



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

**SÍNTESIS DE UN CATALIZADOR BIFUNCIONAL PARA (HIDRO) DESOXIGENACIÓN
DE ACEITES**

Tesis que presenta

FANNY VIANNEY RODRÍGUEZ LIZAMA

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, México, Abril, 2017

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada del Proyecto de Ciencia Básica No. 166640 indispensable para la realización de este trabajo.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. y a la Unidad de Energía Renovable, por ser parte de mi formación profesional y personal.

A la consolidación del Laboratorio de Energía Renovable del Sureste (LENERSE), número de proyecto 254667 por el soporte académico.

A mi asesor de tesis, el Dr. Juan Carlos Chavarría Hernández por su conocimiento compartido y su dedicación en la dirección de este proyecto de investigación, así como la confianza otorgada para la realización de este trabajo.

A la M. I. Marisol Castro Gómez por su incondicional apoyo, su guía y colaboración para la realización esta tesis profesional.

Al Dr. José Gpe. Pacheco Sosa por su tiempo y paciencia, por sus recomendaciones y enseñanzas brindadas, así como su compañerismo.

A la Q.I. Tanit Toledano Thompson por el apoyo técnico para la obtención de micrografías SEM y EDX.

Al M. C. José Martín Baas López por el apoyo técnico en el equipo de análisis de área superficial.

Al Ing. Gustavo E. Martínez Tapia técnico del laboratorio de síntesis por su asistencia en este trabajo.

Al Ing. Jorge Arturo Domínguez por su apoyo técnico y la asistencia otorgada en el uso de equipo de laboratorio.

Al M. I. Julio Alejandro Lugo Jiménez por su colaboración, soporte técnico y su tiempo invertido en el equipo de calcinación utilizado.

A la Dra. Patricia Quintana por el acceso al LANNBIO y al M.C. Daniel Aguilar Treviño por su apoyo técnico en la obtención de los difractogramas e identificación de las fases.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por sus observaciones y su importante contribución en esta tesis profesional, así como la realización de los análisis de espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida (Py-IR).

Al Dr. Manuel Aguilar Vega por sus sugerencias y valiosos comentarios para la mejora de este proyecto, así como su confianza y su preocupación hacia mi trabajo.

A la Dra. Beatriz Escobar Morales y a la Dra. Graciela Arias García por formar parte de mi comité revisor y sus apreciables observaciones para la mejora de la tesis profesional.

A la Dra. Cinthia Mena Duran por la paciencia y el tiempo dedicado, por su disponibilidad de ayuda y principalmente su compañerismo.

Al Dr. Alex Valadez por su apreciable apoyo en los análisis de cristalinidad y la disponibilidad del programa para dichos análisis.

A todas aquellas personas que hicieron de mi estancia en el CICY, un ambiente de compañerismo y amistad memorable, en especial a mis amigos con los que pasé momentos inolvidables fuera y dentro de los laboratorios, con los que disfruté día a día de su compañía, motivación, ayuda incondicional y apreciable amistad: Rayo Serrano, Patricia Aguilar, Yaret Pérez, Cinthia Mena, Anel Castillo, Karen Camas, Aracely Romero, Ixchel Quevedo, Ricardo Navar, Fco. Javier Espinosa, Pablo Rodríguez, Caleb Juárez. A ustedes por dejar en mí algo de su ser; por cada palabra dirigida, por cada momento de alegría que sin duda fueron muchos, por aquellas pláticas interminables, su tiempo dedicado y sus cuidados, por sus consejos, enseñanzas y por pertenecer a este tiempo de mi vida.

DEDICATORIA

A Dios

Primeramente a ti Señor que has depositado en mí las cualidades necesarias para encontrarme capaz de lograr mis metas. Te agradezco por todo lo vivido y por aquellas personas que han sido parte de mi vida durante estos años, ya que han llegado para enseñarme, fortalecerme y acompañado en mi camino.

A mis Padres

A los pilares más importantes en mi vida, el Sr. Gustavo Rodríguez y la Sra. Leticia Lizama; por dedicar su vida a darme lo mejor, por enseñarme valores e inculcarme siempre actuar como un verdadero ser humano. Por ofrecerme siempre su amor y a la vez marcarme límites que se han consolidado en mis logros; porque no existe forma para agradecer su presencia, los amo.

A mi hermana

Mi hermosa Sandra por estar siempre para mí, por procurar y proteger mi bienestar. Por su incondicional apoyo, por creer siempre en mí, por ser un gran ejemplo de lucha y pasión a todo lo que realiza. A ti hermana, mi admiración por tus logros profesionales y más importantes, los personales. Gracias por ser mi amiga, mi cómplice, mi hermana. Te quiero mucho.

A mi familia

A ustedes familia, tíos, primos y sobrino, porque a pesar de los golpes hemos aprendido a seguir unidos, a poner siempre nuestra herencia, el amor de familia ante lo demás. Gracias a todos por su aprecio, consideración y apoyo.

A mis abuelitos porque han dejado en mí valiosos recuerdos y enseñanzas. Gracias por su historia atesorada en cada uno de nosotros y su amor eternamente. Porque aunque no los vea, este logro es también para ustedes. ¡Rosas al cielo!

INDICE

INDICE DE TABLAS.....	3
INDICE DE FIGURAS.....	4
RESUMEN.....	6
ABSTRACT	7
INTRODUCCIÓN.....	8
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	10
1.1. PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES SÍNTETICOS	10
1.1.1. BIOGASOLINA	10
1.1.2. BIOTURBOSINA	12
1.1.3. DIESEL RENOVABLE	14
1.2. HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACEITES.....	16
1.2.1. PROCESOS COMERCIALES	18
1.3. ZEOLITAS Y SU APLICACIÓN.....	20
1.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ZSM-22.....	21
1.4.1. FACTORES IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE LA ZSM-22.....	24
1.4.2. ELIMINACIÓN DEL TEMPLANTE Y ACTIVACIÓN DE LA ZSM-22.....	28
1.5. CATALIZADORES SOPORTADOS EN ZSM-22	29
1.6. HIPÓTESIS	31
1.7. OBJETIVO GENERAL.....	31
1.7.1. OBJETIVOS PARTICULARES	31
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	32
2.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE	33
2.2 CALCINACIÓN DEL SOPORTE	34
2.3 ACTIVACIÓN DEL SOPORTE.....	36
2.4 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt/ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	39
2.5 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES	41
2.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	42
2.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON DISPERSIÓN DE RAYOS X (SEM-EDX)	43
2.5.3 FISISORCIÓN DE N ₂	43
2.5.4 ESPECTROSCOPIA IR DE PIRIDINA ADSORBIDA (PY-IR)	44
2.5.5 EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR.....	45
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47

3.1	SELECCIÓN DE LOS SOPORTES – DRX.....	47
3.1.1	CUANTIFICACIÓN DE CRISTALINIDAD Y PUREZA.....	50
3.2	SOPORTES ZSM-22 Y H-ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	52
3.2.1	ANÁLISIS MORFOLÓGICO	52
3.2.2	ANÁLISIS TEXTURAL.....	56
3.2.3	SITIOS ÁCIDOS	59
3.3	CATALIZADORES Pt/H-ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	62
3.3.1	ANÁLISIS MORFOLÓGICO	62
3.3.2	ANÁLISIS TEXTURAL.....	68
3.4	EVALUACION CATALITICA	68
3.4.1	ANALISIS CROMATOGRAFICO	68
	CONCLUSIONES	77
	PERSPECTIVAS	78
	BIBLIOGRAFÍA.....	79

INDICE DE TABLAS

TABLA 1. 1 ESPECIFICACIONES DE LA GASOLINA DE PETRÓLEO SEGÚN LA NOM-016 [4]	11
TABLA 1. 2 PROPIEDADES Y ESPECIFICACIONES DE LA TURBOSINA FÓSIL Y LA BIOTURBOSINA [24].....	14
TABLA 1. 3 PROPIEDADES DEL COMBUSTIBLE DIÉSEL RENOVABLE Y DIÉSEL DE PETRÓLEO [30].....	15
TABLA 1. 4 ALGUNOS PROCESOS COMERCIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE DIÉSEL RENOVABLE [18].....	19
TABLA 3. 1 PARÁMETROS DE DIFRACCIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-22 [50, 60].....	47
TABLA 3. 2 PORCENTAJE DE CRISTALINIDAD Y FASES OBTENIDAS DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS	50
TABLA 3. 3 PORCENTAJE ATÓMICO DE LOS SOPORTES OBTENIDO POR EDX56	
TABLA 3. 4 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN POR EDX DE LOS SOPORTES.....	56
TABLA 3. 5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FISISORCIÓN DE NITRÓGENO DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS	57
TABLA 3. 6 SITIOS ÁCIDOS DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS ANTES Y DESPUÉS DE SU FORMA ÁCIDA Y MEZCLADOS CON GAMMA ALÚMINA ...	60
TABLA 3. 7 ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN POR EDX DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.....	63
TABLA 3. 8 ANÁLISIS DE FISISORCIÓN DE NITRÓGENO DE CATALIZADOR CON ZEOLITA SINTETIZADA A PARTIR DE HMDA Y CATALIZADOR COMERCIAL	68
TABLA 3. 9 CLASIFICACIÓN DE COMPUESTOS OBTENIDOS EN LAS REACCIONES DE H ₂ O CON LOS CATALIZADORES PT/H-ZSM-22/x-AL ₂ O ₃ Y PT/S2-HMDA/x-AL ₂ O ₃ A 330 °C Y 30 BAR.....	73
TABLA 3. 10 RESULTADOS DE RENDIMIENTO POR BIOCOMBUSTIBLE Y POR CATALIZADOR.....	74

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 HIDROCARBUROS EN COMBUSTIBLE FÓSIL PARA AVIONES [21] .	13
FIGURA 1. 2 PROCESO DE DESOXIGENACIÓN DE ACEITE VEGETAL [8].....	16
FIGURA 1. 3 VISTA DE UN ANILLO DE 10 ÁTOMOS DE OXÍGENO [27]	22
FIGURA 1. 4 ESTRUCTURA TIPO TON [25].....	22
FIGURA 1. 5 PROGRESIÓN DE LA SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ZSM-22 [33].....	25
FIGURA 1. 6 ALINEACIÓN DEL TEMPLANTE EN LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA [43].....	26
FIGURA 2. 1 ESQUEMA GENERAL DE LA METODOLOGÍA A SEGUIR	32
FIGURA 2. 2 MEZCLA DE SÍNTESIS A) MEZCLA INICIAL, B) MEZCLA DESPUÉS DEL TIEMPO DE SÍNTESIS	34
FIGURA 2. 3 SISTEMA DE CALCINACIÓN UTILIZADO	35
FIGURA 2. 4 MEZCLA DE SOPORTE CON CARBURO DE SILICIO PARA LA CALCINACIÓN	36
FIGURA 2. 5 INTERCAMBIO CATIONICO DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS....	37
FIGURA 2. 6 ACTIVACIÓN DE LOS SITIOS ÁCIDOS DE LA ZEOLITA.....	38
FIGURA 2. 7 EXTRUIDOS DE ZSM-22/x-AL ₂ O ₃ (HMDA)	39
FIGURA 2. 8 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR PT/ZSM-22/x-AL ₂ O ₃	40
FIGURA 2. 9 CATALIZADOR SIENDO TAMIZADO PARA SEPARARLO DEL SIC....	41
FIGURA 2. 10 EQUIPO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	42
FIGURA 2. 11 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO JEOL JSM-6360 LV .	43
FIGURA 2. 12 EQUIPO DE MEDICIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL A) NOVA 2200E Y B) TRISTAR 3000	44
FIGURA 2. 13 ESPECTRÓMETRO PY-IR PARA MEDICIÓN DE SITIOS ÁCIDOS....	44
FIGURA 2. 14 REACTOR DE LECHO FIJO PARA LA EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR.....	45
FIGURA 2. 15 EQUIPO DE CG-EM USADO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN.....	46
FIGURA 3. 1 DIFRACTOGRAMAS DE LOS SOPORTES S-HMDA SINTETIZADOS.	48
FIGURA 3. 2 DIFRACTOGRAMAS DE LOS SOPORTES S-DETA SINTETIZADOS..	49
FIGURA 3. 3 DIFRACTOGRAMAS MATCH! DE LOS SOPORTES S-HMDA.....	51
FIGURA 3. 4 DIFRACTOGRAMA MATCH! DEL SOPORTE S1-DETA, PORCENTAJE DE PUREZA	52
FIGURA 3. 5 MICROGRAFÍA SEM DEL SOPORTE S2-HMDA.....	53

FIGURA 3. 6 TAMAÑO DE CRISTAL DEL SOPORTE S2-HMDA	54
FIGURA 3. 7 MICROGRAFÍA SEM DEL SOPORTE S1-DETA.....	55
FIGURA 3. 8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS S2-HMDA Y S1-DETA.....	58
FIGURA 3. 9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE LOS SOPORTES EN SU FORMA ÁCIDA H-ZSM-22/ χ - Al_2O_3	59
FIGURA 3. 10 ESPECTROS DE PY-IR DE LOS SOPORTES SINTETIZADOS A DIFERENTES TRATAMIENTOS.....	61
FIGURA 3. 13 MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR PT/S2-HMDA/ χ - Al_2O_3	62
FIGURA 3. 14. DISPERSIÓN DEL PT EN EL CATALIZADOR PT/S2-HMDA/ χ - Al_2O_3	64
FIGURA 3. 15 ESPECTRO DE COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR PT/S2-HMDA/ χ - Al_2O_3	64
FIGURA 3. 16 MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR PT/S1-DETA/ χ - Al_2O_3	65
FIGURA 3. 17 DISPERSIÓN DEL A) PLATINO Y B) POTASIO EN EL CATALIZADOR PT/S1-DETA/ χ - Al_2O_3	66
FIGURA 3. 18 ESPECTRO DE COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR PT/S1-DETA/ χ - Al_2O_3	66
FIGURA 3. 19 DISPERSIÓN DEL PT EN EL CATALIZADOR SINTETIZADO CON ZEOLITA COMERCIAL PT/H-ZSM-22/ χ - Al_2O_3	67
FIGURA 3. 20 ESPECTRO DE COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR SINTETIZADO CON ZEOLITA COMERCIAL PT/H-ZSM-22/ χ - Al_2O_3	67
FIGURA 3. 21 RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR PT/H-ZSM-22/ χ - Al_2O_3	69
FIGURA 3. 22 RENDIMIENTO DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN OBTENIDOS CON EL CATALIZADOR PT/S2-HMDA/ χ - Al_2O_3	70
FIGURA 3. 23 RESULTADOS DE CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN, A) ACEITE COMERCIAL, B) PT/S2-HMDA/ χ - Al_2O_3 , C) PT/H-ZSM-22/ χ - Al_2O_3	71

RESUMEN

En las refinerías de petróleo es común el uso de zeolitas como catalizadores en una variedad de procesos, debido a su alta actividad, selectividad y gran área superficial; estos procesos han sido investigados e innovados con el fin de ser más amigables con el ambiente. La hidrodeshidrogenación (HDO), consiste en la eliminación del oxígeno en forma de agua usando catalizadores zeolíticos a altas temperaturas y presiones, usando triglicéridos como materia prima. En particular, la zeolita ZSM-22 facilita la isomerización debido a la forma alargada de sus canales y a su acidez media, lo que permite la obtención de hidrocarburos de cadenas ramificadas. En este trabajo se sintetizaron soportes ZSM-22 utilizando las plantillas orgánicas, dietilentriamina (DETA) y 1,6-diaminohexano (HMDA). La zeolita con mayor cristalinidad y pureza a partir de cada plantilla orgánica fue mezclada con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y utilizada como soporte para el depósito de Pt; otro catalizador de Pt fue sintetizado a partir de la ZSM-22 comercial para comparar propiedades como área superficial, tamaño y volumen de poro, además de la actividad catalítica en la reacción de HDO. Los soportes sintetizados presentaron principalmente sitios ácidos Lewis a consecuencia de la adición de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A partir de la plantilla orgánica HMDA se obtuvo un catalizador con alta cristalinidad y pureza, con cristales en forma de aguja, característico de la ZSM-22 y propiedades similares al catalizador de referencia, ambos permitieron una eliminación de compuestos oxigenados cercana al 100% y altos rendimientos de hidrocarburos en el intervalo de la bioturbosina y diésel renovable con la formación de isoparafinas.

ABSTRACT

Zeolites are commonly used as catalysts on a variety of processes in the oil refineries, due to their high activity, selectivity and large surface area; a lot of research and innovation has been performed on these processes in order to make them environmentally friendly. Hydrodeoxygenation (HDO) consists in the removal of oxygen in the form of water using zeolite catalysts under high temperature and pressure, using triglycerides as raw material. In particular, the ZSM-22 zeolite facilitates isomerization due to its long shape channels and its medium acidity, which permits to obtain branched chain hydrocarbons. In this work, ZSM-22 supports were synthesized using two organic templates, diethylenetriamine (DETA) and 1,6-diaminohexane (HMDA). The materials with the highest crystallinity and purity from each organic template were mixed with γ -Al₂O₃ and used as support for Pt deposition. Another Pt catalyst was synthesized from commercial ZSM-22 to compare properties such as surface area, pore volume, pore size and catalytic activity in HDO reaction. Synthesized supports showed mainly Lewis acid sites and they increase with the addition of γ -Al₂O₃. A catalyst with high crystallinity and purity was obtained from the HMDA organic template, with needle-shape crystals which are characteristic of ZSM-22 and show similar properties when compared to the reference catalyst, both developed catalyst allowed for removal close to 100% of oxygenated compounds and yield liquid biofuels, particularly jet fuel and renewable diesel with high yield of paraffins and isoparaffins.

INTRODUCCIÓN

La necesidad de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles, el creciente consumo de energía y de la demanda de los productos derivados del petróleo a través de fuentes alternativas renovables, así como la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero, principalmente el CO₂, causante principal del calentamiento global, son importantes retos que afronta el país, por lo que se busca la obtención de combustibles líquidos cada vez más limpios a partir de recursos renovables.

Ante esta situación, actualmente existen diferentes tecnologías para la obtención de biocombustibles, que se mantienen en constante investigación y desarrollo para mejorar sus propiedades y su aplicabilidad. El uso de estos biocombustibles busca contribuir a reducir la dependencia en el uso de combustibles obtenidos del petróleo, así como ayudar a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Por esta razón, el desarrollo de fuentes alternativas que puedan generar sustitutos renovables de los combustibles derivados del petróleo ha cobrado un gran impulso en las últimas décadas.

Una importante materia prima que es aprovechada en la obtención de combustibles sintéticos son los aceites vegetales. La gran ventaja de esta materia prima es su contenido de ésteres que pueden ser convertidos a cadenas de hidrocarburos similares a las del diésel. Uno de los procesos más comunes es la transesterificación, obteniendo de ella, biodiesel. Sin embargo, el biodiesel presenta ciertas limitaciones debido a los átomos de oxígeno que contiene su estructura. Por ello, como una alternativa se ha estudiado el uso de aceites y grasas en procesos tales como el hidrotratamiento (HT) o hidroprocesamiento, siguiendo rutas de reacción que incluyen la hidroxigenación (HDO), y que permiten la eliminación del oxígeno presente y la obtención de hidrocarburos químicamente similares a los combustibles fósiles. A través del HT de aceites vegetales pueden obtenerse los biocombustibles sintéticos llamados “drop-in”, tales como la biogasolina (gasolina), bioturbosina (turbosina) y diésel renovable o diésel verde (diésel) que son bio-hidrocarburos líquidos funcionalmente equivalentes a los combustibles de petróleo y totalmente compatibles con la infraestructura petrolera existente, es decir, aquella para el almacenamiento, distribución y uso en equipos de combustión.

En este proceso de conversión son utilizados catalizadores heterogéneos, principalmente los soportados en zeolitas, esto debido a que permiten el diseño de catalizadores ácidos, básicos y bifuncionales que pueden adaptarse a las características de cada proceso químico. Las zeolitas son ampliamente aplicadas por presentar propiedades importantes como su capacidad de intercambio iónico, alta estabilidad térmica y área superficial, acidez, cristalinidad y selectividad de forma. El uso del metal de transición Pt soportado en zeolita ZSM-22 resulta ser un catalizador bifuncional eficiente para la isomerización y craqueo de alcanos en reacciones como la desoxigenación catalítica, mejorando de esa forma la composición y calidad de los combustibles obtenidos.

Dentro de este marco se inserta la presente tesis, que tiene como principal objetivo implementar un procedimiento para sintetizar la zeolita ZSM-22 a partir de dos plantillas orgánicas. Dicha zeolita se utilizó en la elaboración de catalizadores para ser evaluados en el proceso de hidrodeseoxigenación e hidroisomerización para la obtención de hidrocarburos en el rango del diésel y la turbosina.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1. PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES SÍNTETICOS

Debido a los problemas ambientales en el mundo, derivados del incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero por la combustión excesiva de combustibles fósiles, consecuencia del notable incremento en la demanda de los combustibles automotrices y transporte aéreo, el ser humano se ha visto en la necesidad de generar fuentes de energía alternativa. Si bien los biocombustibles más usados actualmente son el bioetanol, el biogás y el biodiesel, en las últimas décadas han tomado auge investigaciones sobre la obtención de biocombustibles con propiedades similares a las de los combustibles derivados del petróleo ("drop in") utilizando como materia prima aceites vegetales (soya, palma, girasol, cártamo, semilla de algodón, colza [1] y grasas animales (manteca de cerdo). Actualmente existen varios métodos para la conversión de triglicéridos a hidrocarburos, tales como, pirólisis, craqueo catalítico, hidrocrqueo, hidroisomerización [2] y procesos similares a los utilizados en refinerías y plantas petroquímicas. Estas últimas tecnologías tienen ventajas que las hacen atractivas para los investigadores; de ellas se puede obtener un amplio rango de productos de hidrocarburos, tales como la gasolina, keroseno, diésel y alcanos ligeros; los productos generados son ampliamente competitivos; no se forma glicerina y son adaptables a la estructura de operación de las refinerías de petróleo [2] ya implementadas.

1.1.1. BIOGASOLINA

La combustión de los combustibles fósiles ocupa alrededor del 80% del consumo mundial de energía y la tendencia es hacia aumentar, teniendo una tasa media anual del 0.9% calculado hasta el 2030 según la Agencia Internacional de Energía (AIE) [3] y para ese mismo año, se prevé que las energías renovables crezcan un 3% anual [3]. En el caso de México, influenciado por la posible demanda y por la condición ambiental para la mejora en la calidad de los combustibles, Petróleos Mexicanos (PEMEX) requiere comercializar combustibles bajos en azufre, el 9 de agosto de 2016 se aprobó la NOM-016-CRE-2016 [4], que establece para la mayor parte del país un valor máximo de 15 ppm de azufre y 500 ppm para el restante. El contenido de azufre en los combustibles se convierte en óxidos, durante la combustión, que son transformados en lluvia ácida en la atmósfera, de ahí la importancia de generar combustibles de alta calidad o mejor aún producir biocombustibles que cumplan con las normas actuales, a través de la adaptación de procesos conocidos, pero

empleando materias primas renovables, como por ejemplo, el hidroprocesamiento de aceite vegetal, del que se obtienen de manera directa combustibles de ultrabajo azufre.

En el 2015, PEMEX distribuyó un total de 1,178 millones de barriles diarios de gasolina y diésel a lo largo de todo el país, de los cuales 713,000 barriles corresponden a combustibles bajos en azufre incluyendo los de importación, gasolina 51% del total y 27% de diésel [5]. El 60% de esas gasolinas cumplen con la normatividad nacional de contenido de azufre y son distribuidas en áreas metropolitanas [5]. Actualmente México importa el 67% de las gasolinas que se venden en el país, es decir, casi siete de cada 10 litros de gasolina vendidos. Para mejorar esta cifra la Comisión Reguladora de Energía (CRE) [6] plantea un nuevo esquema que permitirá la distribución de distintos precios, servicios y calidades de combustible.

La principal característica de los combustibles renovables para tener un buen posicionamiento en el mercado, radica en tener propiedades físicas, químicas y térmicas similares a las de los combustibles convencionales. Se tiene contemplado que así como los demás biocombustibles, la biogasolina puede influir sobre la seguridad energética manteniendo el funcionamiento del motor existente a un costo relativamente más barato [7]. Por sus propiedades similares a la gasolina de petróleo, basadas en las normas ASTM y especificadas en la NOM-016 que describe los estándares de la gasolina convencional, expuestos en la Tabla 1.1. el uso de la biogasolina aumentaría la eficiencia térmica del motor, ya que, se puede emplear pura o en altas concentraciones en los motores de gasolina [7] y con esto resulta otro medio para reducir el CO₂ [8] neto emitido. Además de que su producción puede ser llevada a cabo en la infraestructura ya implementada incluyendo almacenamiento y transporte.

Tabla 1. 1 Especificaciones de la gasolina de petróleo según la NOM-016 [4]

Propiedades	Gasolina Premium	Gasolina Regular
Aromáticos (% vol.)	32.0 máx.	-
Olefinas (% vol.)	12.5 máx.	-
Benceno (% vol.)	2.0 máx.	2.0 máx.
Azufre total (% vol.)	30 promedio	80 máx.
Oxígeno (% masa)	2.7 máx.	2.7 máx.
Número de octano	91 mín.	82.0 mín.

La calidad de la gasolina convencional es medida en términos de volatilidad y del número de octano, cuanto mayor sea el valor de este último, el encendido es más fácil

al inyectarse en el motor. Para el buen funcionamiento de los motores es necesario una buena volatilidad proporcionada por los hidrocarburos ligeros, por lo que la gasolina usada en motores de encendido por chispa contiene hidrocarburos entre C₄-C₁₂ [9, 10].

1.1.2. BIOTURBOSINA

Recientemente la demanda del transporte aéreo se ha incrementado, representando un 40% [11] el uso de los aviones. Según analistas, se estima un crecimiento alrededor del 5% anual en los próximos 20 años, lo que es preocupante debido a la fuerte dependencia al combustible derivado del petróleo, ya que los motores de avión existentes requieren un alto contenido de energía en comparación con los demás combustibles líquidos. Actualmente la aviación genera cerca del 2.5% de las emisiones de CO₂; si bien, 1 kg de combustible para aviones genera alrededor de 3.2 kg de CO₂ [12], siguiendo esta dependencia se estima que si no se tomaran las medidas pertinentes, para 2050 alcanzaría hasta un 10% de las emisiones totales [11]. Aunado a la situación, la escasez del recurso fósil y el aumento en los precios, oscurecen cada vez más el panorama. Por esta razón, la búsqueda de alternativas para la generación del combustible para avión ha tomado cada vez más interés.

En 2009 la ASTM Internacional [11] certificó el proceso de Fischer-Tropsch para la conversión de aceites vegetales por hidrogenación para el uso de la aviación, de los cuales solamente uno ha comenzado la producción a escala comercial. El 1 de Julio de 2011 [13] fueron certificados los ésteres y ácidos grasos hidroprocesados (HEFA por sus siglas en inglés), tecnología que convierte los aceites vegetales y grasas animales de triglicéridos en hidrocarburos adecuados para el uso de combustibles para avión y diésel. Dicho proceso permite la producción de un 50-70% de combustible para avión y el producto restante pertenece a diésel renovable con fracciones de propano, nafta y GLP [14, 15] Esta certificación (ASTM D7655) permite mezclar los productos obtenidos con combustibles derivados del petróleo de hasta 50% (fracción volumétrica) [13, 15, 16].

Así mismo, la materia prima dentro de los HEFA tiene un papel importante para la obtención de combustibles sintéticos de aviación. Aproximadamente 26 millones de 160 millones de toneladas de aceite comestible originados mundialmente son utilizados en la producción de biodiesel, y solo un pequeño porcentaje ha sido destinado hacia la producción de combustibles hidrotratados [17]. La mayoría de las

cadena de los aceites cuentan con 16 y 18 carbonos [18]; sin embargo cada tipo de aceite tiene diferente mezcla de ácidos grasos, la cual influye en el producto final, por ejemplo, el aceite de palma presenta ésteres saturados, el aceite de colza contiene ésteres monoinsaturados y en el aceite de soja predominan los poliinsaturados.

El proceso de obtención y la materia prima usada está fuertemente relacionada a la proporción de los componentes del combustible para avión, este consta de hidrocarburos que van de 8 a 16 átomos de carbono [19, 20], con un punto de congelación de -40 °C, estabilidad térmica y menor viscosidad a bajas temperaturas [20]. La turbosina está compuesta de n-parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos como lo ilustra la Figura 1.1.

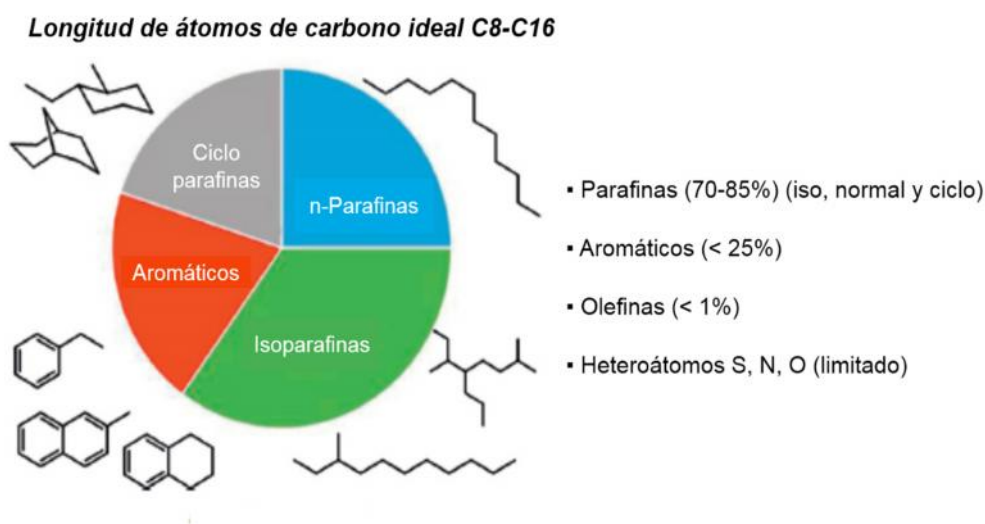


Figura 1. 1 Hidrocarburos en combustible fósil para aviones [21]

El 70% y 85% del combustible en volumen se compone de parafinas (normales, isoparafinas y cicloparafinas). Las parafinas le proporcionan al combustible alta liberación de calor por unidad de peso, además de que se quema de manera limpia [22], las isoparafinas dan potencial para la fluidez a baja temperatura; las cicloparafinas ocasionan menor relación hidrógeno-carbono, menor liberación de calor por unidad de peso y mayor densidad, así como menor punto de congelación que las parafinas. Las olefinas le brindan al combustible, buenas características de combustión pero son reactivas por lo que se limita al 1% o menos debido a la formación de goma. Menos del 25% en volumen del combustible representa los compuestos aromáticos, este porcentaje ocasiona mayor liberación de energía química como radiación térmica que otros hidrocarburos (ASTM D1655-13), pero son

menos deseables con respecto a las características de combustión. Los aromáticos son necesarios en pequeñas cantidades debido a que le proporciona al combustible la hinchazón de los elastómeros de sellado y la ausencia de ellos, ocasiona la necesidad de ser mezclados con combustibles derivados de petróleo [9]. El contenido permisible de heteroátomos en el combustible es limitado [23], debido a la emisión de contaminantes SO_x y NO_x. En la Tabla 1.2 se muestra una comparación de las especificaciones del combustible para avión proveniente del petróleo y el obtenido por medio del proceso HEFA, demostrando que la bioturbosina presenta propiedades similares e incluso mejores a las de la turbosina fósil.

Tabla 1. 2 Propiedades y especificaciones de la turbosina fósil y la bioturbosina [24]

Propiedades	Turbosina Fósil	Bioturbosina ⁽¹⁾
Contenido de oxígeno (wt-%)	0	0
Gravedad específica (kg/L)	0.75-0.84	0.73-0.77
Número de cetano	-	-
Azufre (ppm)	<3000	<15
Energía específica (MJ/kg)	>42.8	44.1
Aromáticos (vol-%)	<25	<0.5

⁽¹⁾ Especificaciones de hidrocarburos renovables ASTM D7566

1.1.3. DIESEL RENOVABLE

Hoy en día PEMEX se encuentra en la fase II del proyecto de combustibles limpios correspondientes a Diésel de Ultra Bajo Azufre (UBA), iniciando la producción en 2018 para cumplir con la Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-Em-005-CRE-2015 que hace referencia a las especificaciones de calidad de los petrolíferos [25]. PEMEX realizará inversiones para refinerías en Madero, Tamaulipas; Salamanca, Guanajuato; Minatitlán, Veracruz; Tula, Hidalgo y Salina Cruz, Oaxaca. Con esta producción de Diésel de Ultra Bajo Azufre, pretende la disminución de la concentración de azufre de 500 a 15 ppm que representa una reducción de 12 mil toneladas anuales de bióxido de azufre en emisiones, además de la reducción de importaciones de diésel [25].

La bioturbosina y el diésel verde obtenidos por HEFA han reportado 60% menos de emisiones de gases de efecto invernadero que los combustibles derivados del petróleo [26]. Por lo que, la producción de diésel renovable o diésel verde se basa en la reacción de hidrogenación (HDO) de aceites vegetales para producir n-parafinas en el rango de diésel llevadas a cabo en refinerías de petróleo, se ha vuelto una alternativa bastante atractiva en los últimos años. Un reciente análisis tecno-

económico [27] menciona que la mayoría de los procesos investigados que se encuentren por debajo de la capacidad de 100,000 toneladas por año, darían resultados negativos los primeros 10 años de vida, colocando la producción de diésel renovable en refinerías de petróleo con capacidad de 200,000 toneladas por año como una opción más rentable.

El diésel renovable se conforma de hidrocarburos C_{15} - C_{22} [9, 28] y es un producto con propiedades similares al diésel de petróleo pero con un alto índice de cetano (80-99) [27, 29, 30], mostrado en la Tabla 1.3, debido al contenido distintivo parafínico [27], además de que es totalmente compatible con el diésel derivado del petróleo para que pueda ser mezclado [15, 31]. Para que el diésel renovable presente mejores propiedades de flujo en frío, debe tener mayor contenido de parafinas ramificadas, lo que trae como consecuencia una reducción en el número de cetano [29].

Tabla 1. 3 Propiedades del combustible Diésel Renovable y Diésel de petróleo [30]

Propiedades	Diésel Renovable	Diésel de petróleo EN590
Densidad a 15 °C (kg/m ³)	775-785	835
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)	2.5-3.5	3.5
Número de cetano	80-99	53
Rango de destilación (°C)	180-320	180-360
Punto de nube (°C)	-5 a -25	-5
Valor de calentamiento inferior (MJ/kg)	44	42.7
Valor de calentamiento inferior (MJ/L)	34.4	35.7
Total de aromáticos (wt-%)	0	30
Poliaromáticos (wt-%) ⁽¹⁾	0	4
Contenido de oxígeno (wt-%)	0	0
Contenido de azufre (ppm)	<2	<10
Lubricidad HFRR a 60 °C (mm)	<460 ⁽²⁾	<460 ⁽²⁾
Estabilidad de almacenamiento	Bueno	Bueno

⁽¹⁾ Definición europea incluyendo di- y tri- aromáticos, ⁽²⁾ Con aditivo lubricidad

El diésel obtenido por los procesos HEFA puede superar las especificaciones para dicho combustible ya que, llega a contener muy baja cantidad o no contiene azufre mientras que el diésel de petróleo debe ser refinado para reducir el contenido de azufre a valores permitidos, tiene mayor densidad de energía, mayor número de cetano y menor contenido de aromáticos [9].

1.2. HIDRODESOXIGENACIÓN DE ACEITES

Los procesos de hidrotreatmento (HT) o también conocidos como hidroprocesamiento, utilizados en la refinación del petróleo consisten en la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel y la isomerización que mejora el octanaje y las propiedades de flujo en frío [32]. Una adaptación del HT es el llamado proceso de hidrogenación (HDO), que se basa en la eliminación del oxígeno usando aceite vegetal u otra fuente de triglicéridos como materia prima. Los aceites vegetales están formados por triglicéridos y ácidos grasos con un contenido de oxígeno entre 10 a 12% peso [33] que le ocasiona al biocombustible un menor poder calórico, inmiscibilidad con combustibles fósiles, inestabilidad térmica, tendencia a la polimerización y alta viscosidad debida principalmente al alto peso molecular de los triglicéridos [1, 34]. En la Figura 1.2 se muestra un esquema del proceso de desoxigenación de aceites. Primeramente el triglicérido es hidrogenado para luego romper los enlaces C-O usando gas hidrógeno [35] y transformándose a productos intermedios como di-glicéridos, mono glicéridos y ácidos carboxílicos [36, 37], posteriormente los ácidos carboxílicos son convertidos en alcanos por tres rutas de reacción: descarboxilación, descarbonilación e hidrogenación [37]. La desoxigenación permite la eliminación del oxígeno que es removido en forma de monóxido de carbono CO (descarboxilación), dióxido de carbono CO₂ (descarbonilación) y H₂O (hidrogenación). Reacciones posteriores de craqueo, isomerización y ciclización pueden resultar en la formación de alcanos ligeros, isoalcanos, naftenos e hidrocarburos aromáticos [2]. Independientemente a la ruta de reacción favorecida, se genera propano como subproducto.

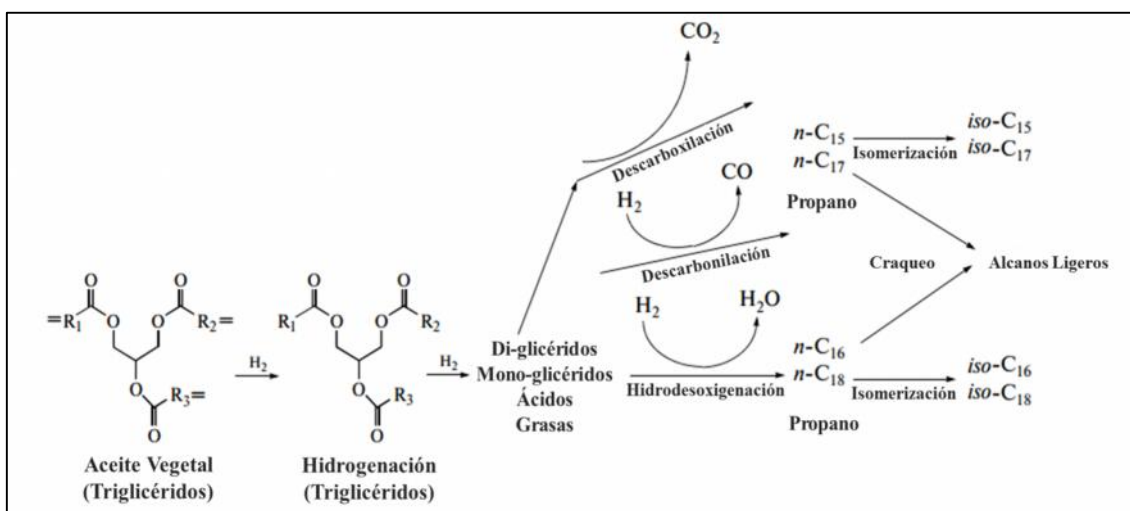


Figura 1. 2 Proceso de desoxigenación de aceite vegetal [8]

Los productos obtenidos de este proceso principalmente son alcanos de C_{15} - C_{18} , compuestos en el rango de diésel, este combustible generado es llamado Diésel Renovable o Diésel verde. Sin embargo, también se pueden originar componentes en el rango de keroseno [2], gasolina y turbosina. El diésel renovable es un combustible parafínico caracterizado por tener buenas propiedades de flujo en frío, una proporción adecuada de hidrocarburos y alta densidad de energía, poco o nada de oxígeno y buena lubricidad, lo que representa una mejora en la ignición, miscibilidad con combustibles convencionales, bajo contenido de aromáticos y azufre (<10 ppm wt) [38] y bajas emisiones. Los factores que determinan la ruta de reacción van a depender del rompimiento y del grado de rompimiento de los enlaces C-C y C-O [1]. Las vías de descarboxilación y descarboxilación producen parafinas con un carbono menos que el ácido graso de partida y libera CO y CO_2 respectivamente. El craqueo o hidrocraqueo forma cadenas cortas de alcanos. La ruta de hidrodesoxigenación (HDO) conduce a cadenas del mismo número de carbonos y agua. Posteriormente las parafinas formadas a partir de estas reacciones pueden ser isomerizadas [1]. Las parafinas tienen alto punto de congelamiento y excelente número de cetano que al ser isomerizadas, se convierten a isoparafinas, las cuales contienen un menor punto de congelación pero disminuye su número de cetano [1, 39]. La HDO permite obtener un combustible diésel con alto número de cetano (entre 80-99) [36, 38], baja densidad caracterizado por bajas concentraciones de hidrocarburos aromáticos [2] e incrementa el poder calórico del aceite vegetal al remover el oxígeno en forma de agua. Sin embargo, la presencia de agua en la reacción decrece la estabilidad y grado de desoxigenación, así como puede afectar la acidez del catalizador [1]. Para favorecer la conversión del aceite vegetal en parafinas por la vía de HDO, la reacción deben llevarse a cabo a altas temperaturas (> 300 °C), presiones de hidrógeno de 3-10 MPa [36, 40] y catalizadores sólidos bifuncionales [41]. Las altas temperaturas facilitan el rompimiento de los enlaces C-O y R-CO de los ácidos carboxílicos, favoreciendo de ese modo la producción de parafinas C_{17} y C_{18} [42], el hidrógeno mantiene la actividad del catalizador mientras que impide la formación de coque.

La composición y calidad de los hidrocarburos que pueden obtenerse por medio de la HDO de aceites depende de las condiciones de reacción y el tipo de catalizador utilizado. Una parte importante de la función del catalizador es procurar obstaculizar las reacciones secundarias en el proceso para conseguir una mayor selectividad hacia los productos deseados. Los catalizadores más comunes son los basados en platino u óxidos de cromo y hierro, así como catalizadores de platino en zeolitas como la ZSM-

5, ZSM-22, modernita, zeolita tipo-X/Y/A para el proceso de isomerización [32] y catalizadores sulfurados ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), los cuales sin embargo requieren sulfurar la alimentación para evitar su pronta desactivación, teniendo como consecuencia productos con determinado contenido de azufre. Por lo que, las zeolitas son una opción debido a la interacción de su soporte ácido con un metal, ya que los sitios ácidos del catalizador provocan la conversión de las cadenas lineales en cadenas ramificadas y estas últimas en cadenas de menor tamaño, lo que le proporciona al combustible mejores propiedades. La fuerte acidez de las zeolitas conduce a la producción de isoparafinas [42] y puede ocasionar hidrocraqueo del enlace $\text{C}=\text{O}$ en los aceites, así como favorecer la hidrogenación [40]. Por esta razón es necesario moderar su acidez para aumentar la isomerización mientras se mantiene un craqueo controlado. La gamma alúmina es un soporte comúnmente utilizado [43] con otros soportes, ya que proporciona alta estabilidad, acidez moderada-leve y mayor superficie para las materias primas reales (aceites vegetales) que involucran moléculas más pesadas. Los catalizadores bifuncionales más usados para hidroisomerización son los basados en zeolitas (Y, Beta, ZSM-5, ZSM-22) [44]. Las condiciones de reacción, la naturaleza del catalizador y la materia prima a usar, así como los sitios ácidos del soporte que influyen en la activación de los reactivos determinan el grado de HDO, la actividad catalítica y la eficiencia del combustible producido.

1.2.1. PROCESOS COMERCIALES

La producción de un combustible de alto octanaje por hidrodeshidrogenación (HDO) puede ser un proceso caro debido a la temperatura y presión que se requiere [35]. Por otra parte, el producto generado por el proceso de HDO, es atractivo debido a la alta flexibilidad de utilización de materia prima, alta estabilidad oxidativa, su facilidad de mezclado y su uso en los sistemas de distribución de combustible ya existentes [45, 46]. Por esto, actualmente existen varias empresas extranjeras que ya comercializan el proceso HDO de aceite vegetal para la generación de Diésel Renovable.

La empresa pionera en la industrialización de este combustible sintético es la compañía NESTE OIL en Porvoo, Finlandia quienes usan aceite vegetal como materia prima [47], cuenta con otra planta en Singapur que usa un proceso denominado NExBTL (Next Generation Biomass To Liquid) que produce más de 800.000 toneladas anuales de diésel renovable a partir de materias primas como aceite de palma y grasa animal de residuos a través de un proceso de hidrotratamiento. Ellos obtienen un

diésel renovable con número de cetano de 84-99, libre de oxígeno, nitrógeno y compuestos aromáticos; los alcanos formados pasan por otra etapa de hidroisomerización para mejorar las propiedades de flujo en frío. Usan catalizadores de Pt/SAPO-11/Al₂O₃, Pt/ZSM-22/Al₂O₃, Pt/ZSM-23/Al₂O₃ o Pt/SAPO-11/SiO₂ [2]. En 2015 incrementó su participación en el mercado hasta un 68%, según el reporte anual de la empresa, reportan que las emisiones de gas redujeron 6.4 millones de toneladas métricas con el uso del diésel renovable y con el objetivo que en 2017 logren la reducción de las emisiones hasta 7.0 millones de toneladas métricas [48]. Hoy en día mencionan que pueden abastecer a 2 millones de carros por 12 meses si se utiliza el 100% del diésel por ellos producido.

En Norco, Louisiana se encuentra la planta Diamond Green Diesel con capacidad de más de 130 millones de galones por año [27]. The CanMet Energy Technology Center of the Natural Resources of Canada company usa catalizadores de NiMo-CoMo con rendimiento del 70-80% de diésel con número de cetano de 100 y poca concentración de azufre (< 10 ppm); desde 2005 Nippon Oil Corp y Toyota Motor Corp trabajan conjuntamente en BHD (Bio Hydrofined Diesel) para obtener diésel con número de cetano de 101 a través de aceite de palma [2]. En la Tabla 1.4 se presentan algunas otras plantas industriales que hacen uso de la HDO con diferentes materias primas, como por ejemplo, en Brasil Petrobras/H-BIO ha surgido con éxito con un proceso de hidrotratamiento para la conversión de aceite vegetal.

Tabla 1. 4 Algunos procesos comerciales para la producción de diésel renovable [18]

Compañía	Materia prima	País
UOP and ENI	Aceite vegetal	Italia
Dynamic Fuels (Syntroleum/Tyson)	Grasas animales no alimenticias	EUA
Petrobras	Aceite vegetal/ Grasa animal	Brasil
British Petroleum	Aceite vegetal/Grasa animal co-procesado con petróleo diésel	Australia
Conoco Phillips/Tyson	Aceite vegetal/Grasa animal co-procesado con petróleo diésel	Irlanda

Por otra parte también está el combustible de aviación utilizado en mezclas con hasta 50% de combustible derivado de petróleo y es de gran relevancia hoy en día en vuelos comerciales [41]. Este biocombustible es conocido como bioturbosina y UOP/ENI es una de las empresas que ya trabaja en la producción del mismo, el cual demuestra el cumplimiento de las propiedades de los combustibles para avión como son su punto

de inflamación, el flujo a bajas temperaturas y la buena estabilidad a la oxidación en presencia de aire [41]. La UOP/ENI Ecofining Process junto con China, India y los Emiratos Árabes Unidos desarrollarán un proyecto de tecnología de combustible verde de aviación basándose en el proceso de hidrotratamiento usando la hidrodeshidrogenación (HDO) y desoxigenación (DO), realizando también un procedimiento de isomerización para obtener combustible diésel con buenas condiciones de flujo en frío, reportando en el 2009 ser un proceso económico y competitivo con la producción de biodiesel [32].

1.3. ZEOLITAS Y SU APLICACIÓN

Las zeolitas se emplean con frecuencia en procesos industriales derivados del refino y transformación del petróleo, así como la producción de diésel e industria petroquímica. Su función como catalizadores en procesos como craqueo, isomerización, polimerización, alquilación, hidrogenación, deshidrogenación, cristalización, aromatización [49] y síntesis de hidrocarburos, es debido al modo en que puede controlarse la formación de determinados productos por la topología de su estructura cristalina. Como catalizador heterogéneo presenta propiedades únicas que otros catalizadores no poseen, sus poros, cavidades y canales le dan propiedades de selectividad de forma hacia los reactivos, las dimensiones de los poros solo aceptan moléculas de cierto tamaño y rechazan moléculas más grandes [50], lo que evita o minimiza la formación de subproductos indeseables. En el interior de sus cavidades posee áreas superficiales grandes (pueden llegar a 1000 m²/g) y estabilidad a temperaturas elevadas que favorecen su eficiencia para procesos de catálisis.

Las zeolitas que en su estructura presentan gran cantidad de átomos de silicio, dejan de ser miscibles en agua y más afines a los hidrocarburos, presentan buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización en procesos químicos. Existen varios tipos de craqueo como el térmico, craqueo al vapor, hidrocraqueo, craqueo catalítico, en los cuales las zeolitas son también muy usadas, ya que ayudan a descomponer los hidrocarburos pesados en componentes más ligeros a temperaturas entre 500-700°C [51].

Se ha reportado que la zeolita ZSM-22 presenta buenas propiedades para la obtención de hidrocarburos de cadenas ramificadas por presentar un tamaño de poro reducido por lo que esta zeolita limita la penetración de las moléculas en sus microporos y de esa forma evita el craqueo. Es decir, la conversión catalítica de alcanos en ZSM-22

hace que la isomerización se produzca en las moléculas adsorbidas en la boca de los poros y en la superficie externa de los cristales de la zeolita y sólo una pequeña parte llega a penetrar [52]. Por esta razón esta zeolita tiene buena expectativa en los procesos de HT para aceites vegetales y grasas animales en los cuales es importante favorecer más las reacciones de isomerización que las reacciones de rompimiento, a fin de no afectar significativamente el rendimiento líquido del producto, al mismo tiempo que se mejoran las propiedades de flujo en frío de los combustibles obtenidos a través de este proceso.

Existen algunos reportes sobre el uso de zeolitas para la obtención de combustibles sintéticos, por ejemplo, Hancsók et al [53] usaron catalizadores Pt/ZSM-22/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$ alimentando aceite de girasol hidrogenado para la producción de diésel a temperaturas de 280 a 370 °C y presiones de 3.5 a 8 MPa, resultando un producto líquido con un alto número de cetano y con propiedades de flujo en frío entre los -18 y -14 °C. Zhijian Tian et al [54] por medio del HT combinado con el proceso de isomerización obtienen diésel de alta calidad con bajo punto de enturbiamiento. Ellos reportan una conversión del 100% de aceite de soja utilizando un catalizador de Pt/ZSM-22 mezclado con 30% en peso de $\text{-Al}_2\text{O}_3$, a una temperatura de 357 °C y 4 MPa de presión. Una publicación por Yunming Fang et al. [55] mencionan la conversión de ácidos grasos libres C_{18} o C_{16} de aceites oleaginosos a combustible para avión ($\text{C}_9\text{-C}_{15}$) por hidroisomerización a temperaturas entre 200 y 340 °C y presión de 3 MPa. Evaluaron catalizadores de Pt/ZSM-22 y Pt/zeolita, obteniendo la mejor conversión para el catalizador Pt/ZSM-22, el cual sirvió como referencia para los demás catalizadores obtenidos.

1.4. SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ZSM-22

Los materiales zeolíticos tanto naturales como sintéticos han demostrado tener propiedades catalíticas para diversos tipos de conversión de hidrocarburos. Estos materiales son aluminosilicatos también llamados tectosilicatos [56], debido a su estructura compuesta por tetraedros de silicio y aluminio enlazados por átomos de oxígeno formando ángulos T-O-T. Su estructura es cristalina y porosa, y dentro de los poros hay cavidades interconectadas por canales y poros más pequeños.

Durante el año 1980 se descubrió una nueva zeolita de alta sílice, llamada así, debido a que en su estructura contiene gran cantidad de óxido de silicio (SiO_2) además de aluminio, identificándose de ese modo como zeolitas de aluminosilicatos [49]. Entre las encontradas se descubrió la ZSM-22, sintetizada la primera vez por Dwyer [57].

Estudios revelan que es de estructura ortorrómbica, de grupo espacial $Cmcm$ $a=14.1$ Å, $b=17.8$ Å, $c=5.3$ Å [58] con 24 T-átomos por unidad de celda y densidad de 1.97 gcm⁻³, contiene anillos de 10 átomos de oxígeno, sus canales son unidimensionales y unidireccionales, es decir, no están interconectados, son de una sola dimensión y una sola dirección, sin embargo, los canales no son completamente rectos, sino ondulados o ligeramente sinusoidales [59]. Éstos tienen diámetros de 5.7 y 4.6 Å (basados en el radio del oxígeno de 1.33 Å) [57] Figura 1.3.

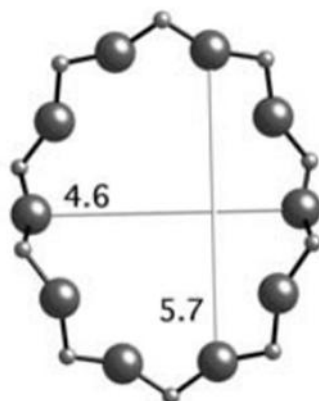


Figura 1. 3 Vista de un anillo de 10 átomos de Oxígeno [27]

Las zeolitas están clasificadas por su estructura, la ZSM-22 pertenece a la familia nombrada TON Figura 1. 4, según la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) y el libro “Atlas of zeolite framework types” [58, 60].

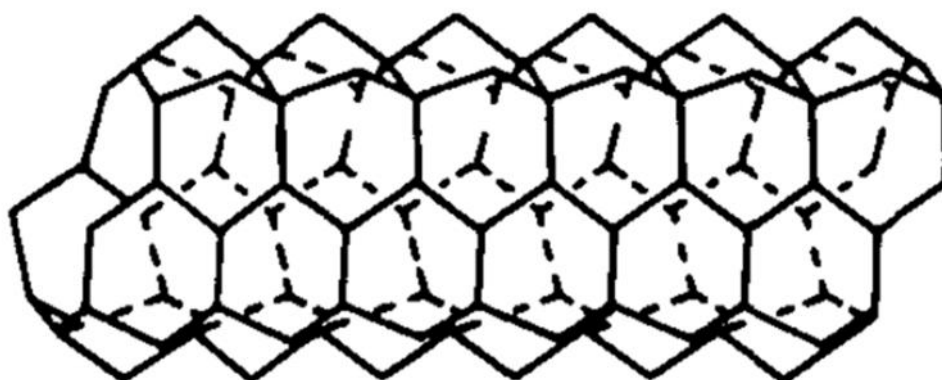


Figura 1. 4 Estructura tipo TON [25]

Los cristales de la zeolita ZSM-22 son aciculares, es decir, en forma acicular con dimensiones de 0.2 x 0.2 x 1 μm [57]. Una partícula grande es de tamaño 2-5 μm y una pequeña de 1 μm [61]. Durante el proceso de síntesis los cristales pueden aglomerarse en diámetros de 10-20 μm debido a la extensión de su forma natural. Los cristales tipo aguja pueden ocasionar daños a la salud si su tamaño es grande, por lo que mientras más cortos tienen menor potencial de toxicidad [62].

Existen muchos trabajos que reportan la síntesis de esta zeolita, varios están basados en la metodología propuesta por E. W. Valyocsik et al [59]. El método consiste en la preparación de una mezcla de síntesis también llamada gel de síntesis, la mezcla se forma con una fuente de silicio como la sílice coloidal, silicatos o ácido silícico y una fuente de aluminio que puede ser una alúmina, aluminato o una sal de aluminio, también se añade un catión monovalente dado por un metal alcalino, siendo los preferidos los más pequeños [59], como el sodio o potasio que pueden ser reemplazados por otros iones usando técnicas de intercambio [50] y un agente director de estructura orgánico, también conocido como promotor orgánico, [63] templante, plantilla o molécula orgánica que contribuye a la formación, tamaño y morfología del cristal de la zeolita.

Las plantillas orgánicas son cadenas de oxígeno y nitrógeno lineales sin ramificaciones y pueden ser aminas, alquilaminas, aminoalcoholes, diaminoalcanos y poliaminas de cadenas largas [64], siendo las diaminas un grupo importante que permite la síntesis de zeolitas debido a la longitud de su cadena de carbono [65]. Estos compuestos orgánicos se componen de un elemento del grupo 15A de la tabla periódica, siendo los más frecuentes nitrógeno o fósforo, preferentemente nitrógeno y un grupo alquilo o arilo que tenga al menos dos átomos de carbono o hidrógeno y un máximo de doce átomos de carbono. Las moléculas orgánicas con mucho carbón producen significativamente más calor durante la oxidación de las especies orgánicas que pueden dar lugar a un sobrecalentamiento de la ZSM-22 [66]. Febre [56] reportó algunos templantes que pueden usarse en la formación de la ZSM-22, tales como $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_3$, $\text{H}_2\text{NC}_5\text{H}_{10}\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_{12}\text{NH}_2$ (HMDA), $\text{H}_2\text{NC}_7\text{H}_{14}\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NC}_8\text{H}_{16}\text{NH}_2$, $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ (DETA).

Aunque existen muchos reportes con un método de síntesis similar, actualmente se continúa mejorando la metodología de síntesis, tratando de lograr un mayor control sobre los principales factores que influyen en la formación de dicha zeolita con el fin de

obtener un material puro, cristalino con tamaño de cristal pequeño y de una forma más rápida.

1.4.1. FACTORES IMPORTANTES EN LA SÍNTESIS DE LA ZSM-22

La mezcla de síntesis es cristalizada para formar la zeolita a una temperatura preferible de 80 a 160 °C, ya que por encima de esta temperatura existe la formación de impurezas, principalmente zeolitas como cristobalita y ZSM-5, la temperatura de cristalización es dependiente a la relación Si/Al de la mezcla de síntesis inicial [67], ya que una mezcla con alta relación Si/Al (80, 100, 120) es más sensible a la variación de temperatura, a pesar de esto, una alta relación produce una fase pura. Se logra obtener un producto mayormente puro con pequeñas cantidades de fase amorfa, a partir de una relación de 40 [68], si la relación Si/Al es mayor a 150 se obtiene una fase amorfa [69]. Con una relación Si/Al alta a una temperatura de no más de 160°C se puede producir pequeños cristales. De igual importancia, la relación Si/Al influye directamente en la concentración de sitios ácidos de la zeolita, es decir, mientras la relación Si/Al aumenta los átomos de Al son reemplazados por átomos de Si, por lo que, la densidad de los sitios ácidos disminuirá en la estructura [70-72]. Así mismo, la distribución del Al es determinante para la fuerza de los sitios ácidos, entre más aislados estén unos de otros, la acidez de estos sitios tiende a un máximo.

El tiempo de cristalización va de 40 a 140 horas [49] y se da en dos pasos según Martens et al [64]. Primero ocurre la conversión del gel inicial de síntesis en cristales en forma de agujas individuales (morfología de la ZSM-22) y posteriormente los cristales se alinean y se fusionan en su mayoría a través de sus superficies laterales. Conforme la temperatura aumenta los cristales sufren una reducción de la tensión en su interior, sin embargo, esto no provoca cambios significativos en su tamaño y morfología, como lo describe la Figura 1.5.

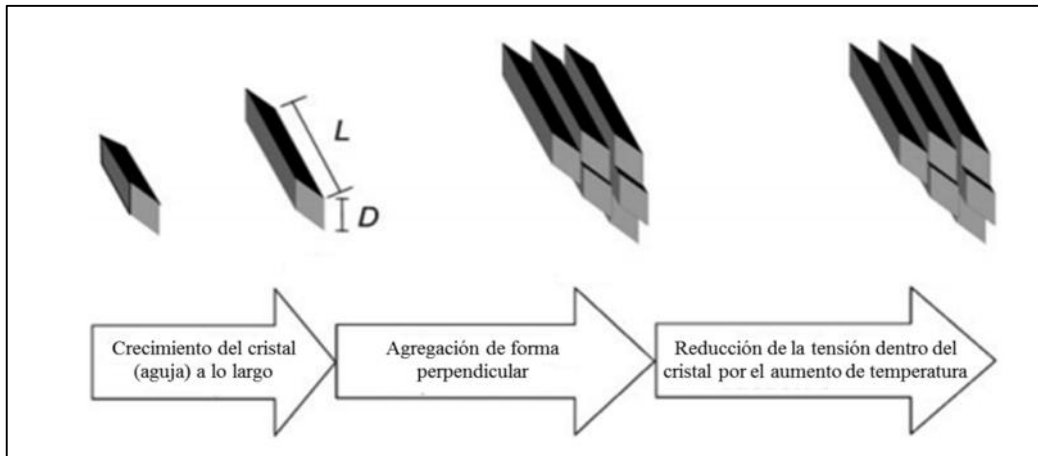


Figura 1. 5 Progresión de la síntesis de la zeolita ZSM-22 [33]

Muchos artículos reportan la importancia de la agitación durante la síntesis de esta zeolita, una agitación adecuada produce una homogeneidad en la temperatura durante el tiempo de síntesis. Durante la agitación, la concentración de los iones de los reactivos de Si y Al incrementa continuamente en todo el sistema, por lo que disminuye la saturación de los poros debido al movimiento de la fase líquida [65], es importante mencionar que la formación de los cristales tiene lugar en la solución y no en la superficie de las partículas de la fase líquida agitada [65]. Además, la velocidad de agitación influye directamente en el tamaño de cristal, morfología y el grado de cristalinidad del material. Una síntesis a condiciones estáticas es un medio ideal para la formación de celdas unitarias relativamente más grandes que la de la ZSM-22, como por ejemplo las de ZSM-5 y ZSM-11 debido a que son más densas (96 T-átomos, 4 veces más grande que la estructura tipo TON) [65].

La patente de Verduijn et al. de 1999 [73] menciona que una agitación inadecuada durante el proceso conduce a la formación de impurezas tales como la zeolita ZSM-5, además de que provoca huecos en la mezcla en donde puede variar la temperatura y permitir la formación de cristobalita. Una agitación vigorosa causa el efecto de centrifugación, lo que ocasiona la disyunción de la mezcla de síntesis en el fondo y paredes del recipiente y lleva al crecimiento de impurezas o cristales de zeolita muy largos. Las síntesis realizadas en la patente añaden semillas (cristales) de ZSM-22 a la mezcla inicial en condiciones de agitación, la siembra de semillas conduce a cristales más pequeños y por lo tanto potencialmente menos tóxicos [62]. Se recomienda la adición de semillas en al menos 50 ppm, preferiblemente de 100 a 5000 ppm, siendo más recomendable usar de 500 a 3000 ppm [49, 73] en función de la

composición de la mezcla. El conjunto de una agitación adecuada con la adición de cristales de zeolita favorece la obtención de una fase pura de ZSM-22.

Otros factores que pueden influir en la formación de la zeolita ZSM-22 incluyen el contenido de agua en la mezcla de síntesis y el agente director de estructura usado. La nucleación y el crecimiento de la zeolita puede afectarse por el contenido de agua, ya que, las cavidades de la zeolita son llenadas, por lo que es importante en la estabilidad de la estructura [67]. Demasiada o insuficiente agua en la solución inicial resultaría en una zeolita amorfa como producto final [73]. Por otro lado, la plantilla orgánica a utilizar influye sobre la formación de impurezas y en el tamaño de cristal, así como en la velocidad de nucleación.

Johan A. Martens et al. [74] mencionan tres templates orgánicos usados para sintetizar la zeolita ZSM-22, tales compuestos son 1,6-diaminohexano, n-etilpiridina y dietilamina, el uso de estas plantillas orgánicas con moléculas más voluminosas que las antes mencionadas influyen en la formación de otras zeolitas del grupo TON. Un template es eficaz cuando permite un llenado total de sus poros [74], ya que, para formar la ZSM-22 se debe generar una energía necesaria para establecer enlaces Van der Waals entre la plantilla orgánica y la estructura de la zeolita, esto se logra cuando las moléculas del template encajan completamente dentro del canal [75] durante el proceso de cristalización, dicha plantilla se alinea alrededor de los anillos de la zeolita en dirección de los cristales como lo ilustra la Figura 1.6 y empieza aparecer la nucleación en la capa superficial organófila.

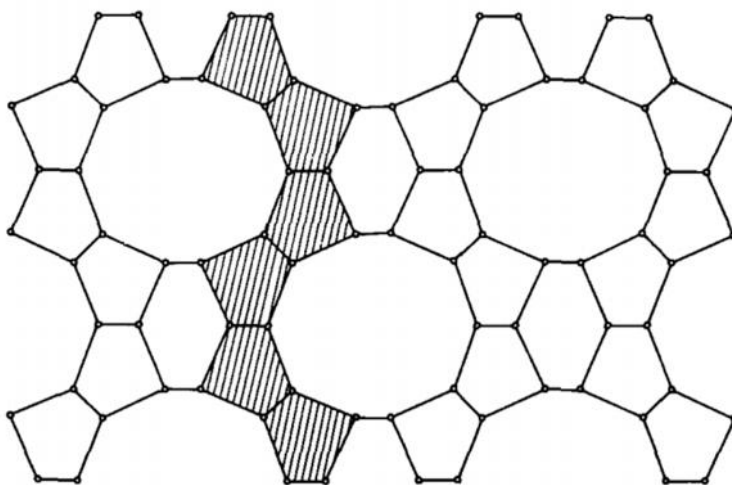


Figura 1. 6 Alineación del template en la estructura de la zeolita [43]

Los templantes orgánicos más usados son el 1,6-diaminohexano o también llamado hexametildiamina (HMDA) y el 1,8-diaminooctano u octametildiamina. Se ha reportado que el 1,6-diaminohexano (HMDA) produce cristales de zeolita más pequeños a comparación del templante 1,8-diaminooctano [74]. El 1,6-diaminohexano influye en la formación de impurezas como la ZSM-5 y cristobalita, la plantilla orgánica 1,8-diaminooctano favorece la formación de la fase pura de la zeolita ZSM-11 como impureza [65]. Sin embargo, el templante preferido es el HMDA debido a su disponibilidad, costo, eficiencia y eficacia en la síntesis de la ZSM-22.

Uno de los grupos de investigación más dedicados a la síntesis de la zeolita ZSM-22 es el de Martens et al. [62], quienes reportan haber obtenido un material puro, libre de contaminación usando como reactivos Ludox AS-40 como fuente de silicio, sulfato de aluminio hidratado como fuente de aluminio, hidróxido de potasio como catión monovalente y como agente director de estructura orgánico, 1,6-diaminohexano. Estos autores adicionaron a la mezcla de síntesis una cantidad mínima de semillas para ayudar a la cristalización, posteriormente sometieron el proceso a una temperatura de 160°C dejando cristalizar entre 54 y 97 horas con agitación. Concluyeron que el sembrado de cristales junto con la agitación adecuada ayuda a una buena pureza del producto. Por otra parte, Baba et al. [61] utilizaron como reactivos Ludox AS-30, sulfato de aluminio hidratado, hidróxido de potasio y variando el templante a 1,8-diaminooctano sin siembra de cristales, utilizando en el proceso una agitación de 400 rpm y 20 rpm a una temperatura de 160°C por 72 horas. Estos autores reportaron un producto no satisfactorio para la primera síntesis pero un material completamente cristalino en una segunda síntesis. Johan A. Martens et al. [64] reportaron haber obtenido un material completamente cristalino a las 58 horas con una morfología de partículas alargadas. Usaron una temperatura de 150 °C con sembrado de cristales. Jacobs et al. [74] usaron una temperatura de síntesis de 160 °C a una velocidad de agitación de 50 rpm sin siembra de cristales. El resultado de este último caso fue de una excelente morfología del material. En la patente de Verduijn et al. [49], estos autores realizaron la síntesis a nivel industrial usando una agitación de 30 rpm con siembra de semilla a una temperatura de 159 °C por 50.5 horas logrando un rendimiento significativo, una buena cristalinidad sin contaminación del producto y una morfología adecuada del material.

En la síntesis de Rui Zhang et al. [76], estos autores trabajaron condiciones de agitación estática y continua resultando para las condiciones estáticas, zeolitas ZSM-

22 con diferente cristalinidad, morfología y tamaño de cristal, adsorción y características ácidas; por el contrario la agitación continua ayudó a obtener muestras sintetizadas con tamaño de cristal más pequeño (50-100 nm de diámetro). En estas últimas síntesis utilizaron los mismos reactivos y el mismo templante (1,6-diaminohexano) que el reporte de Martens et al. [62].

En un reporte más reciente de la síntesis de la ZSM-22, por Anas K. Jamil y Oki Muraza [67], estos autores reportan que realizaron la síntesis modificando el tiempo de cristalización (48, 72, 96 h), la temperatura (160°, 180°, 200 °C) y la velocidades de agitación (0, 10, 30, 50 y 70 rpm). En la síntesis sin agitación obtuvieron un material amorfo con algunos picos de ZSM-5 a las 48 h, posteriormente a las 72 h hubo formación de ZSM-22 e impurezas de ZSM-5 y cristobalita, al incrementar el tiempo a 96 h aumentó la cristalinidad y obtuvieron una fase pura de zeolita ZSM-22 con un tamaño de cristal largo (5 µm). Notaron que al incrementar la temperatura a 200 °C ocurre la formación de cristobalita pero si la temperatura es reducida a 160°, la mayor fase que se genera es la ZSM-5. Dichos autores reportan una baja cristalinidad de ZSM-22 con impurezas de cristobalita y ZSM-5 usando una velocidad de agitación baja (10 rpm), al incrementar la agitación a más de 30 rpm, las impurezas disminuyen, sin embargo aún quedan trazas de cristobalita. Con una velocidad de agitación de 50 rpm obtienen nanotamaños de cristales de zeolita ZSM-22 pura y a 70 rpm aumenta el tamaño de cristal.

1.4.2. ELIMINACIÓN DEL TEMPLANTE Y ACTIVACIÓN DE LA ZSM-22

Para usar la zeolita ZSM-22 como catalizador debe eliminarse el templante orgánico que queda atrapado en los poros de zeolita. La eliminación del templante se realiza por degradación térmica a altas temperaturas (calcinación) para su descomposición y quema de algunos depósitos de carbón [56]. La calcinación puede provocar un cambio en el tamaño de los cristales debido al desprendimiento del templante localizado en los poros de la estructura, pero las condiciones del proceso como la atmósfera o la velocidad de calentamiento no provoca el deterioro de los mismos [77]. Se ha reportado que un soporte sin calcinar llega a presentar un color grisáceo después de ser protonada, debido a que en su estructura aún permanece el templante, lo que ocasiona posteriormente una desactivación rápida del catalizador. Se deduce que al aumentar la temperatura se elimina mayor cantidad de agente estructurante, si bien la eliminación del templante se empieza a producir a temperaturas inferiores a 400 °C [77] con flujo de oxígeno o aire para eliminar las especies ricas en carbono y se

recuperen los tonos blanquecinos iniciales. Durante la calcinación la cantidad de Al de la zeolita se reduce debido a la desaluminación, causado por el vapor producido al descomponerse el templante en combinación con el flujo de calor y la transferencia de masa limitadas [70]. En este proceso también se producen sitios de Al hexacoordinados y después de la calcinación se generan sitios de Al octaédrico, que después del intercambio iónico son transformados de nuevo a Al tetraédrico [66].

Es conveniente convertir la zeolita sintetizada (por ejemplo K-ZSM-22) en una zeolita protonada (H-ZSM-22), ya que son útiles en procesos catalíticos. Este cambio se da por intercambio entre la partícula de zeolita y una solución conteniendo los cationes a intercambiar, como amonio, alquilamonio o arilamonio [50]. Los cationes de la solución se mueven hacia una capa de agua alrededor de la partícula de la zeolita para después adicionarse a la estructura, de igual forma, los cationes de la zeolita son liberados hacia la solución. De esa forma el ion potasio es remplazado por el ion amonio. Una calcinación después del intercambio causa la evolución del amoniaco y la retención del H en la composición del material.

Para que la zeolita sea usada como catalizador en combinación con su forma protonada, es adicionado un metal como tungsteno, vanadio, molibdeno, níquel, cobalto, manganeso o un metal noble como platino o paladio, siendo estos últimos los más frecuentes. Los compuestos de Pt adecuados incluyen ácido cloroplatínico, cloruro platinoso, tetraminplatino y varios que contengan el complejo de Pt.

1.5. CATALIZADORES SOPORTADOS EN ZSM-22

Los materiales basados en zeolitas tienen propiedades catalíticas para varios procesos de conversión de hidrocarburos, en reacciones como craqueo, alquilación aromática, aromatización, deshidrogenación e isomerización [78]. La zeolita ZSM-22 se destaca por su utilización para “desparafinar” aceites lubricantes proporcionando un alto índice de viscosidad al combinarse y buenas propiedades de flujo en frío por la isomerización de parafinas ramificadas [79, 80], y el craqueo catalítico, llevado a cabo en los sitios ácidos, así como en las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación que tienen lugar en los sitios metálicos del catalizador [76], por lo que la actividad catalítica, la selectividad, la acidez y la distribución de los sitios ácidos y los sitios metálicos son propiedades trascendentales en un catalizador bifuncional.

El tamaño de partícula es importante para la actividad catalítica y selectividad del catalizador de ZSM-22 [64], los canales cortos de la zeolita van a lo largo de la partícula, por lo que, en tamaños cortos de cristal la trayectoria de difusión de las moléculas de reactivos y productos dado en los poros es más rápida, de igual forma aumenta la disponibilidad de sitios ácidos y áreas superficiales específicas [81], sin embargo, la morfología de sus cristales también ocasiona una desactivación rápida del catalizador porque facilita el bloqueo de sus poros por el depósito de coque [67].

La actividad catalítica depende fuertemente de la distribución del Al [66]. Durante la formación de la zeolita el aluminio se concentra en el borde de los cristales individuales, como parte del proceso de cristalización, dichos cristales son fusionados de forma lateral dejando internamente los bordes; por lo que los sitios Al dentro de los poros de la zeolita proporcionan un incremento en la actividad catalítica en comparación con el Al en la superficie externa [64].

Las propiedades del metal dependen de la interacción entre el metal y la estructura de la zeolita [78]. Los catalizadores bifuncionales con Pt sobre soportes de zeolita han sido evaluados para aplicaciones en la industria. El Pt/ZSM-22 es uno de los catalizadores muy activos en hidroisomerización de n- alcanos de mayor éxito debido a su selectividad única [82]. Los poros de la zeolita que llevan a reducir la accesibilidad, así como los sitios ácidos ubicados en la boca de los poros de la ZSM-22 conducen a una buena difusión entre los sitios ácidos y los sitios del metal conducen a productos de isomerización mono ramificados [80].

1.6. HIPÓTESIS

Las zeolitas ZSM-22 sintetizadas con alta cristalinidad a partir de las plantillas orgánicas: hexametildiamina (HMDA) y dietilentriamina (DETA), empleadas como soportes en catalizadores, presentarán actividad catalítica similar a la del catalizador soportado en zeolita ZSM-22 comercial.

1.7. OBJETIVO GENERAL

Establecer la metodología de síntesis de la zeolita ZSM-22 a partir de dos plantillas orgánicas, para emplearse como soporte en catalizadores y ser evaluados en el proceso de hidrogenación de aceite para la obtención de hidrocarburos.

1.7.1. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar y caracterizar soportes zeolíticos a partir de dos plantillas orgánicas, 1,6-diaminohexano y dietilentriamina.
2. Sintetizar y caracterizar un catalizador de Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ utilizando como soporte la zeolita sintetizada con mayor cristalinidad y pureza de cada plantilla orgánica.
3. Evaluar la actividad catalítica del catalizador que presentó la mayor formación de ZSM-22 en la reacción de HDO de un aceite comestible y comparar con la actividad del catalizador sintetizado a partir de la zeolita comercial.

CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

La Figura 2.1 representa un esquema del procedimiento utilizado en el presente trabajo para realizar la síntesis de la zeolita ZSM-22. Primeramente se revisaron trabajos reportados para establecer una metodología de síntesis de los soportes, de los cuales se extrajo información relativa al procedimiento de síntesis de la zeolita ZSM-22, tal como la relación molar de la mezcla de síntesis y el resultado reportado por cada autor. Fueron revisados los trabajos de Baba et al [61], Martens et al [62], Martens et al [64], Verduijn et al [73], Jacobs et al [74] y la patente de Verduijn et al [49], entonces la información se fue completando, sin embargo, el procedimiento que se siguió está basado principalmente en lo reportado por Martens et al [62].

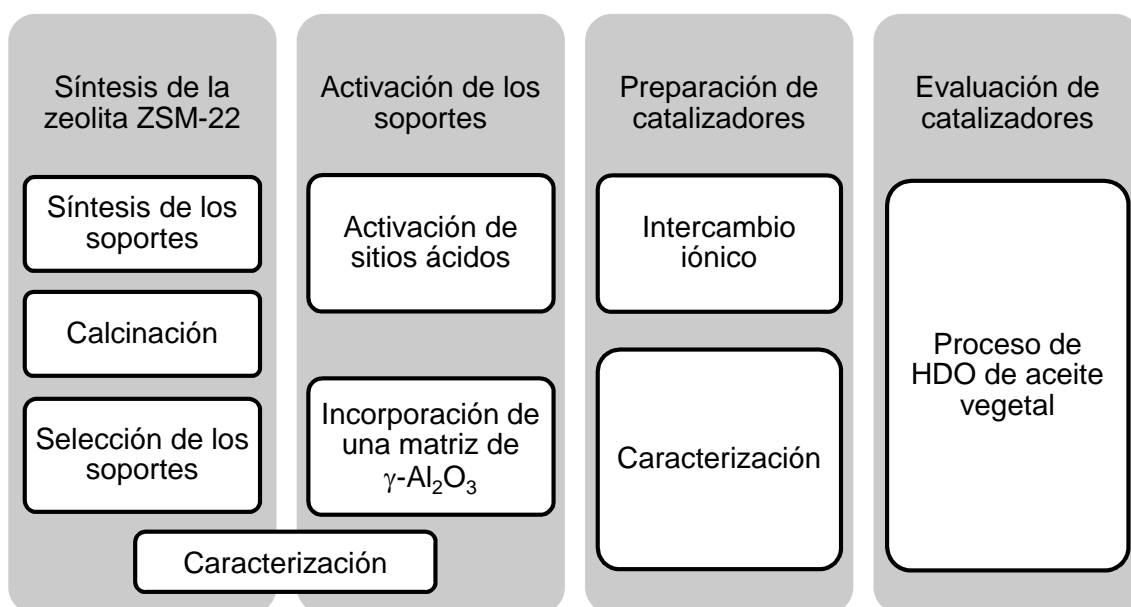


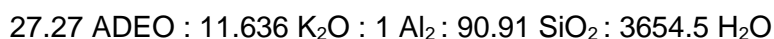
Figura 2. 1 Esquema general de la metodología a seguir

Se realizó la síntesis de los soportes y la eliminación de los templantes usados por calcinación. Se caracterizaron por DRX para la elección de los materiales con mayor cristalinidad, las muestras elegidas fueron activadas por intercambio iónico y empleadas como soporte para la preparación de catalizadores. Previamente, los soportes activados fueron adicionados a una matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para facilitar su manipulación. Por último, los catalizadores fueron caracterizados y evaluada su actividad catalítica para compararse con la actividad de un catalizador soportado en zeolita comercial.

2.1 SÍNTESIS DEL SOPORTE

La síntesis de los soportes se realizó en un reactor agitado de acero inoxidable conectado a un controlador de temperatura que en su interior contiene un recipiente de teflón con capacidad de 80 ml. La metodología de síntesis de la zeolita ZSM-22 se basa en la elaboración de dos soluciones cuya composición se describe más adelante. Para la preparación de las soluciones se utilizaron los siguientes reactivos: Sulfato de Aluminio Hidratado $(Al_2SO_4)_3 \cdot xH_2O$ (98% de pureza) como fuente de aluminio, como catión monovalente se usó Hidróxido de Potasio KOH (87.6% de pureza), Ludox AS-30 (30% de pureza) como fuente de silicio y se varió el agente director de estructura orgánico (ADEO), el 1,6-diaminohexano (HMDA) $C_6H_{16}N_2$ (98% de pureza) y dietilentriamina (DETA) $C_4H_{13}N_3$ (99% de pureza).

Se realizaron un total de seis síntesis, que se identificaron de acuerdo a la plantilla utilizada; 3 soportes de zeolita usando la plantilla orgánica HMDA y 3 soportes con la plantilla DETA. Para sintetizar la ZSM-22 se implementó el mismo procedimiento en cada una de las síntesis y únicamente se varió el compuesto orgánico de los dos antes mencionados. Las muestras se nombraron S1-HMDA, S2-HMDA, S3-HMDA y S1-DETA, S2-DETA, S3-DETA. Por otra parte se determinó por medio de cálculos la proporción molar de la mezcla de síntesis, que fue de:



- ∅ Las soluciones antes mencionadas fueron preparadas por separado. La primera solución se llamó solución A y se compuso por sulfato de aluminio $(Al_2SO_4)_3 \cdot xH_2O$, hidróxido de potasio KOH y agua desionizada. La solución se agitó hasta homogenizar, conservando la agitación se añadió el agente director de estructura orgánica y se siguió mezclando por aproximadamente 15 min.
- ∅ La segunda solución se llamó solución B y fue preparada usando Ludox AS-30 y agua desionizada. De igual forma en agitación dichas sustancias fueron mezcladas hasta homogenizar. Una vez homogénea se agregó la solución A y se mantuvo en agitación por otros 15 min para posteriormente adicionarle 100 ppm de cristales de zeolita comercial.

En todas las síntesis la mezcla ocupó aproximadamente un 50% de llenado del recipiente de teflón, Figura 2.2a, y fue cerrado herméticamente para evitar fugas. La reacción fue llevada a cabo a una temperatura de 160 °C con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min por 5 días y una agitación de 125 rpm. Una vez transcurrido el tiempo de síntesis se detuvo el calentamiento y se dejó templar unos pocos minutos para luego destapar el reactor con precaución y extraer el vaso contenedor del material. La Figura 2.2b muestra la apariencia que adquiere la solución al finalizar el tiempo de reacción, la mezcla final de síntesis toma la consistencia de un gel blanco. De inmediato es transferido a un recipiente con hielo y agua fría para su enfriamiento rápido.

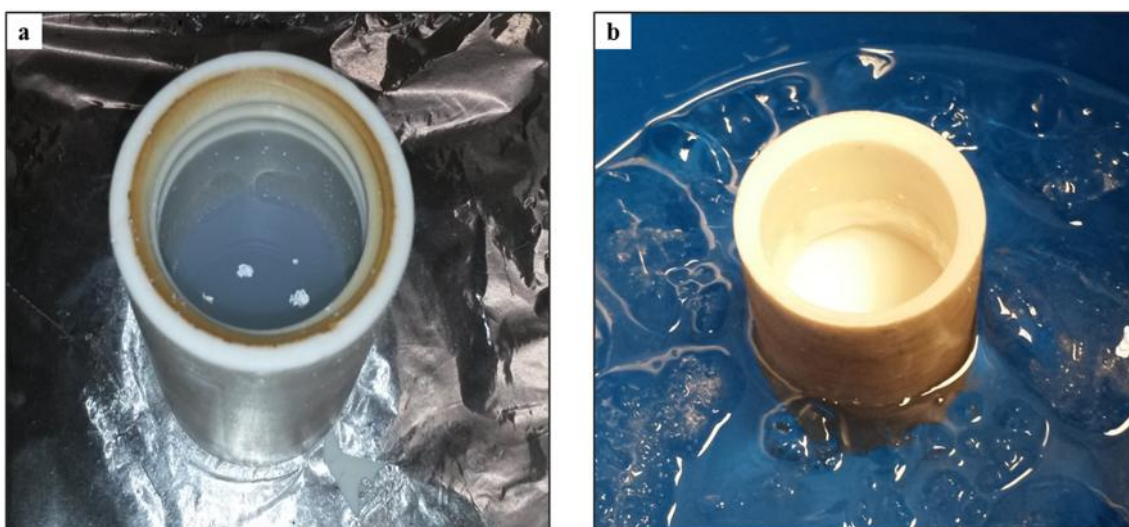


Figura 2. 2 Mezcla de síntesis a) mezcla inicial, b) mezcla después del tiempo de síntesis

El producto obtenido se lavó con agua desionizada por filtración a vacío y se dejó secar en horno por 12 horas a 105°C. Posteriormente fue pulverizado para luego calcinarse.

2.2 CALCINACIÓN DEL SOPORTE

El templante o plantilla orgánica contenida en la estructura de los soportes (S1-HMDA, S2-HMDA, S3-HMDA y S1-DETA, S2-DETA, S3-DETA) fue eliminado mediante degradación térmica a altas temperaturas utilizando flujo de oxígeno. El equipo usado para la calcinación de los soportes fue diseñado como un reactor tubular de vidrio con capacidad de 5 g de muestra aproximadamente. Dicho reactor se compone de una entrada de alimentación en la parte superior, una tapa con orificio para el flujo de los

gases, y en la parte inferior una salida. El interior del tubo de vidrio contiene un plato poroso que se sitúa en medio del tubo de vidrio y sostiene el material colocando fibra de vidrio. El reactor es colocado dentro de un horno tubular que calienta por medio de resistencias, conectado a un controlador de temperatura y un medidor de flujo como se indica en la Figura 2.3.

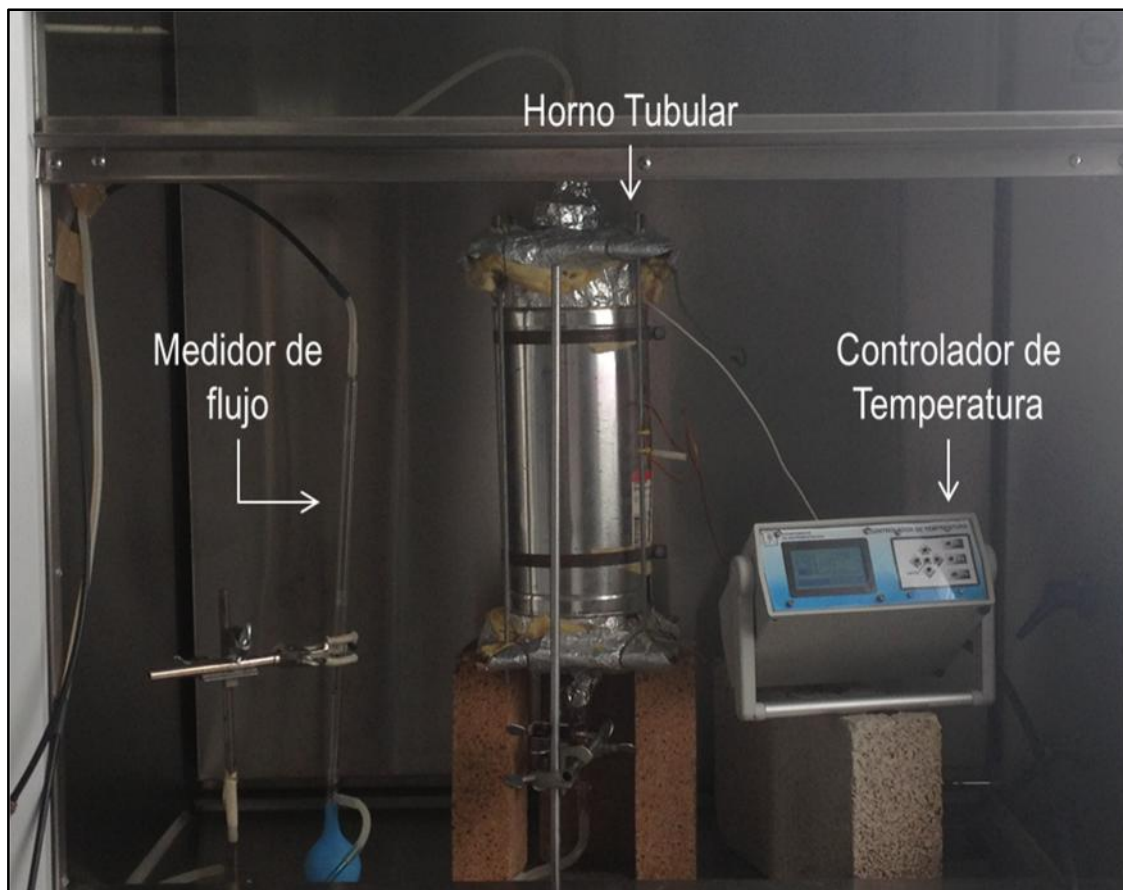


Figura 2. 3 Sistema de calcinación utilizado

La calcinación de los soportes se realizó en presencia de flujo de oxígeno; se usó un flujo de 250 ml/min para las síntesis con el templante HMDA y para las síntesis a partir del templante DETA un flujo de 100 ml/min. Todas a una temperatura de 550 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Fue necesario usar un flujo más alto para eliminar el templante de las síntesis con HMDA, según la literatura puede ser debido a la adsorción y difusión del sistema de canales de 10 anillos unidimensionales [57], lo que ocasiona una calcinación difícil.

Las muestras se mezclaron con carburo de silicio (SiC) como se distingue en la Figura 2.4, para ayudar a una mejor distribución del flujo en el material. Por medio de tamices fue recuperado el polvo libre del compuesto orgánico.



Figura 2. 4 Mezcla de soporte con carburo de silicio para la calcinación

Después de la eliminación del templante, se seleccionó el soporte más cristalino de las muestras obtenidas por las síntesis a partir de la plantilla HMDA (S-HMDA) y las muestras de las síntesis usando el templante DETA (S-DETA) para ser usadas como soportes en catalizadores. La elección de los soportes fue en base a los resultados de difracción de rayos X (DRX).

2.3 ACTIVACIÓN DEL SOPORTE

Los soportes con mayor pureza de ZSM-22 y mayor cristalinidad se activaron mediante intercambio catiónico, Figura 2.5, el cual se llevó a cabo por duplicado para cada una de las muestras sintetizadas. El soporte se mezcló con una solución de nitrato de amonio ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$) 1M en 100 ml, posteriormente se calentó a 60 °C por 42 horas en agitación vigorosa.

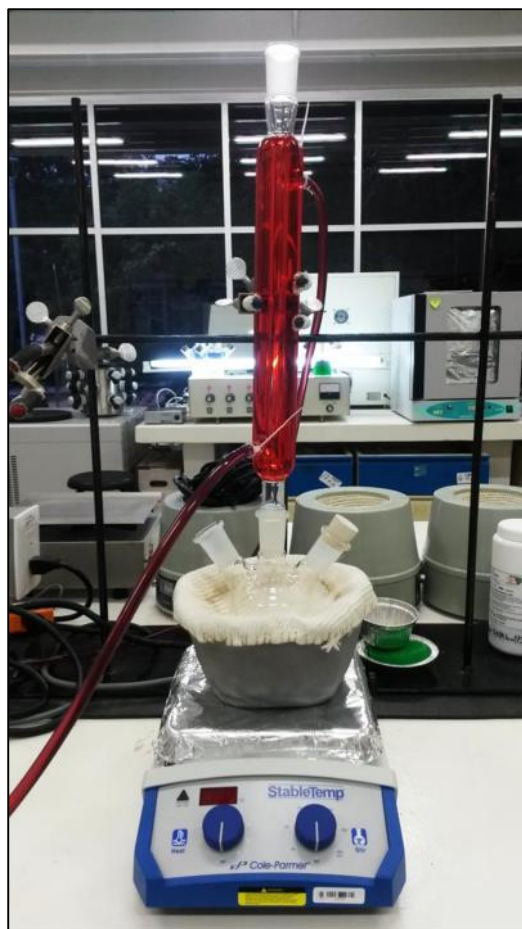


Figura 2. 5 Intercambio catiónico de los soportes sintetizados

En este proceso, ocurre el cambio de las zeolitas sintetizadas (K-ZSM-22) a zeolitas amoniacaes ($\text{NH}_4\text{-ZSM-22}$). Los soportes presentan potasio para balancear la carga de la estructura, estos átomos de K son fácilmente intercambiados por protones, generando grupos hidroxilos en la superficie asociados a los sitios ácidos de Brönsted, durante el intercambio existe la formación de sales de amonio tomados de la solución de (NH_4NO_3), es decir, el ion amonio se adhiere a la estructura y remplaza a los iones potasio [51]. Después de cada intercambio se recuperó el soporte por filtración a vacío y se lavó con agua desionizada para luego secar por 12 horas a $105\text{ }^\circ\text{C}$.

Las muestras secas se calcinaron a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h usando una rampa de calentamiento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a condiciones estáticas para eliminar el amoniaco y dejar adherido a la estructura protones libres produciendo zeolitas protonadas (H-ZSM-22), es decir, la molécula de NH_4^+ se descompone en NH_3 y H^+ por tratamiento térmico [51], logrando de ese modo una zeolita en su forma ácida, formando centros ácidos de Brönsted. La calcinación también elimina el agua y expone a un ion de aluminio

coordinado tetraédricamente, el cual tiene propiedades como aceptor de electrones, lo que produce sitios ácidos de Lewis, tal como la Figura 2.6 lo indica.

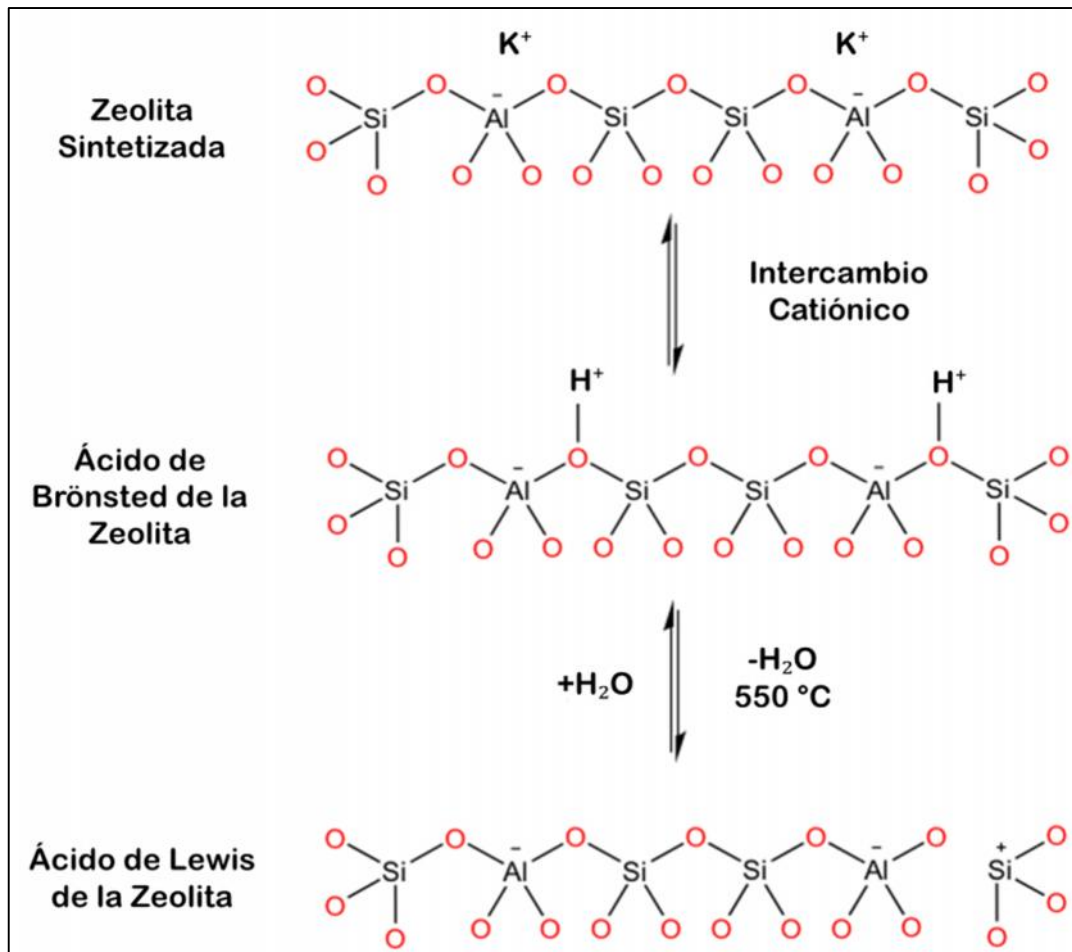


Figura 2. 6 Activación de los sitios ácidos de la zeolita

Posterior a la obtención de la zeolita protonada H-ZSM-22, se elaboraron extruidos de la mezcla de zeolita con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usando el precursor Boehmita Catapal B. Primeramente se determinó el rendimiento de gamma alúmina, el cual fue de 69%. Después se calculó los gramos de zeolita y de boehmita correspondientes al 35% y 65% peso respectivamente. Partiendo del total de la boehmita a utilizar, se tomó un 10%, se mezcló con una solución de ácido fórmico al 5% vol y se dejó reposar por varios minutos para formar un gel. Una mezcla de solo polvos se realizó con la boehmita restante y la zeolita; adicionando gotas de agua, dicha mezcla se incorporó poco a poco al gel formado previamente y se agitó hasta homogenizar y obtener una pasta consistente. Por medio de una jeringa se realizó la extrusión de la pasta y se dejó secar toda la noche para luego secar en horno por 6 h a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Los extruidos se

calcinaron a 550 °C por 2h para convertirse en gamma alúmina. Con esta incorporación se consigue una mejor manipulación del polvo de zeolita para evitar pérdidas significativas y se reduce la exposición a los cristales tóxicos del material [62], así como se logra disminuir la acidez del soporte y aumentar su área específica para lograr una mayor dispersión de la fase activa [83].

Los porcentajes de la mezcla se decidieron con base en trabajos previos con el fin de encontrar un equilibrio de acidez para evitar el rompimiento excesivo y la consecuente formación de volátiles. Un ejemplo de la incorporación de gamma alúmina con zeolita ZSM-22 se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2. 7 Extruidos de ZSM-22/ γ -Al₂O₃ (HMDA)

2.4 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Pt/ZSM-22/ γ -Al₂O₃

El catalizador se sintetizó por intercambio iónico, adicionando 0.75% peso de metal Pt a la estructura de los soportes seleccionados, para ello se preparó una solución de hidróxido de amonio (NH₄OH) 0.1 M para modificar el pH de las soluciones siguientes:

- Se modificó el pH a 8 de 100 ml de agua desionizada para disolver los gramos del complejo Tetramín Platino [Pt (NH₃)₄] (NO₃)₂.
- Por separado se adicionó el soporte de zeolita a 500 ml de agua desionizada en agitación vigorosa constante; con la solución de (NH₄OH) se modificó a 8 el pH para evitar la hidrólisis del platino durante el intercambio.

- Posteriormente la solución de platino se adicionó gota a gota a la solución de zeolita y se inició el intercambio al mezclarse la primera gota con la solución. Se mantuvo en agitación vigorosa por 42 horas a temperatura ambiente y con un pH en 8 que fue controlado durante el intercambio como lo ilustra la Figura 2.8.

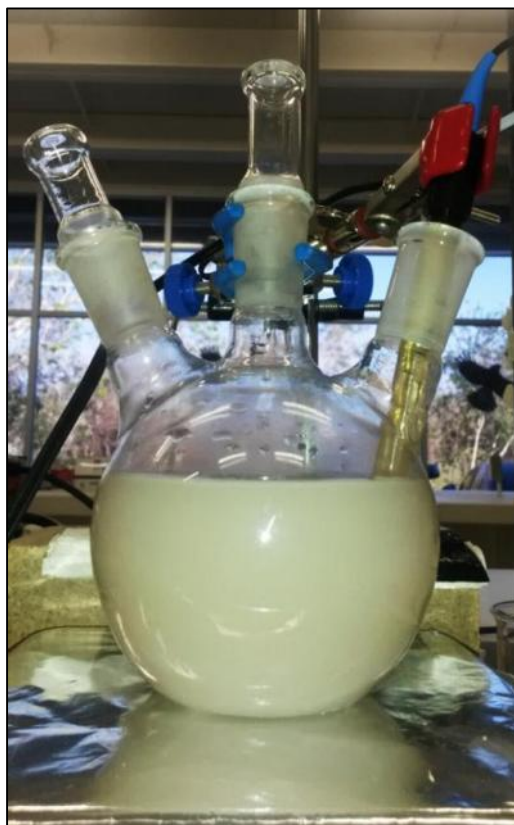


Figura 2. 8 Síntesis del catalizador Pt/ZSM-22/ γ -Al₂O₃

El sólido se recuperó de igual forma, por filtración a vacío y se dejó secar en estufa de vacío a 105 °C por 12 horas. Después de recuperado el material se calcinó en dos etapas; en la primera se calentó bajo flujo de nitrógeno de 50 ml/min desde temperatura ambiente hasta 80 °C por 2 horas, usando una rampa de 1 °C/min. Transcurridas las dos horas se dejó de alimentar nitrógeno y se cambió la alimentación a 400 ml/min de oxígeno hasta que alcanzó una temperatura de 450°C utilizando una rampa de 0.2°C/min. Una vez alcanzada esa temperatura permaneció por 2 horas. Posterior a la calcinación se recuperó el catalizador y se pulverizó para obtener un tamaño de partícula por medio de tamices de 60-100 (250 μ m-149 μ m) como lo muestra la Figura 2.9 para la posterior evaluación del catalizador.



Figura 2. 9 Catalizador siendo tamizado para separarlo del SiC

2.5 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

Todos los soportes de S-HMDA y S-DETA sintetizados fueron caracterizados por difracción de Rayos X (XRD) para obtener el arreglo de los átomos, la cristalinidad y la pureza. Es importante mencionar que la cristalinidad y pureza obtenida de esta técnica es únicamente cualitativa, sin embargo, se pudo obtener un resultado cuantitativo de la pureza por medio del programa de identificación de fases Match! Phase Identification from Powder Diffraction.

Los soportes seleccionados a partir de los resultados de DRX y los incorporados con γ - Al_2O_3 se analizaron además por Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de Rayos X (SEM-EDX) para conocer su morfología y composición; por fisisorción de N_2 para obtener la medición de área superficial y por el método de Espectroscopia IR de Piridina Adsorbida (Py-IR) para conocer los sitios ácidos que presenta cada material. Los catalizadores sintetizados a partir de los soportes elegidos se analizaron también por Microscopía Electrónica de Barrido con Dispersión de Rayos X (SEM-EDX) para conocer su morfología y composición; por Fisisorción de N_2 para obtener la medición de área superficial. Partiendo de los resultados obtenidos de los catalizadores, se eligió el mejor de ellos con base en la pureza de la ZSM-22 obtenida; posteriormente fue evaluado en la reacción de HDO de un aceite comercial de cocina y los resultados obtenidos se compararon con los del catalizador soportado en la zeolita ZSM-22 comercial.

2.5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica para identificar de forma cualitativa los compuestos de una sustancia. Toda sustancia cristalina produce un difractograma único determinado por la forma y tamaño de la celda unitaria. La muestra es colocada en un porta muestras en forma de polvo fino sobre el que se le hace incidir un haz de rayos X monocromático, la interacción de los rayos X con los cristales del material produce los picos de difracción. Para el análisis de la estructura cristalina de los soportes se empleó un equipo Bruker D8-Advance (Figura 2.10) operando con un voltaje de 40kV y una corriente de 30 mA, añadido un ánodo de cobre y radiación CuK con una longitud de onda de 1.54060 Å. Las muestras son registradas con tiempo de paso de 0.3 s, tamaño de paso de 0.02 grados y de 5 a 60° 2 theta.



Figura 2. 10 Equipo de Difracción de Rayos X

Por otra parte, para obtener de forma cuantitativa información sobre la pureza del material se usó el programa Match! [84], dicho programa es un software utilizado para la identificación de fases a partir de datos de difracción de rayos X de polvos. El programa compara el patrón de difracción con una base de datos que contiene los patrones de referencia para poder identificar las fases. Además de este análisis cualitativo, proporciona un análisis cuantitativo utilizando el refinamiento de Rietveld.

2.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON DISPERSIÓN DE RAYOS X (SEM-EDX)

Los análisis de composición y morfología del material se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL, modelo JSM-6360 LV de alta resolución acoplado a un Electron Dispersion Scanning X-Ray (EDX) ilustrado en la Figura 2.11. Las muestras son colocadas en un portaobjetos metálico de 1.2 cm de diámetro, cubierto con una película auto adherente de carbón para la obtención de imágenes SEM y de cobre para resultados de composición EDX sobre la que se distribuye el material de forma homogénea. Para la obtención de micrografías electrónicas es necesario el recubrimiento del material con un conductor como el oro en vacío previo al análisis, debido a que ayuda a generar imágenes con mayor resolución al incidir el haz de electrones sobre la muestra.



Figura 2. 11 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6360 LV

2.5.3 FISISORCIÓN DE N₂

Los análisis texturales de los materiales sintetizados se realizaron en los equipos siguientes, Quantachrome Instruments, modelo NOVA 2200e Surface Area & Pore Size Analyzer Figura 2.12a y Micromeritics TriStar 3000 analyzer Figura 2.12b. Las muestras sólidas se depositan en celdas para un pretratamiento de desgasificación a vacío a una temperatura de 270 °C durante 16 h aproximadamente para eliminar algún rastro de compuesto ligero en la superficie y poros del sólido, generalmente agua, que interfiere en la adsorción de nitrógeno. Posteriormente se mide su área superficial por el método BET y área microporosa por el método t-plot; tamaño y volumen de poro y microporo haciendo pasar gas nitrógeno.

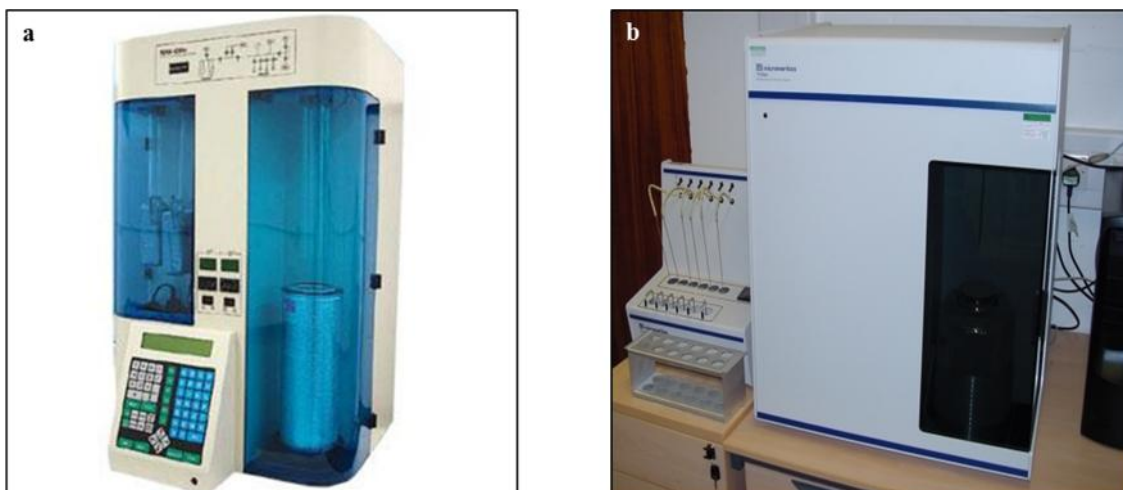


Figura 2. 12 Equipo de Medición de Área Superficial a) NOVA 2200e y b) TriStar 3000

2.5.4 ESPECTROSCOPIA IR DE PIRIDINA ADSORBIDA (PY-IR)

Para la caracterización de las superficies ácidas se utilizó un equipo Nicolet FT-IR Magna 6700 de Thermo Scientific usando una resolución de 2cm^{-1} y 100 barridos por espectro mostrado en la Figura 2.13. Se prepararon pastillas de las muestras de un peso aproximado de 0.02 g que fueron colocadas en una celda IR y se pretratan a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h en vacío. Las muestras son enfriadas a temperatura ambiente antes de que se introduzca el pulso de piridina. Enseguida se realizó la adsorción de piridina, posteriormente se evacuó desgasificando a temperatura ambiente. Los espectros se registraron a temperatura ambiente y $T= 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las cantidades de sitios ácidos Brönsted y Lewis fueron estimados de acuerdo con la referencia de C. A. Emeis [85].



Figura 2. 13 Espectrómetro PY-IR para medición de sitios ácidos

2.5.5 EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR

La evaluación del catalizador se realizó en un reactor continuo de lecho fijo marca PID modelo Microactivity Reference. La Figura 2.14 describe el equipo, que consiste en una unidad que en su interior contiene una caja caliente y un sistema de reacción, elementos y válvulas propias del sistema de reacción; una bomba Gilson HPLC para alimentación líquida y una PC con sistema de control remoto para la comunicación a través de Ethernet.



Figura 2. 14 Reactor de lecho fijo para la evaluación del catalizador

Las pruebas para evaluar la actividad del catalizador seleccionado fueron comparadas con la actividad de un catalizador soportado en zeolita ZSM-22 comercial a través del proceso de HDO (hidrodesoxigenación) utilizando como materia prima aceite de cártamo comercial con alto grado de pureza disuelto en dodecano en una proporción 20/80 por ciento. Se empleó 1g de catalizador con tamaño de partícula 250 μ m-149 μ m (número de tamiz 60-100). Primeramente se realizaron pruebas térmicas para identificar las conversiones por separado del dodecano, aceite y catalizador.

La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 330 °C, con presión de 30 bar, alimentando un flujo de 55 ml/min de hidrógeno y un flujo de 0.25 ml/min de aceite vegetal. Antes de la reacción, el catalizador fue activado por reducción *in situ* con un flujo de H₂ de 50 ml/min durante 3 h, a una temperatura de 400 °C y presión constante

de 10 bar. Durante el proceso se tomaron muestras del producto líquido cada hora, para analizar la composición de los productos mediante Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG-EM), Agilent 7890A con muestreo automático G4513A acoplado a un espectrómetro de masas 5975C VL MSD con detector de triple eje, Figura 2.15.



Figura 2. 15 Equipo de CG-EM usado para la identificación de productos de reacción

Por otra parte, los productos de reacción fueron analizados cualitativamente por cromatografía de capa fina para conocer los componentes obtenidos y observar la presencia de triglicéridos, de manera que se pudiera conocer la conversión de la alimentación. Una pequeña cantidad de muestra fue colocada en la parte inferior de una placa de aluminio recubierta por sílice (fase estacionaria) encargada de retener compuestos como hidrocarburos, haluros de alquilo, éteres, aldehídos, cetonas, alcoholes, amidas, fenoles y ácidos carboxílicos. Posteriormente, dentro de un vaso cerrado se sumergió en una fase móvil (hexano, acetato de etilo y ácido acético) la parte inferior de la placa de aluminio para ascender los compuestos de la muestra por capilaridad a través del adsorbente. Utilizando ácido fosfomolibdico y calor se visualizaron los compuestos obtenidos y se identificaron por la distancia desplazada (del origen hacia arriba) de los compuestos más polares a lo menos polares, los cuales fueron ácidos carboxílicos, alquenos ramificados, alquenos, triglicéridos y alcanos.

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los difractogramas, se determinó el porcentaje de pureza y cristalinidad de los soportes sintetizados con los templantes orgánicos 1,6-diaminohexano (HMDA) y dietilentriamina (DETA). Los soportes con mejor pureza y cristalinidad fueron S2-HMDA y S1-DETA (obtenidos a partir de los templantes HMDA y DETA respectivamente); los cuales fueron protonados, es decir, se les adicionó el protón H⁺ por medio de intercambio catiónico (Figura 2.7). Posteriormente se mezclaron con γ -Al₂O₃ (S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ y S1-DETA/ γ -Al₂O₃) y se analizaron por SEM-EDX, medición de área superficial por fisorción de nitrógeno y medición de sitios ácidos. Se obtuvieron los resultados de sus correspondientes catalizadores sintetizados Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ y Pt/S1-DETA/ γ -Al₂O₃ por SEM-EDX y medición de área superficial por fisorción de nitrógeno. Se evaluó el mejor catalizador sintetizado mediante la reacción de HDO de un aceite de cocina comercial y se compararon los resultados con los productos obtenidos a partir del catalizador con la zeolita comercial.

3.1 SELECCIÓN DE LOS SOPORTES – DRX

Los difractogramas de los soportes sintetizados se compararon con las posiciones e intensidades de los picos representativos de la zeolita ZSM-22. Los valores 2 θ y las intensidades de la zeolita mostrados en la Tabla 3.1 son los reportados por la Patente de Dwyer [50], así como por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) [60] y la base de datos ICDD del equipo de difracción con número de ficha [00-050-1675].

Tabla 3. 1 Parámetros de difracción de la zeolita ZSM-22 [50, 60]

2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I	2 θ	I
8.10	66	25.66	36	32.66	3	40.18	1	49.68	1
10.10	17	26.61	7	32.95	3	43.69	4	51.00	3
12.73	20	26.95	7	35.54	19	44.36	4	51.91	1
16.29	11	27.64	2	36.55	3	44.77	2	52.74	1
19.34	11	29.95	2	36.81	10	45.22	3	53.80	1
20.28	100	30.36	4	37.34	2	47.27	1	54.98	1
21.76	4	30.71	3	37.58	3	47.68	3	55.58	2
24.14	81	31.88	1	37.95	6	48.52	7	56.38	2
24.56	57	32.07	2	39.37	1	49.25	2	57.31	5
								58.56	1

Los patrones de difracción de los soportes correspondientes a las síntesis empleando la plantilla orgánica HMDA (1,6-diaminohexano), presentan alta cristalinidad al corresponder con los picos de difracción típicos de la zeolita ZSM-22 representado en líneas continuas en la Figura 3.1. Sin embargo, también se observan en las tres muestras, picos de impureza atribuidos a la cristobalita [00-038-0448] identificados con líneas discontinuas, esto probablemente debido a cambios de temperatura durante la cristalización causado tal vez por la adhesión del gel de síntesis en las paredes del recipiente.

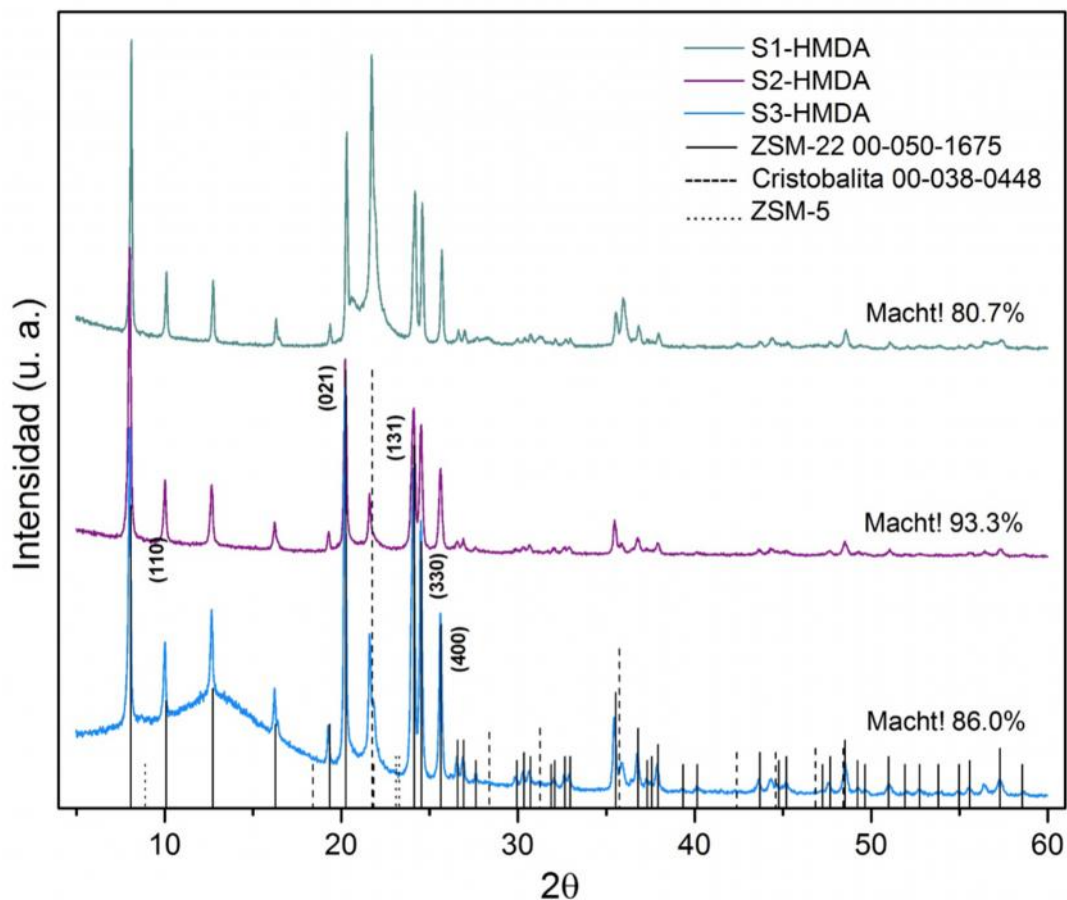


Figura 3. 1 Difractogramas de los soportes S-HMDA sintetizados

Como se aprecia en la Figura 3.1, el soporte S2-HMDA presentó alto porcentaje de cristalinidad y menor cantidad de cristobalita, por lo que hace de la muestra la mejor opción al contar con mayor cristalinidad y pureza, confirmado posteriormente en las micrografías y la cuantificación de la cristalinidad basado en cuatro principales picos de la ZSM-22, así como por el software Match!. Los soportes no presentaron trazas de ZSM-5 (8.90°, 23.10° y 23.30°) [50, 61], simbolizadas con líneas punteadas, a pesar

de que dicha síntesis es con facilidad expuesta a estas dos impurezas. La intensidad de los picos de difracción puede variar debido a la relación Si/Al que presenta cada material [71]. Los difractogramas de las muestras sintetizadas S-DETA resultaron con menor concordancia con los picos característicos de la zeolita ZSM-22 y se muestran en la Figura 3.2.

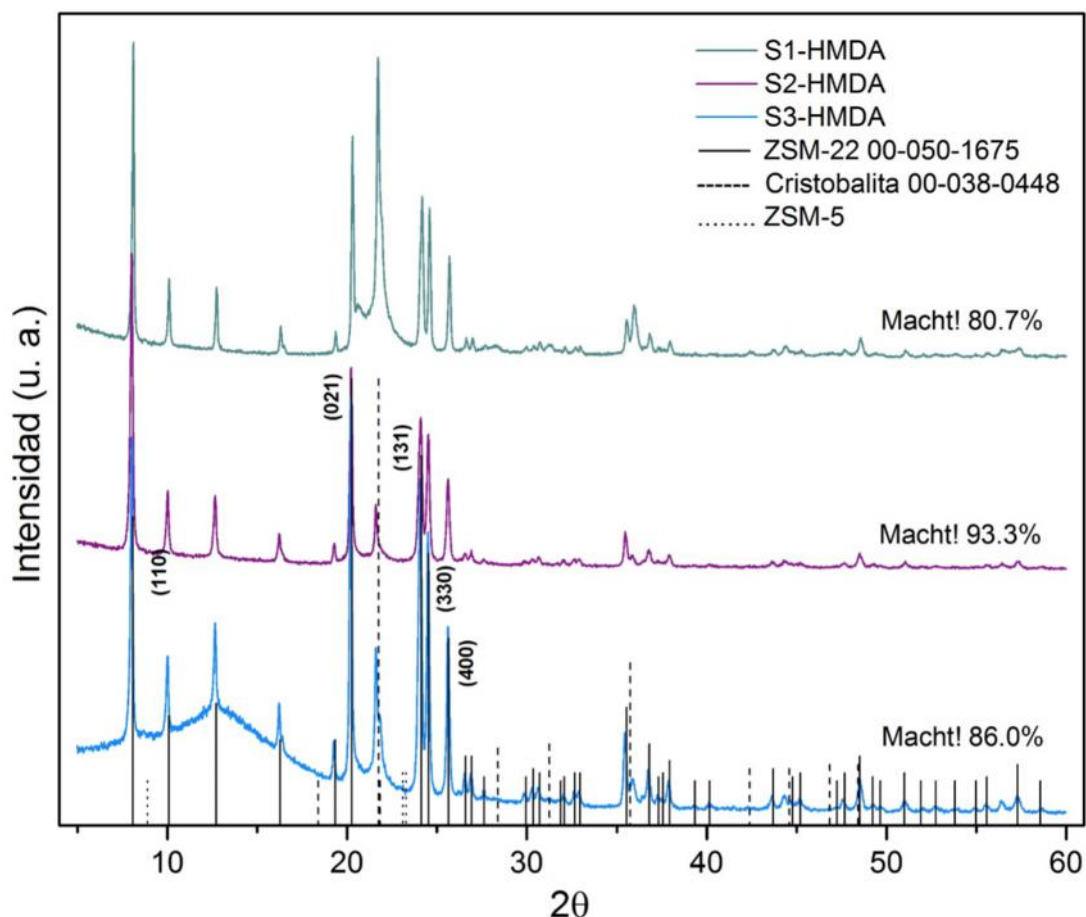


Figura 3. 2 Difractogramas de los soportes S-DETA sintetizados

Los picos que corresponden a los parámetros de difracción de la ZSM-22 resultan estar más anchos, lo que indica la falta de cristalinidad en los soportes. Es evidente que las muestras S1-DETA y S3-DETA son las que presentan mayor cantidad de picos de difracción de zeolita ZSM-22 a comparación de la muestra S2-DETA, que sus picos corresponden a dos fases de cristobalita. La muestra S1-DETA por presentar mayores picos de ZSM-22 y menos cantidad de cristobalita resulta ser la muestra con mejores características a partir de DETA.

3.1.1 CUANTIFICACIÓN DE CRISTALINIDAD Y PUREZA

El porcentaje de cristalinidad de los soportes fue calculado en base a la intensidad de cuatro picos típicos de la difracción en el rango de 20° entre 20° a 27° [86]. A continuación en la Tabla 3.2 se muestran los porcentajes de cristalinidad de los seis soportes sintetizados.

Tabla 3. 2 Porcentaje de cristalinidad y fases obtenidas de los soportes sintetizados

Soportes	Cristalinidad (%)	Fases obtenidas
S1-HMDA	78.00	ZSM-22 y cristobalita
S2-HMDA	93.08	ZSM-22 con trazas de cristobalita
S3-HMDA	86.91	ZSM-22 y cristobalita
S1-DETA	63.28	ZSM-22 y cristobalita
S2-DETA	45.84	Cristobalita con trazas de ZSM-22
S3-DETA	49.32	ZSM-22 y cristobalita

Para la obtención del porcentaje de cristalinidad se analizaron los siguientes picos de difracción correspondientes a la zeolita ZSM-22 de cada uno de los soportes sintetizados: S1-HMDA (20.31°; 24.18°; 24.59°; 25.69°), S2-HMDA (20.23°; 24.12°; 24.53°; 25.63°), S3-HMDA (20.21°; 24.08°; 24.51°; 25.61°), S1-DETA (20.25°; 24.10°; 24.99°; 25.56°), S2-DETA (20.49°; 26.56°), S3-DETA (20.17°; 24.02°; 24.43°; 25.53°). A partir de estos resultados de cristalinidad y los de pureza obtenidos por difracción de rayos X y el software Match! respectivamente, se eligieron las muestras S2-HMDA y S1-DETA como los mejores soportes de cada plantilla orgánica empleada.

La cuantificación de la pureza de los materiales se logró obtener a través del software Match! De tal programa se comprobó la veracidad de la información obtenida al compararlos con la ficha [00-050-1675] proporcionada por la base de datos del equipo de difracción de rayos X, así como de la página oficial de la IZA [60]. El programa Match! proporcionó un reporte de análisis en donde indica la pureza del material en porcentaje. La Figura 3.3 muestra los parámetros de difracción proporcionados por el Match! indicando el porcentaje correspondiente a cada material de la síntesis con la plantilla HMDA; para la S1-HMDA, se registró un 80.7% de zeolita ZSM-22 y 19.3% de óxido de silicio (cristobalita).

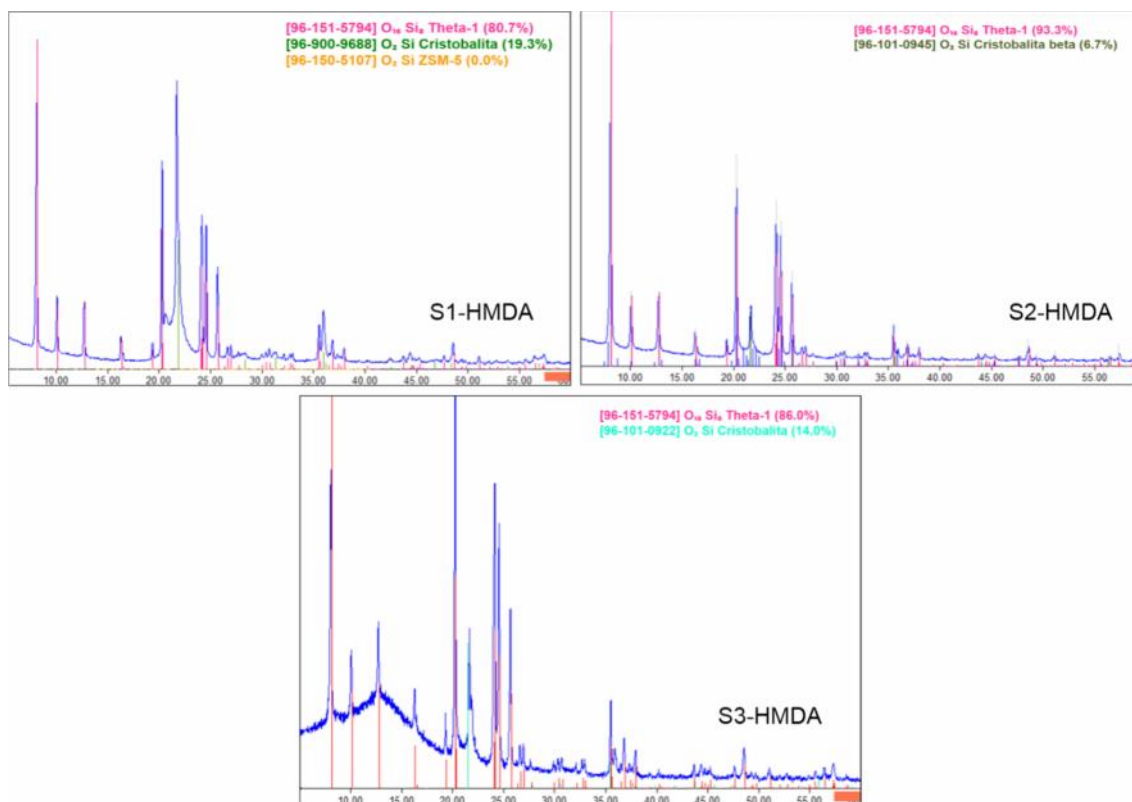


Figura 3. 3 Difractogramas Match! de los soportes S-HMDA

El difractograma correspondiente al soporte S2-HMDA, presentó un 93.3% de zeolita ZSM-22 indicada como Theta-1, nombre atribuido a la familia de zeolitas a la que pertenece la ZSM-22 y un 6.7% de cristobalita beta, primera fase cristalina de la cristobalita generada a menor temperatura. La muestra S3-HMDA se formó de un 86.0% de zeolita ZSM-22 y 14.0% de cristobalita. Por lo que, confirma que el soporte S2-HMDA es un material con mayor pureza en comparación de los soportes sintetizados S1-HMDA y S3-HMDA.

En la Figura 3.4 se observa que el soporte S1-DETA presentó alto contenido de la plantilla orgánica, 79.7% del compuesto de $C_{10}N_{12}O_6$, un 13.4% es de ZSM-22 y 6.9% de cristobalita; el soporte sintetizado S2-DETA confirma la inexistencia de picos de difracción de la zeolita ZSM-22 y la total formación de fases cristalinas de cristobalita. El difractograma de la muestra S3-DETA presentó 63.7% de impureza cristobalita y tan solo un 36.3% de material zeolítico ZSM-22.

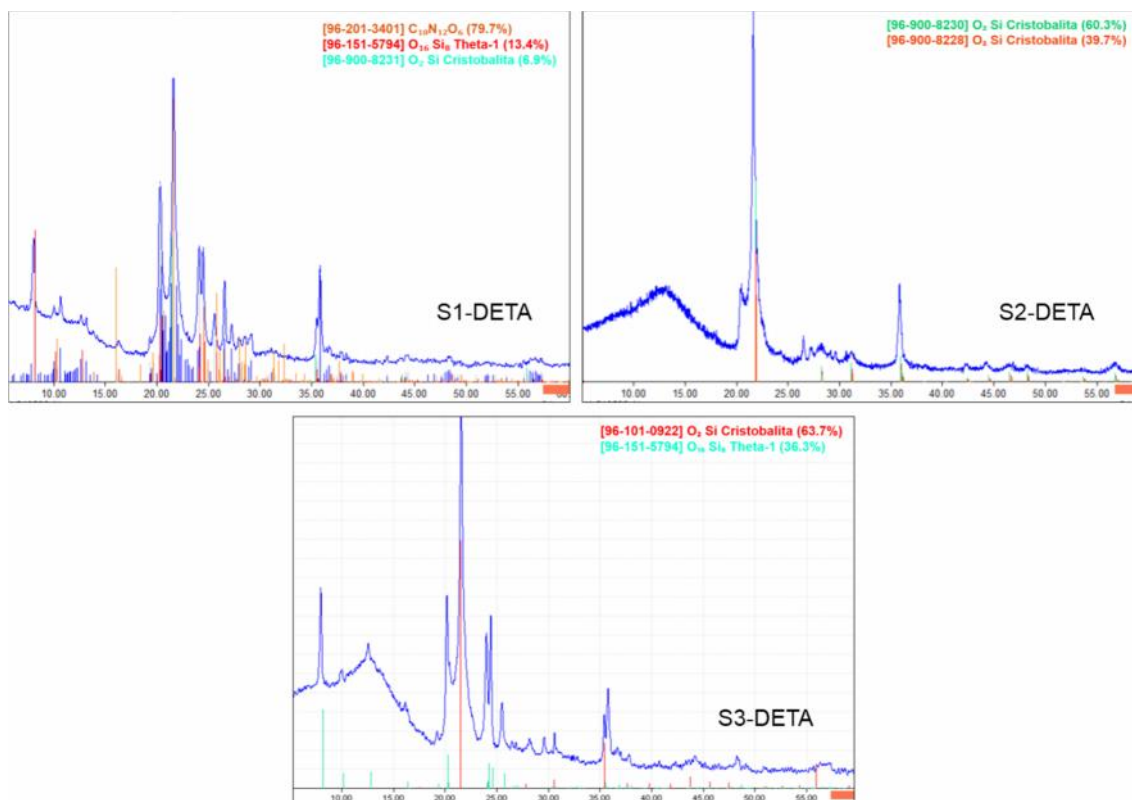


Figura 3. 4 Difractograma Match! del soporte S1-DETA, porcentaje de pureza

3.2 SOPORTES ZSM-22 Y H-ZSM-22/x-Al₂O₃

3.2.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

Las micrografías electrónicas obtenidas por SEM para el soporte S2-HMDA presentan un material zeolítico característico de la ZSM-22, en la Figura 3.5a se muestra la presencia de cristales de diferentes tamaños en forma de agujas, se puede observar pequeños conjuntos de agujas dispersas en todo el material, típico comportamiento del material zeolítico debido a la forma de sus cristales. En una imagen más cercana, mostrada en la Figura 3.5b se puede observar los diferentes tamaños de las agujas, así como las esferas conformadas de agujas pequeñas. De este modo se confirma la alta cristalinidad que presenta el material.

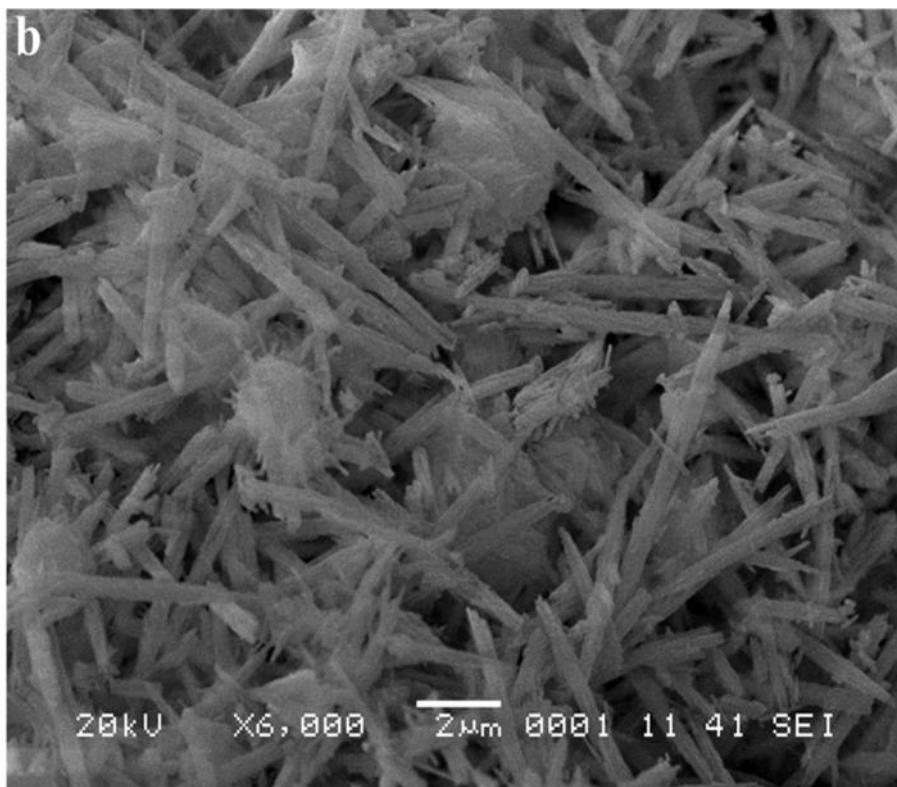
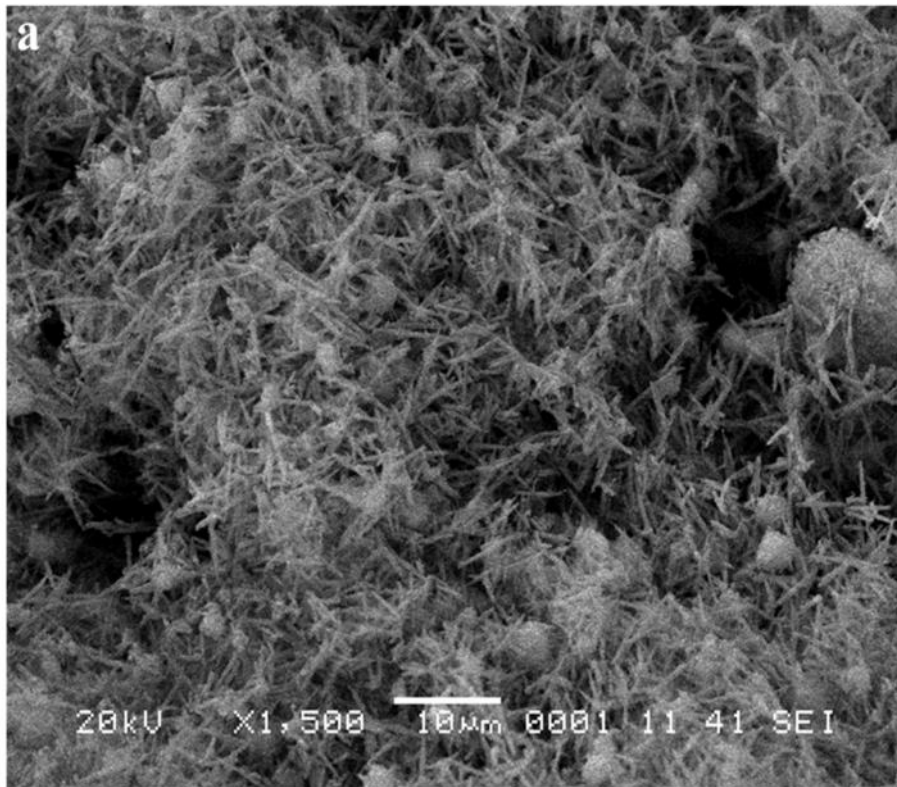


Figura 3. 5 Micrografía SEM del soporte S2-HMDA

En la Figura 3.6 se muestra el tamaño de algunas agujas. Los cristales de zeolita medidos tienen un tamaño promedio de $L = 3.48 \mu\text{m}$, en tanto, el tamaño reportado en la literatura es de $1\text{-}2 \mu\text{m}$ [57, 61, 74] para cristales pequeños, mientras que cristales de más de $5 \mu\text{m}$ son considerados largos. De esta manera, los cristales obtenidos se pueden considerar de tamaño medio. Sin embargo, también se observan gran cantidad de cristales más pequeños situados en las aglomeraciones y que no fueron medidos a través del equipo por falta de claridad en los bordes de los cristales.

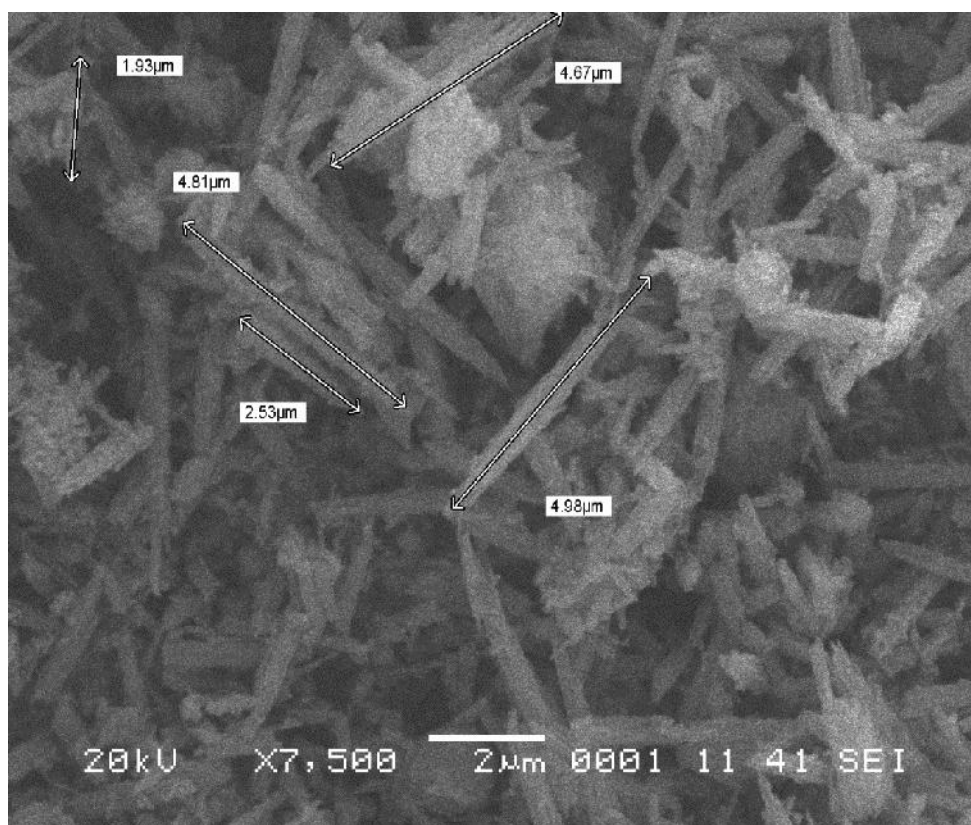


Figura 3. 6 Tamaño de cristal del soporte S2-HMDA

En la Figura 3.7a el material S1-DETA muestra la falta de cristalinidad como también lo señalan los difractogramas. A una misma distancia de $\times 1,500$ no se logra distinguir la formación de cristales en forma de aguja, en un acercamiento de $\times 5,000$ se puede observar en la Figura 3.7b el intento de formación de cristales, al ver algunas zonas puntiagudas y formas parecidas a escamas.

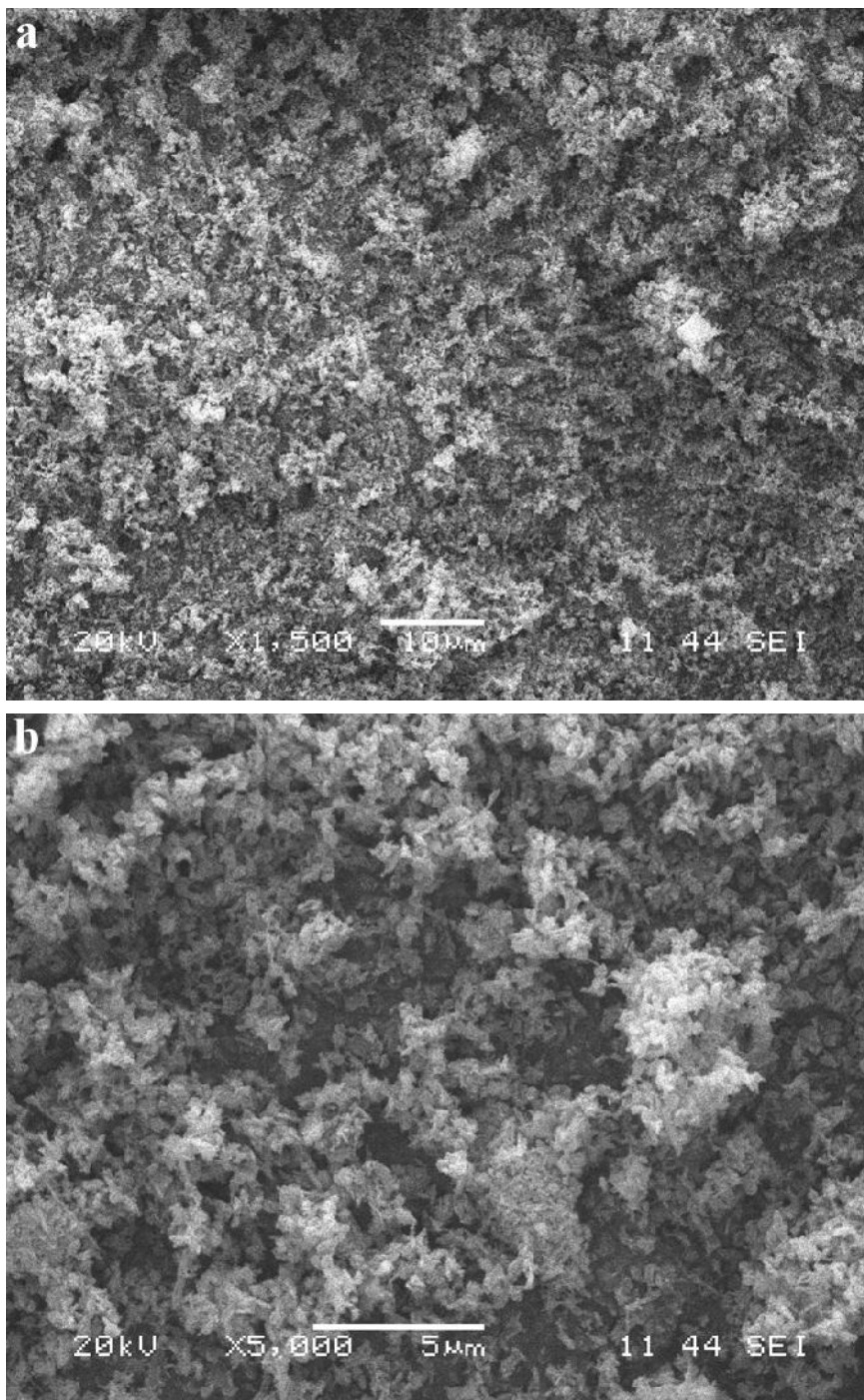


Figura 3. 7 Micrografía SEM del soporte S1-DETA

La relación Si/Al de los soportes sintetizados se midió por EDX. Los estándares medidos fueron: Carbono (C), Oxígeno (O), Aluminio (Al), Silicio (Si) y Potasio (K). La relación Si/Al calculada teóricamente de la mezcla inicial fue de 45, obteniendo por EDX una relación mayor en los soportes, mostrado en la Tabla 3.3, esto posiblemente es debido a la incorporación completa del Al y Si dentro de la estructura. Sin embargo, la relación Si/Al también puede ser alterada por la cantidad de sulfato de aluminio, por el agua y por la plantilla orgánica usada [67], esta última podría modificar la relación del material ya que es posible la interacción con otros compuestos de la mezcla de síntesis [65].

Tabla 3. 3 Porcentaje atómico de los soportes obtenido por EDX

Soportes	Relación Si/Al		Valor teórico	
	atómico	peso	atómico	peso
S2-HMDA	51.3	53.2	45.4	46.8
S1-DETA	54.0	56.7	45.4	46.8

La cuantificación de los elementos que constituyen cada material fueron medidos por el mismo análisis EDX como se muestra en la Tabla 3.4, cabe mencionar que el porcentaje de potasio (K) para el soporte S2-HMDA no fue registrado debido a que la muestra fue analizada después de su activación por intercambio iónico.

Tabla 3. 4 Análisis de composición por EDX de los soportes

Elem.	S2-HMDA		S1-DETA		Valor teórico	
	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso
C	3.71	2.32	36.76	27.61	0.00	0.00
O	68.03	56.51	51.20	51.04	66.54	53.14
Al	0.54	0.76	0.21	0.35	0.72	0.98
Si	27.72	40.41	11.35	19.84	32.72	45.87
K	0.00	0.00	0.48	1.16	0.00	0.00

3.2.2 ANÁLISIS TEXTURAL

Se ha reportado que la zeolita ZSM-22 presenta baja área [87] alrededor de los 200 m²/g. La Tabla 3.5 muestra los resultados de medición de área específica por fisisorción de nitrógeno, la cual, indica un área pequeña para el soporte con mayor cristalinidad (S2-HMDA), esto se puede atribuir a depósitos de coque por causa de la eliminación incompleta de la plantilla orgánica [88].

El soporte sintetizado S1-DETA posee baja área superficial, debido a que presenta en su mayoría, material amorfo. Por otro lado, la incorporación de los soportes a la matriz de alúmina, aumenta el área específica de cada soporte debido al área propia de la alúmina, considerando que corresponde al 65% peso del material. Los valores del área externa para la muestra S2-HMDA nos indican que la existencia de poros en la superficie es reducida, por lo que la mayoría de sus poros son internos.

Tabla 3. 5 Resultados del análisis de fisisorción de nitrógeno de los soportes sintetizados

Muestras	S_{BET}^a m ² /g	S_{EXT}^b m ² /g	S_{MICRO}^c m ² /g	V_{PORO}^d cm ³ /g	V_{MICRO}^e cm ³ /g	D_{PORO}^f Å
S2-HMDA	130.08	16.96	113.11	0.14	0.05	44.68
S1-DETA	4.68	2.76	1.92	0.01	0.0008	98.80
S2-HMDA/ γ -Al ₂ O ₃	191.48	147.02	44.46	0.39	0.02	82.63
S1-DETA/ γ -Al ₂ O ₃	175.70	173.51	8.35	0.40	0.002	89.44

^a Área específica, ^b Área externa, ^c Área microporosa, ^d Volumen de poro, ^e Volumen microporoso, ^f Diámetro de poro.

Para la muestra S1-DETA el volumen de poro calculado es bajo, resultado normal al no presentar gran área específica. En las referencias [67, 89, 90] se sintetizan zeolitas ZSM-22 con un volumen de poro alrededor del valor obtenido en este soporte (S2-HMDA). En cuanto al volumen microporoso, este mismo soporte contiene 0.05 cm³/g de 0.08 cm³/g que normalmente presentan las zeolitas de estructura tipo TON [79]. Un dato curioso mostrado en la Tabla 3.5, se presenta en el tamaño de poro para ambos soportes, el tamaño de poro registrado es característico de mesoporos para la muestra S2-HMDA y macroporos para las demás muestras. Sin embargo, es normal para las muestras en su forma ácida, ya que al ser mezcladas con γ -Al₂O₃ éstas incrementan el tamaño de poro debido a los poros de la alúmina.

El comportamiento de las isotermas de adsorción–desorción de los soportes sin γ -Al₂O₃ fue de tipo II para los soportes, característico de materiales no porosos o macroporosos. La rodilla cóncava mostrada ligeramente en la Figura 3.8 a bajas presiones indica la formación de una capa adsorbida que va aumentando conforme incrementa la presión. Inmediatamente se forma una sección casi lineal que representa el comienzo de formación de multicapas adsorbidas y finalmente la isoterma se vuelve convexa, lo que indica el llenado de todos los poros.

Una condición de la isoterma tipo II es que no presenta histéresis. Sin embargo, los materiales sintetizados presentan una muy leve histéresis debido a la presencia de mesoporos en los soportes.

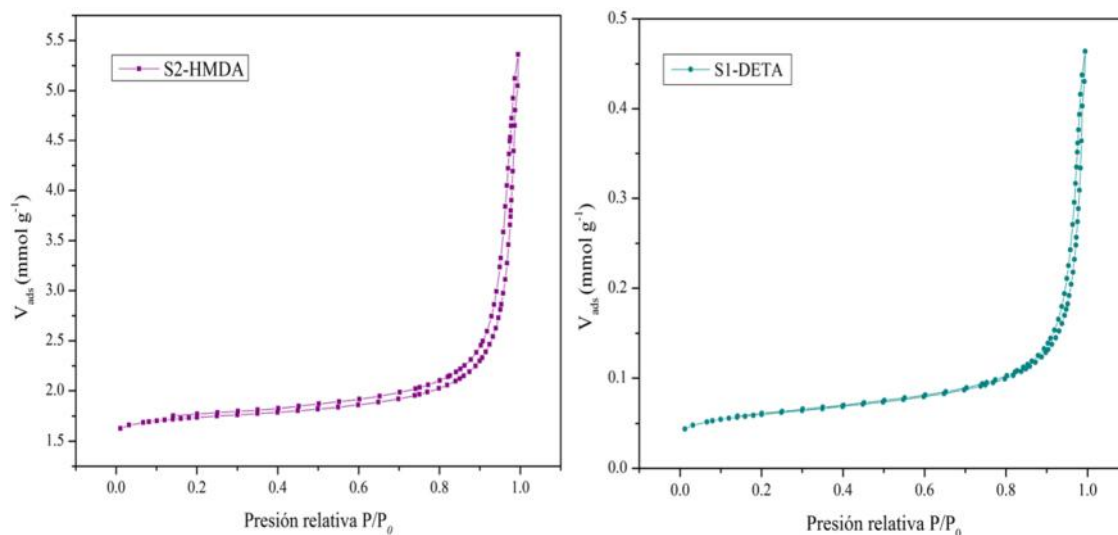


Figura 3. 8 Isothermas de adsorción-desorción de los soportes sintetizados S2-HMDA y S1-DETA

La Figura 3.9 muestra las isothermas para los soportes en su forma ácida (H-ZSM-22) con γ -Al₂O₃. Presentaron comportamiento de tipo IV, isoterma muy similar a la de tipo II con la diferencia de que ésta produce histéresis entre las ramas de adsorción y desorción causado por la forma de los poros. Resultado esperado por la alúmina incorporada. La histéresis que presenta es tipo I correspondiente a materiales mesoporosos con diámetros entre los 2 a los 50 nm, los mesoporos pueden ser tubulares abiertos en ambos extremos y su distribución es estrecha. Cerca de una presión relativa de 0.05 inicia la adsorción de la primera capa en la superficie del sólido reflejado con una ligera formación de la rodilla, la sección casi lineal se atribuye a la formación de multicapas. A medida que la presión aumenta el llenado de los mesoporos se da por condensación capilar, acción que ocurre en el interior de los poros mostrado en la zona de la histéresis en la Figura 3.9. Al final de la isoterma ocurre la saturación de los poros, es decir, el llenado total.

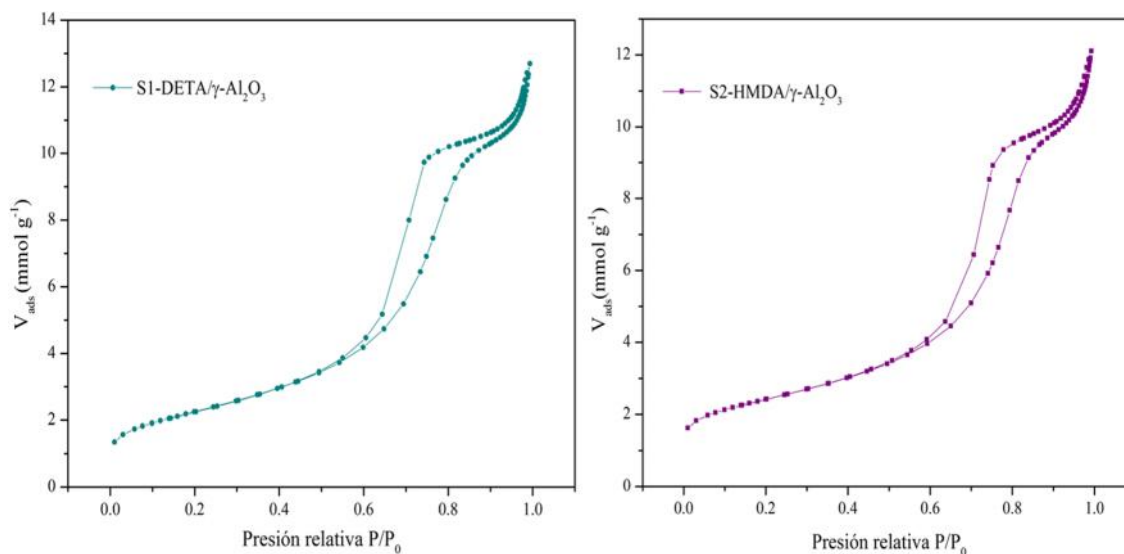


Figura 3. 9 Isothermas de adsorción-desorción de los soportes en su forma ácida H-ZSM-22/ γ - Al_2O_3

3.2.3 SITIOS ÁCIDOS

Se registraron bandas infrarrojo en la región de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la piridina adsorbida [91] en sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis. La cantidad de los sitios ácidos caracterizados por IR de adsorción de piridina fueron calculados a partir de las áreas de los picos del espectro IR, según al procedimiento de C. Emeis [85]. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6. El número total de sitios ácidos Lewis es de 0.36 mmol/g^{-1} y 0.20 mmol/g^{-1} de sitios ácidos de Brönsted para el soporte S2-HMDA, que al presentar gamma alúmina en su estructura produce una disminución de su acidez total. Por el contrario, los sitios ácidos de Lewis aumentan significativamente de 0.10 mmol/g^{-1} a 0.43 mmol/g^{-1} a la misma temperatura por influencia de la incorporación de gamma alúmina en el soporte S1-DETA, además de que es probable el contenido de Al^{3+} extra estructural [54] al presentar poca cristalinidad. Por otro lado, los valores de ambos sitios ácidos de la muestra S2-HMDA son similares a los reportados para una zeolita ZSM-22 sintetizada con la misma metodología, 0.208 mmol/g^{-1} acidez Brönsted y 0.35 mmol/g^{-1} acidez Lewis [69, 79].

En general, el decremento que ocurre en los sitios ácidos de Lewis en cada muestra y el incremento de los sitios ácidos de Brönsted en los soportes sin gamma alúmina por tratamiento se debe al principio de la técnica, ya que, la piridina que interactúa con cationes de la superficie (acidez Lewis) es removida fácilmente conforme al aumento de temperatura. Mientras que, el ion piridinio formado sobre los sitios ácidos de

Brönsted es eliminada posteriormente. Sin embargo, la gamma alúmina tiene fuerte acidez de Lewis [91] lo que influye en un decremento o disminución en los ácidos Brönsted en las muestras S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ y S1-DETA/ γ -Al₂O₃.

Tabla 3. 6 Sitios ácidos de los soportes sintetizados antes y después de su forma ácida y mezclados con gamma alúmina

Soportes	Número de sitios ácidos de Lewis mmol/g			Número de sitios ácidos de Brönsted mmol/g		
	^a sev T _{amb}	^b ev T _{amb}	150 °C	^a sev T _{amb}	^b ev T _{amb}	150 °C
	S2-HMDA	1.12	0.70	0.36	0.00	0.02
S1-DETA	0.39	0.13	0.10	0.06	0.16	0.51
S2-HMDA/ γ -Al ₂ O ₃	0.82	0.52	0.22	0.06	0.20	0.14
S1-DETA/ γ -Al ₂ O ₃	1.09	0.32	0.43	0.04	0.02	0.02

^asev T_{amb}. Piridina sin evacuar a temperatura ambiente, ^bev T_{amb}. Piridina evacuada a temperatura ambiente.

Las muestras presentan bandas entre 1515-1565 cm⁻¹ representativas a regiones de ácidos Brönsted y bandas de 1435-1470 cm⁻¹ a regiones de ácidos Lewis [85]. Los espectros de la Figura 3.10 indican picos ácidos de Lewis en 1440 cm⁻¹ para todos los soportes, dicha banda es de intensidad muy fuerte y la frecuencia aumenta con el aumento de la fuerza de adhesión de la piridina coordinada [72], comportamiento normal para esta banda. Seguido se encuentra un pico en 1481 cm⁻¹ en los soportes S2-HMDA, S1-DETA/ γ -Al₂O₃ y S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ asociado a la piridina coordina, sitio ácido de Lewis que va disminuyendo cuando la piridina es evacuada a temperatura ambiente hasta desaparecer cuando la temperatura es 150 °C, lo que indica que, el sitio ácido no es lo suficientemente fuerte para mantenerse durante el tratamiento. La piridina unida a hidrógeno con intensidad débil está asociada a la interacción entre ambos ácidos y aparece en 1490 cm⁻¹ [92] para todos los materiales. Sin embargo, la fuerza de esta banda en la muestra S1-DETA se mantiene constante cuando la piridina se desgasifica a temperatura ambiente y cuando la temperatura es de 150 °C; mientras que para los otros materiales la intensidad va cambiando, siendo más intenso a 150 °C en el soporte S2-HMDA/ γ -Al₂O₃. En las muestras S1-DETA y S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ aparece una banda en 1547 cm⁻¹ después de la evacuación a temperatura ambiente, volviéndose más intensa a 150 °C y es alusiva a la piridina protonada, resultando un ácido conjugado cuando ocurre la interacción de ácido-base Brönsted [93]. La concentración de estos sitios ácidos fuertes aumenta con el incremento de la temperatura, según lo reportado por Kumar [94]

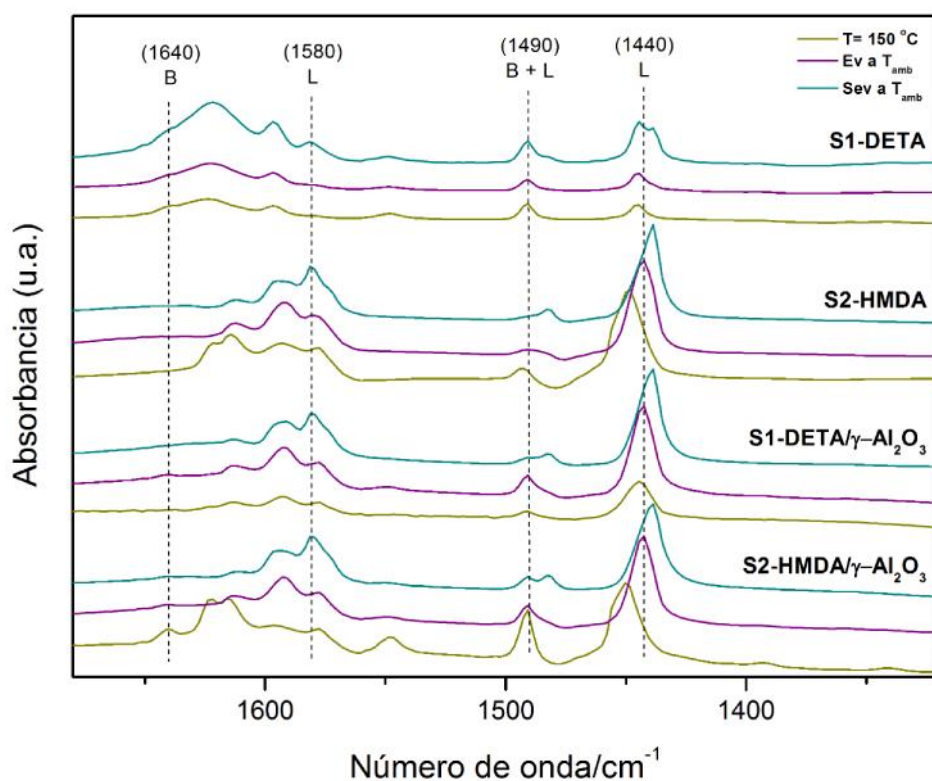


Figura 3. 10 Espectros de Py-IR de los soportes sintetizados a diferentes tratamientos

En 1577 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} los picos se mantienen después de la desgasificación de la piridina a temperatura ambiente y a 150 °C correspondientes a sitios ácidos Lewis en las muestras S2-HMDA y S2-HMDA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pero desaparece al ser evacuada a temperatura ambiente y al elevar la temperatura en el material S1-DETA, indicando que dichos sitios son ácidos débiles. Las bandas observadas entre 1580 y 1600 cm^{-1} normalmente son de intensidad fuerte [72] y están asociadas a la piridina enlazada a puentes de hidrógeno, que al no ocurrir un desplazamiento hacia la izquierda, la fuerza de adhesión de la piridina es constante a pesar de los cambios por los diferentes tratamientos. En los materiales S2-HMDA, S1-DETA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y S2-HMDA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presenta una banda cercana a 1620 cm^{-1} con fuerte intensidad característica del ion piridinio [72]. El soporte S1-HMDA presentó un pico en 1630 cm^{-1} indicativo a moléculas de agua coordinada [85], disminuyendo ligeramente al ser evacuada la piridina a temperatura ambiente y en S2-HMDA/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa una banda en la frecuencia 1640 cm^{-1} representativo al ion piridinio formado en sitios ácidos de Brönsted. Es notable que el comportamiento del soporte S2-HMDA es similar cuando contiene la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 150 °C , a diferencia de los otros materiales sintetizados a la misma temperatura.

3.3 CATALIZADORES Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃

3.3.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICO

A través de la microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos X (SEM-EDX) se obtuvo la morfología de los catalizadores y la composición de los elementos que los constituyen. En la Figura 3.13a se observa la morfología que adquirió el catalizador soportado en zeolita ZSM-22 sintetizada a partir de la plantilla orgánica HMDA con un porcentaje de alúmina. En la micrografía, los cristales de zeolita en forma de agujas se encuentran aglomerados en partículas amorfas correspondientes a la gamma alúmina, un acercamiento de estos cristales de zeolita se observa en la Figura 3.13b.

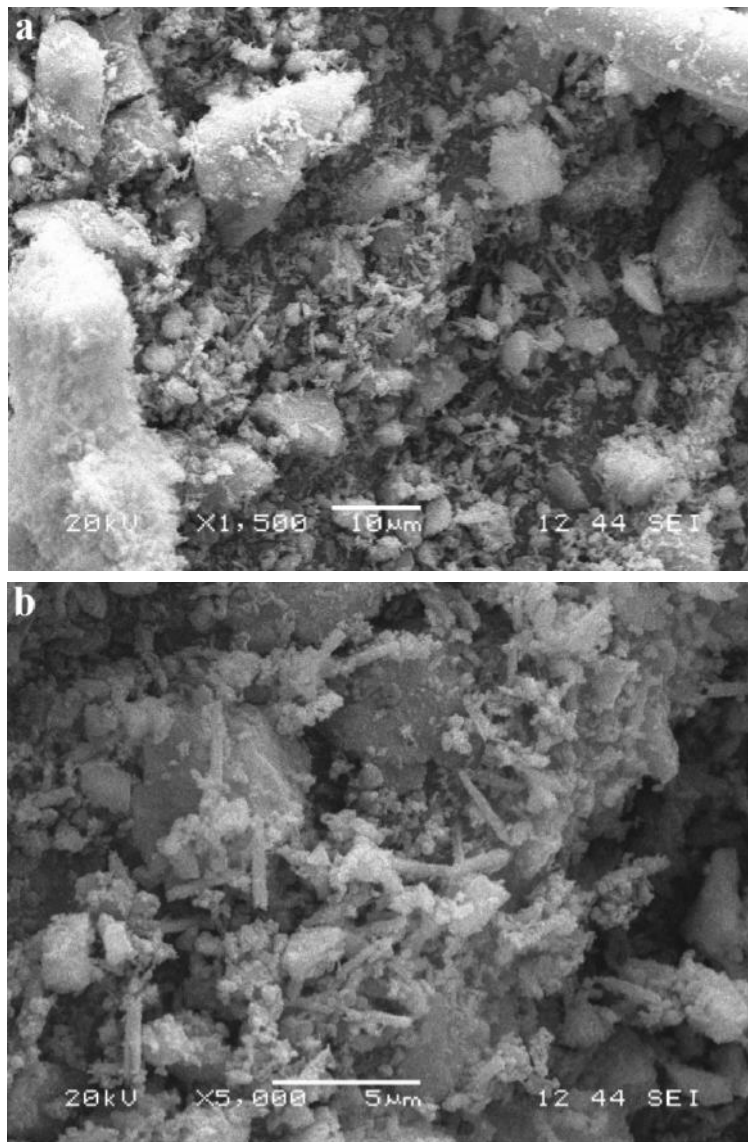


Figura 3. 11 Micrografía del catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃

El análisis de composición de los catalizadores fue obtenido por EDX, de igual forma los elementos medidos fueron: carbono (C), oxígeno (O), aluminio (Al), Silicio (Si), potasio (K) y platino (Pt). La Tabla 3.7 muestra el porcentaje de composición de los catalizadores sintetizados, así mismo se muestra la composición del catalizador obtenido con la zeolita comercial. Se detectó el Pt en catalizadores a partir del soporte sintetizado empleando HMDA y con zeolita comercial, por el contrario; para el catalizador a partir del soporte con DETA no se pudo cuantificar el Pt pero sí se identificaron residuos de potasio.

Tabla 3. 7 Análisis de composición por EDX de los catalizadores sintetizados

Elem.	Pt/S2-HMDA/ γ -Al ₂ O ₃		Pt/S1-DETA/ γ -Al ₂ O ₃		Pt/H-ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	
	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso
C	30.02	21.70	26.48	18.73	20.17	13.76
O	53.84	51.71	55.61	52.36	58.59	53.05
Al	10.69	17.29	11.14	17.68	15.41	23.50
Si	5.44	9.17	6.69	11.06	5.79	9.19
K	0.00	0.00	0.07	0.16	0.00	0.00
Pt	0.01	0.13	0.00	0.00	0.05	0.52

Es importante mencionar que es de esperarse que el grado de intercambio del metal sea limitado, debido al equilibrio termodinámico de la técnica [95]. Es probable que la cantidad cuantificada por EDX del Pt es menor a la registrada en el catalizador de zeolita comercial por influencia de la acidez de los materiales, ya que, el Pt se enlaza covalentemente con el grupo OH de la acidez Brönsted, cubriendo algunos de estos sitios ácidos [96], por lo que, al presentar pocos sitios ácidos Brönsted el soporte Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ el grado de intercambio es menor. Por otro lado, se debe considerar que el error de la técnica utilizada para este equipo es del orden del 1%, por lo que, la diferencia de los valores obtenidos del metal queda dentro de la precisión de la técnica.

Debido a que el porcentaje de Pt intercambiado (0.75%) fue muy pequeño, se llevó a cabo un mapeo por EDX para conocer la dispersión del metal en el catalizador. La micrografía de la Figura 3.14 muestra los sitios del Pt, indicado con puntos rojos y pudiendo observar una buena dispersión del metal, además de presentar partículas aparentemente pequeñas, lo que ocasiona una mayor actividad catalítica y alta selectividad de isomerización, que partículas más grandes [96]. Los análisis de composición se presentan en el espectro de la Figura 3.15, se muestran los picos

correspondientes al aluminio, oxígeno, silicio y residuos de carbono, además se observa un pico intenso atribuido al cobre utilizado en los cilindros que sostiene la muestra; cabe mencionar que los picos correspondientes al Pt no se logran observar con facilidad debido al porcentaje de metal depositado, ya que en general por medio de esta técnica se puede hacer sólo a porcentajes de metal mayores al 1%.

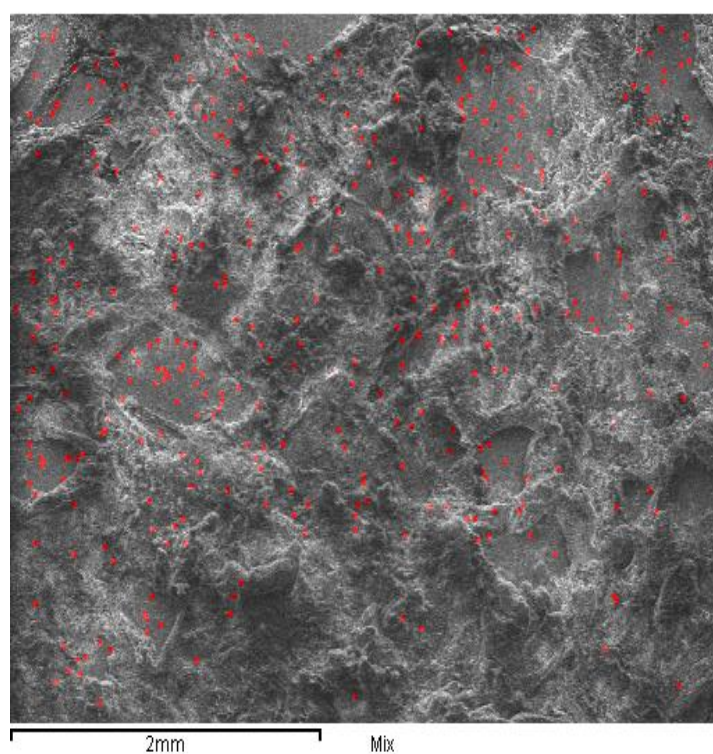


Figura 3. 12. Dispersión del Pt en el catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃

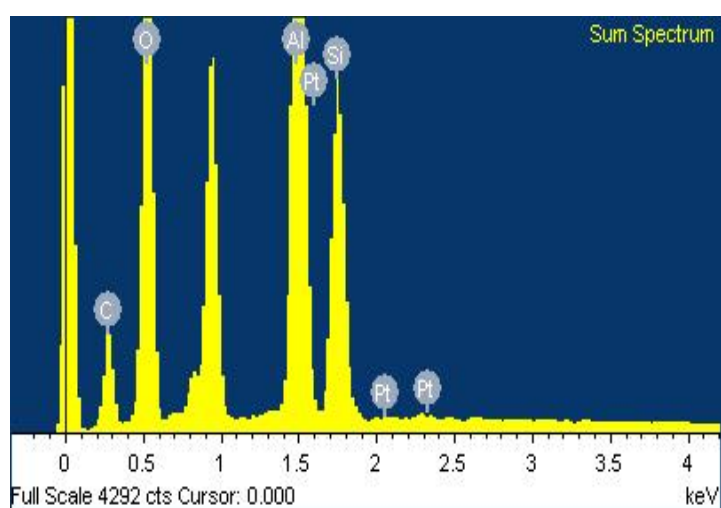


Figura 3. 13 Espectro de composición del catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃

La morfología del catalizador de zeolita empleando la plantilla orgánica DETA muestra en la Figura 3.16a mayormente sitios de aglomeraciones de alúmina y posiblemente algunas partículas de zeolita en forma de aguja, visualizada en un mayor acercamiento mostrado en la Figura 3.16b.

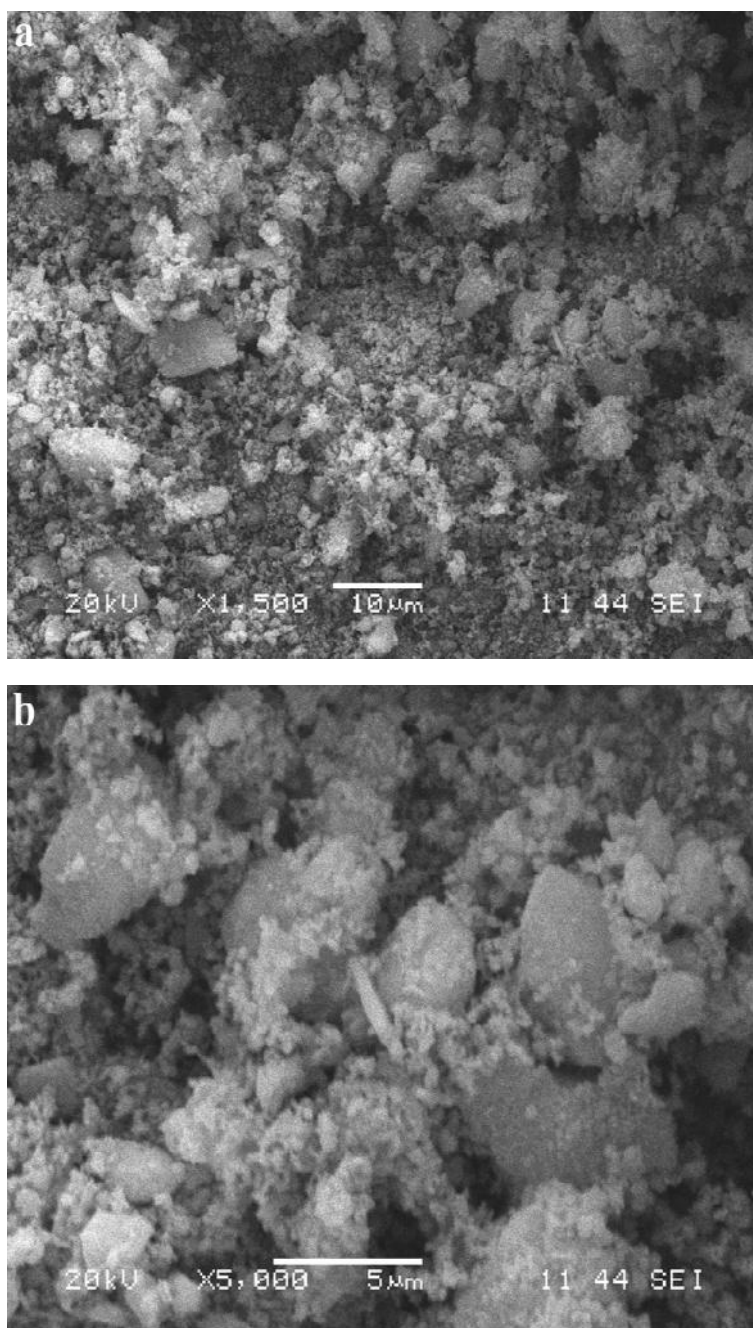


Figura 3. 14 Micrografía del catalizador Pt/S1-DETA/ γ -Al₂O₃

El mapeo para este catalizador presentó muy poco metal intercambiado, pero con una buena dispersión en la estructura del material como se observa en la Figura 3.17a, así como también se obtuvo gran presencia de potasio mostrado en la Figura 3.17b. Ambos representados con puntos rojos en las imágenes. La falta de Pt intercambiado se explica por la alta presencia de potasio, ya que como se mencionó anteriormente, la activación del soporte implica el reemplazo de potasio por hidrógeno, molécula que ayuda a la adición del Pt en el soporte. El espectro de la Figura 3.18 muestra la composición del catalizador Pt/S1-DETA/ γ -Al₂O₃ y los picos representativos del potasio, de igual forma el pico no identificado en el espectro representa el cobre utilizado en la técnica.

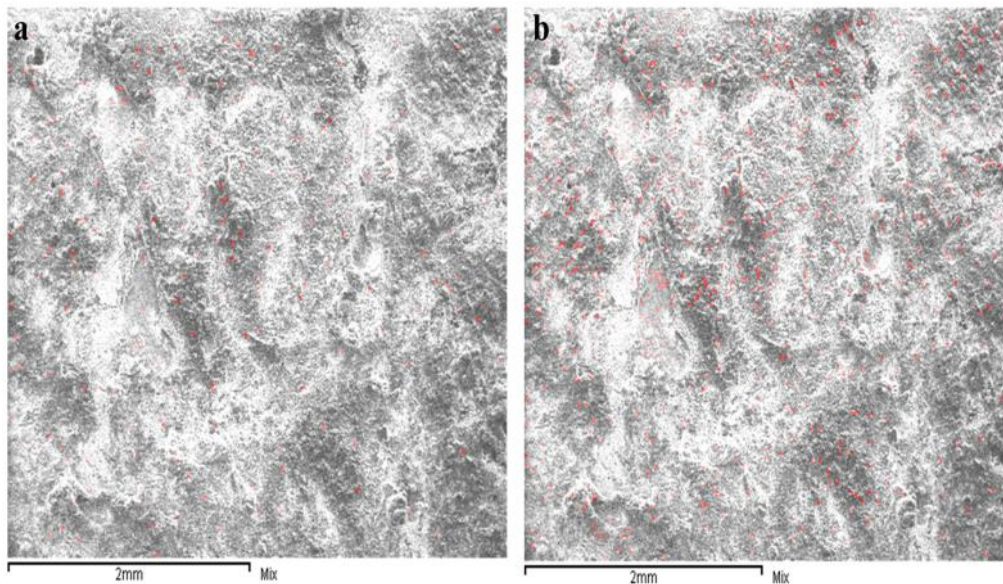


Figura 3. 15 Dispersión del a) Platino y b) Potasio en el catalizador Pt/S1-DETA/ γ -Al₂O₃

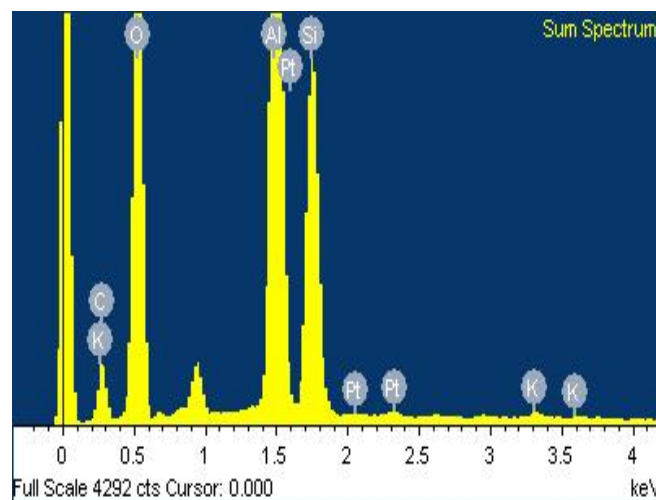


Figura 3. 16 Espectro de composición del catalizador Pt/S1-DETA/ γ -Al₂O₃

Partículas aparentemente más pequeñas de Pt se obtuvieron en el catalizador sintetizado con zeolita ZSM-22 comercial, así como mayor dispersión del metal mostrado en la Figura 3.19. Esta dispersión ocasiona una interacción más estrecha entre los sitios ácidos y los sitios del metal pudiendo generar un equilibrio entre ambos, que a su vez favorece la selectividad de isomerización [96]. De igual forma se obtuvieron los resultados de composición del catalizador por EDX como se muestra en los espectros de la Figura 3.20.

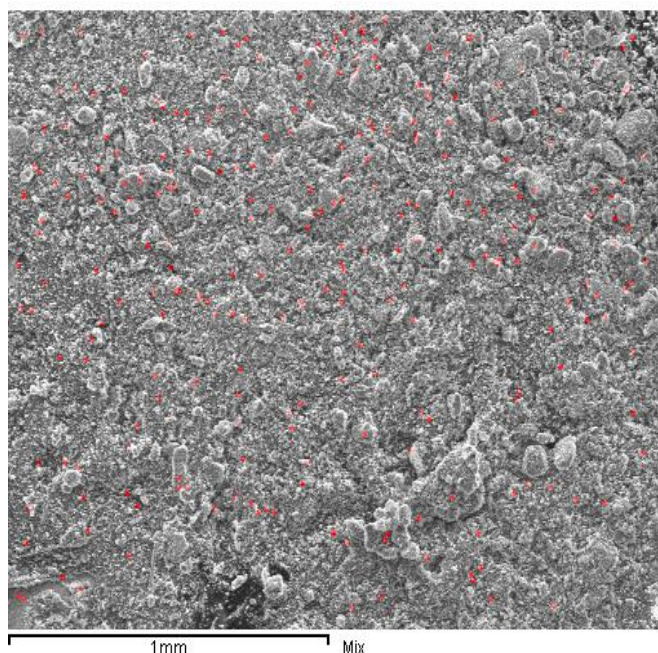


Figura 3. 17 Dispersión del Pt en el catalizador sintetizado con zeolita comercial Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃

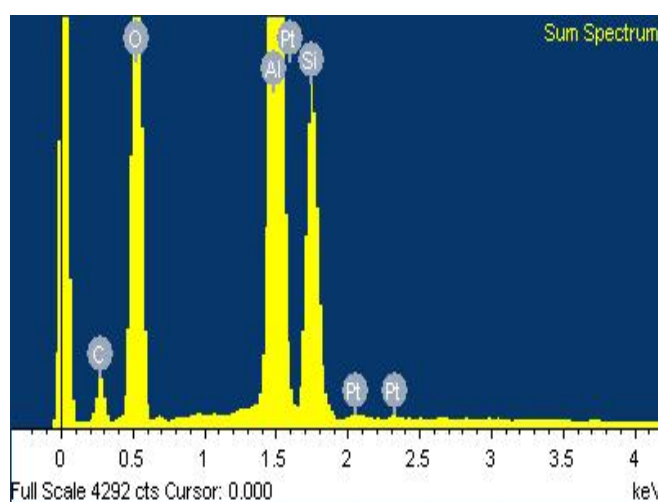


Figura 3. 18 Espectro de composición del catalizador sintetizado con zeolita comercial Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃

3.3.2 ANÁLISIS TEXTURAL

El catalizador a partir de la zeolita sintetizada con HMDA se comparó con el catalizador sintetizado con zeolita comercial. La Tabla 3.8 muestra los resultados del catalizador Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ (comercial), el cual presentó un área específica de 181.63 m²/g y un área externa de 166.27 m²/g, valores no muy superiores al área específica y externa del catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃. Ambos catalizadores contienen área microporosa, volumen microporoso y volumen de poro similar, al igual que por la combinación de la alúmina presentan un tamaño de poro típico de mesoporos.

Tabla 3. 8 Análisis de fisisorción de nitrógeno de catalizador con zeolita sintetizada a partir de HMDA y catalizador comercial

Catalizadores	S _{BET} m ² /g	S _{EXT} m ² /g	S _{MICRO} m ² /g	V _{PORO} ^d cm ³ /g	V _{MICRO} ^e cm ³ /g	D _{PORO} ^f Å
Pt/S2-HMDA/ γ -Al ₂ O ₃	174.30	158.94	15.39	0.36	0.008	41.79
Pt/H-ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	181.63	166.27	15.36	0.32	0.008	35.70

^a Área específica, ^b Área externa, ^c Área microporosa, ^d Volumen de poro, ^e Volumen microporoso, ^f Diámetro de poro

3.4 EVALUACION CATALITICA

3.4.1 ANALISIS CROMATOGRAFICO

Una comparación de los resultados obtenidos a partir de los cromatogramas de los productos de las reacciones de hidrodeshidrogenación (HDO) del catalizador sintetizado Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ y el catalizador a base de zeolita comercial Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ se realizó. Se calculó el porcentaje de rendimiento de los productos de reacción, los cuales fueron agrupados en las siguientes familias de compuestos: hidrocarburos parafinas, isoparafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos y oxigenados [9]. También se calculó el porcentaje de eliminación de oxígeno para ambas pruebas de actividad, y se clasificaron los productos por tipo de biocombustible, considerando para la biogasolina hidrocarburos en el intervalo de C₅-C₁₁, para la bioturbosina C₈-C₁₆ y para el diésel renovable C₁₄-C₂₂. A partir de esta clasificación se calculó el rendimiento de cada biocombustible, y adicionalmente se calculó la relación isoparafinas a n-parafinas para ambos catalizadores.

Los productos de reacción derivados del catalizador soportado en zeolita ZSM-22 comercial presentaron hidrocarburos con longitudes entre 5 a 35 átomos de carbono, predominando las cadenas de C₁₁ a C₂₁, tal como se muestra en la Figura 3.21. También se observa un alto porcentaje de parafinas y olefinas, esta última podría deberse a la homologación (reacción secundaria, donde el metanol reacciona con olefinas aumentando su longitud de cadena por etapas, formando las primeras especies de hidrocarburos; dicha reacción se puede dar en completa ausencia de metanol) [97] y craqueo de olefinas dentro de los canales del soporte [98]. Las olefinas producidas pueden ser transformadas a isoparafinas si son sometidas a un proceso de hidrogenación [42]. En menor cantidad se registró las isoparafinas, las cicloparafinas y aún más bajo los compuestos aromáticos.

Como dato importante es el alto porcentaje de eliminación de compuestos oxigenados, el cual, se obtuvo de 96.92%.

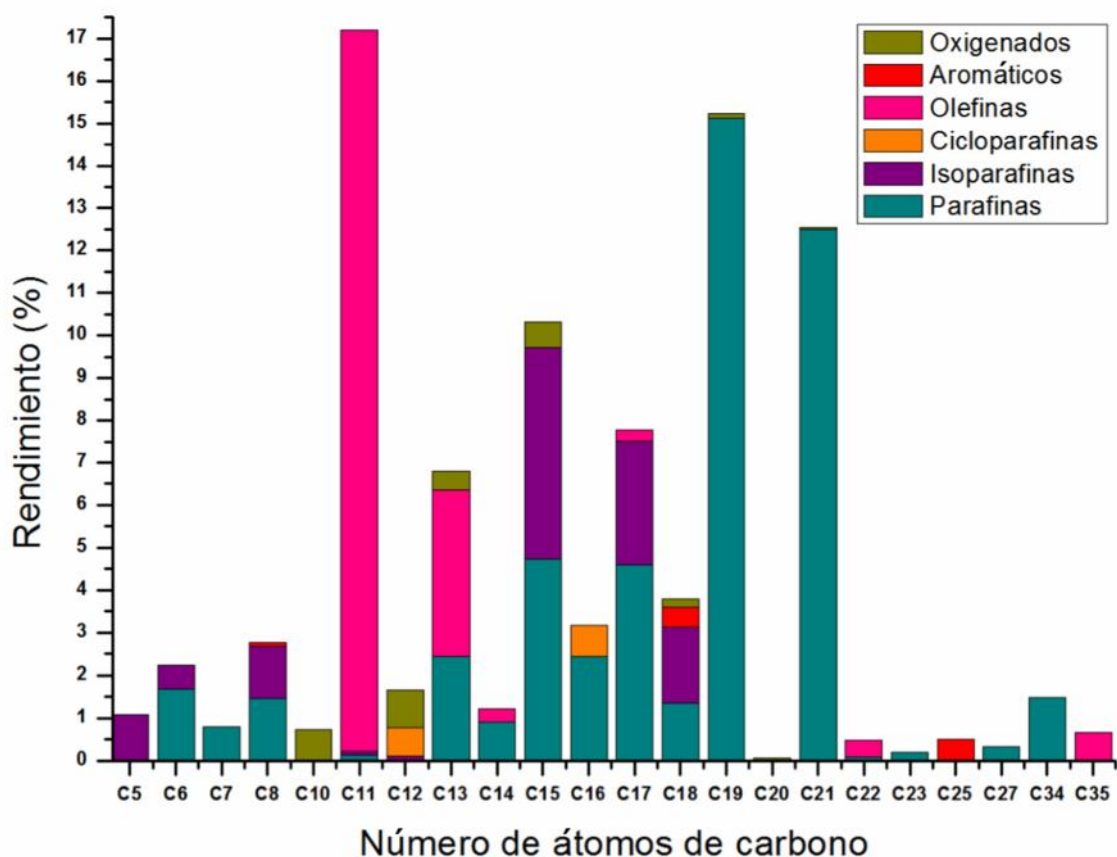


Figura 3. 19 Rendimiento de los productos de reacción obtenidos con el catalizador Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃

Los productos de reacción a partir del catalizador sintetizado Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ fueron similares a los obtenidos por el catalizador con zeolita ZSM-22 comercial. Esta información, se muestra en la Figura 3.22, en la cual puede observarse mayor porcentaje de isoparafinas y parafinas que el obtenido con el otro catalizador, resultado típico en la utilización de Pt soportado en zeolita ZSM-22 [61, 62, 90]. Sin embargo, debe considerarse que en este caso se alimentó aceite vegetal en el proceso, por lo que la distribución de productos es distinta de la que se obtiene cuando se alimentan n-parafinas. En proporciones más pequeñas se encuentran los demás compuestos.

El porcentaje de eliminación de compuestos oxigenados fue de aproximadamente el 98% para ambos catalizadores

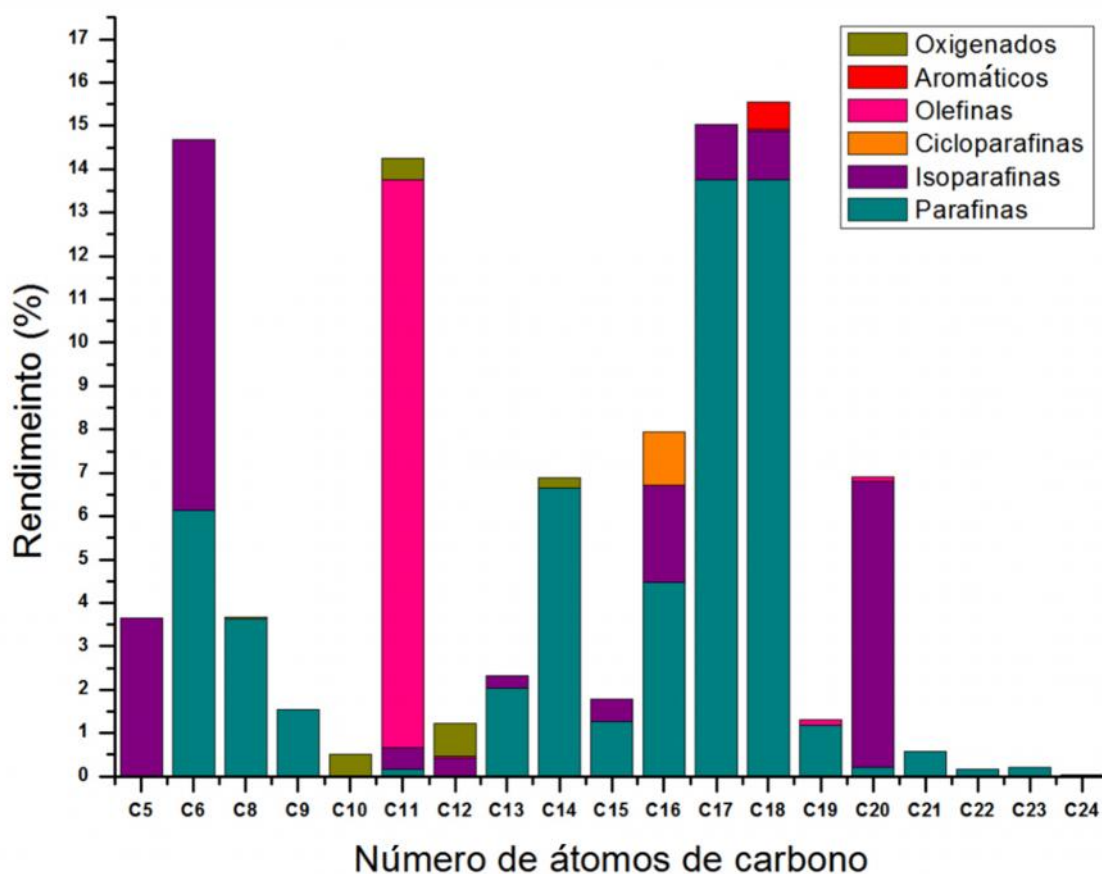


Figura 3. 20 Rendimiento de los productos de reacción obtenidos con el catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃

Según los reportes encontrados de literatura, la conversión que se consigue utilizando catalizadores a base de zeolita ZSM-22 es alta y varía entre 80%-90% [55, 71, 90]. Si bien, es cierto que la conversión depende de varios factores como las condiciones de la reacción y la naturaleza de la alimentación. Cabe mencionar que para ambas reacciones y después del análisis por cromatografía de capa fina e identificación de los productos obtenidos por los cromatogramas, se consideró una conversión completa de los triglicéridos del aceite.

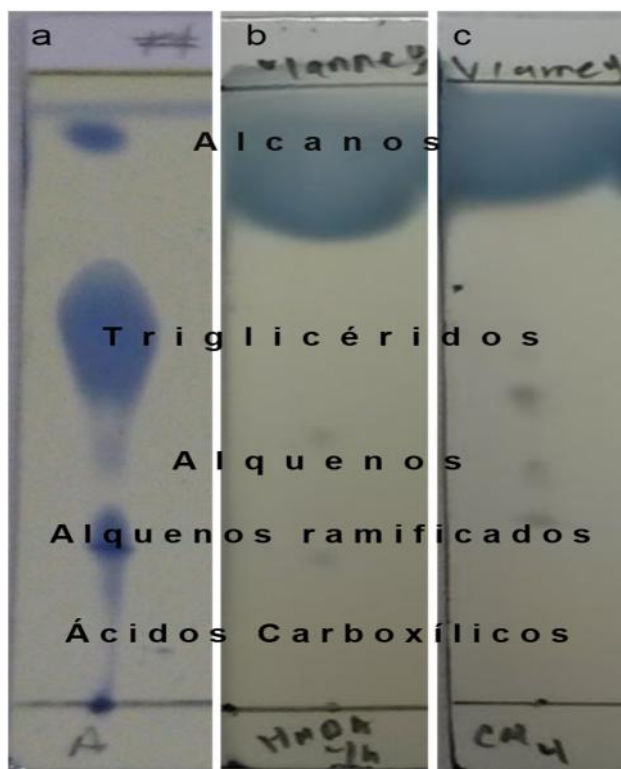


Figura 3. 21 Resultados de cromatografía de capa fina de los productos de reacción, a) Aceite comercial, b) Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃, c) Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃.

Según el análisis de cromatografía de capa fina, Figura 3.23, la muestra correspondiente al aceite comercial indica el nivel de los compuestos contenidos antes de la reacción; los triglicéridos y los hidrocarburos insaturados a nivel medio fueron los principales compuestos de la alimentación, así como una leve mancha en la parte superior de la placa muestra a los hidrocarburos saturados. Los resultados mostrados para el catalizador sintetizado (Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃) confirman de manera cualitativa la conversión completa de los triglicéridos, ya que, al no observarse alguna mancha en el nivel correspondiente a ellos, indica que todo el aceite vegetal alimentado en el proceso fue convertido durante la reacción; sin embargo, en el caso del catalizador sintetizado con zeolita ZSM-22 comercial se puede notar un leve contenido de

triglicéridos, el cual posteriormente, por medio de CG-EM se identificó que solo era trazas de estos. También es notable el alto contenido de alcanos, así como una leve mancha que indica la presencia de hidrocarburos insaturados para ambos catalizadores.

En el proceso de hidrodeshidrogenación empleando diferentes materias primas como los triglicéridos pueden ser saturados o insaturados, y se ha observado que este factor tiene cierto efecto sobre la distribución de los productos de reacción. Cuando existe un alto grado de saturación, la selectividad hacia parafinas incrementa, de lo contrario, si predomina la insaturación hay un aumento en la formación de cicloparafinas [83]. Los compuestos totalmente saturados como las parafinas lineales son productos deseables que tienen un buen índice de cetano pero malas propiedades de flujo en frío, por lo que pueden ser hidroisomerizados para mejorar la calidad del biocombustible diésel o ser sometidos a hidrocraqueo para la obtención de queroseno o bioturbosina. La presión de hidrógeno utilizada en la reacción también influye en los productos obtenidos, si la relación de hidrógeno y aceite, así como la presión de hidrógeno es baja, favorece la ciclización, el craqueo y aromatización [83].

En la Tabla 3.9 se presentan los compuestos producidos a partir de la reacción de HDO para ambos catalizadores, agrupados en diferentes familias, a excepción de los compuestos oxigenados que incluyen a todos los compuestos que poseen oxígeno en su estructura. Todos los compuestos generados son de gran importancia e inciden en las propiedades del biocombustible correspondiente, como por ejemplo, el hexadecano es el compuesto de referencia de alta calidad al cual le corresponde un valor de cetano de 100, [29] para el combustible diésel, por el contrario, hay compuestos que están relacionado con la baja calidad en la misma escala como el heptametilnonano, sin embargo, a pesar de su bajo número de cetano, este mejora las propiedades de flujo en frío en el biocombustible. Por otra parte, en este trabajo no se identificaron compuestos azufrados, como ha sido el caso de otros en los cuales se han identificado compuestos derivados de los llamados glucosinolatos [99, 100] en estudios con diferentes aceites.

Tabla 3. 9 Clasificación de compuestos obtenidos en las reacciones de HDO con los catalizadores Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ y Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ a 330 °C y 30 bar

Parafinas	Docosano; Eicosano; Heneicosano; Heptacosano; Heptadecano; Heptano; Hexadecano; Hexano; Nonadecano; Nonano; Octadecano; Octano; Pentadecano; Tetracosano; Tetradecano; Tretratriacontano; Tricosano; Tridecano; Undecano.
Isoparafinas	3-Etil, hexano; 3-Etil-4-metilhexano; 2,4-Dimetilhexano; 3,6-Dimetil, decano; 3,7-Dimetil, nonano; 3,8-Dimetil, decano; 6,9-Dimetil, tetradecano; 2-Metil, decano; 2-Metil, dodecano; 2-Metil, heptadecano; 2-Metil, hexadecano; 2-Metil, undecano; 2-Metil, 5-propilnonano; 2,6,11-Trimetildodecano; 3-Metil, hexano; 3-Metil, hexadecano; 3-Metil, tetradecano; 3-Metil, undecano; 4-Metil, hexadecano; 4-Metil, heptadecano; 4-Metil, octano; 6-Propil, tridecano; 10-Metil, nonadecano; Isopentano.
Cicloparafinas	Ciclopentano, undecil; 1,1-Diciclopentiletanol.
Olefinas	1-Docoseno; 1-Eicoseno; 1-Heptadeceno; 1-Tetradeceno; 1-Nonadeceno; 1-Undeceno; 3-Octadeceno; 5-Metil, 3-undeceno; 5-Propil, decano; 17-Pentatriaconteno.
Aromáticos	2-Metoxitolueno; 3-Octilundecil benceno; Dodecilbenzeno.
Oxigenados	2-Dodecanol; 2-Dodecanona; 2-Heptilciclopentanona; 2-Tetradecanol; 2-Tridecenal; 2-Nonadecanona; 2-Nonadecanona; 2-Nonadecanona; 3,7-Dimetil, 7-octenal; 3-Dodecanona; 4,6-Decadienil éter metílico; 5-Decanol; 5-Dodecanona; 6-Dodecanona; Ácido Linolelaídico; Ácido Octadesenoico; Ácido Oxálico; Ácido Petroselaíco; Oleato de Propilo; Trans-2-decen-1-ol.

La obtención de isoparafinas mono y bi-ramificadas, fue conveniente por su punto de congelación entre -8.6 y -47.6 °C dado por la presencia de grupos metilo [55, 101]. Por otra parte, las isoparafinas multi-ramificadas son más propensas a sufrir rompimiento, lo cual puede traer como consecuencia una reducción del rendimiento líquido, a la vez que una disminución en el índice de cetano, pero mejorar las propiedades de la gasolina y la turbosina obtenidas. Como ya se mencionó, los productos obtenidos dependen de varios factores, como las condiciones de reacción, la alimentación y el tipo de catalizador; la estructura de la zeolita ZSM-22 favorece la formación de ramificaciones de metilo derivado del heptadecano [71, 102, 103], debido a que los alcanos ramificados reaccionan en la boca de los poros mientras que los alcanos lineales reaccionan dentro de ellos. La fuerza ácida de la superficie del catalizador, es la responsable de la ramificación de las parafinas.

El rendimiento de los biocombustibles para el catalizador sintetizado tuvo mayor porcentaje en biogasolina y diésel renovable comparado con el rendimiento alcanzado con el catalizador sintetizado con zeolita comercial. Si bien, con ambos catalizadores se alcanzó mayor rendimiento de bioturbosina y diésel renovable, como se puede notar en la Tabla 3.10. En general, debido a que el rango de hidrocarburos de cada biocombustible se entrelaza, la suma de rendimiento individual excede el 100%. La relación isoparafinas a n-parafinas es una medida del nivel de ramificación del producto obtenido, el cual mientras mayor sea su valor, representa mejor calidad al biocombustible por aumentar el número de octano en el caso de la biogasolina; para el caso de la bioturbosina también es importante tener un alto contenido de especies ramificadas. En el caso del diésel renovable es deseable un menor nivel de isomerización para no disminuir de manera importante el número de cetano. Comparando entre sí los hidrocarburos obtenidos, la biogasolina producida a partir del catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃, presentó el nivel más alto de ramificación en comparación con la biogasolina del catalizador sintetizado con zeolita comercial, mientras que, la bioturbosina obtenida por el catalizador Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ presentó una mayor relación de isoparafinas a n-parafinas contrario, en comparación con el producto obtenido por el otro catalizador.

Tabla 3. 10 Resultados de rendimiento por biocombustible y por catalizador

Catalizador	Biocombustible	P ^a (%)	IP ^b (%)	CP ^c (%)	OI ^d (%)	A ^e (%)	Ox ^f (%)	IP/P ^g (%)	Y ^h (%)
Pt/H-ZSM-22/ γ -Al ₂ O ₃	Biogasolina C ₅ -C ₁₁	16.3	11.9	0.0	68.4	0.3	2.9	0.7	24.8
	Bioturbosina C ₈ -C ₁₆	27.9	13.5	3.2	48.9	0.2	6.1	0.4	43.3
	Diésel Renovable C ₁₄ -C ₂₂	76.3	17.7	1.3	1.8	0.8	1.8	0.2	54.6
Pt/S2-HMDA/ γ -Al ₂ O ₃	Biogasolina C ₅ -C ₁₁	29.9	33.1	0.0	34.2	0.0	2.7	1.1	38.3
	Bioturbosina C ₈ -C ₁₆	49.1	9.8	3.0	32.7	0.0	5.1	0.2	40.1
	Diésel Renovable C ₁₄ -C ₂₂	74.8	20.9	2.1	0.5	1.0	0.4	0.2	56.1

^a Parafinas, ^b Isoparafinas, ^c Cicloparafinas, ^d Olefinas, ^e Aromáticos, ^f Oxigenados, ^g Rendimiento de isoparafinas a n-parafinas, ^h Rendimiento

En general, los compuestos oxigenados en la gasolina mejoran su combustión, de ahí la importancia de las mezclas usadas para este tipo de combustible. Una mezcla común en la gasolina es con etanol, ya que es uno de los mejoradores del octanaje, por lo que la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés), permite mezclas con etanol de hasta 10% vol, lo que corresponde aproximadamente al 3.7% peso de oxígeno en la gasolina [104]. La actual norma mexicana [4] permite un contenido máximo de 5.8% vol. de etanol y un 2.7% peso de metil-ter-butil éter (MTBE), etil-ter-butil éter (ETBE) y ter-amil-metil-éter (TAME) como oxidantes. Por el contrario, un alto contenido de oxígeno en la bioturbosina y el diésel renovable produce contaminantes, afecta en el almacenamiento del combustible, así como disminuye el poder calórico. En cuanto a los hidrocarburos obtenidos con ambos catalizadores en el intervalo de la biogasolina, se encontró que ambos catalizadores presentaron valores similares, alrededor de 0.3% en peso de oxígeno. Tomando en cuenta el límite permitido de oxígeno de la norma mexicana en la gasolina fósil, este valor se puede considerar tolerable. El oxígeno calculado para el biocombustible diésel renovable presentó valores aún más bajos, principalmente en el catalizador Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃, resultado deseable por tener un valor cercano al combustible fósil y muy por debajo del correspondiente al biodiesel, el cual contiene alrededor del 11% de oxígeno [105]. De igual forma, los valores obtenidos de oxígeno correspondientes a la bioturbosina en los dos catalizadores fueron de 0.5% y 0.6% en peso para los catalizadores Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ y Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃ respectivamente, lo que representa valores bajos, ya que según lo especificado para el combustible de avión, el porcentaje de contenido de oxígeno para la bioturbosina, no debe exceder del 1% en peso [106].

La familia de los hidrocarburos aromáticos en pequeñas cantidades le proporciona alto índice de octano a la gasolina, impidiendo que explote con rapidez dentro de los cilindros del motor; y en la bioturbosina ayuda en la hinchazón de los sellos en el sistema del combustible, una ausencia de estos hidrocarburos requiere mezclas con combustible de petróleo. El diésel renovable puede contener poca cantidad de aromáticos, dependiendo del catalizador usado, según lo mencionado por C. Perego et al [107]. En general, el contenido de aromáticos en los biocombustibles obtenidos utilizando los catalizadores sintetizados fue bajo. Por lo tanto, la fracción bioturbosina obtenida con ambos catalizadores implicarían necesariamente su mezclado con combustibles fósiles pensando en una aplicación práctica, tal como ocurre para toda la bioturbosina obtenida actualmente a través de los diferentes procesos certificados.

El porcentaje de olefinas para la biogasolina y la bioturbosina en ambos catalizadores fue más alta de lo deseado, ya que estos compuestos insaturados provocan inestabilidad al biocombustible, además de que influye en la disminución del octanaje en el caso de la gasolina. En el diésel aumentan la temperatura a la cual se produce la ignición y afecta el rendimiento del motor cuando está en cantidades significativas. De esta manera, el contenido de olefinas para la fracción de diésel renovable en ambos catalizadores, se puede considerar bajo y adecuado. Por otra parte, la presencia de compuestos parafínicos (parafinas normales, isoparafinas y cicloparafinas) es deseable para todos los biocombustibles; sin embargo, en el caso de la bioturbosina debe predominar el contenido de isoparafinas debido a que le brindan al combustible mejores propiedades de flujo en frío, en el caso del diésel renovable son deseables las parafinas normales con cierto contenido de isoparafinas. La bioturbosina a partir del catalizador con zeolita comercial presentó mayor contenido de isoparafinas en comparación del catalizador sintetizado, a pesar de que idealmente los valores deben ser más altos. El diésel renovable producido en el proceso de HDO utilizando ambos catalizadores, fue similar y adecuado para un buen biocombustible.

Para conocer la ruta favorecida en la evaluación de los soportes sintetizados, se calculó, la relación DO/HDO a través de la relación de hidrocarburos C_{17}/C_{18} . Se obtienen hidrocarburos C_{18} a través de la ruta de HDO y C_{17} a través de la ruta de DO. El valor de esta relación para el catalizador soportado en zeolita comercial, Pt/ZSM-22/ γ - Al_2O_3 es de 2.05%, dicho valor nos dice que la ruta preferida en este caso fue la de DO y 0.97% para el catalizador Pt/S2-HMDA/ γ - Al_2O_3 , resultado que indica que ambas rutas se presentaron en la misma proporción. Por otra parte, la comparación de los cocientes para ambos catalizadores indica que el catalizador Pt/S2-HMDA/ γ - Al_2O_3 tuvo mayor preferencia hacia la ruta de HDO que el catalizador soportado en zeolita comercial. Esto se explica debido a que la fuerza de los sitios ácidos de Lewis dispersos en la superficie del catalizador sintetizado a partir del soporte S2-HMDA mayor a la del catalizador sintetizado con soporte comercial, lo que hace que favorezca a la ruta de HDO [54].

CONCLUSIONES

- Se logró establecer la metodología de síntesis de zeolitas ZSM-22, alcanzando una cristalinidad de 93.08% con pureza de 93.30% para la mejor muestra sintetizada empleando el agente director de estructura 1,6-diaminohexano (HMDA). Por el contrario, la utilización de la plantilla orgánica dietilentriamina (DETA) no fue efectiva, las síntesis realizadas con este compuesto orgánico presentaron poca cristalinidad, lo que lleva a suponer que la molécula no logra el llenado total de los canales del material por lo que, no establece la energía necesaria para crear enlaces Van Der Wals en el marco estructural del soporte.
- La acidez del soporte S2-HMDA fue similar a la que presenta la zeolita ZSM-22 comercial. La incorporación del soporte S1-DETA a una matriz de gamma alúmina influyó en la acidez de la muestra, ya que incrementó sus sitios ácidos de Lewis, efecto común debido a la estructura de la alúmina. En general, las muestras al ser combinadas con alúmina aumentaron significativamente su área específica y externa, y disminuyeron su área microporosa y el volumen de microporos. Por otro lado, el catalizador sintetizado Pt/S2-HMDA/ γ -Al₂O₃ presentó características texturales y morfológicas similares al catalizador de referencia Pt/H-ZSM-22/ γ -Al₂O₃.
- Los productos obtenidos de la evaluación de la actividad catalítica en la reacción de hidrodeshidrogenación (HDO) en ambos catalizadores fueron parecidos. El porcentaje de eliminación de oxígeno fue cercano al 98% para ambos catalizadores, lo que indicó que las condiciones de reacción junto con la buena interacción del metal con el soporte de zeolita ZSM-22 fue eficiente para eliminar gran parte del oxígeno de los triglicéridos. Por otro lado, los hidrocarburos obtenidos presentaron un porcentaje alto de olefinas, como resultado de las reacciones intermedias durante la etapa de rompimiento, lo cual no es adecuado para la calidad del producto como combustible. El diésel renovable para ambos catalizadores fue el producto obtenido de mayor rendimiento y mejor calidad, por presentar principalmente compuestos parafínicos mayor formación de productos ramificados, así como menores porcentajes de olefinas, aromáticos y oxigenados.

PERSPECTIVAS

- Se recomienda un mayor control de temperatura y agitación durante el proceso de cristalización de la zeolita ZSM-22 para asegurar una agitación eficiente a una temperatura constante y de ese modo lograr un soporte completamente puro, con cristales de ZSM-22 más pequeños de lo obtenido.
- Para enriquecer la investigación sería importante probar otras plantillas orgánicas recomendadas en la literatura para la síntesis de esta zeolita y considerar una caracterización del soporte más profunda para conocer los efectos de la plantilla.
- Se sugiere profundizar en la caracterización del metal con técnicas como plasma de inducción (ICP) para conocer el contenido de Pt en el catalizador y su dispersión por medio de quimisorción de hidrógeno, así como el tamaño de partícula del metal observado por microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Para mejorar la calidad de los hidrocarburos líquidos obtenidos, principalmente aquellos en el intervalo de la bioturbosina y la biogasolina, es recomendable favorecer más la saturación de las olefinas para ser convertidas a alcanos, Esto podría lograrse operando con un mayor flujo de H₂ y una presión mayor de este gas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Mohammad, M.; Kandaramath Hari, T.; Yaakob, Z.; Chandra Sharma, Y.; Sopian, K., Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 22,121-132, 2013
2. Lavrenov, A. V.; Bogdanets, E. N.; Chumachenko, Y. A.; Likholobov, V. A., Catalytic processes for the production of hydrocarbon biofuels from oil and fatty raw materials: Contemporary approaches, *Catalysis in Industry* 3,3, 250, 2011
3. OECD/IEA. World Energy Outlook 2016. Fecha de acceso 27 de octubre de 2016, International Energy Agency: <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>
4. SEGOB, S. d. G. NOM-016-CRE-2016 Especificaciones de calidad de los petrolíferos Fecha de acceso 27 de febrero de 2017, Diario Oficial de la Federación: <http://www.dof.gob.mx>
5. García, K. PEMEX. Fecha de acceso 28 de octubre de 2016, El Economista: <http://eleconomista.com.mx/industrias/2016/05/10/alta-azufre-40-gasolina-pais>
6. CRE. Gobierno. Fecha de acceso 01 de marzo de 2017, Comisión Reguladora de Energía: <http://www.gob.mx/cre/articulos/estrategia-de-flexibilizacion-de-los-mercados-de-gasolinas-y-diesel?idiom=es>
7. Hassan, S. N.; Sani, Y. M.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N.; Daud, W. M. A. W., Biogasoline: An out-of-the-box solution to the food-for-fuel and land-use competitions, *Energy Conversion and Management* 89,349-367, 2015
8. Cataluña, R.; da Silva, R.; de Menezes, E. W.; Ivanov, R. B., Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines, *Fuel* 87,15, 3362-3368, 2008
9. Karatzos, S.; McMillan, J. D.; Saddler, J. N., The potential and challenges of drop-in biofuels, *Report for IEA Bioenergy Task 39*,2014
10. Taufiqurrahmi, N.; Bhatia, S., Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels, *Energy & Environmental Science* 4,4, 1087-1112, 2011
11. Schäfer, A. W., *Chapter 1 - The Prospects for Biofuels in Aviation A2 - Chuck, Christopher J*, Elsevier Inc., 2016, 3-16

12. Schafer, A. W.; Evans, A. D.; Reynolds, T. G.; Dray, L., Costs of mitigating CO₂ emissions from passenger aircraft, *Nature Clim. Change* 6,4, 412-417, 2016
13. Fan, J.; Shonnard, D. R.; Kalnes, T. N.; Johnsen, P. B.; Rao, S., A life cycle assessment of pennycress (*Thlaspi arvense* L.) -derived jet fuel and diesel, *Biomass and Bioenergy* 55,87-100, 2013
14. Rahmes, T. F.; Kinder, J. D.; Henry, T. M.; Crenfeldt, G.; LeDuc, G. F.; Zombanakis, G. P.; Abe, Y.; Lambert, D. M.; Lewis, C.; Juenger, J. A. *Sustainable bio-derived synthetic paraffinic kerosene (Bio-SPK) jet fuel flights and engine tests program results.* in *9th AIAA Aviation Technology, Integration, and Operations Conference (ATIO)*. 2009. Hilton Head, South Carolina: American Institute of Aeronautics and Astronautics.
15. Güell, B. M.; Bugge, M.; Kempegowda, R. S.; George, A.; Paap, S. M. Benchmark of conversion and production technologies for synthetic biofuels for aviation. Fecha de acceso 18 de septiembre de 2016, SINTEF Energy Research: https://avinor.no/globalassets/_konsern/miljo-lokal/miljo-og-samfunn/delrapport-1-teknologi.pdf
16. RBI. Flight Global. Fecha de acceso 20 de septiembre de 2016, Reed Business Information Limited: <https://www.flightglobal.com/news/articles/astm-certifies-aviation-biofuels-from-plant-oils-animal-359086/>
17. Chuck, C. J.; McManus, M.; Allen, M. J.; Singh, S., *Chapter 2 Feedstocks for Aviation Biofuels*, Elsevier Inc., 2016, 17-34
18. Hoekman, S. K.; Broch, A.; Robbins, C.; Cenicerros, E.; Natarajan, M., Review of biodiesel composition, properties, and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16,1, 143-169, 2012
19. Company, C. P. Chevron. Fecha de acceso 20 de septiembre de 2016, Aviation Fuels Technical Review: https://www.cgabusinessdesk.com/document/aviation_tech_review.pdf
20. Sergios Karatzos, J. D. M., Jack N. Saddler. The potential and challenges of drop-in biofuels. Fecha de acceso 29 de octubre de 2016, A Report by IEA Bioenergy Task 39: <http://task39.sites.olt.ubc.ca/files/2014/01/Task-39-drop-in-biofuels-report-summary-FINAL-14-July-2014-ecopy.pdf>
21. Brooks, K. P.; Snowden-Swan, L. J.; Jones, S. B.; Butcher, M. G.; Lee, G. S. J.; Anderson, D. M.; Frye, J. G.; Holladay, J. E.; Owen, J.; Harmon, L.; Burton, F.; Palou-Rivera, I.; Plaza, J.; Handler, R.; Shonnard, D., *Chapter 6 - Low-Carbon Aviation Fuel Through the Alcohol to Jet Pathway A2 - Chuck, Christopher J*, in *Biofuels for Aviation*. 2016, Elsevier Inc. p. 109-150.

22. Services, U. S. D. o. H. a. H. Toxicological Profile for JP-5, JP-8, and Jet a fuels. Fecha de acceso 19 de septiembre de 2016, Agency for Toxic Substances and Disease Registry: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp121.pdf>
23. Yildirim, U.; Abanteriba, S., Manufacture, Qualification and Approval of New Aviation Turbine Fuels and Additives, *Procedia Engineering* 49,310-315, 2012
24. Pearlson, M. N., A techno-economic and environmental assessment of hydroprocessed renewable distillate fuels, S.M. in Technology and Policy, Massachusetts Institute of Technology, Engineering Systems, EE.UU., 2011
25. PEMEX. Combustibles Limpios. Fecha de acceso 26 de octubre de 2016, Petroleos Mexicanos Tenemos la energía: http://www.pemex.com/saladeprensa/boletines_nacionales/Paginas/2016-002-nacional.aspx
26. Pearlson, M.; Wollersheim, C.; Hileman, J., A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 7,1, 89-96, 2013
27. Glisic, S. B.; Pajnik, J. M.; Orlovi , A. M., Process and techno-economic analysis of green diesel production from waste vegetable oil and the comparison with ester type biodiesel production, *Applied Energy* 170,176-185, 2016
28. Kalnes, T. N.; McCall, M. M.; Shonnard, D. R., *Chapter 18: Renewable diesel and jet-fuel production from fats and oils*, Royal Society of Chemistry, U.S.A., 2010, 468-495
29. Knothe, G., Biodiesel and renewable diesel: A comparison, *Progress in Energy and Combustion Science* 36,3, 364-373, 2010
30. Aatola, H.; Larmi, M.; Sarjoavaara, T.; Mikkonen, S., Hydrotreated vegetable oil (HVO) as a renewable diesel fuel: trade-off between NOx, particulate emission, and fuel consumption of a heavy duty engine, *SAE paper* 2008-01, 2500, 2008
31. Sebos, I.; Matsoukas, A.; Apostolopoulos, V.; Papayannakos, N., Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel, *Fuel* 88,1, 145-149, 2009
32. Kalnes, T. N.; Koers, K. P.; Marker, T.; Shonnard, D. R., A technoeconomic and environmental life cycle comparison of green diesel to biodiesel and syndiesel, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 28,1, 111-120, 2009
33. Kalnes, T.; Marker, T.; Shonnard, D. R., Green diesel: a second generation biofuel, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5,1, 2007

34. Czernik, S.; Bridgwater, A. V., Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil, *Energy & Fuels* 18,2, 590-598, 2004
35. Susanto, B. H.; Nasikin, M.; Wiyo, A., Synthesis of Renewable Diesel through Hydrodeoxygenation Using Pd/zeolite Catalysts, *Procedia Chemistry* 9,139-150, 2014
36. D. Martinez Romero, F. T. Z., R. Sotelo Boyás. *Obtención de diesel verde mediante hidrotratamiento de aceite no comestible*. in *VI Simposio de Tecnología Avanzada*. 2010. México D. F. .
37. Huber, G. W.; O'Connor, P.; Corma, A., Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General* 329,120-129, 2007
38. Bezergianni, S.; Dimitriadis, A., Comparison between different types of renewable diesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21,110-116, 2013
39. Krár, M.; Kasza, T.; Kovács, S.; Kalló, D.; Hancsók, J., Bio gas oils with improved low temperature properties, *Fuel Processing Technology* 92,5, 886-892, 2011
40. Arun, N.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K., Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: Strategies for catalyst design and development, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 48,240-255, 2015
41. Sotelo-Boyás, R.; de Jesús Hernández-Loyo, F.; Trejo-Zárraga, F., *Hydroconversion of triglycerides into green liquid fuels*, INTECH Open Access Publisher, 2012,
42. Sotelo-Boyás, R.; Liu, Y.; Minowa, T., Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50,5, 2791-2799, 2011
43. Elliott, D. C., Historical developments in hydroprocessing bio-oils, *Energy & Fuels* 21,3, 1792-1815, 2007
44. Perego, C.; Bosetti, A., Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials* 144,1-3, 28-39, 2011
45. UOP. UOP. Fecha de acceso 14 de noviembre de 2016, Honeywell UOP: <https://www.uop.com/>
46. Petrobras, S. Biofuel Production. Fecha de acceso 14 de octubre de 2016, BR Petrobras: <http://www.petrobras.com.br/en/our-activities/performance-areas/biofuel-production/>

47. Madsen, A. T.; Ahmed, E. H.; Christensen, C. H.; Fehrmann, R.; Riisager, A., Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst, *Fuel* 90,11, 3433-3438, 2011
48. NESTE. News & media. Fecha de acceso 28 de abril de 2016, NESTE Corporation: <https://www.neste.com/en/corporate-info/news-media>
49. Verduijn, J., Petrus, Martens, Luc, Roger, Marc, U.S. Patent C01B33/34, 1993
50. Dwyer, F. G., U.S. Patent 4556477, 1985
51. Pedro Bosch, I. S. Usos de la zeolita. Fecha de acceso 30 de abril de 2016, La Zeolita una piedra que hierve: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm>
52. Souverijns, W.; Martens, J. A.; Froment, G. F.; Jacobs, P. A., Hydrocracking of Isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: An Example of Pore Mouth Catalysis, *Journal of Catalysis* 174,2, 177-184, 1998
53. Hancsók, J.; Krár, M.; Magyar, S.; Boda, L.; Holló, A.; Kalló, D., Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃, *Microporous and Mesoporous Materials* 101,1, 148-152, 2007
54. Wang, C.; Tian, Z.; Wang, L.; Xu, R.; Liu, Q.; Qu, W.; Ma, H.; Wang, B., One-Step Hydrotreatment of Vegetable Oil to Produce High Quality Diesel-Range Alkanes, *ChemSusChem* 5,10, 1974-1983, 2012
55. Ju, C.; Zhou, Y.; He, M.; Wu, Q.; Fang, Y., Improvement of selectivity from lipid to jet fuel by rational integration of feedstock properties and catalytic strategy, *Renewable Energy* 97,1-7, 2016
56. Le Febre, R. A., High-silica zeolites and their use as catalyst in organic chemistry, PhD Doctor Thesis, Delft University of Technology, Países Bajos, 1989
57. Kokotailo, G. T.; Schlenker, J. L.; Dwyer, F. G.; Valyocsik, E. W., The framework topology of ZSM-22: A high silica zeolite, *Zeolites* 5,6, 349-351, 1985
58. Baerlocher, C.; McCusker, L. B.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007, 334-335
59. Martens, J.; Jacobs, P., *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1987, 233-248

60. Ch. Baerlocher, L. B. M. IZA-SC. Fecha de acceso 10 de enero de 2016, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
61. Masih, D.; Kobayashi, T.; Baba, T., Hydrothermal synthesis of pure ZSM-22 under mild conditions, *Chemical Communications* 31, 3303-3305, 2007
62. Martens, L. R.; Verduijn, J.; Mathys, G., The development of an environmental friendly catalytic system for the conversion of olefins, *Catalysis today* 36,4, 451-460, 1997
63. Valyocsik, E. W., U. S. Patent 4481177A, 1984
64. Hayasaka, K.; Liang, D.; Huybrechts, W.; De Waele, B. R.; Houthoofd, K. J.; Eloy, P.; Gaigneaux, E. M.; Van Tendeloo, G.; Thybaut, J. W.; Marin, G. B., Formation of ZSM-22 Zeolite Catalytic Particles by Fusion of Elementary Nanorods, *Chemistry–A European Journal* 13,36, 10070-10077, 2007
65. Derewinski, M.; Machowska, M., Effect of Stirring on the Selective Synthesis of MEL or TON Zeolites in the Presence of 1, 8-Diaminooctane, *Studies in Surface Science and Catalysis* 154,349-354, 2004
66. Derewinski, M.; Sarv, P.; Mifsud, A., Thermal stability and siting of aluminum in isostructural ZSM-22 and Theta-1 zeolites, *Catalysis today* 114,2, 197-204, 2006
67. Jamil, A. K.; Muraza, O., Facile control of nanosized ZSM-22 crystals using dynamic crystallization technique, *Microporous and Mesoporous Materials* 227,16-22, 2016
68. Wang, Y.; Zhu, C.; Qiu, J.; Jiang, F.; Meng, X.; Wang, X.; Lei, C.; Jin, Y.; Pan, S.; Xiao, F. S., Organotemplate-Free Synthesis of a High-Silica Zeolite with a TON Structure in the Absence of Zeolite Seeds, *European Journal of Inorganic Chemistry* 2016
69. Wang, Y.; Wang, X.; Wu, Q.; Meng, X.; Jin, Y.; Zhou, X.; Xiao, F.-S., Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite, *Catalysis today* 226,103-108, 2014
70. Byggningsbacka, R.; Lindfors, L.-E.; Kumar, N., Catalytic activity of ZSM-22 zeolites in the skeletal isomerization reaction of 1-butene, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36,8, 2990-2995, 1997
71. Parmar, S.; Pant, K. K.; John, M.; Kumar, K.; Pai, S. M.; Newalkar, B. L., Hydroisomerization of Long Chain n-Paraffins over Pt/ZSM-22: Influence of Si/Al Ratio, *Energy & Fuels* 29,2, 1066-1075, 2015

72. Hideshi Hattori, Y. O., *Solid Acid Catalysis From Fundamentals to Applications*, Pan Stanford, U.S., 2015, 151-152
73. Verduijn, J. P.; Martens, L. R. M., U.S. Patent 5866096, 1999
74. Ernst, S.; Weitkamp, J.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A., Synthesis and shape-selective properties of ZSM-22, *Applied catalysis* 48,1, 137-148, 1989
75. Marler, B., Silica-ZSM-22: synthesis and single crystal structure refinement, *Zeolites* 7,5, 393-397, 1987
76. Zhang, R.; Wang, Y.; Wu, W., Dynamic and Static Synthesis of ZSM-22 Zeolite and its Characterization, *Lecture Notes in Information Technology* 22,54, 2012
77. González, E. M.; Rojas, M. N.; Gùell, C.; Coronas, J., Eliminación del Agente Estructurante en Monocristales Zeolíticos de Grandes Dimensiones, *Sociedad española de mineralogía* 11,121-122, 2009
78. Kumar, N.; Lindfors, L.; Byggningsbacka, R., Synthesis and characterization of H-ZSM-22, Zn-H-ZSM-22 and Ga-H-ZSM-22 zeolite catalysts and their catalytic activity in the aromatization of n-butane, *Applied Catalysis A: General* 139,1, 189-199, 1996
79. Verboekend, D.; Thomas, K.; Milina, M.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.; Gilson, J.-P., Towards more efficient monodimensional zeolite catalysts: n-Alkane hydro-isomerisation on hierarchical ZSM-22, *Catalysis Science & Technology* 1,8, 1331-1335, 2011
80. Martens, J. A.; Verboekend, D.; Thomas, K.; Vanbutsele, G.; Pérez-Ramírez, J.; Gilson, J.-P., Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite, *Catalysis today* 218,135-142, 2013
81. Muraza, O.; Abdul-lateef, A.; Tago, T.; Nandiyanto, A. B.; Konno, H.; Nakasaka, Y.; Yamani, Z. H.; Masuda, T., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of submicron ZSM-22 zeolites and their applications in light olefin production, *Microporous and Mesoporous Materials* 206,136-143, 2015
82. Liu, S.; Ren, J.; Zhang, H.; Lv, E.; Yang, Y.; Li, Y.-W., Synthesis, characterization and isomerization performance of micro/mesoporous materials based on H-ZSM-22 zeolite, *Journal of Catalysis* 335,11-23, 2016
83. Satyarthi, J. K.; Chiranjeevi, T.; Gokak, D. T.; Viswanathan, P. S., An overview of catalytic conversion of vegetable oils/fats into middle distillates, *Catalysis Science & Technology* 3,1, 70-80, 2013

84. Impact, C. Software for Scientists. Fecha de acceso 21 septiembre de 2015, Macht! Phase Identification from Power Diffraction: <http://www.crystalimpact.com/match/Default.htm>
85. Emeis, C., Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *Journal of Catalysis* 141,2, 347-354, 1993
86. Jinbang Wang, S. X., Jinzhe Li, Yuchun Zhi, Mozhi Zhang, Yanli He, Yingxu Wei, Xinwen Guo, Zhongmin Liu, An approach to prepare nanosized HZSM-22 with enhanced lifetime in the methanol to hydrocarbon (MTH) reaction, *The Royal Society of Chemistry Advances* 5, 88928-88935, 2015
87. M. C. E. van Steen; L. H. Callanan, Medium and large pore zeolites in n-hexene skeletal isomerization, Tiitta, M.; Harlin, E.; Makkonen, J.; Root, A.; Sandelin, F.; Österholm, H., 2004; Volume 154, Part C, 2323-2330
88. Contreras Bárbara J. R., C. H. J. C., Cuevas García R., Ramírez Solís J., Gutiérrez Alejandro A., Castro Gómez M., Salcedo Luna C., Puente Lee I., Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores Ni(%peso)/ZSM-22Mes-Al₂O₃ para la hidroxigenación de ácido oleico, *Superficies y Vacío* 28,2, 48-53, 2015
89. Del Campo, P.; Slawinski, W. A.; Henry, R.; Erichsen, M. W.; Svelle, S.; Beato, P.; Wragg, D.; Olsbye, U., Time- and space-resolved high energy operando X-ray diffraction for monitoring the methanol to hydrocarbons reaction over H-ZSM-22 zeolite catalyst in different conditions, *Surface Science* 648,141-149, 2016
90. Martens, J. A.; Verboekend, D.; Thomas, K.; Vanbutsele, G.; Gilson, J. P.; Pérez-Ramírez, J., Hydroisomerization of Emerging Renewable Hydrocarbons using Hierarchical Pt/H-ZSM-22 Catalyst, *ChemSusChem* 6,3, 421-425, 2013
91. Parry, E., An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity, *Journal of Catalysis* 2,5, 371-379, 1963
92. Fripiat, J.; Leonard, A.; Uytterhoeven, J., Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. II. Lewis and Brønsted Acid Sites, *The Journal of Physical Chemistry* 69,10, 3274-3279, 1965
93. Busca, G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts, *Catalysis today* 41,1, 191-206, 1998
94. Kumar, N.; Nieminen, V.; Demirkan, K.; Salmi, T.; Murzin, D. Y.; Laine, E., Effect of synthesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General* 235,1, 113-123, 2002

95. Kinger, G.; Lugstein, A.; Swagera, R.; Ebel, M.; Jentys, A.; Vinek, H., Comparison of impregnation, liquid-and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMF1, HMOR and HBEA: Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion, *Microporous and Mesoporous Materials* 39,1, 307-317, 2000
96. Wang, Y.; Tao, Z.; Wu, B.; Xu, J.; Huo, C.; Li, K.; Chen, H.; Yang, Y.; Li, Y., Effect of metal precursors on the performance of Pt/ZSM-22 catalysts for n-hexadecane hydroisomerization, *Journal of Catalysis* 322,1-13, 2015
97. Cui, Z.-M.; Liu, Q.; Ma, Z.; Bian, S.-W.; Song, W.-G., Direct observation of olefin homologations on zeolite ZSM-22 and its implications to methanol to olefin conversion, *Journal of Catalysis* 258,1, 83-86, 2008
98. Wei, F.-F.; Cui, Z.-M.; Meng, X.-J.; Cao, C.-Y.; Xiao, F.-S.; Song, W.-G., Origin of the low olefin production over HZSM-22 and HZSM-23 zeolites: external acid sites and pore mouth catalysis, *ACS Catalysis* 4,2, 529-534, 2014
99. Hossam El-Din Saad El-Beltagi, A. A. M., Variations in fatty acid composition, glucosinolate profile and some phytochemical contents in selected oil seed rape (*Brassica napus* L.) cultivars, *Grasas y aceites International Journal of Fats and Oils* 61,2, 143-150, 2010
100. García-Dávila, J.; Ocaranza-Sánchez, E.; Rojas-Lopez, M.; Muñoz-Arroyo, J.; Ramírez, J.; Martínez-Ayala, A. L., *Jatropha curcas* L. oil hydroconversion over hydrodesulfurization catalysts for biofuel production, *Fuel* 135,380-386, 2014
101. Thaker, A. H.; John, M.; Kumar, K.; Kasture, M. W.; Parmar, S.; Newalkar, B. L.; Parikh, P. A., Hydroisomerization of Biomass Derived n-Hexadecane Towards Diesel Pool: Effect of Selective Removal External Surface Sites from Pt/ZSM-22, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 14,1, 155-165, 2016
102. Choudhury, I. R.; Hayasaka, K.; Thybaut, J. W.; Narasimhan, C. L.; Denayer, J. F.; Martens, J. A.; Marin, G. B., Pt/H-ZSM-22 hydroisomerization catalysts optimization guided by Single-Event MicroKinetic modeling, *Journal of Catalysis* 290,165-176, 2012
103. Martens, J. A.; Souverijns, W.; Verrelst, W.; Parton, R.; Froment, G. F.; Jacobs, P. A., Selective isomerization of hydrocarbon chains on external surfaces of zeolite crystals, *Angewandte Chemie International Edition in English* 34,22, 2528-2530, 1995
104. Christensen, E.; Yanowitz, J.; Ratcliff, M.; McCormick, R. L., Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties, *Energy & Fuels* 25,10, 4723-4733, 2011

105. Demirbas, A., Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy policy* 35,9, 4661-4670, 2007
106. Butnark, S., Thermally stable coal-based jet fuel: Chemical composition, thermal stability, physical properties and their relationships, Doctor of Philosophy, The Pennsylvania State University, EE.UU., 2003
107. Perego, C.; Ricci, M., Diesel fuel from biomass, *Catalysis Science & Technology* 2,9, 1776-1786, 2012