.

Actualmente, el ácido sulfúrico fue probablemente el primer catalizador usado para las reacciones de alquilación incluyendo hidrocarburos alifáticos.

En general, sólo los hidrocarburos parafínicos con átomos de hidrógeno terciarios pueden ser alquilados con olefinas. Muchas patentes han sido usadas para describir el uso del ácido sulfúrico para la alquilación de isoparafinas con olefinas. Todas usan ácido sulfúrico concentrado de por lo menos 70%. La alquilación es efectuada a bajas temperaturas y a suficiente presión pa-

se mantener todo en fase líquida.

ALQUILACION CON H_3PO_4 . - El ácido fosfórico es un catalizador de alquilación comparable con el ácido sulfúrico. Es generalmente usado como un catalizador sólido en carbón activado, kieselghur, etc. Algunas veces es usado con un complejo de BF_3 . Comercialmente es usado para la alquilación de hidrocarburos aromáticos.

ALQUILACION CON HF. - El ácido fluorhídrico ha incrementado su importancia al ser usado como catalizador de alquilación. Debido a su bajo costo, el sistema de alquilación "HF" se usa para mejorar el alquilato de la gasolina de motor.

ALQUILACION CON $AlCl_3$. - En 1877, Friedel y Crafts reaccionaron benceno con cloruro de nitrilo en presencia de $AlCl_3$ para dar tolueno, xileno, y otros bencenos nitrilados. En 1879 Balgoin obtuvo etil benceno por alquilación de benceno con etileno. El uso del tricloruro de aluminio como catalizador de alquilación para benceno con olefinas recibió considerable atención especialmente alrededor de 1910.

La primera alquilación de una parafina con una olefina en presencia de tricloruro de aluminio fue reportada por Ipatieff y Grosser en 1910.

ALQUILACION CON SILICE, SILICE-ALUMINA Y ARCILLA ACTIVADA. - La alquilación de algunos hidrocarburos aromáticos puede ser realizada utilizando catalizadores de silice-alúmina, la silice pura no tiene actividad catalítica, pero la adición de Al_2O_3 de alúmina es suficiente para hacer un catalizador activo. Generalmente, un 10% de alúmina está presente.

Estos catalizadores no son suficientemente activos para la alquilación del benceno, pero el naftaleno puede ser alquilado con las tierras de Fuller. Schollkopf alquiló naftaleno con etileno a 110°C en presencia de hidrosulfatos activados.

Las arcillas activadas, son catalizadores suaves y son particularmente efectivas en la alquilación de fenoles con olefinas o alcoholes.

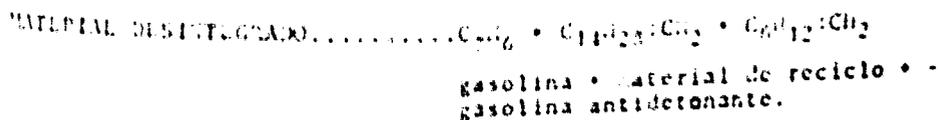
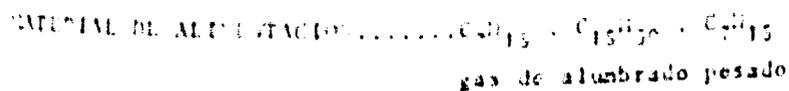
La necesidad de alquilatos va a ser mayor en el futuro por el incremento de los requerimientos antidetonantes de los motores de combustión y el incremento en la rigurosidad de otras operaciones de refinación.

Las operaciones de refinación podrán ser modificadas suministrando el combustible para los motores del futuro, y la alquilación jugará una parte muy importante en el incremento del programa de refinación total.

2.- DESINTEGRACION (CRACKING).

Se llama "desintegración" a la descomposición pirogénica del petróleo, con o sin catalizador, con la consecuente ruptura de las moléculas y la producción de hidrocarburos ligeros y pesados. De la terminología de la industria, los "procesos de desintegración" son aquellos diseñados para utilizar esta descomposición a fin de convertir aceites muy pesados en valiosas naftas y gasolinas. Entre los hidrocarburos del petróleo tienen una temperatura característica, por sobre la cual ocurre la reacción de desintegración. Esta temperatura varía para los diferentes cortes de un crudo dado, y para los cortes similares de distintos crudos.

INDUSTRIA DE LA DESINTEGRACION O CRACKING.- Aunque la gasolina es el producto final más importante de las plantas de cracking, se producen también en ellas todos los aceites que tienen límites de ebullición intermedios entre gasolina y aceite combustible. Estos productos intermedios, que se denominan "materiales de reciclo", pueden mantenerse en el sistema de cracking hasta que sean descompuestos, mediante recirculación de los mistos en un sistema continuo, o tratándolos en un sistema discontinuo a alta presión. La producción de los materiales intermedios puede ser explicada mediante las siguientes reacciones químicas generales:



viscosidad (vis-breaking), consistente en el cracking de alquitrasas y residuos muy pesados para rebajar su viscosidad; ésta operación va acompañada de la producción de una pequeña proporción de gasolinas, del orden de 5 a 10%.

DESINTEGRACIÓN O CRACKING CATALÍTICO. - La desintegración catalítica ha reemplazado notablemente a los sistemas térmicos, - excepto para aplicaciones especiales.

Desde hace mucho tiempo, se sabe que las arcillas naturales ejercen una influencia catalítica en el cracking del petróleo; el uso de catalizadores ayuda a obtener mejores rendimientos y números de octanos, presiones de operación más bajas y mayor flexibilidad.

Las mejoras que han hecho que los procesos catalíticos modernos tengan éxito son:

- 1) El empleo de una alta relación catalizador-aceite.
- 2) Permitir solamente un breve tiempo de reacción.
- 3) Efectuar una frecuente regeneración del catalizador.

Contribuyentes desde el punto de vista de operación, son:

- 1) El empleo eficiente del calor desprendido en la regeneración del catalizador.
- 2) Un buen control de la temperatura de reacción.
- 3) Un control similar de la temperatura de regeneración del catalizador.

CATALIZADORES DE DESINTEGRACIÓN. - Hay dos tipos principa

Tipos de catalizadores.

1) Compuestos sintéticos de sílice-alúmina.

2) Compuestos naturales de sílice-alúmina, arcilla bentonita tratada, super filter, tierra de Batán, hidrosilicatos de aluminio y óxido.

Se recomiendan además algunos catalizadores sintéticos - comerciales, tales como óxidos de zirconio-sílice.

Los catalizadores de alúmina-molidora y óxido de cromo - óxido de hierro en el proceso de hidroformación y en otras operaciones de catálisis catalítica, no se han incluido en el presente estudio.

Los catalizadores pueden subdividirse en dos grupos: los de lecho fijo para procesos FCC y en la forma de pastilla para unidades de flujo fluido.

En el tipo de unidad de lecho fijo deoudry, el catalizador permanece en el sistema hasta que su actividad ha disminuido tanto que debe cambiarse. En el proceso FCC, la pérdida sucesiva debido a la manipulación mecánica requiere continuas adiciones de catalizador. En sistemas fluidos se presenta la pérdida de actividad más la dispersión real de las partículas finas a través de las distancias de los regeneradores a la atmósfera.

La pérdida de catalizador puede expresarse en libras de catalizador por barril de carga procesada. Como sería de esperar, los catalizadores de pastilla o cuentecillas muestran el menor consumo por barril. El oudry FCC y el oudry flow reportan pérdidas de catalizador de 0.15 a 0.50 libras por barril procesado. Los procesos de flujo fluido reportan pérdidas de 0.2 a 0.6 libras por barril de carga.

La regeneración del catalizador es una parte importante en cualquier proceso de desintegración catalítica. Fundamentalmente, la regeneración causa la combustión de los depósitos de carbono sobre las partículas catalíticas, ya sea en la forma de cuentas o polvos. Los poros del catalizador pueden también contener hidrocarburos pesados adsorbidos. Generalmente, el depósito es suficiente para permitir la combustión, de manera que hay un exceso de resquebrajamiento de calor en el regenerador.

CONDICIONES DE CATALIZADOR TÍPICO PARA LA DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA.

	CATALIZADOR NATURAL			CATALIZADOR SINTÉTICO		
	DE ZEOLITA	TAPO	CAOLIN	BAJA ALUMINA	ALTA ALUMINA	SI-Ni
Al ₂ O ₃	18	10	45	13	25	---
SiO ₂	74	50	53	87	75	---
H ₂ O	5	30
CaO	3	0.01	0.01	---
Fe ₂ O ₃	2	0.2	0.3	0.05	0.05	---
Na ₂ O, K ₂ O	0.3	0.01	---	0.02	0.02	---

EFFECTOS QUE PRODUCE EL CATALIZADOR EN LA DESINTEGRACION.-

1) Los materiales polimerizables o formadores de coque, se unen por adorción al catalizador a medida que se han formado, de modo que no es necesario detener la reacción del craqueo en una conversión de 15 a 20, como sucede en el cracking térmico, para evitar la polimerización o la coquificación de los tubos calentadores. Conversiones por paso de 60 a 70, son económicas en la desintegración catalítica y no es necesario realizar el gasto considerable de la regeneración, el costo del regenerador o costo de reposición del catalizador, casi equivale a la economía de los costos de regeneración.

2) El catalizador es selectivo de las moléculas grandes, realiza con preferencia la desintegración de los materiales con punto de ebullición elevado más completamente que los de bajo punto de ebullición.

3) El catalizador rompe la molécula en el tercer carbón- después de haber cortado del extremo de la cadena.

C. - DESULFURIZACION.

Esta operación se llama también destufación o endulzamiento, que significa la eliminación del "tufo" u olor agrio del aceite, acompañada de la eliminación de la tendencia a producir corrosión. Por consiguiente, endulzar o desulfurizar quiere decir, eliminar los nectantes, el ácido sulfúrico, y el azufre libre disueltos. Estas sustancias pueden estar presentes en cantidades tan pequeñas, que su eliminación de los materiales con un contenido de azufre elevado, no reduce mucho el contenido total de azufre. Las gasolinas, las naftas, los disolventes, los combustibles para tractores, el queroseno y los destilados, tienen que ser "dulces".

Se emplean tres métodos de desulfurización basados en:

- a) Reacciones de oxidación.
- b) Descomposición catalítica.
- c) Extracción con disolventes.

a) La desulfurización con oxidantes, es el más antiguo de los métodos de reacción química y está siendo desplazado por los otros tipos de endulzamiento.

b) Procedimiento Catalítico Perco.- Este procedimiento se realiza de la misma manera que la desintegración catalítica por cicloversión y reformación térmica, los vapores de gasolina a 370 - 400°C, se hacen pasar a través de un catalizador de bauxita en lecho fijo. Este catalizador convierte los compuestos de azufre en ácido sulfúrico, que después es separado en un fraccionador.

el catalizador puede ser regenerado por combustión con aire, pero como el proceso se usa casi exclusivamente con naftas directas -- que producen poco cenizas, el catalizador suele desecharse.

El antiguamente, el procedimiento del disolvente para reducir el contenido de azufre era un simple lavado con sosa cáustica, la mayoría de los nuevos procesos patentados son modificaciones del lavado cáustico, ideales para hacer a los mercaptanos más volátiles en la solución alcalina.

Existen otros procedimientos semejante al Perco llamado -- Perco, que emplea tierra de bafín o arcilla activada en lugar de NaOH. Estos procedimientos eliminan sustancialmente todos los mercaptanos y una parte de otras formas de azufre. Son superiores a otros procedimientos catalizadores cuando se manejan naftas directas y en algunos casos se han usado con éxito con destilados de crudos.

PROCESO DE DESULFURIZACION CATALITICA. - Comprende la vaporización de la gasolina (generalmente de destilación directa), su circulación a través de NaOH, catalizador de cobalto-níquel o tierra de bafín aproximadamente a 150°C o bien a mayor temperatura, y la separación del ácido sulfúrico y de los polimeros (si es que los hay) de las gasolinas tratadas. Estos procesos descomponen tanto los sulfuros y disulfuros como los mercaptanos. A temperaturas elevadas (100-150°C) se produce algo de reformación o reordenamiento, pero las pérdidas de gas son grandes.

Los procesos catalíticos son los que proporcionan una alta gradación octánica, pero son los más costosos y cuando se --

aplican a las gasolinas de cracking, el costo aumenta, debido a que el catalizador debe ser regenerado frecuentemente.

Aunque la desulfuración catalítica difiere radicalmente de los llamados procesos de endulzamiento o purificación, tiene la misma aplicación y además permite eliminar más compuestos de azufre estables, que los comprendidos en el simple endulzamiento, reduciéndose también el contenido de goma de la gasolina de cracking.

La reducción del contenido de azufre a valores tan bajos como 0.001 a 0.011 origina un elevado número de octano y hace que el tetraetilo de plomo sea particularmente efectivo para aumentarlo. Las otras propiedades de la gasolina no son afectadas grandemente, a menos que se empleen temperaturas superiores a 480°C, lo que causa pérdidas por formación de gas, aunque incrementa la formación actínica debido a la reformación que se produce.

D.- ISOMERIZACION.

La isomerización es un proceso en donde la fórmula estructural de una molécula de hidrocarburo se altera sin cambio en la fórmula molecular.

Tiene gran importancia comercial la transformación de hidrocarburos con estructura de cadena recta en hidrocarburos con estructura de cadena abierta, ramificada o en anillo, pues éstos últimos tienen números de octano más elevados que los hidrocarburos de cadena recta. El proceso de isomerización fué adoptado para proporcionar la cantidad adicional necesaria de isobutano para la alquilación.

El desarrollo de los procedimientos de isomerización, se ve considerablemente obstaculizado por la dificultad que se presenta en la separación de los componentes de mayor punto de ebullición que los pentanos por los métodos convencionales de fraccionamiento.

El catalizador usado en tiempos de la guerra fué el cloruro de aluminio, que isomerizaba butano, pentano, y hexano. En 1956 se anunciaron cuatro catalizadores metálicos soportados para pentano y hexano, y uno más fué anunciado en 1953 para convertir butano. Cuatro son "metales nobles" y uno no. Tres de los cuatro catalizadores de "metal noble" contenían platino. Otros materiales reportados como catalizadores son: nioyodeno en alúmina, y níquel en sílice-alúmina.

Los equilibrios de isomerización dependen únicamente -

de la temperatura. Las actividades de los catalizadores metálicos soportados, en la isomerización, está relacionada con la acidez.

Existen varios procesos de isomerización, los cuales utilizan principalmente catalizadores de cloruro de aluminio y de platino.

En sí, los procesos de isomerización los podemos dividir en procesos a alta y a baja temperatura.

De los procesos a baja temperatura, se conocen siete para la isomerización de parafinas. En todos ellos, el catalizador empleado es el cloruro de aluminio con ácido clorhídrico.

El cloruro de aluminio es volátil a las temperaturas de reacción comerciales y es algunas veces soluble en hidrocarburos; los procesos difieren principalmente en la provisión usada para prevenir ésta migración hacia el reactor.

El cloruro de aluminio se emplea de varias maneras: (1) con ácido clorhídrico anhidro, (2) sobre un soporte de alúmina granulada o bauxita, (3) disuelto en tricloruro de antimonio fundido. En todos los procesos es necesario secar el material de alimentación a fin de que la humedad no sea transportada a la zona del ácido.

De los procesos a altas temperaturas se ha publicado relativamente poco. En comparación con los procesos a bajas temperaturas, tienen la ventaja de evitar el manejo del cloruro de aluminio y del ácido clorhídrico. El balance de ésta ventaja es menos favorable para el equilibrio de la parafina por las altas temperaturas que se requieren.

La unidad de alta temperatura es similar a las de refor-

nado catalítico, con excepción de que el reactor usado, es un -
reactor simple, debido a que el calor de reacción es bajo.

E. - REFORMACION.

La reformación es uno de los procesos más ampliamente usados en las refinerías de petróleo modernas, su propósito es, mejorar las gasolinas y las naftas de destilación primaria o de desintegración, haciéndolas adecuadas para combustibles de avión y motor. Las especificaciones actuales de octanaje no se podrían lograr sin la reformación de los componentes de gasolinas que tienen bajos índices de octano.

Los primeros procesos térmicos de reformación requirieron temperaturas de aproximadamente 1000°F y presiones de 800 a 850 psi. El control era difícil y los rendimientos prácticamente nulos. Sin embargo, la reformación catalítica fué el sostén durante muchos años. El progreso de los procesos modernos de reformación fué una consecuencia de la introducción de la catálisis a la industria. Actualmente se conocen 15 sistemas disponibles para las refinerías, con otros indudablemente en etapas de desarrollo.

El catalizador promueve varias reacciones, y las mejor identificadas son:

- 1) Producción de aromáticos a partir de naftenos y parafinas de cadena larga.
- 2) Isomerización de parafinas y naftenos.
- 3) Hidrodesintegración de parafinas.
- 4) Conversión de compuestos de azufre orgánico a H_2S .

La hidrodesintegración aumenta la volatilidad del producto, la aromatización la disminuye.

Steel y asociados clasifican la reformación catalítica en tres tipos:

- 1) No regenerativa, con lecho fijo de platino a alta presión.
- 2) Regenerativa, con lecho fijo o fluido, sin platino y a bajas presiones.
- 3) Regenerativa, con lecho fijo de platino a bajas presiones.

El primer proceso de reformación catalítica con catalizador de platino fué el llamado Platforming. Posteriormente, se desarrolló el proceso Reforming que usa una unidad extractora de solventes, en combinación con un platformer. El extractor separa a los aromáticos como componentes del producto reformado.

El proceso fluido llamado Hidroforming es una ilustración de la segunda clasificación de regenerativo, con lecho móvil y sin platino, usa la técnica de sólidos fluidizados tal como ha sido desarrollada por la desintegración catalítica fluida, usando el catalizador de aluminio-molibdeno de malla fina. El carbón formado sobre el catalizador se quema en el regenerador.

Una modificación del proceso anterior es el Orthoforming, que utiliza algunas de las técnicas desarrolladas por los dueños de la patente del proceso de desintegración catalítica Orthoflow. El catalizador se mueve hacia arriba a través del lecho del reactor y luego hacia abajo por medio de un despojador interno. Después se eleva con un elevador central de catalizador usado hasta el regenerador. El catalizador regenerado regresa al fondo del reactor a través de una tubería recta, el catalizador fresco se-

agrega continua y periodicamente.

El proceso de reformación Thermoform es otro ejemplo de los procesos clasificados como regenerativos de lecho móvil. Se han reportado operaciones satisfactorias para un amplio intervalo de carga incluyendo aquellas con alto contenido de azufre.

El proceso Hyperforming emplea un catalizador de molibdato de cobalto. El catalizador fluye a través del reactor por gravedad y regresa al domo por medio de un transportador neumático. La regeneración puede hacerse directamente en la línea de ascenso o bien, si la capacidad lo indica, en un recipiente de regeneración separado.

La reformación catalítica Catforming emplea como catalizador para la reformación platino impregnado sobre un transportador de alúmina-silice, se usa vapor de agua para la regeneración, además del sistema de bloqueo en compartimientos de reactores sucesivos.

Los procesos Powerforming y Ultraforming son, en general similares a los primeros procesos regenerativos descritos de lecho fijo. Se utilizan catalizadores especiales de platino y técnicas especiales adecuadas de regeneración.

La selección de un proceso de regeneración debe basarse en un estudio cuidadoso complementado con pruebas, teniendo en consideración las características de la carga de alimentación, rendimientos, octanaje obtenible, costos de operación e inversión.

Steel y asociados ofrecen un análisis de las tres categorías antes discutidas. Ellos concluyen que el factor que decide a favor del platino no regenerativo de lecho fijo, sería que el-

costo de inversión sea más bajo, en favor del molibdeno fluido, sería su mayor adaptabilidad a unidades grandes y al tratamiento de cargas con alto contenido de azufre, y en favor del platino regenerativo de lecho fijo, serían mayores rendimientos y mayor índice de octano.

2.- Industria Petroquímica.

La petroquímica ha sido la industria más significativa al convertirse en una de las bases fundamentales para que el país se inicie en una etapa de industrialización en masa de alta productividad, es una de las actividades industriales de más significación en la estructura económica del país, tanto por sus volúmenes de producción como por su incidencia en las costumbres y en la incorporación de grandes masas del pueblo a la vida activa.

La verdad que, en el estado actual de la ciencia y la industria, los hidrocarburos siguen siendo las principales fuentes de energía, pero es cierto también que la industria petroquímica abre un vastísimo campo de posibilidades para incrementar el rendimiento y la productividad de aquellos.

Una idea clara del dinamismo de esta rama de la industria nacional lo da su índice de crecimiento anual, superior al 15%, mientras que la cifra equivalente de la industria en general ha sido del 8.5% en los últimos 10 años.

La misión de realizar la primera reacción química o conversión física de los hidrocarburos o derivados del petróleo es asignada a Petróleos Mexicanos, por lo tanto, todos los productos petroquímicos básicos o materias primas deben ser elaboradas por dicha empresa, mientras que la transformación de las materias primas petroquímicas básicas en productos acabados se deja a cargo del sector privado.

Los principales factores que limitan el desarrollo de-

la industria petroquímica en los países en desarrollo, son:

- a) Los mercados locales relativamente pequeños.
- b) La escasez de divisas.
- c) La falta de conocimientos.

Los países no industrializados totalmente, cuentan con ciertas ventajas sobre aquellos que poseen una industria altamente desarrollada, tales como:

a) Estructura más sencilla de la demanda. Debido a la falta de competencia, es posible ofrecer al consumidor una línea reducida de productos y una calidad que cumpla especificaciones menos rigurosas.

- b) Materia Prima.
- c) Estructura del desarrollo.

El desarrollo futuro de la industria petroquímica por orden de importancia parece ser: en el campo de los fertilizantes, fibras sintéticas, plásticos, hules, y productos intermedios.

Las materias primas más importantes para la industria petroquímica son: las parafinas gaseosas, metano, etano, propano, butano y pentano. Las parafinas entre 6 y 10 átomos de carbono sirven únicamente como solventes especiales. Las parafinas entre 10 y 20 átomos de carbono tienen una importancia mayor cada día para la producción de ácidos grasos, etc.

Las fracciones benceno-tolueno-xileno recuperadas por extracción con solventes de los productos reformados, son materiales petroquímicos brutos, altamente solicitados.

Los aceites pesados pueden usarse para la elaboración de negro de humo. Por otra parte, el coque de petróleo encuentra

aplicación en la producción del carburo de calcio.

Estos materiales se obtienen del gas natural, de los gases de refinería, del petróleo y sus productos.

Las principales reacciones y procesos que se llevan a cabo en la industria petroquímica, serán descritos a continuación.

A. - HALOGENACION.

La halogenación consiste en la introducción de uno o varios átomos de halógeno en un compuesto, es una reacción industrial de importancia creciente.

Hay varios métodos de halogenación, con variaciones de procedimiento para cada uno de los halógenos y según el tipo de compuesto usado.

La halogenación se hace generalmente con bromo y con cloro, por ser éste último el más usual, importante y representativo, es el proceso que a continuación se menciona:

El principal agente de cloración es el cloro gaseoso, usado solo con luz o calor como promotores de la reacción, o en presencia de catalizadores. El ácido clorhídrico, el cloruro de sulfuro (SO_2Cl_2), el óxígeno (COCl_2), los hipocloritos y el cloruro de tionilo (SOCl_2), se usan para la sustitución del hidrógeno, adición a enlaces no saturados y reemplazo de grupos funcionales, como el grupo hidroxilo en los alcoholes.

Las principales cloraciones industriales, aparte del tratamiento de las aguas públicas potables, son: la producción de tetracloruro de etileno, , parafina clorada, queroseno clorado (usado en la fabricación de ciertos detergentes), clorobencenos, tolueno clorado, cloruro de bencilo, cloruro de benzal y benzotricloruro, naftaleno clorado, canfeno clorado, cloruro de alilo, ácido cloroacético, DDT, cloropentanos, tricloroetileno, hidrato de cloral, óxígeno, y los cloruros inorgánicos de azufre,

fósforo, aluminio, estaño, silicio y titanio.

La mezcla del cloro y de la sustancia que se requiere clorar suele hacerse introduciendo el cloro en forma de pequeños chorros de gran velocidad o en algunos casos, a través de alundum poroso, que resiste el ataque del ácido clorhídrico mucho mejor que la sílice porosa.

El aparato empleado para las cloraciones, depende en gran parte de las condiciones más apropiadas para el material que hay que clorar.

Las reacciones de cloración pueden ser de tres tipos:

1) Fotoquímicas.

2) Térmicas.

3) Catalíticas.

Los catalizadores usuales para la cloración que son: -
voda, cloruro de azufre, cloruro férrico, fósforo rojo, favorecen la formación de derivados policlorados de los pentanos.

B. HIDROGENACION.

El proceso de hidrogenación se usó en el período de la segunda guerra mundial como un medio auxiliar para obtener una mayor producción de gasolinas, sin embargo, el proceso resultaba costoso y se abandonó al terminarse las hostilidades.

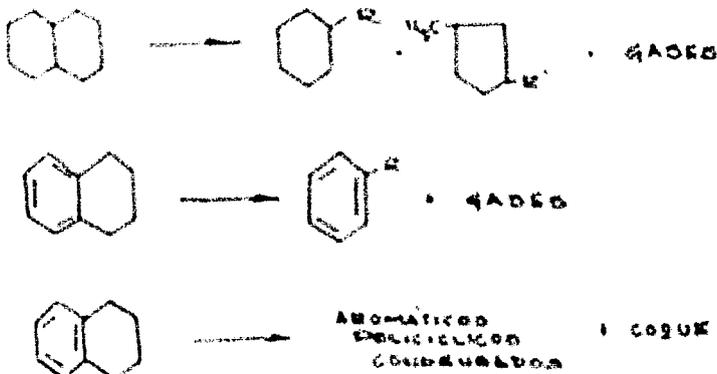
No fue sino hasta después de 1950 cuando empezó a vislumbrarse la posibilidad práctica de aprovechar los beneficios de la hidrogenación del petróleo y sus productos intermedios gracias a la posibilidad de contar con una gran cantidad de hidrógeno al desarrollarse los procesos de reformación catalítica.

Existe cierta relación entre la calidad de los productos petrolíferos y su contenido de hidrógeno. También sucede que las gasolinas de aviación, kerosenos, combustibles diesel, aceites de turbina de vapor y la mayoría de los aceites lubricantes-buenos se obtienen de hidrocarburos que contienen altas proporciones de hidrógeno. Además es generalmente posible la conversión de olefinas e hidrocarburos policíclicos en parafinas e hidrocarburos monocíclicos mediante procesos de hidrogenación.

La composición del petróleo es una mezcla extremadamente compleja de compuestos conteniendo, en adición al carbono e hidrógeno, cantidades apreciables de nitrógeno, azufre, oxígeno y diversos metales. Muchos compuestos varían en tipo, estructura molecular, peso molecular y propiedades físicas. Se ha encontrado que la mayor parte de ellos se puede hidrogenar en presencia de catalizadores sólidos formando productos que pueden o no

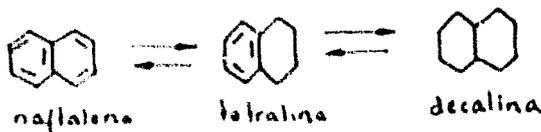
estar en la carga.

De las diversas reacciones causadas por la desintegración catalítica, las que mayor influencia tienen en el pretratamiento con hidrógeno de la alimentación, son las reacciones de naftenos y aromáticos. Estas reacciones se resumen en el siguiente esquema, en el cual la desintegración, la hidrogenación, la isomerización y la condensación ocurren simultáneamente.

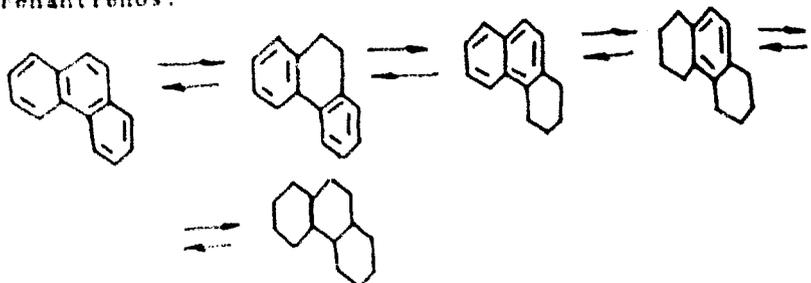


Las dos clases de reacciones relativas a la hidrogenación de cargas para desintegración catalítica son: la desulfuración y la hidrogenación de aromáticos. Las reacciones implicadas son las siguientes:

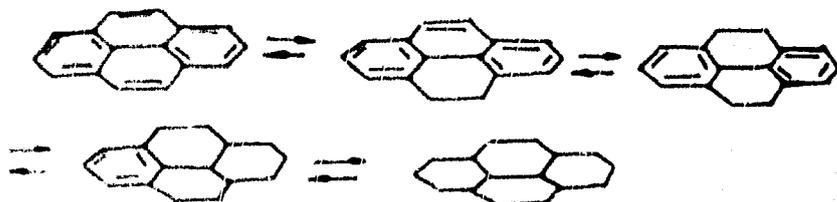
a) Naftenos:



b) Fenantrenos:



c) Pireno:



Por otro lado, la hidrogenación de los compuestos de azufre, implican las siguientes reacciones:

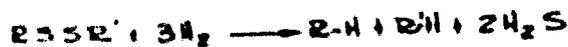
a) Mercaptanos:



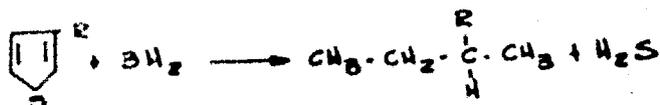
b) Sulfuros:



c) Disulfuros:



d) Tiofenos:



e) Benzotiofenos:



f) Dibenzotiofenos:



los compuestos de nitrógeno son venenos temporales del catalizador.

La composición y estructura del catalizador tienen --- primordial importancia en la hidrogenación y en la desulfuración. Los catalizadores de níquel y platino que son muy activos para - reacciones de hidrogenación, son también fácilmente envenenados- por los compuestos de azufre, haciéndolos insatisfactorios para- las reacciones combinadas de hidrodeshulfuración. Aunque éstos ca talizadores deben usarse para hidrogenación, cuando va precedi- da por desulfuración catalítica, resulta un incremento en los -- costos del equipo, por lo que se requiere el empleo de un catali- zador resistente al proceso doble de hidrogenación-desulfuración.

Entre los catalizadores resistentes al azufre, los cu les se han considerado aceptables para la hidrogenación y para la desulfuración, tenemos:

- 1) Sulfuro de tungsteno-molibdeno-níquel.
- 2) Sulfuro de tungsteno-níquel
- 3) Sulfuro de tungsteno.
- 4) Sulfuro de níquel-molibdeno.
- 5) Óxido de cobalto-molibdeno.
- 6) Disulfuro de molibdeno.

Los catalizadores de Co-Mo en alúmina son los de mayor uso comercial. También se emplea el de Ni-Mo en una relación de- 0.25-0.67 : 1 y un contenido de metal total de 5% en peso. Se di ce que el molibdato de cobalto es superior para la hidrogenación de aromáticos que contienen azufre.

Entre los muchos factores que determinan la eficiencia de un catalizador, el área superficial es de primordial importan- cia.

C.- OXIDACION.

OXIDACION CON OXIGENO.- Vamos a hacer alusión a la oxidación catalítica de olefinas, ésta oxidación ha tomado importancia en los últimos años y muchos catalizadores han sido examinados.- Entre los más usados, tenemos los óxidos de cobre para la oxidación de propileno a acroleína y el molibdato de bismuto para la nono oxidación de propileno a acrilonitrilo, para la hidrogenación oxidativa de olefinas a dicenos y también para la oxidación de propileno a acroleína. Estos dos catalizadores ofrecen un contraste interesante en su comportamiento.

Los mecanismos de oxidación y nono oxidación de propileno son los mismos con ambos catalizadores, implicando una obstrucción en un átomo de hidrógeno del grupo metil a una forma simétrica, absorbiendo un alilo intermedio, seguido por la obstrucción de un hidrógeno más lejano con la incorporación final de un heteroátomo.

COMPARACION DEL OXIDO CUPROSO Y EL MOLIBDATO DE BISMUTO.-

CATALIZADOR	Cu_2O	$Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$
<u>Oxidación de Propileno:</u>		
Producto principal:	Acroleína	Acroleína
Temperatura, rango de mejor selectividad:	300-400 °C	400-525 °C
Orden en O_2 :	1	0
Orden en C_3H_6 :	0	1

Efecto de la presión en la velocidad:	incremento	incremento
Efecto de la presión en la selectividad:	ninguno	decrece
Inhibición por amoníaco:	elevado	ninguno

Oxidación de otros materiales:

Hidrógeno	rápido a H_2O	no reacciona
Etileno	rápido a CO_2	poca reacción
Acetaldehído	moderado a CO_2 y rápido	rápido a CO_2 y agua
Etano	moderado a CO_2	no reacciona
Alcohol isopropílico:	rápido a aceto na	rápido a pro pileno
Propionaldehído:	lento a CO_2	moderado a - CO_2 y ácidos
Acroleína	moderado a CO_2	lento a CO_2

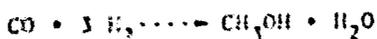
OXIDACION CON SO_2 .- En un sistema catalítico de oxidación, existen tres componentes: reactante, oxidante y catalizador. Dos de estos componentes han sido individualmente explorados, pero poca atención se le ha dado a los oxidantes.

Se ha encontrado que la selectividad de ciertas reacciones de oxidación, mejoran mucho cuando se usa SO_2 en lugar de O_2 . Termodinámicamente son moderadamente favorables para conversiones elevadas cuando se forman H_2S y H_2O . Otra ventaja de las oxidaciones con SO_2 es que son endotérmicas., eliminando así el efecto de resquebrajamiento al liberar grandes cantidades de energía.

E. - PRINCIPALES REACCIONES PETROQUIMICAS.

1) Reacciones de las Parafinas.

METANOL. - Se usa como materia prima el gas de síntesis que se comprime a 145 kg/cm^2 en un compresor múltiple, el gas comprimido pasa por una trampa de aceite y luego entra al convertidor el cual está lleno de catalizador (óxido metálico) y tiene en su parte inferior un cambiador de calor en el cual se precalientan los gases de entrada, la corriente de salida se enfría y se pasa a un separador donde se condensa el metanol, los gases no condensables se comprimen y se juntan con la corriente a la entrada de la trampa de aceite. El metano, se pasa a presión atmosférica y se destila en dos torres, una fraccionadora y otra rectificadora.



Se prefiere la primera reacción por el bajo consumo de hidrógeno.

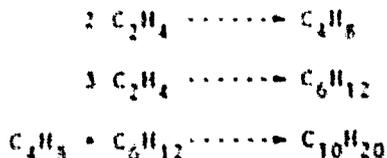
AMONIACO. - El proceso que se emplea es el de reformación con vapor a alta presión, se obtiene amoniaco de 99.9% de pureza y CO_2 . Se utiliza como materia prima: gas natural, gases de refinoría, hidrocarburos ligeros o nafta.

La carga es pretratada para eliminar los compuestos altamente nocivos a los catalizadores de reformación, se emplean -

D. POLIMERIZACION.

En la polimerización, dos olefinas reaccionan para producir otra olefina mayor. Podemos considerar dos tipos de polimerización, la catalítica y la térmica, siendo ésta última la más antigua.

La polimerización se produce de distintas maneras, es decir, como reacciones bi o polimoleculares, ó como reacciones sucesivas que originan productos dímeros, trímeros o polímeros:



La polimerización, se considera también como un método para tratar las gasolinas altamente olefínicas, en fase líquida, a fin de mejorarles el contenido de goma, la estabilidad y la sensibilidad al plomo.

Los catalizadores desempeñan un papel importante en casi todas las reacciones de polimerización. La polimerización por adición puede acelerarse por tres medios: catálisis por radicales libres, por el ión carbonio, o por un carbanión.

Los radicales libres iniciadores pueden producirse por descomposición de una molécula lábil por medio de calor, la luz o partículas elementales o formarse en el curso de una reacción química.

En la catálisis iónica, tipo ión carbonio, monómeros como el propileno, el isobutileno y casi todos los ésteres de vinilo, no reaccionan a la iniciación de radicales libres, pero puede iniciarse por catalizadores del tipo Friedel-Crafts, que producen protones por interacción con un catalizador, la interacción del catalizador y el cocatalizador produce protones, cuya concentración es controlada por un equilibrio que depende de la concentración de los reactivos y de la temperatura. Son catalizadores de este tipo el trifluoruro de boro, el cloruro de aluminio, el cloruro estánico y el bromuro de aluminio.

En el tipo carbanión, parece que los iones negativos como OH^- y NH_2^- pueden iniciar la polimerización por adición del tipo vinilo en determinadas condiciones, formando un carbanión. Este mecanismo se ha estudiado de una manera cuantitativa, pero es probable que la mayoría de las polimerizaciones que son iniciadas por sodio y otros metales alcalinos o alquilo alcalinos pueden ser representados de esta forma.

Casi todas las polimerizaciones por adición con apertura de anillo están sometidas a la influencia catalítica de iones positivos o negativos.

La polimerización térmica se cree que ocurre por un mecanismo de radicales libres. La polimerización catalítica es explicada por la teoría del ión carbonio. Un ión carbonio es formado por la combinación de una olefina con un protón, suministrado por el catalizador ácido.

La polimerización térmica es un proceso complejo que envuelve reacciones de cracking, dehidrogenación y ciclización, así como la polimerización.

El primer proceso de polimerización catalítica emplea ácido sulfúrico como catalizador, esto se conoce con el nombre de proceso de "ácido frío" que polimeriza isobuteno selectivamente. Una modificación hecha después llamada proceso de "ácido caliente" copolimeriza todos los butenos. El proceso de "ácido frío" se usa en la preparación de la alimentación, interviniendo en la producción de butadieno que es renovado de butanos y butenos vía "ácido frío".

El proceso ácido frío consiste en dos pasos: la extracción del isobuteno e posteriormente la polimerización. Una vez hecho esto, se enfría y el producto es separado por catálisis ácida.

En las plantas de ácido caliente, la extracción y la polimerización se hacen en un sólo paso. Los productos de la catálisis son separados en un reactor efluente, estando éstos en reciclo. Los productos son fraccionados eliminando butanos que son hidrolizados por un rompimiento cáustico de algunos materiales ácidos.

Cuatro procesos de polimerización emplean catalizador de fósforo, tres de éstos usan catalizador sólido y el cuarto emplea ácido fosfórico líquido.

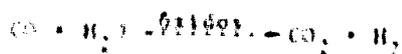
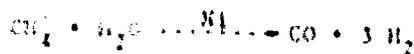
La olefina es tratada primeramente removiendo los compuestos de azufre y venenos, ésta se pasa entonces sobre una cama de catalizador en un rango aproximado de temperaturas de entre 300 y 400°F y un rango de presión de 150 a 1200 psi. La conversión de olefinas a gasolinas es de 85% o más.

El catalizador de ácido fosfórico en forma sólida puede estar constituido por mezclas con kieselguhr, almidón, magnesia,

alúmina, cloruro de zinc, óxido de zinc, etc., calcinados a temperaturas entre 150 y 150°C. El catalizador sólido puede regenerarse haciendo pasar a través de éste material una corriente de aire cuidadosamente controlada a temperaturas próximas a 340°C y luego tratándolo con vapor de agua. Las partes calientes originan pérdidas de sales por volatilización. El rendimiento del catalizador es tan bueno que puede descartarse después de agotado.

El uso del ácido fosfórico líquido como catalizador requiere de un equipo adecuado y resistente a la corrosión. El uso del catalizador líquido permite controlar la temperatura de la reacción circulando el catalizador a través de un enfriador, con lo cual no es necesario recircular la corriente de olefinas para el control de las temperaturas de reacción.

Los reformadores para convertir el gas natural a CO_2 y H_2 , en el reformador primario se usa un catalizador de níquel, mientras que en el secundario se usan óxidos de cobre, zinc y cromo para promover la reacción:



El paso siguiente es la purificación de la corriente y la reacción final de hidrógeno y nitrógeno. El gas (N_2 ó H_2) se junta en una corriente de recirculación y entra al reactor a presiones de 311 kg/cm².



La reacción ocurre entre 400 y 500 °C en presencia de un catalizador de hierro en alúmina ó en óxido de potasio. El efluente se enfría a 35 °C y se extrae el amoniaco en el separador primario, la corriente de gases se envía a recirculación.

HIDROGENO. Existen varios procesos para la obtención de hidrógeno, por ejemplo, la reformación del metano, la reformación de la nafta con vapor, los procesos de oxidación parcial, los procesos de gasificación y el proceso Hypro que utiliza gases de refinoría cuya descomposición ocurre en un lecho catalítico móvil, que emplea como catalizador níquel en alúmina ó fierro en óxido de cromo. Como ejemplos de la reacción tenemos:



ANTADIDNO ISOPRENO. - En el proceso se obtienen olefinas y olefinas por deshidrogenación catalítica de parafinas y de olefinas. El producto o los productos pueden ser: propileno, buteno, butadieno, isopentano, dependiendo de la carga alimentada. Se utiliza como catalizador óxido crómico en reactores de cama fija. Su principal aplicación está en la fabricación de elastómeros.

2) Reacciones de las Olefinas.

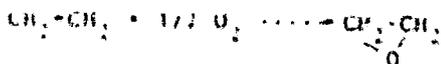
Las olefinas principalmente empleadas son: eteno, propeno, buteno, isobuteno y olefinas superiores. Los principales productos son:

POLIETILENO. - A partir de etileno de 97.9% de pureza y mediante un proceso relativamente simple se produce polietileno de baja densidad (0.91-0.93). Para producir polietileno de alta densidad se utiliza otro tipo de proceso en el cual se emplean catalizadores del tipo Ziegler (triethylaluminio/ $TiCl_4$) efectuándose la reacción en un medio inerte a presiones de 6 a 7 atmósferas y entre 100 y 170 °C de temperatura.

El proceso del polietileno de baja densidad emplea una corriente de recirculación con 600 p.p.m. de oxígeno y etileno, que se comprime a 1500 - 2500 atmósferas introduciéndose en un reactor que se mantiene a una temperatura fija entre 100 y 300°C. El polietileno en forma de líquido viscoso se enfría y se corta en trozos.

OXIDO DE ETILENO. - Es necesario contar con etileno de al

ta pura. El oxígeno (o aire), el etileno y el gas de recirculación se comprimen y se introducen en un reactor catalítico de tubos múltiples, controlándose la temperatura de oxidación con un líquido de enfriamiento. Los gases de salida se enfrían y se comprimen, pasando a un separador donde se absorbe el óxido de etileno. El catalizador que se emplea es de plata.

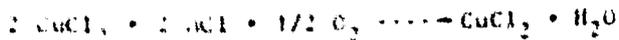


ACETALDEHIDO, (ACETONA O METIL ETIL CETONA).- La oxidación directa del etileno a acetaldehido, o del propileno a acetona, o del butileno a metil etil cetona, puede efectuarse por medio de oxígeno o aire dependiendo de las condiciones locales.

Se introduce el etileno, oxígeno y el gas de recirculación a un reactor vertical poniéndose en contacto con la solución catalítica (CuCl_2 & PdCl_2).



efectuándose la regeneración del catalizador con el oxígeno.

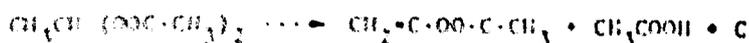


Los gases se absorben en agua y el acetaldehido se separa destilando ésta solución acuosa. Puede ser usado en la producción de acetato de vinilo.

ACETATO DE VINILO.- El acetaldehido junto con el anhídrido acético se pueden emplear para la elaboración del acetato de vinilo.

El acetaldehido y el anhídrido acético reaccionan en pro

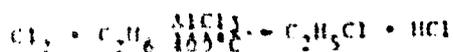
encia de alcoholatos de aluminio y de sodio:



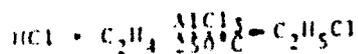
Los productos se sacan rápidamente del reactor como destilado. La corriente entra a otra torre de destilación donde se separa el acetaldehído del ácido acético y del acetato de vinilo. Finalmente, el acetato de vinilo se rectifica hasta 99.9% de pureza.

CLORURO DE ETILO. - El proceso es una combinación de la cloración sustitutiva del etano y de la hidroclicación del etileno.

El etano y el gas de recirculación precalentados se introducen en el reactor junto con el cloro en forma de vapor.



Como la primera reacción es exotérmica, el producto se enfría y se envía a la primera columna separadora. El destilado se mezcla con etileno, se comprime y se envía al segundo reactor.



Como la temperatura es el factor decisivo en la hidroclicación del etileno, ésta se controla por medio de aceite de enfriamiento. La corriente se enfría y se envía a la segunda columna recirculándose el destilado. El producto final se purifica

dependiendo de los usos que se le vayan a dar. Se usa en la fabricación de tetraetilo de plomo, de etilcelulosa, etilamina y como aglutinante.

Otras reacciones de importancia de las olefinas son: - la producción de cloruro de vinilo que utiliza como catalizador cloruros metálicos; la producción de tetrapropileno en donde el catalizador es ácido fosfórico adsorbido en un material inerte; la producción de acrilonitrilo en donde el catalizador empleado es fosfomolibdato de níquel.

1) Reacciones del Acetileno.

La materia prima principal es el acetileno, que tiene reacciones que dan productos petroquímicos tan importantes como el acrilón, el cloropreno, el neopreno, el poliacrilonitrilo, el polivinilacetato, el polivinilbutiral, el polivinilformal.

ACIDO ACRILICO, ACRILATOS. - La obtención del ácido acrílico obedece a la reacción de Reppe:



y la de los acrilatos ocurre por simple esterificación del ácido con un alcohol.

La primera reacción se efectúa en fase líquida a 225°C y 100 atmósferas en presencia de sales de níquel, utilizando tetra

hidrofurano como solvente. El acetileno que no se convirtió se recupera y se envia nuevamente a recirculación. El producto pasa a degasificarse y finalmente se separa el solvente por destilación.

El ácido acrílico crudo pasa a rectificación y se envia a esterificación ya sea con alcohol metílico, etílico o butílico empleando ácido sulfúrico como catalizador.

4) Reacciones de Diolefinas.

El butadieno es la materia prima principal de éstas reacciones petroquímicas. Por copolimerización puede dar los siguientes productos: hule sintético, BUNA S, BUNA N, hule butílico, -- plásticos A.B.S.

El principal proceso de las diolefinas es el siguiente:

HULES SINTETICOS. Existen cuatro métodos para elaborar polímeros y copolímeros en emulsión, en solución, en suspensión y polimerización en masa. Para el caso de los hules sintéticos de bido a la gran dificultad que presenta el manejo del polímero, los métodos de elaboración más empleados son: la polimerización en emulsión y en solución.

Las propiedades de los polímeros dependen de los catalizadores empleados y de los porcentajes de los diversos monómeros utilizados. La siguiente tabla resume los tipos de catalizadores, monómeros y usos más comunes:

Catalizadores Ziegler:

butadieno.- produce un polímero empleado en la elaboración de --

llantas.

Isopreno. - Látex, hule sintético.

Etileno/Propileno. - Aislante eléctrico, sellos de ventana, etc.

Catalizador de Litio:

Butadieno. - In llantas.

Isopreno. - Látex, hule sintético.

Estireno/Butadieno. - Recubrimiento de pisos, suelas de zapato, -
etc.

Catalizadores Alifin (Complejo de cloruro de sodio amflico, alcohol isopropílico, propileno):

Butadieno/Isopreno/Estireno: Llantas y artículos mecánicos.

El butadieno como menor componente del estireno produce el poliestireno de alto impacto. También interviene en la composición de los plásticos A.S.E., (acrilonitrilo de 20 a 25%, butadieno de 10 a 15%, estireno de 60 a 70%).

Otra aplicación del butadieno es en la fabricación del adiponitrilo, el cual se emplea en la fabricación del Nylon 66.

5) Reacciones de los Hidrocarburos Aromáticos.

El benceno, el xileno, el fenilo, el etil benceno y el isopropil benceno son las materias primas más empleadas. Algunos de los procesos petroquímicos más importantes de los compuestos aromáticos son:

III. 10.10.10. - La producción del etil benceno a partir de los xilenos obtenidos por extracción de fracciones del petró-

lea, puede ser complementada por vía sintética utilizando los gases residuales de la desintegración o los gases del desmetanizado de las plantas de etileno, o cualquier corriente rica en olefinas.

La corriente gaseosa purificada se mezcla con el benceno y con el efuente de recirculación. Esta mezcla se calienta y se introduce al primer reactor, donde la reacción es completa e incluso se forman polialquilbenzenos, los cuales van a transalquilarse con benceno en el segundo reactor para producir una corriente de monoalquilbenzenos. Tanto la reacción de alquilación como la transalquilación son catalizadas con tricloruro de aluminio.

El etilbenceno del proceso utiliza el etilbenceno, ya sea obtenido por alquilación del benceno o por recuperación de las fracciones aromáticas del petróleo.

La primera parte consiste en separar el etilbenceno (99.8%) de los isómeros del aleno, los que tienen una diferencia de solo dos grados centígrados en el punto de ebullición. El etilbenceno junto con la corriente de recirculación se introduce al reactor en el que se inyecta también vapor de agua. La deshidrogenación ocurre a baja presión y a una alta relación molar vapor de agua/etilbenceno.

Catalizadores típicos serían:

- a) H_2O , 72.4%; CuO , 4.6%; Fe_2O_3 , 18.4%; K_2O , 4.6%.
- b) Fe_2O_3 , 90%; K_2CO_3 , 6%; Cr_2O_3 , 4%.
- c) ZnO , 85-77.4%; CaO , 5.1-4.7%; Al_2O_3 , 2.3-7.6%; HgO , 0.1-4.7%; SnO_2 , 3.0-2.8%; K_2CrO_4 , 3.0-2.3%.

La segunda parte consiste en purificar el estireno produ

ción eliminando el hidrógeno y la mezcla benceno-tolueno por destilación.

ISOPROPILBENCENO. - También conocido como Cumeno es un proceso que esencialmente sigue la misma frecuencia de pasos de operación que en el del etilbenceno.

La materia prima propano-propileno se mezcla con el benceno y se introduce a un reactor lleno de ácido fosfórico absorbido en tierra de infusorios. Se emplea propano como refrigerante.

El efluente pasa a destilarse para eliminar el propano de la primera columna y el benceno de la segunda, enviándose éste último a recirculación. El isopropilbenceno crudo pasa a purificación para utilizarse posteriormente en la producción de fenol y acetona.

Otras reacciones importantes de los hidrocarburos aromáticos, ocurren en la producción de dodecibenceno, de querilbenceno, el anhídrido ftálico, el anhídrido maleico, etc.

Por último, otro proceso de bastante importancia que podemos mencionar, es la producción de **ACIDO NITRICO CONCENTRADO**, el cual se obtiene a partir del amoníaco, el cual se evapora y se sobrecalienta antes de mezclarse con el aire. La corriente entra al quemador, donde se efectúa la primera reacción a 850°C en presencia de platino y de 5 a 10% de rodio como catalizadores, a una presión de 4 ó 5 atmósferas.

El efluente se enfría a 250 ó 300°C en una caldera recuperadora de calor y luego pasa a un condensador. Los gases se comprimen y se mezclan con más aire para realizar la segunda reacción.

El enfriamiento se realiza con ácido nítrico concentrado por contacto directo. El ácido ayuda a convertir el óxido nítrico que no reaccionó.

En las torres de absorción se separa el dióxido de nitrógeno a temperaturas de 0 a 5°C y se envía al autoclave junto con todas las corrientes de ácido nítrico diluido.

VI.- CONDICIONES NECESARIAS PARA LA PREPARACION DE CATALIZADORES EN MEXICO.

1.- Recursos Naturales.

Conociendo los catalizadores más usados y de mayor importancia en la industria química mexicana, hemos hecho un estudio de la localización y abundancia de las materias primas y constituyentes básicas para la elaboración de dichos catalizadores, del cual presentamos un resumen como sigue.

ALUMINIO: En México, Aluminio S.A. de C.V. con una capacidad instalada de 31 mil toneladas, es la única empresa que produce lingotes del aluminio empleando el proceso Hall-Héroult, esta compañía importa alúmina en virtud de no existir bauxita en la República Mexicana y las reservas de alunita y arcillas que contienen alúminas, parecen no justificar la instalación de una planta para producirla (al menos, éste era el criterio seguido debido al desconocimiento del Proceso HO).

La producción de aluminio en México durante los últimos 5 años, presenta una tendencia al crecimiento, ya que en 1964 se produjeron 16 mil toneladas con valor de 123 millones de pesos, y en 1968, 23 mil toneladas con valor de 176 millones de pesos. Para la producción indicada en 1964 se importaron 32 mil toneladas de alúmina con valor de 31.5 millones de pesos y en 1968 las compras al extranjero fueron de 45 mil toneladas, con valor de 44 millones de pesos.

La cotización internacional, para el lingote de aluminio registró aumentos anuales durante el último quinquenio, hasta alcanzar el precio de 22.6 centávos de dólar la libra en 1970.

En el mercado nacional, el precio del lingote de aluminio a partir del mes de febrero de 1969, ascendió a 8 mil pesos la tonelada L.A.B. en Veracruz, Ver.

COBALTO. - La geología de la República Mexicana es desfavorable para la existencia de cobalto. La presencia de minerales oxidados (eritrital) y sulfurosos (esmalitita), sólo han sido determinadas en las zonas de Alamos y San Bernardo en el estado de Sonora, El Guzmán y Pihuano, en Jalisco; El Marqués, en Michoacán; Tehuilingo, en Puebla y Magacatepec, en Oaxaca.

Se estima que la única posibilidad de producir cobalto en México, es mediante la obtención como subproducto de minerales de cobre diseminado, que contengan pequeñas cantidades de sulfuro de cobalto.

Actualmente, México no es productor de éste metal, sólo en el año de 1965 se registró un volumen de 11,449 Kg., con valor de 480 mil pesos.

El consumo nacional, hasta el año de 1964 fué abastecido por importaciones, las cuales alcanzaron las cifras de 15 mil Kg. A partir de 1965, el país no ha efectuado compras de éste metal en el exterior.

Las cotizaciones en el mercado de Nueva York durante 1968 fueron: cobalto de 99% de pureza, 1.92 dls. la lb.; óxido de cobalto de grado cerámico de 70-75 de pureza, 1.81 dls. la lb.; óxido de cobalto en grado metalúrgico, de 75-65 de pureza, 2.35 dls. la lb.

COBRE. - Los principales distritos mineros productores de

cobre son: Cananea, Sonora; Concepción del Oro y Fresnillo, Zacatecas; San Francisco del Oro, Santa Bárbara y Parral, Chihuahua; quienes aportan aproximadamente el 84.51 del total nacional.

En el desarrollo futuro de la minería del cobre mexicano, es de gran importancia la zona que comprende los estados de Sonora, Sinaloa, Nayarit, Jalisco, Michoacán y Guerrero, y las porciones occidentales de los estados de Durango y Chihuahua, pues existen numerosos depósitos cuyo desarrollo se ha obstaculizado por falta de comunicación, de exploración minera y de funciones localizadas estratégicamente.

Las reservas medidas e indicadas, se estiman en 140 millones de toneladas de minerales con 0.81 de cobre, es decir, alrededor de 1 millón de toneladas de cobre metálico.

La producción nacional de cobre para el año de 1969, fué de 61 mil toneladas, en todas sus formas (principalmente afinado, en barras impuras y concentrados), cifra superior a la de 1964, en que se produjeron 52 mil. El valor correspondiente fué de 368 millones de pesos en 1964 y 793 en 1969. El consumo nacional aparente de cobre se calcula en 56 mil toneladas aproximadamente.

En lo referente a las exportaciones, éstas fueron de 23 mil toneladas en 1964 y 8 mil toneladas en 1969 el valor de dichas exportaciones fué de 175 y 95 millones de pesos respectivamente.

México realiza compras de productos de cobre al exterior por valor de 6.7 millones de pesos. El 97% de éstas adquisiciones, está constituido por polvos y partículas de éste material, procedentes en su mayor parte de Estados Unidos.

En el mercado de Nueva York, el cobre se cotizó a 32.6 - centávos de dólar la libra en 1964, en tanto que en 1970 alcanzó, un precio de 42 centavos de dólar la libra.

CRÓMIO. - No se encuentra libre en la naturaleza, estando presente en la cronita, la cual tiene una ley del 30 al 58%; hay varios tipos de cronita, entre los que se tienen: la cronita ferrrosa, la crocoisita, y el cronato de plomo.

El metal se obtiene por el procedimiento de Goldsmith, - reduciendo una mezcla de óxido de hierro y óxido de cromo o cronita con carbón en el horno eléctrico, obteniéndose una aleación de hierro y cromo.

Los yacimientos de cronita existentes en el país, se localizan en los estados de Puebla (municipios de Chimaltla y Chiuatlá), Baja California (en la zona comprendida entre los territorios de San Sebastián, Vizcaíno, y Magdalena); así como en Oaxaca, -- Guerrero y Jalisco. A la fecha no se ha hecho ninguna cuantificación de reservas de este mineral.

En México nunca se han obtenido cantidades apreciables de cromo, en el año de 1964 sólo se produjeron 3475 Kg., sin que se haya registrado nueva producción. La demanda nacional se satisface en su totalidad, mediante importaciones.

Para 1968, el precio para los minerales de cromo con un contenido del 48 al 50% en el mercado de Estados Unidos fué de - \$1.50 dólares la libra, llegando a cotizarse hasta en 38 y 41 dólares la libra.

HIERRO. - Las reservas totales de mineral de hierro existentes en el país, actualmente se estiman en cerca de 300 millones de toneladas positivas, con ley de 56%.

En México, se conocen alrededor de 240 yacimientos de hierro, de los cuales, sólo 9 se han explorado en forma sistemática y satisfactoria. Dentro de los 9 yacimientos suficientemente explorados, los más importantes son los de Peña Colorada, Las Truchas y el Cerro del Mercado ya que conjuntamente representan más del 65% de las reservas totales del país.

La producción nacional de hierro durante el período 1964-1968, ha venido aumentando constantemente hasta llegar en la actualidad a cerca de 2 millones de toneladas anuales. Sin embargo, como la demanda interna del país es superior a ésta cifra, las industrias consumidoras han tenido que recurrir a las importaciones, las cuales se han venido incrementando anualmente, alcanzando para 1969 alrededor de 300 mil toneladas.

El precio de 65 a 75 dólares la tonelada corta se ha mantenido estable desde 1963 a la fecha.

Las entidades federativas más importantes dentro del volumen total producido en la República son: Durango, Chihuahua, Jalisco, Colima y Coahuila. Los principales minerales de hierro son los óxidos férricos hidratados y el carbonato ferroso.

MANGANESO. - La mayor concentración de depósitos manganesíferos se localizan en la parte norte central de la Altiplanicie Mexicana, abarcando los estados de San Luis Potosí, Durango, Zacatecas, Chihuahua, Sonora y la zona de Molango en el estado de Hidalgo. En nuestro país existen reservas estimadas en poco más de 1 millón de toneladas.

La producción nacional de manganeso, ha disminuido debido al bajo precio del mineral, lo que ha provocado el cierre de algunas minas.

La mayor parte de la producción actual se obtiene de Jalisco, Hidalgo, Durango y Chihuahua. Los precios del mineral han sufrido fuertes variaciones en los últimos años. La cotización del manganeso en lotes con 99.91 de pureza descendió de 35 centavos de dólar la libra en 1963 a 28.8 en 1969.

MERCURIO. Es un mineral nativo. Existen unos 25 mineras de mercurio, siendo el cinabrio el más abundante.

Los yacimientos de mercurio en la República están localizados en más de 15 estados, destacando los de Querétaro, Zacatecas, Durango, Guerrero y San Luis Potosí.

Este mineral, en nuestro país, siempre ha tenido una mala explotación. La cotización promedio en Nueva York fué de 542-dólares el frasco de 76 libras en 1970.

MOLIBDENO. La molibdenita es el principal mineral de molibdeno. Su producción en México ha sido variable durante los últimos años.

La mayor parte de la producción se exporta. El mineral se obtiene como subproducto en la explotación de minerales de cobre del estado de Sonora.

En 1970 el precio de éste metal en el mercado nacional, fluctuó alrededor de 80 pesos el kilo, mientras que en Nueva York fué de 3.418 dólares la libra.

NIQUEL. La geología de la República, es favorable para la existencia de depósitos importantes de minerales de níquel, - hay existencia de minerales de alta ley pero en cantidades reducidas en la zona norte de Sinaloa. Se conoce su existencia también en Jalisco y Sonora y se cree que haya algunos criaderos en Puebla, Guerrero y Baja California.

Las reservas del mineral en el país, se desconocen. México nunca ha sido productor de níquel, sólo se obtienen pequeñas cantidades como subproductos.

El consumo nacional se satisface con importaciones. En el mercado de Nueva York, el níquel se cotizó alrededor de 98 centávos de dólar la libra en 1970.

PLATA. Generalmente se encuentra asociada con minerales de cobre, plomo y zinc, aunque a veces se presenta al estado natural con un grado de pureza de 100%.

Las reservas, pueden, estimativamente señalarse en 23 millones de toneladas con leyes promedio de 250 gramos.

En 1964, la producción nacional de plata fué de 1,304,581 Kg., con valor de 975 millones de pesos. En cambio, en 1969 el volumen disminuyó a 1,245,000 Kg., pero aumentando su valor a más de mil millones de pesos como consecuencia del incremento en el peso.

En el mercado de Nueva York, la plata se cotizó en 1969 a razón de \$61.88 dólares el kilo.

PLATINO. Este producto, el cadmio, el iridio, el paladio, el radio y el rutenio, integran el grupo que se denomina "metales platino", los cuales se encuentran aleados entre sí y siempre están asociados a rocas metabásicas y con minerales de cromo y níquel.

En nuestro país no se produce éste metal, en cambio existe un consumo que se cubre con importaciones. En el ámbito internacional son muy pocos los países que figuran como productores de platino.

En 1969, el platino se cotizó en el mercado mundial a razón de 45,815 pesos el kilo.

VANADIO. - Este elemento fué descubierto en México hace más de un siglo, en una nuestra mineral de Zimapán, Hidalgo.

En el país sólo se han encontrado dos especies mineralógicas: la vanadita (clorovanadato de plomo) y la cuprodescloizita (vanadato de cobre y plomo).

El óxido de vanadio, el ferrovandio y la metavanadita son las principales fuentes de donde se obtiene el vanadio para usos industriales. Algunos compuestos como la metavanadita y el ácido de vanadio se utilizan como catalizadores.

En la actualidad sólo se conocen yacimientos en Chihuahua, San Luis Potosí e Hidalgo. Hasta la fecha, no se conoce ningún depósito comercial explotable, ya que no han sido realizadas exploraciones sistemáticas en busca de éste mineral.

En el mercado de Estados Unidos, el vanadio con un contenido del 99% se cotizó a 3.45 dólares la libra en 1969.

ZINC. - El zinc que se produce en México, proviene casi totalmente de la explotación de depósitos de minerales que contienen plomo, cobre y plata. Los estados de Chihuahua y Zacatecas resaltan por su importancia en la producción de zinc, para 1968 representaron el 51.51 y el 13.81 respectivamente del total producido en el país. Se estima que las reservas positivas en la República son de 33 millones de toneladas con ley de 71.

MINERALES NO METÁLICOS:

ALUNITA. - En los Estados de Chihuahua, Aguascalientes, -

Durango, Morelos, Puebla, Michoacán, Guanajuato e Hidalgo; se han reportado yacimientos de alunitas. En Guanajuato se distinguen - dos zonas, la de Neutla y la de Homero, habiéndose hecho estudios varios que llegaron a ubicar positivamente 32 millones de toneladas aproximadamente con una ley promedio de 22.5% de alunita.

En Durango estudiaron 5 áreas con un resultado de 1,141,200 toneladas de roca con más de 10% de alunita.

El principal uso industrial de la alúrita está en la obtención de la alúmina con el caso de las alúritas potásicas, aprovechando el potasio.

Como fuentes de éstos dos elementos, alúmina y potasio, se tiene la bauxita, que no puede considerarse como sustituto, ya que es el principal mineral base para obtener alúmina, y la Silvita o cloruro de potasio, que también es fuente principal para la obtención de potasio.

BAUXITA. El Consejo de Recursos Naturales No Renovables, ha realizado exploraciones tendientes a localizar yacimientos comerciales de este mineral en Guanajuato y San Luis Potosí, con resultados negativos.

Actualmente realiza exploraciones en los estados de Hidalgo, Puebla, Tabasco y Chiapas, tratando de definir áreas ricas en menas aluminosas con el objetivo principal de encontrar algún yacimiento de bauxita.

Las cantidades que la industria nacional requiere de este mineral se adquieren vía importaciones. Entre los años de 1964 a 1970, las compras al exterior presentan una tendencia al alza, lo que se justifica por el desarrollo de las industrias consumidoras, entre las que destacan, la de refractarios, abrasivos y química.

En el mercado de Nueva York, se cotizó en 1970 en la forma siguiente: grado abrasivo con 87% mínimo de alúmina, a 35.80 dólares la tonelada métrica; y la de grado refractario con 87.5% mínimo de alúmina, a 43.05 dólares la tonelada métrica.

FLUORITA. - Los principales depósitos mexicanos se encuentran en: los municipios de San Vicente, Pico Eterno, La Escondida, Buenavista, El Tule, Sierra Paila y Veintidós en el estado de Coahuila; Zaragoza, Rio Verde, Santa María del Oro, en San -- Luis Potosí, en forma de sales, en los distritos de Parral, San Francisco del Oro, y Santa Bárbara en Chihuahua; en Alamos, Martínez y Espíritu Santo, en Guanajuato; y Villa Unión, en Durango. Todas estas regiones, así como otras regiones de menor importancia en el país, no han sido explorados suficientemente, sin embargo, se estima que las reservas ascienden actualmente a 15 millones de toneladas con un contenido de 65% en promedio de fluoruro de calcio.

Los precios en el mercado nacional fueron: en 1969 de -- 123.78 pesos la tonelada, la metalúrgica; de 137.50 pesos la tonelada para la submetalúrgica; y la de grado ácido fluctuó entre - 357.50 y 433.15 pesos la tonelada.

FOSFORITA. - Los yacimientos mexicanos de roca fosfatada, hasta la fecha conocidos, son de 4 tipos, a saber: el manto interestratificado en caliza, localizado en los estados de Coahuila, Zacatecas y Nuevo León, el cual es conocido como "fosforita de la caja". Las arenas y depósitos cercanos a la playa, que se encuentran al norte de la Bahía Magdalena en la Península de Baja California, cuya extensión es bastante considerable pero contiene úni

camente, alrededor del 41 de P_2O_5 .

Los yacimientos de wavelita (fosfato de aluminio), localizados en San Luis Potosí, de los cuales no se tienen datos de su tonelaje, ley e importancia, y las pequeñas reservas de roca fosforítica, existentes en Coahuila, Nuevo León, Zacatecas, Tamaulipas, Durango, San Luis Potosí, Querétaro y Oaxaca.

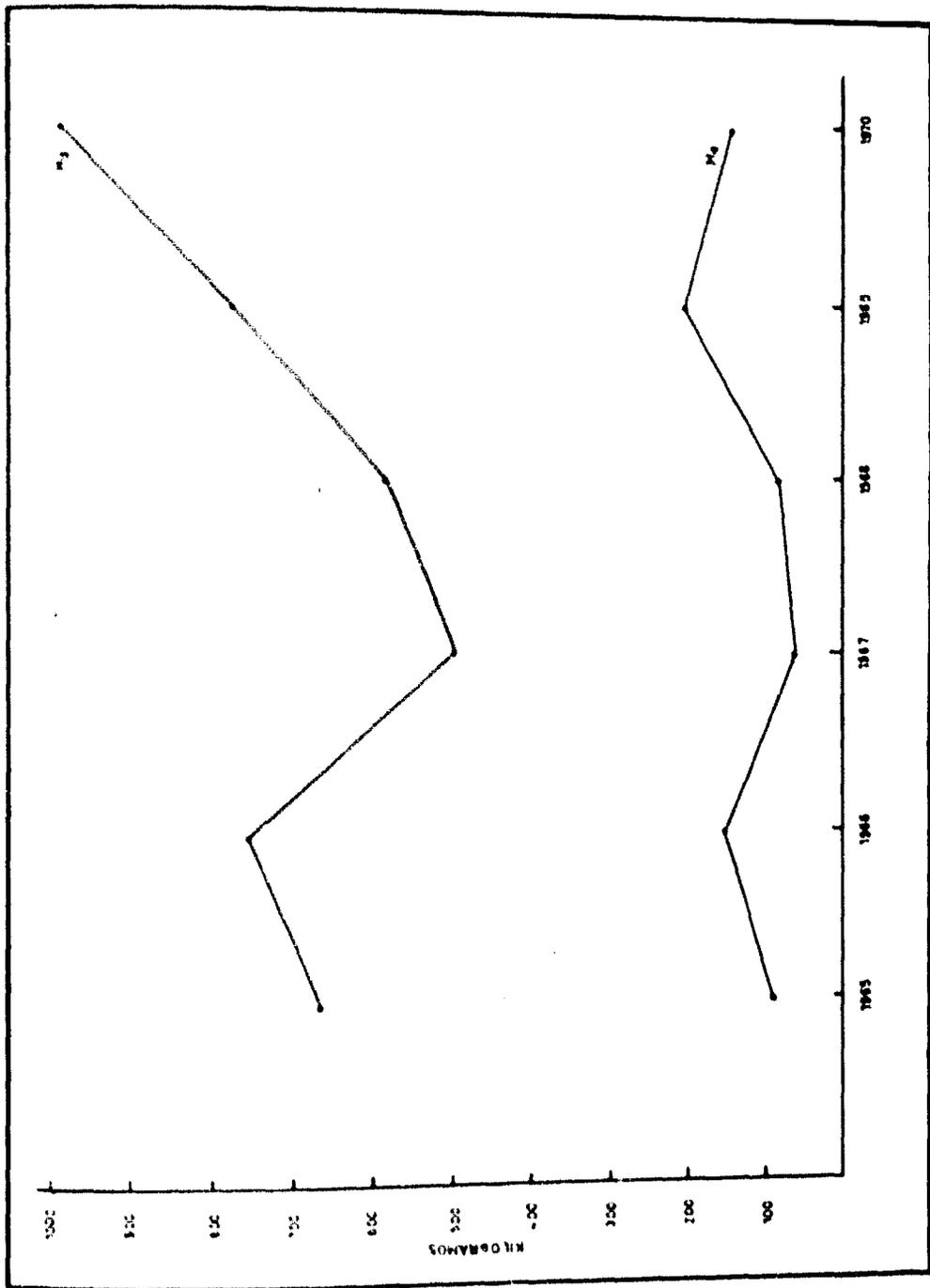
El tonelaje de roca fosforítica de cada uno de éstos últimos depósitos, es generalmente pequeño, en cambio, su contenido de P_2O_5 es mayor del 30% y sobre todo, no contiene fluor.

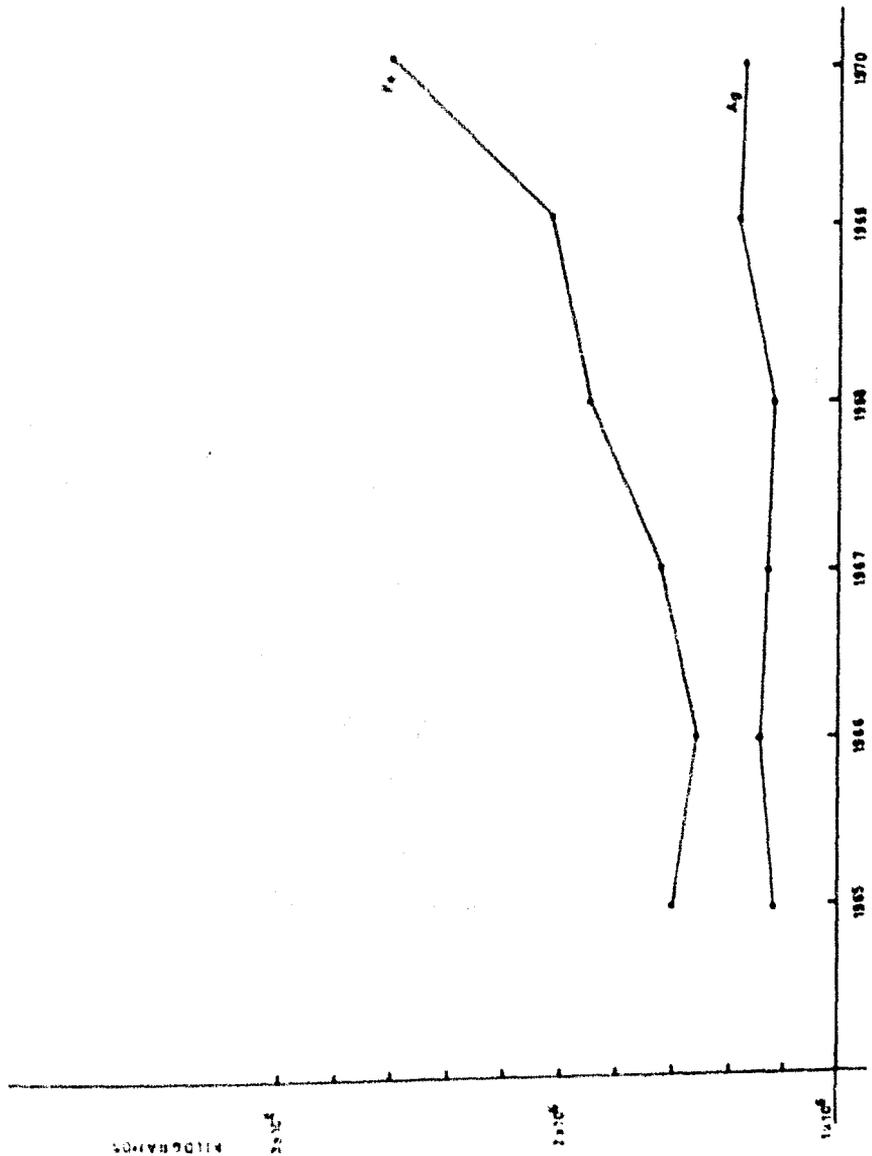
Aunque hasta la fecha no se ha realizado una cuantificación precisa de las reservas mexicanas, se estiman en 46 millones de toneladas positivas, con una ley promedio de 18% de P_2O_5 .

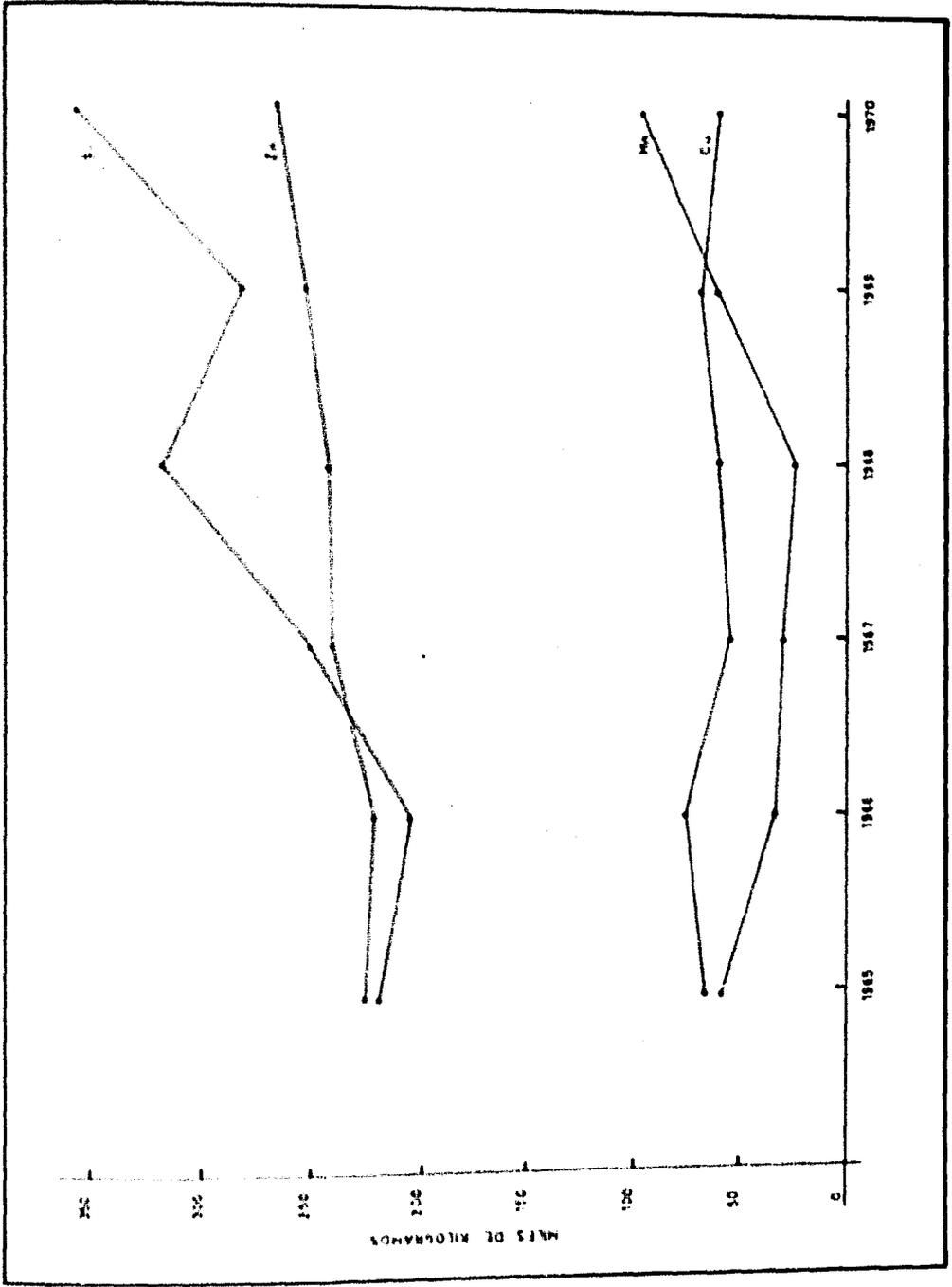
La cotización promedio para todos los grados de roca fosfórica en el mercado de Estados Unidos, se ha incrementado ligeramente durante los últimos 5 años, de 7 dólares que costaba la tonelada corta L.A.S. en 1965 hasta 8.50 dólares en diciembre de 1969.

SILICE. - Es un óxido de silicio que abunda en la naturaleza. La distribución geográfica de los yacimientos en la República se encuentran en Veracruz, Chihuahua, Hidalgo, Zacatecas, México, Baja California, Sonora y Puebla.

Durante los últimos 5 años, la producción nacional se ha incrementado al pasar de 257,394 toneladas, con valor de 26.2 millones de pesos en 1964 a 321,637, con valor de 48.2 millones en 1970. En el mercado de Estados Unidos, la arena de sílice molida a 325 mallas y envasada en bolsas de papel de 26.4 Kg., con pureza del 99 al 99%, se cotizó a 372.02 pesos la tonelada y la del 99.5% a 537.37 pesos la tonelada.







2. Factores Económicos.

EL MERCADO MEXICANO DE PRODUCTOS QUÍMICOS. - La creciente demanda de productos químicos en México, coloca a la industria química nacional como una de las actividades más dinámicas económicamente. En el año de 1965, la producción nacional en este renglón alcanzó la cifra de 12,035 millones, a precios corrientes de ese año, las importaciones ascendieron a 2,742 millones y las exportaciones sumaron 544 millones. El incremento promedio anual - acumulativo de las ventas, fué del 13.7%, siendo el valor total de la demanda de productos químicos de 14,777 millones, la producción nacional cubrió el 82% de ésta demanda, sumando la producción a la importación y disminuyendo las exportaciones, el consumo aparente de productos químicos para el mismo año, fué de -- 14,233 millones.

La contribución de la industria química al producto nacional bruto en 1965, fué del 5%.

Se estima que para 1972, el presupuesto nacional de productos químicos se elevará a 20,380 millones de pesos, por lo -- que hace a las importaciones, se incrementarán hasta 3,000 millones de pesos y las exportaciones llegarán a 900 millones de pesos. El valor de las ventas de la producción doméstica, se elevará a 18,138 millones de pesos constituidos por los siguientes aspectos: productos químicos industriales e inherentes a la agricultura, - 9,138 millones; productos químicos derivados del petróleo, 4,075 millones; productos farmacéuticos, 3,350 millones; pinturas y --

barnices, 202 millones. Estas cifras representan un incremento - del 70% del mercado doméstico, y un incremento del 84% en la producción doméstica en base a 1967.

INVERSIONES EN LA INDUSTRIA QUIMICA.- La industria química es una de las actividades industriales más dinámicas, si no es que la más dinámica, se caracteriza por una demanda creciente de créditos para inversiones, sólo superada por la manufactura de transportes. Estos créditos para inversión, tendrán por finalidad, a mediano y largo plazo, la creación de industrias nuevas y necesarias para seguir en la política de invertir el valor de sustitución de importaciones de manufacturas a materias primas y semi-elaboradas, así como lograra un aumento de las capacidades instaladas.

PRODUCCION DEL SECTOR QUIMICO.- Se ha mencionado el dinamismo de la industria química dentro de las inversiones, y ahora se consigna la misma característica dentro de la producción. Esta actividad ha mantenido un ritmo constante de crecimiento, y es - así como paulatinamente, ha ido logrando satisfacer cada vez más la demanda nacional.

La mayoría de las instalaciones con que cuenta el sector, han sido planeadas previniendo aumentos en la demanda, y en algunos casos, cuando la producción exceda a ésta, se destina al comercio exterior. De aquí que la industria química con excedentes de producción sea fuente captadora de divisas.

PRODUCTO QUIMICO PER CAPITA.- La industria química ha con

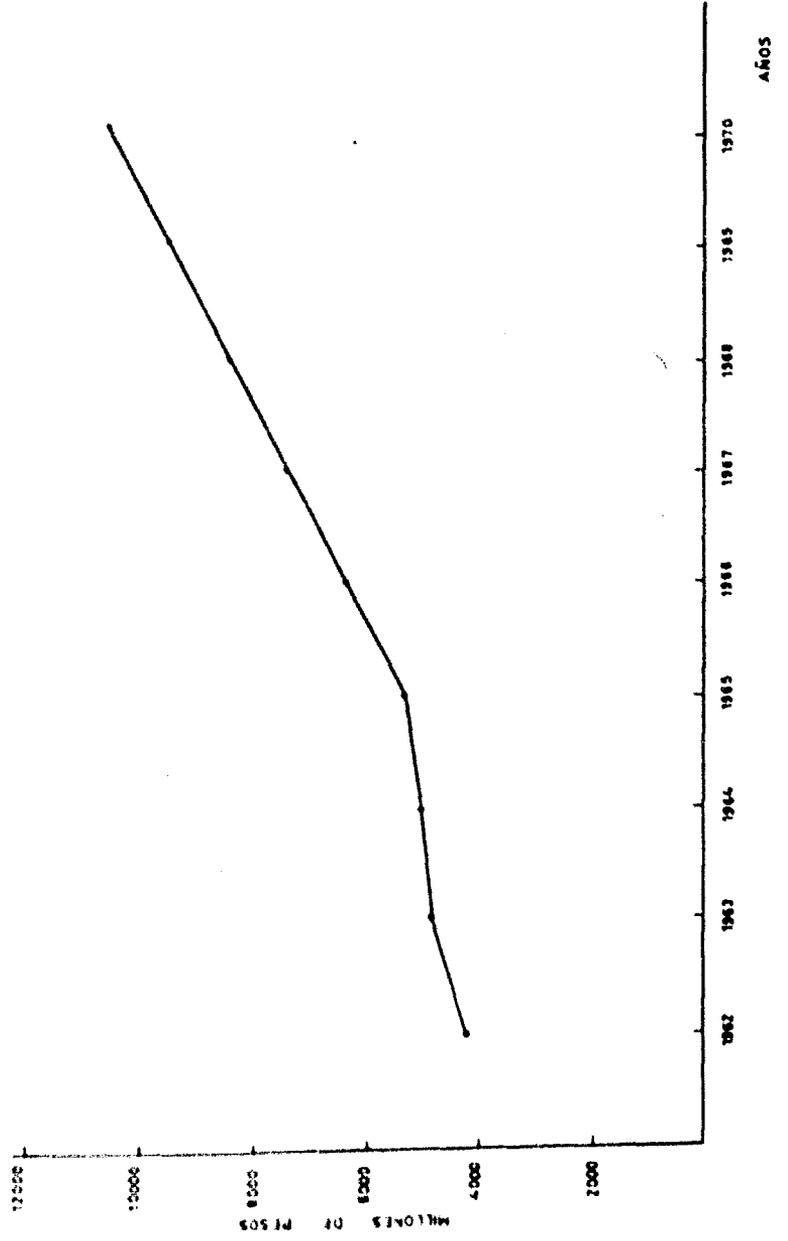
tribuido a la elaboración del producto nacional bruto. La cantidad de producto generado por el sector, ha ido en aumento a un ritmo de cerca de 7% anual. De acuerdo con los datos obtenidos del coeficiente del producto nacional bruto, en relación a la inversión total bruta fija, reflejan que por cada peso invertido en la actividad industrial, se obtienen 2.370 pesos de producto.

La industria química en México, debido a su dinámica, -- pese a mayores posibilidades de capitalización para el país, es -- decir, que dada la cada vez mayor demanda (inducida), el efecto-multiplicador haga que se registren aumentos del mismo orden, -- en el producto tanto del sector como en el nacional.

Al decir industria química, en esta breve exposición, -- nos estamos refiriendo también a la industria petrolera y petroquímica, puesto que están contenidas en la primera.

Como se vé, el desarrollo de la industria, va a pasos -- acelerados, lo que representa no sólo un mercado actual, sino también futuro para los catalizadores, en éste caso, para los catalizadores sólidos heterogéneos, que son los de mayor importancia industrial, ya que, además de intervenir en la industria petrolera y petroquímica, se emplean para muy diversos productos, como son ácido sulfúrico, anhídrido ftálico, etc.

INVERSIONES DE LA INDUSTRIA QUIMICA EN MEXICO



3.- Factores Científicos y Técnicos.

Con el objeto de conocer la situación y el interés que hay acerca de la fabricación de catalizadores en México, se procedió a hacer una encuesta entre las personas e industrias capacitadas y relacionadas directamente con el uso de catalizadores, para con ésto darnos cuenta de los problemas básicos que tiene la industria y con ellos formarnos una opinión para así poder dar algunas conclusiones y sugerencias que pueden ser de utilidad, en la resolución de éste problema.

Las preguntas que se formularon, tienen diferentes enfoques, tanto desde el punto de vista científico y de proceso, como del práctico y económico. Esto se hizo con la idea de abarcar tanto las ventajas como las desventajas de la situación actual, que guardan los catalizadores dentro de la industria química de México.

Aunque el número de entrevistas hechas abarcan la casi totalidad de las industrias relacionadas con los catalizadores, no todas se desarrollaron satisfactoriamente, sin embargo, podemos considerar que estas generalizan las situaciones de la industria si tomamos en cuenta que en ellas se incluyen las de empresas tan grandes e importantes como PEMEX, que absorbe más del 50% del consumo total de catalizadores en México. Esto nos da como resultado que las entrevistas satisfactorias nos representen aproximadamente el 80% de la totalidad de las industrias que consumen catalizadores.

Con las respuestas obtenidas en nuestros cuestionarios, podemos generalizar que existen tres tendencias marcadas que dependen de las diferentes condiciones e intereses de las personas y empresas visitadas, pudiendo resumirlos de la siguiente manera:

1.- Aquellos que tienen interés tanto para investigar y fabricar los catalizadores, como para utilizarlos en los procesos, sin embargo, por falta de apoyo e incentivos se ven impedidos.-- Generalmente, cuando estas personas que tienen interés trabajan en empresas donde no hay cooperación y hay poca investigación, se pierden posibles ideas, interés por la investigación y probablemente el desarrollo de alguna tecnología.

2.- Aquellos que opinan que es ya necesario que se hagan catalizadores en México, pero que por falta de garantías sobre la calidad de éstos, no los utilizarían en sus procesos así como tampoco estarían dispuestos a destinar una parte de su capital para investigación.

3.- Aquellos a los que no les interesa de donde provenga con tal que resulte en su proceso y que en ocasiones no saben -- ni lo que utilizan como catalizador. No tienen interés por investigar, ni estarían dispuestos a cooperar con grupos que quisieran hacerlo.

Se hicieron dos tipos de cuestionarios con el mismo fin, en uno de ellos se hicieron preguntas adecuadas a las personas que conocen de catalizadores desde el punto de vista de su manejo en el proceso, de sus características, de volúmenes de compra, de trámites de importación, etc., y el otro, referido a aquellas

personas que de una u otra manera están relacionadas con catalizadores pero desde el punto de vista de investigación y fabricación, y que tienen además un conocimiento más o menos amplio de la situación que priva en nuestro medio, como es economía, materias primas, etc.

Una vez que se tuvieron los cuestionarios resueltos, se procedió a hacer una selección de las preguntas y opiniones que se consideraron más importantes, posteriormente se pusieron en cuadros sinópticos, las compañías y personas entrevistadas, se representan con letras con el fin de no hacer una crítica específica y con esto evitar dificultades posteriores a los entrevistados.

Estos cuadros se acompañan cada uno de ellos de su respectivo cuestionario como a continuación se indica.

CUESTIONARIO 1

- 1) ¿Cuántos catalizadores usan?
- 2) ¿Qué consumo anual tienen (tonelaje y costo de material)?
- 3) ¿Para estudios y mejoras de su catalizador, pagan consultorías?
- 4) ¿De que país obtienen su catalizador?
- 5) ¿Saldrían más económicos los catalizadores fabricados aquí?
- 6) ¿Sería necesario que empezaran a fabricar catalizadores en México?
- 7) ¿Seleccionan su catalizador o ya viene en el proceso?
- 8) ¿Son buenas sus relaciones con los productores del catalizador que emplean?
- 9) ¿Qué tan importante es el costo del catalizador en los gastos de operación?
- 10) ¿Qué tan fácil o difícil es el obtener el material en cuanto al plazo de entrega y trámites aduanales?
- 11) ¿Dependen de técnicos de la fábrica del catalizador para solucionar problemas de operación o tienen información técnica del catalizador?
- 12) ¿Cree que haya materia prima y tecnología para la fabricación de algunos catalizadores en México?
- 13) ¿Es un completo secreto para ustedes el catalizador?

INDUSTRIAS

Cuestionario No.1

	A	B	C	D	E	F	G
1	3	7	5	6	19	5	3
2	Tonelaje Variable de Aéreo Variable de Costos Tonelaje Variable de Costos en el Volumen de Costos de Operación						
3	No	No	No	No	No	No	No
4	EU	ALEMANIA MEXICO	EU ALEMANIA FRANCINA	EU ALEMANIA MEXICO	FRANCIA	EU FRANCIA	EU
5	SI	NO	NO	SI	SI	SI	NO
6	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
7	Ya Viene	Ya Viene	Ya Viene	Ya Viene	Ya Viene	Viene Incluido	Ya Viene
8	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
9	Variable Sin	Muy Importante	No es Importante	Importante Critico	Variable Sin	Variable	Variable
10	Dificultad	5	Variable Sin	Dificultad	Dificultad	No Hay Dificultad	Sin Dificultad
11	MUCHA INF	MUCHA INF	MUCHA INF	MUCHA INF	MUCHA INF	MUCHA INF	BUENA INF
12	MAT PRIMA NO TEC	MAT PRIMA SI TEC	MAT PRIMA NO SABE TEC	MAT PRIMA SI TEC	MAT PRIMA SI TEC	MAT PRIMA SI TEC	MAT PRIMA NO TEC
13	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO

PREGUNTAS

CUESTIONARIO 2

- 1) ¿Cree usted que sea necesario empezar a fabricar catalizadores en México?
- 2) ¿Cree que haya materia prima y tecnología para la fabricación de algunos catalizadores en México?
- 3) ¿Serían más económicos los catalizadores fabricados aquí?
- 4) ¿Por qué cree usted que hasta la fecha no se han intentado hacer catalizadores en México?
- 5) ¿Cree que haya gente preparada para hacerlos en México?
- 6) ¿Qué requisitos cree que sean necesarios para la fabricación de los mismos?
- 7) ¿Qué influencia tendría para la industria nacional la fabricación de catalizadores en México?
- 8) ¿Hay ambiente favorable para iniciar éste tipo de industria?
- 9) ¿Cómo podría aumentarse el interés en el estudio, desarrollo y fabricación en la industria de los catalizadores?

INDUSTRIAS Cuestionario No 2

	H	I	J	K	L	M	N
1	SI	SI	SI	SI	SI	SI	SI
2	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. NO SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI	MAT. PRIMA PARA ALGUNOS TEC. SI
3	SI	SI	SI	NO	DEPENDI DEL PROCESO	DEPENDI DEL PROCESO	DEPENDI DEL PROCESO
4	SE HAY INTENTADO HACER	FALTA DE INTERES Y APOYO	POR FALTA DE INTERES	NO SE SIENTE POR FALTA DE INTERES	NO SE SIENTE POR FALTA DE INTERES	NO SE SIENTE POR FALTA DE INTERES	NO SE SIENTE POR FALTA DE INTERES
5	SI HAY	SI	POCA	SI HAY	SI HAY	SI HAY	SI HAY
6	Que estrategia que necesite crearla	Que sea buena para hacerle competir	Que sea buena para hacerle competir	Investigar mucho y trabajar en serio			
7	RADICAL	DEFINITIVO	DEFINITIVA Y FUNDAMENTAL	DEFINITIVO	DEFINITIVO	DEFINITIVO	DEFINITIVO
8	SI enmasa le inyecta en el empuje	Si esta buscando la integración de la industria	Si dan resultado desde luego que si	Más que investigar resultados para crear interés			
9	Quedo asoge a inventiva a la gente involucrada	Quedo asoge a los investigadores dedicados a esto	Estudiando y mostrando resultados a la industria	Fomentando desde los centros educativos	Buscando mercados grandes para estos	Aumentando los esfuerzos de investigación	Demostando su importancia y posibilidades de expansión

PREGUNTAS

De los resultados obtenidos, sacamos las siguientes conclusiones:

1.- La industria química, petrolera y petroquímica de México toma mayor auge cada vez, por lo tanto, el número de catalizadores y el consumo de éstos aumenta conforme pasa el tiempo.

2.- Vemos que posiblemente una de las razones por las que a la investigación y fabricación de catalizadores no se le ha dado mucha importancia, es a causa de que los consumidores de éstos tienen ayuda y asesoría casi total por parte del proveedor extranjero.

3.- Por el poco conocimiento de nuestro medio, son pocas las personas que saben acerca de materias primas y recursos naturales, por lo que respecto a costos de fabricación de catalizadores, las opiniones son diversas, sin embargo, hay una marcada tendencia a que se deban de fabricar en un futuro inmediato.

4.- Debido a que la tecnología usada en el país es en su mayoría extranjera, es difícil decidirse a fabricar catalizadores en México, ya que por regla general, el catalizador viene ya seleccionado e incluido en el proceso, y es de la única manera que el licenciador garantiza el funcionamiento, rendimientos, etc., del proceso.

5.- La falta de interés por éste campo es debido a la escasez de incentivos, apoyo y centros de investigación apropiados para su desarrollo.

VII.- CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

En base al estudio efectuado en éste trabajo y a la serie de entrevistas y encuestas realizadas entre científicos, técnicos y profesionistas ligados al campo de estudio y aplicación de los catalizadores sólidos heteropéneos, podemos sacar como conclusiones más importantes, las siguientes:

1° Hay algunos tipos de catalizadores, que sí se podrían fabricar en México, debido a la existencia de materia prima. En los casos en los que hay escasez, podría estudiarse la manera de sustituir ésta materia prima por otros recursos naturales, como en el caso de la obtención de alúmina, que aunque en el país no hay bastante, se ha sustituido por alunita.

2° Aún cuando se tuvieran que importar los componentes, como alúmina para soporte ó Pt, Mo, Co, Ni, etc., para los componentes activos, los catalizadores saldrían a precios mucho más bajos.

3° Aunque contamos con pocos científicos y técnicos preparados en éste campo, para hacerlos y desarrollar tecnologías, podrían hacer una buena labor si contaran con la colaboración e incentivos adecuados. El incremento de científicos y técnicos que se dedicaran a la catálisis, sería sólo cuestión de tiempo.

4° Las tendencias actuales son las de evitar al máximo las importaciones, sustituyéndolas por productos nacionales, que a su vez puedan competir en el mercado internacional, por tanto, el estudio y fabricación de catalizadores, podrían ayudar a cumplir éste cometido e integrar más la industria de México.

5° México es un país en desarrollo, su industria se incrementa día a día, el número de catalizadores y su consumo aumenta conforme va pasando el tiempo, por tanto, la necesidad de desarrollar procesos y tecnología propias es un factor importante en este desarrollo. La opinión generalizada la necesidad de fabricar catalizadores en México, considerando éste hecho como fundamental y definitivo para la industria.

6° Probablemente, en un principio algunos de los catalizadores que se pudieran fabricar serían más caros que los importados, pero en base a realizar constantes estudios, investigaciones y experimentaciones, buscando siempre hacerlos lo suficientemente buenos para que sean competitivos, podrían irse haciendo más económicos.

7° Podría pensarse en la posibilidad de tomar como punto de partida la tecnología extranjera, para de ahí empezar a fabricar en México los catalizadores, e ir desarrollando a su vez nuevos caminos y técnicas que serían ya nacionales.

8° Los catalizadores sólidos heterogéneos intervienen en tanto en reacciones orgánicas como inorgánicas, por lo cual, es muy grande su importancia en la mayoría de los procesos industriales, de ahí que haya sido el tema de ésta Tesis, la cuál busca como principal objetivo despertar el interés por éste campo, considerando la posibilidad de que en un futuro cercano, la industria de los catalizadores cobre en México el auge e importancia que tiene en otros países.

VIII.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "ADVANCES IN CATALYSIS" AND RELATED SUBJECTS. Academic Press Inc. (Anuarios), Nueva York, Vol. 5 y 6, 1953. Vol.2, 1948.
- 2.- AMERICAN CYANAMID COMPANY. Test Methods for Synthetic Cracking Catalyst. New York, 1953.
- 3.- ASHMORE P.G. Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions, Butterworths, London, 1963.
- 4.- ASOCIACION NACIONAL DE LA INDUSTRIA QUIMICA. México y su Industria Química, México, 1969, 1970.
- 5.- BALANDIN A.A. Catalysis and Chemical Kinetics, Academic Press, New York, 1964.
- 6.- BARGALLO M. Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática. Ed. Porrúa S.A., México, 1962.
- 7.- BELL D.S. Refinación del Petróleo, Ed. Diana S.A., México, - 1965.
- 8.- BERKMAN S., TORREL J., EGLOSS G., Catalysis Inorganic and Organic, Reinhold Publishing Co., New York, 1950.
- 9.- BLAIR W.F. Petroleum Processing Handbook, Mc Graw Hill Book Co. Inc., 1967.
- 10.- BOND G.C. Catalysis by Metals, Academic Press, London, 1964.
- 11.- BOND G.C. Principles of Catalysis, Royal Institute of Chemistry, Monographs for Teachers No. 7, London, 1965.
- 12.- CIAPETTA F.G., DOBBS R.M., BAKER R.W. Catalysis, Vol VI, -- Reinhold Publishing Co., London, 1953.
- 13.- COLLIERE C.H. Catalysis in Practice, Reinhold Publishing Co. New York, 1957.
- 14.- CRAM J.D. & HAMMOND. Organic Chemistry, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1963.

- 15.- CONSEJO NACIONAL DE RECURSOS NO RENOVABLES. "Los Recursos Minerales de México" (No Metálicos), Anuario Estadístico, 1969, 1970.
- 16.- CONSEJO NACIONAL DE RECURSOS NO RENOVABLES. "Los Recursos Minerales de México", Anuario Estadístico, 1969, 1970.
- 17.- DE MAIO D. & ANTHONY N. Catalysis Selection and Evaluation, - Chemical Engineering, July 29, 1968. Pags. 127-132.
- 18.- DE LILLE J.E. Tesis, "Obtención de Alúmina a Partir de Arcillas. Proceso del Sulfato de Amonio", Facultad de Química, - U.N.A.M., 1965.
- 19.- DEKKER H.Y. Catalysis Reviews (colecciones), 1968.
- 20.- EMMETT P.H. Catalysis, Reinhold Publishing Co., New York, -- Vols. II, IV, V, VI, VII.
- 21.- EMMETT & SABAHER. Catalysis Then and Now, Englewood-Franklin Publishing Co., New York, 1965.
- 22.- ETIENNE B.G. Pláticas Sobre Petroquímica, Instituto Mexicano del Petróleo, 1967.
- 23.- EMMETT P.H. New Approaches to The Study of Catalysis, Pennsylvania State University Press, University Park, 1962.
- 24.- FARKAS A. What You Should Know Catalytic Hydrocarbon Oxidation, Hydrocarbon Processing, July, 1970, No. 7, Pags. 121-130.
- 25.- FOSTER A.L. Catalysis Employ in Alquilation Reactions, Oil - and Gas Journal, Sept. 8, 1945.
- 26.- GREGG S.J. Desulfate Chemistry of Solids, Reinhold Publishing Co., 1961.
- 27.- GERMAIN J.E. Catalyse Hétérogène, Dunod, Paris, 1959.
- 28.- GERMAIN J.E. Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic-Press, New York, 1969.

- 29.- GOLDSTEIN R.F. & WADDAMS A. The Petroleum Chemicals Industry, London, 1967.
- 30.- GRASE W.A. y STEVENS D.P. Tecnología Química del Petróleo, - Ed. Omega, Barcelona, 1964.
- 31.- HAENSEL L. & BURMELL R. Catalysis, Scientific American, Dec. 1971, pags. 46-58.
- 32.- KAHN A.V. The Petrochemical Industry, Mc Graw Hill Book Co.- Japan, 1970.
- 33.- PEINEMANN H. Catalysis Reviews, M. Dekker Inc., New York, -- Vol. 1, 1968.
- 34.- HENGSTEBLER S.J. Petroleum Processing Principles and Applications, Mc Graw Hill Book Co. Inc. New York, 1959.
- 35.- HOPKINS J. The Economic Development of México, Report of the Combined Mexican Working Party. Published for The International Bank for Reconstruction and Development, Baltimore Press, 1959.
- 36.- INDUSTRIA MEXICANA. Revista, Octubre 1970, Novaro/Mc Graw -- Hill, Artículo "Novedades en la Industria Química"
- 37.- INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY? Catalytic Cracking Over Crystalline Aluminosilicates, Vol. 9, No. 2, Jun. 1970. Pags. 203-209.
- 38.- JOURNAL OF CATALYSIS, Vols. 7, 1967; 14, 1969; 17, 1970; 18, 1970; 20, 1971; 22, 1971., Academic Press, New York and London.
- 39.- KENNETH A. & Mc KILTA JJ. Advances in Petroleum Chemistry - and Refining, Interscience Publishing Inc. New York 1958, -- Vol. 1 al 10.
- 40.- KIRK-OTIHER. Enciclopedia de Tecnología Química, UTEHA, México, 1962, Vols. 2, 11, 12, 13.

- 41.- KIRK-OTTMER. Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publisher, New York, 1958, Vol. 4, 9.
- 42.- KPYLOV O. Catalysis by Non Metals, Rules for Catalyst Selection, Academic Press, New York, 1970.
- 43.- LANEMALA M.A., PICKERT P.E. & BOLTON A.P. "Effect of Noble-Metal Concentration Upon the Isomerization Activity of Molecular Sieve Zeolite Catalyst", Journal of Catalysis, Vol. 9, No.1, Pag. 25, 1967.
- 44.- LOHSE H.W. Catalytic Chemistry, Brooklyn Chemical Publishing Co. Inc. 1945.
- 45.- MELO SANCHEZ B. Tesis "Síntesis y Caracterización de Catalizadores de Oxido de Wolframio Depositado Sobre Alúmina", -- Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1970.
- 46.- VIALE J.V., CLEM N.Y., & WEISZ P.B. "Crystalline Aluminosilicates, Attainable Catalytic Cracking Rate Constants and Superactivity", Journal of Catalysis, No. 6, pag. 278, 1969.
- 47.- NELSON M.L. Refinación del Petróleo, Ed. Reverté, México, -- 1958.
- 48.- NELSON M.L. Petroleum Refinery Engineering, Mc Graw Hill Book Co. Inc., Tokyo, 1969.
- 49.- OBLAD A.G. "Catalysis: Its Status for Today and Its Promise - For Tomorrow", Oil and Gas Journal, Vol 53, No. 46, Pags. -- 184-198, Marzo 21, 1955.
- 50.- PETROLEOS MEXICANOS. El Petróleo, México, 1970.
- 51.- PARKINSON G. "Low Grade Alunite Yields Alumina and Fertilizers Too" Chemical Engineering, April 19, 1971, Pag. 83.
- 52.- PICKERT P.E. & ANTHONY P.B. "Molecular Sieve Zeolites: Trendsteers in heterogeneous Catalysis", Union Carbide Corporation, Chemical Engineering, July 21, 1971, No. 7, 137-147.

- 53.- PHILLIPS R.F. Petrochemicals, Mc Graw Hill Book Inc, New York, 1967.
- 54.- PRETTPE V. Catalysis and Catalysts, Dover Publication Inc, - New York, 1963.
- 55.- QUAGLIANO J.V. Chemistry, Prentice Hall, Inc. Englewood----- Cliffs, 1965.
- 56.- RIBBAL E.L. & KOMARENSKY V.J. Advances in Catalysis and Related Subjects, Vol. 1, 2, 5, 14, 15, Academic Press Inc. New - York.
- 57.- RYLANDER P.H. Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals, - Academic Press, New York, 1967.
- 58.- ROBERT A. Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker Inc. New -- York, 1965.
- 59.- SAFFER A. "Vanadium Catalyst in the Manufacture of Phthalic - Anhydride", Inst.Chem.Eng., London, 1963.
- 60.- SANFORD A.M. Industrial Revolution in México, University of California, Press Berkeley and Los Angeles, 1954.
- 61.- SITTING M. Catalysis and Catalytic Process, Park Ridge, No yes Development Co. Chemical Process, Review 7, 1967.
- 62.- SUMARIO ESTADISTICO DE LA MINERIA MEXICANA, México, 1969.
- 63.- THIELE E.W. "The Effect of Grain Size and Catalyst Performance" Scientific American, Vol. 52, No. 2 1967.
- 64.- THOMAS C. Catalytic Process and Proven Catalysts, Academic - Press , New York, 1970.
- 65.- THOMSON S.J. & WEEB G. Heterogeneous Catalysis, John Wiley & Sons, Inc. New York, 1969.
- 66.- VITORIA L. La Catálisis Química, Sus Teorías y Aplicaciones- en el Laboratorio y en la Industria, Barcelona, Tip. Casals. 1939.

65.- MALAS S. Reaction Kinetics for Chemical Engineering, Mc Graw
Hill Book Co. Inc., New York, 1959.

66.- GIBBLAS P.F. Petrochemicals the New Word of Synthetics, --
Doubleday & Co. Inc., Garden City, New York, 1969.