



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS
APLICADAS Y AMBIENTALES
U.D.C.A

Modificación y caracterización de zeolitas *Y* por tratamiento hidrotérmico

Presentado por

Camila Andrea Arévalo Laitón & Elizabeth Azuero Santana

Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales
U.D.C.A
Facultad de Ciencias, Programa de Química
Bogotá, Colombia
2019

Modificación y caracterización de zeolitas Y por tratamiento hidrotérmico

Camila Andrea Arévalo Laitón & Elizabeth Azuero Santana

Tesis presentada como requisito para optar al título de:
Químico

Director:
Carlos Alexander Trujillo
Universidad Nacional de Colombia

Codirector:
Sergio Andrés Patiño Martínez
Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales

Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales
U.D.C.A
Facultad de Ciencias, Programa de Química
Bogotá, Colombia
2019

Dedicatoria

Este trabajo lo dedicamos a María Teresa Laitón, Martha Janeth Santana, Ismael Arévalo y Víctor Azuero, nuestros padres, porque con amor, trabajo, sacrificio y ejemplo nos enseñaron que con paciencia y perseverancia las metas se cumplen; además, porque fueron y siguen siendo un apoyo incondicional en nuestra vida.

A nuestros hermanos Andrés Azuero y Sebastián Arévalo por el cariño y apoyo que nos brindaron en los momentos más tensos, haciéndonos sonreír y ver el lado positivo de las cosas.

A toda nuestra familia, en especial a nuestras abuelitas Elisa Rivera y Nelly Niño, por sus oraciones, consejos y palabras de aliento.

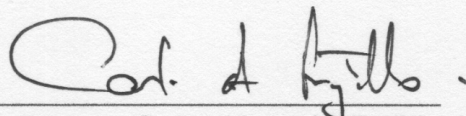
A Johnnie Jiménez por su compañía, motivación y ayuda incondicional.

A nuestros amigos y a nosotras, por el mutuo apoyo durante la carrera universitaria.

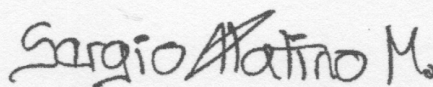
*“Lo importante en la ciencia no es tanto
obtener nuevos datos, sino descubrir
nuevas formas de pensar sobre ellos”.*

William Lawrence Bragg

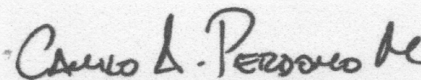
Nota de aceptación



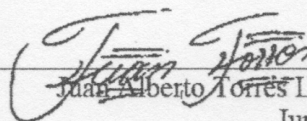
Carlos Alexander Trujillo
Director



Sergio Andrés Patiño Martínez
Codirector



Camilo Andrés Perdomo Madrigal
Jurado



Juan Alberto Torres Luna
Jurado

Bogotá, noviembre de 2019.

Agradecimientos

Queremos agradecer en primer lugar a Dios y a nuestras familias por permitirnos cumplir un sueño más. El ser profesionales en química.

A la Corporación Tecnológica de Bogotá, a la Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales UDCA, a la Universidad Nacional de Colombia y a los docentes que nos transmitieron conocimientos y quienes con empeño y dedicación hicieron de nosotras mejores profesionales.

A nuestro Director de tesis Carlos Alexander Trujillo quien, con su dirección, conocimiento, enseñanza y colaboración permitió el desarrollo y aprovechamiento del trabajo realizado.

Agradecemos a nuestro profesor y Codirector de tesis, Sergio Andrés Patiño, por la dedicación, aportes científicos y consejos que nos brindó antes y durante el desarrollo del trabajo de investigación.

A nuestros compañeros, amigos y miembros del grupo de investigación LCH (Laboratorio de Catálisis Heterogénea), por su trabajo constante y su aporte a nuestro aprendizaje, en especial a José Alirio Mendoza, quien con experiencia, conocimiento y motivación nos orientó en la investigación.

Resumen

Colombia y otras partes del mundo viven una problemática por el agotamiento del petróleo y su difícil extracción y refinación. El uso de materiales catalíticos como las zeolitas mejoran el rendimiento en los procesos de refinación del crudo por ello se han implementado nuevas técnicas que favorecen las propiedades catalíticas de estos materiales.

En este trabajo se evaluó el efecto que tiene la variación de la temperatura de *steaming* y la concentración del Agente Divalente Modificador de Poro (ADMP) en la generación de mesoporos de zeolitas tipo faujasita. Se propuso modificar la zeolita CBV100 (*Zeolyst International*), variando la concentración de una sustancia química (ADMP) y la temperatura del tratamiento hidrotérmico con vapor de agua (*steaming*), con la intención de ampliar el tamaño de los poros para mejorar el transporte de moléculas grandes al interior de la estructura zeolítica.

Para conocer las propiedades texturales de los materiales modificados se utilizaron técnicas de caracterización como la difracción de rayos-X (DRX), la adsorción de nitrógeno a 77 K, desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃), entre otras. Las zeolitas obtenidas se evaluaron como catalizadores en las reacciones de *cracking* catalítico de 1,3,5-triisopropilbenceno evidenciando las que presentaron mayor rendimiento. Gracias a los resultados del test catalítico y al compilado de los resultados obtenidos por las demás técnicas se logró establecer concentraciones de ADMP y temperaturas de *steaming* con los cuales se pueden obtener zeolitas con rendimientos de craqueo catalítico altos.

Palabras claves: Petróleo, *cracking* catalítico y adsorción.

Abstract

Colombia and other parts of the world are experiencing problems due to the depletion of oil and its difficult extraction and refining. The use of catalytic materials such as zeolites improves the performance in the processes of crude oil refining, so they have implemented new techniques that favor the catalytic properties of these materials.

In this work, the effect of the variation of steaming temperature and the concentration of ADMP on the generation of mesopores of zeolite-type faujasita was evaluated. It was proposed to modify the zeolite CBV100 (Zeolyst International), varying the concentration of a chemical substance (ADMP) and the temperature of the hydrothermal treatment with water vapor (steam), to expand the pore size to improve the transport of large molecules inside the zeolitic structure.

To know the textural properties of the modified materials, characterization techniques such as X-ray diffraction (DRX), nitrogen adsorption at 77 K, desorption of ammonia at programmed temperature (TPD-NH₃), among others, were used. The zeolites obtained were evaluated as catalysts in the catalytic cracking reactions of 1,3,5-triisopropylbenzene, showing those with the highest yield. Thanks to the results of the catalytic test and the compilation of the results obtained by the other techniques, a concentration range of ADMP and vapor temperature will be established with zeolites with high catalytic cracking yields.

Keywords: Oil, catalytic cracking and adsorption.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1 Petróleo	4
2.2 Catálisis.....	6
2.2.1 Catálisis homogénea.....	7
2.2.2 Catálisis heterogénea.....	7
2.2.3 Biocatálisis.....	7
2.3 Catalizadores.....	7
2.3.1 Zeolitas.....	9
2.3.1.1 Adsorción.....	10
2.3.1.2 Porosidad.....	10
2.3.1.3 Intercambio iónico.....	11
2.3.2 Modificación de zeolitas.....	11
2.3.2.1 Lavado con soluciones alcalinas.....	11
2.3.2.2 Desaluminización con tratamiento hidrotérmico (Steaming).....	12
2.4 Relación petróleo-catalizadores.....	13
2.5 Técnicas de caracterización de sólidos	14
2.5.1 Desorción a temperatura programada (TPD - NH ₃).....	14
2.5.2 Difracción de rayos X (DRX).....	14
2.5.3 Fisorción de N ₂	15
2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	15
3. Objetivos	16
3.1 Objetivo General.....	16
3.2 Objetivos Específicos.....	16
4. Metodología	17
4.1 Procedimiento experimental.....	17
4.1.1 Intercambio iónico con ADMP.....	18
4.1.2 Tratamiento hidrotérmico (Steaming).....	19
4.1.3 Lavados.....	20
4.1.4 Intercambio iónico con NH ₄ NO ₃	20
4.1.5 Steaming de ultraestabilización.....	21
4.1.6 Calcinación.....	21
4.2 Test catalítico: ruptura del 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB).....	21
4.3 Caracterización de sólidos	24
5. Resultados y Discusión	26
5.1 Análisis por espectrofotometría UV-vis	26
5.2 Análisis termogravimétrico (TGA).....	28
5.3 Test catalítico: ruptura del 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB).....	29

5.4	Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH ₃).	37
5.5	Difracción de rayos X (DRX).	39
5.6	Fisisorción de N ₂ (Sorpometría)	40
5.7	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	44
6.	Conclusiones	48
7.	Impacto esperado.....	49
8.	Recomendaciones.....	50
9.	Bibliografía.....	51
	Anexos	57
	Vita.....	61

Lista de tablas

Tabla 1. Derivados del petróleo.....	6
Tabla 2. Productos del petróleo.	6
Tabla 3. Muestras preparadas según diseño experimental.	17
Tabla 4. Relación nominal y real ADMP/zeolita para cada una de las muestras modificadas.....	26
Tabla 5. Relación de ADMP/zeolita real y temperatura de steaming.....	27
Tabla 6. Humedades determinadas por TGA.	28
Tabla 7. Rendimiento molar de cracking 1.....	35
Tabla 8. $\mu\text{mol/g}$ totales de NH_3 desorbidos y temperatura en que la mayor cantidad de estos fue desorbida.	38
Tabla 9. Porcentaje de cristalinidad de las muestras paso 5.	40
Tabla 10. Propiedades texturales de las zeolitas.....	42
Tabla 11. Datos caracterización de las tres mejores muestras.....	43
Tabla 12. Total moléculas desorbidas de NH_3 para las muestras modificadas.	60

Lista de Figuras

Figura 1. Destilación de petróleo.	2
Figura 2. Yacimiento de petróleo.	4
Figura 3. Estructura de los asfaltenos.	5
Figura 4. Reacción catalítica.	8
Figura 5. Propiedades de un catalizador óptimo.	8
Figura 6. Estructura zeolita tipo FAU (faujasita) desde sus dos unidades de construcción hasta el cristal.	9
Figura 7. Representación de la influencia del contenido de Aluminio en el tratamiento con NaOH.	12
Figura 8. Esquema general del procedimiento experimental.	18
Figura 9. (a)Partes del reactor (b) Estufa de calentamiento (c) Montaje de reactores con agitación al interior del horno.	18
Figura 10. Intercambio iónico con ADMP.	19
Figura 11. Montaje de steaming.	19
Figura 12. Diagrama procedimiento de lavados.	20
Figura 13. Intercambio iónico con nitrato de amonio.	21
Figura 14. Estructura molecular de 1,3,5-triisopropilbenceno.	22
Figura 15. Productos eventos de cracking.	22
Figura 16. Simulación cromatograma de TiPB y representación productos y subproductos de la reacción en el tiempo de detección.	23
Figura 17. Representación gráfica montaje test catalítico de cracking de 1,3,5-triisopropilbenceno.	24
Figura 18. Desorción de amoniaco de la estructura de la zeolita.	25
Figura 19. Gráfica del porcentaje de conversión vs tiempo de la reacción para el paso 14 de las muestras LI-490 a LI-500.	30
Figura 20. Gráfica del porcentaje de conversión vs tiempo de la reacción para el paso 14 de las muestras LI-501 a LI-508, más la serie comercial CBV720 y los blancos.	31
Figura 21. Selectividad en un catalizador.	32
Figura 22. Gráfica de selectividad de craqueo vs tiempo de las muestras LI-490 a LI-500.	33
Figura 23. Gráfica de selectividad de craqueo vs tiempo de las muestras LI-500 a LI-508 más la serie comercial CBV720 y los blancos.	33
Figura 24. Gráfica de rendimiento para las 5 mejores zeolitas modificadas.	36
Figura 25. Perfiles de desorción de amoniaco paso 5.	37
Figura 26. Isotherma de adsorción muestras paso 14.	41
Figura 27. Puntos óptimos para la creación de mesoporos.	43
Figura 28. Puntos óptimos para el rendimiento catalítico.	44
Figura 29. Micrografía de SEM a diferentes magnificaciones de la muestra LI-490.	45
Figura 30. Micrografía de SEM a diferentes magnificaciones de la zeolita prístina CBV100 serie comercial zeolyst international.	45
Figura 31. Imagen de microscopía electrónica de barrido para las muestras LI- 490 y LI-508.	46
Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de las muestras LI-500 y LI-507.	46

Figura 33. Espectro de la composición química de la zeolita LI-500.	47
Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de barrido, muestra LI-501.....	57
Figura 35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-493 y LI-502...	57
Figura 36. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-494 - LI-503. ...	58
Figura 37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-495 - LI- 504.	58
Figura 38. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-497 - LI-505. ...	58
Figura 39. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-498 - 506.	59
Figura 40. Imagen de microscopía electrónica de barrido, muestra LI-499.....	59
Figura 41. Perfiles de desorción para las muestras en el paso 5.....	59

1. Introducción

El petróleo o crudo es una mezcla de compuestos orgánicos; es extraído de diferentes tipos de yacimientos a nivel mundial. El 70% del total de las reservas mundiales corresponde al crudo pesado y extra pesado (Molina, 2015). Las reservas probadas de petróleo en Colombia en el año 2017 fueron de 1,7 Gbbl (miles de millones de barriles), en el año 2018 Colombia produjo 720.000 barriles diarios (Campetrol, 2019). Las proyecciones de Ecopetrol, dicen que la proporción de crudos pesados aumentará de 53 % a 69 % del total de la producción del país (Peñuela, 2017).

La Asociación Nacional De Empresarios de Colombia (2019) asegura que: “Los países que han desarrollado sus yacimientos no convencionales mejoran sus índices económicos y la calidad de vida”. En este trabajo se entiende como yacimiento no convencional a los crudos pesados y extra pesados de difícil refinación por su composición química. Adicionalmente un análisis de Campetrol indicó que el potencial de explotación de dichos recursos trae unos desafíos considerables en infraestructura, tecnología, talento humano, insumos, transporte, movilización y la refinación supone costos adicionales en el proceso.

El petróleo es un combustible; sin embargo, para que este proporcione energía a motores de automóviles, bombas de trasiego de los oleoductos del crudo u otros equipos debe someterse a tratamientos de refinación, donde es transformado en productos aprovechables con valor agregado (Salvat, 1982).

Las refinerías de petróleo son plantas industriales donde el petróleo crudo, se transforma física y químicamente en productos con características comerciales deseables; dicha transformación se realiza para obtener productos refinados con valor agregado, como gases licuados de petróleo, gasolina, nafta, keroseno, brea, gasóleo, entre otros. La obtención de estos productos se realiza mediante destilación fraccionada hasta temperaturas cercanas a los 400 °C, aprovechando el punto de ebullición de los productos deseados (Muenster, 2018). **Ver Figura 1.** Además, se realizan fraccionamientos o craqueos utilizando catalizadores (sustancias encargadas de disminuir la energía de activación en las reacciones químicas) para facilitar la transformación del crudo.

Uno de los catalizadores que más se emplea en la refinación del petróleo son las zeolitas, se les suelen llamar aluminosilicatos cristalinos. Las zeolitas son minerales de origen natural o sintético con estructura cristalina bien definida, formadas por una red tridimensional de tetraedros TO_4 de Si y Al, unidos entre sí a través de átomos de oxígeno (Franco, 2018). Las zeolitas se clasifican en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, las zeolitas X y Y están estructural y topológicamente relacionadas con una zeolita mineral, a menudo se les menciona como zeolitas del tipo faujasita. La zeolita Y, se caracteriza por tener alrededor de 48 a 76 átomos de aluminio y una razón entre el número de átomos de Si y Al entre 1,5 y 3,0 (Bosch, Schifter, 1997).

Las zeolitas poseen cavidades o poros de tamaños específicos, clasificándose en: microporos inferiores a los 20 Å; mesoporos entre 20 Å y 500 Å y macroporos superiores a 500 Å

(IUPAC, 1976). Dentro de los poros de las zeolitas, las moléculas del petróleo pueden ser convertidas en otras de menor tamaño; es decir las moléculas son fraccionadas en el interior de las zeolitas (Jiménez, 2004). El tamaño de poro juega un papel importante a la hora de permitir la transferencia de masa (ingreso o salida de moléculas de distintos tamaños) ya que puede restringir el acceso de moléculas grandes a sitios activos y disminuye la eficiencia del catalizador (Silva, Deise, Cardoso, 2018). La zeolita Y tiene poros con acceso de 7,6 Å, es decir microporos.

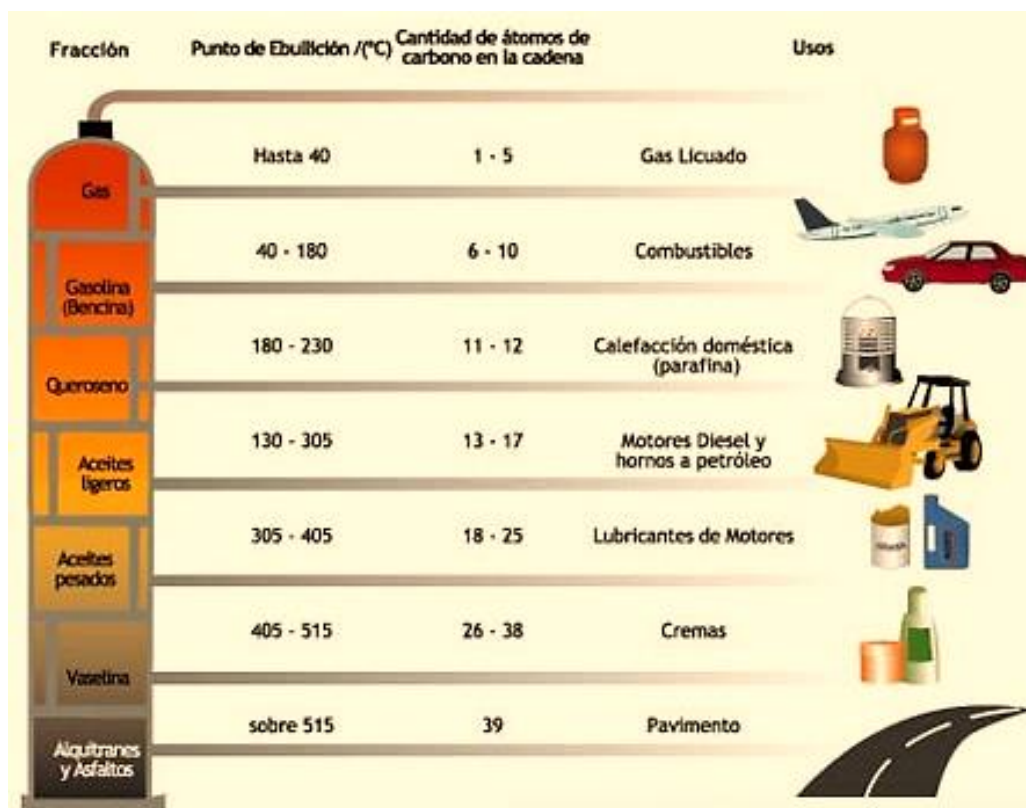


Figura 1. Destilación de petróleo.

Fuente: El petróleo. Destilación fraccionada del petróleo. (s.f)

Se desea que las zeolitas cuenten con poros de mayor tamaño para permitir el paso de moléculas grandes. Se pueden generar poros de diferentes dimensiones en las zeolitas utilizando surfactantes, aditivos o *steaming* (tratamiento con vapor de agua); este último es un proceso hidrotérmico que consiste en pasar vapor de agua a través de la zeolita, dicho proceso debe ser controlado dado que el material puede perder estabilidad térmica dando lugar a un colapso estructural (Tonetto, Ferreira, Atias, 2005).

La creación de mesoporos en las zeolitas Y combina las ventajas de los materiales microporosos y mesoporosos; estos deben contar con tamaño adecuado y ser estables a altas temperaturas. De ser así estas mejoran su actividad catalítica, accesibilidad, fraccionamiento, y por tanto la separación y el aprovechamiento de crudos pesados.

El objetivo del trabajo experimental, fue aumentar el tamaño de los poros de la zeolita, mediante tratamientos con vapor de agua e intercambios iónicos modulando la temperatura

del *steaming* y la concentración de un agente al que llamamos **ADMP** (Agente divalente modificador de poro, sustancia sometida a un proceso de obtención de patente) con el fin de evaluar la influencia de estas variables en la generación de la mesoporosidad durante tratamientos térmicos a la zeolita *Y*.

2. Marco Teórico

2.1 Petróleo.

En el interior de la corteza terrestre se encuentran el petróleo, formado naturalmente en el suelo hace millones de años, resulta de la degradación y la transformación de restos de organismos acuáticos, vegetales y animales que han estado encerrados a grandes profundidades (Martínez, 2013). La teoría soporta mecanismos desconocidos en el que las bacterias convirtieron las grasas de los seres marinos en ácidos grasos, luego estos se transformaron en kerógeno (material asfáltico, precursor del petróleo) y gracias al calor, la presión y a agentes catalíticos el kerógeno tuvo una transición a petróleo y gas (Borgna, Cosimo y fígoli, 2001).

El crudo o petróleo es una mezcla orgánica compleja de hidrocarburos líquidos insolubles en agua, inflamables y de olor característico. La composición de estos hidrocarburos está formada por el 85% de carbono, 12% de hidrógeno y el 3% entre oxígeno, nitrógeno, azufre y compuestos metálicos de vanadio y níquel (Dorling Kindersley, 2006).

La viscosidad, color y consistencia del crudo depende del yacimiento. Existen 2 tipos de yacimientos; los convencionales (crudos ligeros de fácil extracción) y los no convencionales (crudos pesados y extra pesados de difícil refinación por su composición química) (Molina, 2015). Además del tipo de yacimiento, el petróleo se categoriza según el valor API (American Petroleum Institute). Esta es, una medida de densidad que compara la densidad del petróleo con la del agua a igual temperatura, esta medida precisa cuán pesado o liviano es el petróleo. Entre más denso es el petróleo, menor grado API presenta (Malagón, 2016).

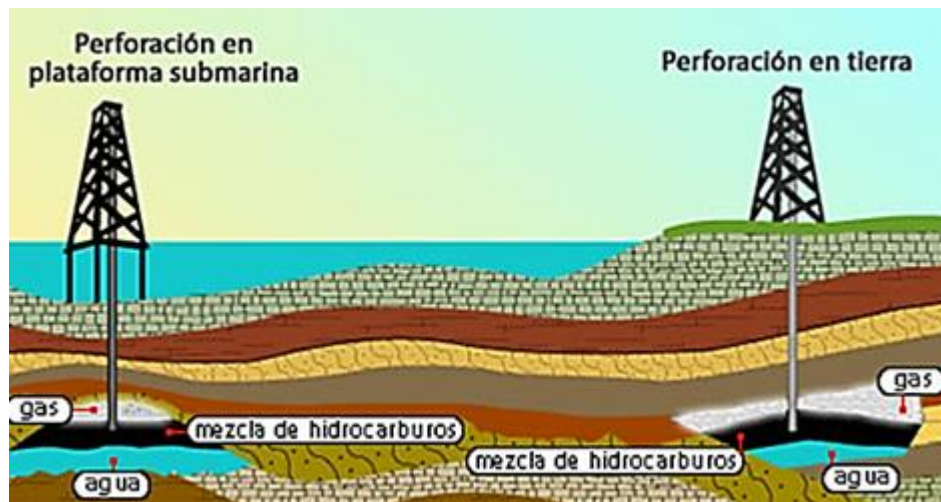


Figura 2. Yacimiento de petróleo.

Fuente: ¿Cómo surge la geología del petróleo?. Respuestas tips. (s.f).

Como se evidencia en la **Figura 2**, los yacimientos pueden estar ubicados bajo el suelo o el mar. Las propiedades de las rocas que se encuentran durante el proceso de extracción dan

idea de la cercanía del pozo. Los productos son extraídos de acuerdo a su densidad, obteniendo primero los menos densos (Borgna, Cosimo y fígoli, 2001).

Los hidrocarburos presentes en el petróleo se pueden clasificar en:

❖ Alcanos o parafinas

Representan entre el 50% y 60% de la composición total del petróleo. Se caracterizan por tener los átomos de carbono e hidrógeno unidos mediante enlaces sencillos, lo que indica que son moléculas saturadas de fórmula general C_nH_{2n+2} donde n representa el número de carbonos. Tienen viscosidad baja, color claro y a presión atmosférica se pueden encontrar en estado gaseoso, líquido o sólido de acuerdo al número de átomos de carbonos que las conforman (Martínez, 2013).

❖ Naftenos, alquenos y aromáticos

Los naftenos son hidrocarburos cicloparafínicos donde todos los enlaces disponibles de los átomos de carbono son saturados con hidrógeno y responden a la fórmula general C_nH_{2n} . Cuentan con una viscosidad alta y color oscuro (Martínez, 2013).

Los alquenos también llamados olefinas, presentan al menos un doble enlace carbono-carbono en alguna parte de su estructura molecular, generalmente formadas a partir de la deshidrogenación de las parafinas y de los naftenos.

Los aromáticos, también llamados arenos forman una familia de compuestos que tienen un núcleo común (Primo, 1996), el núcleo bencénico, gracias a esta propiedad estas moléculas son química y físicamente diferentes a las parafinas y naftenos (Montoya, Amusquívar, Flores, Mollo y Sánchez, 2002).

❖ Resinas y asfaltenos

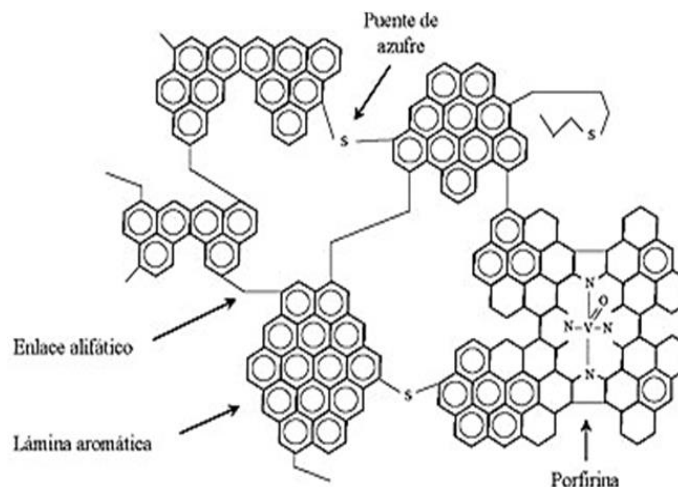


Figura 3. Estructura de los asfaltenos.

Fuente: Formación de sedimentos durante la hidro- desintegración de residuos de petróleo (2003).

Son compuestos complejos de peso molecular elevado y ricos en elementos como nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O); ocasionalmente también níquel y vanadio. Estos constituyen la fracción más pesada del petróleo. *Ver Figura 3.*

Después de la extracción, el crudo es transportado por tuberías o barcos a las refinerías para transformarlo por procesos físicos y químicos. La refinación del petróleo, consiste en separar los tipos de hidrocarburos por destilación fraccionada, cada uno por su punto de ebullición específico (Guzmán, 2013), obteniéndose los derivados mencionados en la **Tabla 1**. Algunos de los procesos utilizados en la refinería son de transformación como: hidrocrackeo catalítico, craqueo catalítico, polimerización, alquilación e isomerización catalítica; otros son procesos de purificación como: la desmercaptanización y la hidrodesulfuración.

Tabla 1. Derivados del petróleo.

Derivados del petróleo	
Naftas	Grasas
Gasoil	Querosén
Fueloil	Asfaltos
Gas combustible	Coque
Lubricantes	Alcoholes

Fuente: Enciclopedia visual. Dorling Kindersley. Instituto argentino del petróleo y el gas (2006).

Después de la obtención de los derivados, estos son utilizados en la industria para la fabricación de productos útiles como los que se muestran en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Productos del petróleo.

Productos del petróleo	
Plásticos	Adhesivos
Cauchos sintéticos	Neumáticos
Detergentes	Aislantes
Telas	Resinas
Tintas y pinturas	Disolventes
Ceras	Aceites
Lubricantes	Combustibles

Fuente: Enciclopedia visual. Dorling Kindersley. Instituto argentino del petróleo y el gas (2006).

2.2 Catálisis.

El reconocido químico sueco J. J. Berzelius en el año 1835 presentó un informe para la academia de ciencias de Estocolmo; en el que exhibió los cambios químicos evidenciados en los sistemas homogéneos y heterogéneos (Robertson, 1975). Fue entonces cuando se introdujo el concepto de catálisis, con la intención de describir la modificación de la velocidad de reacción química por la presencia de catalizadores, que al término del proceso

permanecen prácticamente inalterados (Legal Advantage, 2017). Cuando el catalizador es recuperado puede participar en varios ciclos consecutivos, debido a que no se consume en el proceso catalítico por lo que solo es necesaria una pequeña cantidad de catalizador en relación con el sustrato.

Las propiedades básicas que un catalizador debe presentar para tener aplicación industrial son: actividad, selectividad y estabilidad. Para comparar la eficiencia de un catalizador se utilizan los números TON y TOF (del inglés *turn over number* y *turn over frequency*) las definiciones de estos dos números pueden variar ligeramente entre los tres campos de catálisis.

2.2.1 Catálisis homogénea.

En catálisis homogénea, el catalizador se utiliza en la misma fase en que se encuentran los reactivos y productos. El número TON representa el número de moléculas A que una molécula de catalizador puede convertir en moléculas B. El TOF es sencillamente TON/tiempo, es decir, el número de moléculas A que una molécula de catalizador puede convertir en moléculas B en un tiempo determinado (Rothenberg, 2008).

2.2.2 Catálisis heterogénea.

A diferencia de la catálisis homogénea, la heterogénea emplea los catalizadores en fase diferente a la que se encuentra el sustrato. Generalmente los catalizadores se encuentran en estado sólido y el sustrato en estado líquido o gaseoso (Tomás y Ruiz, 1996). El número TON y TOF a menudo es definido por sitio activo, ya que no se conoce con precisión cuántos "sitios catalizadores" hay en la superficie.

2.2.3 Biocatálisis.

Los catalizadores son las enzimas; proteínas complejas que se encargan de disminuir la velocidad de reacción en las células vivas (Bottero, Capparelli, Hozbor, Lagares, Lodeiro, Lozano, Melgarejo y Parisi, 2016).

2.3 Catalizadores.

Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción, pero no experimenta cambios químicos netos. El catalizador disminuye la energía de activación de la reacción, suministrando una vía alterna que evita la etapa lenta determinante de la reacción no catalizada (Atkins y Paula, 2006). *Ver Figura 4.*

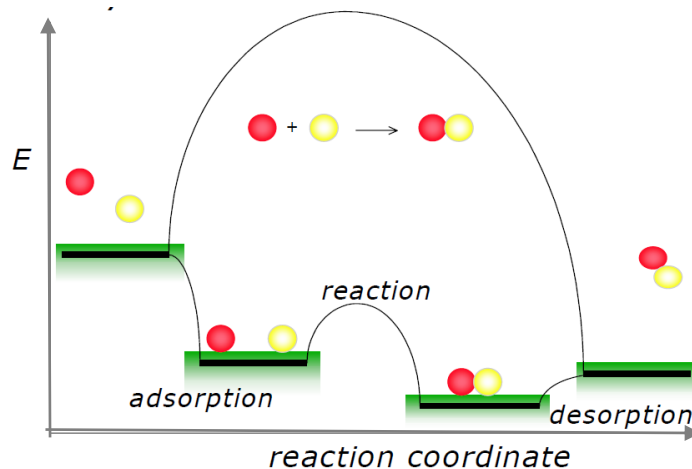


Figura 4. Reacción catalítica.

Fuente: Concepts of modern catalysis and kinetics (2003).

Un proceso catalítico consiste en una serie compleja de pasos elementales, como lo son adsorción, la reacción superficial y la desorción de los productos (Fraga,1991).

Los aportes y beneficios que brindan los catalizadores y el uso de ellos permiten decir sin temor a equivocación que se han vuelto indispensables; tanto que sin ellos la producción de los fármacos, polímeros, agroquímicos, textiles, productos químicos, incluso la refinación de petróleo y otros procesos industriales implicaría un gasto energético y económico alto, o sencillamente serían procesos que no pueden suceder.

PROPIEDADES DE UN CATALIZADOR IDEAL

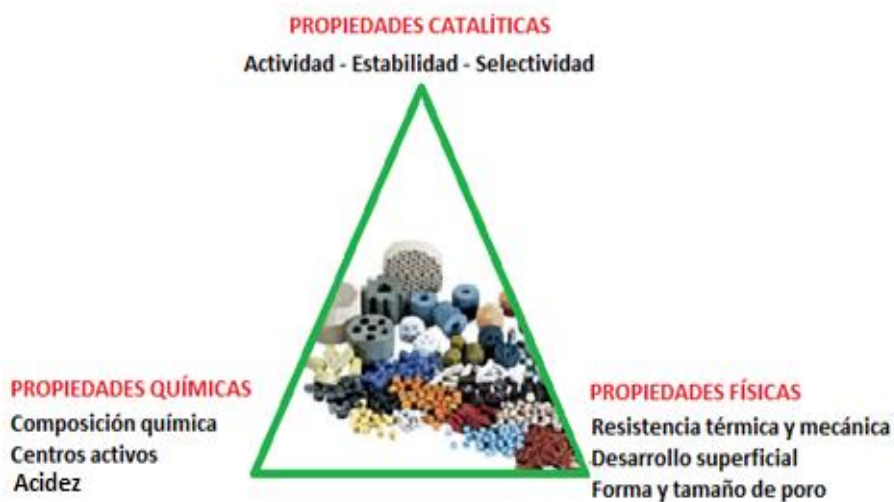


Figura 5. Propiedades de un catalizador óptimo.

Los catalizadores que se usan con mayor frecuencia en los procesos industriales son los heterogéneos, debido a que son de fácil separación y recuperación. Se usan en polvo, gránulos o partículas finas; el área superficial de estos materiales favorece su rendimiento.

A mayor área superficial expuesta mayor rendimiento del catalizador. A menor tamaño de partícula, mayor área superficial (Legal Advantage, 2017). Uno de los catalizadores más usados en las refinerías de petróleo son las zeolitas debido a su actividad y selectividad en el craqueo. Las propiedades que un catalizador debe presentar para considerarse óptimo se exhibe en la **Figura 5**.

2.3.1 Zeolitas.

Las zeolitas son minerales de origen volcánico o sintético, fueron descubiertas en el año 1756. Su nombre proviene de la palabra griega *zeus* que significa “Hervir” y la palabra *lithos* que significa “Piedra”. Se les denomina aluminosilicatos debido a los enlaces químicos que presentan entre átomos de aluminio y silicio (Franco, 2018). Estos aluminosilicatos se definen como sólidos con estructura cristalina bien definida que forman una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos entre sí a través de átomos de oxígeno.

La zeolita *Y* es un tipo de zeolita mineral de tipo faujasita (FAU), se caracteriza por tener alrededor de 48 a 76 átomos de aluminio y una razón Si/Al de 1,5 a 3,0, además un tamaño de poro alrededor de 7,6 Å, es decir microporos. La zeolita faujasita se conforma por dos unidades, por los prismas hexagonales (a) y cuboctaedros (cavidad de sodalita constituida por 24 tetraedros) (b), esta estructura repetida al infinito genera un sistema de cavidades comunicadas que forma en una serie de canales (Bosch, Schifter, 1997). *Ver Figura 6*.

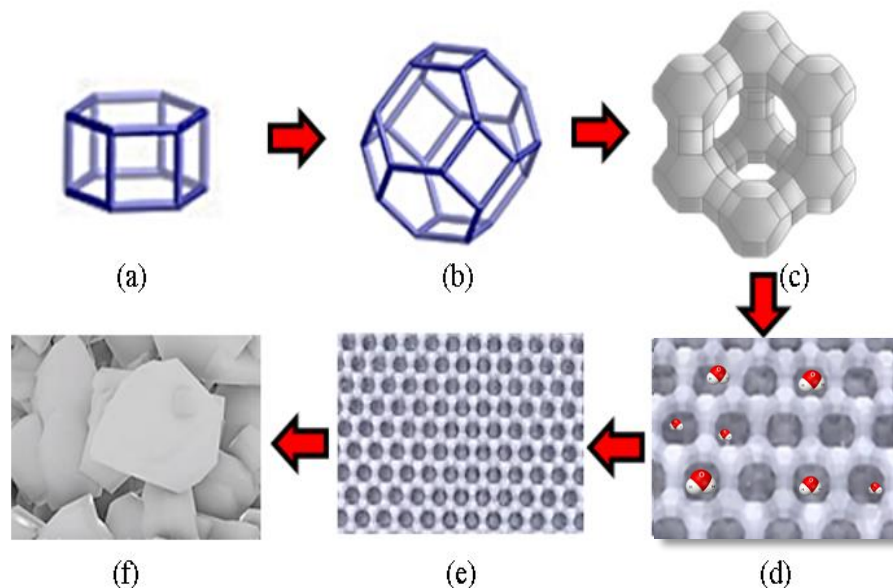
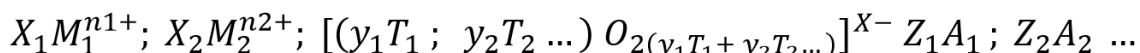


Figura 6. Estructura zeolita tipo FAU (faujasita) desde sus dos unidades de construcción hasta el cristal.

Fuente imágenes: ¹ IZA-SC. (2007). Marco de referencia tipo FAU. Base de datos de estructuras de zeolita. ² Mineral Medix. (2014). Acerca de la zeolita. Beneficios de la zeolita en la salud. ³ KNT Group. (2013). Catalizador de FCC.

La siguiente fórmula general describe la composición de las zeolitas



Los corchetes representan la composición de la estructura, los otros términos corresponden a especies en los microporos.

M_1, M_2 , Cationes con carga n_1, n_2 que compensan la carga negativa de la estructura ($X_1n_1 + M_2n_2 + \dots = X$)

$T_1, T_2 \dots$, Elementos (Si, Al...) en los tetraedros

$A_1, A_2 \dots$, Moléculas de agua, pares de iones.

El silicio puede ser considerado como el elemento esencial en el marco estructural de las zeolitas. El elemento que reemplaza con mayor facilidad al silicio es el aluminio.

Una clasificación de las zeolitas se da por la relación que existe entre silicio y aluminio, si las zeolitas cuentan con un valor menor a 5 son de relación baja, entre 5 y 10 de relación intermedia y mayor a 10 de relación alta (Weitkamp y Puppe, 1999). Estos aluminosilicatos suelen mantener una relación de 2

$$\frac{\text{átomos de oxígeno}}{\text{átomos de aluminio}} + \text{átomos de silicio} = 2$$

Las zeolitas industrialmente se destacan principalmente por su porosidad, capacidad de adsorción e intercambio iónico.

2.3.1.1 Adsorción.

Gracias al trabajo inicial de Barrer y Milton, entre los años 1948 y 1959 la síntesis de las zeolitas y con ella su porosidad comenzaron a desempeñar un papel importante en la catálisis (Franco, 2018). Los primeros ensayos de síntesis de zeolita se realizaron a mediados del siglo XIX; sin embargo, en 1950 se halló un método fácil para obtener zeolitas con “grandes” aberturas y alta capacidad de adsorción (Weitkamp y Puppe, 1999).

La intercomunicación entre los poros permite la creación de canales que posibilitan el ingreso de moléculas de diámetro inferior al de sus cavidades. Generalmente estos conductos son ocupados por moléculas de agua que rodean los cationes intercambiables (Bascuñan, s.f).

2.3.1.2 Porosidad.

Las zeolitas contienen cavidades que pueden ser ocupadas libremente por iones y moléculas de agua, para compensar el exceso de carga negativa. Dichas cavidades o poros se clasifican de acuerdo a su diámetro. El tamaño de poro juega un papel importante en la accesibilidad y transporte de las moléculas de petróleo; estos fenómenos dan paso a que las moléculas sean craqueadas y fraccionadas en el interior de la zeolita (Jiménez, 2004) y la adsorción de las zeolitas se ve favorecido a menor tamaño de poros (Curi, Granda, Lima y Sousa, 2006).

2.3.1.3 Intercambio iónico.

La manera en que se da el intercambio iónico en las zeolitas depende de factores que determinan la selectividad hacia ciertos cationes. El intercambio iónico se considera propiedad intrínseca de las zeolitas; dado que son producto de sustituciones isomórficas donde los átomos de silicio son sustituidos por otros átomos. La sustitución se da por átomos tetravalentes de aluminio que producen carga neta negativa en la estructura, dicha carga es compensada por cationes que se encuentran alrededor del aluminosilicato (Curi, et al. 2006).

2.3.2 Modificación de zeolitas.

Las zeolitas son consideradas, catalizadores extremadamente útiles en muchas reacciones con moléculas orgánicas, siendo las más importantes craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos (Lenntech, *s.f*). Sin embargo, al igual que otros catalizadores presentan problemas asociados al tamaño de poro y transporte de moléculas en su interior (Cortés, 2001). En busca de mejorar la selectividad, actividad catalítica y estabilidad de las zeolitas, su modificación estructural se ha convertido en un área de estudio relevante (Legal Advantage, 2017).

La modificación estructural de las zeolitas conlleva procesos y técnicas que posibilitan la sustitución de átomos de silicio y aluminio, la desilicación, desaluminización y la eliminación de estructuras amorfas (estructura sin forma definida), mediante tratamientos con soluciones ácidas, alcalinas, con agentes secuestrantes (EDTA), fluorosilicatos y con tratamientos térmicos en presencia de vapor de agua (*steaming*) (Sandoval, 2018).

2.3.2.1 Lavado con soluciones alcalinas.

Bases como el carbonato de calcio y sodio, hidróxidos orgánicos, LiOH, KOH y principalmente NaOH son utilizados para la creación de mesoporos por extracción de silicio en zeolitas. Mediante este tratamiento, la formación de mesoporos ocurre preferencialmente en los bordes o defectos de la estructura del cristalina (López, Djaouadi, 2016).

En el caso del NaOH, este experimenta una reacción química con la zeolita, la red de la zeolita se encuentra de forma NaY y cargada negativamente, lo que posibilita que el ión OH⁻ ataque únicamente al material amorfo (óxidos de silicio y aluminio) debido a que el óxido de silicio (SiO₂) es soluble en NaOH y no se encuentra cargado eléctricamente. Además, este lavado elimina residuos de ADMP debido a que dicho aditivo es soluble a pH básicos.

La influencia del aluminio juega un papel importante a la hora de realizar el lavado con NaOH, puesto que una relación Si/Al menor a 20 dificulta la extracción de silicio, limitando así la formación de mesoporos. Se estima que la relación óptima de Si/Al se debe encontrar entre 25 y 50 para desarrollar una mesoporosidad intracristalina (López, Djaouadi, 2016). **Ver Figura 7.**

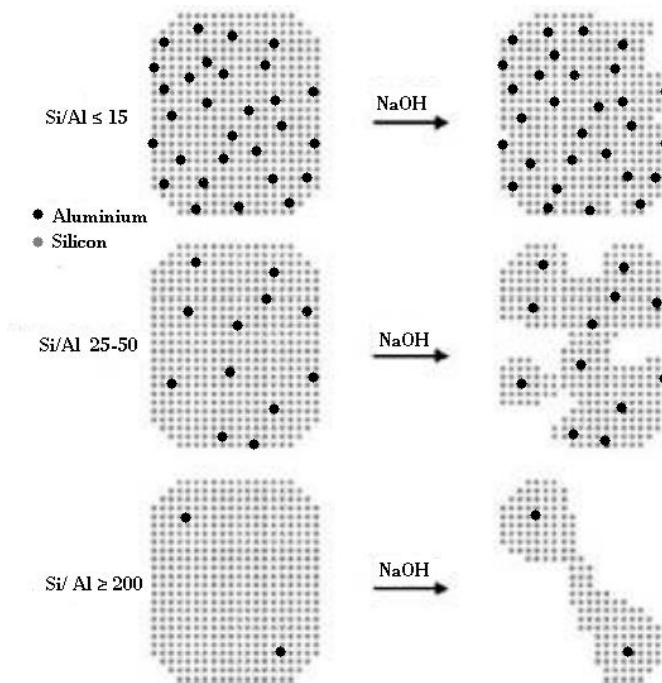


Figura 7. Representación de la influencia del contenido de Aluminio en el tratamiento con NaOH.

Fuente: Síntesis y caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos. (2016).

2.3.2.2 Desaluminización con tratamiento hidrotérmico (Steaming).

A principio del siglo XIX el geólogo escocés Roderick I. Murchison propuso el término “hidrotérmico”, con el fin de describir el ambiente en reacciones de algunas rocas y minerales ubicados en zonas húmedas al interior de la corteza terrestre, donde asiduamente se encuentran las condiciones supercríticas del agua (647,15 K y 221 kPa). Las conversiones hidrotérmicas (CHT) a partir del siglo XX, se han explorado ampliamente como medios y condiciones de reacción para numerosas aplicaciones industriales, una de tantas aplicaciones industriales es la desaluminización de zeolitas por medio de tratamientos con vapor de agua (*steaming*) (Castro, 2011).

El steaming es un tratamiento que se utiliza para modificar química y físicamente las zeolitas; mediante la hidrólisis de enlaces Al-O-Si. La estructura cristalina es destruida ligeramente, generando la reorganización de átomos y dando lugar a la formación de mesoporos (Wang, Giannetto, Torrealba, Perot, Kappenstein, y Guisnet, 1991).

El tratamiento hidrotérmico en la zeolita Y se usa comúnmente como el método de desaluminación para la preparación de zeolitas USY, la desaluminización elimina átomos de Al para mejorar las propiedades térmicas, hidrotermales, estabilidad e hidrofobicidad. Estas mejoras aumentan la selectividad de la zeolita hacia productos más ligeros y suprime la tendencia de formación de coque en el curso de reacciones de craqueo de hidrocarburos (Bazyari, Khodadadi, Hosseinpour y Mortazavi, 2009).

Dimitrijevic, Lutz y Ritzmann (2006) afirman: “La desaluminación de zeolitas por vapor requiere una activación mediante la introducción de protones como la descomposición del NH_4^+ y una modificación por calentamiento”.

En este proceso el tiempo de *steaming* depende del volumen de poro y la formación creciente de mesoporos se debe a un aumento en el tiempo de vaporización del agua. Un aumento de la temperatura del tratamiento con agua gaseosa hasta 700 °C no conduce a un desarrollo más rápido del área de la superficie del mesoporo, lo que implica que un ajuste fino y adecuado de los mesoporos solo es posible a temperaturas más bajas (Lutz et al, 2004).

El steaming es un proceso que supone la mejora de transporte molecular de materiales de partida y productos finales durante la conversión catalítica. A pesar de la reparación estructural se evidencia una disminución significativa de la capacidad de sorción; la naturaleza de este fenómeno aún es incierta, como la formación de mesoporos, los tipos de mesoporos y la amorfización parcial de la zeolita (Lutz, 2014).

2.4 Relación petróleo-catalizadores.

La línea del sector de hidrocarburos se conforma por un conjunto de actividades económicas enlazadas a la extracción, producción, transporte, transformación, y comercialización del petróleo. El fin principal de la transformación de los hidrocarburos es obtener energía aprovechable (Ministerio de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones, *s.f*).

Las refinerías de petróleo son industrias que tienen alta influencia en la sociedad dado que a partir de los productos obtenidos directamente de ella, se logran manufacturar otros que son de uso cotidiano y que brindan calidad de vida; como lo son los textiles, pinturas, productos de aseo, productos de belleza, fármacos entre otros.

La catálisis juega un papel fundamental en la sociedad ya que tiene gran influencia sobre los procesos homogéneos y heterogéneos de relevancia económica y ambiental. (Legal Advantage, 2017). Colombia trabaja en la obtención de energía principalmente a partir de los hidrocarburos. No obstante, se sabe que las reservas del petróleo presentan día a día una declinación evidente, puesto que las fuentes principales de energía han mostrado límite de extracción inquietando en gran medida a la sociedad (Estrada, 2013).

La industria petroquímica al igual que las demás industrias podría obtener productos sin el uso de los catalizadores; sin embargo, el aprovechamiento del crudo sería bajo y los procesos demandarían un alto costo energético. De esta manera sería difícil adquirir o contar con calentadores, estufas, refrigeradores, vehículos impulsados por motores de combustión y más comodidades con las que actualmente gran parte de la sociedad cuenta. Las industrias han mejorado considerablemente la calidad de vida; pero esto ha sido gracias al uso de catalizadores.

Todo cambia, todo evoluciona y con el transcurrir del tiempo estos cambios se evidencian, así como las nuevas necesidades. Hoy en día se cuenta con productos energéticos mejorados; sin embargo, la tarea no termina ahí. Las refinerías e instituciones de investigación y

desarrollo trabajan en el diseño de catalizadores, dado que hay necesidad de extraer combustibles fósiles no convencionales. Se han desarrollado nuevos procesos catalíticos avanzados para tratar estas fracciones. Los desarrollos en nanotecnología brindan nuevas oportunidades para el diseño y síntesis de catalizadores nanoestructurados con alta área superficial y sitios activos expuestos, lo que promete una actividad catalítica mayor, facilidad en la obtención de productos energéticos y reducción de tiempos de producción (Abate, Centi y Parathoner, 2015).

2.5 Técnicas de caracterización de sólidos

2.5.1 Desorción a temperatura programada (TPD - NH_3).

La desorción a temperatura programada (TPD) es una técnica experimental ampliamente utilizada en el campo de la catálisis, porque permite estudiar la interacción de los gases de reacción con las superficies sólidas para evaluar los sitios ácidos e incluso los mecanismos de adsorción y desorción (Ishii y Kyotani, 2016). Con este tipo de análisis se obtiene información sobre la fortaleza ácida, la acidez superficial y distribución de la fortaleza de los centros activos.

2.5.2 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la identificación de material cristalino, reconocimiento de las celdas unitarias, dimensiones, ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Se basa en la medida de emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de radiación como en la distribución regular, repetitiva y organizada de los átomos, iones o moléculas que conforman un sólido.

Consiste en proporcionar un haz de rayos X dirigido hacia una muestra plana colocada con un ángulo determinado. La intensidad de la radiación difractada resulta de la interacción del haz con el sólido. En la difracción, los rayos dispersados que no están en fase dan lugar a interferencia destructiva, mientras que los que están en fase dan lugar a interferencia constructiva. Para la interferencia constructiva se cumple la Ley de Bragg

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{ Sen } \theta$$

Donde θ corresponde al ángulo de difracción (grados), d_{hkl} : distancia entre los planos cristalinos (Å), λ : longitud de onda de la fuente de rayos X utilizada (Å) y n : número entero que representa el orden de reflexión (Pecharsky y Zavalij, 2009). El ángulo de difracción θ se puede relacionar con el espaciado interplanar d_{hkl} y la fuente de emisión de rayos X es por lo general el $CuK\alpha$ debido a su pequeña longitud de onda (Leng, 2008).

2.5.3 Fisisorción de N₂.

La *sorptometría* es una técnica que se basa en el principio de la adsorción física de los gases inertes, donde se evalúan las interacciones débiles de tipo Van der Waals entre adsorbato y adsorbente.

Esta técnica permite calcular las áreas superficiales correspondientes a los diferentes tipos de poro; para ello el equipo satura la muestra a analizar, suministrando pequeñas cantidades de N₂ hasta alcanzar diferentes presiones relativas.

El equipo registra lecturas progresivas de la relación entre la presión parcial del nitrógeno y de la presión de vapor a la temperatura del nitrógeno líquido, respecto al volumen de nitrógeno formando isothermas en función del volumen (Decolatti, 2012). Luego de la desorción se genera un ciclo de histéresis como resultado de la evaporación capilar en los mesoporos (Pérez, Chavarria, Hernández, Arriola, Mendoza, Espinosa, 2011).

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de análisis superficial, que consiste en hacer incidir sobre una muestra un fino haz de electrones, que ha sido acelerado con energías de excitación desde 0.1kV hasta 30kV. Esto permite registrar datos en una pantalla, mediante un tubo de rayos catódicos. Dichos datos proporcionan información acerca de la morfológica, topográfica y composicional de las muestras produciendo imágenes de alta resolución.

La fuente de energía depende de factores como voltaje de aceleración, intensidad de la corriente el diámetro del haz. En algunos puntos el haz de electrones puede ser desviado varias veces por los campos magnéticos contralados por el generador. Con lo anterior el haz es movido sobre la superficie de la muestra y la señal es detectada por el colector de electrones (Naik, *s.f.*).

3. Objetivos

3.1 Objetivo General.

Evaluar el efecto de las variables temperatura de *steaming* y concentración de ADMP en la generación de mesoporosidad durante tratamientos térmicos a la zeolita Y.

3.2 Objetivos Específicos.

- Cuantificar la actividad catalítica de las zeolitas en la reacción del cracking del 1,3,5-triisopropilbenceno (TIPB) y relacionar esta propiedad con las propiedades texturales del material.
- Evaluar la actividad catalítica de la zeolita Y modificada con el ADMP y tratamiento hidrotérmico.
- Establecer unos rangos adecuados para la concentración del ADMP y la temperatura del tratamiento hidrotérmico para la generación de mesoporos en la zeolita Y.

4. Metodología

4.1 Procedimiento experimental.

Miembros del Laboratorio de Catálisis Heterogénea (LCH) de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, determinaron que el tiempo de steaming no incide en la modificación de las zeolitas; por tal motivo en el trabajo experimental no se consideró como variable. (Mendoza, 2019).

El trabajo se realizó con un diseño factorial de dos variables y tres niveles. Las variables que se trabajaron fueron la concentración de ADMP y temperatura del steaming. Las muestras se realizaron por duplicado para evaluar la reproducibilidad y se les asignó un código para diferenciarlas.

En la siguiente tabla se presenta la codificación de las muestras modificadas y la relación nominal ADMP/zeolita.

Tabla 3. Muestras preparadas según diseño experimental.

Código de la Muestra	Código del Duplicado	Relación nominal ADMP/zeolita % p/p	Temperatura Steaming ± 1 °C
LI-490	LI-508	1,5	630
LI-491	LI-499	0,83	630
LI-492	LI-501	0,15	630
LI-493	LI-502	1,5	590
LI-494	LI-503	1,5	550
LI-495	LI-504	0,83	590
LI-497	LI-505	0,83	550
LI-498	LI-506	0,15	590
LI-500	LI-507	0,15	550
LI-549	-	0	550
LI-550	-	0	590

Se determinó una secuencia organizada de pasos para la modificación de las zeolitas. El procedimiento experimental constó de 14 pasos, a continuación, se presentan en un esquema.

Antes de dar inicio al procedimiento experimental (**Figura 8**) se realizaron algunos ensayos para determinar la concentración de ADMP que debía ser agregada a la zeolita, para cumplir con la relación peso a peso. Para ello se realizó una curva de intercambio iónico que permitió cuantificar los iones divalentes de ADMP retenidos y no retenidos por la zeolita en la solución de sobrenadante. La cuantificación se realizó por espectroscopia Ultravioleta-Visible en un espectrofotómetro Thermo Scientific Spectronic 20D a una longitud de onda de 340 nm, tomándose datos de transmitancia y absorbancia para determinar la

concentración por medio de la Ley de Lambert-Beer e interpolar en una curva de calibración de patrones de ADMP sin zeolita.

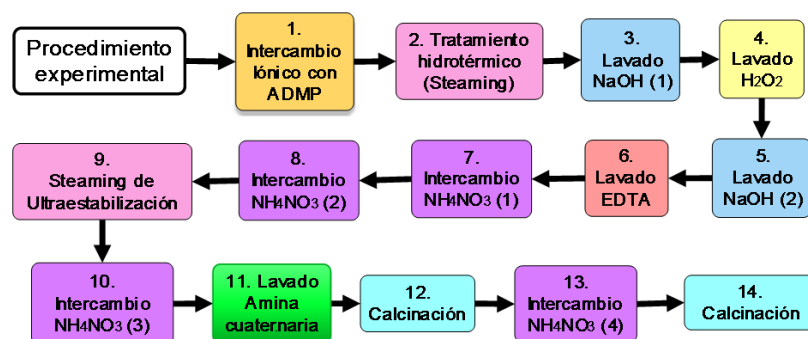


Figura 8. Esquema general del procedimiento experimental.

4.1.1 Intercambio iónico con ADMP.

Como material de partida se utilizó la zeolita referencia CBV100 (Zeolyst International), relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 5,1, área superficial de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ y tamaño de celda unitaria cristalina de $24,65 \text{ \AA}$. Esta zeolita en su primera etapa fue sometida a un intercambio iónico con ADMP a diferentes concentraciones. Dicho intercambio se realizó en un frasco de teflón que era insertado en un reactor de acero inoxidable, los reactores fueron asegurados a un motor de rotación en una estufa de calentamiento BINDER, para mantener las condiciones ideales de temperatura en cada uno de los ensayos, como se muestra en la **Figura 9**.

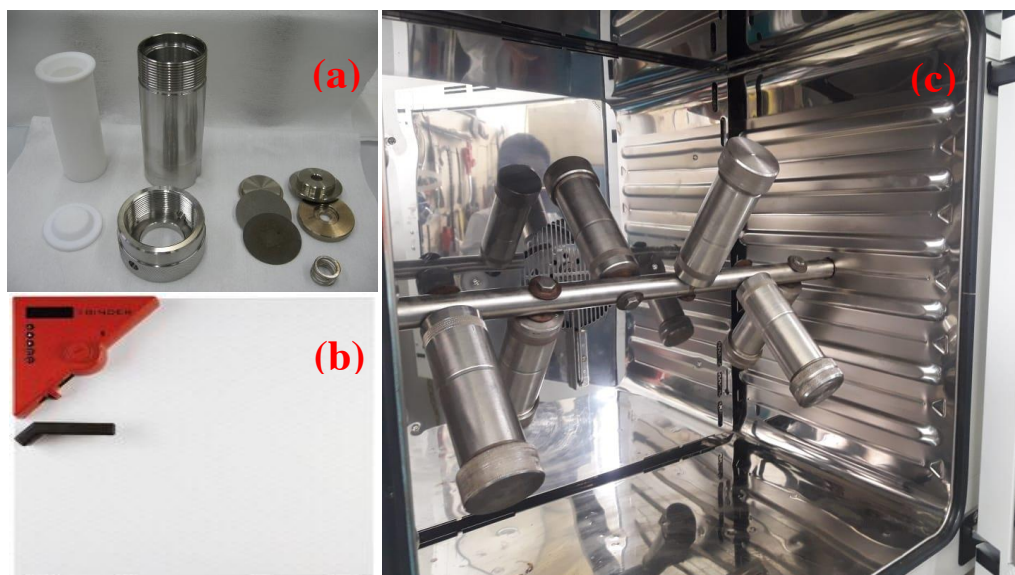


Figura 9. (a)Partes del reactor (b) Estufa de calentamiento (c) Montaje de reactores con agitación al interior del horno.

Fuente: Propia.

El intercambio iónico con ADMP se realizó en proporciones de 0,15%, 0,83% y 1,5% p/p (ADMP/zeolita). El procedimiento se desarrolló como se indica en la **Figura 10**. Las

soluciones residuales fueron analizadas por espectrofotometría Ultravioleta- Visible a una longitud de onda de 415 nm, para determinar la concentración del remanente y la concentración adsorbida por el material zeolítico.

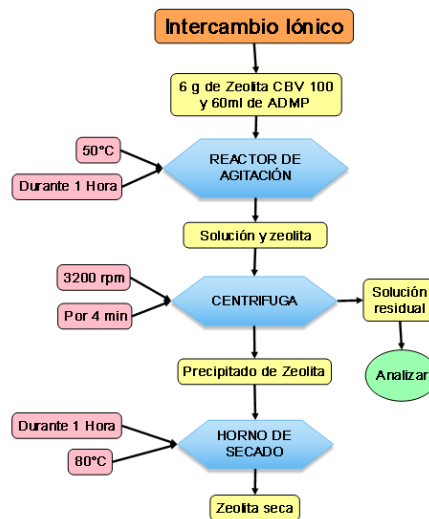


Figura 10. Intercambio iónico con ADMP.

4.1.2 Tratamiento hidrotérmico (Steaming).

La zeolita seca obtenida del intercambio iónico con ADMP fue transferida a un tubo de cuarzo de aproximadamente 1,2 m de longitud y de diámetro interno de 5 cm. El tubo cuenta con un soporte interno de material vítreo poroso ubicado a 60 cm de la parte superior; sobre el cual reposa la zeolita.

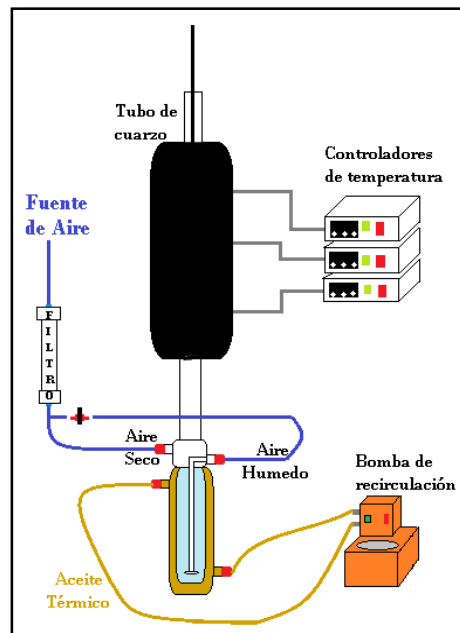


Figura 11. Montaje de steaming.
Fuente: Propia.

El tubo se llevó a un horno que cuenta con un sistema que permite programar, controlar la temperatura y pasar gases a través de la zeolita. Inicialmente por el tubo se pasó un flujo constante de aire seco hasta llegar a la temperatura deseada, dando lugar a la activación de la zeolita, luego el vapor de agua generado por evaporación de agua líquida, se pasó a través de la zeolita de manera constante por 5 horas. *Ver Figura 11.*

El grado de desaluminación está limitado por el grado de intercambio de amonio del material de partida y depende de la temperatura y la presión parcial del vapor (Lutz, 2014).

4.1.3 Lavados.

De acuerdo con el procedimiento experimental (*Figura 8*), las muestras se sometieron a varios lavados, como: el peróxido de hidrógeno que coordina al ADMP para solubilizarlo; el EDTA tiene como finalidad remover parte del material amorfo generado en la destrucción parcial de la zeolita a un pH de 4,75 y la amina cuaternaria que tiene una alta selectividad para solubilizar el óxido de silicio.

Al retirar los reactores del horno con agitación, las muestras se enfriaron con agua hasta 25 °C y se transfirieron a tubos falcón para centrifugarlas. *Ver Figura 12.*

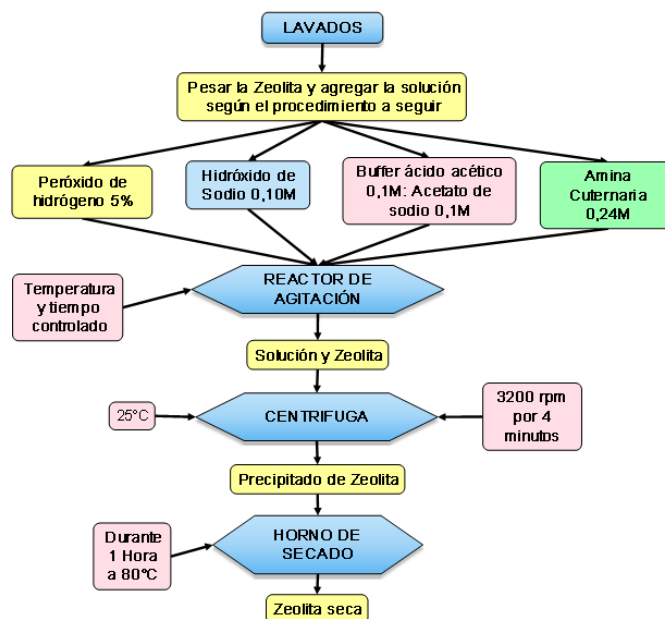


Figura 12. Diagrama procedimiento de lavados.

4.1.4 Intercambio iónico con NH_4NO_3 .

El intercambio iónico con nitrato de amonio 1,0 M en peróxido de hidrógeno al 5%; se desarrolló como se presenta en la *Figura 13*. Se realizaron dos lavados seguidos para asegurar que la zeolita estuviera de forma amónica para el steaming de ultraestabilización.



Figura 13. Intercambio iónico con nitrato de amonio.

4.1.5 Steaming de ultraestabilización.

El steaming dos, conlleva el mismo proceso del primero, la diferencia radica en el tiempo y la temperatura a la cual se someten las muestras. Para todas las muestras el tiempo fue de 3 horas y 30 minutos y la temperatura de 550 °C.

4.1.6 Calcinación.

La zeolita seca se calcinó en una mufla a 500 °C durante 3 horas, de esta manera se dio lugar a la remoción de restos de amina cuaternaria, descomposición del ión amonio y material orgánico.

Finalizados los procedimientos y obtenidas las muestras con sus respectivos duplicados se caracterizaron por técnicas que permitieron determinar y conocer la selectividad del material, actividad catalítica, sitios ácidos de Brønsted, cristalinidad, tamaño de poro, área de superficie, acidez, estabilidad térmica y más propiedades que interfieran en la eficiencia del catalizador.

4.2 Test catalítico: ruptura del 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB)

El test catalítico de TiPB fue implementado en el LCH; este test de cracking correlaciona la actividad catalítica con la accesibilidad de la zeolita, también permite determinar la conversión, el rendimiento y la selectividad de las zeolitas modificadas.

Este test utiliza la molécula voluminosa de TiPB (1,3,5-triisopropilbenceno) de un diámetro cinético de 9,4 Å (Figura 14). La técnica consiste en suministrar al catalizador TiPB a una temperatura predeterminada. Si las zeolitas modificadas presentan mesoporos la conversión de la molécula es mayor debido a que tiene mejor accesibilidad al interior de la estructura.

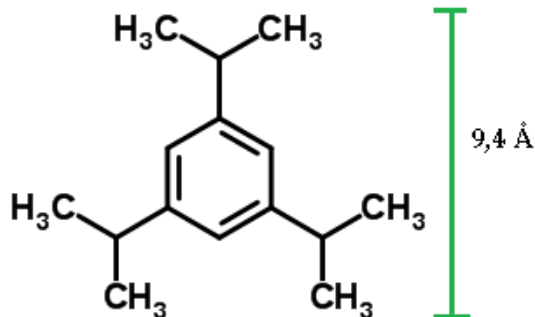


Figura 14. Estructura molecular de 1,3,5-triisopropilbenceno.

El TiPB se craquea fácilmente en los sitios ácidos de Brønsted generando productos aromáticos y olefinas como, propileno.

La obtención de propileno se da en los tres eventos de cracking. El primer evento de *cracking* consiste en la desalquilación del 1,3,5-triisopropilbenceno en dos isómeros, 1,3-diisopropilbenceno y 1,4-diisopropilbenceno; además, estos isómeros resultantes podrían ser desalquilados nuevamente para obtener cumeno. Si se sufre otra desalquilación la molécula obtenida será benceno.

En el evento de cracking 2 la desalquilación del TiPB genera dos propilenos al mismo tiempo, obteniéndose cumeno a partir de TiPB o benceno de los isómeros. Por otro lado, en el cracking 3 la molécula de TiPB es craqueada liberando tres propilenos; es decir, la conversión es selectiva a benceno Ver Figura 15.

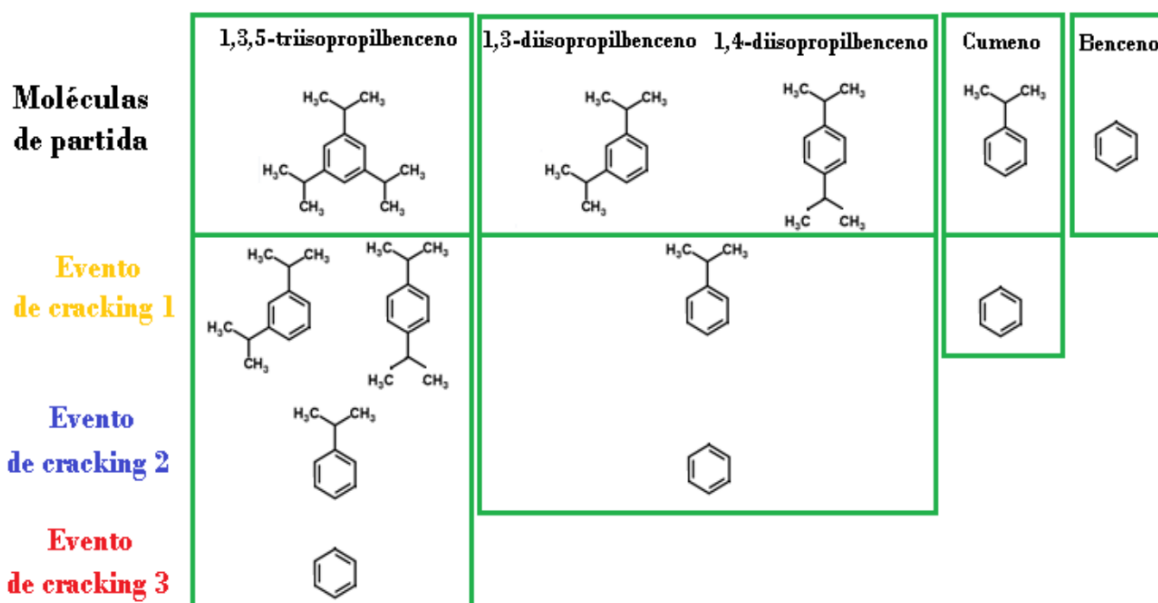


Figura 15. Productos eventos de cracking.

Fuente: Propia.

Los productos de reacción (1,3-diisopropilbenceno, 1,4-diisopropilbenceno, cumeno y benceno) y subproductos (butano, tolueno, 1-etilbenceno, 1-etil-3-isopropilbenceno y 1-etil-

4-isopropilbenceno) fueron identificados por medio de la técnica de espectrometría de masas. Las inyecciones cromatográficas se realizaron cada 7,5 min de reacción, los resultados fueron analizados con el área de los picos y el tiempo de retención de cada molécula. En la **Figura 16** se presenta la simulación de un espectro junto con las moléculas que pueden ser detectadas en determinado tiempo. La actividad catalítica se monitoreó en tiempo real hasta los 63 min de reacción.

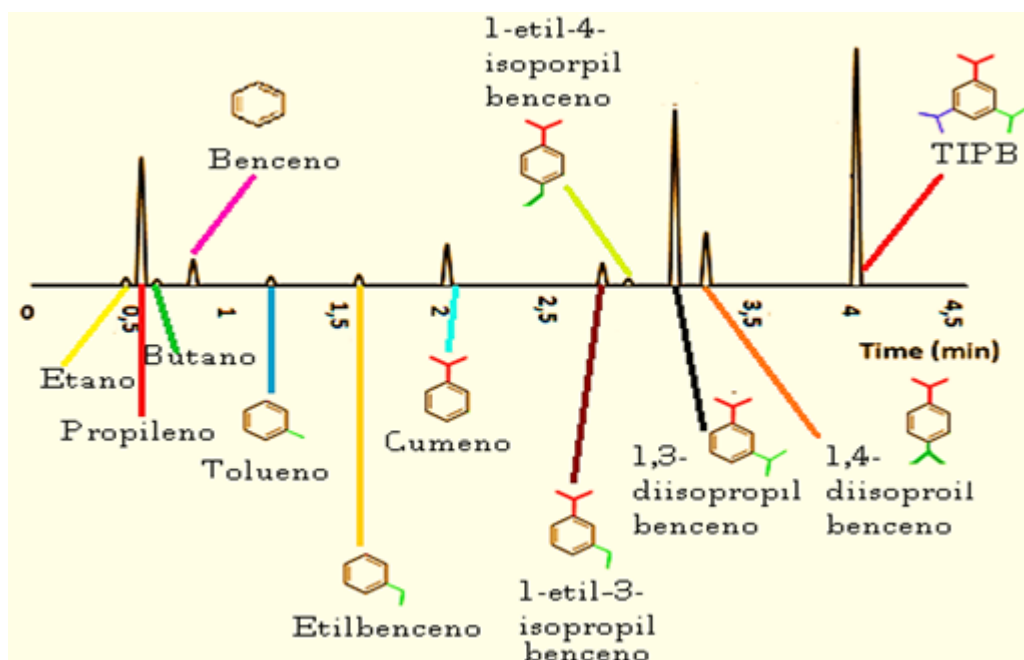


Figura 16. Simulación cromatograma de TiPB y representación productos y subproductos de la reacción en el tiempo de detección.

El procedimiento se realizó en un reactor diseñado para el proceso de cracking, donde el TiPB del 95 % de pureza y marca Sigma Aldrich, se encontraba almacenado en un saturador a 140 °C (temperatura de rocío). El TiPB es arrastrado y diluido por un flujo de hidrógeno gaseoso (H₂), la mezcla gaseosa entre las moléculas se podía direccionar hacia el cromatógrafo (*by pass*) o hacia la celda de reacción.

La celda de reacción contiene el lecho catalítico empaquetado constituido por aproximadamente 0,006 g de zeolita mezclada con SiC (carburo de silicio) con tamaño de malla de 400 y de 800. El SiC se agrega para diluir la zeolita de modo tal que todas las partículas de esta estén expuestas a la corriente de TiPB. La celda se insertó en un horno a 350 °C que se ubica en una estufa BINDER, a 140 °C, para mantener constante la temperatura. **Ver Figura 17.**

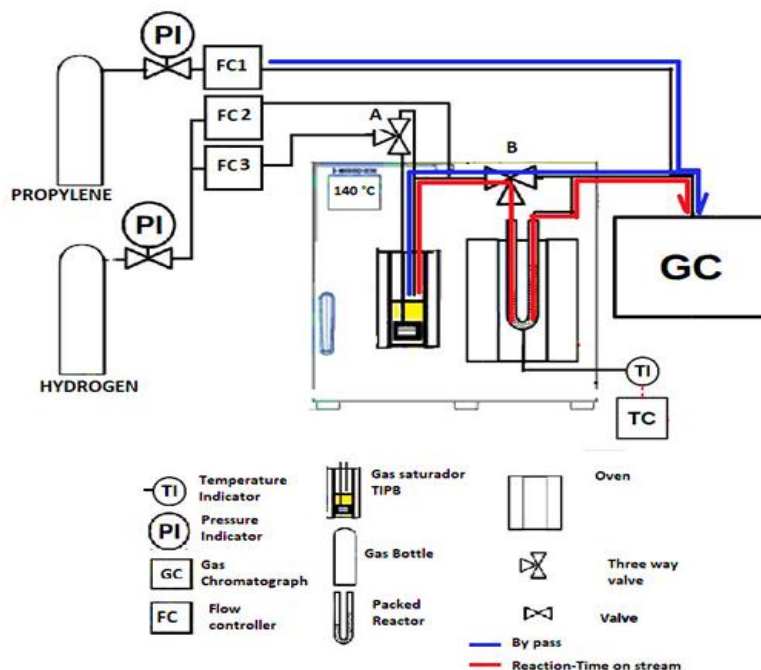


Figura 17. Representación gráfica montaje test catalítico de cracking de 1,3,5-triisopropilbenceno.

Fuente: Mesoestructuración de la Zeolita Y (2017).

La cuantificación de las moléculas craqueadas por la zeolita, se realizó en un cromatógrafo de gases de marca HP5890 Series II con detector de ionización a la llama (FID) y columna capilar DB-5 de dimensiones 0,25 mm x 50 m. La rampa de calentamiento del cromatógrafo fue de 5 °C/min, la temperatura inicial era de 70 °C y la final de 190 °C.

4.3 Caracterización de sólidos

4.3.1 Desorción a temperatura programada (TPD - NH₃).

En el grupo de investigación LCH se analiza la afinidad o interacción que tiene cada catalizador (adsorbente), con el adsorbato (molécula adsorbida - NH₃), esto se realiza por medio de la técnica de TPD-NH₃, manejando el fundamento convencional; sin embargo, solo se evaluó la quimisorción de las moléculas. Para ello fue necesario utilizar una zeolita amónica, así que las zeolitas se trataron previamente con una solución de NH₄NO₃ a una concentración 1.0 M. Después del intercambio iónico, la zeolita fue lavada con agua desionizada con la finalidad de eliminar el exceso de NH₄NO₃, de esta manera se buscó que los iones de NH₄⁺ unidos a la zeolita solo se encontraran en los ácidos de Brønsted.

La zeolita se introdujo en una celda de cuarzo y esta se llevó a un horno con una rampa de calentamiento programada, en el que el amoniaco se sometió a la liberación progresiva de acuerdo con la interacción entre el adsorbato y el adsorbente en función a la temperatura. **Ver Figura 18.**

Con el incremento de la temperatura se ve favorecida la desorción de NH₃. Dicho amoniaco fue cuantificado por titulación con ácido bórico saturado, en el cual se midió la conductividad de la sal de borato de amonio formado.

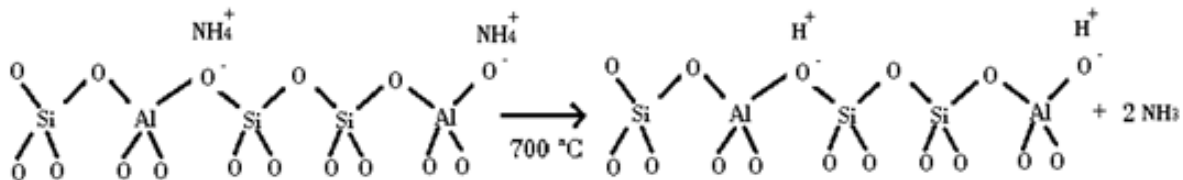


Figura 18. Desorción de amoníaco de la estructura de la zeolita.

Fuente. Propia

4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).

Para este análisis se empleó el método de polvo empleando un difractómetro *Panalytical X'Pert PRO MPD* equipado con un ánodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), utilizando una velocidad angular de $1 \text{ }^\circ/\text{min}$ y un tamaño de paso de 0.02 ° . El equipo se encuentra ubicado en las instalaciones del departamento de física – matemáticas de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá.

4.3.3 Fisisorción de N_2 .

Para dicho análisis se empleó un sorptómetro *Quadratorb Station 4 Version 5,13*. Ubicado en el departamento de coloides e Interfaces del Instituto Max Planck – Postdam, Alemania. Las muestras fueron enfriadas con nitrógeno líquido hasta una temperatura de 77 K , antes de dar paso a la absorción del nitrógeno gaseoso.

El análisis se realizó tomando aproximadamente $0,1 \text{ g}$ de zeolita en una celda de vidrio con bulbo inferior. Para eliminar impurezas de la superficie del sólido y la remover el agua contenida en las cavidades del mismo, se realizó una desgasificación al vacío durante 8 horas a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ con rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Las isotermas permitieron determinar el volumen total de poro, área total y el área de microporos y mesoporos. El método empleado fue NLDFT por sus siglas en inglés Non Localized Density Functional Theory (teoría funcional de densidad no localizada).

4.3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido es un equipo que cuenta con lentes electromagnéticos y ultra alto vacío. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido, marca *Tescan* modelo *Vega 3*, ubicado en el laboratorio de microscopía electrónica del departamento de física, Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá.

La técnica se basa en la emisión e incidencia de un haz de electrones sobre la superficie, realizando un barrido de líneas. Se utilizaron 2 detectores, el detector de electrones secundarios (SE) y el de electrones retrodispersados (BSE). Se trabajó con un voltaje de 12.000 kV y magnificaciones de 50.0 kX .

Con esta técnica se obtuvieron imágenes de alta resolución, lo que permitió visualizar la morfología de la zeolita modificada.

5. Resultados y Discusión

A continuación, se realiza una serie de discusiones que permitieron evaluar el efecto que tiene la variación de la concentración de ADMP y la temperatura de steaming en el proceso de modificación estructural de las zeolitas y en el rendimiento catalítico de las zeolitas.

Con fines comparativos entre la modificación estructural de la zeolita comercial CVB100 de la serie comercial *zeolyst international* se reportan resultados de la zeolita CBV720 sin modificación, de la misma serie comercial.

5.1 Análisis por espectrofotometría UV-vis

En la **Tabla 4** se observa la relación ADMP/zeolita que se esperaba obtener en el intercambio iónico con ADMP (relación nominal) y la medida por análisis espectrofotométrico ultravioleta visible a partir de las soluciones residuales obtenidas al efectuar el intercambio iónico (relación real).

Tabla 4. Relación nominal y real ADMP/zeolita para cada una de las muestras modificadas.

Código de la Muestra	Relación nominal ADMP/zeolita % p/p	Relación real ADMP/zeolita % p/p
LI-490	1,50	1,66
LI-508	1,50	1,68
LI-494	1,50	1,28
LI-503	1,50	1,66
LI-493	1,50	1,21
LI-502	1,50	1,64
LI-491	0,83	1,54
LI-499	0,83	1,47
LI-495	0,83	0,83
LI-504	0,83	1,18
LI-497	0,83	1,29
LI-505	0,83	1,53
LI-498	0,15	0,046
LI-506	0,15	0,049
LI-500	0,15	0,037
LI-507	0,15	0,042
LI-492	0,15	0,029
LI-501	0,15	0,039

Como se puede evidenciar en la tabla anterior tan solo la muestra LI-495 contó con la relación porcentual de ADMP/zeolita deseada siendo esta de 0,83.

Considerando que las muestras no contaron con las relaciones esperadas entre la zeolita y el agente divalente modificador de poro, no se obtuvieron duplicados de las muestras, por lo tanto, los resultados posteriores son discutidos de manera individual.

En la **Tabla 5** se presentan las muestras modificadas organizadas de mayor a menor relación ADMP/zeolita y la temperatura de *steaming* a la que fueron sometidas.

Tabla 5. Relación de ADMP/zeolita real y temperatura de *steaming*.

Código de la Muestra	Relación real ADMP/zeolita %p/p	Temperatura Steaming ± 1 °C
LI-508	1,68	630
LI-490	1,66	630
LI-503	1,66	550
LI-502	1,64	590
LI-491	1,54	630
LI-505	1,53	550
LI-499	1,47	630
LI-497	1,29	550
LI-494	1,28	550
LI-493	1,21	590
LI-504	1,18	590
LI-495	0,83	590
LI-506	0,049	590
LI-498	0,046	590
LI-507	0,042	550
LI-501	0,039	630
LI-500	0,037	550
LI-492	0,029	630
LI-549	0	550
LI-550	0	630

El análisis efectuado bajo la técnica de espectrofotometría de ultravioleta - visible, además de permitir determinar la relación porcentual entre el ADMP y la zeolita, permitió hallar falencias en la metodología con la que se realizó el intercambio iónico; dado que el proceso no permite reproducibilidad en el proceso de modificación de las zeolitas. La metodología no se encuentra optimizada.

5.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

La determinación porcentual de la humedad ad(b)sorbida por las muestras modificadas luego del primer lavado con hidróxido de sodio (paso 5) y al final (paso 14), se realizó mediante el análisis termogravimétrico ya que esta técnica mide la variación de la masa en función de la temperatura. Se debe mencionar que las muestras sometidas al análisis se almacenaron en recipiente tapados con tela, por un tiempo mínimo de 72 horas, en un cuarto bajo condiciones controladas de temperatura y humedad para que se equilibraran y adsorbieran humedad del ambiente. La determinación porcentual de la humedad de los catalizadores se hizo a 325 °C, temperatura máxima a la cual se realizaron las medidas de actividad catalítica. Los datos se reportan en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Humedades determinadas por TGA.

Código Muestra	Relación ADMP/ zeolite % p/p	Temperatura steaming (°C)	Humedad paso 5 (%)	Humedad paso 14 (%)
CBV720	0	0	5,6	5,6
LI-490	1,66	630	6,75	0,9
LI-502	1,64	590	9,7	2,9
LI-499	1,47	630	11,45	2,3
LI-498	0,046	590	12,92	3,5
LI-491	1,54	630	13,02	0,7
LI-504	1,18	590	14,46	3,4
LI-508	1,68	630	17,04	1,7
LI-505	1,53	550	18,47	3,6
LI-493	1,21	590	18,64	6
LI-492	0,029	630	20,42	16,5
LI-500	0,037	550	20,47	5,1
LI-495	0,83	590	20,86	7
LI-501	0,039	630	21,71	9,2
LI-494	1,28	550	22,32	3,1
LI-503	1,66	550	22,85	3,3
LI-550	0	590	28,46	21,3
LI-506	0,049	590	29,05	5,6
LI-497	1,29	550	30,64	8,3
LI-549	0	550	31,06	23,4
LI-507	0,042	550	31,12	6,1

Observando los valores de la **Tabla 6** se evidencia que el porcentaje de humedad para las muestras analizadas en el paso 5, en todos los casos, es mayor al reportado para el paso 14; esto se debe a que los procesos posteriores donde las muestras se someten a lavados,

intercambios iónicos, *steaming* y calcinación continúan modificando la estructura de las zeolitas, disminuyendo así la microporosidad del material y con ello la capacidad de adsorción del mismo. La adsorción de agua desde una atmósfera con humedad controlada, está directamente relacionada con la microporosidad de las zeolitas; a mayor microporosidad mayor absorción de agua. En la medida en que el material se amorfiza, y por lo tanto pierde microporosidad, la adsorción de agua desde el ambiente disminuye.

Resaltando y analizando que el tratamiento agresivo hacia las zeolitas puede ocasionar alta disminución en la microporosidad ocasionando incluso al colapso estructural de estos materiales. La **Tabla 6** muestra que el tratamiento con ADMP y la temperatura de *steaming* en las zeolitas causa destrucción, especialmente cuando los valores superan 1,21 % ADMP/zeolita y 590 °C. Muestras con esos valores presentaron porcentajes de humedad inferiores a 10% en el paso 14. Como excepción se evidencia la muestra LI-498 que fue tratada a con relación baja de ADMP/zeolita (0,046 %) y temperatura de *steaming* de 590°C y evidencia también bajo porcentaje de humedad, siendo este de 12,92 % en el paso 5.

Las dos muestras que revelaron mayor porcentaje de humedad en el paso 5 fueron las LI-549 y LI-507 mientras en el paso 14 las fueron las muestras LI-550 y LI-549 (blancos).

5.3 Test catalítico: ruptura del 1,3,5-triisopropilbenceno (TiPB).

Con el test catalítico se obtuvieron datos interesantes de conversión y selectividad de los catalizadores. La conversión brinda información sobre la actividad catalítica que muestra la zeolita durante la reacción haciendo referencia a la cantidad de TiPB que reacciona o que se convierte en la superficie externa o interna de la zeolita en el transcurso de la reacción, este parámetro se basa en la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\bar{x} \text{ Áreas cromatográficas de TiPB} - \text{Área cromatográfica exceso de TiPB}}{\bar{x} \text{ Áreas cromatográficas de TiPB}}$$

A continuación, se presenta una gráfica que muestra el comportamiento que tiene cada una de las zeolitas en los diferentes tiempos de la reacción. Altos valores de conversión indican que la molécula de 1,3,5-triisopropilbenceno ha sido craqueada en alta proporción en un tiempo determinado.

En la **Figura 20** se evidencia que algunas zeolitas modificadas estructuralmente cuentan con conversiones relativamente altas, sin embargo, las que mayor porcentaje de conversión tiene en la mayoría de los puntos son las muestras LI-549 y LI-550 (blancos).

Dado a que el TiPB tuvo transformación catalítica, se logra decir que las moléculas de TiPB cuentan con más accesibilidad y probabilidad de alcanzar los sitios activos que permiten el craqueo de la molécula modelo TiPB. No obstante, considerando que las zeolitas que no se trataron con agente divalente modificador de poro presentan alto porcentaje de conversión se tienen dos posibles argumentaciones. La primera es que el craqueo puede estar asociado a la cantidad de sitios activos presentes en la red de la zeolita, de esta manera a mayor número de sitios ácidos Brønsted mayor probabilidad de que la molécula de TiPB sea craqueada, con

esto se diría que el test catalítico no da información únicamente relacionada con el tamaño de poro, sino también con la acidez del material en reacción. La otra posibilidad es que únicamente con el tratamiento de steaming se haya obtenido propiedades deseables en los catalizadores que confieren conversiones altas durante la reacción catalítica.

Gracias a que la molécula utilizada en el test catalítico cuenta con un tamaño de $9,4 \text{ \AA}$ se diría que las zeolitas modificadas con alto porcentaje de conversión cuentan con un tamaño mínimo de poro de $9,4 \text{ \AA}$, que permite la difusión de las moléculas en el interior del catalizador, permitiendo que las moléculas lleguen a mayor número de sitios activos del catalizador. Para corroborar las hipótesis se hace indispensable analizar los resultados de selectividad y rendimiento de los catalizadores como los valores de área de microporosidad y mesoporosidad de las zeolitas modificadas.

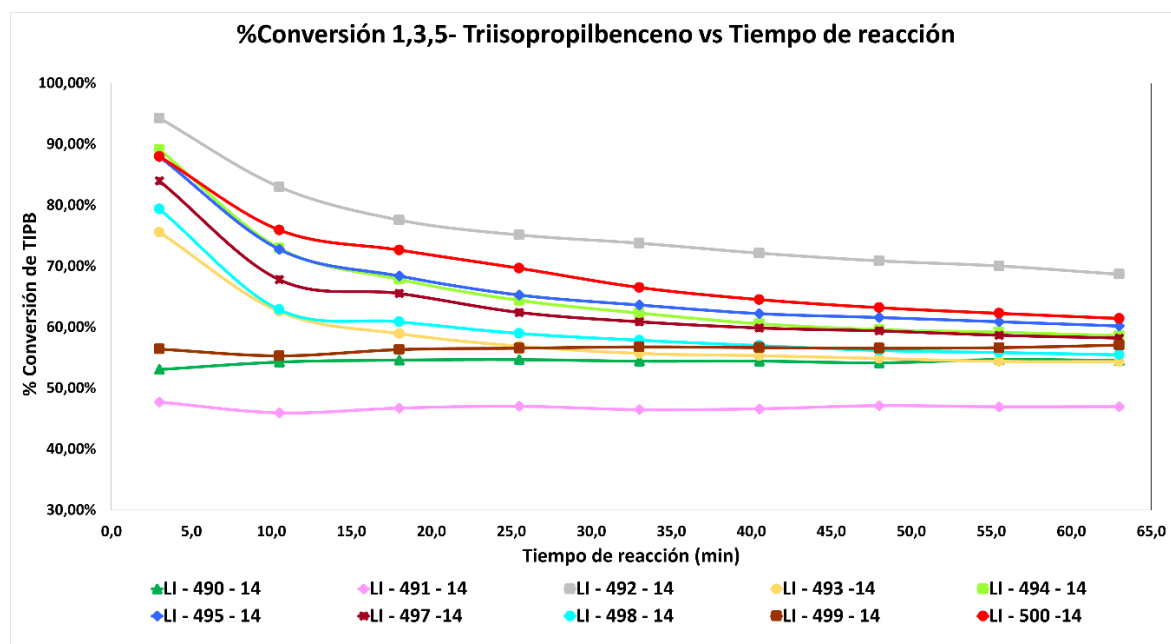


Figura 19. Gráfica del porcentaje de conversión vs tiempo de la reacción para el paso 14 de las muestras LI-490 a LI-500.

Una conversión baja al inicio de la reacción da información anticipada sobre el colapso estructural del material, puesto que muy pocas moléculas de TiPB alcanzan a ser craqueadas por dicha zeolita, de esta manera y basándonos en la **Figura 19 y 20** como en los valores de conversión que reportaron los catalizadores durante el test catalítico se dice que las zeolitas LI-508, LI-491, LI-490, LI-503, LI-499, LI-504 y LI-505 cuentan con los más bajos valores de conversión iniciales, siendo estos de 42,02 %, 47,73 %, 53,06 %, 55,51 %, 56,41 %, 59,63 % y 61,86 % respectivamente; esta observación, unida a la baja absorción de agua, que presentan estas muestras, según la tabla 6, permite inferir que dichas muestras se encuentran destruidas. La muestra LI-502 contó con un porcentaje de conversión inicial de 63,07 % y con uno final de 63,08 %, indicando de esta manera que la desactivación catalítica del material no fue drástica.

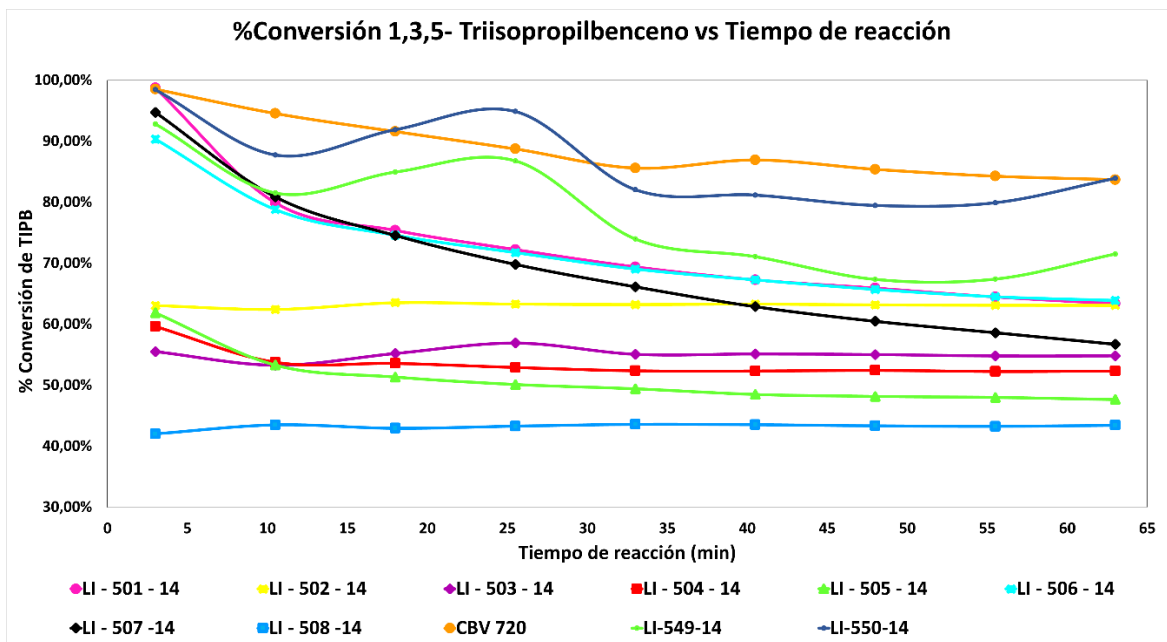


Figura 20. Gráfica del porcentaje de conversión vs tiempo de la reacción para el paso 14 de las muestras LI-501 a LI-508, más la serie comercial CBV720 y los blancos.

En contraste se enseña la muestra con el más alto porcentaje de conversión inicial (LI-501) con un valor de 98,73 %. Las zeolitas LI-549, LI-550 y la comercial de *Zeolyst International* CBV720 en el minuto 63 de la reacción; tiempo en que el test catalítico se finaliza reportaron valores de conversión finales altos (LI-550 - 83,92 %, CBV720 - 83,70 % y LI-549 - 71,51 %). Teniendo en cuenta los datos es preciso decir que las muestras que presentaron mayor conversión fueron las que se sometieron a temperatura alta de steaming y no tuvieron intercambio con ADPM o la relación de este por masa de zeolita fue baja, esto se puede confirmar con la muestra LI-492, que presentó también alta conversión en el minuto 63 (68,68 %); esta muestra tuvo una relación ADMP/zeolita de 0,029 % y la temperatura de steaming fue 630 °C. Las muestras que exhiben valores porcentuales altos a los 63 minutos, presentaron a su vez desactivación catalítica lenta.

Por otro lado, la desactivación catalítica más rápida fue para la zeolita LI-507, puesto que al inicio tuvo un porcentaje de conversión 94,74 % y pasados 63 minutos de la reacción la conversión descendió a 56,70 %. De lo anterior se deduce que las zeolitas tratadas con concentraciones altas de ADMP disminuyen la capacidad de conversión; esto se evidencia al observar el comportamiento de las muestras con baja conversión ya que fueron tratadas con una relación real de ADMP/zeolita entre 1,66 y 1,68%.

Se habla de selectividad cuando el catalizador tiene la capacidad o la habilidad de orientar la conversión de un reactivo a través de un camino específico; es decir, permite que solo determinadas moléculas ingresen o salgan del interior de él, como se representa en la **Figura 21** (Universidad Complutense Madrid, 2014).

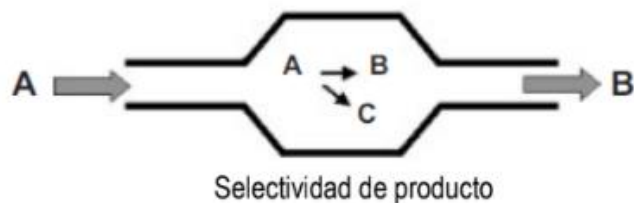


Figura 21. Selectividad en un catalizador.

Fuente: Universidad Complutense Madrid (2014). Tema 8 catálisis heterogéneas.

La selectividad varía usualmente con la presión, la temperatura, la composición de los reactantes, la extensión de la conversión y con la naturaleza del catalizador (Carballo, 2002). Sumando a esto la selectividad depende de la estructura cristalina y tamaño de partícula, por lo tanto, una modificación de la porosidad de las zeolitas da lugar al aumento de la selectividad; esto es posible cuando hay una reorganización de átomos en la red cristalina.

En el test catalítico de TiPB se estudia y evalúa la selectividad de los materiales para cada uno de los eventos de cracking, como se presenta en las ecuaciones

$$\mathbf{Cracking\ 1 = (B + C + 1,3DiPB + 1,4\ DiPB)}$$

$$\mathbf{Cracking\ 2 = (B + C)}$$

$$\mathbf{Cracking\ 3 = B}$$

Donde, **B** representa benceno, **C** cumeno, **1,3 DiPB** 1,3 Diisopropilbenceno y **1,4 DiPB** 1,4 Diisopropilbenceno, estas expresiones tienen unidades de $\frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{mg}}$, que a su vez están asociadas a la siguiente ecuación.

$$\frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{mg}} = \frac{A \cdot FR}{W_m}$$

Donde, **A** representa el área cromatografía de cada una de las moléculas detectadas por el cromatógrafo cada 7,5 min de reacción, **FR** el factor de respuesta del TiPB y **W_m** es la masa seca de la muestra de zeolita. Finalmente se llega a una ecuación donde se tienen los productos de interés en el numerador y lo convertido en el denominador.

$$\mathbf{Selectividad = \frac{Evento\ de\ cracking\ (N^\circ)}{Flujo\ molar\ TiPB\ \frac{\mu\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{mg}} - Exceso\ de\ TiPB}}$$

Los subproductos que se pueden obtener del craqueo del 1,3,5-triisopropilbenceno bajo las condiciones del test catalítico son: alcanos conformados por 4 o menos carbonos, tolueno, 1-etilbenceno, 1-etil-3-isopropilbenceno y 1-etil-4-isopropilbenceno.

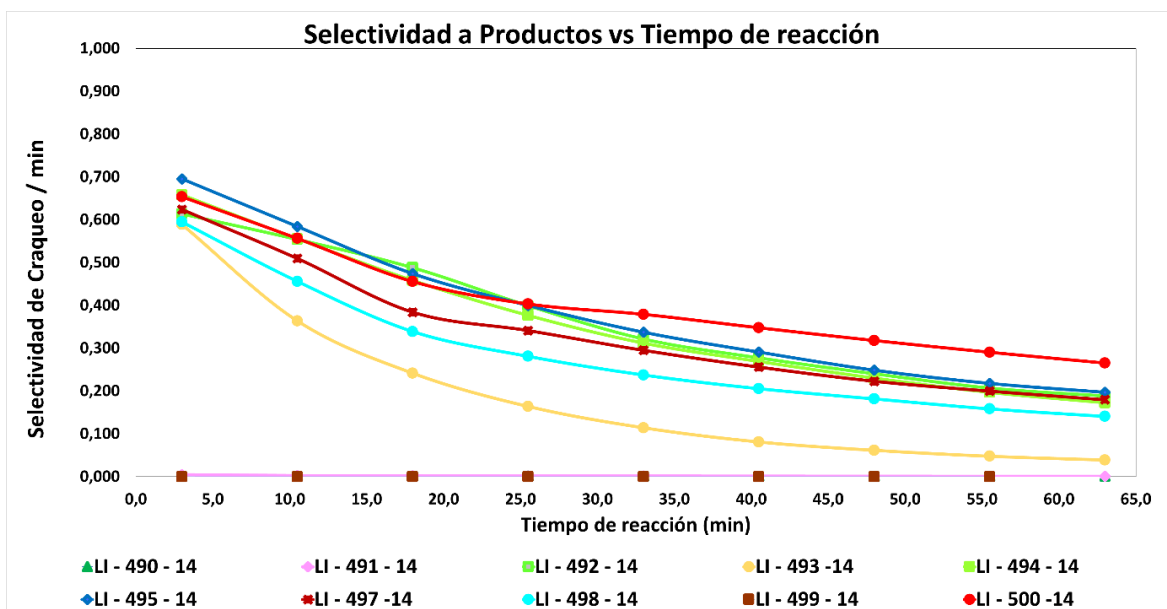


Figura 22. Gráfica de selectividad de craqueo vs tiempo de las muestras LI-490 a LI-500.

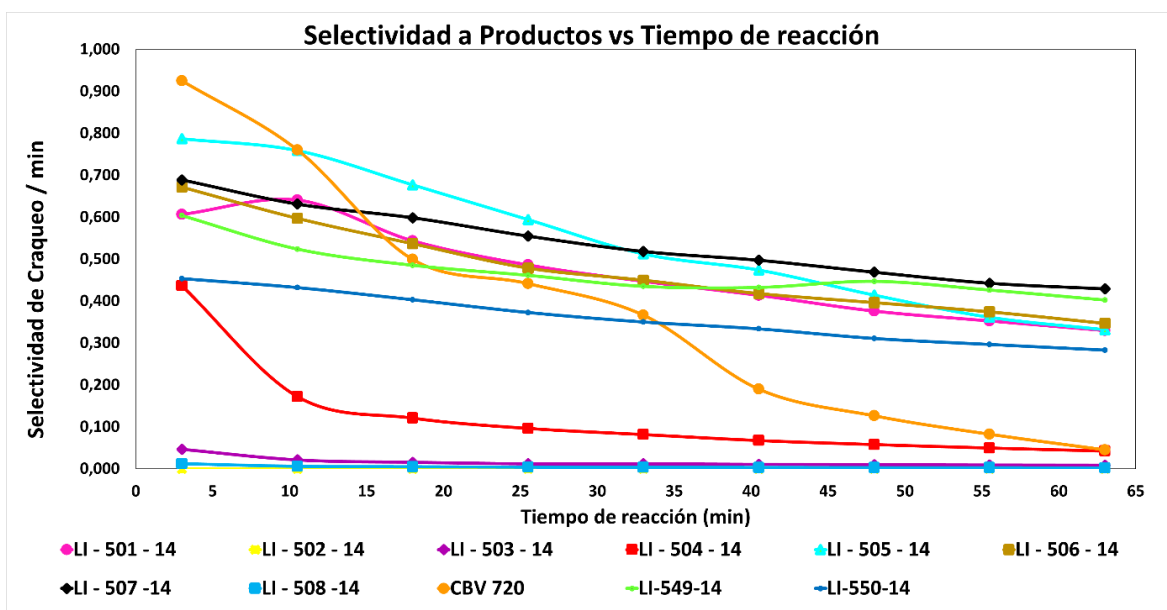


Figura 23. Gráfica de selectividad de craqueo vs tiempo de las muestras LI-500 a LI-508 más la serie comercial CBV720 y los blancos.

En la **Figura 22 y 23** se observa la selectividad que tiene el evento de cracking 1 en cada una de las muestras. Los datos que se presentan son interesantes dado que a pesar de que la selectividad de la muestra CBV720 de la serie comercial Zeolyst *international* es la más alta a los tres minutos del test catalítico (0,925), a los 63 minutos del mismo su conversión se ve

significativamente reducida llegando a un valor de 0,045. La muestra que presentó en segundo lugar la mayor selectividad a los 63 minutos fue la LI-549, sin embargo, al observar la gráfica a la que se hace referencia se puede notar, a los 48 minutos, que la muestra aumentó en la selectividad, considerando esto se puede inferir que en el transcurso de la reacción catalítica moléculas pudieron quedar atrapadas en el interior del catalizador y lograron salir a los 48 minutos de la reacción junto con los productos craqueados en ese punto.

En conjunto, estos resultados proporcionan información relacionada con las zeolitas de selectividad alta, siendo las siguientes: LI-505, LI-549, LI-507, LI-506, LI-500 y LI-501.

Finalmente, el propósito del test catalítico es observar el rendimiento molar hacia los productos que proporcionan cada una de las zeolitas modificadas y con esto la actividad catalítica de cada uno de ellos; para ello se utilizó un modelo matemático que permitió ajustar y comparar los catalizadores. El modelo relaciona la actividad inicial del catalizador, su desactivación rápida y paulatina y la constante de ambas desactivaciones a lo largo de la reacción.

$$\text{Función de ajuste (Y)} = Y_0 + A_1e^{-b*t} + A_2e^{-c*t}$$

Donde:

Y_0 = Actividad inicial del catalizador

A_1 = Desactivación rápida

A_2 = Desactivación paulatina del catalizador

B = Constante de decaimiento rápido

C = Constante de decaimiento o desactivación paulatina de la zeolita a lo largo de la reacción.

Esto permitió hallar la actividad catalítica de las zeolitas teniendo como criterio la siguiente relación:

$$\text{Rendimiento molar cracking } 1 = \frac{Y_0 + A_2}{C}$$

Donde:

- Y_0 = Actividad inicial del catalizador
- A_2 = Desactivación paulatina del catalizador
- C = Constante de decaimiento o desactivación paulatina de la zeolita a lo largo de la reacción.

En la **Tabla 7**, se presenta la zeolita de la serie comercial CBV720 y los catalizadores modificados y evaluados en el paso final (número 14), organizados de mayor a menor actividad catalítica. En ella se evidencian los valores de actividad catalítica para las últimas 6 muestras son de 0, con esto se confirma que las muestras LI-503, LI-508, LI-491, LI-490, LI-499, además de la LI-502 se encuentran destruidas; sin embargo, la zeolita LI-505 que se había determinado como destruida en el análisis de conversión, cuenta con una actividad catalítica mayor que varias de las zeolitas modificadas.

Tabla 7. Rendimiento molar de cracking 1.

Código Muestra	Relación ADMP/ zeolite % p/p	Temperatura Steaming (°C)	Rendimiento molar Cracking 1
LI-506	0,049	590	42
LI-507	0,042	550	42
LI-501	0,039	630	34
LI-500	0,037	550	28
LI-550	0	590	25
CBV720	0	0	25
LI-505	1,53	550	20
LI-549	0	550	20
LI-492	0,029	630	19
LI-497	1,29	550	17
LI-495	0,83	590	15
LI-494	1,28	550	14
LI-498	0,046	590	11
LI-493	1,21	590	7
LI-504	1,18	590	3
LI-508	1,68	630	0
LI-490	1,66	630	0
LI-503	1,66	550	0
LI-502	1,64	590	0
LI-491	1,54	630	0
LI-499	1,47	630	0

Las zeolitas que son confirmadas como destruidas fueron tratadas a relaciones porcentuales de ADMP/zeolita alto. Se evidenció que las zeolitas que se modifican a temperatura de steaming de 630 °C se destruyen cuando cuentan con una relación mayor de agente modificador de poro/zeolita de 1,47 % mientras las otras requieren de una relación mínima de ADMP/zeolita de 1,66 % para que sea amorfizada a partir de los 550°C.

Analizando la actividad catalítica de los blancos se denota que la muestra LI-550 tuvo mayor actividad catalítica que la zeolita comercial CBV720 mientras que para la LI-549 ésta fue menor. Las zeolitas que se destacaron en el test catalítico por el alto rendimiento y alta conversión a lo largo de la reacción presentando actividad en la reacción catalítica de la molécula del 1,3,5-triisopropilbenceno, fueron las zeolitas LI-507, LI-506, LI-501, LI-500 y LI-550. La tabla 6 muestra que estas zeolitas tienen, en el paso 14, absorción de agua superior al 5% en peso; esto sugiere que aún tienen cierta cantidad de microporos en su

estructura. No obstante, las muestras blanco (LI549 y LI550) que al no tener AMDP, durante el *steaming*, debieron experimentar una destrucción relativamente baja de su microporosidad, confirmado esto con la alta absorción de agua (Tabla 6), no son las más activas en la reacción del cracking del TiPB. Esto sugiere dos cosas: primero, que la técnica del cracking del TiPB no responde de manera directa a la microporosidad del material, lo que es de esperarse, ya que la molécula no entra fácilmente en los microporos. Segundo, que el AMDP si está haciendo un efecto en la modificación de las zeolitas.

Sintetizando lo anterior se dice que la modificación de las zeolitas con relación alta de ADMP/zeolita y temperatura alta en el tratamiento hidrotérmico con vapor de agua afectó considerablemente la estructura de los aluminosilicatos modificados, generando el colapso de su estructura. Además, la actividad catalítica se atribuye a la temperatura del tratamiento con vapor de agua dado que el blanco que fue tratado a mayor temperatura de *steaming* presentó mejor actividad catalítica que el de menor temperatura. Cuando las zeolitas son modificadas por *steaming* el craqueo de hidrocarburos aumenta en las reacciones; la teoría que se tiene es que el tratamiento genera huecos (mesoporos) que aumentan la superficie externa y por lo tanto el contacto con los reactantes ya que facilitan el transporte físico de las moléculas dentro de la zeolita.

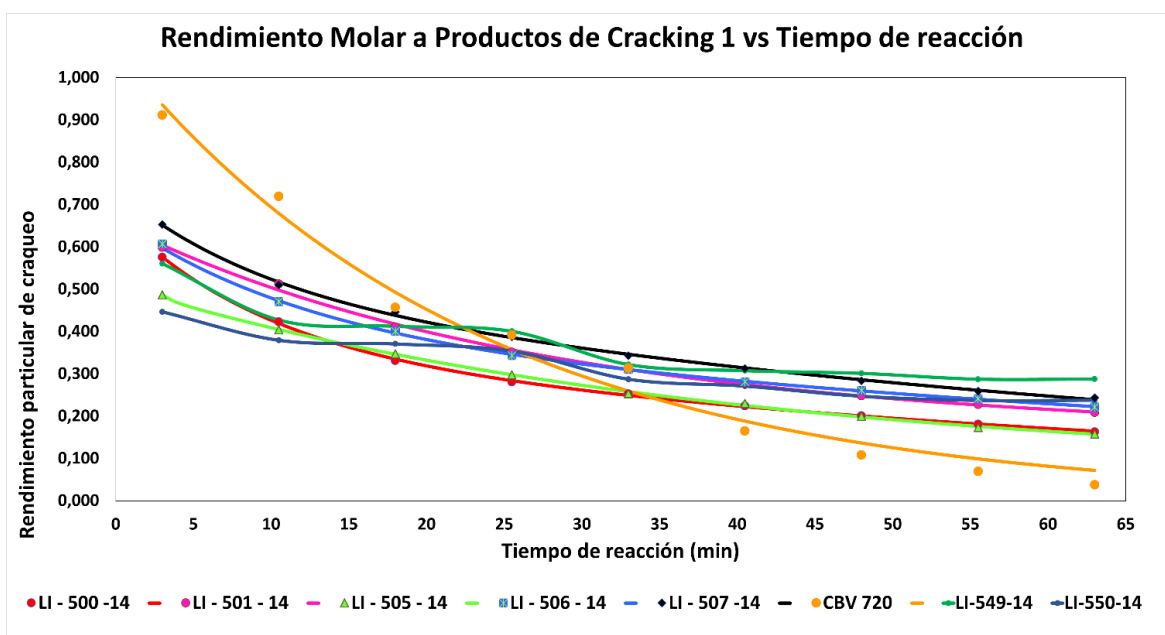


Figura 24. Gráfica de rendimiento para las 5 mejores zeolitas modificadas.

Lo mencionado anteriormente se corrobora más adelante con los resultados de fisisorción de nitrógeno y las micrografías obtenidas por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se observa que en algunos cristales los bordes de la estructura de los materiales son irregulares.

En la **Figura 24** se presenta el comportamiento catalítico, expresado como el rendimiento catalítico en la reacción del cracking de TiPB, para las 5 mejores muestras modificadas con

ADMP, los blancos (LI-549 y LI-550) y la zeolita de la serie comercial *Zeolyst international* (CBV720).

Tomando en consideración la humedad en el paso 14 y el rendimiento catalítico de cada una de las muestras tratadas se evidencia que no necesariamente los catalizadores con mayor capacidad de adsorción y mayor microporosidad son los que cuentan con más alto rendimiento catalítico. Esto sugiere que la técnica responde a otros factores que se cree son la acidez y la mesoporosidad.

5.4 Desorción de amoníaco a Temperatura Programada (TPD-NH₃).

Por medio de la técnica de TPD se obtuvieron datos que posibilitaron la cuantificación de la cantidad y fuerza de sitios ácidos presentes en de las zeolitas modificadas en el paso 5 que es donde las zeolitas se tenían en forma amónica (intercambiadas con ion NH₄⁺). El ensayo permitió analizar la cantidad de amoníaco liberado desde las zeolitas, y que fue titulado con ácido bórico para obtener la cantidad total de sitios ácidos. Por cada sitio ácido se encuentra un átomo de aluminio en la red cristalina, permitiendo de esta manera obtener de manera indirecta la cantidad de aluminio total de la muestra y la acidez de la zeolita.

Los perfiles de desorción de amoníaco se obtuvieron de la primera derivada de la conductividad como se muestra en la **Figura 25**. Dichos perfiles de desorción se denotan con comportamientos variados debido a que las muestras presentaron características diferentes al evaluar el tipo, la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos.

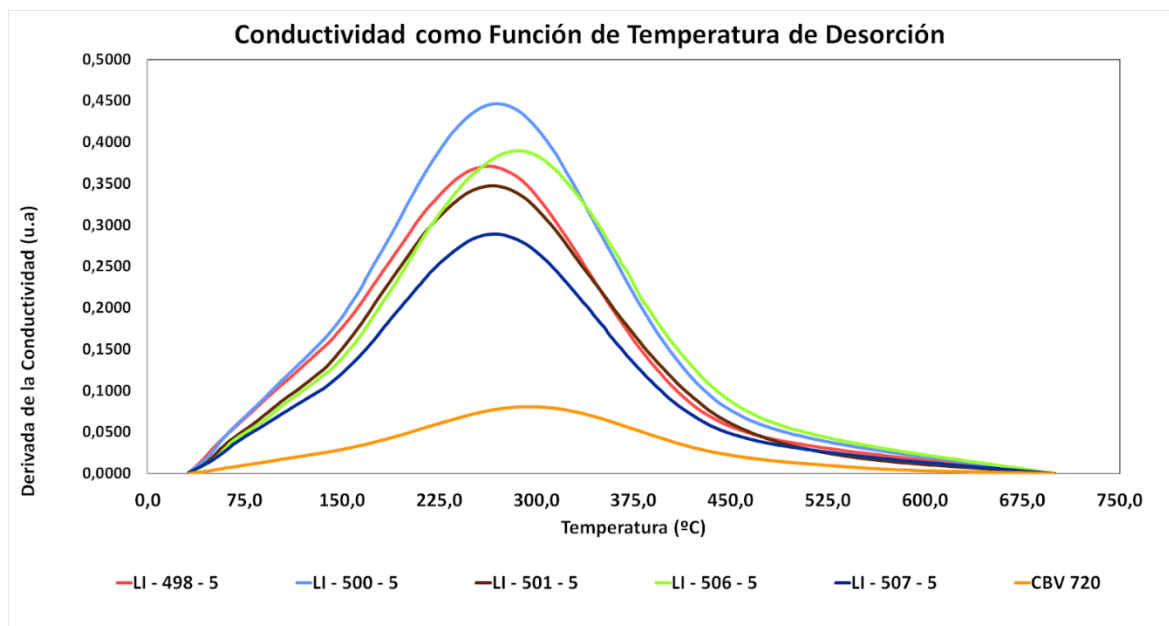


Figura 25. Perfiles de desorción de amoníaco paso 5.

La cantidad de sitios ácidos presentes en la zeolita es representada por el área bajo la curva. A mayor área, mayor número de sitios ácidos. En el perfil de desorción de amoníaco se observa que el área bajo la curva es mayor para las muestras LI-500-5 y LI-506-5, ya que cuentan con valores de 1757 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de zeolita y 1641 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de zeolita. Los

valores de concentración de micromoles de amoníaco gaseoso atrapados en solución de ácido bórico saturado que se relacionaron anteriormente fueron normalizados por gramo de zeolita seca.

A partir de los datos de desorción de NH₃ es posible discutir la fuerza de los sitios ácidos. Mientras mayor sea la temperatura requerida para la desorción de las moléculas de NH₃ mayor será la fortaleza del sitio ácido, dicho en otras palabras, a menor temperatura de desorción menor fuerza del sitio ácido. Este fenómeno se ve asociado a la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente.

Tabla 8. $\mu\text{mol/g}$ totales de NH₃ desorbidos y temperatura en que la mayor cantidad de estos fue desorbida.

Código de la Muestra	Moléculas de NH₃ totales desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Temperatura en que la mayor cantidad de moléculas de NH₃ desorbieron ($^{\circ}\text{C}$)
CBV720	373	292,7
LI-506-5	1641	286,4
LI-500-5	1757	269,6
LI-507-5	1130	267,5
LI-501-5	1381	265,3
LI-498-5	1381	263,2

En la **Tabla 8** se presentan las muestras con mayor afinidad catalítica, organizadas de mayor a menor afinidad adsorbente adsorbato, también se relaciona la temperatura en que las zeolitas desorbieron la mayor cantidad de moléculas de amoníaco quimisorbido en el paso 5 del tratamiento.

Con los resultados de la **Tabla 8** se evidencia que la zeolita CBV720 es la que presenta la menor cantidad total de sitios ácidos de Brønsted por gramo de zeolita, sin embargo, cuenta con la mayor temperatura máxima de desorción de las moléculas de amoníaco quimisorbidas. Es de tener en cuenta que esa determinación sólo se hizo para las muestras de este trabajo en el paso 5, mientras que la zeolita comercial ya ha experimentado el proceso de ultraestabilización (equivalente en este trabajo al último paso o paso número 14). Una alta temperatura máxima de desorción indica una mayor fortaleza de esos sitios ácidos. La que menor fuerza de sitios ácidos presentó fue la zeolita LI-498-5. A pesar de que la muestra LI-498 no es una de las muestras que presentó mayor actividad catalítica en el test del TiPB, contó con una alta cantidad de átomos de aluminio en su estructura. Nuevamente se recalca que la actividad en el cracking de TiPB se hizo sobre las muestras finales (paso 14) y por lo tanto la información obtenida por esta técnica, con las muestras, en este paso (5), no necesariamente correlaciona con la actividad catalítica.

Es de resaltar que la disposición en que se encuentran los átomos de aluminio en la estructura de la zeolita tiene efecto relevante en la fuerza de los sitios ácidos, es decir que con la disminución del número de átomos de Al, la fuerza de los sitios ácidos aumenta. Además, aumenta la posibilidad de la formación de coque al aumentar el número de átomos de Al.

5.5 Difracción de rayos X (DRX).

La capacidad de dispersión de un átomo en la radiación X está directamente relacionada con el número de electrones que posee. La posición de los haces difractados por un cristal depende tanto de la unidad repetitiva del cristal como de la longitud de onda del haz incidente. Las intensidades de los haces difractados por un cristal están relacionadas con el tipo de átomo contenido en el cristal y su localización en la celda unitaria. Estas condiciones de singularidad hacen del espectro de difracción de rayos X (DRX) una técnica de análisis que permite identificar cristales, es decir, no existen dos sustancias diferentes que tengan patrones de difracción idénticos; se comportan como una huella dactilar, cuando se considera tanto la dirección como la intensidad de todos los haces difractados (Vanoy, 2014).

La disminución de la cristalinidad de las muestras se atribuye a la concentración de ADMP y temperatura de steaming, dado que, al someter las muestras bajo estos tratamientos, se están removiendo átomos de aluminio y silicio contenidos en la red cristalina, promoviendo la reacomodación de su estructura y con esto cambio en el patrón de cristalinidad que las zeolitas.

En la **Tabla 9** se presentan las zeolitas modificadas y el porcentaje de cristalinidad correspondiente para cada una de ellas. De acuerdo con los valores que se presentan en la tabla es coherente decir que las muestras que presentaron los mayores valores en actividad catalítica en el test de TiPB también son las que poseen los mayores porcentajes de cristalinidad. Las muestras que presentan porcentaje de cristalinidad superior al 50 % se modificaron con relaciones de ADMP inferiores al 0,05 % y temperatura de *steaming* entre 550 °C y 630 °C.

Las muestras que adsorbieron poca agua y que se determinaron arriba como destruidas reportaron 0 % en cristalinidad. Se deduce que las zeolitas tratadas a relaciones ADMP/zeolita superior al 1,2 % y temperaturas de steaming superiores a los 550 °C disminuyen considerablemente la cristalinidad.

En general gracias a los valores de la **Tabla 9** se dice que en la medida en que las muestras contengan más ADMP y sean tratadas a temperatura de steaming altas, la destrucción de la zeolita por efecto del tratamiento se verá incrementado considerablemente.

Existe correlación entre actividad catalítica y la cristalinidad remanente en los materiales después de todos los tratamientos. Por ejemplo, las muestras más activas, la LI-507 y la LI-505 también son las más cristalinas. A la LI-501 no se le hizo la determinación que es la tercera en el orden de actividad catalítica. La cuarta en actividad catalítica es la LI-500 que también mantiene una cristalinidad relativamente alta. Los tratamientos para generar mesoporsidad necesariamente son destructivos del material. Los productos de esa

generación de mesoporos, el material de desecho, no es volátil y queda allí ocluyendo poros y a los rayos X se ve como una reducción en la cristalinidad relativa. Los datos sugieren que en la medida en que se generen poros y se retire el material amorfo, producto de la destrucción de la red cristalina durante la generación de los mesoporos, las muestras son catalíticamente más activas.

Tabla 9. Porcentaje de cristalinidad de las muestras paso 5.

Muestra	Porcentaje de cristalinidad (%)
LI-507	58
LI-506	57
LI-500	55
LI-497	54
LI-494	46
LI-498	35
LI-505	31
LI-493	19
LI-490	0
LI-491	0
LI-499	0
LI-502	0
LI-503	0
LI-504	0
LI-508	0

Las muestras LI-492, LI-495, LI-501, LI-549 y LI-550 no se analizaron por la técnica de difracción de rayos X dado a que se contó con disponibilidad del equipo de.

5.6 Fisorción de N₂ (Sorptometría)

Las isothermas obtenidas en el análisis de las muestras luego de la última calcinación (paso 14) fueron de tipo IV dentro de la clasificación BDDT que también es referenciada como clasificación de Brunauer. Las isothermas Brunauer cuentan con un ciclo de histéresis, debido al fenómeno de condensación capilar del adsorbente (López, sf).

La superficie determinada por el método NLDFT presenta la combinación de los tipos de poro, micro y mesoporos. Según el método se asume que son poros cilíndricos-esféricos, y que el llenado de microporos es a bajas presiones relativas $P/P_0 \leq 0,01$ (Osorio, 2017).

En la **Figura 26** se observan las isothermas de adsorción de algunas de las muestras modificadas en este trabajo mediante tratamientos con ADMP y procesos hidrotérmicos. En ellas se observan histéresis con lo que se logra decir que efectivamente se modificó la zeolita de partida (*Zeolyts international* CBV100), ya que en su forma prístina es un material

altamente microporoso que presenta isoterma con ausencia de histéresis. La histéresis en una isoterma proporciona información acerca de la mesoporosidad.

Se puede decir que la muestra que presenta mayor mesoporosidad es la LI-493 ya que cuenta con una amplia histéresis; esta muestra fue la segunda muestra en contar con un área superficial baja, seguida de la muestra LI-505, los valores del área se pueden observar en la **Tabla 10** así como el área en m^2/g de zeolita de los microporos y mesoporos.

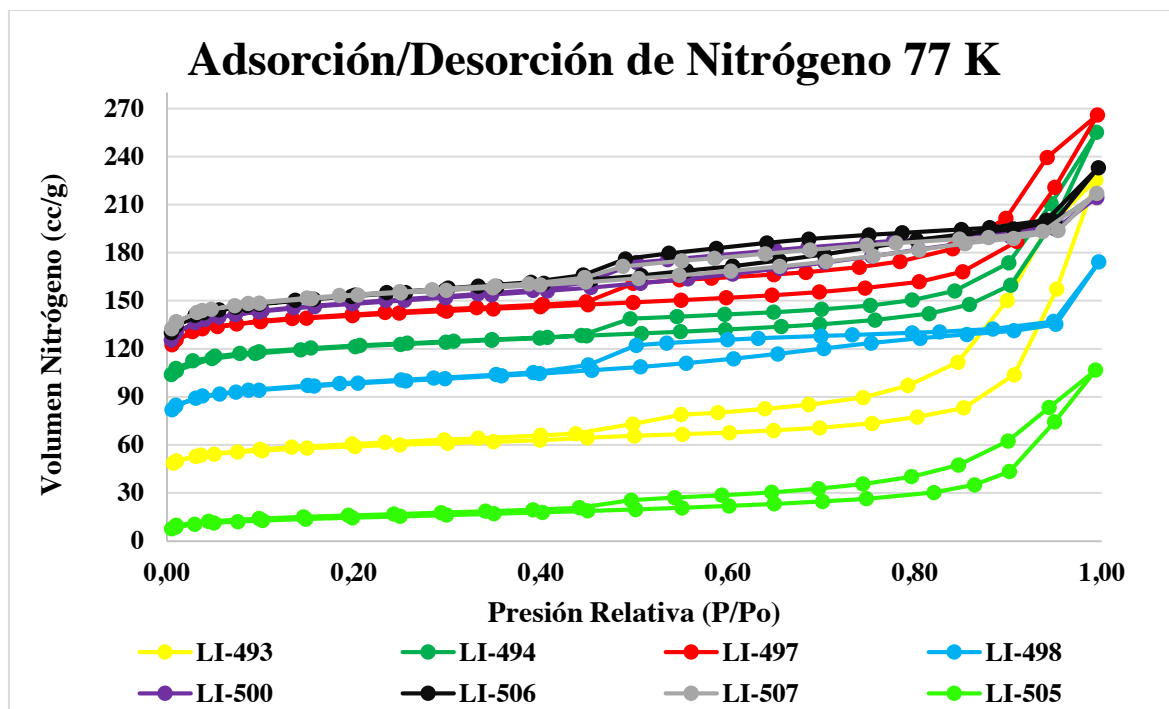


Figura 26. Isotherma de adsorción muestras paso 14.

Visualizando la gráfica anterior se puede decir que las muestras que mayor microporosidad y capacidad de adsorción de nitrógeno son las muestras LI-507, LI-497, LI-506 y LI-500, ya que la adsorción de gases a bajas presiones relativas, es el resultado de una red microporosa, en donde el potencial de adsorción es tan alto que incluso en valores muy pequeños logra adsorber grandes volúmenes de nitrógeno. Estas muestras a su vez son las que presentan mejor actividad catalítica según la tabla 7.

Tabla 10. Propiedades texturales de las zeolitas.

Muestra	Relación real ADMP/zeolita %	Temperatura de Steaming °C	Volumen total de poro cm ³ /g	Área superficial m ² /g	Área de microporo m ² /g	Área de mesoporo m ² /g
LI-500	0,037	550	0,292	950	877	73
LI-493	1,21	590	0,183	333	271	62
LI-506	0,049	590	0,299	992	932	60
LI-498	0,046	590	0,201	611	560	51
LI-507	0,042	550	0,291	1028	978	50
LI-505	1,53	550	0,085	51	10	41
LI-494	1,28	550	0,267	771	733	38
LI-497	1,29	550	0,300	911	872	38

A modo de discusión cabe mencionar que la zeolita LI-500 contó con la mayor área de mesoporos y a su vez con alta área microporo. En vista que las zeolitas LI-500, LI-506 y LI-507 contaron áreas superiores a los 49 m²/g en mesoporosidad y con rendimiento en el cracking de TiPB se concluye que efectivamente la generación de mesoporos en los catalizadores juega un papel importante en el transporte de las moléculas al interior del catalizador.

Comparando las áreas de microporo, mesoporo y el rendimiento catalítico de las muestras LI-500, LI-506 y LI-507 frente a la muestra LI-497 se observa que las propiedades catalíticas de las zeolitas se favorecen cuando son transformados con bajas relaciones de ADMP/zeolita.

Las zeolitas que presentaron alta microporosidad, área de mesoporo superior a los 50 m²/g y fueron modificadas con relaciones de ADMP/zeolita igual o inferior al 0,05 % con excepción de la muestra LI-498 presentaron rendimiento molar deseable hacia productos, superando incluso la actividad catalítica de la zeolita comercial CBV720; indicando que la modificación estructural con relaciones de ADMP/zeolita y temperatura de steaming superior a los 550 °C proporcionan al catalizador mejores rendimientos durante las reacciones de craqueo.

Al tener poca área de microporo y mucha área de mesoporos, esto indica que el procedimiento experimental si aumentó el tamaño de poros; y a su vez los mesoporos provocaron disminución en la cristalinidad de la zeolita, sin llegar a la destrucción total de la muestra.

A manera de resumen se presenta la *Tabla 11* en la que se evidencian los datos de la caracterización de las tres muestras modificadas que presentaron mejores propiedades texturales y catalíticas.

Tabla 11. Datos caracterización de las tres mejores muestras.

Código Muestra	Relación ADMP/zeolite % p/p	Temperatura Steaming (°C)	Rendimiento molar	Moléculas de NH ₃ (μmol g ⁻¹)	Área superficial (m ² /g)	Área de microporo (m ² /g)	Área de mesoporo (m ² /g)	Cristalinidad (%)
LI-500	0,037	550	28	1757	950	877	73	55
LI-506	0,049	590	42	1641	992	932	60	57
LI-507	0,042	550	42	1130	1028	978	50	58

A continuación, se presenta una gráfica en tres dimensiones donde se sugieren las relaciones de ADMP/zeolita y temperaturas de *steaming* con que las muestras deberían ser modificadas para obtener valores altos en la generación de mesoporosidad y actividad catalítica de las zeolitas.

La **Figura 27** proporcionan un fuerte soporte al argumento de lo discutido previamente donde se indica que las relaciones superiores al 1,5 % de ADMP/zeolita a temperaturas de *steaming* superiores a los 610 °C provocan el colapso de las zeolitas, estos puntos en la gráfica se denotan de color morado.

Por otro lado, el color rojo o vinotinto representa lo máximo, es decir los puntos óptimos con la mayor área de mesoporo donde la relación ADMP/zeolita es ideal para la generación de mesoporos. En estos colores se encuentra en dos puntos óptimos, uno limitado con una relación ADMP/zeolita aproximada de 0,1 % y temperatura de *steaming* menor a 560 °C y otro con un rango en relación de ADMP/zeolita entre 0,1 % y 1,2 % con temperatura de *steaming* aproximada de 590 °C.

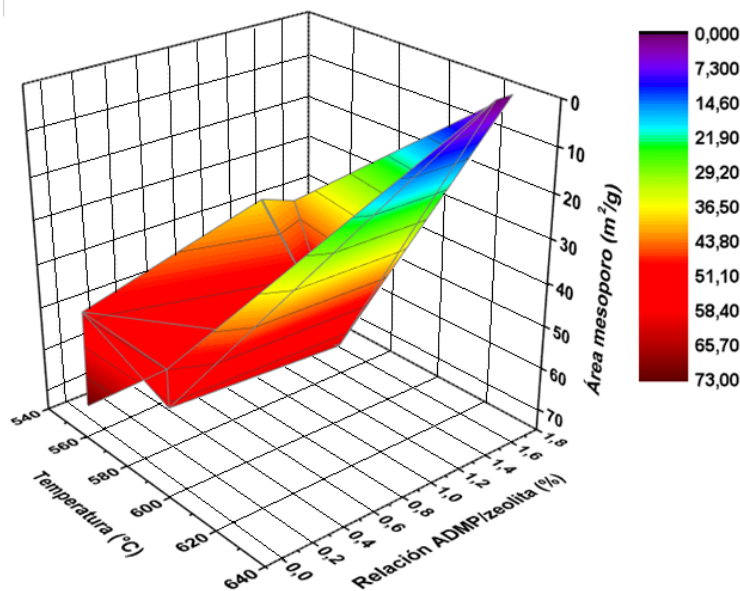


Figura 27. Puntos óptimos para la creación de mesoporos.

En la **Figura 28**, al igual que en la anterior se presenta un rango adecuado, sin embargo, en esta se exhibe la relación ADMP/zeolita y la temperatura de *steaming* requerida para obtener el mejor rendimiento catalítico en el test TiPB. El rango se encuentra entre 0,1 % y 0,2% a temperaturas de *steaming* entre 550 °C y 590 °C.

Se logró determinar rangos ideales de las variables, con los que se obtienen grandes áreas de mesoporoso y actividad catalítica alta en la reacción de craqueo del 1,3,5-triispropilbenceno, gracias a que se contó con diferentes relaciones de ADMP/zeolita en el intercambio iónico.

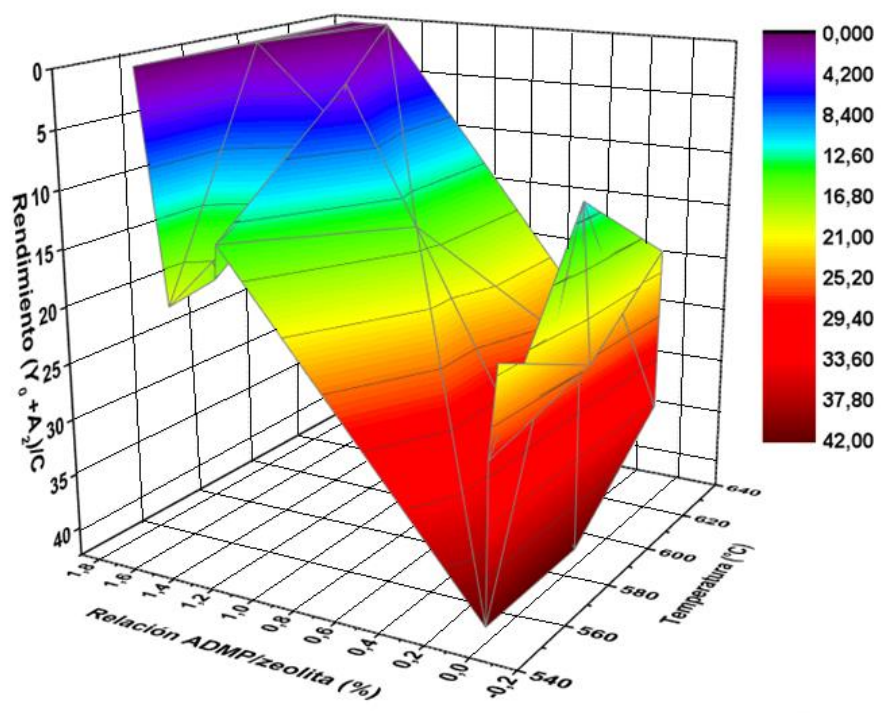


Figura 28. Puntos óptimos para el rendimiento catalítico.

5.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la zeolita modificada. Cada una de las muestras se tomó a tres magnificaciones diferentes como se observa en la **Figura 29**. La imagen (a) con magnificación de 10.000 kx, (b) 20.000 kx y (c) a 50.000 kx permitiendo observar cristales de dimensiones de 2 μm .

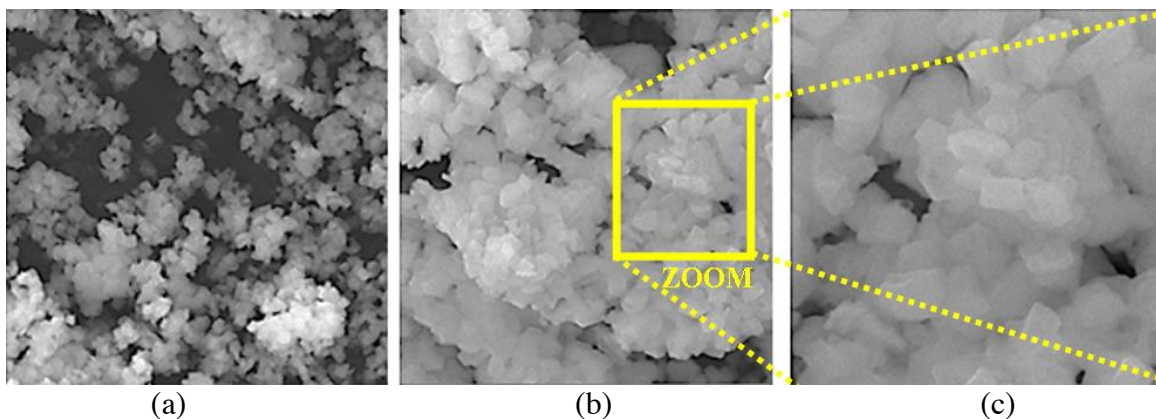


Figura 29. Micrografía de SEM a diferentes magnificaciones de la muestra LI-490.

Los bordes regulares en las zeolitas dan idea cristalización con que cuenta. Como se observa en la **Figura 30** los bordes de la zeolita comercial CBV100 sin modificar presentan aristas regulares a diferencia de las muestras modificadas; sin embargo, es de aclarar que las micrografías de SEM no proporcionan información confiable para determinar si las muestras analizadas se encuentran o no amorfizadas en su totalidad ya que el análisis que se efectúa es superficial.

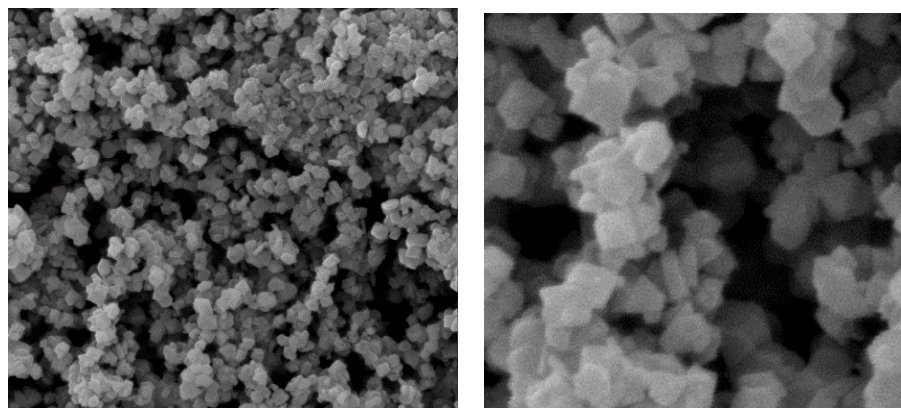


Figura 30. Micrografía de SEM a diferentes magnificaciones de la zeolita prístina CBV100 serie comercial zeolyst international.

Las zeolitas LI-490 y la LI-508 presentaron cristalinidad poco definida. Los bordes del cuasicristal no son definidos ni rectos, lo que confirma la amorfización de estas muestras. **Ver Figura 31.**

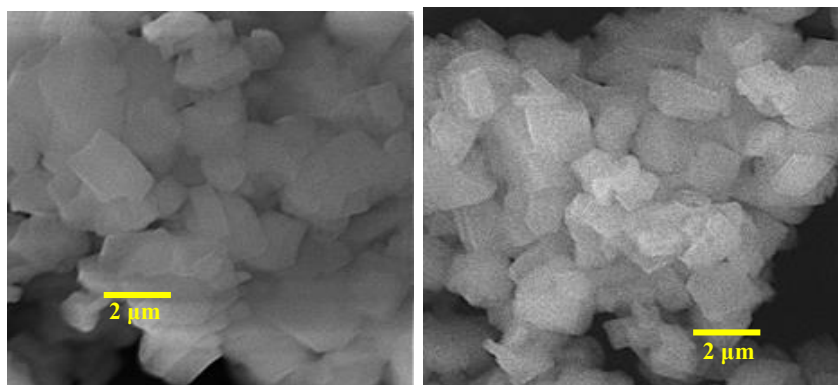


Figura 31. Imagen de microscopía electrónica de barrido para las muestras LI- 490 y LI-508.

Las muestras LI-500 y LI-507, presentaron una morfología de poliedros irregulares, es decir cristales de 5 caras bien definidas. Respecto a lo teórico, la zeolita Y tiene cristales de un tamaño común de $0.5 \mu\text{m}$; sin embargo, experimentalmente la muestra tiene cristales de un tamaño entre $1 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$. **Ver Figura 32.**

Resaltando las muestras que se le nombraron como zeolitas destruidas a lo largo de la discusión de resultados, en las imágenes de SEM se observan algunos cristales, sin embargo, las muestras se encuentran muy amorfizadas (**Ver Anexos**). Una zeolita morfológicamente buena debe seguir siendo un cristal con sus aristas bien definidas.

Además de estas imágenes se obtuvieron espectros donde se presenta la composición química de las estructuras. Dichos espectros no se pueden presentar debido a los acuerdos de confidencialidad de este trabajo, sin embargo, se puede mencionar que las muestras en el paso 14 todavía tenían presencia de ADMP, sodio y otras impurezas

Solo presentan el espectro de la composición de la muestra LI-500, demostrando que los lavados presentes a lo largo del procedimiento experimental son satisfactorios para remoción impurezas como sodio y residuos de ADMP para muestras con bajo relación ADMP/zeolita, debido a que se disminuye el gasto energético para retirar los excesos del aditivo agregado. **Ver Figura 33.**

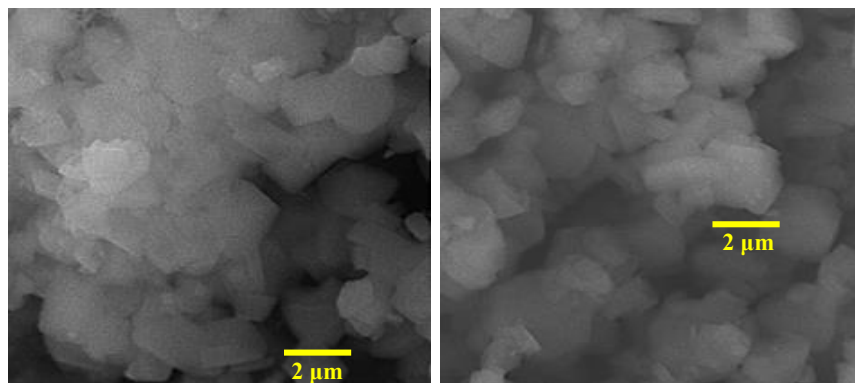


Figura 32. Imágenes de microscopía electrónica de las muestras LI-500 y LI-507.

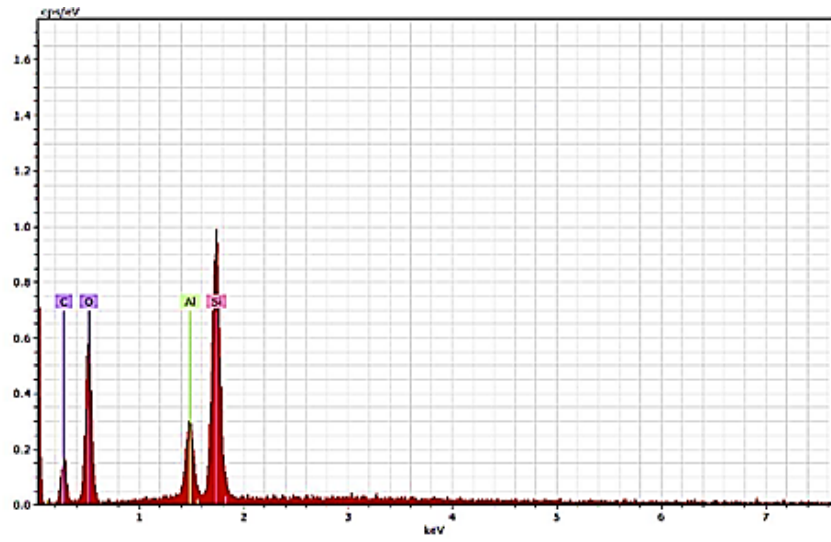


Figura 33. Espectro de la composición química de la zeolita LI-500.

6. Conclusiones

Se caracterizaron las zeolitas modificadas encontrando propiedades de actividad catalítica y texturales deseables en las muestras LI-500, LI-506 y LI-507.

Se logró modificar estructuralmente la zeolita CBV100 de la serie comercial *zeolyst*, obteniendo con algunas muestras rendimientos catalíticos mayores a los que presenta la zeolita comercial de *Zeolyst international* CBV720.

Las zeolitas modificadas LI-500, LI-506 y LI-507 industrialmente pueden proporcionar mayor eficiencia que las zeolitas comerciales CBV100 y CBV720 (*zeolyst international*) en reacciones de craqueo, ya que tienen mesoporos y su envejecimiento fue más lento; lo que ofrecería mayor tiempo de vida media al catalizador.

La generación de mesoporos en las zeolitas se ve favorecida a una relación entre el ADMP y la zeolita de 0,1 % con temperatura de *steaming* menor a 560 °C, también a relaciones ADMP/zeolita entre 0,1 % y 1,2 % con temperatura de *steaming* cercana a los 590 °C.

A relaciones superiores de 1,5 % ADMP/zeolita y temperaturas de *steaming* mayores a los 610 °C se genera la amorfización o colapso estructural en las zeolitas.

Se sugieren los siguientes valores de temperatura de *steaming* y relación ADMP/ zeolita para la obtención de zeolitas con alto rendimiento catalítico. El rango óptimo se encuentra entre 0,1 % y 0,2% a temperaturas de *steaming* entre 550 °C y 590 °C.

A pesar de que el *steaming* confiere estabilidad térmica a las zeolitas; también puede afectar considerablemente la actividad catalítica del material ya que al retirar átomos de aluminio se retiran sitios ácidos.

7. Impacto esperado

Con la generación de mesoporos en zeolitas, se espera beneficiar a las industrias petroleras (Ecopetrol), debido a que estos catalizadores aumentarán la eficiencia, permitiendo mayor aprovechamiento del crudo pesado en los procesos de craqueo catalítico, aumentando la producción y mejorando la economía y la calidad de vida en Colombia.

Además, con el desarrollo del trabajo de grado se espera aportar a la generación y expansión del conocimiento científico en temas relacionados con la modificación estructural de las zeolitas *Y* y la refinación de petróleo.

8. Recomendaciones

Optimizar la metodología utilizada en el intercambio iónico con ADPM, dado que esta no asegura la obtención de relaciones deseadas entre el agente divalente modificador de poro y la zeolita.

Se recomienda trabajar con bajas relaciones ADMP/zeolita en la transformación estructural, ya que la remoción de residuos de ADMP genera gastos operacionales y energéticos adicionales.

9. Bibliografía

Molina, A (19 de junio de 2015). Inteligencia petrolera. Los crudos pesados en Colombia: Gráfico de la semana de Campetrol. Recuperado de: <http://inteligenciapetrolera.com.co/inicio/grafico-de-la-semana-de-campetrol-la-era-de-los-crudos-pesados-en-colombia/>

Campetrol. (Julio de 2019). Colombia petróleo y gas. Congreso y exposición internacional. Bogotá, Colombia. Recuperado de: https://campetrol.org/wp-content/uploads/2019/06/Colombia-OilGas_Folleto_2019_.pdf

Peñuela, J. (mayo 2017). Crudos pesados: la realidad del sector hidrocarburos de Colombia. Escuela de Ingeniería de Petróleos, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga: Revista Virtual Pro. Recuperado de: <https://www.revistavirtualpro.com/editoriales/20170501-ed.pdf>

ANDI (8 de abril de 2019). Yacimientos no convencionales: retos y oportunidades. Recuperado de: <http://www.andi.com.co/Home/Noticia/8389-yacimientos-no-convencionales-retos-y-op>

Salvat, J. (Ed.). (1980). Cómo funciona Enciclopedia salvat de la técnica. España: Editorial Salvat.

Muenster, M. (18 de septiembre de 2018). Breakthrough. Crude Oil Refining 101: Crack Spreads and IMO 2020. Recuperado de: <https://www.breakthroughfuel.com/blog/crude-oil-refining-101/>

Franco, J. (septiembre de 2018). Síntesis y caracterización de zeolitas zsm-5 preparadas en medio fluoruro empleando distintos agentes orgánicos directores de estructura. Tesis de maestría en química sostenible. Universidad politécnica de valencia.

Bosch, P. Schifter, I. (1997). La Zeolita. Zeolita una piedra que hierve. La ciencia para todos 55. México. Recuperado el 06 de agosto de 2019, de: <https://books.google.com.co/books?id=kSRkCgAAQBAJ&pg=PT13&dq=zeolita+faujasita&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwi8xuidlZPIAhXuc98KHVO4DmEQ6AEIMzAC#v=onepage&q=zeolita%20faujasita&f=false> o http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/sec_3.html

IUPAC- Gold book. (1976) Mesoporo. Manual de símbolos y terminología para cantidades y unidades fisicoquímicas - Apéndice II. Definiciones, terminología y símbolos en química coloidal y superficial. Parte II: Catálisis heterogénea. Página 79.

Jiménez, M. (febrero de 2004). Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos. Tesis para optar al título de Químico. Universidad Autónoma del estado de México.

Silva, J. Diese, E. Cardoso, D. (2018). Efectos de diferentes variables en la formación de mesoporos en zeolita Y por la acción de surfactante CTA+. *Directory of Open Access Journals*. DOI 10.3390 / app8081299. Recuperado de: <https://doaj.org/article/1e934fa2405b4b3cafa77c155a4231c7>

El petroleo. (s.f). Destilación fraccionada del petroleo. Recuperado de: <http://elpetroleo3.galeon.com/>

Tonetto, G. Ferreira, M. Atias, J. (11 de noviembre de 2005). Efecto del tratamiento con vapor en la estructura y reactividad de los catalizadores de FCC. Recuperado de: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.10629>

Martinez, J. (junio 2013). Estudio de la viscosidad de un aceite extra pesado bajo la influencia de un catalizador Ni₁₀ Mo₄₀ soportado en carbono. Escuela superior de ingeniería química e industrias extractivas. México D.F.

Borgna, A., Cosimo, J. y fígoli,N. (2001). Petróleo y gas natural. Reservas, procedimientos y usos.

Dorling kindersley. (2006). Enciclopedia visual. Instituto argentino del petróleo y el gas. Editorial Sol 90 SL. Universidad Nacional del Litoral. ISBN: 987-508-144-2.

Malagón, J. (2016). Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo PNUD. La competitividad del sector de hidrocarburos en las diferentes regiones de Colombia. Página 21-26. Recuperado de: <http://www.co.undp.org/content/dam/colombia/docs/MedioAmbiente/undp-co-La%20competitividad%20del%20sector%20de%20hidrocarburos%20en%20las%20diferentes%20regiones%20de%20Colombia-2016.pdf>

¿Qué es la Geología de Petróleo? (sf). Respuestas tips. Recuperado de: <https://respuestas.tips/que-es-la-geologia-de-petroleo/>

Primo, E. (1996). *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria*. Tomo I. Barcelona, España: Editorial Reverté, S.A.

Montoya, J., Amusquívar, J., Flores, A., Mollo, A. y Sánchez, P. (2002). Efectos ambientales y socioeconómicos por el derrame de petróleo en el río Desaguadero. Editorial offset Boliviana Ltda. Página 9.

Gómez, M. Ancheyta, J. Marroquin, G. Alonso, F. Bentacourt, G, Centeno, G. (2003). Formación de sedimentos durante la hidrodeseintegración de residuos del petróleo. Instituto Mexicano del Petróleo. Scielo. Recuperado de: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932003000300010

Guzmán, M. (2013). Catalizadores de Ni Mo soportados en alúmina bimodal para hidrosulfuración de naftas de coquización. Centro de investigación científica y de educación superior. Baja California, México.

- Dorling Kindersley.(2006). Instituto argentino del petróleo y el gas. Enciclopedia visual.
- Robertson, A. (1975). The Early History of Catalysis. *Platinum Metals Rev.* 19(2), 64.
- Legal Advantage. (noviembre 2017). An Overview Of Different Types of Catalysts [Mensaje en un blog]. Recuperado de <https://www.legaladvantage.net/blog/overview-different-types-catalysts/>.
- Rothenberg, G. (2008). Catalysis. Concepts and Green Applications. Páginas 10-15. ISBN: 978-3-527-31824-7.
- Tomás, F. Ruiz, J. (1996). *Catálisis heterogénea*. Murcia, España: Universidad de Murcia.
- Bottero, D., Capparelli, A., Hozbor, A., Lagares, A., Lodeiro, A., Lozano, M., Melgarejo, A. y Parisi, G. (2016). *Catálisis enzimática. Fundamentos químicos de la vida*. La Plata, Argentina: Editorial de la universidad de la Plata.
- Atkins, P. Paula, J. (2006). *Atkin's physical chemistry*. Universidad de oxford. Octava edición. Página 839.
- Chorkendorff, I. Niemantsverdriet, J. (8 de octubre de 2003). Concepts of modern catalysis and kinetics. Wilvy-VCH.
- Fraga, S. (1991). Química teórica. Estructura, interacciones y reactividad. Volumen III. Capítulo 13. Página 301.
- IZA-SC. (1 de julio de 2007). Marco de referencia tipo FAU. Base de datos de estructuras de zeolita. Estructura de la Comisión de la Asociación Internacional de Zeolita. Recuperado de: <https://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>
- Mineral Medix. (2014). Acerca de la zeolita. Beneficios de la zeolita en la salud. Recuperado de: <https://mineral-medix.com/es/about-zeolite/>
- KNT Group. (4 de septiembre de 2013). Catalizador de FCC. Recuperado de: <https://www.youtube.com/watch?v=Wx4XusdzFJU>
- Weitkamp, J. y Puppe, L. (1999) *Catalysis and Zeolites - Fundamentals and Applications Springer*. Berlin Heidelberg. Doi: 10.1007 / 978-3-662-03764-5
- Bascuñan, C. (s.f). Zeolitas y su uso en diferentes ramas de la industria. Escuela de ingeniería. Puebla, México. Recuperado de: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/scan2/032752/032752-01.pdf>
- Curi, A., Granda, W., Lima, H., y Sousa,W. (2006). Las Zeolitas y su Aplicación en la Descontaminación de Efluentes Mineros. Universidad Federal de Ouro Preto. Departamento

de Engenharia. Recuperado de:
https://scielo.conicyt.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-07642006000600017

Lenntech. (s.f). Aplicaciones de las zeolitas. Recuperado de:
<https://www.lenntech.es/zeolitas-aplicaciones.htm>

Cortés, L. (2001). Zeolitas I. *Revista del Departamento de ciencias. Universidad Nacional de Colombia*. NOOS (12). pp. 101-112. ISSN: 0123-5591

Sandoval, L. (2018). Arquitecturas jerárquicas a partir de zeolitas Y o USY para catalizadores de (hydro)cracking. Trabajo de grado de doctorado en ciencias química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia.

López, C. Djaouadi, D. (diciembre 2016). Síntesis y caracterización de zeolitas con estructura jerárquica de poros como potenciales materiales para la generación de aromáticos. Trabajo de grado de Magíster Scientiarum. Universidad Central de Venezuela. Caracas. Venezuela. Recuperado de:
<http://saber.ucv.ve/bitstream/123456789/17041/1/TEG%20Chaive.pdf>

Castro, A. (2011). Estudio de la naturaleza química de biocrudos obtenidos mediante licuefacción hidrotérmica de biomasa lignocelulósica. Trabajo de grado de doctorado en ciencias química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia.

Wang, Q. Giannetto, G. Torrealba, M. Perot, G. Kappenstein, C y Guisnet, M. (1991). Dealumination of zeolites II. Kinetic study of the dealumination by hydrothermal treatment of a NH₄NaY zeolite. *Journal of Catalysis*. Elsevier. vol. 130, no. 2, pp. 459–470. Doi: 10.1016/0021-9517(91)90128-Q

Bazyari, A., Khodadadi, A., Hosseinpour, N., y Mortazavi, Y. (Junio 2009). Effects of steaming-made changes in physicochemical properties of Y-zeolite on cracking of bulky 1,3,5-triisopropylbenzene and coke formation. *Elsevier. Catalysis and Nanostructured Materials Laboratory*. University of Tehran. Doi:10.1016/j.fuproc.2009.06.002.

Dimitrijevic, R., Lutz, W., y Ritzmann, A. (Marzo 2006). Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite. *Science Direct. Elsevier. Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Doi: 10.1016/j.jpics.2006.03.014.

Lutz, W. Rüscher, C. Gesing, M. Stöcker, M. Vasenkov, S. Freude, D. Gläser, R. Berger, C. (30 de Abril 2004). Investigations of the mechanism of dealumination of zeolite y by steam: tuned mesopore formation versus the Si/Al ratio. 14th International Zeolite Conference. Estudio de superficies. Ciudad del Cabo, Sur.

Lutz, W. (2014). Zeolite Y: Synthesis, Modification, and Properties—A Case Revisited. *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2014, Article ID 724248, 20 pages. Recuperado de: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2014/724248/>

Ministerio de Tecnologías de la Información y las Comunicaciones (*s.f.*). Minas y energía. Reservas del petróleo. Consultado el 26 de noviembre del 2019. Recuperado de: <https://www.datos.gov.co/Minas-y-Energ-a/Reservas-De-Petroleo/2njd-akei/data>

Estrada, C. (octubre 2013). Transición energética, energías renovables y energía solar de potencia. *Revista Mexicana de Física*, 59(2). Recuperado de: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=570/57030971010>

Abate, S., Centi, G., & Perathoner, S. (2015). Energy-related catalysis. *National Science Review*, 2(2), 143–145. Doi:10.1093/nsr/nwv017

Ishii, T. Kyotani, T. (2016). Temperature Programmed Desorption. Instituto de Investigación Multidisciplinaria para Materiales Avanzados, Universidad de Tohoku. Doi: 10.1016/B978-0-12-805256-3.00014-3.

Pecharsky, V., Zavalij, P., (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Estados Unidos. Springer.

Leng, Y. (2008). *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. Singapore. Asia. John Wiley & Sons.

Decolatti, H. 2012. Catalizadores activos y estables para la eliminación de contaminantes gaseosos. Tesis de doctorado en Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional del Litoral. Argentina

Pérez, G. Chavarria, D. Hernández, M. Arriola, J. Mendoza, J. Espinosa, B. (2011). Caracterización de la porosidad de catalizadores (PdO/Al₂O₃(Ce_{1-x}Zr_x)O₂). *Revista Latinoamericana el Ambiente y las Ciencias*. México. Recuperado de: http://cmas.siu.buap.mx/portal_pprd/work/sites/rlac/resources/LocalContent/67/1/PEREZ-Osorio2011.pdf

Naik. (*s.f.*). Fundamentos del microscopio electrónico y su aplicación en la investigación textil. Recuperado de: <https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099/6074/Article03.pdf>

Mendoza, J. (2019). Estrategias para la formación de estructuras jerárquicas en zeolita Y por tratamiento con vapor de agua. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

Osorio, L. 2017. Mesoestructuración de la Zeolita Y. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá.

Universidad Complutense Madrid. (14 de julio de 2014). Tema 8 catálisis heterogénea. Recuperado de: http://www.cartagena99.com/recursos/visor.php?idrec=1414&fich=alumnos/apuntes/Tema_8_Catalisis_heterogenea.pdf

Carballo, L. (2002). Introducción a la catálisis heterogénea. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Página 87. ISBN 9587012070. Recuperado de:

https://books.google.com.co/books?id=3a3xkR9JdbgC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=bjh+catalizador&source=bl&ots=O3mXIXe6gO&sig=ACfU3U1slQrrR_mYxtSR5lpxuQQmnzPJyQ&hl=es&sa=X&ved=2ahUKEwiyranC8Y3lAhVCIVkKHQIsBV4Q6AEwCXoECAkQAQ#v=onepage&q=bjh%20catalizador&f=false

Vanoy, M. (2014). Deshidratación catalítica de D-xilosa con sólidos ácidos para la producción de furfural. Tesis de doctorado en Catálisis Heterogénea. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.

López, R. (sf). Capítulo 3: Adsorción en Sólidos Mesoporosos. Recuperado 10 de octubre 2019: <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>

Zeolyst International. (2019) Safety Data Sheet CBV 100. Recuperdo de: <https://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zeolite-y.html>

Anexos

Anexos 1. Micrografías de SEM para algunas muestras de zeolitas modificadas.

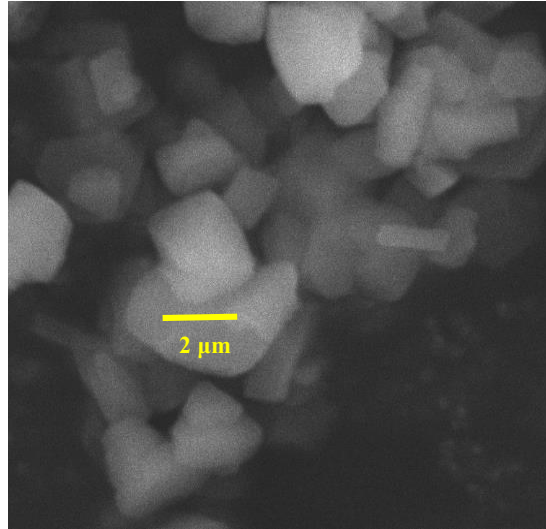


Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de barrido, muestra LI-501.

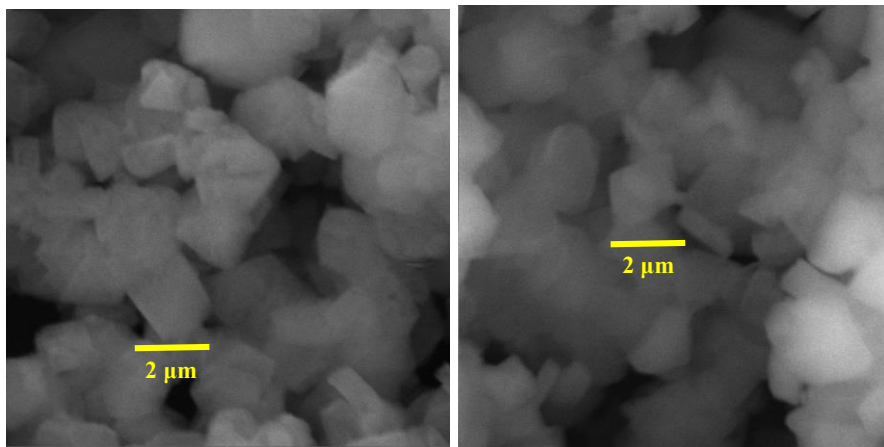


Figura 35. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-493 y LI-502.

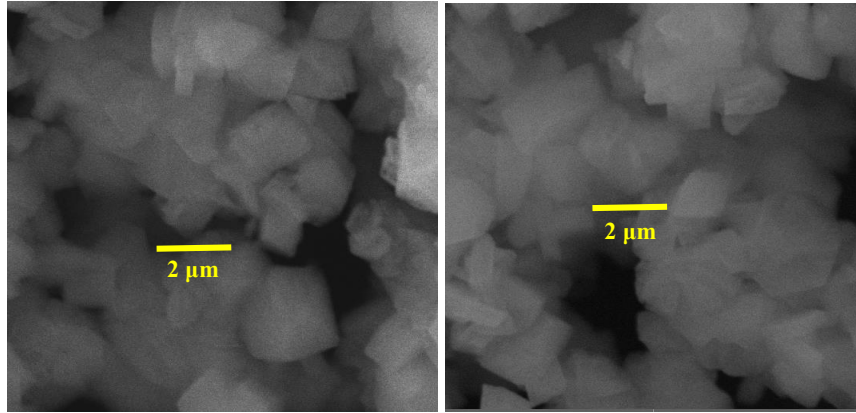


Figura 36. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-494 - LI-503.

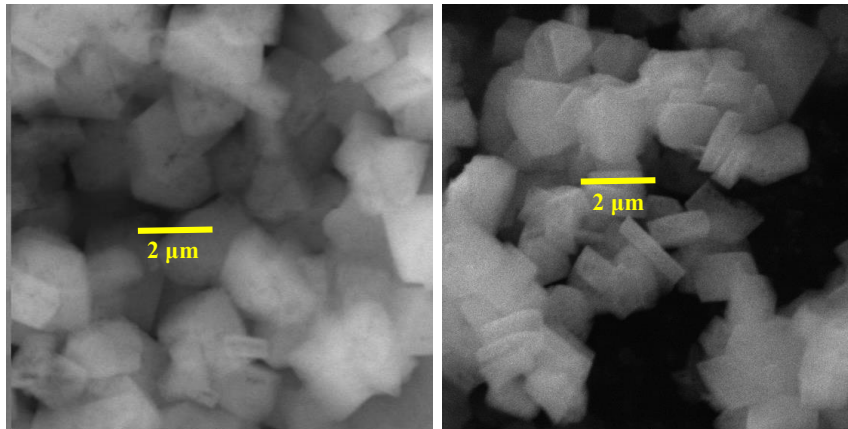


Figura 37. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-495 - LI- 504.

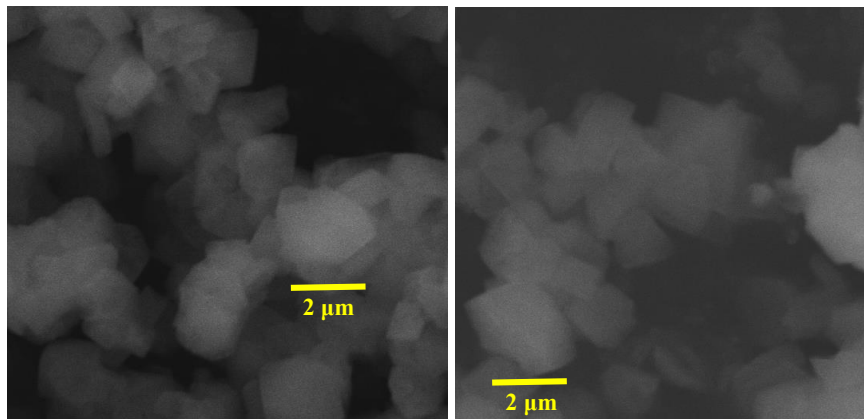


Figura 38. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-497 - LI-505.

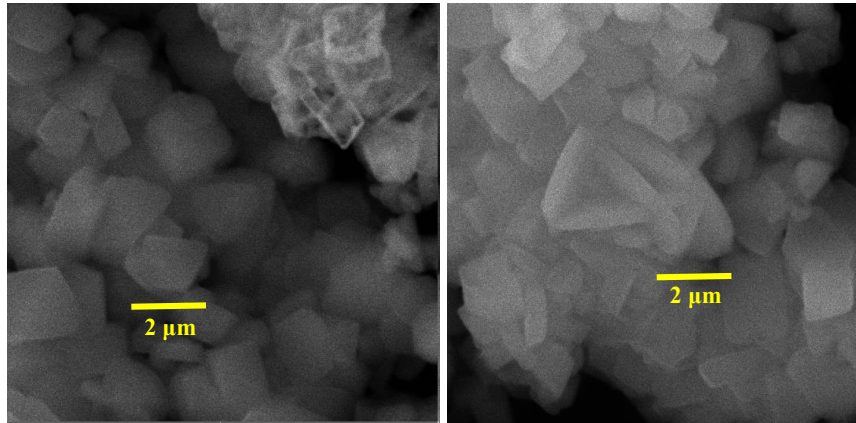


Figura 39. Imágenes de microscopía electrónica de barrido, muestras LI-498 - 506.

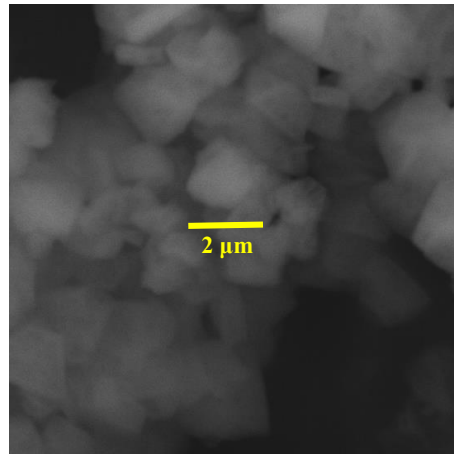


Figura 40. Imagen de microscopía electrónica de barrido, muestra LI-499.

Anexo 2. Perfiles de TPD-NH₃ para todas las muestras modificadas.

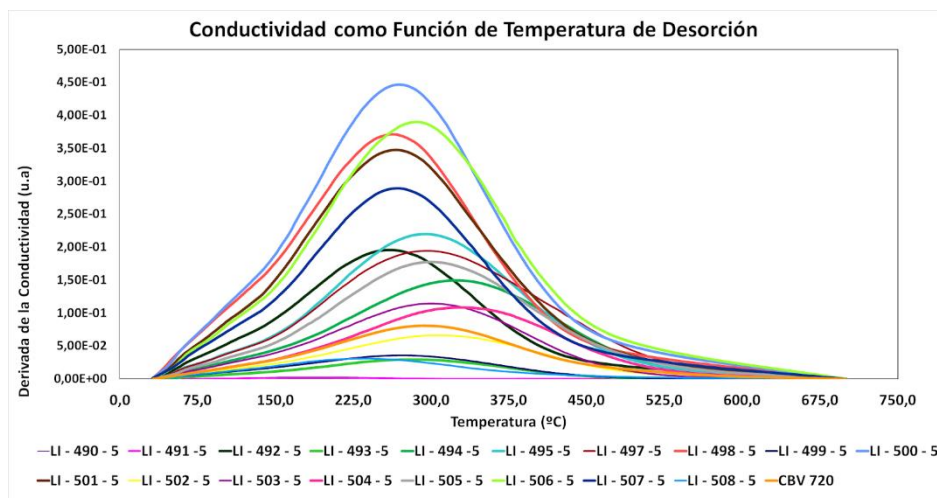


Figura 41. Perfiles de desorción para las muestras en el paso 5.

Tabla 12. Total moléculas desorbidas de NH₃ para las muestras modificadas.

Código muestra	Relación ADMP/ zeolite %	Temperatura °C	Moléculas de NH₃ totales desorbidas ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
LI-490	1,66	630	14
LI-491	1,54	630	10
LI-492	0,029	630	778
LI-493	1,21	590	155
LI-494	1,28	550	741
LI-495	0,83	590	984
LI-497	1,29	550	978
LI-498	0,046	590	1381
LI-499	1,47	630	183
LI-500	0,037	550	1757
LI-501	0,039	630	1381
LI-502	1,64	590	351
LI-503	1,66	550	546
LI-504	1,18	590	533
LI-505	1,53	550	839
LI-506	0,049	590	1641
LI-507	0,042	550	1130
LI-508	1,68	630	139

Vita

Arévalo Laitón, C.A. Nació en Zipaquirá Cundinamarca, Colombia en 1996. En el 2009 asistió al curso básico de bases de datos en el marco del proyecto social universitario desarrollado por la facultad de ingeniería de la Pontificia Universidad Javeriana. Graduada como bachiller del Colegio La Presentación de Zipaquirá en el 2013. Durante su estudio en el colegio recibió certificación del Sena por el programa de principios nutricionales y por la elaboración industrial de chocolatería en el 2012.

Se graduó de la Corporación Tecnológica de Bogotá en el año 2017 como Tecnóloga en Química Industrial con reconocimiento por un trabajo laureado. Ahora en el 2019 optara por el título de Química en la Universidad De Ciencias Aplicadas y Ambientales.

Actualmente tiene una empresa en donde se fabrican productos para el detallamiento automotriz y aseo. Reside en Zipaquirá junto con su madre María Teresa Laitón, su padre Ismael Arévalo y su hermano de 19 años Sebastian Arévalo. Para contactarla favor escribir al correo camarevalo@udca.edu.co

Azuero Santana, E. Nació en Facatativá Cundinamarca, Colombia, en el año 1997. En el año 2007 obtuvo su primer grado en quinto de primaria, el segundo fue en el 2013 como bachiller técnico con especialidad en comercio y gestión empresarial del Colegio Departamental General Carlos Albán, llevando otros títulos como técnico de contabilidad básica y técnico de operaciones comerciales y financieras obtenidos en el Sistema Nacional de Aprendizaje (SENA).

En el año 2017 se graduó de Tecnóloga en Química Industrial de la Corporación Tecnológica de Bogotá. A finales del año 2019 espera obtener el título de Químico en la Universidad De Ciencias Aplicadas y Ambientales.

Actualmente es Coordinadora de Calidad y Metróloga del Laboratorio de Metrología de Pequeñas Masas (LMPM) de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá. Para mayor información escribir al correo eazuero@udca.edu.co