

00573



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"SINTESIS DE CATALIZADORES ZEOLITICOS
MODIFICADOS PARA LA ISOMERIZACION
Y ALQUILACION DE HIDROCARBUROS"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ORGANICA)**

P R E S E N T A:

ELOY VAZQUEZ LABASTIDA



**DIRECTOR DE TESIS:
DR. MANUEL SALMON SALAZAR**

MEXICO, D. F.

2000

284005



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.

CONTENIDO

RESUMEN	1
INTRODUCCION	3
1.- PROCESOS INDUSTRIALES DE LA ALQUILACIÓN	
1.1.- ANTECEDENTES	6
1.2.- CATALIZADORES LIQUIDOS	8
1.2.1.- MECANISMOS DE REACCIÓN CON CATALIZADORES LIQUIDOS	9
1.3.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN	13
1.4.- CATALIZADORES SOLIDOS Y SU FUNCIONALIDAD	18
1.4.1.- CATALIZADORES ZEOLITICOS	24
1.5.- CARACTERISTICAS DE LAS ZEOLITAS	26
1.5.1.- INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA ZEOLITICA	29
1.5.2.- MORFENITAS	33
2.- CONCEPTOS BASICOS DE LA ISOMERIZACION.	
2.1.- QUIMICA DE LA ISOMERIZACIÓN	35
2.2.- MECANISMOS DE REACCION EN LA ISOMERIZACION	38
2.3.- EQUILIBRIO TERMODINAMICO DE LA ISOMERIZACION	43
2.4.- PROCESOS COMERCIALES PARA LA ISOMERIZACION DE HIDROCARBUROS	47
2.5.- CATALIZADORES PARA LA ISOMERIZACION	51
2.6.- CATALIZADORES BASE ALUMINA	52
2.7.- CATALIZADORES ZEOLITICOS Y SU COMPORTAMIENTO	55
3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1.- PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR ZEOLITICO	58
3.2.- IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CRISTALINO	58
3.2.1.- METODO MANUAL	63
3.2.2.- METODO AUTOMATIZADO	64
3.3.- DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ	67
3.4.- DETERMINACION DE LA RELACIÓN $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	68
4.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALITICA A NIVEL PILOTO.	
4.1.- DESCRIPCIÓN Y CARACTERISTICAS DE LA PLANTA PILOTO.	71
4.2.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ALQUILACIÓN	74
4.2.1.- PROTOCOLO DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN	76
4.3.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN	77
4.3.1.- PROTOCOLO DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN	77
5.- RESULTADOS	79
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFIA	92
DEFINICIONES Y TERMINOS	97

“SÍNTESIS DE CATALIZADORES ZEOLÍTICOS MODIFICADOS PARA LA ISOMERIZACIÓN Y ALQUILACIÓN DE HIDROCARBUROS”

RESUMEN.

Hoy en día los procesos industriales de la refinación de petróleo que involucran operaciones de alquilación isomerización, dimerización, desproporciónación y polimerización de olefinas y parafinas ligeras, son de gran importancia para hacer frente a las necesidades de formulación de gasolinas de alto octano, debido principalmente a las restricciones en los contenidos de aromáticos y volatilidad de las mismas, situación que ha motivado a los investigadores e industriales de esta rama a activar los estudios que involucran las operaciones antes señaladas, tratando con ello de darle solución a la creación de materiales que puedan satisfacer la demanda de gasolinas.

Los procesos industriales de alquilación mostraron desde sus inicios, que al mezclar olefinas y/o parafinas empleando como catalizadores ácidos sulfúrico o fluorhídrico generan por la naturaleza de los reactantes, métodos de separación difíciles y costosos motivado esto principalmente, por los catalizadores usados. No solamente el problema se presenta en la separación en planta, sino por la alta contaminación producida por los ácidos que será un lastre al que tendrán que darle solución las empresas que efectúen alquilaciones, además de la terrible corrosión a la que están sometidos los equipos aunada al mantenimiento extra que deberán tener

Las reacciones de isomerización de hidrocarburos que se realizan en presencia de catalizadores ácidos con aluminas cloradas, que contienen metales como el Platino, así mismo se emplean silico aluminatos (zeolitas) que pueden efectuar la conversión con buenos resultados en condiciones económicas muy significativas. Por otro lado, la participación de un catalizador sólido con una fase líquida o gaseosa que involucre reacciones de alquilación de parafinas, olefinas o de compuestos aromáticos, puede llevarse a cabo con el empleo de zeolitas. En este trabajo se ha conjugado su uso, preparación, identificación, caracterización, comportamiento y evaluación como catalizadores a nivel piloto.

Con base en lo anterior, el presente trabajo tiene como objetivo el estudio comparativo de los beneficios que ofrecen los catalizadores de tipo zeolítico para mejorar la alquilación e isomerización de hidrocarburos ligeros.

En primer lugar, se exponen restricciones en cuanto a calidad de gasolinas, las cuales obligan a los refinadores a incorporar procesos complementarios como el de isomerización, alquilación, dimerización, polimerización y otros que involucren de preferencia parafinas ligeras y olefinas que permitan mejorar la calidad de las gasolinas mediante transformaciones adecuadas; también se hace una breve descripción de los niveles de reducción de plomo en las gasolinas a nivel internacional y en el caso particular de México, describiendo las medidas tomadas para solucionar esta problemática y elevar la

calidad ecológica de las mismas en el mercado. Se indican las primeras opciones que se tomaron para elevar su octanaje; se mencionan también los fundamentos teóricos que debemos considerar tales como reacciones químicas de isomerización de hidrocarburos normales de C₅ a C₇, el equilibrio termodinámico y los mecanismos de reacción involucrados según la literatura al igual que la historia y la evolución de procesos y tecnologías de catalizadores de isomerización y los principales procesos comerciales que hoy en día existen en el mercado internacional. Se hace un resumen de las principales características y componentes de los catalizadores de isomerización de tipo zeolítico y alúmina halogenada, así como los líquidos y las primeras experiencias con catalizadores sólidos y líquidos empleados para la alquilación de la mezcla parafinas/olefinas, se muestran los aspectos químicos básicos de las operaciones y las condiciones de operación adecuadas para cada caso.

Se discuten los resultados experimentales a los que se sometieron los catalizadores zeolíticos empleados en este estudio, así como su preparación, identificación y caracterización. En cuanto a las condiciones de operación, características de la planta piloto, identificación y la cuantificación de la actividad catalítica se describen ampliamente. En este caso se realizó la isomerización de n-Hexano y la alquilación de olefinas y parafinas, orientando todo el esfuerzo para generar una operación industrial que pueda quedar involucrada dentro de la mezcla de gasolinas, tan demandado en esta época sobre todo para su nueva formulación.

INTRODUCCIÓN

La aparición del Acta de Aire Limpio (CAA) en 1990 en los EUA., obligó a investigadores y propietarios de empresas dedicadas a la refinación de petróleo a cambiar sus estrategias de formulación de gasolinas tratando de mantener sus características de buen combustible con materiales menos agresivos para los seres humanos. Los logros alcanzados por la CAA están orientados a conseguir que no se continúe con la destrucción de la capa de ozono, así como a lograr la disminución del CO₂ emitido por los automotores e industrias, la eliminación de otros gases nocivos como NO_x y SO_x por lo que la fabricación o elaboración de gasolinas de alto octano tenderá a respetar y solucionar los puntos que a continuación se señalan:

- **REDUCIR SU VOLATILIDAD:** Esto es reducir el valor de presión de vapor REID. (RVP), principalmente durante el verano para bajar los niveles de ozono, que incluye la eliminación de hidrocarburos C₄ - C₅ presentes en las gasolinas con bajo punto de ebullición.
- **DISMINUIR EL CONTENIDO DE PRODUCTOS AROMÁTICOS:** Haciendo las operaciones de reformado menos drásticas, reduciendo el corte de gasolinas provenientes de las unidades de desintegración catalítica en lecho fluidizado (FCC), eliminando Benceno, Tolueno y Xilenos.
- **INCREMENTAR EL CONTENIDO DE MATERIALES OXIGENADOS:** Añadiendo éteres como, MTBE (Metil Terbutil Éter) y TAME (Ter Amil Etil Éter).
- **REDUCCIÓN DE OLEFINAS:** Eliminando las olefinas de las corrientes de gasolina provenientes de la operación de FCC se ayuda a mejorar los valores de la presión de vapor REID de las mismas.
- **REDUCCIÓN DE AZUFRE:** Mejorar los procesos de hidrotratamiento (HDS) en la purificación de las corrientes para la elaboración de gasolinas.
- **ELIMINACIÓN DE PLOMO:** De manera definitiva los aditivos como el tetraétilo de plomo, utilizado durante muchos años, deberá ser totalmente eliminado como material eficiente en el incremento del número de octano en gasolinas.

Estas reglas a observar van seguramente, a generar una disminución en el volumen de materiales para la producción de gasolinas, al mismo tiempo que se incrementaran los precios, situación que también dará como resultado gasolinas de menor octanaje, aunque se mejoren todas y cada una de las nuevas instancias para la elaboración de gasolinas como: alquilación, isomerización, dimerización, polimerización, etc., y actualmente dentro del grupo de operaciones que contribuyen en una refinería al "pool" o concentrados de gasolinas. Fig. No. 1.

Por otro lado, los isómeros de las corrientes de C₅ - C₇, son separados de las corrientes de gasolina de FCC, así como la corriente de alimentación a las reformadoras, las que podrán ser sometidas a operaciones de isomerización, alquilación, y polimerización de donde se podrán obtener ahora mejores materiales para ser utilizados como combustibles, al mismo tiempo que se evitará la formación de aromáticos por ciclización.

Esto ha originado que los procesos de isomerización y alquilación que hasta hace un par de décadas no tenían importancia, ahora la tengan de forma extraordinaria, éstos métodos son muy interesantes, ya que generan hidrocarburos muy ramificados con índices de octano y presión de vapor REID alta. Esto lleva a creer que la isomerización y la alquilación tendrán un papel muy importante en pocos años; sin embargo, el proceso de alquilación se ve limitado debido a que muchas de sus operaciones involucran el uso de ácidos entre los que destacan el fluorhídrico en fase gaseosa y el sulfúrico en fase líquida. Pero la elaboración y preparación de catalizadores sólidos con gran valor de acidez puede venir a solucionar la problemática de separación, lavado y corrosión que originan las reacciones de alquilación a nivel industrial. En lo que se refiere a la isomerización, el uso de catalizadores zeolíticos tendrá un impacto sobre todo económico respecto a los que se emplean actualmente, ya que son caros, delicados y se fabrican con metales preciosos.

En este trabajo se investigó el comportamiento de **Zeolitas Desaluminizadas** de la serie de la Mordenita en la alquilación de mezclas de isoparafinas-olefinas, así como la isomerización del n-Hexano para conocer su comportamiento bajo las condiciones de operación que aquí se establecieron y así poder contemplar la posibilidad de aplicación a nivel industrial. Se muestran los métodos empleados en la desaluminación de la zeolita seleccionada, su identificación, caracterización, y al mismo tiempo los resultados que se obtuvieron durante su evaluación a nivel piloto.

1.- PROCESOS INDUSTRIALES DE LA ALQUILACIÓN.

1.1.- ANTECEDENTES:

La restricción del uso del plomo en gasolinas se ha convertido en la actualidad en una regla universal, principalmente en los países que están altamente industrializados, los que se preocupan por eliminar el uso de gasolinas con plomo.

Para la sustitución del tetraetilo de plomo como un compuesto capaz de incrementar el número de octano y otros aditivos tóxicos en gasolinas, se requieren alternativas tales como: hidrocarburos oxigenados o la modificación de los esquemas tradicionales de refinación a un esquema que integre las nuevas tecnologías para la producción de gasolinas de alto octano.(3).

La primera alternativa sólo satisface una fracción de la gran demanda de las gasolinas de alto número de octano. Por otro lado, los productos empleados para la preparación de hidrocarburos oxigenados usados para incrementar el número de octano son materia prima de materiales de refinería, de tal manera que, la formulación y/o elaboración de estos puede ser también considerada como parte de un proceso de refinación.

La reacción inmediata a la eliminación de plomo se enfocó en las refinerías a incrementar la severidad en las condiciones de operación de los procesos de reformación catalítica de naftas, sin embargo esto involucra una reducción significativa del volumen de gasolinas, por lo que se ha optado por *desarrollar catalizadores más activos* que operen bajo condiciones moderadas.

Hoy en día, los principales procesos de refinación para la producción de gasolinas, además de la destilación simple del petróleo crudo son: la desintegración catalítica en lecho fluidizado y la reformación catalítica de naftas. Este último es mejor conocido como la alternativa para la producción de gasolinas de alto octano, derivados aromáticos e hidrógeno de alta pureza. Mucho antes de que los efectos negativos al ambiente por los alquilados del plomo fueran conocidos, las investigaciones para mejorar el octano se centraron alrededor de estos procesos, mientras que otros como la *isomerización y alquilación* se desarrollaban en menor proporción.

Las restricciones en los Estados Unidos y Europa fueron mucho más serias, así que, con objeto de reducir los niveles de aditivos de tetraetilo de plomo que usaban los refinadores para incrementar el número de octano de gasolinas, el nivel adicionado del citado material se redujo de 1.7 g/gal a 1 g/gal de 1975 a 1983, para enero de 1986, el nivel permitido fue de 0.1 g/gal y posteriormente a cero en 1988. Dicha reducción de los niveles permitidos de plomo y la gran demanda de gasolinas de alto número de octano, han obligado a las compañías de refinación de estos países a realizar inversiones millonarias con el objeto de mejorar la calidad de los combustibles. Estas inversiones fueron forzadas a su vez por la competencia en la calidad del producto y por las restricciones tan fuertes del gobierno de Estados Unidos que intentan proteger el medio ambiente.

Las recientes declaraciones de la EPA (Environmental Protection Agency) sobre las regulaciones de la calidad de los combustibles tienen como propósito fundamental restringir el uso de plomo, los índices de volatilidad y el uso de aromáticos, así como incrementar el octano en las gasolinas. De manera concreta, dichas restricciones incluyen la reducción en contenido de benceno a niveles no superiores al 1% vol. como máximo, el contenido de oxígeno se añade como mínimo en un 2% en peso y hasta un 2.7% en peso como máximo con respecto a la volatilidad, la presión de vapor deberá estar en niveles de 7.2 Psi como máximo para combustibles comerciales en los EUA.

Europa se ha esforzado por no superar el límite de 0.4 g de plomo/lit. Que el reglamento permitía, sin embargo; a finales de 1989 el valor no se excedía de 0.15 g de plomo/lit.

Alemania y Holanda autorizaron el cobro de altos impuestos a la gasolina con plomo y redujeron los impuestos a la gasolina sin plomo, lo cual trajo como consecuencia que el uso de plomo en la gasolina Holandesa haya desaparecido.

En México, las normas ambientales más estrictas obligan también a implementar programas cuya finalidad es la de aumentar el número promedio de octano de la gasolina consumida en el país, así como reducir el nivel de tetraetilo de plomo de la gasolina Nova. Es hasta septiembre de 1990 cuando Petróleos Mexicanos comercializa la gasolina Magna Sin, cuya principal característica es el alto número de octano (de 90 en promedio sin aditivos organometálicos como el tetraetilo de plomo), con la finalidad de sustituir gradualmente a la gasolina nova (con plomo y cuyo número de octano es de aproximadamente 82 unidades). En esos años se inicia la distribución de gasolinas reformuladas que contienen compuestos oxigenados, con menor proporción de aromáticos, olefinas y benceno que tienen una menor presión de vapor. A principios de 1994, las ventas internas de gasolina Magna Sin, contribuyeron con 29% del total. Por otro lado, el proceso de eliminación de tetraetilo de plomo de la gasolina Nova fue particularmente intenso a partir de 1991, disminuyendo de 0.55 ml TEL/gal a 0.27 ml TEL/gal en 1992 y para enero de 1994 se redujo a 0.21 ml TEL/gal. (2)

Desde 1990 y de acuerdo a la gran demanda de gasolinas, PEMEX incrementa su capacidad instalada de procesos de refinación para la obtención de gasolinas de calidad ecológica tales como la desintegración catalítica en lecho fluidizado y la reformación catalítica de naftas; incrementándose en poco más de 120 y 160% respectivamente. Dada la tendencia mundial de reducir el contenido de hidrocarburos aromáticos tales como el benceno en las gasolinas (lo cual disminuye el número de octanos de las mismas) es necesario buscar opciones alternas a las anteriores para reformular las nuevas gasolinas y cumplir las nuevas especificaciones que el reglamento marca.

Como resultado de los factores mencionados anteriormente, la industria de refinación realiza esfuerzos para identificar e incorporar opciones de ingeniería innovadoras con nuevas tecnologías y desarrollo de nuevos *catalizadores* que permitan elevar la calidad de las gasolinas. (3) Para dar solución a esta problemática, PEMEX ha iniciado la incorporación a su esquema de refinación, procesos de transformación selectiva de

hidrocarburos así como el de *alquilación catalítica de parafinas ligeras* que forman parte del paquete ecológico de proyectos de inversión iniciada en 1991. (4)

Las corrientes de parafinas normales C5-C7 forman parte de lo que se conoce como nafta ligera, la cual es prácticamente inerte a la acción de la reformación catalítica y dada su baja calidad antidetonante contribuye de manera negativa en la mezcla de gasolinas en cuanto a esta propiedad se refiere, sin embargo, algunos isómeros de esta fracción de hidrocarburos presentan un número de octano superior a los anteriores, siendo esta característica la razón por la que los procesos de alquilación de parafinas/olefinas ligeras han tenido un gran auge a nivel internacional en las últimas décadas. Existen actualmente procesos comerciales de *alquilación* que difieren principalmente en el catalizador utilizado para su preparación, acaparando un porcentaje importante del mercado mundial los que emplean ácido sulfúrico ó fluorhídrico

Debido al gran auge que ha tenido el proceso de *alquilación* a nivel internacional, en México se encuentra en etapa de implementación. Dado los diversos tipos de catalizadores disponibles comercialmente para este proceso, se ha considerado de gran importancia hacer un estudio de los beneficios que ofrecen los catalizadores *Superácidos (sólidos)* en la alquilación de isoparafinas y olefinas ligeras para efectuar el proceso citado.

1.2.- CATALIZADORES LÍQUIDOS

Los primeros intentos que se hicieron para realizar las reacciones de alquilación, isomerización, desproporcionación y/o polimerización fueron con catalizadores líquidos entre los que destacan el ácido fluorhídrico (HF) y el ácido sulfúrico (H₂SO₄).

A nivel industrial, los primeros intentos de alquilación de isoparafinas con olefinas fueron hechos en 1930. La primera publicación de Ipatieff y Grose (7) apareció en 1933, en donde reseñan y describen los datos de la alquilación de eteno con hexanos en presencia de tricloruro de aluminio (AlCl₃) y ácido clorhídrico (HCl), este proceso fue utilizado a baja escala a nivel industrial hasta 1937, sin embargo; en ese mismo lapso otros autores intentaron realizar alquilaciones con corrientes de refinería (mezclas de diferentes parafinas y olefinas), donde estas eran alquiladas a temperaturas entre 60 - 70°C en presencia de ácido sulfúrico, tricloruro de aluminio y otros ácidos.

Los intentos de alquilación hechos con ácido sulfúrico ó fluorhídrico se incrementaron debido a la economía que estos presentan sobre todo en la alquilación de isobutanos con olefinas C₃ - C₄.

Los catalizadores del tipo Friedel & Crafts., fueron en un principio desechados debido a la corrosión en los equipos de trabajo.

Durante la segunda guerra mundial, la alquilación de materiales para la producción de gasolinas usadas en las unidades aéreas, llevó a las empresas a alquilar olefinas C₅ con parafinas C₅ - C₆, produciendo así gasolinas de mejores características, pero usando principalmente H₂SO₄ como catalizador con mayor demanda en la operación industrial.

Las características más sobresalientes de los dos ácidos empleados en la alquilación de olefinas; (HF) y (H₂SO₄) se resumen en la Tabla No. 1.

Tabla No. 1

Propiedades	HF	H ₂ SO ₄
Peso Molecular	20.01	98.08
Punto de Ebullición (°C)	19.4	290
Punto de Fusión (°C)	-82.8	10
Gravedad Especifica	0.99	1.84
Viscosidad (CP)	0.256 (0°C)	33 (15°C)
Tensión Superficial (dyn/cm)	8.1(27°C)	55 (20°C)
Calor Específico (BTU/lb °F)	10.0	11.1
Constante Dielectrica	84 (0°C)	114 (20°C)

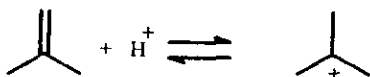
Una de las características más importantes que presentan ambos ácidos es su capacidad para disolverse en isobutano y la capacidad para protonar olefinas, siendo mayor la habilidad del sulfúrico sobre el fluorhídrico. Otra propiedad importante a señalar son los puntos de fusión y ebullición, esto genera una mayor facilidad en la separación con fluorhídrico, que con el sulfúrico.

1.2.1.-MECANISMOS DE REACCIÓN CON CATALIZADORES LÍQUIDOS.

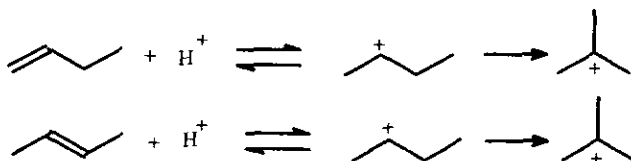
El mecanismo de reacción entre isobutano y parafinas C₃ - C₅ involucra una serie de reacciones simultáneas que incluyen como intermediario a un carbocatión como se ha establecido (1,2). El mecanismo propuesto por Whitmore en 1932 (8), se ha venido estudiando durante mucho tiempo, obteniéndose mayor información para elucidar la formación de otros productos.

Para poder conocer la aparición y formación de intermediarios analizaremos las etapas de formación empleando isobuteno y olefinas como materiales de partida y ácidos inorgánicos como catalizadores para inducir la reacción en fase líquida, que se parece mucho a lo descrito. Como ejemplo se sugiere una secuencia de propagación.

I.-Adición del protón (ácido).

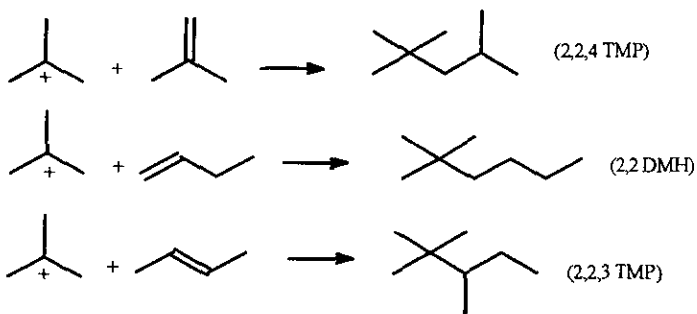


Con otras olefinas sucederá:



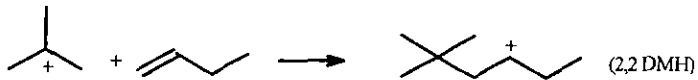
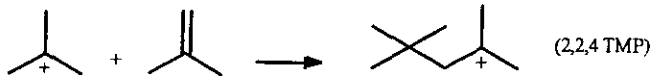
2.-Adición del carbocatión a la olefina:

La adición a otra olefina implicará la formación de varios compuestos como se muestra a continuación.

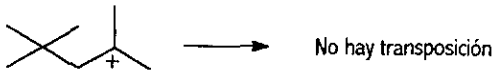


Estos serían los materiales a esperar en una primera adición (dimerización o alquilación) sin embargo, analizaremos cada una de ellas y en cada caso podemos tener transposiciones que permitan obtener especies más estables. Vale la pena aclarar que los mecanismos de reacción aquí mostrados en sus diferentes versiones, tanto para la reacción de alquilación como para la isomerización fueron tomados exactamente como lo muestran los autores de los artículos tratando en algunos casos de considerar la presencia del sólido catalítico y sobre todo la formación de algunos materiales.

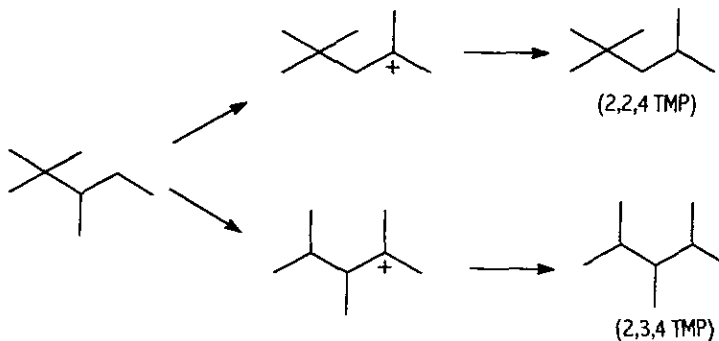
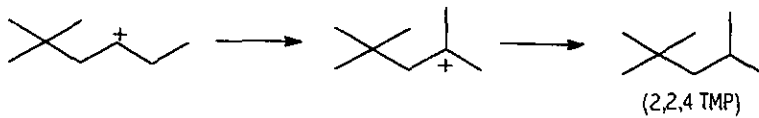
3.- Transposición del catión: a).- Formación del carbocatión.



b).- no hay transposición.

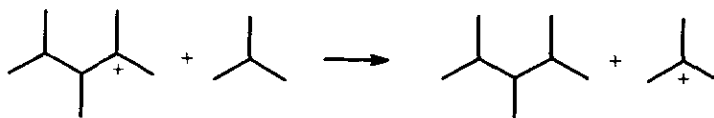


c).- si hay transposición.



La última etapa implica la transferencia de un hidruro de una parafina, de esta manera denominaremos una etapa más como:

4.- Saturación con hidruro o transferencia.



Como se aprecia en la secuencia anterior se ha generado un nuevo carbocatión que puede ser el precursor de la reacción.

Otras reacciones secundarias que pueden presentarse son:

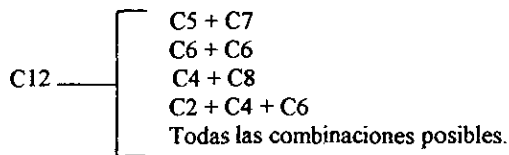
Polimerización: Esta reacción implica reacciones en cadena una vez iniciada la reacción formando oligómeros de diferente peso molecular, siendo poco favorable su formación, debido a que su tamaño en operaciones con catalizadores sólidos estos materiales quedan atrapados dentro de los poros y tienden a carbonizarse por efecto de la temperatura causando taponamiento y disminución de la actividad en el catalizador.



Desproporciónación: En este proceso dos moléculas pueden separarse por alquilación formando dos moléculas de diferente tamaño:



Cracking: Este tratamiento implica la ruptura de enlaces generando hidrocarburos de menor peso molecular y por consecuencia se obtiene una disminución en la calidad de los materiales que se desean.



En este punto sería interesante tratar de obtener materiales C4 de interés industrial, sin embargo, no es tan fácil orientar el rompimiento.

Estas reacciones que en el papel parecen fáciles, no son controlables en un reactor de tipo industrial o en el laboratorio, principalmente cuando se usan catalizadores líquidos. Además, no debemos olvidar que estos materiales ácidos reaccionan con las olefinas

formando bisulfatos y halogenuros de alquilo cuya descomposición dará origen a un mayor o menor deterioro en el equipo de trabajo.

Por otra parte es conocido que los productos de polimerización son más fáciles de generar con el uso de ácido fluorhídrico que con sulfúrico, sin embargo; la alquilación se ve favorecida cuando se emplea ácido sulfúrico.

1.3.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN

Cuando se diseña una planta para alquilación, el control de las variables de operación deberán optimizarse, ya que con esto se minimizarán los costos de operación y se obtendrán productos con una mejor y mayor calidad.

Las principales variables a optimizar y su discusión se enumeran a continuación:

- **Composición y fuerza del ácido**
- **Temperatura de reacción**
- **Relación Isobutano / olefinas**
- **Composición de la carga**
- **Calidad de la emulsión**

- **Composición y Fuerza del Ácido:**

En las plantas de alquilación en donde se emplea H_2SO_4 su concentración se conserva al 90%, adicionándole ácido de 98% - 100% de concentración. A concentraciones mayores del 99% el SO_3 disuelto, reacciona con las dobles ligaduras inhibiendo la alquilación. Si la concentración disminuye al 85% la alquilación no se realiza ó es muy lenta. Los mejores resultados se obtienen con concentraciones que van de 95 a 97% de ácido sulfúrico.

Uno de los principales problemas a eliminar en la carga es el **agua**, ya que su presencia diluye el ácido provocando una disminución de la actividad alquilante, además afecta la calidad del producto y modifica la cinética de la reacción.

De manera análoga a lo que sucede con el ácido sulfúrico. Sucede en las reacciones de alquilación que emplean ácido fluorhídrico.

- **Temperatura de Reacción:**

Cuando se utiliza H_2SO_4 , la temperatura oscila entre los 0° y los 10° C. A temperaturas mayores las reacciones de oxidación son favorecidas, descendiendo la alquilación y aumentando el consumo de ácido.

A temperaturas bajas el rendimiento del producto alquilado decrece ya que se incrementa la viscosidad del ácido y disminuye la solubilidad del ácido en el hidrocarburo.

Cuando se usa H_2SO_4 se incrementan los costos de enfriamiento, sin embargo; en el caso del HF se pueden hacer reacciones a temperaturas más altas generalmente entre 10° a $40^\circ C$, utilizando para el enfriamiento del sistema agua, por lo que los costos disminuyen.

- **Relación: Isobutano / Olefina**

Tal vez esta es una de las variables de operación más importante a controlar ya que modificará tanto el consumo de ácido como la calidad del producto alquilado. Cuando la relación Isobutano / Olefina es alta en olefina esta última puede reaccionar entre si con mayor posibilidad, formando más producto polimerizado que alquilado, aumentando el consumo de ácido.

Si la concentración de olefinas es baja, se disminuye el consumo de ácido y se genera una mejor calidad de producto alquilado. En plantas industriales estas relaciones se mantienen en intervalos Isobutano / olefinas de: 5:1 a 8:1, sobre todo en unidades que emplean H_2SO_4 . Las plantas que consumen HF manejan relaciones mayores y con frecuencia van de: 10:1 a 15:1.

En sistemas que emplean ácido sulfúrico la relación puede llegar a 1000:1 en la interfase. Debido a la alta adsorción de la olefina en la fase ácida, la concentración de olefina deberá mantenerse a niveles bajos tratando de evitar la polimerización. A flujos bajos se incrementa el número de butanos y disminuye el consumo de ácido. Flujos más altos traen como consecuencia incrementos en la formación de sulfatos, así como un mayor consumo de ácido que redundará notablemente en la corrosión del equipo.

- **Composición de la Alimentación:**

- a).- Tipo de la olefina usada





La calidad del producto alquilado dependerá mucho de las olefinas alimentadas al seno de la reacción. Así como la carga empleada dependerá de la refinería y de las corrientes que se usen provenientes de diferentes operaciones como se muestra en la figura No 1, así como de las condiciones empleadas en cada operación y refinería.

De manera general las unidades de FCC (Fluid Cracking Catalyst) son las principales fuentes de olefinas en una planta de alquilación, un ejemplo de los productos que se obtienen cuando se hace reaccionar isobutano con diferentes olefinas, isómeros del Buteno en presencia de ácido sulfúrico se muestran en la Tabla No. 2, donde se enlistan los datos de productos C_8 isomerizado, el que se incrementa significativamente cuando la olefina es el 1-Buteno, y disminuye para isobuteno, tendiendo este último a producir compuestos poco interesantes, sin embargo; cuando se usan isómeros C_4 los resultados son mejores que si se emplearan olefinas de peso molecular mayor. Los datos reportados por Putney (9) en 1959 como el rendimiento (% en volumen) de producto alquilado empleando ácido sulfúrico como catalizador y calculado con base a la olefina se muestran en la Tabla No. 3.

Tabla No. 2
Alquilación de isobutano con diferentes isómeros del buteno usando como catalizador ácido sulfúrico.

Alquilado % vol.	Olefina		
	Isobuteno	1-buteno	2-buteno
C ₅ -C ₇	15	6	10
C ₈	59	90	77
C ₉ +	26	4	13
Composición del corte C₈ % vol.			
2,2,4 TMP	48	41	43
2,2,3 TMP	3	4	4
2,3,4 TMP	15	20	18
2,3,3 TMP	19	25	24
DMH's	15	10	11

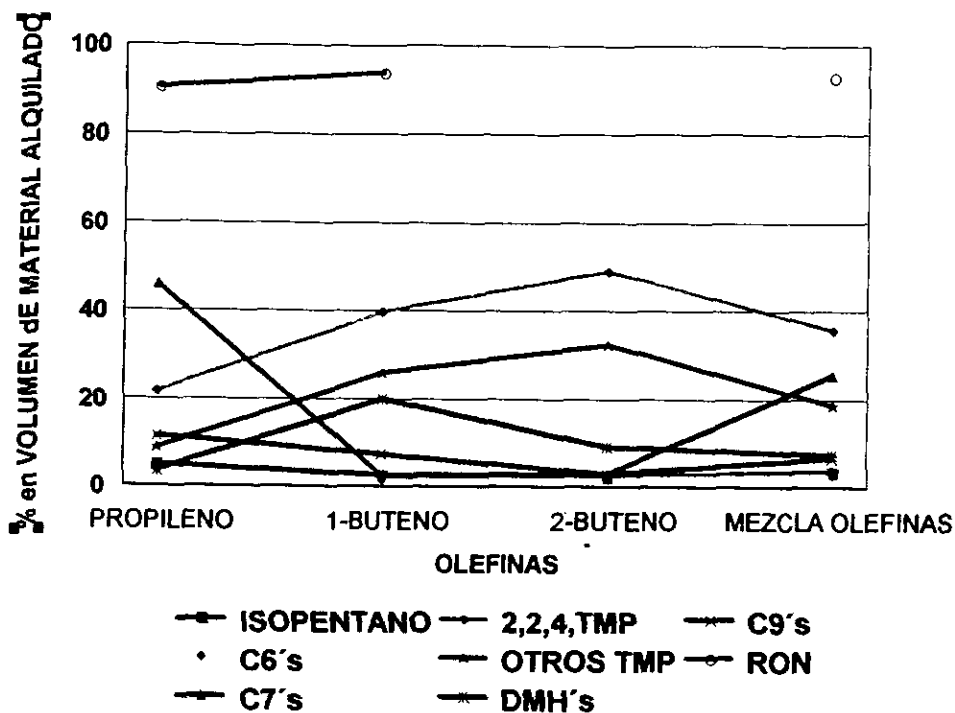
Tabla No.3
Rendimiento de producto alquilado obtenido en la reacción de isobutano con diferentes olefinas, empleando ácido sulfúrico como catalizador.

Olefina				
% Vol. calculado de la olefina	178	174	172	160
Consumo de H ₂ SO ₄ X 100 l. alquilado	21 - 23	11.5 - 15.3	4.8 - 7.2	11.5
RON	82 - 92	93 - 95	94 - 97	92 - 93

El costo por uso de ácido sulfúrico por efectos de operación y corrosión muestra que la tendencia es significativa hacia el uso de butenos más que otras olefinas, ya que generan materiales con RON más alto.

En los procesos que emplean HF, la olefina alimentada no tiene un impacto significativo en el consumo de ácido, ya que en muchos casos no llega ni a 0.05 Kg de HF por barril del producto (10). El 1-buteno generalmente da un producto de bajo RON, sin embargo; con el 2-buteno da productos más demandados; además, con 1-Buteno se obtienen productos derivados de los DMH's (Di Metil Hexanos) de bajo índice de octano. En la Gráfica No. 1, se muestran, para su análisis, los resultados de la alquilación de isobutano con diferentes olefinas en presencia de HF.

Gráfica No. 1



Como se puede apreciar las olefinas C₃ producen una mayor cantidad de producto alquilado en contraste con su bajo índice de octano (RON); esto es significativo debido al tamaño de la molécula y la facilidad de transferir hidrógeno a otras moléculas o su avidez para tomar un protón con facilidad. La flexibilidad en el uso de HF, sobre los que implican H₂SO₄ es que se puede aumentar la calidad del producto obtenido en función de su octanaje. Sin embargo; en ambos casos esto está sujeto a la disponibilidad de isobutano y butenos 1 y 2 de las plantas.

b).- Influencia de las Impurezas del Hidrocarburo Alimentado:

Frecuentemente el isobutano y las olefinas alimentadas a una planta de alquilación son acompañadas de materiales que son impurezas para la operación de alquilación. Estas impurezas dependerán de la corriente de la cual provienen y con frecuencia exigen un consumo mayor de ácido, por ejemplo el butano normal actúa como un diluyente y reduce la concentración del isobutano, aunque estos materiales podrían ser separados por destilación, la operación de separación encarecerá el proceso en general.

Otro factor que hay que observar es la calidad de los productos de alquilación obtenidos ya que irán cambiando significativamente conforme avance el tiempo así como la calidad de los crudos. El incremento de la calidad de los componentes más pesados trae como consecuencia un aumento de temperatura en las operaciones de lecho fluidizado, esto hace que se tenga un incremento en diolefinas y baje la concentración de butenos necesarios para una buena alquilación. Las diolefinas traen como resultado la obtención de un producto alquilado más pesado y un mayor consumo de ácido fluorhídrico ó sulfúrico.

Algunas corrientes contienen eteno disuelto en las olefinas, sobre todo en corrientes provenientes de procesos térmicos, esta olefina forma esterres muy estables con el ácido sulfúrico, además de que actúa como un diluyente del ácido, dando como resultado un incremento considerable en su consumo.

El agua es un contaminante de interés, sobre todo en unidades que usan HF acarreado problemas de corrosión bastante significativos, lo que hace que las cargas sean sometidas a una operación de secado empleando aluminas, silicas, zeolitas, tamices moleculares, etc., haciendo que el proceso aumente su costo.

Compuestos como mercaptanos, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo están presentes en algunas corrientes, sobre todo de gasolinas primarias y tienen un efecto negativo en la alquilación y calidad del producto, además de problemas de corrosión en el almacenamiento (11). La experiencia muestra que las operaciones con H_2SO_4 son menos sensibles comparado con las que emplean HF.

Calidad de la Emulsión.

La alta viscosidad, tensión superficial y densidad del ácido sulfúrico hacen que baje la solubilidad del isobutano en la fase ácida, lo que requiere que la mezcla de este ácido con la carga sea homogéneamente mezclada. Cuando se emplea HF el contacto entre los hidrocarburos y el ácido es mucho más íntimo ya que ambos materiales gaseosos se introducen en el reactor mediante distribuidores, situación que no requiere mezclado previo ni mecánico.

Procesos Industriales:

Dentro de los procesos que emplean catalizadores líquidos se encuentran aquellos que emplean ácido sulfúrico como catalizador; las plantas están basadas en tres diseños denominados:

- Efluente con enfriamiento
- Cascada o auto-refrigeración.
- Tanque de tiempo

Aunque muchas refinerías emplean el último de éstos, ninguna de estas se ha construido en los últimos 30 años, cada uno de los procesos tienen sus variaciones y todo

radica en el modo de operación, destacando como variables principales a controlar las que a continuación se señalan: (12), (13).

- La forma en que el ácido y el hidrocarburo se ponen en contacto
- La manera y forma de introducir las olefinas a la zona de reacción
- El espacio velocidad

Así aparecen en el mercado.

El proceso Phillips; que opera de 2 a 5°C y a presiones de 6-9 bars, con relaciones de isobutano - olefina de 1 - 1.5 .

El proceso UOP: Este difiere del de Phillips sobre todo en capacidad, con dos líneas de alimentación independientes con lo que se puede hacer purificación de corrientes.

Nuevos desarrollos:

Estos están basados en la operación en dos etapas:

1. La producción de esteres secbutílicos en la primera
2. Alquilación en la segunda

Con esto se mejoran los productos alquilados en fase líquida, obteniendo alquilados con RON que va de 99 - 101.

En el primer reactor se usan cantidades de ácido de 1 - 1.5 con relación al hidrocarburo con butenos, con lo que se incrementan los esteres secbutílicos y al entrar en el segundo reactor se mantienen relaciones éster / secbutilo mayores de 2.

Las nuevas temperaturas van de -20° a 0°C además de que en estos nuevos procesos en dos etapas se buscará disminuir el consumo de ácido, disminuir las relaciones isobutano - butenos y mejorar la calidad del producto alquilado, por otro lado y bajo la mira de los ecologistas estas operaciones deberán ser más limpias o su futuro será de un negro panorama para ellas.

1.4.- CATALIZADORES SÓLIDOS Y SU FUNCIONALIDAD.

De los comentarios hechos en la reseña anterior referente a los catalizadores líquidos, se entiende que las nuevas tendencias provocaran el uso de otro tipo de catalizadores, preferentemente sólidos que permitan sobre todo, rutas más limpias en cuanto a la ecología, así como la de evitar los problemas tan significativos que presentan las operaciones en fase líquida. Estos bajaran el costo y mejoraran la calidad de las gasolinas de alquilación además de evitar la corrosión del equipo.

La eventual sustitución de los ácidos sulfúrico y fluorhídrico por materiales sólidos (de preferencia zeolíticos) se ha manifestado fuertemente con su aparición al inicio de los

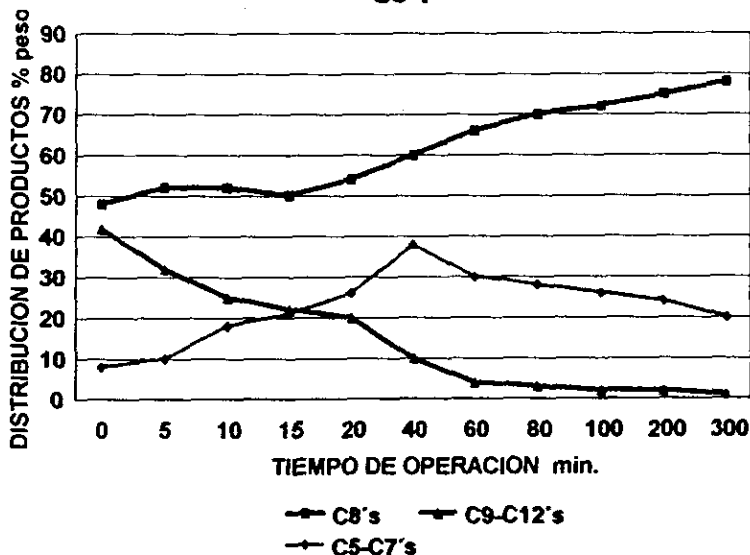
70's en los trabajos de F.W. Kirsch y J. D. Pohn (14) (15) (16), en donde la alquilación de isoparafinas con olefinas se describe con detalle, sin embargo; una desventaja que tienen estos materiales es su rápida caída de actividad.

Actualmente existen operaciones industriales, para darnos una idea de los resultados obtenidos a continuación se hace una breve descripción.

En principio una de las primeras observaciones que hacen las personas o investigadores que han trabajado estos catalizadores es que se desactivan muy rápido además, de obtener una mezcla compleja de productos alquilados.

Entre los primeros trabajos de interés industrial para este proceso se encuentran los descritos por Weitkamp (17) en los que señala, que al poner en contacto una zeolita tipo Y intercambiada con Ce^{3+} en un reactor de lecho fijo y pasar una corriente compuesta por una mezcla de isobutano y 2-buteno, dio como resultado una mezcla de isoalcanos de más de cinco átomos de carbono junto con n-butano, así como isoocenos y productos de mayor tamaño como se muestra en la Gráfica No. 2.

DISTRIBUCION DE PRODUCTOS ALQUILADOS OBTENIDOS, EN LA REACCION ENTRE ISOBUTANO Y 2-BUTENO EMPLEANDO COMO CATALIZADOR ZEOLITA Ce-Y



Gráfica No 2

Weitkamp sugiere que en los primeros 25 minutos de operación con catalizadores zeolíticos ocurre la alquilación clásica entre el isobutano que ha formado el carbocatión

terbutílico estable y el buteno, posteriormente se pasa a una etapa crítica en la que el material carbonizado empieza a incrementarse, entonces la formación de carbocationes y transferencia de hidruros decrece y aparecerán reacciones más rápidas como las de oligomerización formando moléculas de mayor tamaño pero poco interesantes para la mezcla final de hidrocarburos, esto se debe a que el catalizador pierde tiempo en desorber las especies C_8 mientras las olefinas se polimerizan. Por otro lado, las especies de mayor peso molecular también se rompen generando moléculas más pequeñas denominado este proceso por Witkamp como condensación con redesintegración, siendo indicativo de la existencia de moléculas C_5 - C_7 sobre todo en los primeros instantes de la reacción.

CHU & CHESTER (18) en un trabajo que publicaron en 1986, empleando una zeolita Y con tierras raras e hidrógeno (ReHY), mostraron como el catalizador envejece en poco tiempo, incrementando el % de materiales C_9 se aprecia también que los TMP disminuyen considerablemente, aumentando los DMH así como los MH, las condiciones de reacción y el RON se aprecian en la Tabla No. 4.

Tabla No. 4

CONDICIONES	ZEOLITA		
Temperatura °C	89	92	94
Presión (bar)	23	24	25
WHSV h^{-1}	7.2	7.2	7.2
RON	78	77	69

CHU & CHESTER comentan que el curso de la reacción se realiza de manera diferente que cuando se usa un catalizador líquido. Las operaciones de adsorción - desorción y transferencia de hidruro proceden en forma más lenta y en lugares específicos del catalizador y contribuye a que en un momento determinado, las moléculas reaccionen en su modo más conveniente dando origen a formulaciones para gasolinas con concentraciones y componentes diferentes que los que se obtienen con ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HF).

En principio se deberían esperar los mismos compuestos que se obtienen cuando se utilizan catalizadores líquidos.

Para poder tener una idea de lo que sucede con los dos tipos de catalizadores, los investigadores antes citados estudiaron la distribución de la mezcla C_8 o sea los DMH en catalizadores ácidos y sólidos así como la composición en el equilibrio, encontrando que la composición es diferente para cada caso. (Ver Tabla No. 5)

Tabla No. 5
Distribución de DMH's en la alquilación tanto con catalizadores
sólidos como en líquidos.

DMH	Equilibrio (127°C)	REYH (90°)	H ₂ SO ₄ (20°)	HF (20°)
2.5	30.4	24	64.7	21.4
2.4	25.5	49.2	-----	34.8
2.3	4.0	6.0	29.4	38.4
2.2	22.2	-----	2.0	-----
3.3	12.7	-----	-----	-----
3.4	5.1	21	4.0	5.4

Para explicar estos desordenes o diferencias se han considerado tres factores:

- La primera: La fuerte adsorción del hidrocarburo sobre la zeolita especialmente a temperaturas menores que el equilibrio, hace que uno de los reactantes quede unido a la zeolita, desequilibrando la concentración de reactantes.
- La segunda: Es una consecuencia de la primera, debido a que el alto conteo de puntos ácidos o activos de la zeolita genera poco producto desorbido, favorece algunas reacciones con olefinas que dan origen a reacciones de dimerización, oligomerización o polimerización, que son más rápidas que la acción ácida de la zeolita.
- El último es debido a una de las propiedades inherentes de la zeolita, ya que la relación Si/Al delimita la capacidad ácida. Mientras más ácida sea la zeolita las reacciones de polimerización predominan sobre las de alquilación. El efecto del tamaño de los canales es, en algunos casos, poco importante en cuanto a la acidez; se ha mostrado que mientras en zeolitas solo se logra un 70% de producto alquilado, con catalizadores ácidos se logra el 100%, encontrándose además que los isómeros tales como; 2,2,4, 2,2,3, 2,3,4 y 2,3,3 TMP son obtenidos en concentraciones menores que los obtenidos con ácidos, esto debido al impedimento estérico que presentan estos materiales dentro de la zeolita, jugando esto un papel importante en la distribución de los productos finales.

Por lo anterior, el mecanismo de reacción que se llevará a cabo con catalizadores sólidos, en este caso zeolitas será: en función de los productos obtenidos y se puede elucidar que el mecanismo deberá efectuarse de manera diferente en cada caso. En un estudio hecho por F.W. Kirsch. y colaboradores (15), mostraron los resultados obtenidos en la alquilación de isobutano con 2-buteno, empleando dos tipos de zeolitas. Comparando los datos de alquilación obtenidos por Jernigan (19), en la Tabla No.6 se resumen los datos de distribución de productos de alquilación obtenidos para cada caso. A pesar de la diferencia en la distribución de TMP, la similitud en el producto alquilado en los catalizadores implica que el mecanismo operativo es el mismo en los dos casos.

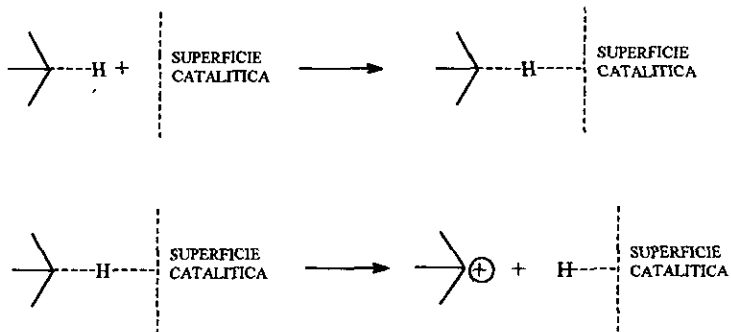
Tabla No. 6

Compuesto % Vol.	Zeolita A	Zeolita B	H ₂ SO ₄
i - C ₅	3.4	5.78	4.16
2,3 DMB + MP	3.59	3.46	4.58
2,4 DMB	4.14	3.58	2.37
2,2,3 TMP	0.21	0.10	---
2,3 DMP	1.67	1.26	1.38
C ₆ 's	0.35	0.32	---
2,2,4 TMP	16.22	17.70	30.64
2,2,3 TMP	3.54	3.97	---
2,3,4 TMP	---	---	---
2,3,3 TMP	47.34	48.16	41.55
DMH	8.59	8.89	9.02

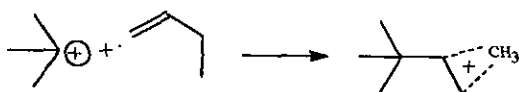
Los datos obtenidos cuando se emplean como olefinas 1-buteno o 2-buteno, no difieren en gran cosa.

Así que, además de las reacciones involucradas en un mecanismo de reacción catalizada por ácidos líquidos, en el caso de los catalizadores sólidos aparecerán pasos adicionales que llevarán al producto final.

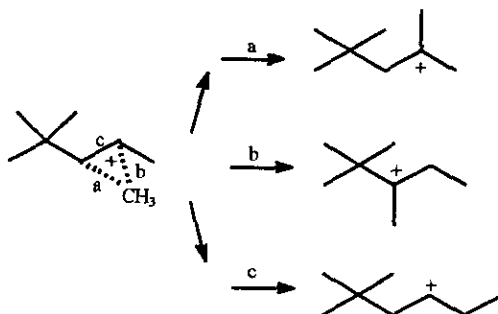
En el trabajo presentado en 1991 por S.N. Khadzhev y colaboradores (20), se propone un mecanismo que implica, en la primera etapa, una coordinación entre la parafina, la superficie ácida del catalizador, como lo muestran los autores en su artículo, iniciando por la tracción de un centro ácido de Lewis como se describe a continuación



Este intermediario es el que alquilará la olefina como a continuación se describe:



El intermediario de tres miembros, de acuerdo a los autores tiene ahora 3 probabilidades de rompimiento, como se muestra en la siguiente secuencia:



Los carbocationes formados podrán desorberse como parafinas y transferir el protón a una nueva molécula de isobutano, los compuestos arriba señalados son los que mayor participación tienen en la distribución de productos, el otro producto significativo es el 2,3,3 TMP, que posiblemente se forme por una transformación del carbocatión obtenido de la ruptura en el punto b.



Además hay que hacer hincapié en que termodinámicamente los 2,2,3 TMP y DMH son los más favorecidos.

Otras reacciones que pueden ocurrir con los catalizadores sólidos durante la operación de alquilación se originan debido a que las olefinas pueden ser protonadas más rápidamente que la parafina, entonces se generan dos reacciones en competencia, una es la transferencia de hidruro y otra es la polimerización del carbocatión con otra parafina para el primer caso y una olefina para el segundo. El primer caso es el que convendría para obtener producto alquilado, siendo conveniente que la relación isobutano / buteno sea mayor la parafina que de olefina. Sin embargo en el caso de las zeolitas, la naturaleza misma de los reactantes y sobre todo cuando son mayores las cantidades de olefinas se favorece la polimerización que la alquilación, razón por la que deberá cuidar muy detalladamente la fuerza ácida de la zeolita durante su preparación

Otras reacciones son las de dimerización, estas hacen que se incrementen las concentraciones de DMH's al generarse 2,5, 2,4 y 2,6 DMH. Debe aclararse que la formación del 2,2,4 TMP que se encuentra en la reacción proviene del isobutano.

Las reacciones de oligomerización y redesintegración de moléculas ya polimerizadas hace que se obtengan moléculas con tamaños menores o de átomos impares.

1.4.1.- CATALIZADORES ZEOLÍTICOS

Las reacciones de alquilación, isomerización, dimerización, polimerización y otras que hemos venido citando, se llevan a cabo en presencia de un ácido, en nuestro caso tratamos de encontrar un catalizador sólido que pueda sustituir a los catalizadores ácidos líquidos empleados con frecuencia en la promoción de las reacciones.

En una zeolita la relación Si / Al es la que da origen a la fuerza ácida misma que dará origen a carbocatión estable que iniciará la reacción. Por otro lado, deberá tener una porosidad tal que permita a las especies generadas transitar en su interior sin problema.

Cuando una zeolita se encuentra con los metales de la sal con que se formó, tales como Na, K o Ca no hay reacción de alquilación, por lo tanto, será necesario someter estos materiales a un intercambio con soluciones amoniacaes para eliminar los cationes de su estructura y posteriormente con una solución ácida que intercambie parte de los metales por hidrógeno en forma parcial o total.

De todo esto, se puede concluir que no necesariamente se requieren puntos ácidos muy fuertes para llevar a cabo la alquilación sobre zeolitas; sin embargo mientras mayor número de sitios ácidos existan, mayor será la facilidad para que se efectúe la reacción. Con relación a la acidez del Al y su presencia, si se modifica su contenido se puede cambiar la acidez de la zeolita, modificándose la transferencia de hidrógeno externo generando cambios en la actividad y selectividad.

El otro factor es el tamaño del poro; una gran cantidad de zeolitas con tamaños de poro que van de 2 a 18Å° y que se pueden sintetizar, en la Tabla No 7 se enlistan una serie de materiales zeolíticos sintéticos así como sus características estructurales.

Desde el punto de vista estructural se desprende, que para efectuar reacciones de alquilación se pueden emplear zeolitas con poros grandes, mismas que favorecen el movimiento de los productos ramificados dentro del catalizador y se espera la formación de derivados con 8 átomos o más. Las zeolitas que tienen demanda actual son las ZSM-5; sin embargo, hay que descartarlas debido a que sus poros son los denominados medios y no son indicadas para la reacción de alquilación.

Tabla No. 7

ZEOLITA	NÚMERO DE ÁTOMOS DE LA APERTURA	DIÁMETRO A°
A	8	4.1
ERIONITA	8	5.6 X 5.1
ZSM-5	10	5.1 X 5.5
ZSM-11	10	5.3 X 5.6
FAUJACITA (X, Y)	12	7.4
OMEGA	12	7.4
L	12	7.1
MORDENITA	12	6.7 X 7.0
OFRETITA	12	6.7
BETA	13	6.5 X 5.7
VPI-5	18	12-13

Hasta principios de los años 80's, aparecieron varios trabajos en los que se empleaban zeolitas entre las que destacan: Faujacita, Beta, L, Ω , algunas versiones de ZSM - 3, 4, 18 y 20 con diferentes cationes modificadores de la acidez como las tierras raras. (21) (22) (23) (24).

Sin embargo, la aparición del trabajo de C. L. Thomas en la patente americana No. 3541161 (1970), en el que se emplea sodalita para la alquilación de isobutano con etileno y propileno, abrió la puerta para que se hicieran intentos para obtener zeolitas modificadas, desaluminizadas, intercambiadas, etc. fundamentalmente de poro grande. Debemos recordar que la industria de las zeolitas es grande, vigorosa y con un constante incremento en su desarrollo y aplicación sobre todo debido a que son los catalizadores empleados en las operaciones de desintegración de parafinas y gasóleo (25), isomerización de alquil aromáticos (26) isomerización de parafinas y preparación de Metil Terbutil Eter MTBE obtenido de metanol e isobuteno (27).

Las zeolitas se pueden obtener con una gran variedad de tamaños, poros, diferente relación de Si / Al, tamaño de cristal, área superficial, resistencia mecánica, densidad, forma y tamaño.

Inclusive trabajos relativamente nuevos han aparecido, realizando intercambio de metales con ácidos de Lewis (28) como $AlCl_3$ y BF_3 a bajas temperaturas para evitar la pérdida de los ácidos pero la presencia de agua en las corrientes de reacción traen como consecuencia la dilución y pérdida del ácido, sin embargo; si no se adiciona agua tal parece que no hay reacción. El trabajo de Y. Chauvim (29) que apareció en 1989, mostró los resultados obtenidos en la alquilación de isobutano con diferentes butenos en presencia de zeolita β con BF_3 y por otro lado con HF. La Tabla No.8 muestra la distribución de productos alquilados obtenidos.

Tabla No. 8

PROPIEDAD	CATALIZADOR					
	ZEOLITA BF ₃			HF		
ISOMERO	1-C ₄ =	2-C ₄ =	i-C ₄ =	1-C ₄ =	2-C ₄ =	i-C ₄ =
TEMPERATURA °C	0	0	0	21	21	21
REL. PARAF./OLEF.	10	10	10	12	12	12
DMH	83	9.5	8.3	22.1	6.9	3.4
TMP	4.1	70.5	71.2	68.2	85.6	86.1
C ₅ ⁺	11.4	9.3	10.8	5.7	4.1	5.3
RON	72	100	100	94	99	98

De los datos se puede obtener la siguiente conclusión: los catalizadores zeolíticos incrementan la formación de TMP, en función de la olefina con la que reaccionan, como es de esperarse i-B> 2-B> 1-B, disminuyendo los DMH significativamente arrastrando además un aumento en el RON, esto debido a la estereoquímica de las olefinas y el carbocation generado. En el caso del HF es más sobresaliente la existencia de especies, ya que se tiene una mayor distribución de materiales debido al tamaño y libertad de las moléculas, además en RON en el caso de las zeolitas se incrementa por la formación de productos de oligomerización.

Sin embargo la descomposición tanto del AlCl₃ como el BF₃ en presencia de agua, lleva con el tiempo al desprendimiento de HCl ó de HF, trayendo como consecuencia problemas de corrosión.

1.5.- CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas forman una familia de aluminosilicatos hidratados que se parecen unas a otras en su composición química, son compuestos tridimensionales formados por tetraedros de aluminio y silicio, enlazados por átomos de oxígeno en forma alternada, formando cavidades interconectadas en las cuales se depositan cationes metálicos y moléculas de agua que tienen la característica peculiar de intercambiarla reversiblemente, o intercambiar algunos cationes sin que por deshidratación se distorsione la estructura de la zeolita, por lo que, cuando se le aplica calor el agua se desprende fácilmente ya que no tiene ningún papel en la cohesión de la red cristalina de la misma.

Químicamente las zeolitas se representan por la siguiente fórmula empírica:

$M_2^n Al_2 O_3 Y SiO_2 W H_2O$	
donde:	
Y	es mayor que 2
n	es la valencia del catión
W	es el agua contenida en las cavidades
M	es un metal.

La proliferación de materiales zeolíticos es impresionante. Actualmente se destaca en artículos científicos y revistas cerca de 40 especies de zeolitas naturales y más de 150 sintéticas; sin embargo su aplicación industrial está limitada de manera significativa a cuatro: Zeolita A, Faujacita, Mordenita y Erionita. Su preparación, diferencia en aplicación y conservación de propiedades físicas son aseguradas por las enormes empresas que las fabrican y protegidas por patentes como todo lo que se ha venido haciendo desde hace años en el campo de los catalizadores.

Las indicaciones de obtención de las zeolitas son generalmente muy parecidas, ya que los materiales son preparados usando relaciones razonables de óxidos de Silicio y Aluminio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con pH entre 10-14, temperaturas de mezclado desde ambiente hasta 300 °C y manteniendo con recelo y reserva el uso de materiales de nucleación que son los que favorecen la formación de canales que tengan el tamaño deseado conforme a la aplicación. Las zeolitas naturales provienen de sedimentos marinos, materiales volcánicos y arcillas en contacto todas ellas en alguna era de su vida con álcalis o depósitos superficiales de terrenos alcalinos esto hace que las zeolitas suelen ser materiales metaestructurales que eventualmente cristalizan como cuarzo o feldespato que al estar en contacto con aguas o materiales alcalinos se presentan con fuertes cantidades de sodio (Na) o Potasio (K). De las cuales solamente la Erionita se encuentra con fuertes cantidades de potasio.

Las zeolitas sintéticas únicamente presentan sodio como parte importante en su composición ya que un hidrogel para la preparación de una zeolita sintética emplea soluciones de Silicato de sodio o Aluminio-Silicatos de Sodio fáciles de adquirir a precios bajos. Otras zeolitas como las Faujacitas tipos X e Y han aparecido con otros metales alcalinos en su composición como el Ce y Li empleados en su fabricación, nuevas como la Rho y las nuevas versiones de zeolitas mesoporosas como las de la serie CMC han destacado en el mercado de nuevos materiales donde incluso tierras raras se han incluido en su preparación. Sin embargo, su costo y baja capacidad de disolución las han mostrado como materiales interesantes en síntesis orgánicas.

Algunos ejemplos de zeolitas nuevas que se han descrito en los últimos veinte años se encuentran en las denominadas Ofretita, Omega, ZK-S y la serie ZSM en donde se han diversificado los elementos de nucleación destacándose las sales cuaternarias de amonio hasta los más variados y sofisticados compuestos orgánicos como los mismos detergentes y tensoactivos tanto alcalinos como amoniacales ó compuestos fósforados. (30)

Dentro del ámbito de la preparación de las zeolitas, la cristalización es solo la primera parte, de la cual dependerá la calidad y comportamiento de la misma; la segunda etapa consiste en eliminar parte de los álcalis empleados en su preparación. En las operaciones de secado y calcinado es eliminada una parte de estas, aunque no siempre se puedan eliminar; por esta razón, el intercambio con soluciones amoniacales es de interés básico ya que si la acidez es la parte importante de estos materiales. En algunos procesos catalíticos se buscará tener una mayor facilidad para la eliminación de la basicidad. Por lo tanto, será más común obtener la NH_4 -zeolita la que es más fácil de intercambiar que si tiene el metal de origen. Algunos resultados interesantes de intercambio se tienen en Mordenitas-sódicas por intercambio con amonio, lográndose intercambios cercanos al

100%, para el caso de Faujacitas y Erionitas-potásicas solamente se logran resultados cercanos al 50%. (31)

Aluminosilicatos cristalinos (Zeolitas) han venido adquiriendo un gran valor científico y comercial. Por ejemplo la Zeolita sintética A se emplea como material intercambiador de iones, la Zeolita X y su gemela la Y (ambas sintéticas) son la base de una nueva y destacada serie de catalizadores empleados en el Cracking de Petróleo.

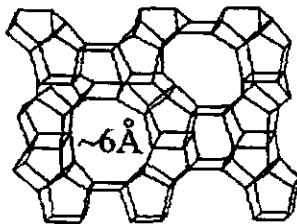
Cientos, tal vez miles de trabajos científicos, patentes, simposios, congresos, discusiones se han venido llevando a cabo en los últimos 50 años, mostrando a las zeolitas como catalizadores selectivos, esto quiere decir que solo pueden actuar catalíticamente en algunas especies químicas que tienen la capacidad o habilidad para dejar entrar o salir a los materiales de reacción por los espacios intracristalinos de la zeolita.

Estos espacios intracristalinos tienen un valor en Angstroms (A°), así la Zeolita Linde - 5 A° , Chabazita y Erionita con un anillo formado por 8 átomos de oxígeno permiten el paso de parafinas normales, pero no permiten el paso de iso-parafinas o ciclos. Zeolitas conformadas por anillos hasta ocho miembros se denominan zeolitas de poro pequeño. (32)

Faujacitas, Zeolitas X, Y Mordenita y otras zeolitas se han clasificado como zeolitas formadas por anillos de doce miembros, estas zeolitas permiten el paso indiscriminado por sus anillos de materiales más grandes y se denominan como zeolitas de poro grande.(33).

De los materiales zeolíticos denominados de forma selectiva con poro pequeño y grande, se pueden citar las series ZK, ZSM - 5, 11, 12, 35 y 38, de estas, las ZSM-5 son zeolitas de 10 miembros que se han investigado con más detalle, y se ha encontrado que tiene la capacidad de absorber a temperatura ambiente parafinas normales, algunas metil sustituidas como por ejemplo el 3-metilpentano, isohexano, pero no permite el paso a parafinas disustituidas como el 2, 2 dimetil pentano, sin embargo; el gran éxito de esta zeolita en especial fue cuando en los laboratorios de Mobil en Princeton, New Jersey obtuvieron hidrocarburos aromáticos a partir de metanol cuando estos materiales presentaban una demanda muy alta y sobre todo con orientaciones hacia la obtención de gasolina de alto octano. Actualmente su principal aplicación se encuentra en el desparafinado de corrientes del petróleo, síntesis de etil benceno, isomerización de xilenos y desproporciónación de tolueno. Las zeolitas denominadas de poro medio presentan una gran selectividad y un envejecimiento prolongado lo que las hacen material de estudio con un gran potencial de aplicación como catalizadores industriales. La figura muestra la estructura cristalina de una zeolita ZSM-5, en donde se pueden apreciar canales con anillos de 10 miembros que conforman el anillo. (34) Figura No.2

Figura No. 2



Desde los primeros trabajos de R. M. Barrer quien es considerado pionero de la síntesis de zeolitas y los primeros trabajos de la producción industrial de zeolita "A" por Linde (Marca registrada de Union Carbide), en 1954, la preparación de zeolitas en cuanto a la relación molecular de sus componentes poco o nada ha cambiado. Como se mencionó al inicio de este capítulo todas las zeolitas están constituidas de mezclas de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, cuyas relaciones molares van de 2:1 a 10:1 de manera similar a las naturales, así la Mordenita considerada como la que más contenido de óxido de silicio tiene entre las zeolitas sintéticas presenta una relación molar de 10:1 y entre las naturales la Ferrierita, Cliftoptilonita y la Mordenita natural con relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 10:1. (35).

1.5.1.- INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA ZEOLÍTICA.

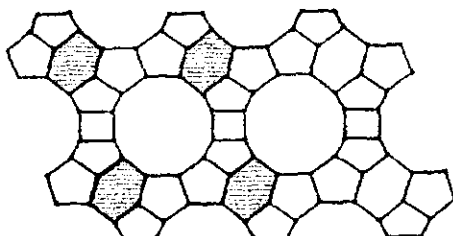
Un factor que es crítico en la alquilación con zeolitas es el tamaño de poro, una gran variedad de zeolitas con tamaños de poro que van de 2-18 A° son actualmente conocidas y sintetizadas. La Tabla No. 7 nos muestra una serie de materiales zeolíticos con sus propiedades y características estructurales más significativas y que a la fecha se consideran materiales potenciales para reacciones de alquilación de isoparafinas / olefinas.

Desde el punto de vista estructural, se esperan buenos resultados con zeolitas de poro grande, basándose en la facilidad de transporte que existe entre los canales, sobre todo durante la formación de trimetil pentanos (TMP), por lo tanto zeolitas con 12 átomos o más en el anillo tendrán un mejor funcionamiento que aquellas denominadas de poro medio la ZSM-5 no será adecuada para este tipo de reacciones.

Por otro lado y como ejemplo las zeolitas de poro grande capaces de absorber 2, 2, 4-TMP, podemos citar a la Faujácita, Beta, ZSM-20, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-18, como las más empleadas para la alquilación en los últimos veinte años. A principios de los 80's las zeolitas más cotizadas eran la X, L, Y, y Omega con diferentes niveles de intercambio y en algunos casos con la presencia de uno o más cationes.(21), (22), (23), (24), (36).

Últimamente se ha venido dando un valor agregado extra a la zeolita Beta, que se ha considerado entre las más comerciales y de diámetro más grande. Esta presenta diámetros, en A° , que van de 6.5 x 5.6 en uno de sus ejes y 7.5 x 5.7 en otros y con espacios de apertura que van de 9-10 A° , y apertura de anillo de 13 A° Además ha mostrado un excelente comportamiento en reacciones de desintegración, desparafinado de gasóleos, isomerización de alquil-aromáticos, isomerización de parafinas ligeras, obtención de

MTBE a partir de metanol e isobuteno (25), (26), (27), (37), (38), (39), (40). Esta zeolita se encuentra en el mercado sintetizada en varias relaciones Si/Al y tamaño de cristal. A continuación se muestra su estructura.



Estructura de la zeolita Beta

Cuando se emplea la zeolita Beta como catalizador de alquilación (39), (40), presenta buena actividad y selectividad bajo condiciones de reacción suaves como los descritos en la patente Francesa No 2,631,956 (1988), en donde se especifica que una operación realizada en flujo continuo, con una zeolita Beta-H y relación Si/Al = 14, con una alimentación basada en una mezcla iso-Butano / 2- Buteno con relación (10/1), temperatura de trabajo de 80°C, una presión de 2.5 Mpa, con flujo establecido a 250 cc/h base líquido, (39). Se obtiene una distribución (% en peso) de productos para dos intervalos de trabajo como los señalados en la Tabla No 9.

Tabla No. 9

PRODUCTOS % PESO	1h.	4h.
ISO-BUTANO	85.13	85.78
2-BUTENO	3.33	3.96
2,2,4-TMP	4.35	4.48
2,3,4-TMP	1.06	1.04
2,3,3-TMP	0.98	0.90
2,5 DMH	1.75	1.31
2,4 DMH	1.87	1.39
2,3 DMH	1.01	0.76
CONVERSIÓN DE OLEFINA	63	56

Recientemente una zeolita denominada MCM-22 con valor muy grande en su relación Si/Al ha demostrado ser un excelente catalizador de alquilación según los datos publicados por R.T. Thomson, Patente Americana No 4,992,615 (1991). (41). Y con una estructura como la que a continuación se muestra.

Estructura de una zeolita mesoporosa del tipo MCM-22

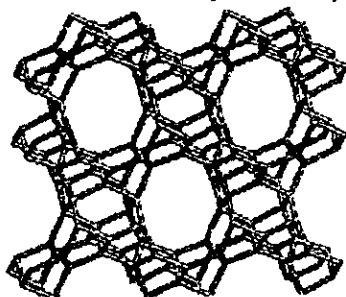


Tabla No. 10

Material zeolítico	Zeolita MCM-22		Faujacita	
Tiempo en la corriente h.	76	49	28	46
Relación i-C ₄ /2-C ₄	50	10	50	10
Conversión %	95	73	99	85
Distribución prod.				
C ₅	1.5	0.6	1.8	1.7
C ₆	4.9	3.4	5.0	3.3
C ₇	3.2	2.2	7.1	5.7
C ₈	74.4	63.1	43.0	36.0
C ₉	15.4	30.8	43.2	53.3
Distribución prod. C ₈				
2,2,4-TMP	4.4	1.0	8.1	2.9
2,3,3-TMP	43.1	31.8	31.8	8.4
2,3,4-TMP	34.5	21.7	21.7	7.7
DMH's	16.3	25.3	25.3	69.7
Otros.	5.0	20.3	2.8	11.2

En la patente, Thomson describe los resultados obtenidos en la alquilación con la zeolita MCM-22 y la compara con una Faujacita, en la obtención y selectividad de productos C₈, principalmente TMP, los datos se resumen en la Tabla No.10, sin embargo; en este caso existe algo muy significativo y que son las condiciones de reacción a las cuales fueron probadas, la temperatura de trabajo fue de 120 °C, la presión de 32 bar, que comparada con las condiciones de la zeolita β descrita en párrafos anteriores son más drásticas, además resulta interesante y dudoso que la faujacita sódica (1.5%, Na) empleada genere datos de conversión interesantes con el contenido de álcali.

Procesos de alquilación en operaciones continuas, requieren temperaturas mayores a los 50°C y relaciones iso-Butano / Buteno muy altas, la presión de operación es poco discutida pero condiciones no muy drásticas son posiblemente requeridas de preferencia la operación deberá ser libre de agua ya que su presencia y las olefinas favorecen la polimerización causando pérdida de actividad en la zeolita, así como la acidez, cristalinidad, forma, tamaño, resistencia, densidades y otras propiedades de las que poco o nada se mencionan en la mayoría de los trabajos.

Por otro lado la mayoría de los trabajos relacionados con nuevos catalizadores sólidos zeolíticos y sus múltiples modificaciones son tendientes a obtener materiales alquilados derivados de los hidrocarburos C₈'s, principalmente DMH's y TMP's, razón por la cual resumo y expongo una tabla donde se muestran los índices de octano de los materiales que deberán estar presentes en las dos operaciones citadas en este trabajo y que sobre los que se tratara de tener como indicativos del buen transcurso de las operaciones a las que se les someta, Tabla No. 11.

Tabla No.11
ÍNDICE DE OCTANO PARA ALGUNOS PRODUCTOS PRESENTES EN LA
REACCIONES DE ALQUILACIÓN DE ISOBUTANO / BUTENOS E
ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS .

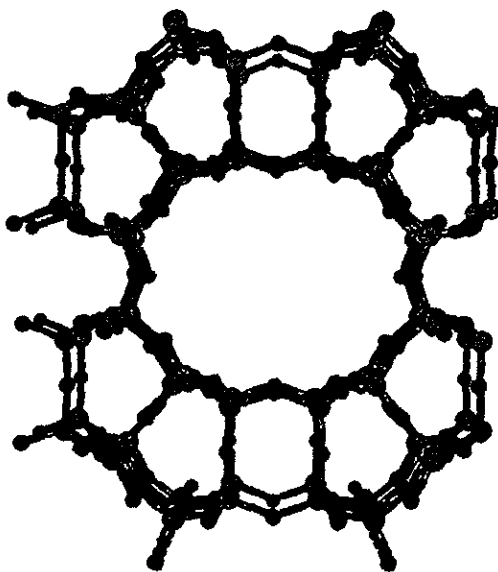
COMPONENTE	ÍNDICE DE OCTANO (RON)
Iso-BUTANO	100
n-BUTANO	95
Iso-PENTANO	92.3
n-HEXANO	31
n-HEPTANO	82
2,2 DMB	94
2,3 DMB	103.5
2 MP	73.4
3 MP	74.5
2,3 DMP	91.1
2,4 DMP	83.1
2,2,3 TMP	109.6
2,2,4 TMP	100.0
2,3,3 TMP	106.0
2,3,4TMP	102.5
2,3 DMH	71.3
2,4 DMH	65.2
2,5 DMH	55.2
3, 4 DMH	76.3
2,2,5 TMH	91

1.5.2.- MORDENITAS

La mordenita es una zeolita que puede ser natural o sintética, de fórmula general:



En lugar del sodio, otro metal alcalino y/o metales alcalinotérreos pueden estar presentes. En general, se ha encontrado que la forma sódica de la mordenita no es particularmente la adecuada para efectuar reacciones de isomerización, alquilación, dimerización u otras que involucren rutas vía carbocatión de hidrocarburos, sin embargo, reemplazando todos o una parte importante de los cationes de sodio por iones de hidrógeno, las reacciones antes citadas se ven favorecidas con la forma ácida de la Mordenita. A continuación se muestra la estructura de la mordenita.



La conversión de la forma sódica a la forma hidrogenada de la Mordenita puede llevarse a cabo por diferentes medios. Uno de los métodos utilizados consiste en reemplazar directamente los iones de sodio por iones de hidrógeno usando una solución acuosa acidificada. (42)

La gran versatilidad que presentan los silicoaluminatos en numerosas aplicaciones prácticas ha hecho que tanto su empleo como su estudio se hayan intensificado en los últimos años. Generalmente, este tipo de compuestos interviene en reacciones del tipo ácido base, en donde la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ juega un papel muy importante, ya que la actividad catalítica de un silicoaluminato determinado en una reacción específica puede verse modificada al variar la mencionada relación, que se ve afectada cuando se extrae una parte

o la totalidad del aluminio presente en la red cristalina. Para llevar a cabo la remoción del aluminio, debe tratarse el silicoaluminato en cuestión con algún ácido mineral (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , ...), obteniéndose una mayor extracción de acuerdo con la severidad del tratamiento, dependiendo esto de la concentración del ácido empleado así como del tiempo y la temperatura.

Dentro de la amplia gama de silico-aluminatos conocidos, cuya desaluminación ha sido estudiada, resulta de particular interés seguir la evolución de la Mordenita, debido a las posibilidades que en diversas reacciones presenta esta zeolita, especialmente en reacciones de isomerización, alquilacion y desintegración.

Numerosos autores han investigado los efectos de la extracción de aluminio de la estructura de los silico aluminatos. Barrer y Makki (43) extrajeron todo el aluminio de la Clinoptilolita sin causar mayor daño a su estructura de base, tratándola con ácido clorhídrico a ebullición. Dubinin (44),(45) y colaboradores, realizaron tratamientos similares sobre Mordenita; Eberly (22) y colaboradores desaluminizaron la misma zeolita al tratarla con ácido clorhídrico 11 N durante 84 horas y a una temperatura de 100°C , estos investigadores obtuvieron una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 69 partiendo de un compuesto con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 9.7.

Un procedimiento alternativo combina tratamientos ácidos y térmicos, este fue reportado por Sand y colaboradores, quienes por este método llegaron a obtener relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores a 1200. Sus resultados sugieren que parte del aluminio presente en la Mordenita es extraído de la estructura durante la etapa de tratamiento a 700°C . Resultados semejantes fueron obtenidos por Mishin al estudiar el efecto del precalentamiento (150 - 700°C) durante 5 horas. Chen y Smith crearon una zeolita deficiente en aluminio a partir de Mordenita-H (Mordenita hidrogenada o protonada) utilizando un método en dos etapas: en la primera, una muestra del compuesto fue tratada con vapor a alta temperatura (538°C) y en la segunda, el aluminio fue solubilizado y extraído de la estructura con una solución ácida. Los autores demostraron que el vapor facilita la hidrólisis y la migración del aluminio de la estructura aniónica a posiciones catiónicas; esta reacción de intercambio iónico regula y limita el grado de desaluminación durante el tratamiento con vapor. Los productos obtenidos fueron hidrofóbicos, lo que indica según los autores, un posible rearrreglo de su estructura formando nuevas ligaduras (Si-O-Si).

La actividad y selectividad catalítica de la Mordenita desaluminizada ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación, entre los cuales podemos citar los desarrollados por Friedrich y Heino (46) que demostraron la influencia de la variación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la conversión de n-hexano en las reacciones de desintegración e isomerización. Land y colaboradores establecieron las diferencias de capacidad de absorción, desintegración e hidrodeseintegración de Mordenitas con diversas relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. (46). Pocos intentos se han realizado empleando Mordenita como catalizador de alquilación, tal vez pensando en la pronta caída de la actividad, sin embargo; bien vale un intento con Mordenitas desaluminizadas.

2. -CONCEPTOS BASICOS DE LA ISOMERIZACIÓN

2. 1.- QUÍMICA DE LA ISOMERIZACIÓN

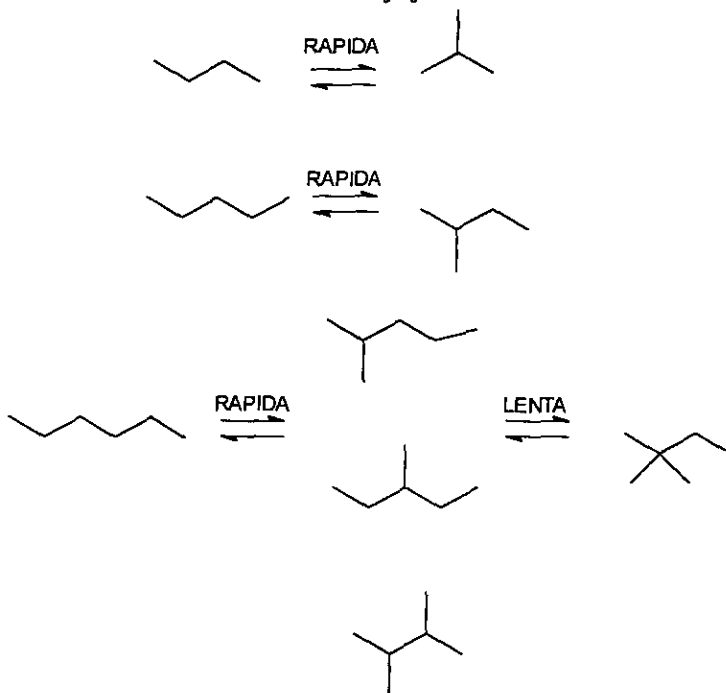
Las reacciones que ocurren durante el proceso de isomerización de parafinas ligeras dependen en gran medida de la composición química de la carga alimentada al proceso, las cuales de manera general contienen en mayor proporción parafinas de tipo lineal C5-C7 y pequeñas cantidades de naftenos. Las reacciones que tienen lugar se efectúan en atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador a base de platino, el cual se encuentra soportado en alúmina ó zeolitas. La reacción química predominante es la conversión de parafinas normales a isoparafinas u otros isómeros ramificados, esta es acompañada por la completa saturación de hidrocarburos aromáticos, lo cual tiene lugar debido a la presencia de hidrógeno que es mezclado con la carga al proceso. Reacciones laterales, tales como la isomerización de naftenos se presentan en menor proporción así como reacciones químicas en las cuales existe apertura de estructuras cíclicas.

A continuación se muestra en un breve y sencillo resumen el grupo de reacciones de hidrocarburos normales de C4 a C6 que son deseables con base en el incremento del índice de octano que en la transformación catalítica se espera ocurran de modo preferencial, (47) Figura No. 3

Como se puede apreciar, la isomerización del butano, pentano y hexano normales, se efectúa más rápidamente que cualquiera de las otras reacciones promovidas por los sitios ácidos del catalizador a través de un carbocatión y tienen como característica importante la reversibilidad, viéndose afectada en forma desfavorable al incrementarse la temperatura normal de operación en los procesos industriales, lográndose buenas aproximaciones en el equilibrio termodinámico y debido a que no existe cambio en el número de moles, estas reacciones son prácticamente independientes de la presión de operación.

Así, en el proceso de isomerización de nC6 principalmente se espera maximizar la producción de isopentano y dimetilbutanos. La concentración de los diferentes isómeros es muy dependiente de la temperatura de reacción, de tal manera que la formación de isopentano y de 2,2-dimetil butano se ven fuertemente favorecidos a bajas temperaturas. (48).

Figura No 3
PRINCIPALES REACCIONES DE ISOMERIZACION
EN HIDROCARBUROS C₅-C₆



A pesar de que las condiciones de operación de la isomerización son relativamente moderadas, en pequeñas proporciones existen reacciones de desintegración de hidrocarburos que afectan en forma irreversible la actividad del catalizador debido a la lenta pero constante formación de coque sobre la superficie del mismo; en general, el aumento de la temperatura de reacción favorece más las reacciones de desintegración, las cuales son endotérmicas, en tanto que la isomerización de la fracción de C₅-C₇ resultan ser ligeramente exotérmicas; debido a la exotermicidad de las reacciones de formación de isómeros a partir de los compuestos lineales, estas reacciones están en equilibrio y resultan desfavorecidas al aumentar la temperatura. (49)

Cuando la carga contiene cantidades significativas de benceno u otros compuestos insaturados ocurren reacciones de saturación de dichos componentes, por ejemplo, la saturación de benceno a ciclohexano, esta es una reacción indeseable debido a que significa consumo adicional de hidrógeno por cada mol de benceno presente en la alimentación, así como la gran exotermicidad que presenta la reacción de hidrogenación y bajo valor de octano del ciclohexano.

Si en la carga al proceso están presentes parafinas C7, estas son desintegradas a parafinas con cadenas C3 y C4 o diferentes, además del consecuente consumo de hidrógeno. El procesar una nafta ligera con cantidades considerables de parafinas C7, con frecuencia presenta problemas de operación ya que en general, los catalizadores comerciales para el proceso de isomerización de parafinas ligeras operan de forma adecuada con concentraciones totales de benceno y parafinas C7+ superiores al 10% de volumen sin que el catalizador presente desactivación o formación de carbón en la superficie del mismo durante periodos de tiempo relativamente largos debido a dichos componentes, sin embargo su eliminación en la corriente de carga resulta más costoso que su presencia en la corriente.

Sin embargo; con el objeto de obtener el máximo beneficio en el número de octano, es recomendable que exista una adecuada y bien caracterizada división entre la nafta ligera que va a la unidad de isomerización y la nafta pesada que se usa como carga a la unidad de reformación catalítica de naftas; esta división deberá ser entre el n-hexano y el ciclohexano con aproximadamente el 80 - 90% del total de n-hexano en la isomerizadora y el 80 - 90% del total del ciclohexano en la reformadora. (50).

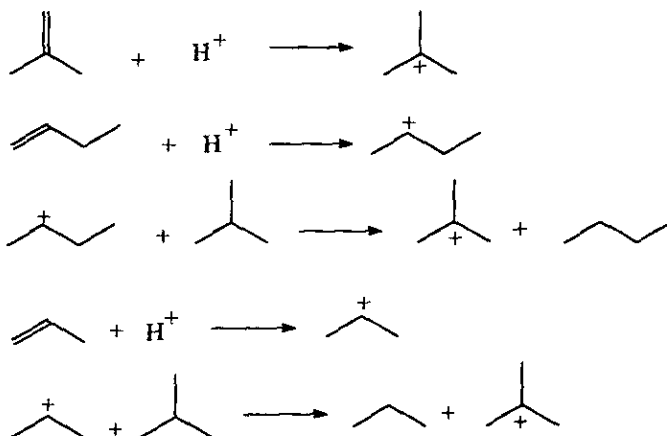
2. 2.- MECANISMOS DE REACCIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN.

Con objeto de dar una descripción de los mecanismos de reacción propuestos desde los primeros intentos de la isomerización a la fecha, se expone a continuación un resumen de la reacción basado en: una clasificación de los diferentes tipos de catalizadores de isomerización por generaciones así como en las propiedades particulares de cada uno de ellos.

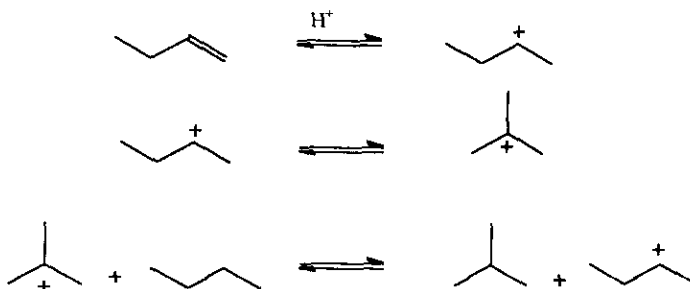
En lo que se refiere al mecanismo de las reacciones de Isomerización con catalizadores en fase líquida de tipo FRIEDEL - CRAFTS denominados **Primera Generación**, las investigaciones comenzaron poco después de que la Isomerización fuera descubierta y un gran número de observaciones posteriores han contribuido a la comprensión de este sistema. (1, 2)

De este modo, quedó establecido que un Halogenuro de Aluminio Anhidro puro no isomeriza las parafinas en condiciones moderadas sin la adición de halogenuros de hidrógeno, halogenuros de alquilo, agua o de aquellos compuestos que liberan hidrógeno, oxígeno, bromuros o cloruros tienen que ser adicionados en algunos casos para iniciar la reacción. A altas temperaturas donde tiene lugar la desintegración, los promotores son innecesarios porque las olefinas se generan por la desintegración. La desintegración que acompaña a la isomerización en condiciones más severas, es eliminada por el hidrógeno, naftenos o aromáticos. Todas estas observaciones fueron consideradas al postular un mecanismo de tipo carbocatión para el caso del propano y butano, como el que se ilustra a continuación, en donde se hacen notar los materiales que se pueden generar en la desintegración de los hidrocarburos C7 presentes en la carga. Figura No. 4.

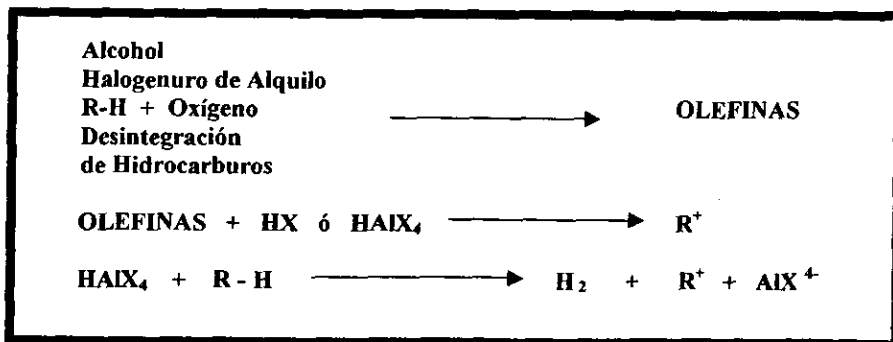
Figura No. 4



El paso inicial del mecanismo de reacción no está claramente definido, pero en el resumen expuesto se muestran algunas de las posibilidades. Una olefina (presente como trazas de impureza o formada de un alcohol, un halogenuro de alquilo o la interacción de un hidrocarburo con oxígeno o formada (in situ), puede adicionar un protón para producir un carbocatión, de esta forma se explica la necesidad de una fuente de protones tales como halogenuros de hidrógeno. Dicho mecanismo permite razonar las reacciones de isomerización en términos de la formación de carbocationes. Esto explica el efecto inhibidor del hidrógeno, por hidrogenación preferencial de las parafinas. (49, 50).



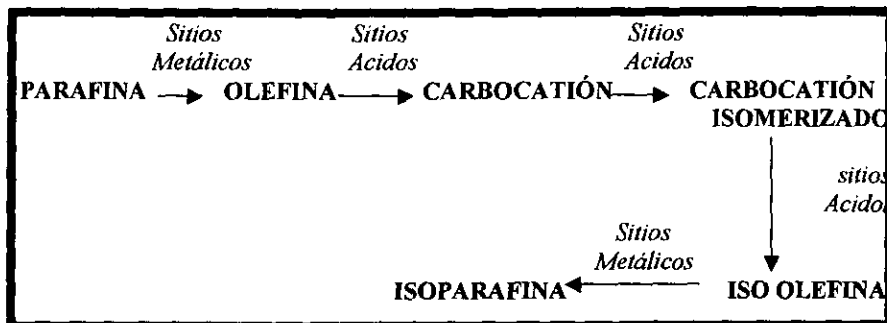
El primer paso del mecanismo de isomerización para catalizadores tipo Friedel-Crafts, se puede explicar en la siguiente secuencia:



El desarrollo de catalizadores sólidos bifuncionales de Segunda Generación utilizados para la isomerización de parafinas ligeras, requería de altas temperaturas de operación y se cree que siguen, de cierto modo, un mecanismo diferente al propuesto para los catalizadores de tipo FRIEDEL - CRAFTS de la primera generación como se muestra en el siguiente esquema de reacciones para el uso del butano. En este, el carbocatión inicial es generado vía deshidrogenación sobre sitios de platino, el paso final del mecanismo involucra el cambio con hidrógenos de la carga, debido a que consiste esencialmente en

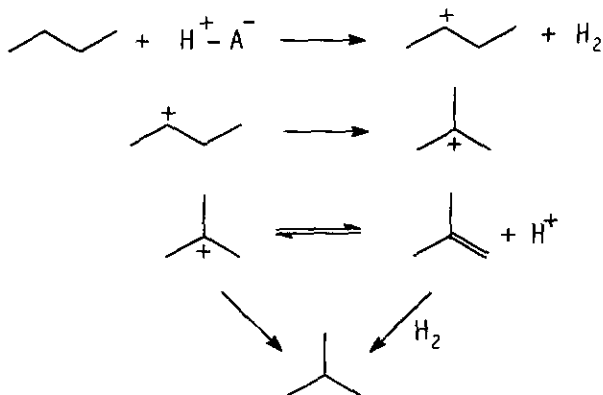
reacciones con hidrógeno, por lo que este no es un mecanismo de reacción en cadena, sino en sitios sobre la superficie del catalizador.

Mecanismo de Isomerización sobre catalizadores de la Segunda Generación.



Se considera que el mecanismo que opera cuando se utilizan catalizadores de hidroisomerización bifuncionales de Tercera Generación (que se caracterizan por su acidez mejorada), es diferente a los descritos anteriormente, aunque el paso inicial sea probablemente similar al propuesto para los catalizadores FRIEDEL - CRAFTS. El paso final involucra la adición de hidrógeno como se muestra en la siguiente reacción.

Mecanismo para Isomerización sobre catalizadores de la Tercera Generación.



Cuando se procesan cargas reales (con mezclas de varios componentes), los mecanismos de reacción son oscurecidos frecuentemente por la complejidad de las reacciones químicas que tienen lugar. Los compuestos aromáticos y ciclo-parafinas pueden causar efectos catalíticos antagónicos por adsorción competitiva sobre algunos sitios activos del catalizador principalmente en las etapas lentas del mecanismo de reacción. De manera similar, ciertos contaminantes en la carga pueden de igual forma causar una pérdida

aparente en la actividad del catalizador. El mecanismo de reacción postulado recientemente para simplificar los pasos del mecanismo de reacción para explicar la Isomerización de parafinas ligeras, se utiliza como ejemplo el butano normal que ilustra de modo muy adecuado las etapas por las que tiene que llevarse en este proceso.

La isomerización de parafinas será catalizada eficientemente por un catalizador bifuncional que tenga una función metálica y una función ácida. La secuencia que se señala a continuación muestra las etapas más significativas de este mecanismo de reacción para catalizadores bifuncionales con acidez mejorada de tipo Alúminas halogenadas que involucra cinco etapas

- Se cree que la reacción procede de una olefina como intermediario, la cual se forma por la deshidrogenación de la parafina sobre los sitios metálicos.

- Debido al equilibrio existente en la conversión de las parafinas, la etapa 1 es lenta a las condiciones de isomerización de parafinas, suficientes olefinas están presentes para ser convertidas a carbocationes por los sitios fuertemente ácidos del catalizador.

- La formación del carbocatión elimina las olefinas producto de la etapa 1 y permite que proceda un equilibrio en este paso. El carbocatión experimenta en la etapa 2 una isomerización de su estructura a través (de un arreglo) de un cicloalquilo intermediario como se muestra en la etapa 3.

- La etapa 3 procede con dificultad debido a que requiere de la formación de un carbocatión secundario en algunos puntos de la reacción, además de la presencia de un compuesto ciclico muy inestable, sin embargo, la fuerte acidez de los catalizadores de Isomerización de tipo alúmina halogenada proporcionan la fuerza necesaria para que la reacción proceda en altos porcentajes. El ion carbocatión isoparafínico es luego convertido a una iso-olefina por la pérdida de un protón en el sitio catalítico ácido. etapa 4.

- En la última etapa, la iso-olefina intermediaria es hidrogenada rápidamente para formar la isoparafina análoga, esto se muestra en el diagrama de reacción de la Figura No. 5.

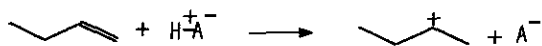
Figura No. 5

**POSIBLES ETAPAS DE REACCIÓN EN EL PROCESO INDUSTRIAL
IMPLICANDO AL CATALIZADOR Y AL HIDROGENO DE LA CORRIENTE.**

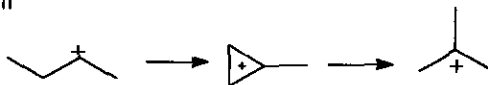
ETAPA I



ETAPA II



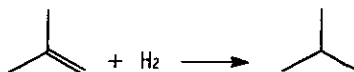
ETAPA III



ETAPA IV



ETAPA V



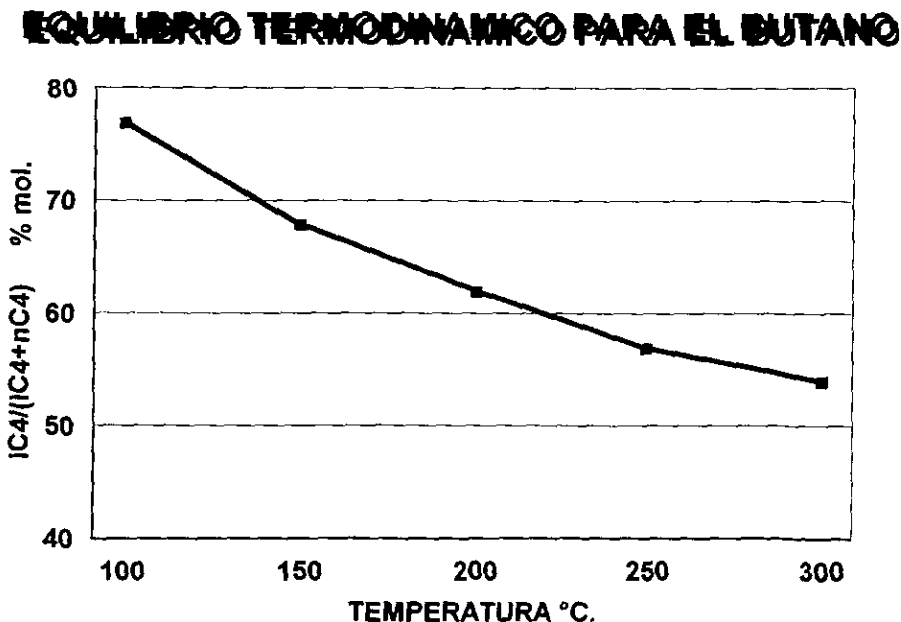
2.3.- EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LA ISOMERIZACIÓN.

El desarrollo de nuevos catalizadores bifuncionales para la isomerización de parafinas se originó, por el deseo de operar a bajas temperaturas, donde el equilibrio termodinámico es más favorable. El equilibrio obviamente limita la máxima conversión posible a condiciones de operación específicas, mismas que son en gran medida función de la temperatura (51).

El equilibrio para la isomerización de parafinas ligeras ha sido calculado a partir de funciones termodinámicas y se han obtenido datos experimentales que son solo aproximados a los valores calculados, por lo que este problema no está completamente solucionado y los datos que aquí se presentan resultan ser los más adecuados según la bibliografía.

La curva de equilibrio para el butano se muestra en la Gráfica No. 3, que ilustra el efecto de la temperatura sobre la conversión al isómero correspondiente. El porcentaje mol de isobutano en la fracción total de C₄'s se gráfica contra la temperatura de operación, es obvio que el máximo contenido de isobutano que se puede alcanzar a 260°C es de 54% mol, aunque se incrementa hasta cerca del 70% mol a temperaturas de 120°C.

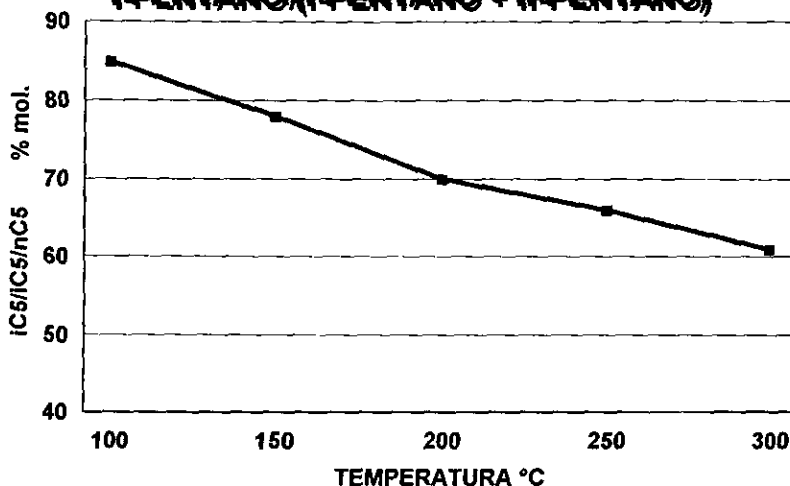
Gráfica No. 3



La curva correspondiente para el sistema del isopentano se muestra en la Gráfica No. 4 en la cual se puede observar una tendencia similar a la gráfica anterior, ya que el

máximo contenido de isopentano se incrementa de 64% mol a 260°C a 82% mol a la temperatura de 120°C el neopentano y el ciclopentano han sido ignorados debido a que estos se presentan en pequeñas cantidades o no se forman bajo condiciones de isomerización.

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO PARA LA RELACION i-PENTANO/(i-PENTANO + n-PENTANO)



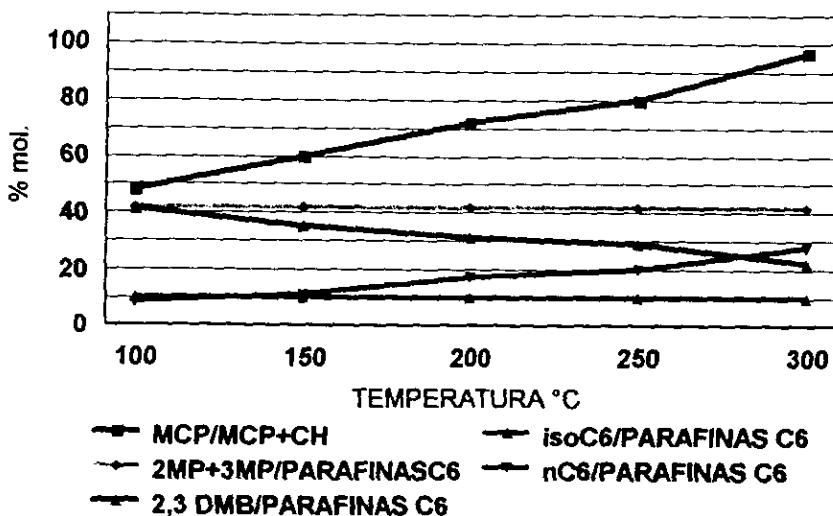
Gráfica No. 4

Las curvas de equilibrio de la fracción C6 se muestran en la Gráfica No. 5, la cual resulta ser un poco más compleja que las anteriores. En dicha gráfica se observa que los metil-pentanos (MP) han sido combinados ya que presentan un número de octano muy similar. El contenido de metil-pentanos en la fracción de parafinas C6's permanece casi constante durante todo el intervalo de temperatura, en la Tabla No. 12 se pueden observar algunos compuestos orgánicos obtenidos durante la operación de isomerización.

Los componentes cíclicos como el metil-ciclopentano y el ciclohexano están presentes en las fracciones típicas de nafta ligera, además de que el ciclohexano se puede formar del benceno que pudiera estar presente. Bajo las condiciones de operación de isomerización, los compuestos cíclicos no tienen posibilidad de formarse a partir de las parafinas por reacciones de ciclización, sin embargo; la interconversión de metil-ciclopentano (MCP) a ciclohexano ocurre fácilmente, la formación de ciclopentano es favorecido por las altas temperaturas como se muestra en la Gráfica No.5.

Gráfica No. 5

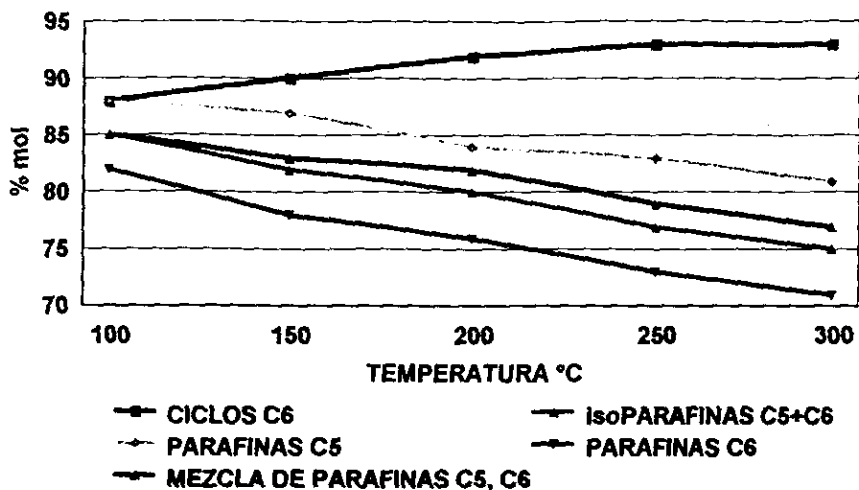
EQUILIBRIO TERMODINAMICO DE HEXANOS



Sin embargo, las compañías de refinación de petróleo están igualmente interesadas en los intervalos de número de octano así como en la distribución de isómeros. La Gráfica No. 6 muestra el número de octano sin adición de plomo (RON) de diferentes mezclas para una carga típica que contenga aproximadamente 7% peso de C6 cíclicos, apreciándose que las parafinas C5-C6 muestran un incremento del número de octano a medida que la temperatura disminuye, mientras que los compuestos cíclicos C6 presentan una tendencia opuesta, debido a que las altas temperaturas favorecen la formación de metil-ciclopentano (RON=95) a partir de ciclohexano (RON=83).

La contribución de los compuestos cíclicos origina que el número de octano de una mezcla típica de fracción C5-C6 sea más alto que el de parafinas C5-C6 puras como puede observarse en la Gráfica No. 6.

NUMERO DE OCTANO DE FRACCIONES EN EQUILIBRIO



Gráfica No 6

Tabla No. 12

PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS PRESENTES EN LA ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS

COMPUESTO	RON	DENSIDAD g/cc	PUNTO DE EBULLICIÓN °C	PVR (PSI)
iso-BUTANO	100	0.563	- 12	71.9
n-BUTANO	95	0.584	0	51.5
iso-PENTANO	94	0.624	27.8	18.93
n-PENTANO	62	0.631	36.14	14.42
CICLO PENTANO	102	0.750	49	9.18
2,2, DIMETIL BUTANO	94	0.654	50	9.13
2,3 DIMETIL BUTANO	105	0.666	57.8	6.85
2 METIL PENTANO	75	0.657	60	6.27
3 METIL PENTANO	76	0.669	63.4	5.65
n-HEXANO	31	0.664	69	4.59
METIL CICLO PENTANO	96	0.753	71.7	4.17
CICLO HEXANO	84	0.783	80.7	3.02
BENCENO	120	0.880	80	2.98
n-HEPTANO	82	0.683	83	2.1.

2.4 PROCESOS COMERCIALES PARA LA ISOMERIZACIÓN DE HIDROCARBUROS.

Neuitzes y Dragan (52) mostraron en 1933 que el hexano y el heptano son isomerizados por el tricloruro de aluminio ($AlCl_3$), Ipatieff y colaboradores reportaron en 1935 (7) que el butano era isomerizado de igual forma. Se han efectuado muchas investigaciones sobre isomerización de parafinas en los 60 años siguientes a estos primeros descubrimientos, cientos de artículos y patentes han sido publicados describiendo la cinética y el equilibrio involucrado, varios catalizadores para las reacciones, el efecto de venenos y promotores de estos han sido desarrollados, así como la demostración de diversos mecanismos de reacción de la isomerización. Por lo menos 20 procesos comerciales han sido desarrollados sobre las bases de estas investigaciones. En los primeros 12 años después del descubrimiento de la isomerización de parafinas, un gran número de catalizadores capaces de promover las reacciones de isomerización fueron descubiertos, estos incluyen entre otros, al trisulfuro de molibdeno con óxido cúprico, alúmina, níquel-alúmina, óxidos de níquel-zinc, etc. (53).

En general, todos ellos fueron de menor actividad que los catalizadores de tipo FRIEDEL - CRAFTS. Se encontró que casi todas las sales del tipo FRIEDEL - CRAFTS (Ácidos de Lewis) catalizaban la isomerización de parafinas en mayor o menor grado. Entre los reportados se encuentran los siguientes: tricloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, y mezclas de estos con cloruro de circonio, cloruro de cobre, cloruro de zinc, cloruro de calcio, cloruro de estaño, tetracloruro de circonio; de estos el tricloruro de aluminio demostró ser el más activo. Todos estos catalizadores fueron utilizados en la isomerización de parafinas ligeras en fase líquida y se les denominaron catalizadores de **Primera Generación.** (54)

Después de la Segunda Guerra Mundial surgió la necesidad de combustibles para avión de alto número de octano, de estos el alquilado (gasolinas de alquilación) fue el principal constituyente. El proceso de alquilación aceleró la aplicación de los descubrimientos e investigaciones para el desarrollo de procesos comerciales para la isomerización del butano normal a isobutano, ya que este es el principal constituyente de la carga del proceso.

La primera planta comercial de isomerización fue puesta en operación en la refinería SHELL en Houston en noviembre de 1941, para el final de la guerra cerca de cuatro años después habían 38 plantas en operación en los Estados Unidos y 5 en países aliados con una capacidad total de 50,000 BPSD aproximadamente. Estas primeras unidades estuvieron basadas en el uso de tricloruro de aluminio como catalizador. A continuación se describen brevemente los cinco principales procesos de isomerización empleados a finales de la Segunda Guerra Mundial:

1).- EL PROCESO ISOCELL (de SHELL) usaba una cama de catalizador de bauxita impregnada con cloruro de aluminio como catalizador. Butano seco junto con HCl como promotor, eran pasados sobre este catalizador en fase vapor a 100 - 150°C y presiones de 14 Kg/cm². Con el uso de este proceso se alcanzaban conversiones en un solo paso (sin

recirculación), de aproximadamente 40% con selectividades de cerca de 95%. Agua, compuestos de azufre, parafinas pesadas y olefinas son desactivadores del catalizador, por lo que la carga debe ser pretratada. El catalizador presentaba disminución de la actividad gradualmente, debido a la pérdida de cloruro de aluminio por sublimación, de modo que la vida promedio del catalizador era cerca de 2.5 semanas.

2.- Un proceso desarrollado conjuntamente por ANGLO-IRANIAN OIL COMPANY y STANDARD OIL DEVELOPMENT COMPANY, usaba bauxita (porocel) como soporte de cloruro de aluminio y ácido clorhídrico (HCl) como agente activador; sin embargo el catalizador era formulado in situ haciendo pasar parte de la carga de butano en fase vapor a través de una cama granular de cloruro de aluminio, el catalizador vaporizado era transportado dentro de la cama de alúmina en fase gas y condensado sobre el soporte; el proceso permitía una operación continua de aproximadamente 3 meses o más debido al reemplazo continuo del $AlCl_3$.

3.- El proceso de UNIVERSAL OIL PRODUCTS (UOP), también requería continuamente alimentar tricloruro de aluminio y HCl a una cama de catalizador, pero este era arrastrado por el paso de butano líquido seco a través de una cama granular de cloruro de aluminio, el reactor era empacado con chips de cuarzo en lugar de bauxita. El butano seco era pasado por esta cama y disolvía al cloruro de aluminio que era recirculado en forma de lechada de los fondos del fraccionador de dicha planta.

4.- El desarrollado por STANDARD OIL COMPANY de Indiana y TEXAS COMPANY, en este proceso también el tricloruro de aluminio ($AlCl_3$) disuelto formaba el catalizador y HCl como activador, sin embargo; en este caso el reactor no contenía soporte para el catalizador. La carga se burbujeaba hacia arriba a través de una columna de catalizador líquido de aproximadamente 20 pies de longitud. El catalizador tenía que ser preparado por reacción de tricloruro de aluminio con una variedad de hidrocarburos parafínicos que contenían aproximadamente 65% de $AlCl_3$, 5-10% de HCl y el resto de hidrocarburos.

5.- Otro proceso en fase líquida diseñado para superar algunas de las desventajas que presentaban los otros procesos de operación en fase vapor, fue desarrollado por SHELL. En este proceso, la carga se ponía en contacto por agitación mecánica con un catalizador líquido que contenía una solución de $AlCl_3$ (cerca del 9%) en tricloruro de antimonio con HCl como activador. La carga fresca era usada para disolver $AlCl_3$ y $SbCl_3$ del complejo agotado, era formado y descargado continuamente y el reactor operaba a temperaturas de 67°C (donde el catalizador solidifica) y 96°C (arriba del cual las reacciones laterales son excesivas), la temperatura promedio era baja comparada con la de otros procesos, lo que permitió un ligero aumento en la conversión de un solo paso (sin recirculación) de alrededor de 45% debido a un equilibrio termodinámico más favorable a bajas temperaturas.

La introducción del *Platforming* en 1949 y la rápida difusión de la Reformación Catalítica con catalizadores bifuncionales en los años 50's, sirvió como foco de atención para el desarrollo de catalizadores similares para isomerización de parafinas. La isomerización fue conocida como una de las reacciones severas que ocurren durante la reformación catalítica; este fue el primer paso para utilizar esta reacción y usarla con

alimentaciones que no requerían de alguna de las otras reacciones, típicas de la reformación catalítica de naftas.

Investigaciones en esta área mostraron que el uso de los catalizadores bifuncionales a los que se les denominó de **Segunda Generación** eliminaban algunas de las deficiencias de los sistemas de tipo FRIEDEL-CRAFTS, esto hizo innecesario el manejo de catalizadores corrosivos, activados y productos complejos del catalizador, recircular o recuperar componentes volátiles o solubles del catalizador.

La sensibilidad de los catalizadores de la **Segunda Generación** a las impurezas como agua, azufre, olefinas y parafinas pesadas, fue drásticamente reducida, aumentando la vida promedio del catalizador. Como resultado de estas ventajas, los procesos de hidroisomerización se basaron en los catalizadores bifuncionales, que rápidamente desplazaron a sus predecesores de la **Primera Generación**, posteriormente a mediados de los años 50's fueron comercializados ocho de los primeros procesos que se muestran en la Tabla No.3, seis de los procesos emplean Platino como elemento hidrogenante-deshidrogenante, tres procesos más usan metales nobles y dos no usan metal noble. Las altas áreas superficiales y soportes ácidos son típicos de algunos catalizadores de estos procesos, en especial en las Alúminas halogenadas.

Los procesos que utilizan los catalizadores bifuncionales son altamente satisfactorios respecto a los de tipo FRIEDEL-CRAFTS, excepto que estos operan a temperaturas relativamente altas y la conversión por pasos se ve limitada por un desfavorable equilibrio termodinámico; esto dio pauta a un desarrollo rápido a una **Tercera Generación** de catalizadores bifuncionales caracterizados por su acidez mejorada, la cual provee de una capacidad para poder operar a temperaturas más bajas aproximadas a las usadas por los catalizadores de tipo FRIEDEL-CRAFTS. (55)

Los catalizadores bifuncionales de baja temperatura de la Tercera Generación para la hidroisomerización de parafinas ligeras están generalmente compuestos de Platino-Alúmina con un polihalogenuro, tales como tetracloruro de carbono, cloroforno, cloruro de metileno, hexacloroetano, cloruro de aluminio, etc.

Algunos procedimientos de preparación de catalizadores involucran el preacondicionamiento- acondicionamiento de la base (soporte) o el post-tratamiento del catalizador.

El primer proceso de isomerización de butano normal que usaba un catalizador bifuncional fue el de la UNIVERSAL OIL PRODUCTS (UOP), denominado proceso BUTAMER anunciado en 1959. Al igual que todos los catalizadores de la 3ra. Generación, el proceso BUTAMER es sensible al azufre (mostrado como un veneno permanente) y al agua (veneno temporal) de modo que, la alimentación al proceso debe ser pretratada y secada. Bajo condiciones normales de operación tal catalizador tiene una larga vida y es común que opere en forma ininterrumpida por periodos de más de un año. A la fecha, este proceso ha sufrido una serie de mejoras con el objeto de reducir los costos de operación e incrementar la flexibilidad del mismo; una de las mejoras más significativas se relaciona con el tipo de catalizador usado, lo cual ha dado como resultado una gran demanda en el

mercado internacional ya que para 1993 más de 55 unidades de proceso han sido licenciadas en el mundo, por la UOP.

Posteriormente, una versión modificada de este proceso fue adaptada para la isomerización de parafinas de tipo pentanos-hexanos, dicho proceso fue denominado Proceso PENEX cuya principal característica es la de operar a bajas temperaturas en donde el equilibrio termodinámico resulta más favorable. La primera unidad de proceso PENEX se puso en operación en mayo de 1969 por la compañía Italiana TOTAL en su refinería afiliada de la Industria Química Italiana (ICIP) en la ciudad de Mantova, Italia. Actualmente el proceso usa una cama fija de catalizador en la cual se promueve la isomerización y se minimiza la desintegración. El proceso ha sufrido diversas modificaciones en su esquema de proceso con el propósito de maximizar el número de octano del producto, lo cual ha dado como resultado la comercialización de tres posibles esquemas que pueden o no incluir sistemas de recirculación, con la intención de brindar al refinador la máxima flexibilidad para adaptar el proceso a sus necesidades específicas. Este proceso es a la fecha uno de los de mayor aplicación a nivel mundial y acapara un porcentaje considerable del mercado mundial de isomerización de pentanos-hexanos.

En 1964 la BRITISH PETROLEUM anunció un segundo proceso que utiliza catalizador bifuncional de características similares al proceso PENEX. La GULF OIL reportó un catalizador similar preparado vía uso de compuestos de azufre clorados como agente clorante. La TEXACO por su parte, realizó investigaciones y también desarrollo un catalizador de isomerización de Tercera Generación.

Otro proceso desarrollado por SHELL para la isomerización de pentanos-hexanos denominado Proceso HYSOMER fue comercializado por primera vez en 1970, cuya primera planta fue puesta en operación en una refinería de Italia por el grupo ROYAL DUTCH/SHELL, el proceso usa un catalizador de tipo malla molecular, el cual es activo a temperaturas moderadas de operación. Por otro lado, UNION CARBIDE comercializó un proceso para la separación selectiva de iso parafinas normales desde el año de 1961, el cual fue denominado "Proceso ISOSIV" haciendo uso de una configuración de mallas moleculares cuya función es la de separar selectivamente las iso-parafinas de las parafinas normales. Estos dos sistemas habían sido comercializados en forma individual hasta antes de 1970 ya que fue en este año que UNION CARBIDE se convirtió en el licenciador exclusivo de ambos. Para 1975 entró en operación la primera unidad del PROCESO DE ISOMERIZACIÓN TOTAL (TIP) en la refinería SHOWA de Japón; esta unidad comprende en construcción básica, la unión de las tecnologías del proceso HYSOMER e ISOSIV fusionadas en una sola planta. La segunda unidad TIP fue puesta en operación en 1976 en una refinería de Cressier en Suiza, la cual mostró un excelente desempeño y una gran estabilidad del catalizador. (56) Un resumen de los procesos industriales de isomerización más conocidos se resumen en la siguiente tabla (Tabla No. 13).

Tabla No 13
PROCESOS COMERCIALES CON MAYOR DEMANDA PARA LA
ISOMERIZACIÓN DE PARAFINAS C4- C6

PROCESO	LICENCIADOR	CARGA	TEMP. OPERACIÓN °C	PRESIÓN OPERACIÓN N ATM.	TIPO DE CATALIZADOR
ESSO	ESSO Co.	C5/ C6	27 - 50	ATMOSFERICA	X
BP	BRITISH PET	C5/ C6	120 - 130	24 - 26	METAL NOBLE
BUTAMER	UOP	n-C4	315 - 450	X	METAL NOBLE
ISO-KELL	KELLOG	C5/ C6	345 - 450	24 - 42	METAL NOBLE
ISOMERATE	PURE OIL	C5/ C6	<430	52	METAL NO NOBLE
PENTAFINING	ATLANTIC	C5/ C6	325 - 480	49	Pt - SILICA
LINDE	LINDE	C5/ C6	<350	30	Pd - ZEOLITA
BUTOMERATE	PURE OIL	n-C4	150 - 250	14 - 30	METAL NO NOBLE
TIP	UOP	C5/ C6	250 - 370	14 - 34	Pt- ZEOLITA
PENEX	UOP	C5/ C6	100 - 200	20 - 30	Pt- ALUMINA
PENEX HOT	UOP	C5/ C6	100 - 200	20 - 30	Pt- ALUMINA
PENEX-MOLEX	UOP	C5/ C6	100 - 200	20 - 30	Pt- ALUMINA

A la fecha, han sido licenciadas más de 58 unidades del PROCESO DE ISOMERIZACIÓN TOTAL, las cuales utilizan un catalizador de tipo zeolítico, esto confiere una gran resistencia a contaminantes que comúnmente se encuentran en las cargas de las unidades de isomerización; cabe señalar que a través de los años ésta tecnología ha experimentado una gran variedad de mejoras que la mantienen en el mercado como una opción innovadora para la isomerización de corrientes de refinería tipo C5-C6 debido a su gran flexibilidad y vasta experiencia en el mercado mundial lo que hoy en día lo ha llevado a ser una de las principales tecnologías de aplicación. Se han encontrado que incrementos de octano de 20 a 30 unidades RON en las gasolinas a las que se les adicionan materiales obtenidos por estos procesos industriales, ya que algunos productos presentan índices de octano muy interesantes como se mostró en las Tablas Nos. 11 y 12 en las que se muestran los materiales orgánicos más significativos presentes en gasolinas o bien obtenidos de las operaciones de isomerización y alquilación.

2.5 CATALIZADORES PARA LA ISOMERIZACIÓN.

Hoy en día la isomerización de parafinas ligeras se ha convertido en una importante herramienta para afrontar las necesidades de alto octano y las restricciones de volatilidad en las gasolinas, misma que han tenido como consecuencia la eliminación del uso de aditivos de plomo, disminución del contenido de aromáticos y la eliminación del butano de la mezcla de gasolinas, esto debido principalmente a su alta presión de vapor, además de que éste puede ser aprovechado como materia prima en otros procesos, por ejemplo: el butano

es isomerizado a isobutano para la producción de alquilado o bien puede ser deshidrogenado a isobutileno para utilizarse como materia prima en la producción de metil terbutil éter (MTBE), o bien en las operaciones de alquilación.

Dada la importancia actual que tiene este proceso, en los nuevos esquemas de refinación del petróleo mencionaremos brevemente la evolución que ha sufrido la tecnología de los catalizadores de isomerización conforme al avance de las investigaciones, las que tienen como principal objetivo reducir la severidad de operación del proceso de isomerización, así como desarrollar un catalizador capaz de ser regenerable; por tal motivo, se describen de manera general sus principales características ya que éste es el alma del proceso de isomerización y de hecho el responsable de que las reacciones químicas que permiten la transposición de las estructuras de los hidrocarburos lineales se efectúen con mayor rapidez y a menor temperatura.

2.6 - CATALIZADORES BASE ALÚMINA.

La tecnología de catalizadores y de procesos para la isomerización de parafinas ha sido estudiada durante muchos años, siendo ampliamente conocida por la ciencia de los catalizadores, sin embargo; la reciente expansión del interés sobre el tema ha tenido como consecuencia significativas mejoras a ésta tecnología.

Catalizadores que presentan como característica la bifuncionalidad (función de hidrogenación-deshidrogenación y función ácida), se aplican ampliamente en los procesos de refinación del petróleo y la industria petroquímica. Estos catalizadores tienen una función ácida impartida por un óxido inorgánico, zeolita o halógeno con un compuesto del grupo del platino que imparte la función de hidrogenación-deshidrogenación. El catalizador de isomerización debe ser formulado mediante un balance adecuado de las funciones mencionadas para lograr las conversiones deseadas durante un prolongado período de trabajo.

El desempeño de un catalizador en procesos de isomerización depende de una gran variedad de factores, tales como el modo de preparación del catalizador, la presencia o ausencia de promotores, la calidad de las materias primas, la calidad de la carga a isomerizar, las condiciones del proceso, etc. La causa principal de la pérdida de actividad del catalizador de isomerización se debe principalmente a la formación de carbono sobre la superficie del catalizador, a compuestos de alto peso molecular en la carga o a la deficiencia de hidrógeno en la carga alimentada al proceso. Actualmente los investigadores de la ciencia de los catalizadores se encuentran frente al problema de desarrollar catalizadores que tengan alta actividad, estabilidad y selectividad, el catalizador también debe ser resistente a cambios en la severidad del proceso, poseer capacidad de regeneración y mantener sus propiedades texturales. (57)

Actualmente los catalizadores basados en metales nobles de la serie del platino y un halógeno metálico (metal halogenado) de tipo FRIEDEL-CRAFTS sobre un soporte de

tipo óxido inorgánico muestran resultados sorprendentes en el incremento del número de octano de las corrientes de naftas ligeras de tipo C5/C6. (58)

La alúmina es el agente ligante que se prefiere entre los óxidos inorgánicos, mientras que el Platino resulta ser uno de los mejores entre el grupo de componentes de los metales nobles. (59)

El soporte del catalizador.

Los soportes juegan un papel importante en los catalizadores sólidos bifuncionales. Entre las funciones de los soportes está la de mantener a las especies activas estables, protegiéndolas de la sinterización (formación de finos), así también como la de mantener una alta dispersión del componente activo. Para poder ser utilizados como soportes los sólidos, deben tener una elevada área superficial y una buena estabilidad térmica; aunque la catálisis bifuncional, en donde el soporte también participa, es necesario tomar en cuenta su acidez, debido a que está íntimamente ligada a su actividad. Los mejores soportes son aquellos que pueden ser fácilmente preparados y que sus propiedades tales como el área superficial, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, resistencia a la fractura y acidez sean reproducibles. (60)

El óxido inorgánico refractario usado como soporte del catalizador de isomerización se recomienda que el material sea un soporte poroso, de alta área superficial cuyo intervalo se encuentre entre 180 a 450 m²/g. y que sea completamente homogéneo en su composición; cuando el soporte es una mezcla de dos o más materiales refractarios, las cantidades relativas de estos materiales deben ser constantes y uniformes a través del soporte completo. (61)

Los materiales que tradicionalmente son utilizados en catalizadores bifuncionales para la conversión de hidrocarburos son los siguientes: Alúmina, dióxido de titanio, bióxido de circonio, óxido de zinc, sílica-gel, alumino-silicatos, zeolitas cristalinas dentro de estas podemos citar a la zeolita X, zeolita Y, Mordenita o zeolita L entre muchas otras.

Sin embargo, el óxido inorgánico refractario al que haremos referencia es el óxido de aluminio, del cual los más adecuados son las formas cristalinas Gamma y Eta, ya que se ha demostrado que éstas dos alúminas son las que representan mejores resultados como soportes catalíticos, debido a que muestran una acidez intrínseca, a la cual se le atribuye la actividad catalítica. La alúmina Gamma es ampliamente utilizada en la industria del petróleo como soporte de catalizadores, mientras que la alúmina Eta es menos común en esta área.

Las propiedades texturales, estructurales y químicas son diferentes para cada tipo de alúmina. Una propiedad relevante en el caso de las alúminas como soportes en catalizadores de hidroisomerización es la acidez y la capacidad de retención de la misma; ya que mediante el control de ésta, se pueden orientar o favorecer reacciones específicas. Los estudios sobre el control de la estructura de la alúmina, muestran que la variación de la

acidez está en función del área superficial y en el contenido de grupos OH dentro de su estructura cristalina dado que contienen una gran cantidad de agua ocluida. (61)

Las alúminas Eta (ϵ) y Gamma (γ) difieren en sus propiedades texturales, principalmente en el área superficial; la Gamma tiene un área superficial (BET) de 170-300 m^2/g ., y la Eta un área mucho mayor (320-440 m^2/g); dado que la actividad de un catalizador de isomerización está directamente relacionada a la habilidad del soporte de reaccionar y retener al componente que le imparte la función ácida (halógeno), esta capacidad de retención de halógenos está íntimamente vinculada con el área superficial del soporte del catalizador así como a la temperatura a la que la adición de la función ácida tiene lugar. (61)

Metal Noble (Función hidrogenante del catalizador).

Un componente esencial del catalizador es el metal activo, en este caso y fundamentalmente en la serie del platino, el metal proporciona la función hidrogenante-deshidrogenante del catalizador. Los elementos que integran esta serie son: Platino, Paladio, Rodio, Rutenio, Osmio e Iridio, de los cuales se prefieren el Platino y el Paladio por su mayor actividad. Este componente puede existir en la composición final del catalizador en forma de óxido, sulfuro, halógeno u o como metal elemental. La bibliografía recomienda que todos los componentes metálicos presentes en el catalizador deben estar en su estado elemental, ya que así es como se obtienen los mejores resultados de isomerización.

El metal puede estar presente en la composición final del catalizador en cantidades a las que sea catalíticamente efectivo, en concentraciones relativamente pequeñas, encontrándose típicamente que la concentración del metal como componente del catalizador comprende aproximadamente de 0.1 a 1% en peso del catalizador final. (62)

El metal de la serie del Platino puede ser incorporado al catalizador por cualquiera de los métodos conocidos de impregnación para la preparación de los catalizadores, los mejores resultados se obtienen cuando el componente metálico es impregnado superficialmente utilizando una solución de un compuesto complejo soluble del metal activo (Platino para la isomerización), normalmente el disolvente usado en este paso es seleccionado en base a la capacidad de disolver el compuesto complejo deseado. (63)

Típicamente, los compuestos del grupo del Platino que son empleados en la preparación de catalizadores de isomerización son el ácido cloroplatinico, cloroplatinato de amonio, ácido bromoplatinico, tetracloruro de platino hidratado, diclorocarbonil platino, dinitrodiamino platino, cloruro de paladio dihidratado, nitrato de paladio entre otros. Sin embargo, el ácido cloroplatinico se prefiere como fuente del platino, componente que provee la función metálica en los catalizadores de isomerización y reformación de naftas y puede ser impregnado sobre el catalizador sin la necesidad de utilizar ácidos minerales fuertes como disolventes tal como el ácido nítrico o el ácido clorhídrico. (64)

Compuesto Halogenante.

Otro componente esencial de los catalizadores de isomerización de tipo alúmina, es el compuesto halogenante; este compuesto es el responsable de mantener la función ácida del catalizador. Entre los compuestos halogenantes adecuados para la manufactura de los catalizadores se encuentran el cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro férrico, bromuro férrico, cloruro de zinc, tetracloruro de carbono y compuestos con propiedades semejantes. El cloruro de aluminio imparte los mejores resultados para los catalizadores que utilizan un soporte de tipo alúmina Gamma, mientras que el tetracloruro de carbono es el compuesto más adecuado para los que usan soporte de tipo Eta. (62, 63, 64)

Este componente puede ser incorporado al catalizador por uno de los métodos convencionales para adicionar compuestos halogenados. La bibliografía recomienda que para catalizadores con soporte de γ alúmina, los mejores resultados se obtienen ordinariamente cuando el metal halogenado, como el cloruro de aluminio, es sublimado sobre la superficie del soporte, la presencia de grupos hidroxilos en el soporte permiten que ocurra una reacción entre el metal halogenado de tipo FRIEDEL-CRAFTS como el cloruro de aluminio y los grupos OH del soporte de tipo alúmina y para producir centros activos $Al-O-AlCl_2$ que mejoran el comportamiento catalítico del mismo.

2.7. CATALIZADORES ZEOLÍTICOS Y SU COMPORTAMIENTO

Catalizadores de tipo zeolítico se han empleado con gran eficiencia en esta operación, entre los que destacan principalmente la mordenita sintética, material de amplio y variado estudio. Como se citó en páginas anteriores, las zeolitas, principalmente la Mordenita de origen sintético ocupan un lugar preponderante en el campo de la catálisis. En este trabajo se estudió una zeolita desaluminizada, (material al que se le ha extraído el aluminio), sin destruir su red cristalina y modificando la relación Si/Al como responsable del valor de la acidez, con el tratamiento se espera se modifiquen las cavidades dentro de las cuales se efectúan transformaciones y reacciones que llevan a la obtención de materiales que pueden ser o no de interés para las operaciones que aquí pretendemos y que pueden ser empleados en la formulación de nuevas gasolinas. (35). Dado que comentarios referentes a las zeolitas, en cuanto a su formulación, composición, características no se citaran, ya se realizó en el capítulo de alquilación.

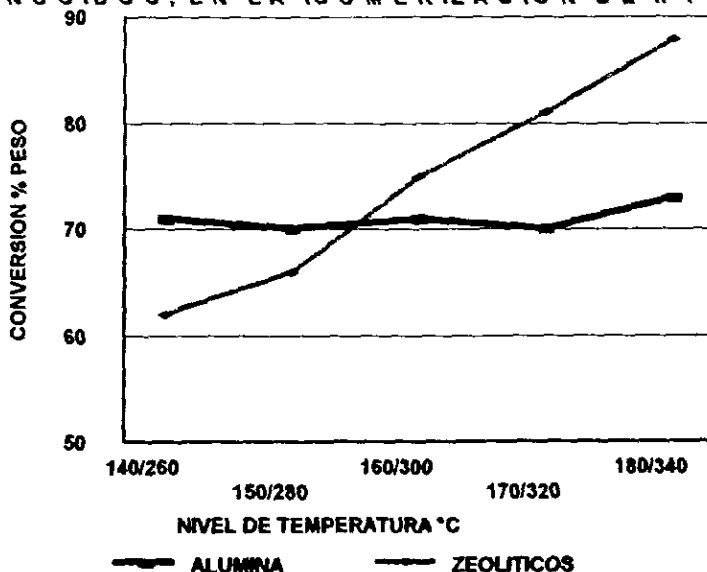
Solo con la intención de conocer más a fondo el comportamiento de las dos versiones conocidas de catalizadores en el ámbito de la isomerización a nivel industrial, a continuación se presentan una Tabla y una Gráfica donde se han resumido los datos y el comportamiento de las dos corrientes de trabajo para esta operación industrial, para poder apreciar sus diferencias y resultados.

Tabla No 14
CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS DOS SISTEMAS INDUSTRIALES

PARÁMETROS	ZEOLÍTICO	ALUMINA
PRESIÓN Kg/cm ²	29	30
TEMPERATURA °C	140-180	250-355
LHSV H ⁻¹	0.5	1.5
RELACIÓN H ₂ /HC mol/mol	0.05	2

La bibliografía, muestra que un catalizador de platino soportado sobre alúmina, que es clorada durante la operación (61), se sometió a una prueba de actividad a cinco niveles de temperatura usando n-pentano como materia prima y bajo las condiciones de operación de la Tabla No. 14, así como los datos obtenidos para una Mordenita obtenida industrialmente como material de comparación. Los materiales arriba señalados son únicamente de comparación generados de la bibliografía, (47, 49, 50, 55, 56, 65, 66). Los datos obtenidos nos permiten apreciar su comportamiento en la Gráfica No. 7. Los niveles a los que se compararon los datos fueron tomando en cuenta la máxima conversión para cada caso, temperaturas mayores no se muestran ya que conforme esta aumenta la desintegración catalítica se ve favorecida.

% DE CONVERSION EN PESO OBTENIDO PARA LOS DOS SISTEMAS CATALITICOS INDUSTRIALES CONOCIDOS, EN LA ISOMERIZACION DE n-PENTANO



Gráfica No 7

Ante los hechos expuestos y con base en la posible aplicación de zeolitas, se pretendió en este trabajo efectuar modificaciones sencillas con la intención de favorecer las

reacciones de isomerización y alquilación con base en la modificación de su contenido de aluminio, empleando zeolitas sintéticas comerciales con lo que se pretende al menos garantizar su reproductibilidad. Se pretendió modificar la acidez, el tamaño de las cavidades, tratando de hacerlos económicos y de fácil acceso, tanto en su adquisición como en su operación, más adelante se resumirán los datos experimentales que se realizaron para la evaluación de las zeolitas.

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1.- PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR ZEOLÍTICO

En este trabajo se emplearon una serie de zeolitas modificadas, que se espera presenten una acidez diferente que la original, a continuación detallamos su preparación.

La Mordenita principal material de partida y que se empleó en el desarrollo de nuestros experimentos fue Zeolon-900 H de la compañía Northon, Worcester Mass; y sus principales características son:

SiO ₂ , % en peso	76
Al ₂ O ₃ , % en peso	12
Na ₂ O, % en peso	0.5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar	10
Area superficial (m ² /g)	385
Extruidos pulgadas	1/8
Densidad g/cc	1.1
Resistencia mecánica kp.	8.0

El Zeolón - 900 H fue colocado a reflujo durante 2 horas en solución de ácido clorhídrico a concentraciones comprendidas entre 1 y 12 N. La relación liquido/sólido empleada fue 10/1 y la temperatura se fijó a 100° C. Terminado el tratamiento, el producto sólido se decanto y lavó con agua deionizada hasta la desaparición total de cloruros. Posteriormente se procedió al secado de los productos, a 140° C durante 18 horas. La última etapa consistió en analizar los cambios sufridos por las muestras en sus propiedades fisicoquímicas.

3.2- IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA CRISTALINO.

Difracción de rayos X. Las muestras desaluminizadas con las diferentes soluciones ácidas, fueron analizadas por difracción de rayos X para determinar si los tratamientos produjeron cambios a nivel estructural, teniendo como base la estructura del Zeolón-900-H. Los resultados obtenidos se observan en los siete difractogramas que se muestran en las Figuras No. 6 y 7.

Figura No. 6
DIFRACTOGRAMAS DE ZEOLITAS DESALUMINIZADAS

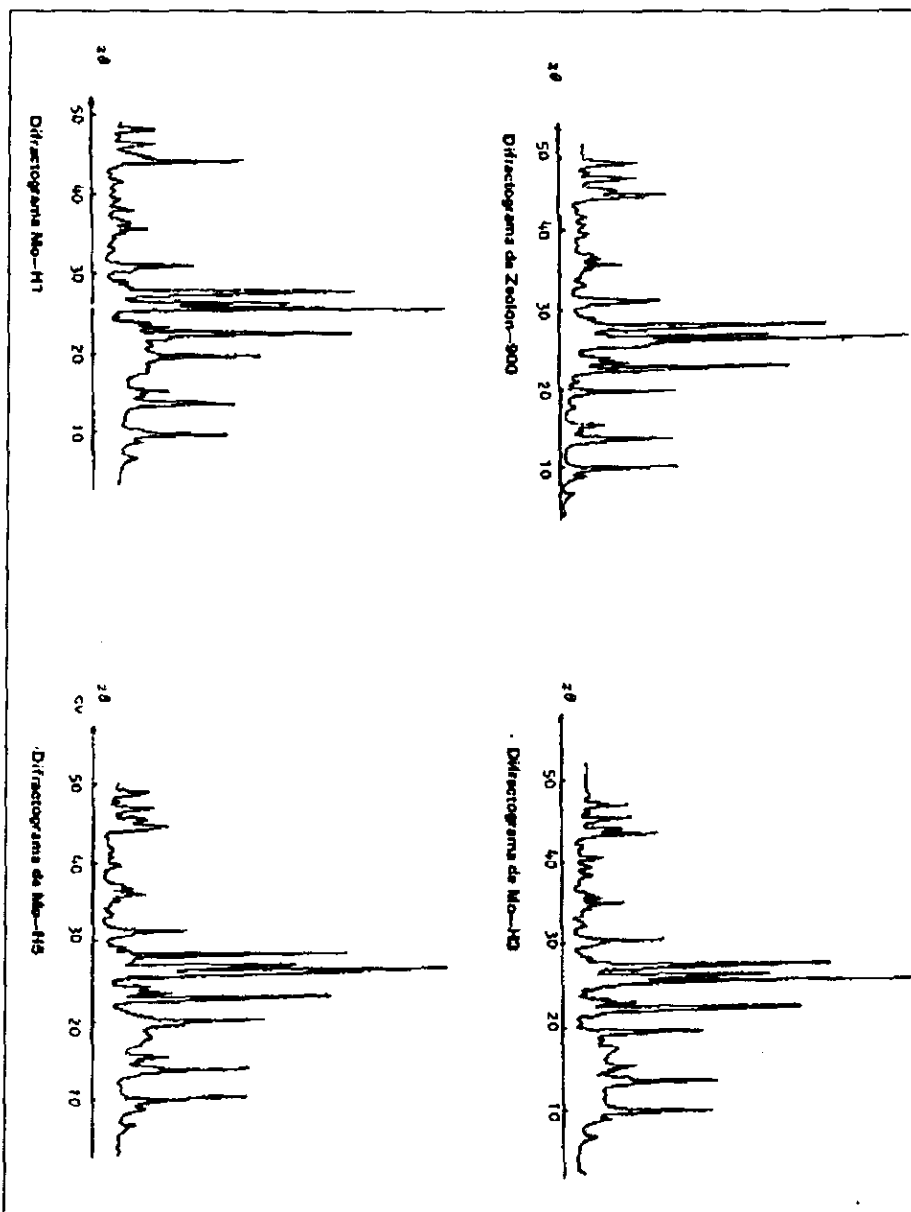
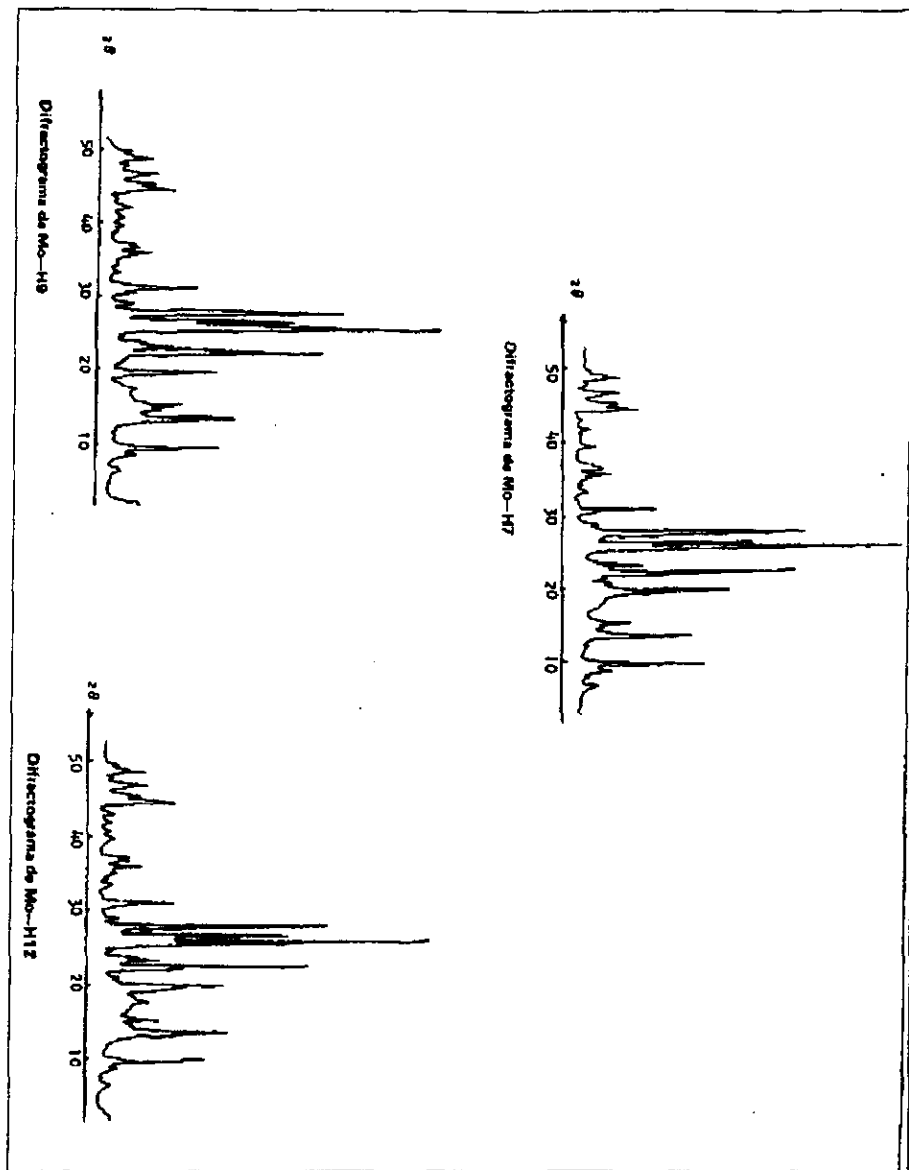
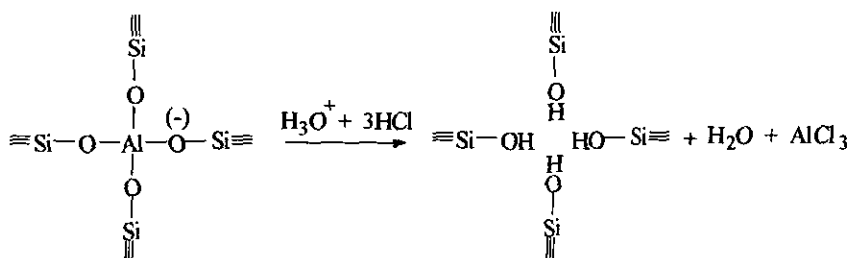


Figura No. 7
DIFRACTOGRAMAS DE ZEOLITAS DESALUMINIZADAS



En estas figuras se muestra que la estructura de la Mordenita se conserva prácticamente intacta aún al tratarla con ácido clorhídrico concentrado (12 N); estos resultados concuerdan con los obtenidos por diversos autores (69) (70), que prepararon Mordenitas con relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 600 sin encontrar modificaciones notables en la estructura de la zeolita. (67) (69) (70). La eliminación de aluminio no provoca el colapso de la estructura de la Mordenita bajo las condiciones empleadas del tratamiento. La desaluminación total puede presentarse como se muestra en la Figura No. 8.

Figura No. 8



El lugar del aluminio removido es ocupado por el hidrógeno en los grupos hidroxilo; la eliminación total del aluminio requiere, aparentemente, tratamientos muy prolongados y con soluciones ácidas de gran concentración las que podrán extraer el aluminio sin modificar nunca sus propiedades cristalinas.

Tabla No. 15

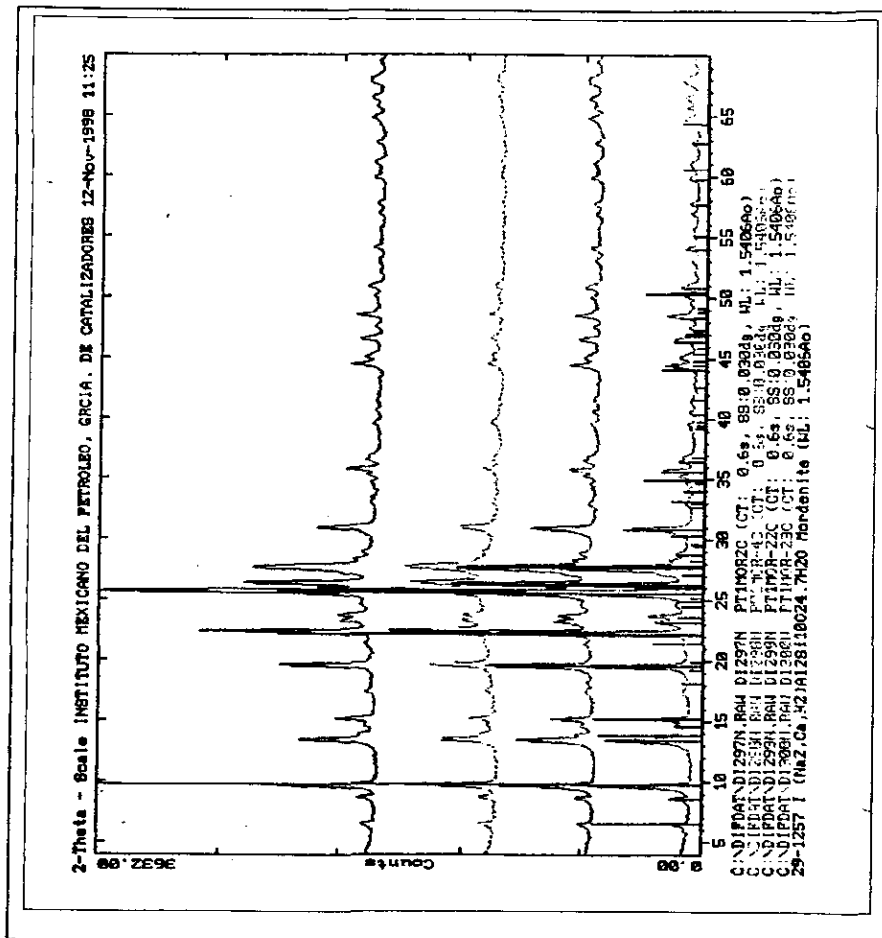
Concentración del ácido a la que fue sometida la muestra (Molar)	0	1M	3M	5M	7M	9M	12M
Clave	Zeolon-900	Mo-H1	Mo-H3	Mo-H5	Mo-H7	Mo-H9	Mo-H12

Para identificar las muestras obtenidas en este estudio así como los tratamientos ácidos a diferentes concentraciones a las que fueron sometidas cada una de estas, en la Tabla No. 15 se resume una identificación de las mismas. El grado de cristalinidad de los productos se determinó empleando un equipo de Rayos-X de las siguientes características y marca: Philips Automated X-Ray Power Diffractometersystem APD-10, Cu-Tube, Limit = 120.00, Diff. = 0.500, Wavel = 1.54050, 1.54434, 1.54.54178, AUT, DIV. SLIT. 1983-05-16 11.56 Progr. 13 N RX 192, y se emplearon dos métodos diferentes que se describen a continuación.

Con la intención de hacer comprensible la interpretación de los resultados aquí obtenidos, se anexa el patrón de difracción obtenido de diferentes mordenitas y donde se muestran las principales señales, así como su intensidad. Los datos fueron obtenidos del archivo de materiales en un equipo de difracción de Rayos X de polvos. Este patrón en

especial fue obtenidos de mordenitas ortorombicas y sus resultados fueron dados a conocer por Passaglia E. en el *Contrib. Mineral. Petrol.* 50, 65, (1975).

A continuación se muestra el patrón de difracción y posteriormente se hace una descripción de la metodología seguida para la obtención del grado de cristalinidad de nuestros materiales.



3.2.1.- MÉTODO MANUAL

Para la obtención de los difractogramas de las muestras y la determinación del número de cuentas por segundo de tres de los picos más intensos que aparecen en los diagramas.

Las condiciones instrumentales bajo las cuales se obtuvieron los difractogramas son:

- Velocidad del goniómetro: $2^\circ 2\theta / \text{min.}$
- Trayectoria de difracción: $2^\circ 2\theta$ a $40^\circ 2\theta$

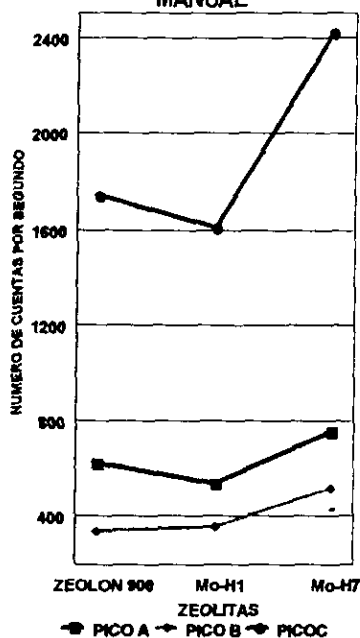
Se eligieron tres picos cuyas relaciones de intensidad I / I' fueron iguales o mayores a 70:

PICO	POSICIÓN ANGULAR	d (Å)	I / I'
A	$9.88^\circ 2\theta$	9.02	70
B	$23.44^\circ 2\theta$	3.97	70
C	$25.88^\circ 2\theta$	3.45	100

El cuanteo consiste en tomar diez lecturas del módulo del difractómetro teniendo la muestra dentro del goniómetro y bajo radiación ($K\alpha$ de cobre). Las lecturas se promedian obteniendo el resultado en número de cuentas por segundo. Las muestras analizadas fueron el Zeolon - 900 H, las Mordenitas tratadas con ácido clorhídrico 1 y 7 N (Mo-H1 y Mo-H7, respectivamente). Los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica No 8.

El análisis de las curvas nos permite observar que de manera general, el número de cuentas por segundo de los tres picos aumenta en función de la concentración del ácido empleado para el tratamiento. Un comportamiento diferente se muestra en el caso del pico B ($2\theta = 23.44^\circ$) respecto a los otros dos para la muestra Mo-H1; este pico presenta un aumento del número de cuentas por segundo mientras que en los otros dos se presenta una disminución de las mismas. Esta diferencia puede aclararse al utilizar el método de cuanteo automatizado con respecto al total, donde quedan reducidos al mínimo los errores experimentales.

DETERMINACION DE LA CRISTALINIDAD DE LAS ZEOLITAS DESALUMINIZADAS POR EL METODO MANUAL



Gráfica No. 8

3.2.2.- MÉTODO AUTOMATIZADO

La preparación de las muestras se hizo, en ambos casos, moliendo los compuestos en morteros de ágata y colocando el polvo en portamuestras de 2 x 1.5 cm y 0.2 cm de espesor. La cantidad de la muestra analizada se mantuvo constante en cada caso, obteniéndose una mayor confiabilidad y reproductividad en los resultados.

El empleo de un método automatizado permite el cuanteo del espectro total de las muestras analizadas; obteniéndose dos listados de datos para cada muestra, el primero, con los valores de la señal de fondo (SF) y los de intensidad de pico en cuentas por diez segundos, posiciones angulares de 2θ y valores de D (distancia interplanar); los valores que aparecen en cuentas por diez segundos son sin corrección por Slit de Divergencia. El segundo listado contiene valores de D, I / I' (intensidad relativa) e I (intensidad neta en cuentas por diez segundos ya corregidas por Slit de Divergencia).

Por este método se analizaron las siete muestras preparadas, partiendo de Zeolon - 900 H, así como los productos tratados con las soluciones de ácido clorhídrico a diferentes concentraciones (de 1 a 12 N), que corresponden a las nomenclaturas Mo-H (35).

Para ilustrar la salida del programa con ambos listados, en la Tabla No.16 se muestran los resultados obtenidos para la muestra tratada con solución de ácido clorhídrico 3N.

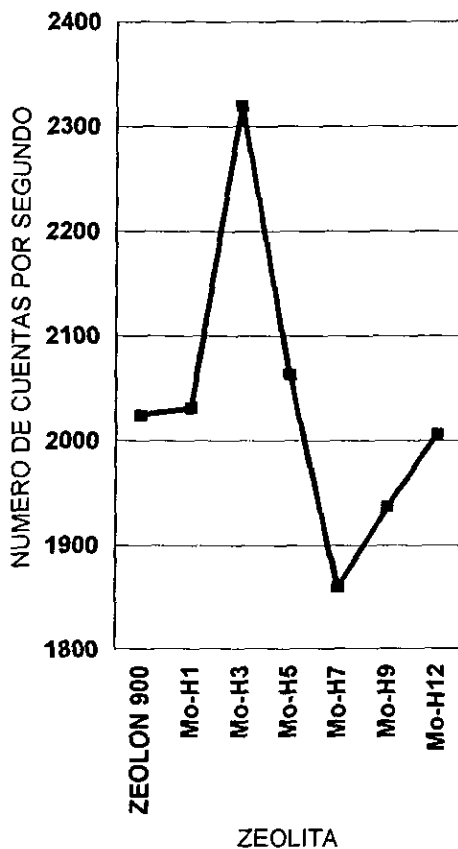
Tabla No. 16
SALIDA DEL PROGRAMA CON LOS DOS TIPOS DE LISTADOS PARA LA
MUESTRA MORDENITA Mo-H3

	SF	PICO	2θ	D	$1/l'$	I
1	399	463	6.595	13.3911	43	1917
2	525	485	8.745	10.1029	34	1524
3	525	1551	9.820	8.9991	97	4296
4	271	1559	13.596	6.5072	71	3140
5	271	358	14.038	6.3032	16	720
6	271	357	14.500	6.1033	15	673
7	271	481	14.822	5.9715	20	890
8	271	879	15.381	5.7557	35	1566
9	168	1322	19.752	4.4908	42	1867
10	195	2453	22.448	3.9572	68	3017
11	195	695	23.363	3.8043	19	822
12	195	372	23.828	3.7310	10	437
13	265	4132	25.816	3.4481	100	4437
14	265	364	25.996	3.4246	9	389
15	265	2092	26.443	3.3677	49	2195
16	265	750	26.659	3.3409	18	780
17	265	2671	27.730	3.2143	61	2693
18	243	1594	27.917	3.1932	36	1589
19	243	354	30.643	2.9150	7	323
20	243	996	31.062	2.8766	20	894
21	227	592	35.844	2.5031	11	467

34636

El conjunto de resultados para los diferentes productos nos permitió trazar la Gráfica No.9, en donde se observa que la Mordenita tratada con soluciones de ácido clorhídrico 1,3 y 5N presentan una mayor cristalinidad que el Zeolon - 900 H original, obteniéndose el máximo en (ctas/seg) para la muestra Mo-H3. Para producir un compuesto que sea menos cristalino que el Zeolon - 900 H, hay que efectuar tratamientos ácidos severos, es decir, tratar la Mordenita con soluciones de ácido clorhídrico con concentraciones mayores a 5N. Sin embargo, el aumento de la concentración de las soluciones del tratamiento no está en relación directa al menor grado de cristalinidad de los productos, ya que, como se observa en la misma gráfica la curva presenta una inflexión en el producto Mo - H7, de tal manera que, tanto Mo - H9 como Mo - H12 presentan valores de cuentas por segundo más bajos y, en el caso de Mo - H12, la cristalinidad es muy cercana a la obtenida para el Zeolon original, sin perder la cristalinidad pero si modificando su grado de acidez.

DETERMINACION DE LA CRISTALINIDAD DE LAS ZEOLITAS POR EL METODO AUTOMATIZADO



Gráfica No. 9

La extracción del aluminio por acción del tratamiento ácido provoca una modificación de malla de la Mordenita, que no necesariamente va acompañada de una destrucción del estado cristalino de la mordenita como lo mostraron los difractogramas obtenidos.

3.3.- DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ.

La importancia de los sitios ácidos de las zeolitas en diversas reacciones de conversión de hidrocarburos es muy grande, si se toma en cuenta que el carbocatión es considerado como un intermediario de dichas reacciones y que son los sitios ácidos de Bronsted los que promueven su formación a partir de hidrocarburos insaturados. La variación de la relación Si/Al provoca un cambio en las propiedades ácidas de las zeolitas, que se traduce en una mayor o menor actividad del silicoaluminato para una reacción determinada.

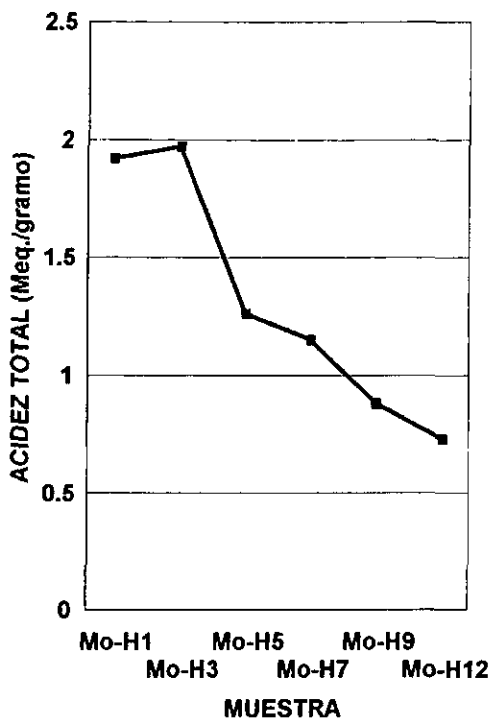
En el caso de la zeolita que nos ocupa (Mordenita), se efectuó el análisis de acidez total de cada una de las muestras después del tratamiento ácido correspondiente, por el método de absorción de amoniaco. Gráfica No.10.

El análisis de la curva nos indica que la acidez total (meq/gr) aumenta de 1.92 para Mo - H1 a 1.97 para la muestra Mo - H3. Con tratamientos ácidos más fuertes (Mo - H5 a Mo - H12), la acidez disminuye progresivamente en función de la concentración de la solución ácida utilizada. Se concluye, por lo tanto, que sólo los compuestos tratados con soluciones relativamente poco concentradas (1 y 3N) presentan un aumento en la acidez total, pero que con tratamientos más severos se observa el efecto contrario, la disminución progresiva de la acidez total, situación atribuida a la eliminación del aluminio responsable de la acidez de Lewis en la zeolita, a continuación se resumen los datos de acidez total obtenida para cada una de las muestras obtenidas por el método de absorción desorción de amoniaco.

VALORES DE ACIDEZ meq / gm. PARA CADA UNA DE LAS MUESTRAS.

MUESTRA	ZEOLON-900	Mo-H1	Mo-H3	Mo-H5	Mo-H7	Mo-H9	Mo-H12
meq/gm	1.99	1.92	1.97	1.26	1.16	0.88	0.74

VARIACION DE LA ACIDEZ TOTAL (Meq./gramo) EN FUNCION DE LA CONCENTRACION ACIDA A LA QUE FUE SOMETIDA LA ZEOLITA



Gráfica No.10

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Eberly y Kimberlin (67), quienes demostraron que los tratamientos ácidos severos efectuados sobre Mordenita, disminuyen su capacidad para absorber NH_3 , debido a la existencia de una superficie catalítica menos ácida, debido esto a la pérdida del aluminio responsable de la acidez de Lewis en la muestra tratada con ácido clorhídrico.

3.4.- DETERMINACIÓN DE LA RELACIÓN, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El cálculo de la cantidad de alúmina perdida con el tratamiento ácido efectuado sobre cada muestra y por ende el de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, se llevó a cabo utilizando un método que podemos llamar de cuantificación inversa, que consiste en la determinación precisa de la pérdida en peso de cada muestra por efectos del tratamiento con la solución ácida respectiva y que representa la cantidad de alúmina extraída. Conociendo la cantidad de Al_2O_3 (12%), de la muestra original (Zeolon - 900H), se pudo determinar la alúmina

residual en cada una de las Mordenitas tratadas y llevar a cabo los cálculos de las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ correspondientes.

En el siguiente ejemplo presentamos los cálculos realizados para la muestra tratada con una solución de ácido clorhídrico 5N (Mo - H5).

Muestra original: Zeolon - 900 H
 contenido de Al_2O_3 : 12 %
 contenido de SiO_2 : 76 %

Peso Molecular Al_2O_3 : 102 g/mol
 Peso Molecular SiO_2 : 60 g/mol

Mo - H5:

Pérdida en peso por el tratamiento ácido: 5.8 % que corresponde a la cantidad de Al_2O_3 extraída.

El contenido de SiO_2 se mantiene inalterado.

Cálculos:

Cantidad de Al_2O_3 residual en Mo - H5: $12 - 5.8 = 6.2$ %

Tomando 100 gramos como base de cálculo:

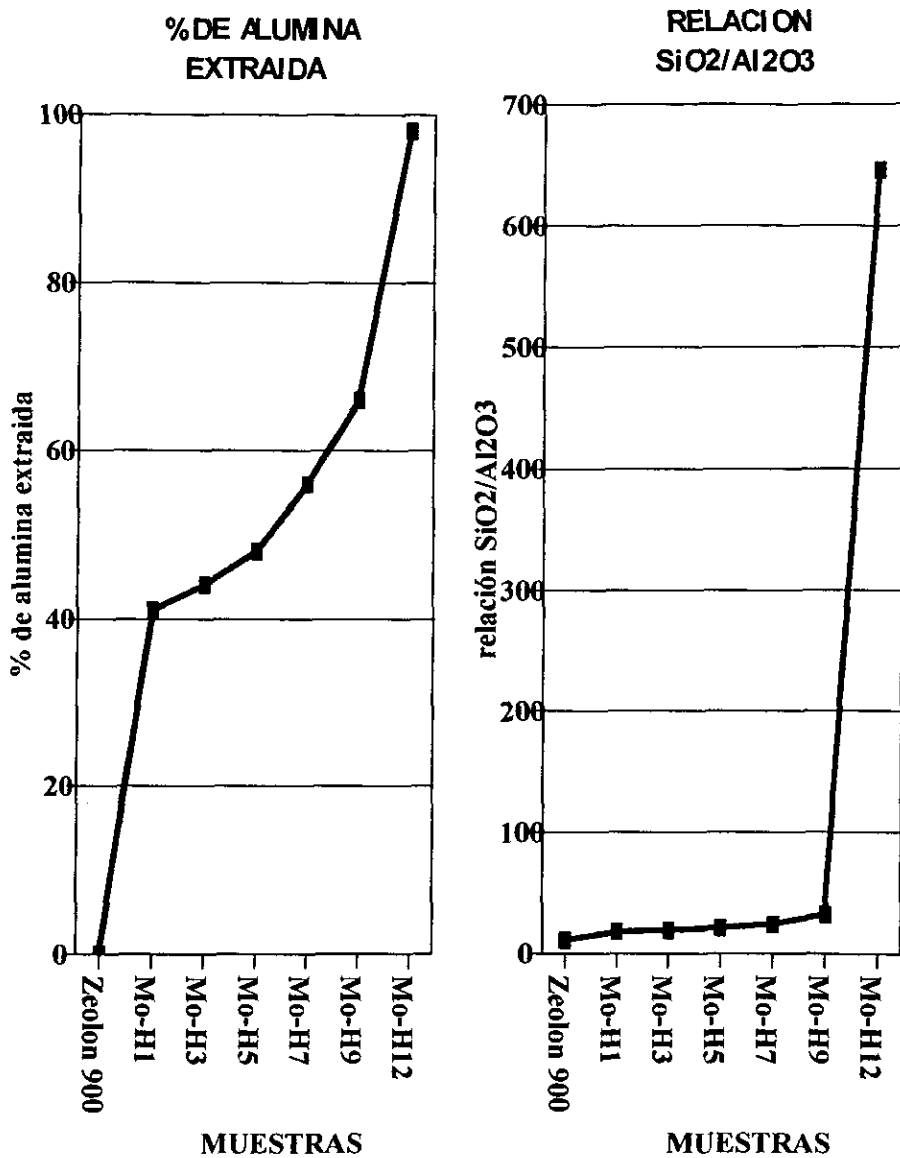
número de moles de Al_2O_3 : $6.2 \text{ gr}/102 \text{ gr mol}^{-1} = 0.0607$ moles

número de moles de SiO_2 : $76 \text{ gr}/60 \text{ gr mol}^{-1} = 1.2666$ moles

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ molar} = \frac{1.2666}{0.0607} = 20.838$$

Los resultados obtenidos para el conjunto de muestras utilizando el método de cálculo descrito anteriormente, además de la pérdida de peso, se apoyaron con la cuantificación de aluminio en las soluciones residuales del tratamiento mediante absorción atómica empleando un equipo Perkin Elmer modelo S-2380, los resultados obtenidos se presentan en la Gráfica No.11.

De acuerdo con la figura, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta desde el valor de la Mordenita de partida así; de Mo - H1 a Mo - H9 se observa un aumento moderado, sin embargo resulta ser muy grande en el caso de Mo - H12, cuya pérdida en alúmina fue del 98.33 %, pero sin observarse, aun con estos valores ninguna modificación en la estructura cristalina, como se demostró con los difractogramas obtenidos en el equipo de difracción de rayos X.



Gráfica No.11

4.- DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA LA EVALUACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA A NIVEL PILOTO.

4.1.- DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LA PLANTA PILOTO.

La planta piloto empleada para la evaluación de los catalizadores se describe en la Figura No.9, en donde se pueden apreciar sus principales componentes así como sus características, dimensiones, así como otros componentes y reactivos que se enlistan a continuación:

1.- Tanque de O₂, N₂ ó H₂ marca comercial 99.9 % de pureza, con regulador para control de presión de salida y carátulas de 0 - 14 Kg/cm².

2.- Dispositivo para secado de gases, a base de CaSO₄, (Drierita) construido en plástico de 900 cc. de capacidad.

3.- Medidor de gas, comercial (l/min).

4.- Mezclador de corrientes de reacción, construido en acero inoxidable 316C, para homogenizar la mezcla de reacción y precalentar.

5.- Baño de temperatura constante de acero inoxidable con un recipiente de vidrio de 1 litro de capacidad, con placa de vidrio poroso para regular un flujo uniforme para carga de materiales líquidos cuando así se requiera, un termómetro de vidrio de -10 °C a 120 °C para conocer la temperatura. En este caso los materiales en forma gaseosa fueron alimentados directamente del cilindro mediante manuales de regulación de presión. La medida de flujo se realizó mediante un tubo graduado y una perilla con jabón para su adecuado suministro (sin ilustrar).

6.- El reactor de acero inoxidable 316C esta constituido con bridas del mismo material, malla de acero inoxidable, para soporte del catalizador, (el volumen máximo del catalizador podrá ser hasta de 500 ml), entrada para termopar de 1/8" y 45 cm de longitud, en Cromo - Níquel, con punta en el seno de reacción. La descripción, dimensiones y forma del reactor se muestran en la Figura No.10.

El horno está construido en ladrillo refractario de una sola pieza forrado de lámina, las resistencias son de níquel en alambre continuo, controlado mediante un medidor-controlador de temperatura para trabajo pesado de 0 a 500 °C con variación de temperatura de +- 2°C.

7.- Medidor, indicador y controlador de temperatura marca West de uso industrial, con control de temperatura en +- 2 °C e intervalo de operación de 0 a 500 °C.

8.- Equipo para separación de material condensado si se requiere para la recuperación de líquidos de 1 litro de capacidad construido en vidrio y enfriado externamente mediante un recipiente que contendrá una mezcla acetona- hielo seco (CO₂).

9.- La espiral o Loop de inyección, para toma de muestras, de 4 vías, construido en acero inoxidable y cubicada para 0.4 ml.

10.- Cromatógrafo de gases, marca Zimatsu, con detector de conductividad térmica, con una columna de 12 m de largo en 1/8" de diámetro, empacada con PORAPAK Q malla 80 - 100.

11.- Motocompresora para limpieza de equipo, con un motor de 1/3 HP y tanque de almacenamiento de aire para una presión de trabajo de 150 lb.

Toda la tubería es de acero inoxidable de 1/4" de diámetro, las válvulas en su mayoría de aguja para manejo de flujos pequeños, marca Hocke, las uniones son de ferrul de 1/4 con tuerca atornillable de la misma medida, así como los aditamentos de presión, la mayoría de las tuberías fueron cubiertas con cintas de calentamiento y recubiertas con cintas de asbesto para evitar condensaciones a lo largo de su conducción, a excepción de las tuberías de venteo al final de la operación de material plástico, el resto es de acero inoxidable.

Figura No. 9
PLANTA PILOTO

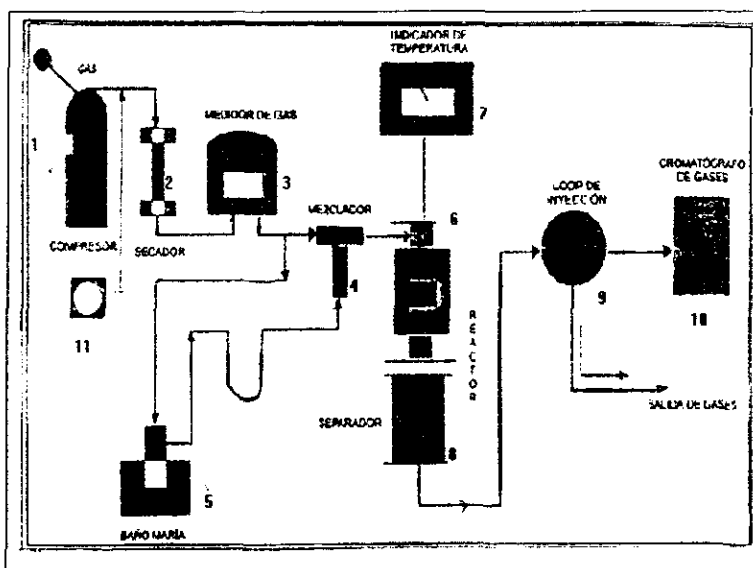
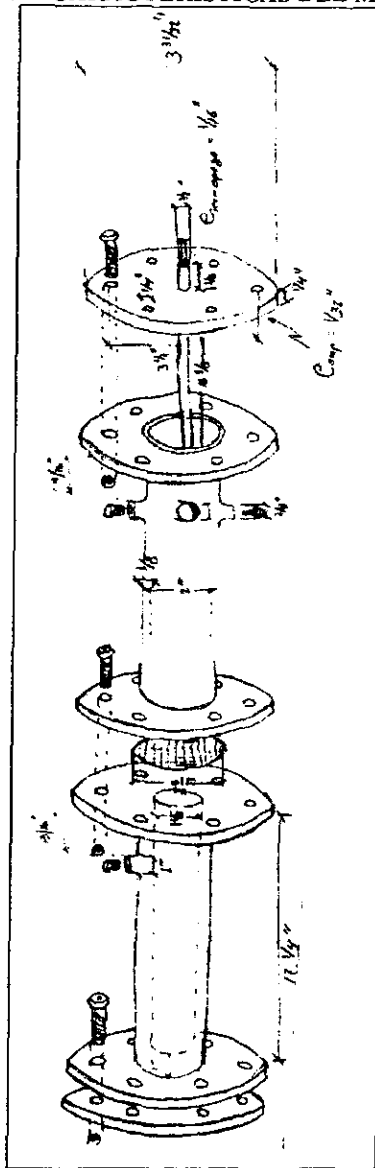


Figura No.10
DIMENSIONES Y CARACTERÍSTICAS DEL MICROREACTOR



4.2.- CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ALQUILACIÓN.

A continuación se muestran los parámetros de operación más sobresalientes: temperatura, presión, espacio velocidad (WHSV) y relación parafina/olefina, para la reacción de alquilación.

Temperatura	:	60 - 100 °C
WHSV h ⁻¹	:	5 (Referido a la parafina)
Relación Parafina / olefina	:	5 / 1
Presión	:	5 Kg / cm ²
Carga	:	iso-butano / butenos
Catalizador	:	extruidos de 1/8".
Diluyente Nitrógeno:		solo para limpieza.

Se compararon los datos tomando en cuenta la máxima conversión; temperaturas mayores a las mencionadas no se muestran ya que conforme esta aumenta las reacciones de oligomerización, polimerización y desintegración catalítica se hacen más significativas.

Los materiales orgánicos empleados en esta experimentación fueron donados por Petróleos Mexicanos, procedentes de sus unidades de operación en las Refinerías de Tula en el Edo. de Hidalgo y Minatitlán en el Edo. de Veracruz. Estos materiales guardan la relación 2 : 1, respecto a la mezcla 2-Buteno : 1-Buteno y una relación 2 : 1 : 1, respecto a la relación: 2-Buteno : 1 Buteno : Isobuteno.

Las propiedades sobresalientes de los materiales aquí empleados se muestran en la Tabla No. 17

Tabla No. 17

PRODUCTO	PM	Densidad g/cc	Punto Ebull. °C	Pureza %
Isobutano	58	0.563	-12	98
1-buteno	56	0.595	-6	94
2-buteno-cis	56	0.621	3.7	94
2-buteno-trans	56	0.604	0.9	94

Un análisis cromatográfico detallado empleando columnas capilares de gran tamaño, realizado en el laboratorio de investigación en Química Orgánica de la ESIQIE a cargo del Ing. Heliodoro Hernández L., estableció por medio de varias muestras de gases de refinería la siguiente composición volumétrica para gases que pueden ser materia prima en operaciones de alquilación, isomerización, oligomerización, polimerización, etc. Ver tabla No. 18

Tabla No. 18

COMPONENTE	% VOLUMEN
ETANO	0.08
PROPANO	13.45
PROPENO	28.33
Iso-BUTANO	20.02
n-BUTANO	4.87
1-BUTENO	4.51
Iso-BUTENO	4.62
TRANS 2-BUTENO	5.10
CIS 2-BUTENO	3.28
Iso-PENTANO	11.18
n-PENTANO	0.72
CIS Y TRANS 2-PENTENO	0.51
2 METIL, 1-BUTENO	1.02
2 METIL, 2-BUTENO	1.13

Las propiedades texturales de las zeolitas utilizadas como catalizadores en este trabajo se muestran en la Tabla No 19. El área superficial de los catalizadores se determinó por el método BET, empleando un sortómetro marca ASAP 2000 de MICRO MERITICS Co. La resistencia mecánica se determinó por medio de un equipo INSTRON modelo 8, de alta resolución, por métodos estadísticos. La densidad determinada es la denominada suelta, obtenida empleando una probeta y el peso, no se especifica otro tipo de densidad como la compacta, empaque o llenado. Otras propiedades intrínsecas de las mismas fueron citadas en su oportunidad.

Tabla No. 19

CATALIZADOR	ÁREA SUPERFICIAL m ² /g	RESISTENCIA MECÁNICA Kp.	DENSIDAD g/cc
ZEOLON 900-H	385	8	1.10
Mo-H1	373	8.1	1.16
Mo-H3	354	8.2	0.92
Mo-H5	303	7.2	0.89
Mo-H7	281	7.0	0.98
Mo-H9	263	5.5	0.86
Mo-H12	268	4.9	0.83

4.2.1- PROTOCOLO DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ALQUILACIÓN.

En esta parte daremos a conocer de modo simplificado los pasos que se siguieron en la planta para alquilación que trabajará bajo las condiciones antes establecidas y que ahora describiremos:

Limpieza del reactor: para mantenerlo limpio es conveniente hacer un barrido previo a la experimentación, para esto se cierra el equipo, se sellan las juntas, y se introduce una corriente de aire previamente seco a una velocidad de 15 l/min a una temperatura que varía de ambiente a 200 °C manteniéndola así por espacio de 2 horas. Tiempo en el que se pueden verificar fugas o hacer reparaciones preliminares.

Después de 2 horas, se corta la energía y una vez que el equipo llega a temperatura ambiente se corta la corriente de aire seco. Con el reactor limpio se colocan en él 50 ml del catalizador que se pretenda evaluar. Para ello se colocan 5 cm de fibra de vidrio por la parte baja y 5 cm más por la parte superior, para evitar que se pierda o redisperse durante la prueba.

- Una vez que se ha colocado el catalizador, se alimenta nitrógeno seco, para verificar fugas (solo en el reactor) a una velocidad de 6 l/hr, una vez verificadas las posibles fugas, manteniendo la presión a 5 Kg / cm² durante todo el proceso, se inicia el calentamiento a una velocidad de 10 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de trabajo inicial de 60 °C.
- Posteriormente se inicia la alimentación de isobutano a una velocidad de 300 ml/min y de 2-buteno con un flujo de 60 ml/min midiendo los flujos de cada uno de los materiales por separado mediante un dispositivo de columna con burbuja, se establece un programa de estabilización tomando muestras a los 20 min una vez alcanzada la temperatura de la prueba y luego con intervalos de 20°C hasta los 100°C.
- Terminada la prueba a 100 °C, se corta el flujo de materiales y energía, se introduce nuevamente una corriente de nitrógeno seco, se deja que la temperatura baje hasta 20 °C y se corta el flujo de gas hasta temperatura ambiente, posteriormente se depresiona el reactor.

Al llegar a la temperatura ambiente se puede regresar al punto inicial de lavado y acondicionamiento del equipo.

4.3.-CONDICIONES DE OPERACIÓN EN LA ISOMERIZACIÓN.

Tratando de establecer un procedimiento adecuado de evaluación para la reacción de isomerización se utilizaron las condiciones que se encuentran en la Tabla No 14, (pag. 54) con algunas modificaciones con objeto de que el proceso sea seguro.

Considerando que la operación es riesgosa por el uso de hidrogeno. Nuestra experimentación deberá ser cuidadosa por lo tanto se utilizaron condiciones de operación suaves como las siguientes:

Temperatura	:	250 - 400 °C
LHSV h⁻¹	:	1 ó 2
Relación H₂/HC	:	1
Presión	:	Atmosférica
Carga	:	n-hexano
Catalizador	:	extruidos de 1/8" (50g.)
Diluyente Nitrógeno	:	él suficiente para el arrastre de la carga

El n-hexano empleado fue adquirido en Sigma con las características que se muestran a continuación:

Peso Molecular	:	86.16
Pureza	:	99%
Densidad	:	0.66 g/ml
Punto de fusión	:	-95 °C
Punto de ebullición	:	69 °C

No se empleo pentano que sería más representativo, debido a la dificultad para obtenerlo con buena pureza en el país, así como su volatilidad y peligrosidad de envasado y manejo.

Las propiedades texturales de las zeolitas experimentadas en este trabajo son las mismas que se señalaron en la Tabla No 19.

4.3.1-PROTOCOLO DE OPERACIÓN PARA EL PROCESO DE ISOMERIZACIÓN.

En este caso se describe el protocolo simplificado de paro y arranque de la planta piloto para trabajar bajo las condiciones que la isomerización requiere en las condiciones antes establecidas y que ahora describiremos:

- Para mantener limpio el reactor, es conveniente hacer un barrido previo a la experimentación, para esto se cierra el equipo, se sellan las juntas, y se introduce una corriente de aire previamente seco a una velocidad de 15 l/min y de temperatura ambiente a 200 °C manteniéndola así por espacio de 2 horas, tiempo en el que se pueden verificar fugas y hacer reparaciones preliminares.

- Después de 2 horas se corta la energía y una vez que el equipo recupera la temperatura ambiente se corta la corriente de aire seco.

El reactor se limpia y se colocan los materiales en sus correspondientes recipientes y lugares:

Hexano en el alimentador:	1 L.
Vol. de Catalizador a utilizar	50 ml.

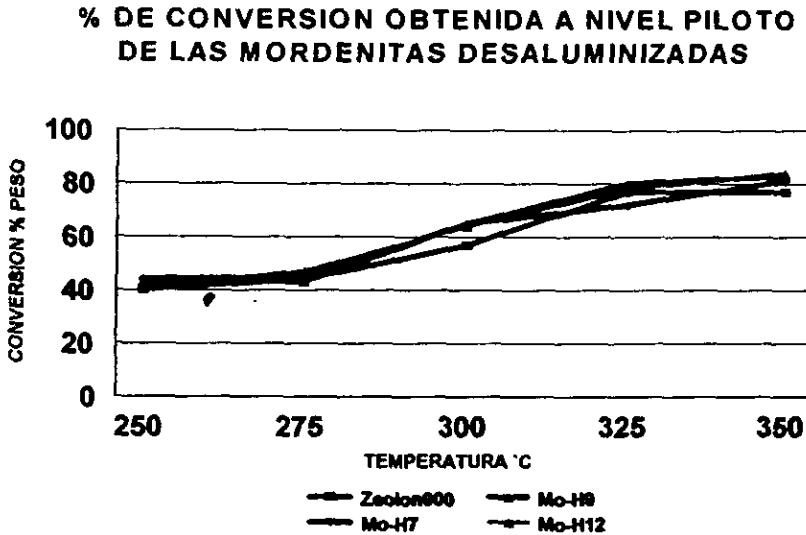
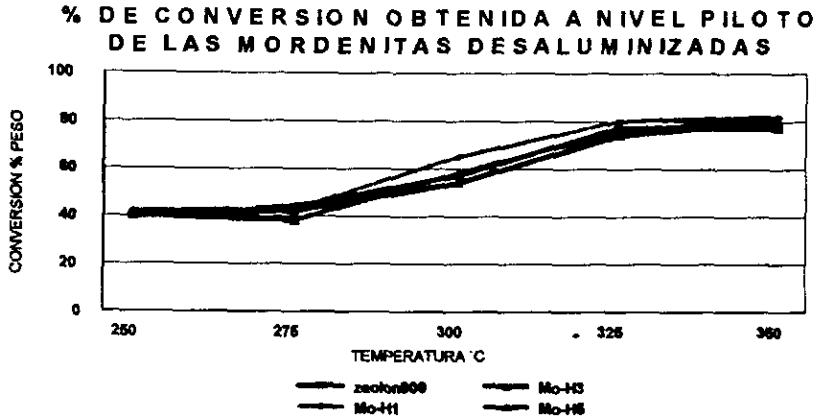
- Una vez colocados, se inicia con el paso de nitrógeno seco, para reconocer fugas (solo en el reactor) a una velocidad de 6 l/hr, una vez verificadas las posibles fugas, se inicia el calentamiento a una velocidad de 10 °C/min, hasta alcanzar la temperatura de trabajo inicial de 250 °C.
- Se inicia el paso de hidrógeno seco a una velocidad de 3 l/hr.
- Se inicia el paso por arrastre de nitrógeno del hexano a una velocidad de 2.18 ml/min y se establece un programa de estabilización tomando muestras cada 2 horas hasta los 400 °C.
- Terminada la prueba a 400 °C, se corta el flujo de hexano y se introduce nuevamente una corriente de nitrógeno seco, se baja la temperatura hasta 200 °C momento en el que se corta el flujo de hidrógeno y se mantiene solo el nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Al llegar a la temperatura ambiente se corta el flujo de nitrógeno y se puede regresar al punto inicial de lavado y acondicionamiento del equipo.

5.-RESULTADOS.

Las muestras de Mordenita desaluminizada, junto con la muestra de Mordenita, Zeolon 900-H fueron sometidas a una operación de isomerización para apreciar si existían modificaciones ó alguna acción significativa bajo las condiciones de operación con las corrientes y flujos que se establecieron anteriormente.

Gráfica No. 12

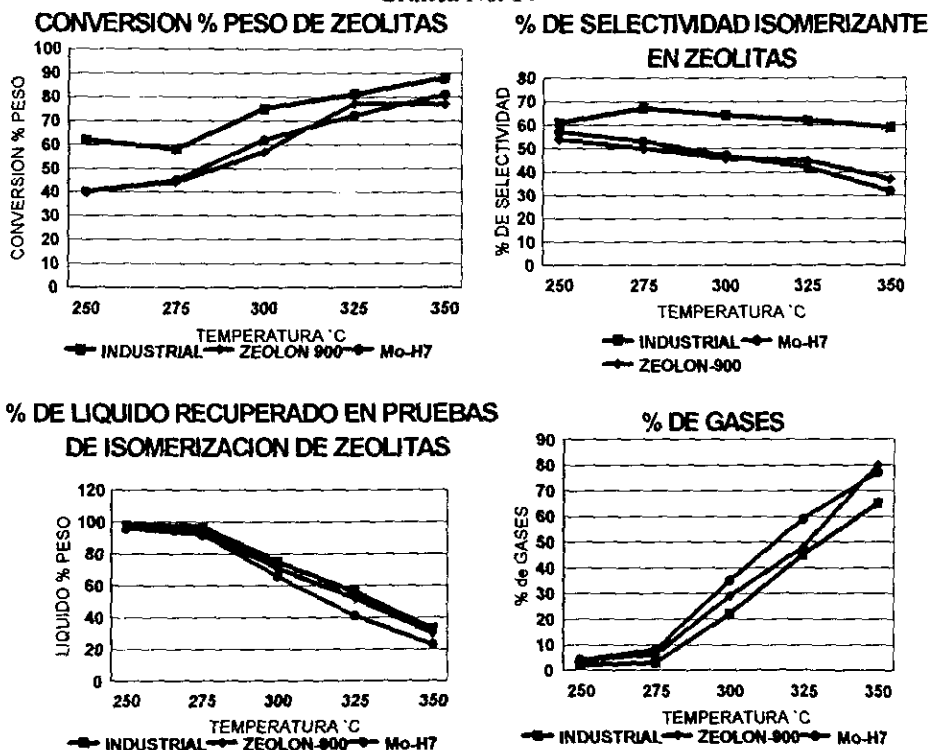


Gráfica No. 13

Los resultados se muestran en las Gráficas No. 12, 13 y 14, donde se han marcado los datos y resultados obtenidos, donde se muestra: el comportamiento ó la tendencia de trabajo del Zeolon-900 como catalizador y se compara con los datos de otras zeolitas desaluminizadas obtenidas durante los tratamientos ácidos.

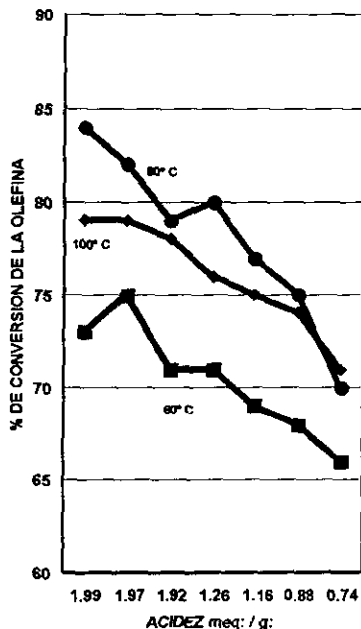
La conversión de material fue establecida en función del hexano alimentado y no se trato de identificar cada uno de los materiales obtenidos como se efectuó en el caso de la alquilación, solamente se cuantificó la parte líquida y los gases generados empleando como equipo de identificación el mismo cromatógrafo y columna que se citó en el caso de la alquilación, la Gráfica No. 14 muestra una serie de resultados que se pueden distinguir de aquellos obtenidos para una Mordenita industrial, bajo las condiciones de operación ya señaladas en párrafos anteriores, así como los datos de Zeolon 900-H y la muestra desaluminizada Mo-H7. Además se muestran los resultados de conversión, selectividad, líquido recuperado, así como los % de los gases producidos.

Gráfica No. 14



Por otro lado las muestras de Mordenita desaluminizada, junto con la muestra de Mordenita-Zeolon 900-H, fueron sometidas al proceso de alquilación para conocer su capacidad catalítica y ver si existían modificaciones o alguna acción significativa bajo las condiciones de reacción, con las corrientes y flujos ya citados.

Gráfica No. 15
% DE CONVERSION DE LA OLEFINA EN LA CORRIENTE, A DIFERENTES TEMPERATURAS

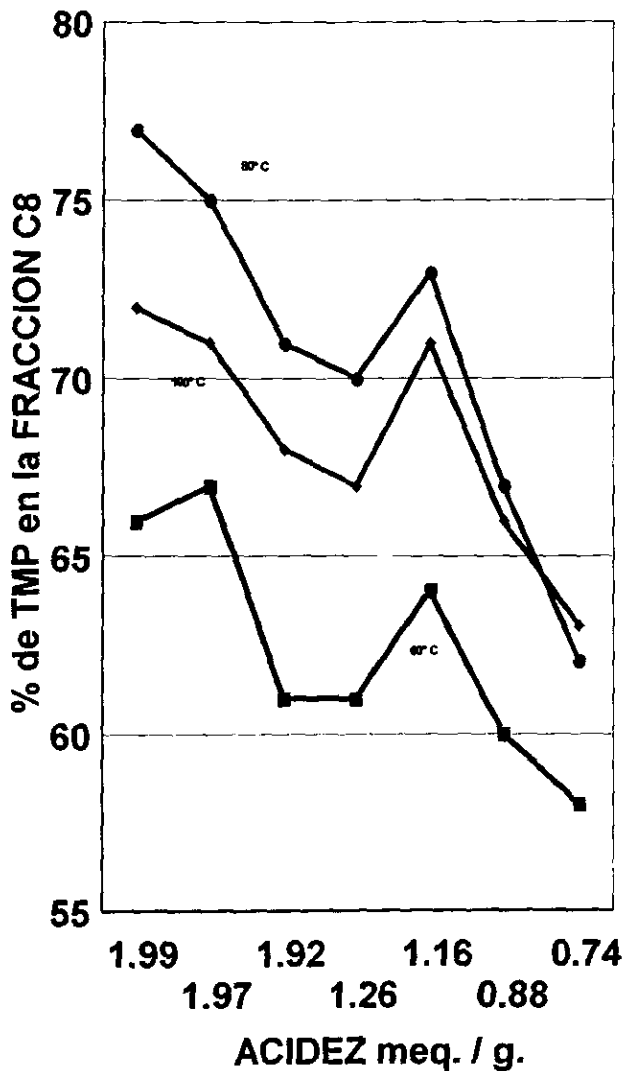


La Gráfica No. 15 muestra el comportamiento y la tendencia de la mezcla de reacción al paso de la corriente en las zeolitas en función de la acidez de las mismas. En las graficas se muestran los resultados con referencia a la olefina debido principalmente a que su cantidad es menor y es más fácil medir su transformación, desaparición o cambio. Los datos fueron obtenidos a tres temperaturas 60, 80 y 100 °C, como se mencionó al principio de esta sección, los datos a temperaturas menores no se muestran, sin embargo de la experiencia se conoce que se obtienen conversiones poco representativas, aunque también a temperaturas mayores de 100 °C tampoco se muestran valores interesantes, tal vez, debido a que las reacciones como la oligomerización y la polimerización tienen un mayor efecto de lo que aquí se espera que es la operación alquilativa con el catalizador sólido.

La fracción líquida recuperada fue recolectándose en un recipiente o trampa enfriada mediante una mezcla de acetona-hielo seco, posteriormente la mezcla se lleva a temperatura ambiente para ser medida y evaluada.

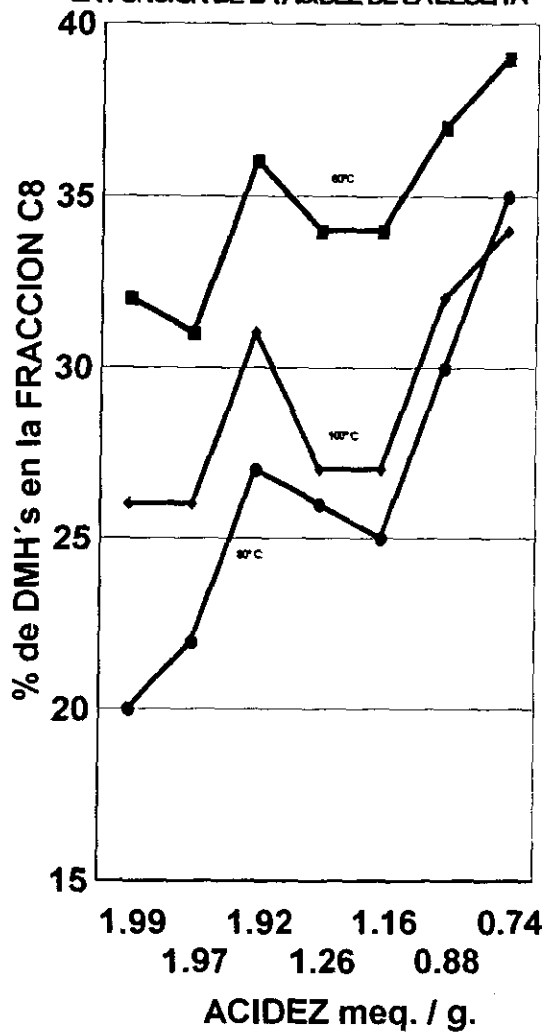
Del material líquido recuperado se evaluaron solamente materiales con contenido de carbono C_8 , así como los derivados C_9 no se investigaron, de la misma manera compuestos con más de 9 átomos de carbono que no representan ni el 4% del recuperado en algunos casos. Las Gráficas Nos. 16 y 17, nos muestran la tendencia de formación tanto para trimetil-pentanos (TMP's), como para dimetil -hexanos (DMH's), en función de la acidez de la zeolita.

Gráfica No 16
TMP's OBTENIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS
EN FUNCION DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA



Gráfica No. 17

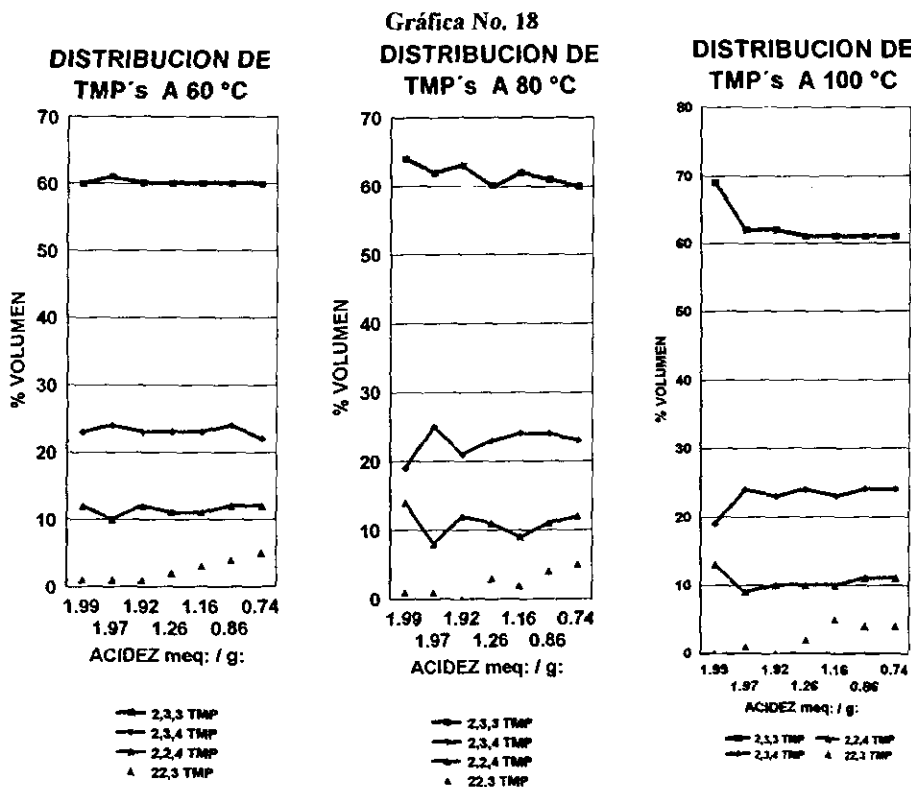
DMH's OBTENIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS EN FUNCIÓN DE LA ACIDEZ DE LA ZEOLITA



Los materiales que fueron identificados como isómeros del C₃ se separaron mediante cromatografía en fase gaseosa, los resultados mostraron que los TMP's y DMH's que se lograron reconocer en orden de importancia son los que se enlistan a continuación.

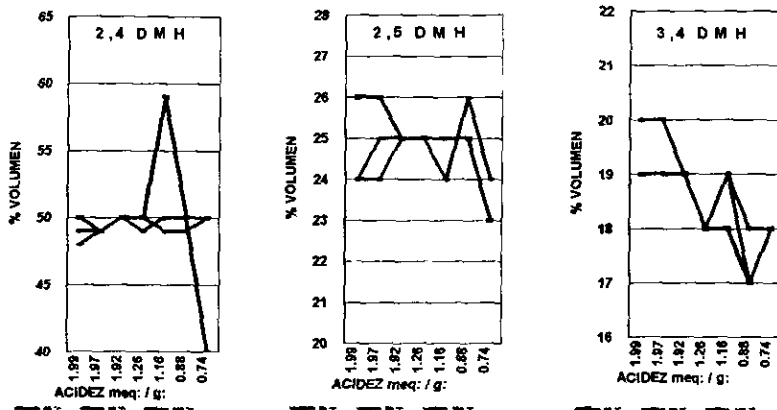
TMP's	DMH's
2,3,3	2,4
2,3,4	2,5
2,2,4	3,4
2,2,3	2,3
-	2,2

Los porcentajes de cada uno de los isómeros obtenidos a diferentes temperaturas de trabajo originaron para los TMP's., la Gráfica No 18.

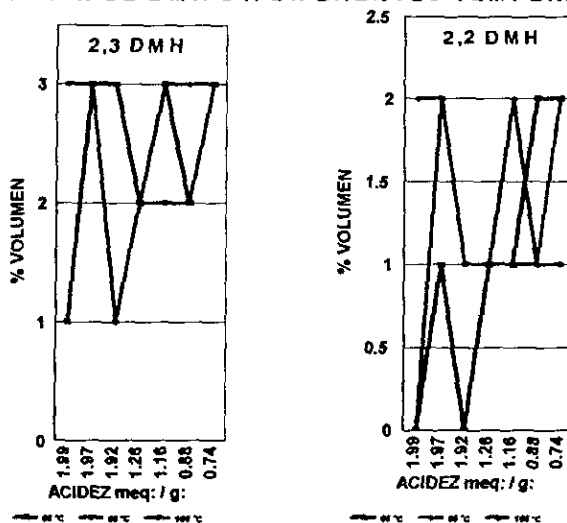


La Gráfica No 19, muestra la formación de DMH's a las diferentes temperaturas de trabajo

Gráfica No 19
FORMACION DE DMH's A DIFERENTES TEMPERATURAS



FORMACION DE DMH's A DIFERENTES TEMPERATURAS



CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio del tratamiento ácido a diferentes concentraciones sobre Mordenita nos llevan a las siguientes conclusiones:

- 1.- El tratamiento ácido no provoca alteraciones en los difractogramas de los compuestos; la extracción de aluminio puede efectuarse en la Mordenita sin afectar su estructura de base.
- 2.- Se demostró que el tratamiento de la Mordenita con soluciones ácidas a concentraciones progresivamente mayores no necesariamente provoca una disminución de la cristalinidad de los productos; por el contrario, el tratamiento con soluciones a baja concentración hace que los productos presenten una mayor cristalinidad que la Mordenita de partida y no es sino con soluciones a alta concentración ácida que la cristalinidad disminuye.
- 3.- El estudio de la acidez total mostró que el tratamiento con soluciones a baja concentración aumenta la acidez de las muestras y que los tratamientos ácidos severos provocan su disminución, esto se debe principalmente a que los aluminios responsables de la acidez de Lewis fueron eliminados causando una disminución en la misma.
- 4.- Se presentó el método de determinación de la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ desarrollado en el laboratorio, mediante un método de cualificación inversa como se mencionó en su oportunidad.
- 5.- Se obtuvieron relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayores a 600 con tratamientos con ácido clorhídrico concentrado, sin que se provocara la destrucción de la estructura de la Mordenita original.
- 6.- Su resistencia mecánica se ve alterada por el tratamiento ácido, haciéndola más frágil y aumentando su atrición, posiblemente por destrucción de aditivos empleados en su formación.
- 7.- El área superficial disminuye conforme se incrementa la acidez del tratamiento, esto posiblemente por la eliminación del aluminio.
- 8.- La densidad se ve disminuida por las remociones de iones, sin embargo; es poco significativa y a concentraciones fuertes es más notable.

Por otro lado, gasolinas con alto número de octano están siendo obtenidas, sobre todo en los Estados Unidos de Norteamérica, mediante la alquilación en medio ácido de la mezcla parafina / olefinas, llegando a cubrir por este medio del 10 al 15 % del llamado pool de gasolinas en una refinería en operación. Como se mencionó en los antecedentes del proceso, la eliminación de Plomo como tetraetilo en la composición de las gasolinas empleado durante muchos años como elemento incrementador del índice de octano de las mismas, así como los aromáticos con buen índice de octano que paulatinamente se han tenido que eliminar debido a los problemas que producen en la piel de los seres humanos.

La alquilación ha sido una arma importante en la que los refinadores han puesto atención para dar solución a muchos de los problemas para la formulación de nuevas gasolinas, en los últimos 30 años se han desbordado los estudios referentes a su aplicación, principalmente la mayoría de los intentos a la aplicación de un catalizador sólido que evite los problemas de manejo, corrosión y operación que se tienen con los catalizadores líquidos.

Todos los isómeros del buteno son capaces de ser empleados como materia prima en reacciones de polimerización, isomerización, dimerización y alquilación, así como otros alquenos de interés para la elaboración de gasolinas.

Las reacciones que presentan los materiales implicados en ésta operación son tan rápidas que cuando se ponen en contacto, en presencia de un catalizador ácido generan materiales de tamaño molecular mayor, de estructura y propiedades adecuadas para la elaboración de combustibles.

Las pruebas de actividad catalítica nos mostraron que las condiciones de operación aquí establecidas tal vez no sean las adecuadas, sin embargo, mostraron la tendencia en el comportamiento de las zeolitas desaluminizadas, esto nos lleva a hacer las siguientes observaciones:

- 1.- Los catalizadores empleados son baratos, ya que no contienen metales nobles ni algún otro para tener actividad, no requieren tratamientos delicados y presentan actividad alquilante.
- 2.- Los catalizadores no requieren de ningún pretratamiento, lo que facilita su trabajo en forma inmediata.
- 3.- A diferencia de los procesos industriales que operan a 10 - 15 Kg/cm² de presión de operación en nuestro caso se trabajó a presión más baja, mostrando conversiones cercanas a las industriales aun a temperaturas bajas.
- 4.- Se estableció como parámetro de trabajo el intervalo 60 - 100 °C sin embargo a 80 °C se presenta una gran actividad por lo que tuvimos que establecer los 100 °C como temperatura máxima de trabajo.
- 5.- A temperaturas menores de 60 °C se muestran bajas conversiones de olefina y poco producto alquilado, a los 80 °C es donde se muestra un máximo de conversión con mayor cantidad de producto alquilado, temperaturas mayores a los 100 °C no se intentaron, ya que la cantidad de producto alquilado disminuye posiblemente al verse favorecidas otras reacciones como la oligomerización y la polimerización
- 6.- Posiblemente puedan lograrse mejores rendimientos aumentando la presión o bien a flujos más bajos o con relaciones parafina/olefina diferentes.
- 7.- El comportamiento de los catalizadores zeolíticos desaluminizados resulta ser adecuado ya que presenta una mejor selectividad hacia TMP's que hacia DMH's aunque ambos tipos

de materiales son apropiados para la reformulación de nuevas gasolinas, debido a que sus índices de octano son altos como se puede apreciar en la Tabla No 12, donde se enlistaron los materiales más significativos obtenidos en operaciones industriales de alquilación.

8.- Aparentemente la desaluminación del Zeolon -900, nos llevaría a incrementar la acidez de la misma y con esto aumentar la actividad alquilante del catalizador sólido, sin embargo como se aprecia en los resultados la actividad disminuye al incremento de acidez, esto muestra que el mejor comportamiento se obtiene con el zeolon sin desaluminizar. Esto implica sin embargo que la acidez favorece la formación de los DMH's sobre los TMP's, *situación poco benéfica en la formulación de nuevas gasolinas, los datos aquí encontrados parecen estar en concordancia con algunas de las publicaciones referentes al tema.*

En lo referente a la isomerización podemos concluir que:

Las pruebas de actividad catalítica nos mostraron que las condiciones de operación aquí establecidas tal vez no sean las adecuadas sin embargo; muestran la tendencia en el comportamiento de las zeolitas desaluminizadas, en la reacción de isomerización hecho que nos lleva a hacer las siguientes observaciones:

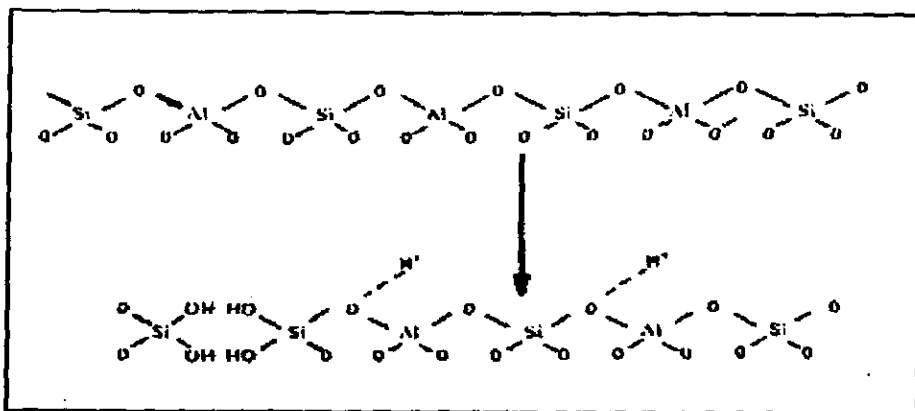
- 1.- Los catalizadores empleados son baratos, ya que no contienen metales nobles y que presentan actividad isomerizante.
- 2.- Los catalizadores no requieren de ningún pretratamiento lo que facilita su trabajo en forma inmediata.
- 3.- A diferencia de los procesos industriales que operan a 29 - 30 Kg/cm² de presión, en nuestro caso se trabajó a presión atmosférica, mostrando conversiones cercanas a las industriales a temperaturas bajas pero malas a temperaturas arriba de los 300 °C
- 4.- Se estableció como parámetro de trabajo el intervalo 250 - 400 °C sin embargo a 300 °C se presentaba una gran cantidad de producto gaseoso como se menciono anteriormente por lo que tuvimos que establecer los 350 °C como temperatura máxima de trabajo,
- 5.- El comportamiento de los catalizadores desaluminizados es muy similar al del Zeolon 900, sin embargo; la acidez obtenida por el tratamiento ácido favorece a temperaturas altas una gran formación de productos de desintegración, dando la impresión de que son más catalizadores de desintegración que de isomerización.
- 6.- A temperaturas bajas la conversión es muy similar al del Zeolon - 900, pero a temperaturas cercanas a 300 °C la cantidad de gases formados es muy alta, posiblemente metano, etano y propano, para conocer la efectividad de la operación se midió el producto líquido y es mucho menor al obtenido en una planta industrial para isomerización materiales similares como se puede apreciar en la Gráfica No. 15.
- 7.- Posiblemente mejores rendimientos puedan lograrse aumentando la presión ó bien modificando el tiempo de contacto entre reactivos y catalizador, así como un aumento en la alimentación de hidrógeno.

8.- El catalizador sometido a actividad llega a tener contenidos muy altos de carbón, mayores a 8%, esto debido a la polimerización previa a la desintegración, lo que a la larga pudiera causar una caída rápida en la actividad catalítica.

9.- Aunque el contenido de líquido es escaso, en él se encontraron y se identificaron: 2,2-dimetilbutano; 2,3-dimetilbutano; 2-metilpentano y 3-metilpentano principalmente, sin productos cíclicos ni aromáticos lo que habla de una buena selectividad isomerizante a productos de interés para la formulación de gasolinas.

Toda la información nos lleva a pensar que en el caso de la Mordenita, la actividad de la zeolita en las reacciones de isomerización de n-hexano aumenta en función de la desaluminación, alcanzando su máximo cuando la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es de 16, disminuyendo al incrementarse el valor de dicha relación.

Los datos obtenidos están de acuerdo con los mostrados por Kiovsky y colaboradores (68) quienes demostraron que la desaluminación parcial de la Mordenita, justamente hasta una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 16.3, provoca un aumento del número de sitios ácidos, tanto de Bronsted como de Lewis. Esto debido a que los "cidos Hidroxílicos" que quedan por efecto de la desaluminación polarizan las nubes electrónicas alejándolas del protón dentro de la red cristalina, haciéndola más ácida. El proceso puede describirse desde el punto de vista estructural a un arreglo que se produce dentro de la red como se indica a continuación.



Los datos bibliográficos, así como los obtenidos por nosotros establecen que hay una fuerte competencia entre los dos sistemas, en cuanto al catalizador los denominados metales nobles de gran aplicación en la operación de reformado de naftas o reformación catalítica tienen las diferencias que a continuación señalamos comparados con los zeolíticos en los siguientes puntos:

Las desventajas:

- Son caros.
- Se envenenan fácilmente.
Requieren pretratamientos las corrientes de alimentación industriales.

Las ventajas:

- Requieren menos hidrógeno para operar.
- Las temperaturas de operación son más bajas.

Las grandes diferencias:

- Los zeolíticos son muy baratos frente a los que contienen metales nobles.
- Los consumos de Hidrógeno para cada caso.
- Las temperaturas de trabajo son muy diferentes.
- La vida útil es mayor en las zeolitas.
- Una mayor conversión en las zeolíticas a temperaturas altas.

Las similitudes:

- La misma presión de trabajo.
- Una conversión similar de materia prima a temperaturas bajas para cada caso.

BIBLIOGRAFIA

1. Morrison, R. T. ; Boyd, R.N. Química Orgánica., 3ra. Ed. Fondo Educativo Interamericano, S. A. México (1990).
2. Solomons, T. W. G. Química Orgánica., 5ª. Ed. Editorial Limusa, México (1990).
3. Hutson J. R. and Hays., G.E. American. Chem. Society, Advances in Alkylation., New Orleans. Vol. 1, Pag. 325-341, 1997.
4. Arenas Horta J. C. Tesis de Licenciatura: "Síntesis de Catalizadores Súper ácidos para la Isomerización de Hidrocarburos", IPN, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México, 1998.
5. Engineer Innovations Improve Isomerization Economics., National Petroleum Refiners Association, annual meeting., San Atonio Texas, USA., 1987.
6. Petróleos Mexicanos, anuario estadístico 1994.
7. Ipatieff, V. N. and Grosse, A. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1616 (1935).
8. Whitmore, F. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3274 (1932).
9. Putney, D.H., *Adv. Pet. Chem., Refin.*, 2, 315 (1959).
10. Pfile, M. E., Alkylation process fundamentals, refining process services, Presented at Symposium on Technology for Gasoline Production and Octane Enhancement, Houston, Texas, USA., October 8, 1987.
11. NPRA Q&A-Conclusion, *Oil and Gas J.*, April 27, 1992.
12. Albright, L. F., *Oil and Gas J.*, November 12. 1990.
13. Lerno, H. and Citarella, V. A., *Hydrocarbon Process.*, November 1991.
14. Kirsch, F. W. and Potts, J. D., Continuous isobutane-butene alkylation with zeolite catalysts, *Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, September 1970.
15. Kirsch, F. W., Potts, J. D. and Barmby, D. S., *J. Catal.*, 27, 142 (1972).
16. Kirsch, F. W., Barmby, D. S. and Potts, J.D., US Patent 3,839,228 (1974).
17. Weitkamp, J., *Proc. Int. Conf. Zeolites*, 5, 858 (1980).
18. Chu Y. F. and Chester, A. W., *Zeolites*, 6, 195 (1986).

19. Cupit, C. R., Gwyn, J.E. and Jernigan, E.C., *Petro/Chem. Eng.*, 204 (1961).
20. Khadzhiev, S. N. and Gerzeliev, I. M., *Prepr. ACS Pet. Div., New York Meeting, August 1991*, p. 799.
21. Yang, Ch. L., *US Patent 3,851,004* (1974).
22. Eberly jr., P. E. and Kimberlin, Ch. N., *US Patent 3,840,613* (1974).
23. Marcilly, C. and Le Page, J. F., *French Patent 3,840,613* (1974).
24. Sobel, J.E., *US Patent 3,763,261* (1971).
25. Boneto, L., Cambior, M. A., Pérez-Pariente, J. and Corma, A., *Appl. Catal.*, 82,37 (1992).
26. Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Fornés, V., Martens, J. A., Jacobs, P. A. and Corma, A., *Appl. Catal.*, 69 125 (1991).
27. Gilson, J. P., Nanne, J. M. and Den Otter, G. J., *Eur. Patent 398,415* (1990).
28. Huang, T. J., *US Patent.*, 4,384,161 (1983).
29. Chauvin, Y., Commercenc. D., Hirschauer, A., Hugues, F. and Saussine, L., *French Patent 2,626,572* (1989).
30. Corma Avelino., *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373-2419.
31. Chen, Y. L. and Degnan, T. F., *Industrial Catalytic Applications of Zeolites. Chemical Engineering Progress*, February, 1988.
32. *Boletín Tecnico Industrial.*, F 1979 JM 1990. Union Carbide, Chicago Illinois USA, Agosto 1988.
33. Kioovsky, J. R.; Goyyete, I. E. and Notermann, T. M., *Journal of Catalysis* 52, Págs. 25-31 (1978).
34. Kokotaylo, E. T., Olson, D. H. & Lawton, B. L., *US. Patent. 3 702 866*.
35. Vázquez, L. E., Pérez, S., Salas CH. R., Barrera P. J., *Determinación de la Relación SiO₂/Al₂O₃ en la Desaluminación de Zeolitas. Revista del Instituto Mexicano del Petróleo* Vol. XVI, No. 1, Págs. 54-63, 1984.
36. Caesar, P. D. and Haag, W.O., *US Patent.*, 3,647,916 (1972).
37. Corma, A., Fornés, V., Melo, F. and Pérez-Pariente, J., *Symp. Adv. FCC, Preprints, ACS Petrol. Division, New Orleans Meeting, September 1987*.

38. Briscoe, N. A., Casci, J. L., Daniels, J. A., Jhonson, D. W., Shannon, M. D. and Stewart, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Jacobs P. A. and Van Santen, R. A. eds.), 49 A, 151 (1989).
39. Juguín, B., Raatz, F. and Marcilly, C., French Patent 2,631,956 (1988).
40. Innes, R. A., Zones, S. I. and Nacamuli, G. J., US Patent 4,891,458 (1990).
41. Huss jr, A., Kirker, G. W., Keville, K. M. and Thomson, R. T., US Patente 4,992,615 (1991).
42. Bolton, A. P., *Experimental Methods in Catalytic Research*, vol. II, págs. 1-41, 1976.
43. Barrer, R. M. and Makki, M. B., *Can. J. Chem.*, 42, 1481 (1964).
44. Belenkaya, I. M., Dubinin, M. M. and Krishtofori, I. I., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 2164 (1967).
45. Dubinin, M. M., Federova G. M., and Plavnik, D. M., *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* 2429 (1968).
46. Friederich, W. and Heino, J. J., *Chem. Techn.*, 26, Jg. p159 (1974).
47. Eard I. Robert, The Preparation of pentane/hexane Feedstock for Isomerization Process Including Such Preparation., Pat. London, 1, 604, 900, (1978).
48. Schmidt, R. J. and Weizsmann, J. A., Low Cost Options for Upgrading Light Straight Run Naphta, the Challenge of Lead Phase-out in Gasoline. UOP. Process division, Desplaines Illinois USA., 60016. (1976).
49. Asselin, G. F., Bloch, H. S. and Donaldson, G. R., Isomerization of Paraffins., American Chemical Society, New York meeting (1972).
50. Kuchar, J. C., Bricker, M. E. and Haizmann, R. S., Paraffin Isomerization Innovations., *Fuel Processing Technology.*, 35, 183-200, (1993)
51. Pierre Withier., *El Petróleo, Refino y Tratamiento.*, Edit. Blume Tomo 1. Pub. Institut Francais du Petrole., France., (1971).
52. Boudart, M., "Kinetics of Chemical Processes", Edit., Prentice Hall, New York, (1968).
53. Ciapeta, F. G., *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1210 (1945).
54. Travers, C. and Burzynsky, J. P., A Continuous Process for Butenes Conversion to Isobutylene via Skeletal Isomerizacion., Institut Francais du Petrole., Aiche Spring National Meeting, Houston, Texas, USA., (1993).

55. Schmidt, R. J., Weizsmann, J. A. and Johnson, J. A., Catalysis-key to Low Cost Isomerization., Oil and Gas journal, May 27 (1985).
56. Luke, F., O'keefe, T., Holcombe, C. and Sloss, J. R., Total Isomerization Process (TIP) Innovations., National Petroleum Refiners Association, Annual Meeting., San Antonio, Texas USA., (1988).
57. Steven, W. Cole., Catalytic Composition for the Isomerization of Paraffinic Hydrocarbons., US. Patent., 4 735 929 (1988).
58. Myers, J. W., Isomerization Catalyst and Their Use., US. Patent., 3 449 264.(1980)
59. Lucien, H. Hosten and Gilbert, F. Froment., Isomerization of n-pentane., *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Develop.*, Vol. 10 No. 2, (1971).
60. Travers, Christine e Matino Germain., Catalyseur a Base D'alumine Chlore et son Utilization en Isomerization des Paraffines Normales C4-C6., *Institut Francais du Petrole* No 92/10289 (1992).
61. Vázquez, L. E., y Hernández, B. M., Obtención de Alúmina Esferoidal. *Rev. Instituto Mexicano del Petróleo* Vol. XV, No. 3, Pág. 55-65 (1983).
62. Donaldson, R., Hydroisomerization Process., US. Patent., 2 945 898 (1960).
63. Vázquez, L. E., Moreno, L. O. y Oliva, J., Proceso Mejorado para la Preparación de Catalizadores para la Reformación Catalítica de Hidrocarburos. Patente Mexicana No. 185198 (1980).
64. Vázquez, L. E., Moreno, L. O. y Salas, Ch. R., Procedimiento para la Obtención de Catalizadores para la Hidrogenación de Benceno. Patente Mexicana. No. 203608 (1984).
65. Breck, W. D., Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use., John Wiley and sons, Inc. New York. (1974).
66. Chen, N. Y. and Degnan, T. F., Industrial Catalytic Applications of Zeolites., *Chemical Engineering Progress*, February, (1988).
67. Eberly, P. E. and Kimbeling, CH. N., *J. of Catalysis* 22, pp. 419-426 (1971).
68. Kiovsky, J. R., Goyyete, J.R. and Notermann, T.M., *Journal of Catalysis* 52, Pág. 25-31 (1978).
69. Kranich, W. L., Ma, Y. H., Sand, L. B., Weiss, A.H., and Zwiebel, I., *Adv. Chem. Ser.*, 335, 9, (1970).

70.Olsson, R. W., and Rollman, L. D., *Inorganic Chemistry*, vol. 16, No 3, p, 651, (1977).

DEFINICIONES Y TERMINOS.

Actividad. La capacidad de un material catalítico para alterar la velocidad de una reacción química.

Actividad catalítica. Capacidad para referir a un catalizador determinado

Adsorción. La adhesión de moléculas de gases, sustancias disueltas o líquidos a la superficie de un cuerpo sólido con el que esta en contacto.

Area superficial. El área interna y externa disponible en un catalizador, medida por la adsorción de un gas, usualmente expresada en m²/g de catalizador

Anglo-Iranian oil Co. Empresa con capital Ingles e Irani con sede en Inglaterra, dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Atrición, erosión y abrasión, Son sinónimos de la formación de finos en el ambiente de los catalizadores, generalmente el muestreo se realiza con un tubo de acero inoxidable de unos 30 cm. De longitud y 2 pulgadas de diámetro donde se coloca un volumen determinado de catalizador y se deja rotar un determinado tiempo, después del cual se calcula por diferencia de peso como se modificó el material y se expresa como una pérdida % en peso, este valor es importante sobre todo para el llenado de los reactores ya que si el material es muy suave puede causar taponamiento en las líneas de conducción de materiales.

Atlantic R. Co. Empresa Norteamericana con sede en Los Angeles Ca., dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Barril de petróleo. Unidad para referirse a la producción o venta de crudo y su volumen a números cerrados corresponde a 159 l.

BP. Empresa petrolera con capital Ingles.

BPSD. Barril de Petróleo Standard por Día. De sus siglas en Ingles.

CAA. Clean Air Acta, de sus siglas en Ingles, conocida en Español como Acta del aire Limpio

Catálisis. Fenómeno relacionado con el cambio de la velocidad de una reacción química, la que puede incrementarse o disminuir, pero sin estar presente en el producto final.

Catalizador. Sustancia la que cuando es adicionada a una reacción química afecta su velocidad.

Cracking o desintegración es sinónimo que se refieren a la operación industrial que se ocupa de generar moléculas más pequeñas a partir de moléculas grandes.

Densidad. En el campo de los catalizadores es muy frecuente que esta medida relacionada con la masa y el volumen de un material en su forma más elemental y representada por la ecuación.

$$\text{Densidad } (\delta) = \frac{\text{Masa en gramos}}{\text{Volumen en cc.}} = \frac{\text{g.}}{\text{cc}}$$

Otro tipo de densidades que están relacionadas con la forma del llenado del reactor, dentro de estas las de nominadas de empaque y suelta son las que más importancia tienen. La denominada densidad de llenado se obtiene llenando una probeta de sólido catalítico y al ir colocando pequeños volúmenes se golpea con el fondo sobre la mesa para que se compacte hasta volumen constante. La suelta se llena con suavidad la probeta y hasta que se alcance el volumen deseado. La conocida como densidad aparente y que con frecuencia se encuentra en manuales y libros técnicos de sus siglas en Ingles ABD, se obtiene de una media de las dos reseñadas anteriormente.

Distribución de volumen de poro. Un intervalo interesante de poros de diferente tamaño y su volumen presiones absolutas, para estas medidas se requiere equipo muy especializado y caro, pueden ser determinados midiendo las cantidades relativas de nitrógeno absorbido y desorbido a diferentes.

DMB. Dimetilbutano

DMH. Dimetilhexanos.

Drierita. Nombre comercial del CaSO_4 , material empleado para el secado de gases.

EPA. Enviromental Protection Agency. Oficina del gobierno de los Estados Unidos encargada de la protección al ambiente.

ESIQIE. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas.

Espacio velocidad. Es el volumen de gas o liquido medido bajo condiciones especificas que pasa a través de un volumen de catalizador por unidad de tiempo y se conocen tres términos que deberán ser manejados bajo las siguientes fórmulas.

Weight Hourly Space Velocity (WHSV), de sus siglas en Ingles, referido al peso.

Volume Hourly Space Velocity (VHSV), de sus siglas en Ingles, referido al volumen.

Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), de sus siglas en Ingles, referido al volumen del reactivo liquido.

$$\text{WHSV} = \frac{\text{Peso del reactivo que pasa por el catalizador por hora}}{\text{Peso del catalizador}} = \text{h}^{-1}$$

$$\text{VHSV} = \frac{\text{Volumen del reactivo que pasa por el catalizador por hora}}{\text{Volumen del catalizador}} = \text{h}^{-1}$$

$$\text{LHSV} = \frac{\text{Volumen de líquido que pasa por el catalizador por hora}}{\text{Volumen del catalizador}} = \text{h}^{-1}$$

Esso actualmente Exxon. Empresa Norteamericana con sede en Houston Tx., Dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Extruido. Forma geométrica en la que se presentan los catalizadores para su venta.

FCC. Fluid Cracking Catalyst. Conocida en Español como desintegración catalítica en lecho fluidizado.

HDS. Operación de refinería para eliminar fundamentalmente azufre y nitrógeno que forman parte de algunas moléculas presentes en la corriente pero que en las operaciones de refinación pueden considerarse como venenos, la operación en Español se conoce como Hidrodesulfuración.

Inhibidor. Sustancia que puede modificar la velocidad de la reacción.

IPN. Instituto Politécnico Nacional

Kellog. Co. Empresa americana dedicada a la comercialización y venta de ingeniería

Linde antes Union Carbide. Empresa Norteamericana con sede en Chicago Ill., Dedicada a la comercialización de gases y materiales para su limpieza.

MCM. Material Cristalino Mesoporoso.

MH. Metilhexanos

Mordenita, Faujacita, Y, Omega. Etc. nombres vulgares con los que se conoce a muchas zeolitas comerciales y naturales.

MP. Metilpentano.

MTBE. Metil Ter-Butil Eter

Phillips. Empresa Norteamericana con sede en Philadelphia, dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Pool. Concentrado

Porapak Q. Material polimérico empleado para rellenar columnas para cromatografía en fase gaseosa.

Promotor. Material que es adicionado al catalizador incrementando la efectividad del mismo.

Pure oil Co. Empresa Norteamericana con sede en California, dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Reformación catalítica, Reformado de naftas o reformación son sinónimos de la operación que consiste en obtener compuestos orgánicos apropiados para que puedan servir de combustibles a los motores de combustión interna, es la operación de refinería más delicada y costosa.

Resistencia mecánica. Esta es una medida arbitraria y cada empresa tendrá métodos y equipos diferentes para realizar esta medida, realmente lo que se mide es la fuerza necesaria para destruir una partícula de catalizador y puede ser obtenida en libras, kilos, etc. y todo dependerá en la forma y equipo que se realice la prueba. El reporte deberá hacerse al menos con 50 partículas para tener un valor real.

REYH. Zeolita Y con tierras raras en forma ácida o protonada.

REZ. Rare Earth Zeolite. Zeolita con tierras raras

RON. Run Octane Number, De sus siglas en Ingles, es un número que esta relacionado con el octanaje de la gasolina, y de su valor se conocerá la calidad y comportamiento de las mismas. Para obtener un valor en estas unidades se requiere someter una muestra del líquido combustible a una maquina denominada de índice de octano donde se desarrolla la prueba, generalmente son maquinas de alto costo y que se encuentran dentro de refinerías ya que de su información depende el control de calidad de las operaciones.

Selectividad. La actividad preferencial de un catalizador para una reacción o producto específico.

Shell. Empresa Holandesa con sede en Amsterdam, dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

Soporte. Material sobre el que se colocan los materiales activos que conforman un catalizador, este puede ser activo o no, soporte, montura o base son sinónimos de soporte en la industria de los catalizadores.

Standard oil Co. Empresa Norteamericana con sede en California, dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petróleo.

TAME. Ter Amil Metil Eter

TEL. Tetra Etilo de Plomo

Texas Co. Empresa Norteamericana con sede en Houston Tx., Dedicada a refinación y comercialización de productos derivados del petrolero.

TMP. Trimetilpentanos

UOP. Empresa de ingeniería y venta de catalizadores establecida en los EUA desde hace varias décadas y es la empresa más grande é importante a nivel mundial

Vapor Reid. Es la medida de la presión de vapor de las gasolinas en cuanto más alto sea este la capacidad de evaporación de los combustibles será más difícil.

Veneno. Material que puede destruir o alterar el comportamiento del catalizador, bajo condiciones normales de trabajo.

Volumen de poro. El volumen de agua absorbido por unidad de peso de una muestra seca de catalizador, la prueba solo incluye poros mayores de 5 A° y usualmente se expresa en cc/g.

Zeolita. Alumino silicatos cristalinos.