

OXIDACIÓN DE MERCAPTANOS CON FTALOCIANINA DE Co ENCAPSULADA EN ZEOLITAS X E Y CON DIFERENTE FUERZA BÁSICA

por

Edgar Alberto Páez-Mozo¹, Fernando J. Hernández B.²
& Fernando Martínez Ortega¹

Resumen

Páez Mozo, E. A., F.J. Hernández & F. Martínez Ortega: Oxidación de mercaptanos con ftalocianina de Co encapsulada en zeolitas X e Y con diferente fuerza básica. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **31** (119): 297-304, 2007. ISSN 0370-3908.

Se estudió la oxidación de 2-mercaptoetanol y propanotiol con ftalocianinas de Co encapsuladas en zeolitas X e Y con diferente fuerza básica, generada por intercambio de cationes alcalinos. La oxidación se realizó en ausencia de NaOH y en condiciones de reacción similares al proceso MEROX industrial. Se estableció una correlación entre la actividad oxidativa y la fuerza básica del catalizador, se obtuvo una escala relativa de fuerza básica de los sólidos, como función del corrimiento de la banda de 407 nm del yodo. Se deduce que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de formación del disulfuro.

Palabras clave: Ftalocianinas en zeolitas, oxidación de mercaptanos, sólidos básicos.

Abstract

The oxidation of 2-mercaptoethanol and propanethiol with Co phthalocyanine encapsulated in X and Y zeolites was studied as a function of the zeolite basic strength, generated by exchanging different alkaline cations. The oxidation was carried out in absence of NaOH under the same industrial reaction conditions. A correlation between the oxidation activity and the catalyst basic strength was observed. A relative scale of the solids basic strength was obtained as a function of the iodine absorption band shift at 407 nm. It is deduced that the catalyst basic strength is high enough to promote the disulfide formation reaction.

Key words: Phthalocyanines in zeolites, mercaptans oxidation, basic solids.

¹ Escuela de Química, Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia. Correos electrónicos: epaez@uis.edu.co; fmartine@uis.edu.co

² Actualmente Departamento de Química, Universidad de Pamplona, Pamplona N. de S., Colombia.

Introducción

La combustión de derivados del petróleo, que contienen compuestos azufrados genera óxidos de azufre (SO_x), que al ser emitidos a la atmósfera propician la formación de lluvia ácida. Por esto las conferencias internacionales sobre el medio ambiente de Tokio (1974) y Río de Janeiro (1994), recomiendan como prioridad mundial emplear tecnologías que permitan la eliminación del azufre de los combustibles.

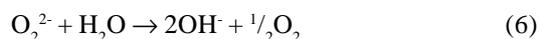
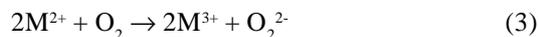
Los compuestos orgánicos azufrados presentes en destilados livianos del petróleo son principalmente tiofenos y mercaptanos (0.05% - 5% en peso). Los mercaptanos (RSH) son nocivos para el hombre, tienen un olor desagradable y además son corrosivos. Actualmente la eliminación de mercaptanos se hace por medio de procesos extractivos y de oxidación catalítica conocido este último como el proceso MEROX (Mercaptans Oxidation) (**Basu et al.**, 1993). Este tratamiento se realiza en un medio fuertemente alcalino y en presencia de un catalizador de oxidación, por medio del cual se forman disulfuros que permanecen en los destilados, manteniendo la presencia de azufre en los combustibles (**Balla et al.**, 1985; **Daohong et al.**, 1995; **Daohong et al.**, 1999).

El proceso MEROX requiere del empleo de un medio fuertemente alcalino (**Wallace et al.**, 1964) y de un catalizador tipo Ftalocianina metálica (**Leung**, 1987). El empleo del medio básico implica altos costos en el proceso y genera problemas ambientales debido a las grandes cantidades residuales de soda contaminada con mercaptanos.

Es por tanto necesario encontrar métodos alternos de oxidación avanzada de mercaptanos (**Litter**, 1999), en los cuales el medio básico pueda ser producido por un sólido para evitar el uso de soluciones cáusticas. Se ha encontrado que la basicidad aportada por algunos sólidos influye considerablemente en la oxidación de los mercaptanos (**Alcaraz et al.**, 1998; **Chatti et al.**, 2002). Esto es posible si la fuerza básica del catalizador es suficientemente alta para formar el ión mercapturo que es el primer paso en el proceso de oxidación.

La oxidación de mercaptanos en solución, catalizada por una ftalocianina metálica en un medio básico, ocurre por un mecanismo de anión radical como se muestra en el Esquema 1 (**LaFoy et al.**, 1993; **Bricker et al.**, 1987).

Es importante resaltar que el azufre se conserva en el producto (**Ross et al.**, 1977). Al soportar las Pc-M sobre un sólido, se evita el apilamiento de los complejos y su



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la oxidación de mercaptanos en el proceso MEROX

desactivación o pérdida de su actividad catalítica. Adicionalmente un soporte zeolítico puede ofrecer un medio básico fuerte que contribuya a generar la basicidad requerida para la formación del ión mercapturo (**Jacobs et al.**, 1999; **Agnes et al.**, 2000).

En este trabajo se estudió la influencia de la fuerza básica de soportes zeolíticos en la oxidación de mercaptoetanol y de propanotiol. Se analizó el efecto de diferentes cationes metálicos en la fuerza básica de las zeolitas Y y X. Las ftalocianinas de cobalto y cinc se sintetizaron “*in situ*”, dentro de las cavidades de las zeolitas.

El estudio de la oxidación de compuestos organoazufrados es una de las líneas de investigación del CICAT (**Morales et al.**, 1996). El tema de la oxidación avanzada de los mercaptanos es de gran importancia pues puede permitir la eliminación total del azufre en los combustibles. Para este trabajo es necesario sentar las bases para el empleo de sólidos básicos con las características requeridas que promuevan la reacción de oxidación.

Zeolitas básicas

Recientemente se ha despertado el interés por el uso de zeolitas con fuerte carácter básico. Se ha encontrado que la fuerza básica intrínseca de las zeolitas se puede incrementar mediante el intercambio con metales alcalinos y con la formación de aglomerados de óxidos de estos metales. Se ha observado que entre menor sea la electronegatividad del metal, mayor es la fuerza básica del sitio (**Barthomeuf et al.**, 1984).

La presencia de sitios básicos en las zeolitas, se ha asociado con aquellos que presentan carga negativa (de alta densidad electrónica) como es el caso de los átomos de oxígeno en la red (tipo Si-O-Al). Estos sitios se conocen como sitios básicos estructurales; los oxígenos

reticulares de mayor carácter básico están relacionados con los tetraedros AlO_4 y la cantidad de carga sobre el oxígeno expresa la fuerza básica del sitio.

La fuerza básica de los oxígenos reticulares depende de la composición química y de la estructura de la zeolita. Estos sitios a diferencia de los ácidos, son fijos y en consecuencia los reaccionantes deben dirigirse hacia ellos (Tanabe *et al.*, 1968; Tanabe *et al.*, 1985).

En el presente trabajo se estudió la fuerza básica como función de la composición Si/Al de la zeolita y de la presencia de diferentes metales alcalinos. El catalizador: ftalocianina de Co y Zn se sintetizó *in situ* dentro de las cavidades de la faujasita. Estos materiales sólidos se evaluaron en la oxidación de mercaptoetanol y propanotiol en ausencia de NaOH.

Parte experimental

Intercambio catiónico de cobalto en las zeolitas X y Y

Con el objeto de lograr el intercambio apropiado de los metales en la zeolita, se utilizaron soluciones saturadas (0.59N) de acetato, cloruro y nitrato de cobalto y zinc. Se varió el tiempo de intercambio entre 12 y 70 horas a temperatura ambiente y con agitación constante (2000 rpm). Se emplearon 5 gramos de zeolita en 100 mL de la solución de la sal (Liquornik *et al.*, 1968; Sherry, 1966). Se cuantificó el intercambio midiendo la disminución de la concentración de sodio por espectroscopía de absorción atómica (Perkin-Elmer 372).

Intercambio de cationes alcalinos en la zeolita X

Se emplearon soluciones de 100 mL de cloruros de bario (1.5% en p/v), de estroncio (1.3%), de magnesio (2.0%), de cesio (1.8%), de calcio (1.2%) y de potasio (1.0%) en 1 gramo de zeolita. El intercambio se estudió con diferentes tiempos (6, 12, 24 y 48 horas) y a diferentes temperaturas (25, 50 y 90°C). Después del intercambio los sólidos se calcinaron al aire a 450°C durante 12 horas y la concentración de metal intercambiado se cuantificó por absorción atómica.

Determinación de la basicidad de la zeolita intercambiada con metales alcalinos y alcalino-térreos

La basicidad de la zeolita se determinó por adsorción de yodo. La banda del yodo adsorbido de 407 nm se desplaza como función de la basicidad del sólido. Esta banda se midió por reflectancia difusa UV-VIS, según el método descrito por la literatura (Choi *et al.*, 1996).

Se colocaron 500 mg de la zeolita intercambiada en un cilindro cerrado el cual se evacuó y luego se colocó en

contacto con 100 mg de yodo sublimado durante 10 minutos. Se hicieron ensayos con la zeolita intercambiada con sodio como blanco.

Síntesis de ftalocianinas de Co y Zn encapsuladas en zeolitas X y Y

Se sintetizaron las ftalocianinas de cobalto y zinc *in situ*, en la cavidad b de las zeolitas X (con relación Si/Al 1.2) y zeolita Y (con relación Si/Al 2.4), Sigma-Aldrich. La síntesis *in situ* de la ftalocianina en las zeolitas se realizó en los materiales con mayor contenido de Co y Zn con y sin intercambio previo de metales alcalinos, según el procedimiento indicado por Páez-Mozo (Páez *et al.*, 1993): se mezclaron 3.1g de dicianobenceno con 3.0g de zeolita intercambiada en 10 mL de decalín. La mezcla se sometió a reflujo durante 16 horas a 250°C, bajo presión autógena. El exceso de reactivos se extrajo por reflujo con acetona durante 48 horas y luego con piridina durante 72 horas.

Estos materiales se caracterizaron por espectroscopia UV-Vis (Perkin-Elmer Lambda 4B) en solución y con la técnica de reflectancia difusa. También se analizaron por espectroscopía infrarroja (FT-IR Broker) y Raman (Perkin-Elmer GX NIR-FT). La cristalinidad de los materiales se verificó por difracción de rayos X (Rigaku D/Max III).

Oxidación del Mercapto con Ftalocianinas de Co y Zn encapsuladas en zeolitas. La reacción de oxidación se efectuó usando un reactor tipo batch de un litro (1L) de capacidad en vidrio ámbar. En una reacción tipo se emplearon 150 mL de una solución del mercapto (2000 ppm: 2-mercaptoetanol o propanotiol) en éter de petróleo y 15 mg de sólido para mantener la relación catalizador/mercapto similar a la empleada en el proceso MEROX industrial. La reacción se llevó a cabo durante dos horas a temperatura y presión ambientales. Los productos se cuantificaron usando un cromatógrafo de gases de alta resolución HP 6890 y se empleó tridecano como patrón interno. Se usó el método de inyección split/splitless, con un detector de ionización de llama (FID), y una columna semipolar DB-1 (5% fenil-polimetilsiloxanos).

Resultados y discusión

Los ensayos de adsorción indican que la zeolita X adsorbe cuatro veces más mercaptoetanol que la zeolita Y, muestra que hay una adsorción del producto disulfuro de tres veces mayor en la X que en la Y, como cabe esperar considerando que la zeolita X tiene un mayor número de sitios básicos y tanto el reaccionante como el producto presentan una acidez débil. En cuanto al intercambio de

los cationes Co^{2+} y Zn^{2+} , se observó que el máximo intercambio iónico se obtuvo a las 48 horas de reacción para ambas zeolitas.

La difracción de rayos X mostró que no hay pérdida de la cristalinidad de ninguno de los materiales al sufrir el intercambio.

Caracterización espectroscópica de las ftalocianinas encapsuladas

La figura 1 presenta el espectro de Reflectancia difusa UV-Vis y se notan las bandas características de absorción en 390 nm (banda Soret) y a 650 nm (banda Q) para la PcCo encapsulada en la zeolita Y. En contraste el espectro de la zeolita NaY no presenta tales bandas.

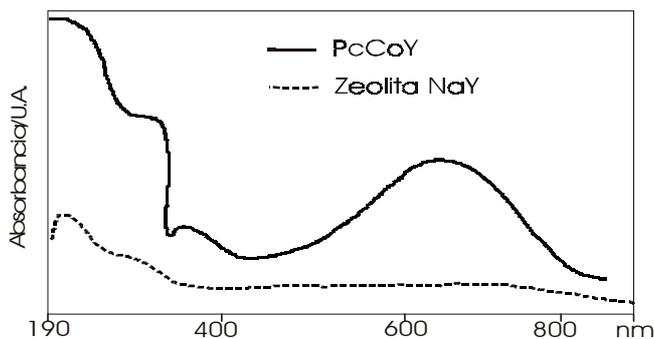


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa de la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita Y y de la zeolita NaY.

En la tabla 1 se resumen las posiciones de las bandas Soret y Q observadas para los diferentes catalizadores.

Tabla 1. Reflectancia difusa de las bandas Soret y Q de las ftalocianinas encapsuladas.

| Sólido | Banda Soret (nm) | Banda Q (nm) |
|--------|------------------|--------------|
| PcCoY | 380 | 650 |
| PcZny | 400 | 610-640 |
| PcCoX | 390 | 620-680 |
| PcZnx | 400 | 630-680 |

En la figura 2 se presentan los espectros Raman de la ftalocianina de cobalto encapsulada en las zeolitas X e Y. Se observa claramente la presencia de las bandas características de la ftalocianina en la región de $1550 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.

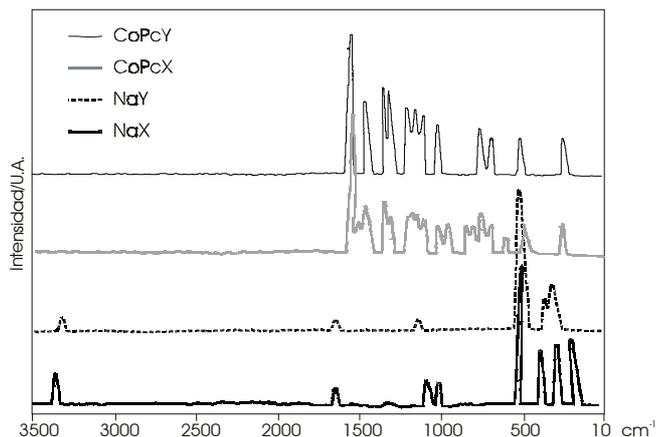


Figura 2. Espectros Raman de la ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolitas X e Y.

En contraste, en las zeolitas no aparecen las anteriores mientras que se destacan las bandas características de red zeolítica (Ray *et al.*, 2003).

Cuando se ataca la matriz zeolítica con ácido sulfúrico concentrado, se destruye dicha matriz y se obtiene la ftalocianina disuelta en el ácido. La cantidad de ftalocianina dentro de la zeolita se cuantificó midiendo el espectro UV-Vis de las soluciones ácidas, como se muestra en la figura 3.

Con el objeto de tener en cuenta el efecto de la matriz zeolítica, en la curva de calibración se adicionó una cantidad representativa de la zeolita. En la tabla 2 se presentan las cantidades de ftalocianina encapsuladas en las zeolitas X e Y.

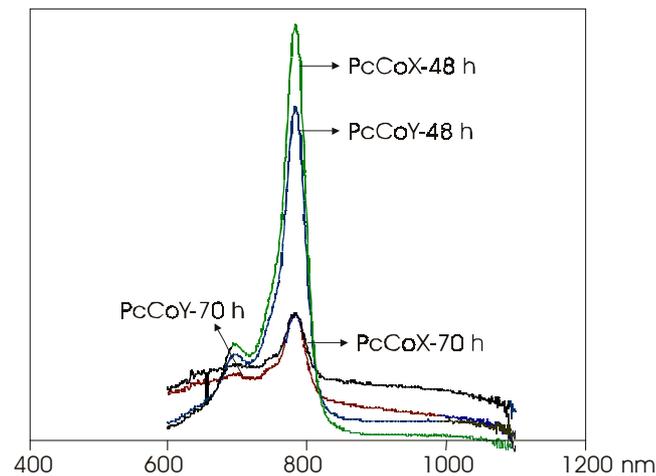


Figura 3. Espectro UV-Vis de PcCo disueltas en ácido sulfúrico después de destruir la matriz zeolítica por ataque del ácido.

Tabla 2. Cantidad de ftalocianina (mol) encapsulada por gramo de zeolita.

| Sólido | Cantidad de PcM (mol/g zeolita) |
|--------|---------------------------------|
| PcCoy | 8.63 E-06 |
| PcZny | 7.53 E-07 |
| PcCoX | 9.11 E-06 |
| PcZnx | 9.24 E.07 |

Dada la mayor basicidad de la zeolita X se empleó este material para estudiar el efecto de los cationes alcalinos. La cuantificación del intercambio catiónico en la zeolita X se realizó por absorción atómica de las muestras obtenidas a 90°C y durante 48 horas de intercambio, se muestran en la Tabla 3. Estas muestras se emplearon para encapsular la ftalocianina metálica.

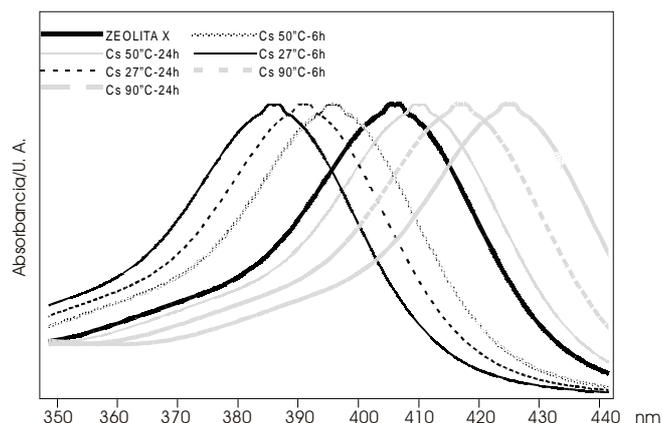
Tabla 3. Cantidad de intercambio catiónico (% de la capacidad de intercambio) obtenido después de 48 horas a 90°C en la zeolita X.

| Zeolita | Intercambio (%) |
|---------|-----------------|
| KX | 74 |
| CsX | 39 |
| MgX | 88 |
| BaX | 54 |
| CaX | 74 |

Medida de la basicidad en las zeolitas intercambiadas

En la figura 4 se aprecia el corrimiento de la banda del yodo de 407 nm ($\pi \rightarrow \sigma^*$) por efecto del intercambio de iones Cs en la zeolita X, que de acuerdo con Choi (Choi *et al.*, 1996) es un indicativo del aumento de la basicidad de la estructura, como consecuencia del aumento de la densidad electrónica sobre los sitios básicos. Esto se refleja en un incremento de la fuerza donora de carga electrónica de la red y de la fuerza electrostática de la estructura zeolítica.

Se observa un desplazamiento de la banda hacia valores menores y mayores de 407 nm, en función del tiempo y la temperatura de intercambio. Esto refleja la influencia de la posición del metal intercambiado en los diferentes sitios de la zeolita (Mortier *et al.*, 1975). A temperatura ambiente los cationes intercambiados no ocupan los sitios básicos, debido a su tamaño voluminoso por efecto del grado de hidratación (Kovacheva *et al.*, 1997). Al

**Figura 4.** Corrimiento de la banda de absorción del yodo en la zeolita X intercambiada con Cs a diferentes tiempos y temperaturas de reacción.

aumentar la temperatura de intercambio se aprecia el desplazamiento de la banda de absorción del yodo hacia mayores longitudes de onda.

Un comportamiento similar se observó para los diferentes cationes intercambiados. En la tabla 4, para efectos de comparación se muestra la posición de la banda de absorción del yodo, para el intercambio realizado durante 48 horas a 90°C.

Tabla 4. Posición de la banda de absorción del yodo, para los diferentes cationes intercambiados en la zeolita X a 48 horas y 90°C.

| Catión | $\lambda_{\mu\text{max}}$ (nm) del I ₂ |
|--------|---|
| K | 415 |
| Cs | 429 |
| Mg | 400 |
| Ca | 395 |
| Ba | 394 |

Se observa que por efecto del intercambio de calcio y de bario la banda de absorción del yodo se desplaza a longitudes de onda menores, indicando que la basicidad es menor que aquella de la zeolita NaX comercial. Dado que estos cationes ocupan sitios (Chandrasekhar *et al.*, 2001; Albert *et al.*, 2000) que no contribuyen significativamente al aumento de la fuerza básica del sólido (Chandrasekhar *et al.*, 2002; Dyer *et al.*, 1985; Tynjälä *et al.*, 1996). En este trabajo se evaluaron los catalizadores obtenidos después del intercambio con Mg, K, Cs, que son los que presentan la mayor fuerza básica.

Actividad catalítica de la PcCo encapsulada en zeolitas X e Y

A partir de ensayos preliminares a nivel de banco de laboratorio: se simuló una gasolina “agria”, disolviendo 250 y 500 ppm de mercaptoetanol en éter de petróleo, el cual se puso en contacto con una contra corriente de oxígeno en presencia del catalizador suspendido en lana de vidrio. Se observó que el contenido de mercaptano se redujo por debajo de 10 ppm en presencia de PcCo encapsulada en zeolita NaY. La oxidación se logró en ausencia de NaOH (Páez *et al.*, 1994).

Por tal motivo se construyó una planta piloto en acero inoxidable y acero carbón con las características típicas del proceso MEROX. En las instalaciones de la refinería de ECOPETROL en Barrancabermeja, Colombia.

Se realizaron corridas con y sin soda y se evaluó la actividad del catalizador PcCoNaY. Se determinó la concentración de mercaptanos en el medio de reacción por titulación potenciométrica con nitrato de plata según el método UOP 163-67. Se encontró que aun en ausencia de soda el catalizador es capaz de realizar la oxidación y la actividad se mantuvo durante por lo menos 24 días de operación continua. En la tabla 5 se indican los resultados obtenidos en planta piloto.

Es interesante notar que el catalizador PcCoNaY, que presenta la basicidad más baja de la serie estudiada, muestra actividad en condiciones de operación que simulan las condiciones de reacción del proceso industrial (Páez *et al.*, 1994). En consecuencia se emprendió el estudio de la variación de la fuerza básica de la zeolita por efecto de la presencia de cationes alcalinos.

En las pruebas de laboratorio de la oxidación catalítica del mercaptoetanol se detectó como único producto el disulfuro. En la tabla 6 se presenta la conversión del 2-mercaptoetanol después de 120 minutos de reacción, disuelto en éter de petróleo en ausencia de NaOH, manteniendo la misma rela-

Tabla 5. Variación de la concentración de mercaptanos, por el tratamiento en planta piloto con y sin NaOH, en presencia de PcCoNaY.

| Concentración ppm | Concentración | | Concentración NaOH, %w |
|----------------------|---------------|-------|---------------------------|
| | inicial | final | |
| RSH | 1116 | 6 | 0 |
| H ₂ S | 23 | 0 | 0 |
| RSH | 1143 | 2.8 | 6.5 |
| H ₂ S | 30 | 0 | 6.5 |

Tabla 6. Conversión de 2-mercaptoetanol después de 120 min de reacción a T y P ambientales con ftalocianina de Co encapsulada en zeolita después del intercambio con diferentes cationes metálicos.

| Catalizador* | [PcCo]/Zeolita (molx10 ⁶ /g) | Conversión (%) mercaptoetanol |
|--------------|--|----------------------------------|
| PcCoXNa | 9.1 | 37 |
| PcCoYNa | 8.6 | 16 |
| PcCoXK | 8.2 | 59 |
| PcCoXCs | 7.8 | 70 |
| PcCoMg | 7.8 | 49 |

* Los iones metálicos se intercambiaron a 90°C durante 48 horas, excepto el Mg cuya temperatura de intercambio fue de 50°C.

ción mercaptoetanol/ftalocianina usada en el proceso MEROX comercial. Como puede verse la PcCoXNa muestra mayor actividad que la PcCoYNa, como cabe esperarse puesto que la PcCoXNa (Si/Al = 1.2) tiene una mayor fuerza básica que la PcCoYNa (Si/Al = 2.4).

También puede verse que la presencia de los diferentes cationes alcalinos afectan la actividad de la PcCoX. En la tabla 5 se indica la variación de la fuerza básica de los sólidos (corrimiento de la banda de 407 nm) como función de la naturaleza del catión intercambiado. De esta manera se obtienen sólidos con diferente fuerza básica.

En la figura 5 se presenta una correlación entre la actividad (Conversión, %) y la fuerza básica relativa del catalizador. La actividad aumenta al aumentar la fuerza básica del catalizador es decir, hacia mayor corrimiento de la banda de 407 nm, que es el punto de referencia (basicidad de la PcCoXNa).

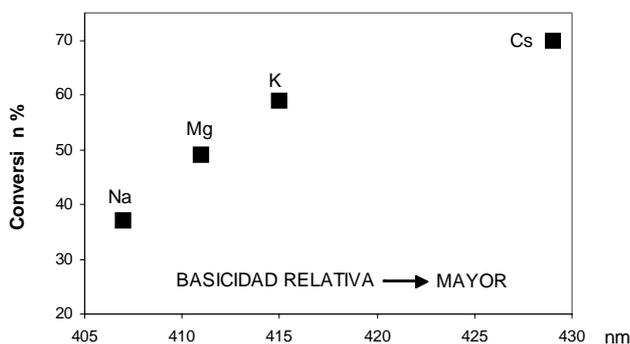


Figura 5. Oxidación de 2-mercaptoetanol (Conversión %) en función de la fuerza básica relativa del catalizador.

Como no existe ningún medio básico externo cabe suponer que la fuerza básica del sólido es suficiente para promover la reacción de oxidación del mercaptano. Esto quiere decir que la fuerza básica del catalizador es suficiente para generar el ión mercapturo, que como se indicó anteriormente es el primer paso para la formación del disulfuro.

Oxidación de propanotiol con Ftalocianina de Co encapsulada en zeolita X e Y

La adsorción de propanotiol es alrededor de un 10% mayor que la de 2-mercaptoetanol, esto puede obedecer a que el grupo SH tiene una acidez mayor que el 2-mercaptoetanol.

La actividad de la PcCoXNa (C=42%) es más del doble que la de PcCoYNa (C=16%). También se observa una correlación de la fuerza básica del catalizador con la actividad oxidativa en el mismo sentido de lo presentado en la tabla 6. Por ejemplo la PcCoXCs, intercambiada durante 24 horas a 50°C, muestra una fuerza básica relativa con $\lambda = 411$ nm, da una conversión del 26%. Cuando el intercambio de Cs se realizó durante 24 horas a 90°C, $\lambda = 426$ nm presenta una conversión del 33%.

Los ensayos de oxidación con la ftalocianina de Zn libre y encapsulada en zeolitas X e Y no mostraron ninguna actividad, en concordancia con algunos autores que observan que en la ftalocianina de Zn, el metal no ofrece sitios libres de coordinación (Iliev *et al.*, 1991). La concentración de la ftalocianina de Zn encapsulada en la zeolita se encontró mucho menor que la de cobalto (10 veces menos). En trabajos realizados en nuestro laboratorio, se ha observado foto actividad de la PcZn soportada en otros sólidos básicos como la hidrotalcita, en la reacción de oxidación de mercaptano (Mendoza *et al.*, en proceso de publicación), con tendencia a formar productos de oxidación avanzada como sulfonatos. La foto oxidación catalítica de mercaptanos con PcZnX está en proceso de desarrollo en nuestro laboratorio con miras a lograr la oxidación avanzada de los mercaptanos.

Conclusiones

Los catalizadores empleados muestran la fuerza básica necesaria para propiciar el proceso de oxidación de los mercaptanos. Se evidencia la posibilidad de modificar la fuerza básica de los catalizadores mediante el intercambio de cationes alcalinos. Se estableció una correlación entre la fuerza básica del sólido con el corrimiento de la longitud de onda de absorción del yodo, lo cual puede permitir establecer una escala relativa de basicidad, que se refleja en la variación de la actividad catalítica. Estas

experiencias muestran que es posible realizar la reacción de oxidación de mercaptanos en gasolina en ausencia de un medio cáustico externo.

Agradecimientos

Gracias a la Dirección de Investigaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo financiero, al Laboratorio LACCO de la Université de Poitiers, Francia por la toma de los espectros Raman y a ECOJETROL por financiar la planta piloto.

Bibliografía

- Agnes Z., Ferenc N. 2000. Rate Enhancement of Oxidation Reactions by the Encapsulation of Metal Phthalocyanine Complexes, *Catal. Letter*, **65**: 135-139.
- Albert B. R., Cheetham A. K., A. 2000. Synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na-Ca ion exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, **34**(2): 207-211.
- Alcaraz J. J., Arena B. J., Gillespie R. D., Holmgren J. S. 1998. Solid base catalysts for mercaptan oxidation. *Cat. Today*, **43** (1-2): 89-99.
- Balla RJ, Hecklen, J. 1985. Oxidation of sulfur compounds, 5. Rate coefficients for the $\text{CH}_3\text{SH-NO}_2$, reaction. *J Phys Chem*, **89**: 4596-4600.
- Barthomeuf D. 1984. Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites, *J. Phys. Chem.*, **88**(1): 42-45.
- Basu B. V., Satapathy S., Bhatnagar A. K. 1993. Procesos mercox y oxidación de metales relacionados, catalizados por ftalocianinas, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35** (4): 571-609.
- Bricker J. C., Staehle B. E. 1987. US Patent 4705620
- Chandrasekhar S., Pramada P. N. 2001. Sintering behavior of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*, **27**(1): 105-114.
- _____ 2002. Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, **28**(2): 177-186.
- Chatti I., Ghorbel A., Grange P., Colin J. M. 2002. Oxidation of mercaptans in light oil sweetening by cobalt(II) phthalocyanine-hydrotalcite catalysts. *Catal. Today*, **75**,113-117.
- Choi S. Y., Park Y. S., Hong S. B., Yoon K. B. 1996. Iodine as a Visible Probe for the Evaluation of Zeolite Donor Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (39): 9377-9386.
- Daohong X. Jialin Y. S. 1999. Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 3. Apparent Kinetics of the Catalytic Cooxidation of Mixed Thiols in Gas-Liquid-Solid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**: 1291-1294.
- _____, Su Y., Qiant J. 1995. Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 1. Kinetics and Mechanism of Homogeneous Catalytic

- Cooxidation of Mixed 2-Methyl-2-propanethiol and Ethanethiol, *Znd. Eng. Chem. Res.*, **34**: 2001-2005.
- Dyer A., Enamy H.** 1985. The sodium-calcium exchange in zeolite A, *Zeolites*, **5**(2): 66-67.
- ILIEV. V. ILEVA A. BILYARSKA L.** 1997. Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of immobilized phthalocyanine complexes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **126**(2-3): 99-108.
- JACOBS P. A., THIBAUT-STARZYK F., VAN PUYMBROECK M., PARTON R.** Thiol-oxidation with zeolite encapsulated phthalocyanines: influence of the solid support. *J. Mol Catal A: Chem.* **109**(1): 75-79
- Kovacheva P., Arishtirova K. Davidova N.** 1997. Effect of preparation of a CsX zeolite catalyst on the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, **163**(1-2): 255-260.
- _____ 1997. Characterization of lithium and cesium modified zeolite catalysts in the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, **149**(2): 277-287.
- Lafoy C. J.** 1985, US Patent 4562300.
- Leung S. K.** 1987. Cobalt phthalocyanine catalysed autooxidation of mercaptanos, Ph. D. Thesis, Calif Inst. Technol., Pasadena, Calif., U. S.
- Liquornik M., Marcus Y.** 1968. Íon exchange in molten salts. III. The íon-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations, *J. Phys. Chem.* **72**(13): 4704-4705.
- Litter M. I.** 1999. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, **23**(2-3): 89-114.
- Mendoza O., Pedraza J., Martínez F., Páez-Mozo E.** Photocatalytic oxidation of 2-mercaptoethanol by metal (II)-tetrasulfophthalocyanines intercalated in hydrotalcite; en proceso de publicación.
- Morales L., Páez Mozo E. A.** 1996. Síntesis de hidrotalcita utilizando tetrasulfoftalocianina metálica y su ensayo en la oxidación de mercaptoetanol. *Actas del IV Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga (Colombia), 203-207.
- Mortier W. J., Pluth, J. J. Smith J. V.** 1975. Positions of catfons and molecules in zeolites with the mordenite-type framework I dehydrated Ca-exchanged ptilolite, *Materials Research Bulletin*, **10**(10): 1037-1045.
- _____. 1975. Positions of catfons and molecules in zeolites with the mordenite-type framework II dehydrated hydrogen-ptilolite, *Materials Research Bulletin*, **10**(12): 1319-1325.
- Paez E., Gabriunas N., Luccaccione D.** 1993. Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, *J. Phys. Chem.* **97**(49): 12819-12827.
- _____, **Jaramillo S., Martínez F., Pradilla J.** 1994. Catalizadores complejos de Co encapsulados en zeolitas para oxidación de mercaptanos, XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, septiembre 12-16, Concepción, Chile, *Actas*, 585-590.
- RAY S., VASUDEVAN, S.** 2003. Encapsulation of cobalt phthalocyanine in zeolita Y: Evidence for nonplanar geometry, *Inorganic Chem.*, **42**: 1711-1719.
- Ross R. A., Sood S. P.** 1977. Catalytic Oxidation of Methyl Mercaptan over Cobalt Molybdate, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**(2): 147-150.
- Sherry H. S.** 1966. Barium Íon Exchange of the Synthetic Zeolite Linde 4-A, *J. Phys. Chem.* **70**(4): 1332-1334.
- Tanabe K.** 1985. *Catálisis by Acids and Bases*, Elseiver, Ámsterdam, 1.
- _____, **Yamaguchi T.** 1968. Solid Bases and their Catalytic Activity, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido, Univ.*, **16**(1): 425-447.
- Tynjälä P., Pakkanen T.** 1996. Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ íon-exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **110**(2): 153-161.
- Wallace T. J., Alanschriesheim H., Marvin B.** 1964. Base-catalyzed oxidation of mercaptans in the presence of inorganic transition metal complexes, I & EC Process Designand Development, **3**(3): 237-241.

Recibido el 5 de mayo de 2006

Aceptado para su publicación el 3 de octubre de 2006