



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**ESTUDIO BIBLIOGRAFICO DE LA ZEOLITA ZSM-5  
Y SU APLICACION EN LA FORMULACION DE  
ADITIVOS PROMOTORES DE OCTANO PARA  
EL PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA.**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**Q U I M I C O**

P R E S E N T A :

MARIA ALEJANDRA RODRIGUEZ POZOS

ASESOR: D. ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO 1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
Exámenes Profesionales

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.G. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:

Estudio bibliográfico de la zeolita ZSM-5 y su aplicación en la  
formulación de aditivos promotores de octano para el proceso de  
desintegración catalítica.

que presenta la pasante: María Alejandra Rodríguez Pozos.  
con número de cuenta: 8857280-4 para obtener el TITULO de:  
Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlán Izcalli, Edo. de Mex., a 5 de Agosto de 1996

PRESIDENTE Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez.  
VOCAL M. en C. Guillermo Penieres Carrillo.  
SECRETARIO Q. Victoria Hernández Palacios.  
PRIMER SUPLENTE Q. Ma. Verónica Tapia Sánchez.  
SEGUNDO SUPLENTE Q. Graciela Martínez Cruz.

*Rafael Rodríguez Ceballos*  
*Victoria Hernández Palacios*  
*Ma. Verónica Tapia Sánchez*  
*Graciela Martínez Cruz*

## DEDICATORIAS

**A MIS PADRES:**

**SR. GABRIEL RODRÍGUEZ HERRERA.  
POR TU CARIÑO Y TU APOYO SIEMPRE  
Y TAMBIÉN POR CREER EN MÍ  
(CREO QUE CUMPLÍ).**

**A LA MEMORIA DE MI MADRE  
† SRA. HERIBERTA POZOS LOPEZ  
POR TU AMOR, DEDICACIÓN  
Y ENTREGA INCONDICIONAL**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A MI PADRE DIOS  
Y AL ESPÍRITU SANTO  
POR EL DON DE LA VIDA,  
EL DON DE LA SALUD,  
LA FE, LA FORTALEZA  
Y LA CONSTANCIA  
PARA NO DESFALLECER  
Y PODER LLEGAR A LA META.**

**A JESÚS  
PORQUE COMO  
MAESTRO Y EJEMPLO  
ME ENSEÑÓ EL ÚNICO  
Y VERDADERO CAMINO  
MUCHAS GRACIAS.**

**A MI NOVIO:  
I.Q. GUSTAVO ADOLFO LÓPEZ HERRERA.  
POR TANTO TIEMPO COMPARTIDO  
POR TU AMOR Y LAS PALABRAS  
DE ALIENTO EN LOS MOMENTOS  
MÁS DIFÍCILES DE MI VIDA.  
MUCHAS GRACIAS CARÍÑO.**

**A MI FAMILIA QUE SIEMPRE ESTUVO CONMIGO, Y POR SU APOYO.**

**A MIS AMIGOS DE SIEMPRE:**

**FAM. LEÓN LÓPEZ.**

**FAM. MEJÍA OVIEDO.**

**CLAUDIA, BETY Y ARA.**

**A MI AMIGO:**

**Q. GABRIEL HERNÁNDEZ**

**ZAMORA. POR LAS**

**ASESORIAS Y EL TIEMPO**

**DEDICADO A ESTA TESIS.**

**POR LOS BUENOS MOMENTOS**

**Y LOS AMARGOS TAMBIÉN.**

**A MI ASESORA:**

**Q. ANA MARÍA VELÁZQUEZ SÁNCHEZ.**

**POR ACEPTAR ESTE TRABAJO**

**DE TESIS Y POR SU AYUDA.**

**A TODOS LOS SINODALES:**

**POR EL TIEMPO QUE**

**DEDICARON A LA REVISIÓN**

**DE ESTE TRABAJO DE TESIS**

**Y POR SUS OPORTUNAS**

**CORRECCIONES.**

**A LA PROFESORA:**

**Q.F.B. MA. DEL PILAR RAMOS RAMOS**

**POR SU AYUDA.**

**A TODAS LAS PERSONAS QUE ME AYUDARON EN LA REALIZACIÓN Y  
TERMINACION DE ESTE TRABAJO DE TESIS.**

**A MIS AMIGOS DE LA 15 AVA  
GENERACIÓN DE QUÍMICA:  
ADY, ARA, DELFIS, JUANITA,  
LORE, MAGO, ROSARIO, SILVIA,  
TERE, ALEX, MARTÍN, JAVIER,  
JOEL, NACHO Y SAÚL.**

**A MIS AMIGOS DE I.Q Y Q.F.B.  
A TODOS LES AGRADEZCO SU  
AYUDA Y AMISTAD  
INCONDICIONALES.**

**A LOS PROFESORES DE Q.E.A.**

**A LA UNAM  
ESPECIALMENTE A LA FES-C  
POR LA OPORTUNIDAD.  
GRACIAS.**

# INDICE

<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>1</b>
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	3
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES .....	3
<b>2. INTRODUCCION</b> .....	<b>4</b>
<b>3. GENERALIDADES</b> .....	<b>5</b>
3.1.1 SÍNTESIS .....	7
3.1.2 CARACTERIZACIÓN .....	7
3.1.3 APLICACIONES .....	8
<b>3.2 TIPOS DE ZEOLITAS</b> .....	<b>10</b>
3.2.1 ZEOLITAS "X" "Y" .....	10
3.2.2 ZEOLITA TIPO A .....	11
3.2.3 MORFONITA .....	12
3.2.4 ZEOLITA L .....	12
3.2.5 ERIONITA .....	13
3.2.6 ZEOLITA OMEGA .....	14
<b>4. ZEOLITA TIPO ZSM-5</b> .....	<b>15</b>
4.1 PREPARACION .....	15
4.2 ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA .....	18
4.3 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS .....	18
4.4 FORMA DE SELECTIVIDAD .....	19
<b>5. APLICACION DE ZSM-5 EN ADITIVOS DE OCTANO PARA LA DESINTEGRACION CATALITICA</b> .....	<b>21</b>
5.1 GENERALIDADES DEL PROCESO FCC .....	21
5.2 CATALIZADOR Y ADITIVOS DEL PROCESO FCC .....	24
5.3 ADITIVOS DE OCTANO FORMULADOS CON ZEOLITA ZSM-5 .....	29
5.4 FASE ACTIVA (PROPIEDADES QUIMICAS DE ZEOLITAS ZSM-5) .....	30
5.5 SOPORTES EN ADITIVOS DE OCTANO .....	34
5.6 AGENTES LIGANTES O BINDER .....	36
<b>6. APLICACION DE LAS ZEOLITAS EN DIFERENTES PROCESOS PETROQUIMICOS</b> .....	<b>37</b>
<b>7. CONCLUSIONES</b> .....	<b>52</b>
<b>8. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>53</b>



## INDICE DE TABLAS

<b>TABLA 3.1: CLASIFICACIÓN GENERAL DE ALGUNAS ZEOLITAS (17)</b> .....	5
<b>FIG. 3.1: ZEOLITA ZSM-5</b> .....	6
<b>TABLA 3.2: ANÁLISIS TÍPICOS EN CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS</b> .....	7
<b>FIG. 3.2: PROCESO DE DESINTEGRACIÓN CATALÍTICA FLUIDA DE GASOLEOS (FCC)</b> .....	8
<b>FIG. 3.3: ZEOLITAS "X", "Y"</b> .....	10
<b>FIG. 3.4: ZEOLITA TIPO A</b> .....	11
<b>FIG. 3.5: MORDENITA</b> .....	12
<b>FIG. 3.6: ZEOLITA L</b> .....	13
<b>FIG. 3.7: ERIONITA</b> .....	13
<b>TABLA 3.3: CARACTERÍSTICAS GENERALES DE ALGUNAS ZEOLITAS</b> .....	14
<b>TABLA 4.1: GELES SEMBRADOS CON ZEOLITA ZSM-5 PREFABRICADA</b> .....	17
<b>FIG. 4.1: FORMA DE SELECTIVIDAD</b> .....	19
<b>FIG. 4.2: MODELO DE SELECTIVIDAD</b> .....	20
<b>TABLA 5.1: DIFERENTES FORMAS CATIONICAS DE LA ZEOLITA "Y"</b> .....	25
<b>FIG. 5.1: COMPONENTES DE CUALQUIER CATALIZADOR O ADITIVO DE OCTANO DEL PROCESO FCC (27)</b> .....	26
<b>TABLA 5.2: OCTANAJE DE GASOLINA</b> .....	28
<b>TABLA 5.3: DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES Y ADITIVOS FCC A TRAVÉS DE LOS AÑOS</b> .....	28
<b>TABLA 5.4: ACCIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5 MONITOREADA EN UNA PLANTA DE FCC</b> .....	29
<b>FIG. 5.2: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA HACIA LAS MOLECULAS N-PARAFINICAS (30)</b> .....	31
<b>FIG. 5.3: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA CON REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN</b> .....	31
<b>FIG. 5.4: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA CON REACCIONES DE DESHIDROGENACIÓN</b> .....	32
<b>FIG. 5.5: CÁLCULO DEL RON Y MON DE LA FRACCIÓN DE GASOLINA (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) COMO UNA FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE ZSM-5 (70% CONVERSION)</b> .....	33
<b>FIG. 5.6: PUNTO ÓPTIMO PARA EL NÚMERO DE OCTANO DE LA GASOLINA</b> .....	34
<b>TABLA 5.5: EFECTOS DE CATALIZADORES DE MATRIZ AMORFOS EN OCTANO (10)</b> .....	35
<b>TABLA 6.1: ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE ZEOLITAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE COMO CATALIZADORES</b> .....	38
<b>TABLA 6.2: PROCESOS QUE UTILIZAN CATALIZADORES ZEOLITICOS</b> .....	
<b>TABLA 6.3: DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDOS EN LA DESINTEGRACIÓN DE UN GASOLEO UTILIZANDO UN SILICOALUMINATO AMORFO Y UNA ZEOLITA</b> .....	41
<b>TABLA 6.4: ÍNDICE DE OCTANO Y VELOCIDAD RELATIVA DE DESINTEGRACIÓN PARA HIDROCARBUROS PARAFINICOS CON 3-7 ÁTOMOS DE CARBONO, CON CATALIZADOR A BASE DE ZSM-5</b> .....	44

# **1. OBJETIVOS**

## **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Effectuar un estudio bibliográfico de las zeolitas con énfasis a la zeolita pentasilica del tipo ZSM-5 en cuanto a su síntesis, caracterización, aplicaciones generales y uso en aditivos de octano como catalizadores selectivos para el proceso de FCC (desintegración catalítica de lecho fluidizado).

## **1.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Analizar la química de las zeolitas y particularmente de zeolita ZSM-5.
- Presentar los métodos de síntesis y caracterización de la zeolita ZSM-5.
- Explicar las aplicaciones más relevantes de la zeolita ZSM-5.
- Estudiar las características generales del proceso FCC.
- Comprender la aplicación de la zeolita ZSM-5 como incrementadores del octanaje en gasolinas, en el proceso de FCC.

## 2. INTRODUCCION

El objetivo de este estudio es analizar la química de los polímeros inorgánicos denominados zeolitas y particularmente de la zeolita ZSM-5 (zeolite sieve molecular-5). La investigación se enfocará al uso de las zeolitas como catalizadores para el proceso de desintegración catalítica de gasóleos de lecho fluidizado (FCC), en la refinación del petróleo.

Las zeolitas se encuentran formando parte de la superficie terrestre e incluso en la superficie del mar. Antes de los años veinte, las zeolitas minerales eran consideradas únicamente como materiales característicos de rocas volcánicas sin conocerse su estructura química. Entre los años veinte a veinticinco de este siglo, el uso de la difracción de rayos X permitió identificar varias zeolitas minerales entre las que se incluían: clinoptilolita, mordenita, chabazita y erionita, estableciendo con esto que las zeolitas son entidades químicas cristalinas y de estructura característica.(6)

Posteriormente, se llevó a cabo las síntesis de este tipo de materiales, entre los cuales se incluyeron las zeolitas A, X, Y, ZSM-5 y ZSM-11 entre otras. De las muchas zeolitas minerales y sintéticas se conocen treinta y cuatro tipos de estructuras plenamente identificadas. Dentro de las diversas aplicaciones de las zeolitas en las industrias, farmacéutica, alimentaria, metalúrgica, la aplicación más relevante es la que se lleva a cabo en la industria petroquímica en el craqueo catalítico de gasóleos en lecho fluidizado, como incrementadores del octanaje en gasolina. De aquí la importancia de estudiar las zeolitas y su uso en la petroquímica. Un enfoque específico a tratar en este trabajo de investigación bibliográfico es la aplicación de estos materiales en el proceso FCC, en el cual la transformación de compuestos orgánicos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>30</sub> da lugar a diferentes efluentes que conforman las fracciones primarias y secundarias del petróleo entre las cuales se encuentran: gasolinas, gasolina catalítica, naftas, queroseno, etc.

El término zeolita es un nombre mineralógico que describe a la familia de los silicoaluminatos cristalinos. Estos materiales presentan arreglos tridimensionales de los óxidos tetraédricos AlO<sub>4</sub> y SiO<sub>4</sub> enlazados por átomos de oxígeno compartidos, cationes metálicos que compensan las cargas (sodio, potasio) e hidrógeno.(6)

Químicamente la fórmula estructural de una celda unitaria zeolítica puede expresarse como sigue:



donde "M" es un catión de valencia "n", "m" es el número de moléculas de agua y la suma de "x" y "y" es el número total de tetraedros en la celda unitaria. La estructura zeolítica contiene canales interconectados, los cuales son ocupados por cationes y moléculas de agua; generalmente, estos cationes pueden ser removidos en diferentes grados mediante el intercambio iónico con otros cationes.(2)

### 3. GENERALIDADES

Las zeolitas se definen como una familia de minerales que son silicoaluminatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poros mínimos que van de 3 a  $10 \text{ \AA}$ . Estas sustancias se definen como un silicoaluminato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento, que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

Estructuralmente está formado de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_2$  enlazados tetraédricamente por átomos de oxígeno formando un polímero inorgánico. Químicamente, la fórmula estructural de una zeolita puede ser expresada en términos de los óxidos como sigue:



En general las zeolitas se clasifican en **naturales y sintéticas**, éstas a su vez se clasifican por la forma de su estructura. (25,17)

Algunas de estas zeolitas se enlistan en la Tabla 3.1

<b>ZEOLITA NATURAL</b>	<b>FÓRMULA COMUN</b>
Chabazita	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_6] 13\text{H}_2\text{O}$
Mordenita	$\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] 24\text{H}_2\text{O}$
Erionita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_4 5[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{27}] 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasita	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_5 [(\text{AlO}_2)_{36}(\text{SiO}_2)_{132}] 235\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita	$\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] 24\text{H}_2\text{O}$
<b>ZEOLITA SINTÉTICA</b>	<b>FÓRMULA COMUN</b>
Zeolita A	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] 27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita X	$\text{Na}_{84}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{108}] 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Y	$\text{Na}_{32}[(\text{AlO}_2)_{36}(\text{SiO}_2)] 190\text{H}_2\text{O}$
Zeolita L	$\text{K}_2[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{27}] 22\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Omega	$^* \text{Na}_6 \text{ 8TMA } 16[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{24}] 21\text{H}_2\text{O}$
ZSM-5	$^{**} (\text{Na}, \text{TPA})_1[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{33}] 16\text{H}_2\text{O}$

\*TMA (Tetrametilamonio), \*\*TPA (Tetrapropilamonio)

TABLA 3.1: CLASIFICACIÓN GENERAL DE ALGUNAS ZEOLITAS (17)

El gran interés que existe en estudiar a las zeolitas se debe a la diversidad de aplicaciones que se les pueden dar.

La primera aplicación de la zeolita fue como trampa de humedad; como tal, se encuentra en algunos refrigeradores domésticos, en donde separa las trazas de agua que pueden pasar a la sustancia congelante del aparato, se aplica también en funciones como el secado de gases y la separación de los hidrocarburos; asimismo, se han añadido a los detergentes para disminuir sus efectos nocivos, se han utilizado para fabricar gasolinas a partir del metanol y para romper las moléculas grandes del petróleo (desintegración catalítica) y obtener diesel y gasolinas con alto octanaje.

Una aplicación sorprendente es el uso de estos materiales en el área alimenticia, un ejemplo de ello se da en Japón, en donde añaden este mineral al alimento que se da a aves y cerdos: obteniéndose, aumento de peso hasta un 20% sobre el promedio en esas aves, y en los cerdos entre el 25 y el 29%; al parecer la zeolita aumenta la capacidad del sistema digestivo reteniendo y dosificando las sustancias nutritivas.

La zeolita de mayor interés con respecto a la catálisis selectiva, por su forma es la llamada **zeolita pentasil ZSM-5**, denominada así por su forma, la cual se muestra en la figura 3.1, la dimensión de poro de la zeolita es de  $5.6 \text{ \AA}$ , que es similar a los diámetros críticos de isoparafinas y estructuras aromáticas substituidas simples.

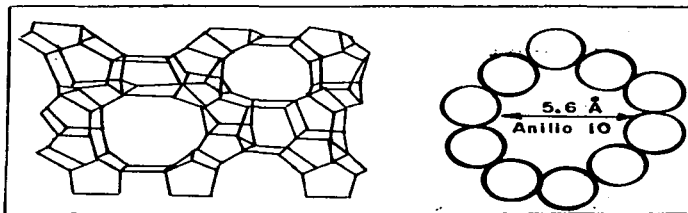


FIG. 3.1: ZEOLITA ZSM-5

Estas zeolitas son utilizadas para la refinación de petróleo, particularmente para el proceso de desintegración catalítica. Existen otras zeolitas que también han sido aplicadas en esta área, entre las cuales destacan las zeolitas: X, Y, L, y mordenita, las cuales se usan en las conversiones catalíticas de hidrocarburos. La importancia que tienen las zeolitas en el área de Desintegración Catalítica se debe principalmente a su forma selectiva.

El estudio de las zeolitas se pueden enmarcar en tres campos generales: Síntesis, Caracterización y Aplicaciones.

### 3.1.1 SÍNTESIS:

Dentro de la parte de síntesis es de interés para el investigador químico crear materiales zeolíticos que presenten diferencias dimensionales en lo que corresponde a la estructura misma. Se sabe que las zeolitas presentan conductos estereoselectivos bien definidos.

### 3.1.2 CARACTERIZACIÓN:

Así mismo, los elementos que integran tal estructura le infieren propiedades físicas y químicas que son de interés para llevar una caracterización propia de este material.

Entre las pruebas de caracterización que se llevan a cabo para tales materiales se encuentran las que se muestran en la Tabla 3.2

<p><b>PROPIEDADES FÍSICAS</b></p>	<p>Difracción de rayos X (estructura cristalina específica). Fluorescencia de rayos X (elementos que integran la estructura). Microscopía electrónica de barrido (morfología de la muestra. Área superficial. Volumen de poro. Pérdidas por ignición. Densidad aparente. DTA (análisis térmico diferencial para conocer los cambios de transición cristalina por efecto de la temperatura). FTG o TGA (análisis termogravimétrico para ver las pérdidas en peso por efecto de la temperatura).</p>
<p><b>PROPIEDADES QUÍMICAS</b></p>	<p>Composición química: para conocer la relación <math>\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3</math> que es un índice de la acidez tipo Lewis; a mayor relación mayor acidez. Acidez a diferentes temperaturas por adsorción de amoniaco..</p>

TABLA 3.2: ANALISIS TÍPICOS EN CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITAS

### 3.1.3 APLICACIONES

Por otro lado, el mayor enfoque que se les ha dado a estos materiales, en lo que corresponde a las aplicaciones, es en la formulación de catalizadores para la refinación del petróleo; sin embargo, no deben pasar por omisión otros usos como: la producción de combustibles, disminución de contaminantes a la atmósfera en diferentes procesos ( $SO_x$  y  $NO_x$ ), agentes de adsorción de aceites y derivados del petróleo en accidentes marítimos (e incluso adsorción de partículas radioactivas), complementos alimenticios en ganados vacuno, etc.

Proceso de desintegración catalítica fluida de gasóleos (FCC) (Véase Fig 3.2)

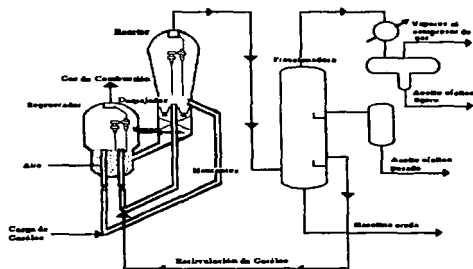


FIG. 3.2: PROCESO DE DESINTEGRACION CATALITICA FLUIDA DE GASOLEOS (FCC).

La importancia de este proceso es la producción de gasolina catalítica que formará parte del "pool" final de gasolinas (mezcla de gasolinas provenientes de diferentes procesos petroquímicos). Obviamente, mientras más octano tenga la gasolina será más rica en poder calorífico y hará más eficiente el proceso de combustión, de mejor calidad y asimismo enriquecerá la mezcla final. Se sabe que el octanaje de la gasolina catalítica aumenta cuando se forman olefinas de  $C_4$  a  $C_8$  y especialmente isoolefinas  $C_4$ . Para llegar a enriquecer la gasolina de estas sustancias, se requiere llevar a cabo reacciones selectivas para ello se hace uso de la zeolita ZSM-5 (utilizándola en la formulación de catalizadores selectivos). (8)

En el proceso FCC se dispone de un catalizador principal cuya formulación involucra el uso de la zeolita faujasita Y , y aditivos que le ayudan a llevar mejor su desempeño en el proceso.

La función del catalizador FCC es desintegrar las moléculas más grandes del gasóleo (C<sub>17</sub>-C<sub>30</sub>) y llevarlas a fracciones pequeñas. Por su parte, los aditivos que aumentan el octanaje (formulados con ZSM-5), actúan sobre las fracciones pequeñas formadas de la desintegración con el catalizador principal (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) para enriquecer la mezcla de isoolefinas, olefinas e isoparafinas que son compuestos de alto octanaje. Es común expresar a la cantidad total de catalizador que forma el lecho catalítico en el reactor FCC como inventario total del catalizador, cuando en dicho lecho se encuentra únicamente el catalizador puro sin aditivos el inventario total es del 100 %, sin embargo, cuando se encuentra compartido con aditivos, el inventario total se reparte entre ambas partes, catalizador y aditivos.

Normalmente, en las refinerías mexicanas, los aditivos de octano ocupan un 3-5 % del inventario total del catalizador.

Las principales características por las cuales las zeolitas son utilizadas en el proceso FCC para la formulación de la fase heterogénea son:

1. Estructura cristalina bien definida.
2. Altas áreas superficiales internas (mayores de 600 m<sup>2</sup> /g).
3. Poros uniformes con uno o más tamaños discretos.
4. Buena estabilidad térmica.
5. Habilidad para adsorber y concentrar hidrocarburos.
6. Elevada acidez cuando existe un intercambio iónico con protones (en vez de cationes activos).(29)

Estas características vienen a formar lo que se conoce como la fase activa del catalizador. Sin embargo, para dar mejores propiedades físicas al mismo es importante soportar dicha fase activa en una matriz, soporte o fase inactiva que le infiera resistencia mecánica al catalizador, densidad adecuada para la fluidización y que sea inerte a las reacciones que efectúe la zeolita. Dicha fase inactiva puede estar constituida por alúmina, arcillas u otros materiales inertes que le infieren restricción mecánica al catalizador.

La catálisis es un proceso fisicoquímico fundamental para el desarrollo de la industria química y petroquímica, entre otros; que se manifiesta como un fenómeno natural de transformación de la materia. un catalizador se define como una entidad química y/o física que se utiliza para modificar la velocidad o la selectividad de una reacción química o proceso.(4)



Hoy en día, los catalizadores son elementos vitales para la industria química en general, al grado que han revolucionado los procesos de transformación de las sustancias, aumentando la productividad y reduciendo los costos, pues modifican el tiempo y la velocidad de las reacciones químicas en procesos tan importantes como la refinación del petróleo, la elaboración de gasolinas anticontaminantes, la hidrogenación de aceites, producción de fármacos, etc.

Como rama de la ciencia, la catálisis puede definirse como el estudio de las sustancias capaces de acelerar la velocidad de una reacción; por su capacidad de desdoblarse enlaces, dichas sustancias son los catalizadores. Es necesario advertir que los catalizadores propician y aceleran la reacción química, pero no intervienen en ella.-(4.23)

## 3.2 TIPOS DE ZEOLITAS.

### 3.2.1 ZEOLITAS "X", "Y".

La estructura de la cavidad de las zeolitas tipo X y Y están topológicamente relacionadas al mineral conocido como faujasita; las celdas unitarias son cúbicas con una dimensión aproximada 25 Å y contienen alrededor de 192 arreglos tetraédricos de componentes  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ .

La composición química de los tipos X e Y varían en pequeños límites y están relacionadas con las condiciones de síntesis. La relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  para el tipo X es entre 2 y 3, y para el tipo Y entre 3 y 6.

Las cavidades pueden ser ilustradas por un modelo usando el esqueleto tetraédrico como se muestra en la Fig.3.3.

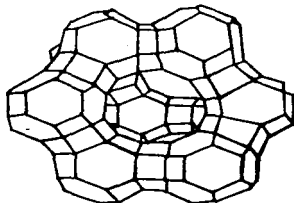


FIG. 3.3: ZEOLITAS "X", "Y"

La estructura consiste en un octaedro truncado formado a su vez de arreglos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$ , unido por 6 miembros del anillo. La celda unitaria contiene en total 8 grandes cavidades, cada una tiene un diámetro libre de aproximadamente  $7.4 \text{ \AA}$ . El poro del sistema y las medidas de adsorción muestran que dicha abertura de poro admite alquilbencenos polisustituídos (derivados xilénicos).

### 3.2.2 ZEOLITA TIPO A.

La celda unitaria de tipo A, está formada por un octaedro truncado unido por un doble anillo de 4 miembros Fig.3.4.



FIG. 3.4: ZEOLITA TIPO A.

Los canales tridimensionales tienen un diámetro libre de aproximadamente  $4.2 \text{ \AA}$ . Estas aberturas excluyen todos los hidrocarburos excepto las parafinas normales y las olefinas lineales. La característica del tipo A para adsorber selectivamente parafinas normales de isoparafinas les proporciona gran importancia en los procesos de separación de éstas.(25,8)

### 3.2.3 MORDENITA.

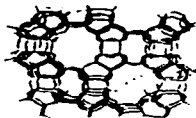


FIG. 3.5: MORDENITA

Consiste en cadenas tetraédricas; cada tetraedro contiene uno o más anillos de 5 miembros en su cavidad. Esta zeolita presenta una alta estabilidad térmica atribuida a un gran número de estos anillos de 5 miembros que le favorecen energéticamente en su estructura y que le diferencian de las otras zeolitas. (8,25)

La mordenita difiere de los tipos X e Y en que contienen una gran cavidad interna pero con una colección de poros unidimensionales de  $6.7 \text{ \AA}$  de diámetro, similar a un bulto de paja. La zeolita deshidratada tiene canales de 2 dimensiones de sistemas para moléculas pequeñas, tal como el agua, pero este segundo sistema del poro no es disponible a moléculas de hidrocarburos. La forma sintética tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 9 y 10. El sistema del poro es suficientemente grande y admite moléculas del tamaño del benceno. La mordenita es altamente ácida.

### 3.2.4 ZEOLITA L.

Aunque el tipo L puede ser sintetizado desde sistemas conteniendo iones de sodio y potasio, el componente principal en esta zeolita es el potasio, el tipo L ha sido sintetizado con relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 6 a 7. La estructura del tipo L presenta arreglos hexagonales formados por anillos dobles de 6 miembros. Este arreglo se muestra en la Fig.3.6.(2,8,25)



FIG. 3.6: ZEOLITA L.

Los canales tienen un diámetro libre de aproximadamente  $1.7 \text{ \AA}$ . Aunque el tamaño del poro de esta zeolita es semejante a los de los Tipos X e Y, el volumen de poro disponible para adsorción de hidrocarburos es menor que la mitad de los tipos X y Y, ya que el 20% de los cationes de potasio no están disponibles por intercambio de iones.

### 3.2.5 ERIONITA.

Las cavidades de esta zeolita consisten en anillos dobles de 6 miembros y en anillos simples de 6 miembros, los cuales están arreglados en planos paralelos perpendiculares al eje hexagonal como se muestra en la Fig.3.7.



FIG. 3.7: ERIONITA

Este arreglo produce un sistema de poro tridimensional conteniendo cavidades que tienen dimensiones internas de  $15.1 \times 6.3 \text{ \AA}$ . La erionita tiene una relación molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 6.

### 3.2.6 ZEOLITA OMEGA.

La estructura de la zeolita  $\Omega$  no está definitivamente propuesta pero se ha sugerido que consiste en columnas paralelas a los ejes hexagonales, a través de anillos de 6 miembros y lateralmente unidos por puentes de oxígeno. El sistema del poro tiene un diámetro libre de  $7.5 \text{ \AA}$ . Aunque los Tipos L y  $\Omega$  son estructuralmente diferentes, las proyecciones de sus cavidades estructurales y los canales son idénticos.

La zeolita  $\Omega$  se sintetiza a partir de sistemas que contienen metilamonio como agente templante<sup>1</sup> con relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  entre 5 y 12. Estos cationes orgánicos no son nada parecido a los cationes del sodio que también están presentes pero no están disponibles como iones intercambiables y pueden solamente ser removidos a partir de la estructura por degradación térmica.

Las características generales de las zeolitas antes mencionadas se resumen en la Tabla 3.3.

TIPO ZEOLITA	COMPONENTES POR CELDA UNITARIA.	VOLUMEN PORO $\text{cm}^3$	DIAMETRO PORO $\text{\AA}$	TEMPERATURA* $^{\circ}\text{C}$	RELACION Si / Al
A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	0.47	4.2	700	1.0
X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	0.50	7.4	772	1.23
Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	0.48	7.4	793	2.43
Mordenita	$\text{Na}_4(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{40}$	0.28	6.7-7	1000	5.0

\*Conservación de la estructura cristalina.

TABLA 3.3. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE ALGUNAS ZEOLITAS

El tipo de Zeolita ZSM-5 se describirá en el siguiente capítulo.

<sup>1</sup> Es aquel compuesto de naturaleza orgánica que ayuda en la síntesis de los materiales zeolíticos a formar la estructura característica (framework) del material, y una vez formada ésta se volatiliza por calcinación favoreciendo la cristalización del mismo.

## **4. ZEOLITA TIPO ZSM-5.**

En los últimos años se ha incrementado la importancia de la síntesis, modificación y aplicación de materiales zeolíticos cristalizados en presencia de compuestos orgánicos, como lo es la zeolita ZSM-5, la cual ha recibido mayor atención por sus propiedades catalíticas que muestra en una gran variedad de reacciones.

El uso de esta zeolita estereoselectiva permite, por sus características químicas y estructurales, optimizar diferentes procesos de la industria de refinación petroquímica incluyendo la desintegración catalítica de gasóleos.

La zeolita ZSM-5 es miembro de la familia de las zeolitas pentasilicas de alto contenido de sílice que debido a sus propiedades se le ha encontrado aplicación como material catalítico

La zeolita ZSM-5 se usa comercialmente en combustibles sintéticos (conversión de metanol a gasolina), refinación de petróleo (rocío de destilado) y petroquímica (isomerización de xileno y manufactura de etilbenceno). En los últimos años éstos han sido usados en el craqueo de gasóleos como un aditivo que aumenta el intervalo de octanaje de gasolina (FCC).

### **4.1 PREPARACION.**

La síntesis de ZSM-5 fue descrita primero por Argaver y Landolt.(3) Esta se preparó utilizando reactivos en disolución que contenía  $\text{SiO}_2$  parcialmente disuelto en hidróxido de N-tetrapropilamonio (TPA) con una solución de aluminato de sodio en agua.

El uso de bases orgánicas en la cristalización hidrotérmica de zeolitas ha permitido el descubrimiento de nuevos materiales que se caracterizan por tener una estructura de canales muy particular, que las distingue del resto de las zeolitas conocidas, además de permitir la obtención de sólidos con alto contenido de silicio. La cantidad de la base utilizada está en un exceso de lo que requiere por el aluminio de la estructura del silicoaluminato y es aparente que el objetivo del componente orgánico es el estabilizar la estructura zeolítica, de la misma manera que lo hacen el agua o las sales inorgánicas, para el caso de las zeolitas conocidas hasta la fecha.

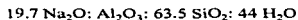
El rango de los materiales que se pueden emplear como mineralizadores orgánicos en la síntesis de estas zeolitas no está restringido a especies con carga positiva, sino que es más amplio.(18)

La zeolita ZSM-5 se preparó originalmente a partir de mezclas que contenían los iones tetrapropilamonio, demostrándose que bajo ciertas condiciones se pueden emplear otros agentes tales como las aminas primarias y secundarias, diaminas, alcoholes, éteres y otros grupos funcionales.

La diversidad de formas y tamaños de las moléculas que se emplean, hace pensar que es poco probable que todas las especies actúen como templantes en la estructura zeolítica y no es sorprendente encontrar que bajo ciertas condiciones sea posible cristalizar la zeolita ZSM-5 partiendo de mezclas de reacción en las que no está presente ningún compuesto orgánico.

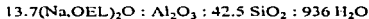
El gel caliente resultante se vierte en una autoclave a 150 °C por 5–8 días, llevando a la cristalización de la zeolita ZSM-5. El catión orgánico se descompone por calcinación, y la zeolita ácida queda formada.

Hagijwara y sus colaboradores (14) obtienen la zeolita ZSM-5 bien cristalizada por calentamiento a 180 °C cada 24 horas, utilizando como agente templante al dodecilsulfonato de sodio. Para la síntesis emplean el silicato de sodio y sulfato de aluminio. Las cantidades se calculan a partir de los datos de las relaciones molares de los óxidos, se obtiene ZSM-5 a partir del siguiente gel:



La relación de  $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  es de 0.31. Según información de los autores, si se calienta 4 horas a 180°C se produce la ZSM-5, pero si se calienta 4 horas a 200°C produce la mordenita. La cantidad de agente templante añadido es menor del 5% en peso.

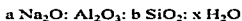
Nakamoto y colaboradores (20), describen un método para obtener zeolita ZSM-5 utilizando la oxiethylactamida (OEL). De los resultados obtenidos en su trabajo, se obtiene ZSM-5 empleando la siguiente relación inicial de óxidos:



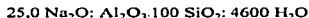
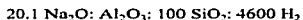
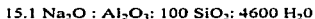
Según los autores, cuando la relación  $\text{Na} / \text{Na+OEL}$  está en el rango de 0.6 a 0.7 se obtiene la zeolita ZSM-5, arriba de este rango se obtiene mordenita y por abajo del mismo se sintetizan productos amorfos.

Por otra parte Narita y colaboradores (28), obtienen ZSM-5 a partir de silicoaluminatos de sodio en ausencia de agente templante.

Parten de la siguiente relación inicial de óxidos:



a 190°C cada 4 horas, variando la cantidad **a** y también **b**, obtienen la zeolita ZSM-5 para las siguientes relaciones:



Para la última relación anotada, se reporta la presencia de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) como impureza.

Narita informa que en las condiciones descritas, la zeolita ZSM-5 que se obtiene tiene un tamaño de cristal que no es uniforme y que la cristalinidad no sobrepasa el 30 %. Sin embargo los autores afirman que si en las preparaciones anteriores se añade un 0.4 % en peso de ZSM-5 prefabricada siguiendo el método con tetrapropilamonio añadiendo acetona (4.7 % en peso respecto a la mezcla reaccionante), se obtiene ZSM-5 de alta pureza y de tamaño de cristal uniforme, en tiempos de reacción mucho menores. Los siguientes resultados se refieren a geles sembrados con ZSM-5 prefabricada ) ver Tabla 4.1

GEL INICIAL			
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	% ZSM-5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en zeolita
0.15	25	0	—
0.15	50	70	39
0.15	100	94	70
0.15	200	75	68
0.15	500	38	—

TABLA 4.1-GELES SEMBRADOS CON ZEOLITA ZSM-5 PREFABRICADA



## 4.2 ESTRUCTURA Y MORFOLOGIA.

La zeolita ZSM-5 presenta una estructura particular que le permite tener una selectividad capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre una cadena de moléculas.(8)

Presenta canales interconectados más o menos elípticos con aperturas de 5.3 a 6.0 Å, son de poro intermedio entre Faujasita y Erionita.

La zeolita ZSM-5 combina dos tipos de efectos:

1. Relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos.
2. La presencia de caminos marcados con canales lineales y elípticos tanto para compuestos aromáticos e isoparafínicos.

La zeolita estereoselectiva ZSM-5, ha sido sintetizada por diferentes investigadores en un amplio rango de morfología y composición química.

## 4.3 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS.

Algunas propiedades de zeolita ZSM-5 varían con su composición, (relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ): la capacidad de intercambio iónico, hidrofobicidad, y la actividad catalítica. Estas propiedades varían de forma directamente proporcional con el contenido de aluminio. Existen también otras propiedades que no dependen de la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , tales como modelos de rayos X, la medida del poro y el volumen, densidad de estructura, e índice de refracción.

En cuanto a acidez, la zeolita ZSM-5 contiene picos ácidos de Bronsted y Lewis. La concentración de sitios de ácidos fuertes es proporcional a la concentración de aluminio en la estructura. Un incremento en la temperatura de calcinación por encima de los 400 °C lleva a la deshidroxilación, resultando una disminución en acidez Bronsted y un incremento en la acidez de Lewis.

Las propiedades fisicoquímicas catalíticas de la zeolita ZSM-5 son manifestaciones de una porosidad intracrystalina. Por lo tanto, es un sólido cuya relación área/volumen es enorme y está constituido por túneles tapizados de oxígeno en los cuales los sitios iónicos de aluminio retienen agua, esto implica que tiene una superficie activa.

## 4.4 FORMA DE SELECTIVIDAD

La zeolita ZSM-5 muestra selectividad como una de sus propiedades, la cual juega un papel clave en el aumento del octanaje en la gasolina cuando la zeolita se emplea como aditivo en catalisis de craqueo de gasóleos. La selectividad controla la medida y la forma de moléculas que se difunden en el poro fuera de la red en la zeolita. La geometría del poro y las limitaciones de difusión son muchas veces los factores de control que determinan la actividad catalítica y la selectividad Fig.4.1. La figura muestra la relación del octanaje  $(R+M)/2$  con los diferentes fracciones que se obtienen después del proceso de craqueo.

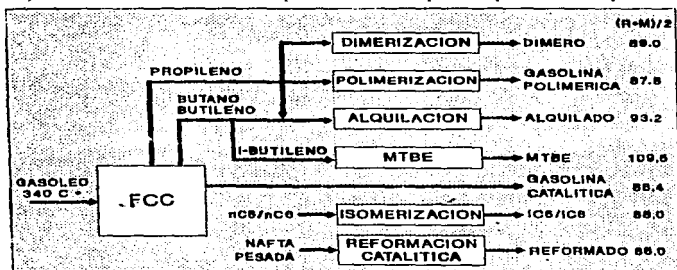


FIG. 4.1-FORMA DE SELECTIVIDAD.

La selectividad en las zeolitas funciona tanto en:

1. Reactivos: seleccionando solo moléculas pequeñas que pueden difundirse a través de los poros de la zeolita.
2. Producto: permitiendo que se formen durante la reacción solamente moléculas pequeñas.
3. Restringiendo los estados de transición: previniendo que solo se formen aquellas que ocupen menor espacio, en función del tamaño del poro.
4. Regulando el flujo de reactivos y productos: por el tamaño y la geometría diversa de los poros.

En general, la selectividad de la zeolita está en función de:

- la relación entre la longitud de la molécula y el tamaño de las cavidades de la zeolita.
- La variación de las oscilaciones moleculares
- Los efectos electrostáticos
- El intercambio iónico en la zeolita vg. dealuminación
- Los cambios de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
- La modificación del tamaño y la geometría del poro. (25) Ver figura 4.2.

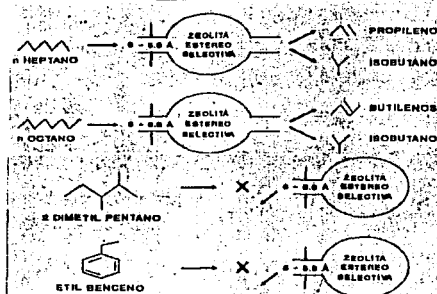


FIG. 4.2.- MODELO DE SELECTIVIDAD

## 5. APLICACION DE ZSM-5 EN ADITIVOS DE OCTANO PARA LA DESINTEGRACION CATALITICA.

Dentro de los procesos de refinación del petróleo, el proceso FCC desempeña una función importante en la obtención de gasolina catalítica, fundamentalmente. Desde el interés químico, la catálisis **estereoselectiva**, el tipo de lecho fluidizado en movimiento (impulsado por aire) y el contacto gas/sólido le han dado una perspectiva a dicho proceso en la industria de la petroquímica que enmarca un conjunto de desarrollos tecnológicos y operaciones complejas que han permitido un gran crecimiento comercial.

Este capítulo tiene por objeto detallar las características del proceso de forma somera dando mayor énfasis a los componentes del catalizador y aditivos de octano (fundamentalmente relacionados con la **zeolita estereoselectiva ZSM-5**).

### 5.1 GENERALIDADES DEL PROCESO FCC.

En Octubre de 1938, cuatro compañías (Standard Oil of New Jersey, Standard Oil of Indiana, M. W. Kellogg Co. e I.G. Farben) formaron un grupo llamado "Catalytic Research Associates" (CRA= Asociados en investigación Catalítica).

Con el objeto de desarrollar un proceso de desintegración catalítica de gasóleos que no infringiera las patentes de la Compañía Hudry relacionadas con desintegración en lecho fijo. A dicho grupo se unieron en Abril de 1940 cuatro compañías más: Anglo-Iradian Oil Co. Ltd, Royal Dutch-shell Co., LUOP). El motivo principal de la búsqueda de un proceso innovador en materia de craqueo o desintegración fue la necesidad crítica de butadieno, gasolina empleada para la aviación y otros materiales útiles con fines bélicos.

El primer sistema usado para lograr el movimiento del catalizador en polvo fue un sistema mecánico de bomba de engranes que se sustituyó, por el sistema central de tubo largo con inyección de aire (que ofrecía la ventaja de movimiento continuo del catalizador y no por ciclos como el primer sistema).

Este sistema de "tubo largo" evolucionó hacia el desarrollo de dos sistemas inmersos en el sistema original que constituyen lo que en la actualidad se conoce como reactor y regenerador, los cuales cierran el ciclo de aereación y movimiento del catalizador mediante el agotador y la tolva de recuperación.

El **reactor** (comunmente denominado "riser") constituye un tubo cilindrico de 15 pies de diámetro y 28 pies de altura aunque puede variar. las variables a controlar en el reactor son cuatro de máxima importancia:

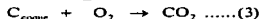
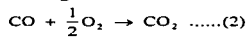
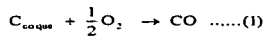
1. Temperatura del reactor: 482-496 °C
2. Relación catalizador/gasóleo: 4 (% en peso)
3. Presión de aereación: 1.156 atm
4. Tiempo de contacto: de 2 a 5 segundos

El catalizador que puede ser alimentado en el reactor puede alcanzar hasta 19 toneladas con una densidad de 0.1042 g/cm<sup>3</sup>.

Cerca del 99.9 % del catalizador se separan del gasóleo "craqueado" (en forma de vapor) por medio de 3 ciclones separadores en serie. El catalizador gastado se deposita en la sección del agotador que posee una válvula reguladora de paso a un inyector que posee una corriente de aire que permite acarrear el catalizador gastado al regenerador.

Por su parte, el regenerador está constituido por un tubo cilíndrico de 19.5 pies de diámetro y 37 de altura, la densidad del catalizador es cercana a 0.1442 g/cm<sup>3</sup> puede llegar a almacenar hasta 68 toneladas.

La regeneración del catalizador se lleva a cabo a 565 °C y consiste en la eliminación de coque del catalizador gastado mediante las reacciones:



Lo deseable es que todo el coque se transforme a CO<sub>2</sub> mediante las reacciones (2) y (3); sin embargo, en una regeneración incompleta preferentemente se lleva a cabo la reacción (1), por lo que comúnmente se introducen al proceso los llamados "aditivos promotores de combustión" que favorecen las reacciones (2) y (3).

El catalizador regenerado se coloca en las llamadas entidades del catalizador que comunica al regenerador con un sistema sustentado del catalizador regenerado que a su vez lo inicia nuevamente en el ciclo de reacción mediante válvulas dosificadoras.

Este tipo de sistema de lecho fluidizado incrementa la producción de gasolina catalítica desde 10% en volumen (en el sistema tradicional de lecho fijo) hasta 50% en volumen, obteniendo números de octano RON y MON de 92-96 y 78-82, respectivamente.

El número de octano RON (Research Octane Number) se refiere al octanaje predecido a partir de la comparación (% en peso) de la gasolina catalítica obtenida vía análisis cromatográfico y el número de octano MON (Motor Octane Number) que es el octanaje medido directamente a partir de motores mecánicos experimentales.

El **octanaje** es el poder de explosión que presenta un compuesto, que se compara con mezclas de heptano e isoocetano 2,2,4-trimetilpentano hasta encontrar aquella que produce un efecto semejante asignándole un número.(26)

Al heptano normal (un hidrocarburo con 7 átomos de carbono formando una cadena lineal), que es el que provoca la peor detonación se le asignó un valor de cero en la escala correspondiente y al compuesto que detona más el de 8 átomos de carbono, formando una cadena ramificada llamada isoocetano (2,2,4-trimetilpentano), se le dió un valor de 100, y así fue como nacieron los índices de octano u octanajes de la gasolina.

Durante la segunda guerra mundial, los paso de diseño y construcción no disminuyeron. Al finalizar la guerra había 34 unidades FCC operando en Estados Unidos con una capacidad de producción de 500.000 barriles/día en 20 diferentes compañías.

El crecimiento de este importante proceso de refinación del petróleo continua en una proporción de 1.7 % por año (1989-1992). La capacidad mundial de alimentación de gasóleo fresco alcanzó en Mayo de 1992 cifras de hasta 10.6 millones de barriles/día. Las mejoras e innovaciones tanto de la ingeniería del proceso como de la tecnología del catalizador continuamente se renuevan y en 1990 se contaban con 350 desintegradores catalíticos fluidizados "comerciales" en el mundo en operación. Las partes principales del proceso FCC se pueden englobar en cuatro fundamentales: A) reactor o sistema de reacción, B) agotador, C) regenerador y D) tolva de alimentación del catalizador regenerado.

**A) El sistema de reacción, reactor o "riser"** puede dividirse en tres secciones principales:

1. **La sección inicial**, donde la alimentación se introduce para ponerse en contacto con el catalizador y posteriormente ésta alimentación (gasóleos) se vaporiza.
2. **La sección intermedia**, donde la mayor parte del craqueo o desintegración se lleva a cabo.
3. **La sección final**, donde el objetivo es craquear o desintegrar el material convertible remanente sin destruir los productos formados previamente.

**B) Posterior a la zona de reacción le sigue una parte de la unidad conocida como agotador "striper".**

La función de éste es separar el catalizador "gastado" del catalizador activo utilizando un complejo sistema de rejillas llamadas deflectores y discos así como un sistema distribuidor de aire es conducido hasta el regenerador de la unidad.

Es necesario mencionar que la base fundamental del sistema de separación, aparte del sistema ingenieril antes mencionado, es las diferencias de densidades entre el catalizador activo y el gastado, éste juega un papel importante en el equilibrio de fuerzas.

C) Por otro lado el **regenerador** es la parte de la unidad que tiene como objetivo reactivar (regenerar) el catalizador por eliminación del coque formado mediante combustión del mismo, generando CO y CO<sub>2</sub>

El sistema de regeneración tiene dos características importantes que permiten la reactivación del catalizador:

1. Temperatura adecuada que permite la combustión completa de coque.
2. Sistemas efectivos de distribución de aire: árboles, anillos con boquillas de 2 a 3 pulgadas y rejillas perforadas.

La temperatura del lecho del regenerador fluctua en el intervalo de 648.9 a 732.2 °C.

D) Con respecto a la **Tolva de alimentación** del catalizador regenerado, se puede mencionar que es la parte del proceso que cierra el ciclo de fluidización, permite la entrada de catalizador fresco al sistema para reparar las pérdidas del mismo y recircular el catalizador regenerado proveniente del regenerador.

Las innovaciones a futuro en las unidades FCC involucran intervalos de temperatura de operación mejores, corto tiempo de residencia en el craqueo, remoción completa de hidrocarburos, menor generación de coque y remoción máxima de metales veneno del catalizador (V, Ni), generación de aditivos que incrementan la calidad de los productos en especial mayor octanaje y rendimiento de gasolina catalítica (uso de zeolitas estereoselectivas del tipo ZSM-5).

## **5.2 CATALIZADOR Y ADITIVOS DEL PROCESO FCC.**

El proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) se ha venido desarrollando desde hace 50 años sin llegar a convertirse en una tecnología madura.

Dentro de los desarrollos más recientes en el proceso se encuentran: cambios en el equipo donde se lleva a cabo el mezclado efectivo catalizador/alimentación, tiempos cortos de craqueo/contacto eliminación y separación efectiva de los residuos y productos del proceso, y mejoramiento en las tecnologías de síntesis de catalizadores y aditivos para el proceso. Con respecto a este último punto, desde hace 25 años se ha venido explotando en las tecnologías del desarrollo del catalizador para FCC la zeolita "Y" o faujasita "Y" en diferentes formas catiónicas y diferentes relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ver la Tabla 5.1.

TIPO	TAMAÑO DE LA CELDA UNITARIA $\text{Å}$	P.M.(%) COMO $\text{Na}_2\text{O}$
NaY	24.68	13.3
NH <sub>4</sub> Y	24.73	2.5
REY	24.68	2.5
CREY	24.65	0.3
RENH <sub>4</sub> Y	24.70	2.5
CREHY	24.54-24.60	0.3
HY	24.50	2.5
N <sub>2</sub> Y	24.53	0.3
USY	24.35	0.03
RENH <sub>4</sub> Y	24.50-24.56	0.3

TABLA 5.1 DIFERENTES FORMAS CATIÓNICAS DE LA ZEOLITA "Y".

El catalizador del proceso FCC puede considerarse como el corazón del mismo. Dentro de las funciones más importantes que desempeña se encuentran:

1. Baja generación de coque y carbonización efectiva del mismo (si se comparan el craqueo catalítico con el craqueo térmico se encuentra que este último produce solo un 10% o menos).
2. Alta selectividad a productos deseados (olefinas ligeras y gasolina).
3. Incremento de propiedades deseadas, tal como el octanaje de gasolina.
4. Control IN SITU de emisiones contaminantes, tales como emisiones SOx.

La producción mundial de catalizador FCC en 1990 fue de 1,100 toneladas/día con ventas aproximadas de 500 millones de dólares/año.



Antes de continuar hablando del desarrollo del catalizador para FCC y sus aditivos sería conveniente explicar brevemente cuales son los componentes que integran dichos catalizadores y aditivos de octano, su función en las reacciones de desintegración y posteriormente tratar su evolución.

Un esquema representativo de los componentes de cualquier catalizador o aditivo de octano del proceso de FCC son los que se muestran en la Figura 5.2. Estos componentes son fundamentalmente:

- 1) **Arcillas.**- Normalmente se utiliza caolín aunque algunos catalizadores alemanes también hacen uso de bentonita.
- 2) **Alúmina.**- Es común utilizar la alúmina en forma de gel conocida como "corundum" ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), no obstante desarrollos recientes han implementado catalizadores con aluminio de otros grados de hidratación o grado cero y fase de cristalización (bayañita, alfa, beta, gama, etc.).
- 3) **Sílice.**- La sílice ( $SiO_2$ ) normalmente también se utiliza en forma de gel en las unidades del catalizador.
- 4) **Zeolitas.**- Los catalizadores para FCC y aditivos de octano, utilizan zeolitas estereoselectivas fundamentalmente faujasita "Y" y zeolita ZSM-5 respectivamente aunque nuevos desarrollos han planteado el uso de otras (beta, omega, etc.).
- 5) **Tierra rara.**- Normalmente se utilizan sales de Lantano y Renio, su función es dar mayor estabilidad térmica al catalizador FCC y promover cierto tipo de selectividad en reacciones (isomerización y deshidrogenación).

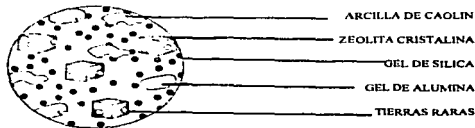


FIG. 5.1: COMPONENTES DE CUALQUIER CATALIZADOR O ADITIVO DE OCTANO DEL PROCESO FCC.(27)

Estos cinco componentes a su vez constituyen de manera general las dos fases del catalizador: la fase activa o estereoselectiva y la fase inactiva, matriz o soporte, aunque algunos autores mencionan la aparición de una tercera fase constitutiva que le llaman fase ligante o "binder", cuya función específica es la unión de la fase activa con la fase inactiva.

La alimentación o carga del proceso FCC es el llamado gasóleo ligero (que es la fracción del petróleo que consiste de compuestos  $C_4-C_{12}$ ) y el objetivo principal del craqueo de dicho gasóleo en el proceso mencionado es obtener la mayor cantidad de olefinas que forman la gasolina catalítica ( $C_4-C_6$ ) y especialmente aquellas que le dan un buen número de octano (isolefinas  $C_4-C_6$ ), como se sabe la mezcla de esta gasolina junto con compuestos de metil terbutil éter (MTBE) y anteriormente el tetraetil o tetrametil de plomo, constituye la gasolina empleada en los vehículos de uso cotidiano.

Sin embargo, para un mejor desempeño de las funciones del catalizador FCC se han sintetizado 4 tipos de aditivos con funciones específicas, estas son:

**A) PROMOTORES DE COMBUSTION.-** Se utilizan para reducir las emisiones de CO en la regeneración del catalizador FCC, éstos son compuestos hechos a partir de platino dispersado con alúmina.

**B) ADITIVOS REDUCTORES DE EMISIONES CONTAMINANTES DEL TIPO  $SO_x$ .-** Estos aditivos conocidos como desulfurantes o trampas de azufre promueven la oxidación del  $SO_2$  a  $SO_3$  en el regenerador y la absorción de  $SO_3$  en alúmina el cual es transferido al "riser". este  $SO_3$  producido y transformado a  $H_2S$  se separa, en el agotador y recuperado en una planta de gas.

Estas emisiones  $SO_x$  llegan a ser reducidas hasta en un 70 % en una combustión de CO completa. Los componentes principales de estos aditivos son alúmina activada y espinelas aluminio-magnésicas.

**C) PASIVADORES METALICOS.-** Son aditivos que funcionan como trampas de captura de metales como Níquel y Vanadio que son veneno para el catalizador están compuestos de antimonio o bismuto dispersados en alguna alúmina activa o en titanatos de estaño o bario. Es importante que los componentes se apliquen porque por ejemplo el Níquel cataliza reacciones laterales no deseadas formando coque y gas seco, especialmente  $H_2$ ; por su parte el Vanadio ocasiona la destrucción irreversible del catalizador FCC.

**D) ADITIVOS PROMOTORES DE OCTANO.-** Estos aditivos son muy similares al catalizador FCC en cuanto a su formulación con la única excepción de que en el lugar de la zeolita faujasita Y utiliza la zeolita estereoselectiva ZSM-5 (aunque formulaciones recientes utilizan zeolita beta), que ayuda a incrementar el rendimiento de las olefinas que favorecen el octanaje de gasolina (isolefinas  $C_4-C_6$ ) como lo muestra la Tabla 5.2

ZSM-5	FORMULACION ORIGINAL	ACTIVIDAD ALTA
Rango de adición relativa	1.0	-
Propano	1.3	3.2
Isobutano	0.4	1.1
n-Butanos	0.7	1.7
Gasolina	1.9	4.7
Deltas de Gasolina de octano		
RON	1.1	2.3
MON	0.3	0.8

TABLA 5.2: OCTANAJE DE GASOLINA.

Otra ventaja de estos aditivos de octano es que producen ligeramente más gasolina y menos gas LPG. El desarrollo de los catalizadores y aditivos FCC a través de los años se muestra en la Tabla 5.3.

AÑO	DESARROLLO
1942	Arcilla natural
1948	Catalizador
1955	Catalizador sintético (alta alúmina)
1961	Catalizador con gotas de TCC (zeolita REX)
1964	Zeolitas "X" y "Y" con fluido de rocío de paso
1974	Promotor de combustión de CO (Pt)
1975	Aditivo de pasivación de Ni (Sb)
1980	Coque selectivo Re-H-Y
1983	Aditivos de transferencia de SOx
1984	Aditivo de octano ZSM-5
1985	Mejoramiento de zeolita "Y" para baja selectividad de coque y alto octano.

TABLA 5.3: DESARROLLO DE LOS CATALIZADORES Y ADITIVOS FCC A TRAVÉS DE LOS AÑOS.

Desde 1985 el desarrollo en la tecnología de estos catalizadores y aditivo se ha enfocado a:

1. Uso de zeolita ultraestable USY (estabilizado térmicamente con tierras raras) de menor tamaño de unidad de celda.
2. Uso de alto contenido de zeolita con alta relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
3. Un nivel menor de tierras raras
4. Relación controlada de actividad fase activa/matriz
5. Disminución de metales en contacto con catalizador con nuevos implementos en pasivadores metálicos.

### 5.3 ADITIVOS DE OCTANO FORMULADOS CON ZEOLITA ZSM-5.

Desde 1984 se ha intentado reducir el uso de compuestos alquil éteres que aumentan el octano en la gasolina catalítica, así como agentes que contengan plomo (MTBE, tetraetilo de plomo) debido a las restricciones en materia ecológica.

La compañía MOBIL desde 1984 introdujo y patentó el uso de la zeolita ZSM-5 como aditivo auxiliar del catalizador FCC que permita el incremento del número de octano en la gasolina catalítica obtenida.

La acción de la zeolita ZSM-5 monitoreada en una planta FCC por cerca de 200 días de operación se muestra en la Tabla 5.4.

	CAT. FCC CON ZEOLITA Y.	CAT. FCC +0.1%Peso ZSM-5.	CAT. FCC+ 0.25 %Peso ZSM-5	CAT. FCC + 0.5 %Peso ZSM-5
Conversión %V	72.8	72.7	72.8	72.3
Gas seco %Peso	8.9	9.3	11.0	12.1
C <sub>3</sub> %V	7.3	8.1	10.4	11.9
Total C <sub>3</sub> %V	10.7	11.7	14.4	16.3
C <sub>4</sub> %V	6.4	7.1	7.7	7.7
Total C <sub>4</sub> %V	17.0	18.7	19.7	20.3
Gasolina %V	55.7	53.7	50.8	47.8
RON+O	89.2	90.1	92.1	91.9
Coque %Peso	4.2	4.2	4.4	4.5

TABLA 5.4. ACCION DE LA ZEOLITA ZSM-5 MONITOREADA EN UNA PLANTA DE FCC.

Todos estos datos muestran que la zeolita ZSM-5 incrementa el octano de la gasolina pero a costa de una reducción (muy poco) en el rendimiento de gasolina. El rendimiento de gasolina (en % en Vol) disminuye 1-2 % Volumen. por cada unidad de RON incrementada (expresada como el octanaje).

Esta pérdida de gasolina puede ser atribuida a la habilidad de la zeolita ZSM-5 (de tamaño de poro menor a la zeolita Y) a desintegrar (craquear) parafinas y olefinas de cadena recta elevando el rendimiento de gas seco, resultando en un incremento en el contenido de aromáticos de la gasolina y en olefinas  $C_3$  y  $C_4$ . De esta forma los aromáticos con cadenas laterales, parafinas y olefinas son desintegrados hasta llevarlos a hidrocarburos  $C_3$  y  $C_4$  como puede observarse en los resultados de la Tabla 5.3, el objetivo de la formulación del aditivo de octano consiste en lograr el equilibrio adecuado en conseguir el mayor rendimiento de gasolina de alto octano.

Se ha comentado mucho el incremento del octano en la gasolina obtenida del proceso FCC y se ha dicho hasta el momento que ese número de octano se debe a la formación de compuestos  $C_3$  a  $C_8$  especialmente isoolefinas que favorecen dicho octanaje. No obstante, también se ha dicho que puede ocurrir un sobre craqueo que lleve a la desintegración de los componentes olefinicos  $C_3$  y  $C_4$  que no favorecen en mucho a dicho octanaje. Sin embargo, surge la pregunta ¿Cómo se lleva a cabo dicha desintegración catalítica y que factores influyen en la estructura zeolítica para que se lleve a cabo la desintegración?

## 5.4 FASE ACTIVA (PROPIEDADES QUIMICAS DE ZEOLITAS ZSM-5).

Beaumont y Bartoumet (30) y han estudiado que los efectos que favorecen la desintegración catalítica o craqueo de los componentes del gasóleo por las zeolitas utilizadas se deben fundamentalmente a tres factores:

1. El efecto de los sitios ácidos (Acidez de Lewis), que se incrementa cuando la relación  $SiO_2/Al_2O_3$  aumenta debido a una relación de las interacciones Al-Al y mayor generación de sitios activos.
2. Efecto de sitios ácidos de Bronsted debida a los grupos hidroxilo (-OH) provenientes del agua de hidratación del  $Al_2O_3$ .
3. El efecto estereoselectivo de las zeolitas.

Con respecto a éste último punto, varias compañías petroleras como Exxon, Mobil y Gulf han estudiado la estereoselectividad de la zeolita ZSM-5. El concepto básico involucra la preferencia estereoselectiva hacia moléculas n-parafínicas por parte de la ZSM-5 como se muestra en la Figura 5.2.

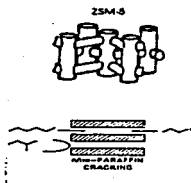


FIG. 5.2: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA HACIA LAS MOLECULAS N-PARAFINICAS.(50)

Sin embargo, dicha preferencia estereoselectiva incluye también reacciones de isomerización y deshidrogenación como lo muestran las Figuras 5.3 y 5.4.

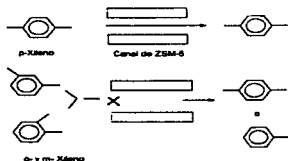


FIG. 5.3: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA CON REACCIONES DE ISOMERIZACION.

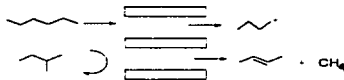


FIG. 5.4: PREFERENCIA ESTEREOSELECTIVA CON REACCIONES DE DESHIDROGENACION.

La zeolita ZSM-5 ha sido utilizada ampliamente en la elaboración de aditivos promotores de alto índice de octanaje para el proceso FCC, que utilizada conjuntamente con la faujasita "Y" del catalizador para obtener un mejor octanaje. Los estudios experimentales en que se han enfocado para la ZSM-5 y pruebas de laboratorio (microactividad) son:

1. Efecto de la ZSM-5 en el rendimiento y distribución de productos a partir de muestras de gasóleo perfectamente caracterizadas.
2. Efecto de la ZSM-5 en la composición de la gasolina y octanaje; y,
3. Estudio de reacciones de isomerización en ZSM-5.

Con respecto a las propiedades de la gasolina obtenida utilizando ZSM-5, se pueden hacer 7 observaciones importantes:

- 1) Disminuye el porcentaje de compuestos saturados (alcanos) normales y ramificados en el intervalo de  $C_7$  a  $C_9$ .
- 2) Disminuye el número de olefinas normales (no ramificadas).
- 3) Se incrementa el número de compuestos cíclicos saturados, hay disminución en cíclicos olefinicos y en general se incrementa el número total de compuestos cíclicos.
- 4) Se incrementa los compuestos aromáticos.
- 5) Disminuye el número total de olefinas.
- 6) Disminuye en promedio el peso molecular de la gasolina.
- 7) El RON y MON calculado se incrementa. (ver figura 5.5.)

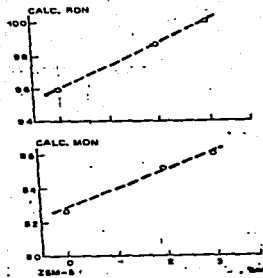


FIG. 5.5: CALCULO DEL RON Y MON DE LA FRACCION DE GASOLINA (C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>) COMO UNA FUNCION DEL CONTENIDO DE ZSM-5 (70% CONVERSION).

El incremento en aromáticos y olefinas ramificadas se debe al efecto de concentración del craqueo o desintegración preferente por parte de la ZSM-5 de componentes de cadena ramificada y recta de la gasolina. Los efectos se dan principalmente en el intervalo de C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> del corte de la gasolina. Las pérdidas de olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> y saturados se deben a reacciones de craqueo provenientes principalmente de propileno, isobutano y butano. El efecto de la ZSM-5 con catalizador FCC origina un incremento en olefinas C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub> y pérdida sustancial de gasolina.

El incremento del RON y MON se debe a la concentración de compuestos ramificados y aromáticos en la gasolina, así como compuestos de peso molecular más bajo.

Las tendencias al uso de la ZSM-5 se enfocan a evitar la mayor pérdida de gasolina y la gasolina obtenida que tenga un buen número de octano. (ver figura 5.6.)



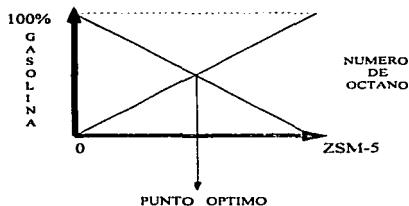


FIG. 5.6: PUNTO OPTIMO PARA EL NUMERO DE OCTANO DE LA GASOLINA

## 5.5 SOPORTES EN ADITIVOS DE OCTANO.

Ya se mencionó que la zeolita ZSM-5 incrementa el octano de la gasolina a expensas de una disminución de la misma (normalmente disminuye el 2% volumen de la gasolina por cada unidad de RON). Para complementar la segunda parte importante del aditivo de octano se mencionará que para apoyar el descubrimiento del uso de la zeolita ZSM-5, CHEVRON fue la primera compañía en sugerir el uso de un nuevo concepto de aditivos de octano: esto era, aplicar la zeolita ZSM-5 pero ya no sola, sino con un soporte o matriz que le infiera mayor resistencia mecánica a la atrición (se define como la pérdida de material por generación de micropartículas con el golpeteo del reactor), ninguna influencia o influencia positiva en las propiedades químicas del aditivo y en general mejores (densidad, granulometrías, etc).

Así, CHEVRON crea y patenta el uso de un material llamado silicalita que era un silicato ( $\text{SiO}_2$ ) amorfo que permitía combinarla con ZSM-5 incrementando el RON de 0.5 a 1.0 con ninguna pérdida de gasolina.

Se menciona en algunas patentes de CHEVRON que la adición de esta matriz amorfa de cierta actividad positiva que combinada con el poder de esstereoselectividad de la ZSM-5 permitía incrementar el octanaje de la gasolina. Este efecto se ilustra en la Tabla 5.5.

	CATALIZADOR FCC CON ZEOLITA Y	CATALIZADOR FCC 0.1% PESOZSM-5	CATALIZADOR FCC 0.25% PESOZSM-5	CATALIZADOR FCC0.5 % PESO ZS
CONVERSION %V	72.8	72.7	72.8	72.3
GAS SECO %PESO	8.9	9.3	11.0	12.1
C <sub>3</sub> %V	7.3	8.1	10.4	11.9
TOTAL C <sub>3</sub> %V	10.7	11.7	14.4	16.3
C <sub>4</sub> %V	6.4	7.1	7.7	7.7
TOTAL C <sub>4</sub> %V	17.0	18.7	19.7	20.3
GASOLINA %V	55.7	53.7	50.6	47.8
RON+0	89.2	90.1	92.1	91.9
COQUE %PESO	4.2	4.2	4.4	4.5

TABLA 5.3: EFECTOS DE CATALIZADORES DE MATRIZ AMORFOS EN OCTANO.(110)

Entre otras ventajas, esta matriz amorfa también permitía la operación comercial de la temperatura del reactor ligeramente menor que la usual 920°F (493°C) con menor generación de coque.

Seguido a este descubrimiento se empezaron a implementar matrices que ofrecían mejores propiedades que la sícalita. De esta manera, se pueden mencionar varios tipos de matrices que van desde silicoaluminatos amorfos con la misma composición de la zeolita ZSM-5 pero en estado amorfo hasta caolines y arcillas (bentonita).

Es digno de mencionarse que el estudio de estas matrices permitió el descubrimiento de silicoaluminofosfatos (SAPOS) los cuales son componentes que en un momento dado podrían sustituir a las zeolitas debido a que también poseen propiedades estereoselectivas, pero son de mayor precio.

Los aditivos de octano mexicanos utilizados en las refinerías de PEMEX utilizan un silicoaluminato amorfo tipo arcilla (caolín) que utiliza como agente ligante o de unión entre la fase activa o zeolita y dicho silicoaluminato amorfo, alúmina ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) corundun en ácido fórmico (gel de alúmina).

## **5.6 AGENTES LIGANTES O BINDER.**

El agente ligante de un aditivo de octano es una fase del aditivo cuya función específica consiste en unir (como un adhesivo) la fase activa del catalizador con la fase inactiva o matriz (arcilla, caolín, etc), normalmente son geles.

Entre estos agentes se encuentra la alúmina hidratada, la sílice hidratada, el cemento refractario, etc.

Las propiedades que debe presentar un buen agente ligante son:

1. Disminución del tamaño de partícula a coloides si es posible.
2. Ser baratos y estar perfectamente caracterizados.
3. Que no influyan de manera negativa en las funciones de la fase activa del aditivo de octano.
4. Que infiera buenas propiedades mecánicas al aditivo.

## **6. APLICACION DE LAS ZEOLITAS EN DIFERENTES PROCESOS PETROQUIMICOS.**

En la medida en que los sitios ácidos generados en las zeolitas se encuentran asociados a la presencia del aluminio en la red cristalina, bien podría pensarse que los mejores catalizadores tendieran a ser aquellos que contuviesen este elemento en mayor proporción. Está suficientemente comprobado, que la densidad de los sitios ácidos no explica por ella sola la actividad catalítica de las zeolitas. La naturaleza y la fuerza de los sitios ácidos —esta última, pudiendo variar dentro de un intervalo muy amplio de valores—, y la existencia de campos polarizantes dentro de la red cristalina son factores también determinantes.(8)

Una particularidad de las zeolitas que tiene que ver con sus propiedades catalíticas, es el control específico tan especial, que gracias a su estructura microporosa, ejercen sobre la adsorción y desorción de reactivos y productos, y eventualmente, al establecimiento de condicionantes en la misma transformación química, como consecuencia del arreglo geométrico de la red cristalina y/o al tamaño, de poros y/o cavidades muy aproximado al de gran parte de las moléculas de hidrocarburos.

Las primeras zeolitas utilizadas industrialmente fueron las de tipo Faujasita X e Y, clasificadas como zeolitas de poro amplio y cuyo uso sigue siendo casi único en los procesos de desintegración catalítica. Sin embargo, a partir de la aparición de ciertas zeolitas de poro intermedio y alto contenido de silicio, como son las zeolitas de tipo pentasil ZSM-5, se propició la creación de un gran número de procesos y aplicaciones novedosas.

Las propiedades catalíticas de las zeolitas son el resultado de la consecución de distintos factores y consecuentemente no se logran explicar fácilmente, ni se relacionan directamente con un parámetro individual. A través del tiempo se han realizado numerosos estudios referentes a los diversos factores que determinan estas propiedades. Dentro de ellos, ha sido esencial la aportación hecha por los estudios relacionados a la síntesis y los mecanismos que la gobiernan. De esta forma, se ha podido desembocar en la obtención y el mejoramiento de gran número de zeolitas llamadas sintéticas, de estructura original o con contraparte natural. Estos materiales poseen características inapreciables en catálisis como son, alta pureza y gran homogeneidad. Además, se pueden lograr en ellos variantes por demás interesantes en parámetros de gran repercusión en sus propiedades catalíticas, tales como la composición química o el tamaño del cristal.(8,10)

Dentro de los procesos catalíticos que utilizan zeolitas destacan por su número e importancia, aquellos que tienen como fin producir combustibles, principalmente gasolinas, o bien, mejorar la calidad de estos productos. Sin duda alguna, los procesos más importantes y extendidos en su uso, y en los que además se encuentra el mayor volumen de venta de catalizadores y la mayor competencia entre los fabricantes de catalizadores a nivel mundial, son los de desintegración catalítica y en menor proporción, los de hidrodesintegración.

La posibilidad de que una zeolita en lo particular sea utilizada industrialmente como catalizador, está condicionada a varios factores diferentes al puramente económico. No solo se refieren estos factores desde luego, a los relacionados con las cualidades esenciales de actividad catalítica o de selectividad en la obtención de un producto determinado, sino también de manera importante, a la estabilidad química. En gran medida la tendencia a la coquefacción, la sensibilidad al coque y la resistencia térmica, se encuentran determinados por la estructura en sí misma. Sea tal vez por esta razón que pese al gran número de estructuras zeolíticas que se han logrado sintetizar, solo unas cuantas de ellas han llenado los requisitos para su utilización a gran escala. Las características de tales materiales se resume en la Tabla 6.1 de acuerdo a la clasificación que para efectos prácticos se hace en catalísis.

ZEOLITAS	DIMENSIÓN DE PORO $\text{\AA}$ / SISTEMA DE CANALES	VOLUMEN VACÍO (CC / CC)	DIÁMETRO EFECTIVO $\text{\AA}$ DE PORO ( $\text{\AA}$ )
<b>PORO ESTRECHO</b>			
Erionita (ERI)	(8) 3.6 x 5.2 Bidimensional	0.35	4.3
<b>PORO INTERMEDIO</b>			
ZSM-5	(10) 5.4 x 5.6..(10) 5.2 x 5.8 Bidimensional	0.19	6.3
Ferrierita (FER)	(8) 3.4 x 4.8..(10) 4.3 x 5.5 Bidimensional	0.28	3.4
<b>PORO ABIERTO</b>			
Mordenita (MOR)	(12) 6.7 x 7.0...(8) 2.9 x 5.7 Unidimensional	0.28	6.2
Faujasitas X e Y	(12) 7.4 Tridimensional	0.48	8.1
Zeolita (L)	(12) 7.1 Unidimensional	0.32	8.1

TABLA 6.1: ALGUNAS CARACTERÍSTICAS DE ZEOLITAS UTILIZADAS INDUSTRIALMENTE COMO CATALIZADORES.

La industria de transformación del petróleo se ha consolidado como el campo de aplicación principal de las zeolitas como catalizadores. La importancia que las zeolitas guardan en esta industria es extensa, ya que cubre procesos diversos, tanto de refinación como de petroquímica básica ver la Tabla 6.2.

En algunos de ellos, tales como los de desintegración de gasóleos o los de isomerización de xilenos, la simple sustitución del catalizador permitió elevar notablemente su eficiencia y por ende, su rentabilidad. Muchos otros procesos industriales han sido creados y desarrollados a instancias de las zeolitas, bajo conceptos completamente nuevos, que han venido a resolver problemas específicos (procesos de hidrodesparafinación de aceites lubricantes, por ejemplo), o bien, que han generado nuevas aplicaciones, tales como las que constituyen los procesos de obtención de combustibles sintéticos a partir de alcoholes, y que en última instancia plantean alternativas muy competitivas al uso del petróleo en el campo de los energéticos.

De los procesos que más importancia guardan dentro de la refinación del petróleo, los de **Desintegración Catalítica** de gasóleos aparecen en un primer plano. La gran mayoría de estos procesos opera con reactores de lecho fluidizado (de donde su nombre FCC, Fluid Catalytic Cracking), lo que exige de las partículas del catalizador, ciertas características físicas particulares de baja densidad, pequeño tamaño, forma esférica y alta resistencia mecánica y a la atrición.

Hasta el año de 1962, los catalizadores destinados a los procesos de desintegración se basaban en combinaciones de óxidos de silicio y de aluminio, mismos que habían reemplazado a su vez, a los que utilizaban arcillas activadas. La inclusión de zeolitas de tipo Faujasita X y posteriormente del tipo Faujasita Y, en estos catalizadores, permitió mejorar notablemente el rendimiento y la calidad de las gasolinas producidas y al mismo tiempo, disminuir el consumo de catalizador por barril de gasóleo procesado.

El uso de zeolitas de tipo Faujasita X e Y es en la actualidad regla general en la formulación de un catalizador zeolítico de FCC, pues son las zeolitas que tradicionalmente han demostrado poseer no solamente las mejores características intrínsecas, sino también la resistencia química suficiente para soportar diversos tratamientos de modificación tendientes a mejorar sus propiedades catalíticas y de resistencia térmica. Para su utilización como catalizadores, estas zeolitas son normalmente sometidas a tratamientos de desaluminación (conocidos como tratamientos de estabilización o ultraestabilización) y/o de intercambio catiónico, lo que ha dado origen a la existencia de distintas calidades y denominaciones en el mercado de catalizadores, tales como USY (Ultra Stable Y) o REY (Rare Earths Y), lo que hace posible el hacer frente a distintos requerimientos dependiendo de la carga a procesar. Recientemente, se ha introducido el uso de zeolitas de tipo pentasil ZSM-5, lo que ha venido a dar mayor versatilidad y capacidad a los procesos.(13)

PROCESO	OBJETIVO	CARACTERISTICAS	ZEOLITAS UTILIZADAS
Desintegración catalítica	Producción de gasolinas a partir de gasóleos atmosféricos	Mayores rendimientos en gasolinas de mejor octanaje	ZSM-5, Y
Hidrodesintegración	Producción de gasolinas y/o destilados a partir de gasóleos de vacío	Mejor actividad y estabilidad catalítica.	Y
Hidroisomerización	Isomerizar pentanos y hexanos aumentando el Número de Octanaje.	Gran selectividad, mayor actividad y más fácil operación.	MOR
Desparafinación	Mejoramiento de las propiedades de combustibles y aceites lubricantes.	Desintegración de parafinas normales y metil sustituidas de alto peso molecular.	MOR, FER y ZSM-5
PROCESAMIENTO DE AROMATICOS Etilbenceno	Producción de etilbenceno por alquilación de benceno.	Altos rendimientos, pérdidas mínimas y alta estabilidad.	ZSM-5
Alquilación de tolueno	Producción de <i>p</i> -xileno.	Máxima producción de xileno con zeolitas estereoselectivas modificadas.	ZSM-5
Isomerización de Xileno	Producción de <i>p</i> -xileno.	Altos rendimientos, pérdidas mínimas, gran estabilidad.	MOR
MTG (Metanol To Gasoline)	Obtención de gasolinas de alto número de octanaje a partir de metanol.	Síntesis de hidrocarburos en el intervalo de C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub> con altos rendimientos.	ZSM-5

TABLA 6.2 : PROCESOS QUE UTILIZAN CATALIZADORES ZEOLITICOS.

En razón del tipo de reacciones que tienen lugar y del número y la naturaleza de los

compuestos que conforman la carga a procesar, la desintegración de gasóleos presenta esquemas reaccionales muy complejos. Las reacciones involucradas son de carácter endotérmico y esencialmente irreversibles. Entre los productos de reacción se encuentran hidrocarburos ligeros (gases de desintegración), una parte de los cuales constituirá el producto comercialmente conocido como gas L.P. Tales hidrocarburos provienen tanto de la desintegración directa del gasóleo como de la desintegración de la fracción de hidrocarburos que constituyen las gasolinas, generados éstos también a través de la primera. Aunque esencialmente estos hidrocarburos son más resistentes a sufrir esta desintegración secundaria que los hidrocarburos contenidos en los gasóleos, siempre es inevitable que una parte de ellas se vea afectada por tal reacción, con la consecuente disminución del rendimiento. Comparados con otros catalizadores ácidos, los zeolíticos tienden a disminuir apreciablemente tal pérdida debido a que catalizan selectivamente la producción de gasolina más ricas en hidrocarburos parafínicos y aromáticos como se muestra en la Tabla 6.3, es decir, gasolinas más resistentes aún al verse degradadas por reacciones secundarias de desintegración.

El comportamiento catalítico de las zeolitas en la desintegración de gasóleos se presenta en razón de su estructura cristalina microporosa, la cual les permite confinar y concentrar dentro de un volumen relativamente restringido y alrededor de sitios catalíticamente activos, a un gran número de moléculas de diferentes sustratos, propiciando consecuentemente que la reacción bimolecular de transferencia restringido de hidruro tenga mayor incidencia respecto a la reacción de desintegración, misma que involucra una sola molécula. La transferencia de hidruro entre las olefinas, generadas por la desintegración primaria del gasóleo e hidrocarburos nafténicos, explica convenientemente la alta concentración de parafinas y aromáticos y por ende, que las gasolinas producidas sean de mejor calidad, es decir, que el número de octano sea más elevado que el de aquellas producidas con otros catalizadores ácidos.

CATALIZADOR A BASE DE	PRODUCTOS DE REACCION			
	PARAFINAS	OLEFINAS	NAFTENOS	AROMATICOS
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	17	41	29
ZEOLITA	23	5	23	49

TABLA 6.3: DISTRIBUCION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION OBTENIDOS EN LA DESINTEGRACION DE UN GASOLEO UTILIZANDO UN SILICOALUMINATO AMORFO Y UNA ZEOLITA.



Dentro de las reacciones químicas involucradas en la desintegración, las reacciones de transferencia de hidrógeno, responsables de la formación de productos aromáticos y de coque, son altamente sensibles a la presencia de sodio o de tierras raras. En los últimos años y debido a las regulaciones ambientales impuestas en los Estados Unidos respecto a tener la menor cantidad posible de aromáticos en las gasolinas, la formulación de los catalizadores zeolíticos de FCC ha evolucionado hacia sólidos ultraestabilizados, es decir, con un contenido menor de aluminio y sodio, mismos que producen hidrocarburos olefínicos en mayores proporciones.

En los procesos de desintegración catalítica de gasóleos, el tipo de carga y su composición específica son factores que deben ser también tomados en cuenta en la elección del catalizador que será utilizado. Los diferentes compuestos que integran la carga poseen sensibilidades diferentes respecto a la fuerza y la naturaleza de los sitios ácidos presentes en la zeolita, además de que siguen patrones reaccionales diferentes. En gran medida el catalizador empleado tenderá a regular la producción de los diferentes compuestos constitutivos de las gasolinas e inclusive, la producción de coque, producto que es nocivo en la mayoría de los procesos por ser veneno de la actividad catalítica, en este caso resulta esencial para el establecimiento del balance térmico requerido.

Una limitación del proceso de desintegración catalítica consiste en el número de octano de la gasolina producida. Si bien es cierto que en el proceso se obtienen productos de alta calidad como son los aromáticos, también lo es que se producen otros compuestos cuyo número de octano no es tan bueno o francamente es muy bajo (metilparafinas o parafinas lineales respectivamente, por ejemplo). Con el fin de solucionar tal limitación, se ha introducido el uso de zeolitas de tipo pentasil ZSM-5, cuyas propiedades catalíticas y características estructurales permiten esencialmente, una desintegración selectiva de las especies de menor calidad dentro de la fracción de gasolinas.

En los procesos de **hidrodesintegración**, las gasolinas producidas tienen peso molecular promedio más elevado que el de las obtenidas por procesos de desintegración catalítica. Se trata en realidad, de procesos muy versátiles tanto en lo que respecta al tipo de carga que manejan, como a la calidad y tipo del producto obtenido. Tal versatilidad se basa en el conveniente ajuste de las condiciones de operación, caracterizadas éstas esencialmente por altas presiones, pudiéndose obtener combustibles diferentes a las gasolinas, tales como diesel, gasavión y combustóleos.

Los catalizadores utilizados en los procesos de **hidrodesintegración** son de tipo bifuncional, es decir, asocian una función ácida con la función hidrogenante—deshidrogenante de un metal. Los metales utilizados son el platino, el paladio, el tungsteno y el níquel, cada uno de ellos aportando propiedades catalíticas específicas que también jugarán sobre el tipo de producto que se obtenga.

La **hidrodesintegración** es un proceso globalmente exotérmico que puede ser visualizado como una desintegración con imposición de una hidrogenación. La presencia de metal en el catalizador, permite una operación a menor temperatura que los procesos de desintegración catalítica, puesto que abre caminos reaccionales bifuncionales donde hay generación inicial de olefinas, mismas que reaccionan con mayor facilidad. Debido a las condiciones de reacción, la aportación de la zeolita a la calidad del producto no resulta tan evidente como es en el caso de la desintegración catalítica. Sin embargo, los catalizadores zeolíticos utilizados en estos procesos, han demostrado mayor actividad y mejor resistencia a la desactivación por coque y al envenenamiento por compuestos azufrados y nitrogenados, comunmente presentes en las cargas de proceso.

En procesos de **hidrodesintegración** que manejan cargas relativamente pesadas, se han utilizado catalizadores a base de zeolitas de tipo Faujasita X e Y, bajo su forma intercambiada con tierras raras o sometidas a tratamientos de desaluminación. Zeolitas de tipo Omega o de tipo L han sido utilizadas con menor éxito debido a su menor estabilidad catalítica y térmica. Las zeolitas de tipo Mordenita sufren una desactivación muy pronunciada con los gasóleos. Sin embargo, han resultado excelentes catalizadores en la producción de gas LP a partir de naftas.

En la obtención de gasolinas a partir de petróleo, está ampliamente reconocida la importancia de los procesos de **reformación**. Sin embargo, en estos procesos siempre es inevitable que la presencia de parafinas lineales relativamente ligeras, degraden la calidad del producto. A fin de resolver tal inconveniente presentado por las gasolinas de reformación, se desarrollaron los procesos selectoforming y m-forming. En ellos, se utilizan catalizadores bifuncionales basados en zeolitas de poro intermedio, mismas que funcionan bajo el esquema conocido como de "estereoselectividad de reactantes" es decir, que la adsorción o acceso intracrystalino de las moléculas de hidrocarburos se encuentra reservado a aquellas cuyo diámetro cinético sea menor o igual al diámetro de poro. A medida que el número de sustituyentes disminuye o que el hidrocarburo es más pesado, su velocidad de desintegración aumenta Tabla 6.4, siendo que en condiciones normales, las isoparafinas son más reactivas que las parafinas normales.

Considerando que las isoparafinas penta y hexacarbonadas poseen índices de octano mayores hasta en cuatro veces que las parafinas normales, las gasolinas ligeras pueden ser mejorada su calidad de manera notable mediante tratamientos catalíticos de hidroisomerización de pentanos y hexanos. Siendo que el equilibrio termodinámico hacia las isoparafinas se favorece hacia temperaturas menores, siempre es deseable contar con un catalizador suficientemente activo que permita obtener rendimientos rentables a tales condiciones. La gran actividad catalítica de las zeolitas ha permitido sustituir con éxito los catalizadores de tipo Friedel-Crafts y ha aventajado enormemente a los catalizadores a base de alúmina clorada o silicoaluminatos amorfos.

COMPUESTO	RON	VELOCIDAD RELATIVA DE DESINTEGRACION
<b>PENTANOS</b>		
n-Pentano	62	
Isopentano:	92	
<b>HEXANOS</b>		
n-Hexano	25	0.71
2-Metilpentano	73	0.38
3-Metilpentano	75	0.22
2,3-Dimetilbutano	92	0.09
2,2-Dimetilbutano	103	0.09
<b>HEPTANOS:</b>		
n-Heptano	0	1.00
2-Metilhexano	39	0.52
3-Metilhexano	56	0.38
2,3-Dimetilpentano	83	0.09
2,4-Dimetilpentano	78	0.05
2,2-Dimetilpentano	84	0.17

TABLA 6.4: INDICE DE OCTANO Y VELOCIDAD RELATIVA DE DESINTEGRACION PARA HIDROCARBUROS PARAFINICOS ISOPARAFINICOS CON 5-7 ATOMOS DE CARBONO, CON CATALIZADOR A BASE DE ZSM-5.

Para los fines que se pretenden alcanzar en la hidroisomerización de pentanos y hexanos, las zeolitas de tipo Mordenita han mostrado el mejor comportamiento. Las Zeolitas de tipo Faujasita X e Y, de tipo Omega y de tipo L también podrían ser utilizadas, aunque con ciertas desventajas de interés. Las zeolitas de poro estrecho propician altas tasas de desintegración en razón de que las isoparafinas producidas difícilmente escapan de su estructura y se ven forzadas a seguir este camino.

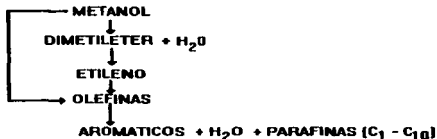
En el proceso de hidrodesintegración selectiva, su objetivo es producir aromáticos ligeros a partir de gasolinas de pirólisis o de la fracción LPG (gas líquido a presión). Las reacciones que tienen lugar son fundamentalmente las de desintegración de parafinas y de aromatización de olefinas. Por sus características particulares, las zeolitas de tipo ZSM-5 producen altas proporciones de la fracción conocida como BTX (Benceno-Tolueno-Xilenos). Las zeolitas de poro más abierto, como las de tipo Faujasita X o Y, de tipo L o de tipo Mordenita, producen en mayores proporciones compuestos aromáticos polisustituídos.

De nuevo, la estructura particular de las zeolitas de tipo pentasil ZSM-5 empleadas como base del catalizador de este proceso son también determinantes. Así, a mayores presiones de operación habrá también mayor tendencia a producir gasolinas de naturaleza alifática, mientras que a temperaturas más elevadas el carácter aromático de las gasolinas producidas será más acentuado.

La conversión de metanol catalizada por ácidos se caracteriza por generar olefinas de bajo peso molecular. El gran éxito de las zeolitas de tipo pentasil ZSM-5, y que permitió el desarrollo del proceso MTG (Methanol to Gasoline), ha sido justamente el de poseer la capacidad para orientar con muy alta selectividad, la formación de compuestos, que poseen un índice de octano elevado, y realizar todo en un solo paso de reacción.

Comparativamente, las zeolitas de poro estrecho no producen aromáticos y requieren de temperaturas de operación más elevadas, mientras que las de poro amplio, además de producir aromáticos de alto peso molecular, tienden a desactivarse con relativa mayor rapidez.

Dentro del proceso MTG se involucran reacciones altamente exotérmicas, generalmente es bien aceptado el mecanismo englobado en el esquema siguiente:



La habilidad de las zeolitas de tipo pentasil ZSM-5 para producir gasolinas de alto octanaje a partir de alcoholes está actualmente bien reconocida. La conversión del etanol establece una ruta directa a través de la cual se logran producir combustibles a concentraciones variables. Por el hecho de ser inmiscibles en agua, los hidrocarburos producidos en el proceso pueden separarse con relativa facilidad. Se argumenta que desde el punto de vista energético, la conversión de ETANOL A GASOLINAS resulta más eficiente que el proceso de destilación del alcohol.

La calidad de los combustibles obtenidos a partir del petróleo no se refiere necesaria, ni únicamente a su poder antidetonante o calorífico o al control de impurezas contenidas, la densidad es un parámetro de suma importancia, así lo son también en el caso de los combustibles, la viscosidad y el llamado "punto de escurrimiento". Las parafinas lineales contenidas en los combustibles, causa que los parámetros antes mencionados, queden fuera de especificación provocando que el combustible presente problemas en su manejo como fluido en condiciones de baja temperatura. Los aceites lubricantes presentan los mismos problemas que los combustibles en cuanto a sus propiedades de transporte se refiere. Cierta número de procesos que utilizan catalizadores a base de zeolitas de tipo mordenita, ferriónita y ZSM-5 han sustituido a los tradicionales de extracción con solventes. En el proceso de hidrodesparafinación de destilados (Mobil Distillates Dewaxing), la zeolita de tipo pentasil ZSM-5 contenida en el catalizador bifuncional, realiza una hidrodesintegración de las parafinas normales respecto a las ramificadas, a pesar de ser éstas últimas esencialmente más reactivas.

La industria de petroquímicos básicos tiene por objeto producir hidrocarburos de alta pureza, destinados a su vez a servir de materia prima en la obtención de otros productos que posean mayor grado de funcionalización o una estructura más compleja. Dentro de estos petroquímicos, se cuentan con olefinas de bajo peso molecular, el benceno y sus derivados alquilados. Todos ellos pueden ser producidos mediante el ajuste conveniente de las condiciones de operación, la conversión de metanol catalizada por zeolitas, se puede controlar, en la etapa de producción de olefinas, las cuales se ven favorecidas a bajas presiones, altas temperaturas y tiempos de contacto cortos. El proceso MTO (METHANOL TO OLEFINS), que en realidad utiliza el mismo catalizador que se emplea en el proceso MTG, produce propileno en altas proporciones. Empleando zeolitas de tipo Erionita la producción de etileno se ve favorecida. Sin embargo, estas zeolitas presentan la desventaja de desactivarse con mayor rapidez.

La obtención de BENCENO mediante los procesos de HIDRODESALQUILACION DE TOLUENO, se ha facilitado con la utilización de catalizadores zeolíticos bifuncionales, eliminando los inconvenientes –baja actividad catalítica, inestabilidad e inflexibilidad en la operación– presentados por los catalizadores tradicionales de platino depositado en siliceo-alúmina. Las zeolitas utilizadas son de tipo Faujasita X o Y en asociación con tierras raras, níquel, rutenio o rodio.

Gracias al empleo de catalizadores zeolíticos se ha impulsado el desarrollo de procesos de ETILACION DE BENCENO. Esto ha propiciado un aumento considerable en la producción de ETILBENCENO, utilizado para obtener estireno. Los catalizadores zeolíticos han permitido sobre todo, superar los serios problemas operacionales planteados por los catalizadores de tipo Friedel-Crafts, tradicionalmente empleados. Aunada a una gran actividad catalítica a temperaturas relativamente bajas, las zeolitas de tipo ZSM-5 permiten obtener altas selectividades, minimizando la incidencia de reacciones colaterales y secundarias. Los agentes alquilantes pueden ser tanto etileno como etanol, siendo más común el primero, según lo cual las condiciones de reacción serán diferentes, considerando además que con etanol, hay producción de agua. Normalmente, a fin de evitar la oligomerización del agente alquilante, la carga de la alimentación al proceso presenta un exceso de benceno.

La obtención de los isómeros dimetilbencenos, mejor conocidos como xilenos, puede ser efectuada por medio de la METILACION DE TOLUENO con metanol o a través de la TRANSALQUILACION, O TRANSMETILACION. En ambos casos, es deseable obtener la máxima proporción de *p*-XILENO, el isómero de mayor demanda comercial por ser generador del ácido tereftálico y éste, a su vez ser materia prima en la obtención de productos poliméricos (fibras sintéticas por ejemplo).

La incorporación del grupo metilo en la molécula de tolueno resulta de hecho, estar favorecida sobre las posiciones "orto" y "para", en razón de la activación que el ya presente grupo metilo, ejerce sobre éstas. La posición "para" resultaría además libre de eventuales impedimentos estéricos por lo que la alquilación podría efectuarse todavía más fácilmente sobre ella; de hecho es lo que se logra observar experimentalmente, que el producto primario de reacción es precisamente el paraxileno. Sin embargo, la isomerización rápida subsecuente provoca que la proporción de éste aromático sea considerablemente menor y tienda a estabilizarse en el valor dictado por el equilibrio termodinámico (P.M.O, 1:2:1 aproximadamente), cercano apenas al 25 % del total de xilenos producidos.

La utilización de zeolitas en la producción de xilenos ha propiciado de manera general, elevados rendimientos y éste no solo debido a su mejor actividad catalítica o a que minimizan la incidencia de reacciones muy por arriba de los dictado por el equilibrio termodinámico. La gran selectividad de ciertas zeolitas a producir *p*-XILENO tiene que ver con ciertas modificaciones inducidas en el sólido que alteran las difusividades de los diferentes productos y reactivos implicados en el proceso (ver figura 6.1). Dentro de los xilenos, los isómeros "meta" y "orto" (7.4 y 7.1 Å de diámetro cinético, respectivamente), en razón de su mayor tamaño, difunden más lentamente respecto al isómero "para" (6.7 Å de diámetro cinético). Según ha podido observarse experimentalmente, la "estereoselectividad" varía de acuerdo a la estructura zeolítica y las modificaciones que el material sufra por tratamientos químicos, normalmente con óxidos de magnesio o fósforo, o intercambio catiónico. El tamaño de los cristales que conforman la zeolita y la misma deposición de coque, son factores también determinantes. Cabe mencionar que los diversos tratamientos a los cuales se pueden someter las zeolitas, tendrán también el efecto de anular los sitios ácidos externos, los cuales en alguna medida dejan de contribuir a la catálisis de la reacción de isomerización de xilenos.

Las zeolitas del tipo pentasil ZSM-5 han dado origen a una variedad de procesos. Aparte de su gran actividad catalítica, característica que permite abatir las temperaturas de operación.

En la ALQUILACION DE TOLUENO con metanol, ciertos catalizadores a base de Faujasitas intercambiadas con tierras raras, llegan a presentar una para-selectividad, produciendo hasta 50% de *p*-XILENO en las mezclas de xilenos, con catalizadores a base de zeolitas de tipo ZSM-5, dichas concentraciones pueden alcanzar valores tan altos como 90%.

Aparte del proceso de alquilación, el *p*-XILENO puede ser obtenido mediante procesos de ISOMERIZACION DE XILENOS mismos que se han visto beneficiados por la asistencia de catalizadores zeolíticos. En estos procesos, las cargas utilizadas provienen normalmente de los cortes de aromáticos octacarbonados de los efluentes de reformadoras y, una vez sometida a proceso de separación previos, el *p*-xileno se encuentra en proporción deficitaria respecto a su valor de equilibrio. El objetivo fundamental del proceso es el de aumentar la concentración relativa del paraxileno hasta su valor de equilibrio y a su vez, evitar la pérdida de xilenos por reacciones colaterales.

Las cargas destinadas a los procesos de ISOMERIZACION DE XILENOS se caracterizan por contener casi invariablemente una cierta proporción de etilbenceno, en la medida en que el etilbenceno puede ser obtenido de manera eficiente a través de procesos catalíticos y que al mismo tiempo, los catalizadores utilizados en los actuales procesos de ISOMERIZACION DE XILENOS facilitan su conversión en productos fácilmente separables, su recuperación por destilación ha caído en desuso por innecesaria e incoachable.

# ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

La introducción de catalizadores zeolíticos a los procesos de ISOMERIZACION DE XILENOS ha permitido aumentar los rendimientos en paraxileno y alargar los ciclos de operación. Más aún, el éxito se debe en gran parte al hecho de que pueden sustituir a catalizadores de otro tipo sin mayores modificaciones en la planta industrial.

Los catalizadores zeolíticos utilizados en la ISOMERIZACION DE XILENOS son principalmente de tipo bifuncional. El metal empleado resulta esencial, pues en gran parte, dicta las condiciones de operación. A fin de evitar pérdidas excesivas por hidrogenación, la operación, utilizando catalizadores con platino se conduce a temperaturas más elevadas con catalizadores con níquel, metal menos activo en esta reacción. A pesar de que a temperaturas más elevadas se arriesga el aumentar las pérdidas en xilenos por una mayor incidencia de reacciones de hidrodésintegración y de transalquilación, puede resultar más interesante el contar con una ruta alterna de isomerización involucrando además al etilbenceno, que un metal como el platino cataliza en asociación con la función ácida.

La capacidad de transformar el etilbenceno, fue de hecho, la base del éxito que durante mucho tiempo amparó el uso de los catalizadores de platino depositado en sílice-alúmina y concretamente del proceso de aluminado octafining, patentado por la firmas ARCO-Engelhard. Actualmente, el proceso, utiliza básicamente este mismo tipo de catalizadores, pero notablemente mejorados mediante la adición de zeolitas de tipo Mordenita.

A diferencia de sus competidores, la corporación Mobil Oil ha optado por desarrollar catalizadores de ISOMERIZACION DE XILENOS completamente originales. Esta tendencia comienza con el desarrollo del proceso denominado MOBIL LOW TEMPERATURE ISOMERIZATION (MLTI) que utiliza un catalizador a base de una zeolita de tipo Omega, opera en fase líquida e introduce tolueno para prevenir las reacciones de transalquilación. Sin embargo, el catalizador en cuestión no transforma el etilbenceno, tal vez por esta razón, el proceso jamás fue comercializado, aunque sirvió de precedente de los procesos posteriormente desarrollados y aunque estos sí, han tenido éxito comercial. De ellos, el proceso MOBIL VAPOR PHASE ISOMERIZATION (MVBI) que utiliza un catalizador bifuncional con níquel y el, proceso MOBIL LOW PRESSURE ISOMERIZATION (MLPI) que utiliza un catalizador monofuncional, representan la primera generación de procesos que se fundamentan en el uso de zeolitas de tipo pentasil ZSM-5. Posteriormente, han aparecido los procesos MOBIL HIGH TEMPERATURE ISOMERIZATION (MHTI) y MOBIL HIGH SEVERITY ISOMERIZATION (MHSI) que incorporan un metal noble a matrices que contienen zeolitas también de este tipo.



Existen otras aplicaciones de las zeolitas como catalizadores; aunque muchos procesos incluyen la síntesis de cumeno, del 1,2,4,5 tetrametilbenceno, del paraetiltoenuo y del paraadisopropilbenceno, entre otros. A pesar de sus propiedades catalíticas remarquables, hasta el momento las zeolitas no han podido ser introducidas como catalizadores en procesos de reformación de naftas, al menos en forma directa. su fracaso en estos procesos radica en el hecho de que resultan demasiado ácidas y consecuentemente las tasas de desintegración son elevadas. Sin embargo, la Compañía Chevron ha desarrollado un catalizador bifuncional de platino a base de una zeolita de tipo L intercambiada parcialmente con bario, la cual, según se sostiene, promoverá la aromatización de las parafinas normales hexa y heptacarbonadas, que siguen representando un compromiso aún para los mejores catalizadores convencionales utilizados. Aunque en realidad no existe nada concreto en materia de catalizadores zeolíticos para procesos de reformación, se espera que en los próximos años estos procesos también se vean beneficiados gracias al desarrollo de nuevos materiales zeolíticos y nuevos tamices moleculares.

Dentro de los procesos en los cuales las zeolitas de tipo pentasil ZSM-5 han contribuido a elevar la eficiencia, se puede mencionar al proceso de síntesis Fisher-Tropsch, el cual como se sabe, produce hidrocarburos a partir del denominado gas de síntesis ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ). El producto de reacción en el proceso tradicional, está constituido principalmente por parafinas y olefinas lineales. Los procesos que han introducido el uso de materiales zeolíticos como catalizadores, han permitido mejorar la calidad del producto, ya que la zeolita tiende en cierta forma, a promover reacciones sobre los productos iniciales, tal y como se dan en algunos de los procesos anteriormente discutidos.

Los procesos de síntesis Fisher-Tropsch con catalizadores zeolíticos, pueden operar en uno o dos pasos de reacción. Sin embargo, con un solo paso de reacción, se presentan ciertos inconvenientes en cuanto que existe contraposición pues la síntesis de hidrocarburos se favorece hacia temperaturas bajas y por el contrario, la actividad de la zeolita lo hace hacia temperaturas mayores, de manera que en el balance, la eficiencia del proceso se encuentra comprometida y existe limitación a operar dentro de un intervalo de temperaturas más bien restringido. El catalizador utilizado en este proceso es de tipo bifuncional, asociación de zinc y cromo con una zeolita de tipo pentasil ZSM-5, a diferencia del proceso que opera en dos etapas de reacción y en el cual se utiliza, por una parte, el catalizador de zinc-cromo convencional de tipo ZSM-5.

Al lado de lo que evidentemente es su principal utilización, es decir como base de catalizadores para procesos de refinación del petróleo, petroquímica básica y síntesis de combustibles e hidrocarburos, las zeolitas tienen muchas otras aplicaciones como catalizadores a escala industrial. Por ejemplo, varios alcoholes y glicoles pueden obtenerse selectivamente utilizando catalizadores zeolíticos. La asociación de zeolitas de tipo Mordenita o de tipo Faujasita con óxidos de nitrógeno y el ácido sulfhídrico.

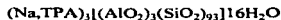
Gracias al desarrollo de catalizadores zeolíticos y a la gran cantidad de trabajo de investigación dedicado a ellos a través de los años, se ha logrado demostrar que día con día es más factible el hecho de obtener un catalizador prácticamente "hecho a la medida" de un proceso o de una reacción determinados.

De todas las propiedades de las zeolitas, la acidez es tal vez la más significativa e interesante en catálisis, y por lo mismo es, probablemente, la propiedad más evocada en los trabajos relacionados con esta materia.

## 7. CONCLUSIONES

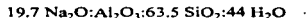
Después de realizar el estudio bibliográfico correspondiente encontramos que:

1. El estudio de las zeolitas se inició en 1756 por A.F. Cronsted. Una rara curiosidad académica fue comprobar que servían de tamiz molecular, pero hoy se ahorran miles de pesos con sus variadas aplicaciones en la industria. Las zeolitas se definen como un silicoaluminato de algún metal cuyas estructuras forman cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible.
2. La fórmula estructural de la zeolita pentasilica ZSM-5 es:



en donde TPA es tetrapropil amonio.

3. Existen varios métodos de preparación de la zeolita ZSM-5, en general, se mezclan una disolución de dióxido de silicio en hidróxido de N-Tetrapropilamonio en una solución de aluminato de sodio en agua. También se han empleado para la síntesis silicato de sodio y sulfato de aluminio de acuerdo a la siguiente relación:



La relación de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  es de 0.31, la gel formada se calienta a  $180^\circ\text{C}$  por 24 h y se emplea como templante el dodecilsulfonato de sodio.

4. En general, la caracterización de la zeolita ZSM-5 se lleva a cabo mediante difracción de rayos X, espectroscopía de IR, microscopía electrónica, índice de refracción, etc.
5. La aplicación más relevante de la zeolita ZSM-5 es su uso como catalizador selectivo en la refinación del petróleo, particularmente para el proceso de desintegración catalítica, especialmente en el proceso FCC (fluid catalytic cracking).
6. El proceso FCC (proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado) se emplea para obtener gasolina con alto índice de octano haciendo uso de la catálisis estereoselectiva.

En general, el proceso consiste en formar un lecho fluidizado el movimiento impulsado por aire procurando que exista un mayor contacto gas-sólido.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. AVIDAN, Amos A. *O. G. J. special*, May 18, 59 (1992)
2. BOLTON, A.P. y Lanewala U.A. "Journal de Catalisis". 18,154(1970)
3. ARGAVAR, R.J.U.S.Pat. 4, 112,056(1981)
4. BLANCO, Jesús y Ricardo Linarte. "Catálisis. fundamentos y aplicación industriales", Trillas, México, 1976.
5. BOSH Pedro e Isaac Shifter. " La zeolita. Una piedra que hierve". FCE, México, 1988
6. P.BOSH Giral, J.M.Dominguez, J. Zenith Rivera, E. de Rouffignac, *Técnicas Experimentales en la caracterización de catalizadores*. Series Científicas IMP 2, 1986
7. BRAVO M. Mario. "Curso intensivo sobre el proceso de desintegración catalítica". PEMEX, México, 1981.
8. BRECK, D.W., "Zeolite Molecular Sieves" Wiley (Interscience), New York, 1974
9. CHEN, N, Y., T.F. Degnan. *Chem. Eng. Progress*, 1988
10. CHESTER, W.A., Cormier, W.E, and Stover W.A., U.S. Patent #4, 368,114
11. CHEN, S.Z., et al., *Zeolites*, 1988
12. DOUGLAS, M.R., *Chem. Eng. Progress*, 1988
13. GAMERO, P. "Programa de trabajo para la aplicación y evaluación industrial del aditivo promotor de octano en las unidades de FCC de PEMEX". México, 1992.
14. HAGIWARA y Colaboradores. "Chemistry Letters", 1981 p1653,169
15. HAN, S. et. al. *Technology (Oil and Gas Journal)*. 83-88 (1989)
16. HEINEMANN, H., *Catal. Rev. Sc. Eng.*, 23, 315-328. (1988)
17. KIRK y Othmer D. "Enciclopedia de Tecnología Química". T.12 1966
18. KOKOTAILO, G.T., *Nature*, 272, 437-438 (1978)
19. MILLER, S.J. y Hsieh, C. R., "Fluid catalytic cracking II: Concepts in catalyst design", Ed. Marcel Dekker Inc. p.97-108
20. NAKAMOTO y Colaboradores. "Chemistry Letters". 1981, p.169
21. PIERCE, V. E. y Logwignuk. A.K., *Hydrocarbon processing*. 75-79 (1985)
22. REICHLER, A.D., *Oil and Gas Journal Special*, 41-71 (1972)
23. RITTER, E. R., et al *Fluid Cracking Catalysts to Enhance Gasoline Octane*. San Antonio Texas, Marzo 25-27, 1984.
24. ROSINSKI, E.W., et. al. Pat. U.S.A No.4, 521,298. (1985).
25. SCHERZER, J., *Catalysis Rev. Sci. Eng.* 31, 215-354 (1989)
26. CHOW, P.S., "Petroquímica y Sociedad". p.42

27. BISWAS, J. y J. Van der Griend. "Addition in FCC processing", (Laboratories Studies in ZSM-5). Amsterdam, 1988
28. ARGAVAR, J.A. U.S. Pat. 3,702,886 (1978)
29. Journal of Catalysis, 67, 159-174 (1981)
30. MASSELLI, James N.y W.R. Grace & Co. "Octane Boosting Alternatives". San Antonio Texas, 25-27 (1980)
31. UNZELMAN, G.H and Michalski, G.W. "Octane Improvement Update-Refinery Processing, Anticknocks and Oxygenates" San Antonio. Texas, March 25-27, 1984.
32. CHESTER, A.W., Cormier, W.E. and Stover, W.A; U'S Paten # 4,368,114
33. CHESTER, W.A., Cormier, W.E and Stover, W.A; U'S Patent #4,416,765
34. ANDERSON, C.D., Dwyer, F.G., Koch, G. and Niiranen, P.; "A new Catalyst for Higher Octane using ZSM-5"; July 16-21, 1984
35. MILLER, S.J; US Patent #4,340,465.
36. MAHER, P.K and McDaniel, C.V.; U'S Patent #4,449,070.
37. MAGEE, J.S., J.J., and Ritter, R.E.; "Catalytic Cracking-New developments"; Aug. 27 to Sept. 1, 1972
38. PINE, L.A., Maher, P.J. and Wachter, W.A.; Catal. 85. p 466-476; 1984.
39. BEAUMONT, R., Bartomeuf, D. *J. Catal.* 26, p 218 (1972)
40. BARTOMEUF, D., *J. Phys. Chem.* Vol. 83, No. 2, p 249 (1979)
41. CREIGHTON, J.C. and Young, G.W.; Catalysis Society Meeting., May 1-4, 1983
42. *Journal of Catalysis* 76, 418-432 (1982)
43. *Applied Catalysis*, 4(1982) 333-352
44. *Journal of Inclusion Phenomena (JOIPDF)* Vol. 4 No. 1 1986 p 1-29
45. *Oil and Gas Journal* 104 (1979)
46. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium* 36, 209-215 (1981)
47. NACCACHE, C., and Imelik, "Catalysis By Zeolites" N.Y. 1980
48. KENNETH, J.B, and Kieu T. Ly. "The Preparation and Characterization of an X-Type Zeolite" *Journal of Chemical Education*, Vol. 63 No. 10 Oct. 1991
49. TEMPERE, J.F., Kermarec, J., and Imelik, B. *Bulls. Soc. Chim. Fr.*, 11, 3808 (1970)
50. WARD, J.W., *J. Catal.* 10, 34 (1968)
51. BOLTON, A.P., *J. Catal.* 22, 9 (1971)
52. SHIPPER, P.H.; Dwyer, F.G. "Zeolite ZSM-5 in fluid catalytic cracking: Performance, benefits, and applications". NPRA Meeting, Papers, 375.64-86 (1988)
53. OCCELLI, M.L., "(A discussion of) recent trends in fluid catalytic cracking technology". Meeting Paper, 375.1-16 (1988)

54. DWYER, F.G., Gorra F.; Economides, N.L.. "ZSM-5 in FCC potential impact on refinery operations" *Petroleum Review*, 486,48-51 (July 1987)
55. WEISZMANN, J.A., Dauria, J.H., "Pick Your option for higher octane". *Hydrocarbon Processing*, V.65,6, 41-45 (June 1986)
56. KRISHNA, A.S., Hsieh, C.R., "Additives improve FCC process". *Hydrocarbon Processing*, V.70,11,59-64.66 (November 1991)
57. HUMPHRIES, A., Gerritsen, L.A., "Catalyst helps (gasoline) reformulation". *Hydrocarbon Processing*, V.70,4 69-72 (April 1991)
58. MILLER, S.J., Hsieh, C.R., "Octane enhancement in catalytic cracking by using high-silica zeolites". 452, 96-108 (1991)
59. YEPSEN, G., Witoshkin, T., "Refiners have options to deal with reformulated gasoline". *Oil and Gas Journal*, V.89, 14 68-71 (1991)
60. CORMA, A., "Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related processes". Abstract, Meeting Paper Review., V.49, 69-67 (1989)
61. BISWAS, J., Maxwell, I.E., "Recent process and catalyst-related developments in fluid catalytic cracking". *Applied Catalysis*, V.63, 2.,197-258 (1990)
62. RAWLENCE, D.J., Dwyer, J. "Modification on FCC catalysts by addition of ZSM-5.(The effect on fresh and deactivating ZSM-5 additive on the C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbon distribution of the cracked products)., Abstract Meeting Paper., V.63,4,684 (August 1990)
63. MILLER, S.J., "Octane enhancement in catalytic cracking using high-silica zeolites"., Meeting Paper., V.35,4 685-93 (August 1990)
64. DONELLY, S.P.et.al., "How ZSM-5 works in FCC"., Meeting Paper, Review., V.32, 3,621-26 (1987)
65. SCHMELZER, E., Bozzano, U.G., Gasoline processing for the 1990's., *Journal World Petroleum Congress, Preprins.* V.18.8, 10p
66. KUEHLER, C.W., et.al., "Additives play important role in FCC development"., *Oil and Gas Journal*, V.89,38, 50-52 (1991)