

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SODIO INTERCAMBIADO SOBRE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt,Pd/H- [Al]ZSM5 EN LA REACCION DE TRANSFORMACION DE ACETONA A METILISOBUTILCETONA”

Presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela para Optar al Título
de Ingeniero Químico
Por las Bachilleres Iriarte T, Cherry J y
Villegas C, Thais A.

Caracas, Julio de 2006

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SODIO INTERCAMBIADO SOBRE LAS PROPIEDADES CATALITICAS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt,Pd/H- [Al]ZSM5 EN LA REACCION DE TRANSFORMACION DE ACETONA A METILISOBUTILCETONA”

TUTORES ACADÉMICOS: Dr. Luis Melo.
MSc. Marta Mediavilla

Presentado ante la Ilustre Universidad
Central de Venezuela para Optar al Título
de Ingeniero Químico
Por las Bachilleres Iriarte T, Cherry J y
Villegas C, Thais A.

Caracas, Julio de 2006

Caracas, 28 de julio de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por las Bachilleres Cherry J. Iriarte T. y Thais A. Villegas C., titulado:

"Influencia del contenido de sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 en la reacción de transformación de acetona a metilisobutilcetona"

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. David Goñi

Jurado



Prof. Humberto Kum

Jurado



Prof. Luis Melo

Tutor



Prof. Marta Mediavilla

Tutor

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta etapa de mi vida, ha sido posible gracias a todas aquellas personas que estuvieron conmigo en las buenas y en las malas y me tendieron su mano cuando los necesite, y ahora con estas pequeñas palabras quiero agradecerles una vez más todo lo que han hecho por mi:

En primer lugar a **DIOS** quien me ha dado la fortaleza, la paciencia y la voluntad de luchar hasta lograr que lo quiero, a pesar de todos los tropiezos que tuve para alcanzar este triunfo.

A mis padres, **Darianela Tùpano y Raùl Iriarte** por darme la vida y guiarme por buen camino, sobre todo a mi madre de quien me siento muy orgullosa porque es una persona luchadora, restada y que con mucho sacrificio, esfuerzo y dedicación has sabido llevar la batuta y criar a tres hijas de manera excelente e incondicional. Gracias mami por ser como eres estoy muy orgullosa de ti porque me has guiado y dado todo lo que necesito para alcanzar mis logros y cosechar éxitos, nunca te defraudaré, a lo mejor pensastes que no me graduaría, pero luche y luche hasta que lo logré. TQM mami eres lo máximo.

A mis hermanas, **Gipsy Iriarte y Carla Iriarte**, quienes tuvieron que soportar y aguantar rabias cuando querían algo, y mi mamá se lo negaba para dármelo para mis estudios, pero ahora se dieron cuenta que no fue en vano. Las quiero mucho, gracias por darme esa oportunidad.

A mi corococho, **Willians Garcías** mi gordito quien me ha aguantado y soportado durante 12 años, quien ha estado conmigo en todo momento, tanto buenos como malos, apoyándome, dándome ánimos y fuerza para seguir adelante, me ha dado amor, cariño, me ha enseñado muchas cosas y me ha sabido valorar y esperar...Gracias a DIOS por haberte conocido y estar ahí cuando te necesito, gracias mi vida por existir TAMUUUUCHO.

A nuestra tutora, la Profesora **Marta Mediavilla**, quien fue nuestra segunda mamá, nos enseñó y compartió sus ideas y conocimientos, nos guió y dio la luz para lograr culminar esta fase de la carrera, quien depositó su confianza en nosotras y nunca se negó a ayudarnos y darnos una mano en los momentos más difíciles. Gracias por su dedicación.....

A nuestro tutor, el Profesor **Luis Melo**, con quien a pesar de que no tuvimos mucho tiempo de compartir fue la “pieza clave” para poder terminar esta tesis, quien nunca se negó a atendernos y ayudarnos cuando lo necesitábamos y que gracias a que compartió sus conocimientos nos ayudó a pulir las ideas y darle toque final a este trabajo.

A mi amiga y compañera de tesis, **Thais Villegas** quien me ha soportado durante varios semestres de la carrera y finalmente durante el desarrollo de este trabajo, quien nunca se negó a ayudarme cuando la necesité y estar siempre en las buenas y en las malas, por pasar conmigo tragos amargos y dulces en el laboratorio. Gracias mil gracias por tenerme paciencia, escogerme como compañera de tesis y que a pesar de todo lo que vivimos nunca discutimos por nada, supimos entendernos. Gracias por ser así amiga TQM.

A mis amigos **Elda Rueda, Gerardo Pérez, Carlos Garcías, Omar Sotillo, Héctor Torres** y **Karelys Valerio** con quienes compartí momentos buenos y malos durante la carrera.

A **Marcos Colmenares**, gracias por su paciencia y maravillosa colaboración, quien nos ayudó, guió y enseñó como niñas a dar los primeros pasitos en el laboratorio y poder arrancar a desarrollar esta tesis. Gracias por darnos ese empujoncito tan valioso, de verdad que desde que te fuiste del laboratorio nos hiciste mucha falta.

A nuestros compañeros de laboratorio, **Francisco** (la vieja) y **Enrique** (kike) por compartir sus conocimientos y por haber estado siempre pendiente de nosotras y quienes de manera incondicional nos ayudaron cuando más los necesitábamos.

Al los jurados de esta tesis, los Profesores *Humberto Kum* y *David Goñi* por su disposición de aceptar la tesis sin condición alguna.

Cherry J. Iriarte T.

Dedico este gran esfuerzo a:

A DIOS por darme salud y fuerza para cumplir todos mis sueños.

A mis padres por darme la oportunidad de nacer, crecer y llegar hasta donde estoy ahora. Los quiero mucho.

A mi madre, ese ser que me dio la vida y me encaminó hasta alcanzar otra importante etapa de mi vida y cumplir con este gran sueño. Gracias por existir mami TQM.

A mis hermanas, por darme la oportunidad y dejar que mi mamá me ayudara para culminar esta etapa de mi vida. Gracias hermanas las quiero mucho.

A mis sobrinas, Francesca y Shantal quienes me llenan de alegría, amor y me dan ánimo y fuerza para seguir luchando y ser cada día mejor. Las quiero como mis hijas.

A mi corococho, ese ser quien apareció en mi vida en el momento más indicado y me ha dado la oportunidad de estar a su lado en todo momento. TAM

Cherry J. Iriarte T.

**Iriarte Cherry
Villegas Thais**

**INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SODIO INTERCAMBIADO SOBRE
LAS PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CATALIZADORES
BIFUNCIONALES DEL TIPO Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 EN LA REACCIÓN DE
TRANSFORMACION DE ACETONA A METILISOBUTILCETONA**

**Tutores: Prof. Luis Melo, Prof. (a). Marta Mediavilla. Tesis. Caracas, U.C.V.
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2006**

Palabras claves: Zeolitas, Catalizadores Bifuncionales, Espectroscopia Foelectrónica, Termodesorción Programada , Microscopia Electrónica

Resumen: En las últimas décadas se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre el sistema metal soportado en estructuras zeolíticas, debido a que: 1) sus canales y cavidades proveen una estructura idónea para prevenir la formación de grandes partículas metálicas, 2) presentan un área superficial elevada y una estructura geométrica que permite la entrada , formación y salida de moléculas con diámetros cinéticos inferiores al diámetro de sus canales y cavidades (selectividad geométrica o de forma), 3) aportan una función ácida que permite catalizar reacciones específicas.

En el presente Trabajo Especial de Grado se estudia la influencia del sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5, particularmente se utilizó la zeolita tipo MFI (H-[Al]ZSM5), dado que es capaz de catalizar las reacciones de aldolización, específicamente la de transformación de acetona a mesitilóxido (MO), el cual es posteriormente hidrogenado para producir la metilisobutilcetona (MIBK) (reacción modelo que permite evaluar las propiedades catalíticas de dichos sólidos).

Inicialmente se sintetizó el sólido zeolítico por el método propuesto por Guth y Caultet, una vez sintetizado, se caracterizó a través de las técnicas de difracción de Rayos X, adsorción física de nitrógeno a -196 °C, análisis químico elemental y termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), posteriormente se prepararon los catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 mediante el método de intercambio-impregnación, utilizando como sales precursoras de las fases metálicas los complejos Pt(NH₃)₄Cl₂ y Pd(NH₃)Cl₂. Luego de preparados, estos catalizadores fueron calcinados bajo atmósfera de aire seco; una vez calcinados se sometieron al proceso de intercambio bajo agitación

continúa con una solución de nitrato de sodio, de diferentes concentraciones, para finalmente ser reducidos bajo atmósfera de hidrógeno seco.

Estos catalizadores se caracterizaron a través de las técnicas de análisis químico elemental, termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopia electrónica de transmisión (MET). Con la finalidad de evaluar las propiedades catalíticas de los diferentes sólidos se realizaron las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno, craqueo de n-heptano y transformación de acetona a MIBK.

Los resultados obtenidos por TPD-NH₃ para los catalizadores estudiados demostraron que las propiedades ácidas de estos sólidos fueron modificados por la introducción de las diferentes fases metálicas y los tratamientos con sodio aplicados. La evaluación de los catalizadores bifuncionales de platino por XPS revelaron la presencia de Pt⁰ y de PtO en dichos sólidos, tanto para el catalizador sin tratamiento con sodio como en el catalizador tratado con la mayor concentración de nitrato de sodio. Por su parte, en el análisis por XPS de los catalizadores bifuncionales de paladio se encontraron especies de Pd⁰, tanto en el sólido sin tratamiento como en el tratado con la mayor concentración de sodio. Lo que indica que el tratamiento con sodio no modificó la naturaleza de las especies presentes.

Los estudios por MET de los catalizadores bifuncionales de paladio indicaron que en éstos se produjo una disminución en la dispersión de la fase metálica, para el sólido sin tratamiento con sodio y el tratado con la mayor concentración de sodio sus dispersiones fueron 57% y 47% respectivamente y por ende se produjo un aumento en el tamaño de partícula 1,3 nm y 1,8 nm respectivamente, como consecuencia del tratamiento con sodio.

Los resultados obtenidos en la reacción de transformación de acetona para los catalizadores bifuncionales de platino y paladio demostraron que el tratamiento con sodio efectivamente sí produce cambios en las propiedades catalíticas (actividad, selectividad, estabilidad) en los mismos. El catalizador tratado con la menor concentración de sodio, en ambos casos, fue el que presentó la mayor actividad, selectividad hacia la MIBK y estabilidad de entre todos los sólidos estudiados, lo que indica que aparentemente sólo es necesario introducir una pequeña de sodio para lograr un catalizador con las propiedades catalíticas deseables en la transformación de acetona.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
1 INTRODUCCIÓN	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo General	3
2.1 Objetivos Específicos	3
3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 CATÁLISIS	5
3.2 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS	8
3.2.1 Definición	8
3.2.2 Estructura	9
3.2.3 Características Generales	11
3.2.4 Clasificación	12
3.2.4.1 De acuerdo a su estructura	12
3.2.4.2 De acuerdo al tamaño de poro	15
3.2.4.3 De acuerdo a su genética	16
3.2.4.4 De acuerdo a la relación Si/Al	18
3.2.5 Aplicaciones Industriales de las Zeolitas	18
3.3 PROPIEDADES CATALÍTICAS	20
3.3.1 Actividad	20
3.3.2 Selectividad	21
3.3.2.1 Selectividad geométrica o de forma	21
3.3.2.2 Selectividad de naturaleza energética o electrostática	24
3.3.3 Estabilidad	24
3.4 ZEOLITA ZSM-5	26
3.4.1 Definición	26

3.4.2 Estructura	26
3.4.3 Síntesis de las Zeolitas	29
3.4.4 Factores que Influyen en la Síntesis de una Zeolita	31
3.4.5 Tratamientos Aplicados (modificaciones)	34
3.4.5.1 Intercambio iónico	34
3.4.5.2 Desaluminación	35
3.4.5.2.1 Desaluminación por intercambio	35
3.4.5.2.2 Desaluminación por remoción	35
3.4.5.3 Aluminación	36
3.4.6 Aplicaciones Industriales	36
3.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES	38
3.5.1 Definición	38
3.5.2 Preparación de Catalizadores Bifuncionales	39
3.5.3 Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica	39
3.5.3.1 Intercambio iónico	39
3.5.3.2 Intercambio iónico por competición	40
3.5.3.3 Impregnación	41
3.5.3.4 Síntesis directa	42
3.5.3.5 Intercambio – Impregnación	42
3.5.4 Activación de los Catalizadores Bifuncionales	42
3.5.5 Aplicaciones de los Catalizadores que contienen Pt y Pd	46
3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZEOLÍTICOS	48
3.6.1 Difracción de Rayos-x (DRX)	48
3.6.1.1 Análisis cualitativo	50
3.6.1.2 Análisis cuantitativo	50
3.6.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)	51
3.6.3 Análisis Químico Elemental (AQE)	52
3.6.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	53
3.6.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	55

3.6.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	57
3.7 CARACTERIZACIÓN A TRAVÉS DE REACCIONES MODELO	59
3.7.1 Hidrogenación de Tolueno	59
3.7.2 Craqueo de n-Heptano	61
3.8 REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK	64
3.8.1 Generalidades	64
3.8.2 Producción a Escala de Laboratorio de la MIBK	67
3.8.3 Importancia de los catalizadores en la aldolización de la acetona	70
3.8.4 Transformación de la Acetona a MIBK sobre Catalizadores Bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5	70
3.9 INFLUENCIA DEL INTERCAMBIO DE Na EN LAS CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS Y CATALÍTICAS DE ZEOLITAS	72
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	74
4.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO	74
4.1.1 Síntesis de la Zeolita ZSM5	74
4.1.2 Calcinación del Sólido Sintetizado	75
4.1.3 Intercambio	76
4.1.4 Calcinación del Sólido Intercambiado	76
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO SINTETIZADO	77
4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)	77
4.2.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)	77
4.2.3 Análisis Químico Elemental (AQE)	78
4.2.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	79
4.3 PREPARACIÓN, ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES Pt, Pd/H-[Al] ZSM5	81
4.3.1 Preparación de los Catalizadores Bifuncionales (Intercambio- Impregnación)	81
4.3.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales	82
4.3.2.1 Calcinación de los Catalizadores	82

4.3.2.2 Preparación de los catalizadores bifuncionales intercambiados con sodio	84
4.3.2.3 Reducción de los catalizadores	85
4.3.3 Caracterización de los Catalizadores bifuncionales Intercambiados con Sodio	85
4.3.3.1 Análisis Químico Elemental (AQE)	85
4.3.3.2 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD -NH ₃)	85
4.3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	86
4.3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (MET)	87
4.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES A TRAVÉS DE REACCIONES MODELO	88
4.4.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno	88
4.4.1.1 Condiciones necesarias en la hidrogenación de tolueno	90
4.4.2 Reacción de Craqueo de n-Heptano	91
4.4.2.1 Condiciones necesarias para el craqueo del n-heptano	92
4.4.3 Reacción de Transformación de Acetona a MIBK	93
4.4.3.1 Condiciones necesarias en la reacción de transformación de acetona a MIBK	94
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	98
5.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO	98
5.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX)	98
5.1.2 Análisis Químico Elemental (AQE) y Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)	99
5.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	100
5.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES INTERCAMBIADOS CON SODIO	101
5.2.1. Análisis Químico Elemental (AQE)	102
5.2.2 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH ₃)	103

5.2.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	106
5.2.3.1 Catalizador bifuncional de platino soportado sobre HZSM5 (0,45%Pt/H[Al]ZSM5)	107
5.2.3.2 Catalizador bifuncional de platino soportado sobre HZSM5 intercambiado sodio (0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5)	108
5.2.3.3 Catalizador bifuncional de paladio soportado sobre HZSM5 (0,4%Pd/H-[Al]ZSM5)	109
5.2.3.4 Catalizador bifuncional de paladio soportado sobre HZSM5 intercambiado con sodio (0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5)	110
5.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	111
5.2.5 Reacciones Modelo	114
5.2.5.1 Reacción de hidrogenación de tolueno	114
5.2.5.2 Reacción de craqueo de n-heptano	116
5.2.5.2.1 Evaluación del comportamiento ácido de catalizadores del tipo 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	117
5.2.5.2.2 Evaluación del comportamiento ácido de catalizadores del tipo 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y Pd/Na,H-[Al]ZSM5	120
5.3. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK	125
5.3.1 Catalizadores Bifuncionales del tipo 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y Pt/Na,H-[Al]ZSM5	126
5.3.1.1 Actividad	126
5.3.1.2. Selectividad	127
5.3.1.3. Estabilidad	130
5.3.2. Catalizadores Bifuncionales de 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y Pd/Na,H- [Al]ZSM5	132
5.3.2.1. Actividad	132
5.3.2.2. Selectividad	133
5.3.2.3. Estabilidad	135
6 CONCLUSIONES	136
7 RECOMENDACIONES	139

8 BIBLIOGRAFIA	140
9 ANEXOS	146

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA N° 1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo	7
FIGURA N° 2. Estructura química de los aluminosilicatos	9
FIGURA N° 3. Unidades secundarias de construcción (SBU)	12
FIGURA N° 4. Tipos de selectividad geométrica: a) Hacia los reactantes; b) Hacia los productos y c) Hacia los estados de transición	23
FIGURA N° 5. Estructura característica de la zeolita ZSM-5: a) Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros; b) Cadenas y c) Láminas	27
FIGURA N° 6. Sistema poroso de la zeolita ZSM-5	28
FIGURA N° 7. Síntesis de Zeolitas	30
FIGURA N° 8. Representación esquemática de la catálisis bifuncional	38
FIGURA N° 9. Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer	52
FIGURA N° 10. Esquema en Bloque del Método de TPD-NH ₃	54
FIGURA N° 11. Esquema del proceso de fotoionización	56
FIGURA N° 12. Reacción de hidrogenación de tolueno	60
FIGURA N° 13. Mecanismo de reacción para el craqueo de n-heptano sobre catalizadores ácidos	63
FIGURA N° 14. Reacciones para obtener el MIBK	65
FIGURA N° 15. Esquema reaccional de la transformación de acetona a MIBK a través de catalizadores bifuncionales	68
FIGURA N° 16. Esquema de calcinación para la zeolita Na-ZSM5	75
FIGURA N° 17. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno	78
FIGURA N° 18. Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	79
FIGURA N° 19. Diagrama esquemático del equipo utilizado el análisis por TPD-N ₃	80

FIGURA N° 20. Esquema de calcinación para el catalizador bifuncional Pt/H-[Al]ZSM5	83
FIGURA N° 21. Esquema de calcinación para el catalizador bifuncional Pd/H-[Al]ZSM5	84
FIGURA N° 22. Equipo para el análisis de XPS	87
FIGURA N° 23. Diagrama esquemático del equipo utilizado en la reacción de hidrogenación de tolueno	89
FIGURA N° 24. Cromatograma característico de la hidrogenación de tolueno	91
FIGURA N° 25. Diagrama esquemático del equipo para la transformación de la acetona a MIBK	96
FIGURA N° 26. Cromatograma característico de la reacción de transformación de acetona a MIBK	97
FIGURA N° 27. Difractograma de rayos-X de la H-[Al]ZSM5 sintetizada	99
FIGURA N° 28. TPD-NH ₃ para la zeolita H-[Al]ZSM5 sintetizada	101
FIGURA N° 29. Curvas de TPD-NH ₃ para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	104
FIGURA N° 30. Curvas de TPD-NH ₃ para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,4%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pd/H-[Al]ZSM5	105
FIGURA N° 31. Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5	108
FIGURA N° 32. Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	109
FIGURA N° 33. Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador 0,4%Pd/NaH-[Al]ZSM5	110
FIGURA N° 34. Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	111
FIGURA N° 35. Micrografía correspondiente al catalizador 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	112
FIGURA N° 36. Micrografía obtenida para: (a)catalizador 0,4%Pd/H-	113

[Al]ZSM5 y (b) catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	
FIGURA N° 37. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales: a) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5;b) Pt/Na(1)H-[Al]ZSM; c) Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y d) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	115
FIGURA N° 38. Velocidades de formación de los productos de craqueo para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	119
FIGURA N° 39. Velocidades de formación de los productos de craqueo para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5; c) Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5; d) Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y e) 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	124
FIGURA N° 40. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK para H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 a 160 °C y una WHSV de 9,4 h ⁻¹	126
FIGURA N° 41. Porcentaje de selectividad de los diferentes productos para H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 a isoconversión de 10%	129
FIGURA N° 42. Actividad residual a los 80 minutos de reacción para 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	131
FIGURA N° 43. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 a 160°C y a una WHSV = 9,4h ⁻¹	132
FIGURA N° 44. Porcentaje de selectividad de los diferentes productos para H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 a isoconversión de 10%	134
FIGURA N° 45. Actividad residual (Ar) para H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	135

FIGURA N°46. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre el soporte zeolítico H-[Al]ZSM5	158
FIGURA N°47. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales: a) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y b) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	159
FIGURA N°48. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales: a) 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5; b) Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5; c) Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y d) 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	161

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA N° 1. Características generales de las zeolitas	9
TABLA N° 2. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier	13
TABLA N° 3. Clasificación estructural de las zeolitas según Breck	14
TABLA N° 4. Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer	15
TABLA N° 5. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros	15
TABLA N° 6. Clasificación genética de las zeolitas	17
TABLA N° 7. Aplicación industrial de las zeolitas	19
TABLA N° 8. Factores que influyen en la selectividad geométrica	23
TABLA N° 9. Ejemplos de reacciones catalizadas con metales	47
TABLA N° 10. Catalizadores empleados en hidrogenación	60
TABLA N° 11. Propiedades fisicoquímicas de la MIBK	64
TABLA N° 12. Los metales y sus respectivas sales precursoras	81
TABLA N° 13. Características físico-químicas del sólido sintetizado	99
TABLA N° 14. Valores de porcentaje de sodio y de fase metálica en los sólidos objeto	102
TABLA N° 15. Conversión inicial (X_o), actividad inicial (A_o) de los catalizadores bifuncionales 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	115
TABLA N° 16. Conversión inicial (X_o), actividad inicial (A_o) del soporte H-[Al]ZSM5 y de los catalizadores bifuncionales 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	117
TABLA N° 17. Selectividades relativas hacia los diferentes productos para: H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.	120
TABLA N° 18. Conversión inicial (X_o), actividad inicial (A_o) del soporte H-[Al]ZSM5 y de los catalizadores bifuncionales 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5, 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	121

TABLA N° 19. Selectividades relativas hacia los diferentes productos para: H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H- [Al]ZSM5, 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	125
TABLA N° 20. Resultados de análisis químico elemental	148
TABLA N° 21 Concentración de las soluciones de nitrato de sodio NaNO ₃ preparadas para los diferentes intercambios	155

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Estudiar la influencia del sodio intercambiado sobre el comportamiento catalítico (actividad, selectividad, estabilidad) de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 en la reacción de transformación de acetona a MIBK.

2.2 Objetivos Específicos

1. Preparación del soporte H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15).
 2. Caracterización fisicoquímica del soporte preparado a través de las técnicas de Difracción de Rayos X, Adsorción Física de Nitrógeno, Análisis Químico Elemental y Termodesorción Programada de Amoníaco (TDP-NH₃).
 3. Preparación de catalizadores bifuncionales 0,5%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) y 0,5%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), por el método intercambio-impregnación.
 4. Preparación de los sólidos intercambiados con sodio 0,5%Pt/Na,H-[Al]ZSM5 (Si/Al =15) y 0,5%Pd/Na,H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), donde los porcentajes de sodio a intercambiar serán: a) 0%, b) 10%, c) 20% y d) 30%.
 5. Determinación de la concentración sodio, paladio y platino de los sólidos sintetizados mediante de la técnica de Análisis Químico Elemental.
 6. Caracterización de los sólidos intercambiados con sodio y de los catalizadores bifuncionales empleando la técnica de (TDP-NH₃).
-

7. Caracterización de los sólidos intercambiados con sodio y de los catalizadores bifuncionales empleando la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).
 8. Caracterización de los catalizadores bifuncionales e intercambiados con sodio empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
 9. Evaluación de la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales e intercambiados con sodio mediante la reacción de hidrogenación de tolueno en condiciones estándar.
 10. Evaluación de las propiedades acídicas de los sólidos preparados mediante la reacción de craqueo de n-heptano.
 11. Efectuar la transformación de acetona a metilisobutilcetona (MIBK) con el fin de evaluar los efectos del intercambio con sodio sobre la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores bifuncionales preparados.
-

1 INTRODUCCIÓN

El uso de catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos soportados sobre zeolitas, se ha venido incrementando en la última década; debido a que estos catalizadores presentan dos funciones una hidrodeshidrogenante y una ácida⁽¹⁾. Este tipo de catalizadores, ha resultado muy útil en diversos procesos tales como: deshidrogenación oxidativa de alcanos a bajas temperaturas para producir olefinas, deshidrogenación de isopentano a isoamilenos, para la producción de éter metil-teramílico, reformación catalítica de nafta para incrementar el contenido de hidrocarburos ramificados, hidrogenación de aldehídos a alcoholes insaturados para uso en la industria farmacéutica, alimenticia y cosmética, entre otros⁽¹⁾.

La metilisobutilcetona (MIBK), es un importante compuesto químico utilizado como solvente en la manufactura de pinturas, lacas, barnices, en la fabricación de resinas naturales, vinílicas, epoxy y acrílicas y en la extracción de sales inorgánicas. Industrialmente se obtiene a partir de la acetona por medio de un proceso que involucra tres etapas (aldolización, deshidratación e hidrogenación). Las dos primeras etapas requieren el uso de catalizadores altamente corrosivos y contaminantes⁽²⁾.

En años recientes⁽³⁾ se ha desarrollado una nueva metodología para estudiar este proceso, la cual emplea acetona en presencia de hidrógeno y catalizadores bifuncionales del tipo metales nobles soportados sobre óxidos básicos, óxidos ácidos y también zeolitas. En este sentido, catalizadores tales como Ni/Al₂O₃, Pd/MgO y Pt/HZSM5 han sido ampliamente usados, destacando este último, ya que ha hecho posible la síntesis de la MIBK en una etapa aparente, y con una selectividad del orden del 70%. No obstante, este catalizador presenta una estabilidad relativamente baja, debido a que la fortaleza de sus sitios ácidos promueve la formación de compuestos voluminosos de alto peso molecular, tales como la isofurona⁽⁴⁾, que son los principales responsables de la desactivación en este tipo de sólidos.

Una de las formas de disminuir la elevada actividad de los sitios ácidos es realizando intercambios con iones Na^+ . En este sentido han reportado resultados de estudios realizados con catalizadores H-ZSM5 modificados con diversas concentraciones de Na, donde la técnica de Infrarrojo (IR) ha demostrado que la intensidad de banda 3610 cm^{-1} del enlace del hidróxido atribuido a los sitios ácidos de Brönsted disminuye gradualmente con el aumento del porcentaje intercambiado de los cationes Na^+ , y desaparece en un grado de intercambio cerca del 80%⁽⁵⁾.

De igual forma, en la deshidratación del metanol crudo se ha obtenido un buen desempeño catalítico en términos de actividad, selectividad y estabilidad, en un intervalo de temperatura aproximado de 230 a 340 °C, y se ha encontrado que el catalizador Na80-H-ZSM5 es la opción ideal, porque demuestra un funcionamiento óptimo en la actividad, 100% de selectividad hacia el dimetiléter (DME) y una alta resistencia al agua. Esto se debe a la reducción significativa en la densidad de los sitios-ácidos fuertes (Lewis y Brönsted) por la sustitución parcial del Na en H-ZSM5, obteniendo así un catalizador más resistente a la desactivación por formación y deposición de coque y/o hidrocarburos⁽⁶⁾.

Una de las formas de disminuir la elevada actividad de los sitios ácidos en sólidos del tipo H-ZSM5 es realizando intercambios de los iones H^+ presentes en la zeolita por cationes $\text{Na}^{+(5)}$. De hecho ya se ha reportado en la literatura⁽⁶⁾ que la sustitución parcial de H^+ por Na^+ en H-ZSM5 da lugar a una reducción significativa en la densidad de los sitios ácidos fuertes (Lewis y Brönsted), obteniéndose así un catalizador altamente activo, selectivo y más resistente a la desactivación frente a la reacción de deshidratación de metanol crudo.

Por lo anteriormente expuesto, y con la finalidad de mejorar el comportamiento catalítico de los sólidos Pt/H-[Al]ZSM5 y Pd/H-[Al]ZSM5 utilizados en la obtención de la MIBK, en este Trabajo Especial de Grado se propone estudiar la influencia del contenido de sodio intercambiado sobre la actividad, selectividad y estabilidad de los mismos.

3 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 CATÁLISIS

La catálisis es una rama de la química que se ocupa del estudio de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de las transformaciones. Este término agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten incrementar la velocidad con la que transcurre una reacción química⁽⁷⁾.

De acuerdo con las condiciones del medio y el sustrato, la catálisis se puede clasificar en⁽⁸⁾:

Catálisis homogénea: es aquella en la que todos los elementos de la mezcla de reacción se hallan en una misma fase.

Catálisis heterogénea: es aquella en la que están presentes por lo menos dos fases en la mezcla de reacción, generalmente, intervienen un catalizador sólido y una fase líquida o vapor, o ambas.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de reacción. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción⁽⁷⁾.

Otras definiciones de catalizador son:

Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.

Un catalizador es una sustancia que químicamente altera el mecanismo de una reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

Las principales características que distinguen a un catalizador son⁽⁷⁾:

Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G > 0$), debido a que la termodinámica delimita su campo de acción.

Para una reacción reversible, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio (K_e), esto quiere decir que un catalizador de una dada reacción directa lo es igualmente para la reacción inversa.

El catalizador puede tener uno o más efectos sobre un sistema, por ejemplo un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

Para que se pueda llevar a cabo una reacción química, es necesario que los reactivos absorban cierta cantidad de energía para superar la barrera energética de cada una de las etapas, esta energía es denominada *energía de activación*. Una reacción puede llevarse a cabo en una o varias etapas, denominadas *elementales*, en las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general, existirá una etapa más lenta que las otras y será ésta la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por una o varias etapas más rápidas, que se llevan a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre un camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con energías de activación menores (figura N° 1).

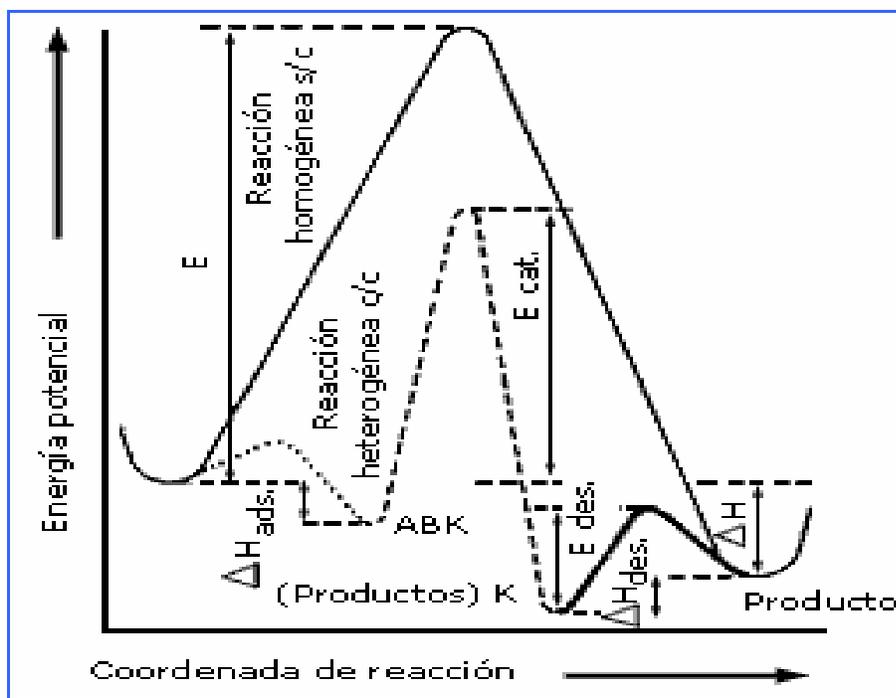


FIGURA N° 1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de reacción para un proceso catalítico heterogéneo⁽⁷⁾

De acuerdo con la figura N° 1, la reacción química sin catalizador entre una molécula A y una de B se puede ilustrar como el camino marcado con una línea continua. Al introducir el catalizador (K), A y B colisionan con un sitio activo interaccionando con él, si el catalizador es sólido A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reacciona bajo la influencia de los grupos catalíticos del sitio activo para formar los productos que quedan adsorbidos sobre la superficie del sólido (línea discontinua). Las moléculas de productos posteriormente se desorben del sitio activo requiriendo otra pequeña cantidad de energía que conduce al estado final +K (doble línea).

3.2 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS

3.2.1. Definición

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales, que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual se deriva de dos palabras griegas, **zeo**: que ebulle, y **lithos**: piedra⁽¹⁾.

Hoy en día, el término zeolita engloba un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características estructurales cristalinas en forma de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co$, entre otros) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno.

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. Dicha estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que los rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra⁽¹⁾.

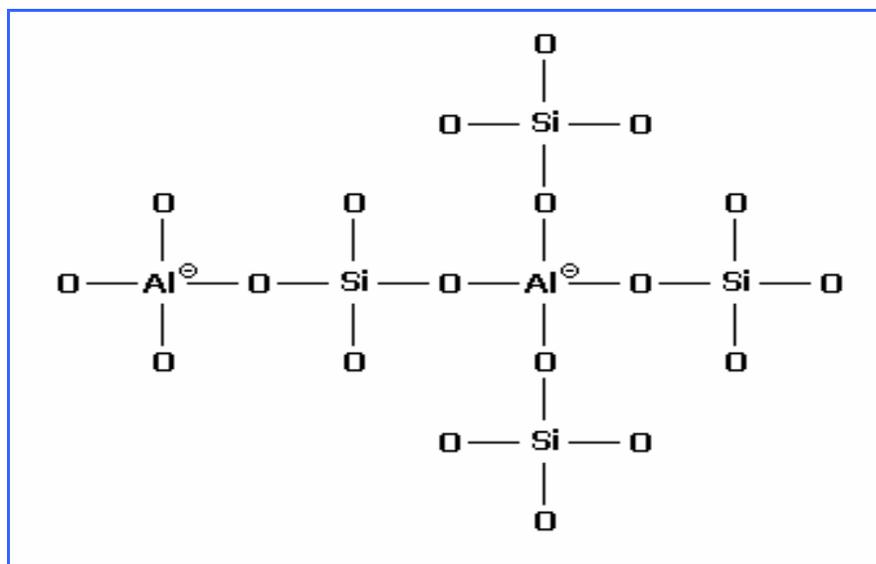
La tabla N° 1 muestra los rangos típicos de variación de algunas características fundamentales de las zeolitas, los valores específicos de estas propiedades dependerán de la estructura y de la composición química del sólido.

TABLA N° 1. Características generales de las zeolitas⁽¹⁾

Diámetro de Poro (Å)	2 a 12
Diámetro de Cavidades (Å)	6 a 12
Superficie Interna (m ² /g)	> 100
Capacidad de Intercambio Catiónico (meq/100g)	0 – 650
Capacidad de Adsorción (cm ³ /g)	< 0,35
Estabilidad Térmica (°C)	Desde 200° hasta más de 1000

3.2.2. Estructura

En las zeolitas más comunes, T representa los elementos silicio y aluminio (aluminosilicatos). Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros (AlO₄)⁻ inducen carga negativa en la estructura (figura N° 2), las cuales son neutralizadas por cationes mono y/o divalentes intercambiables (cationes de compensación: Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Ba⁺², etc)⁽¹⁾.

**FIGURA N° 2.** Estructura química de los aluminosilicatos

Dichos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos.

La fórmula química por celda unitaria correspondiente se escribe:



Donde:

M : catión de valencia n ($x > 0$).

m : nº de moléculas de agua.

x , y: nº de esqueletos cristalinos de aluminio y silicio, respectivamente

El armazón compuesto por los tetraedros Si-O₄ y Al-O₄ de la zeolita es rígido, pero los cationes no son parte integrante de este armazón y con frecuencia se les denomina cationes intercambiables: son bastante móviles y fácilmente reemplazables por otros cationes (de allí sus aplicaciones como material de intercambio iónico).

La naturaleza y posición de los cationes en las zeolitas es importante por varias razones:

- 1) La sección transversal de los anillos y canales de las estructuras puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga (y por ende el número) de los cationes, y esto afecta significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse.
 - 2) Un cambio en la naturaleza del catión modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades, y por tanto la capacidad de adsorción y actividad catalítica⁽⁹⁾.
-

3.2.3. Características Generales

Como características estructurales modificables se pueden destacar las siguientes:

- 1) **Elementos en la red:** la capacidad de introducir en la red diversos elementos permite ampliar el rango de propiedades catalíticas y obtener catalizadores bifuncionales o polifuncionales. Su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación (generalmente Na^+ y K^+) por otros cationes, conduce a modificaciones importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica. El aumento de la estabilidad térmica de una zeolita se logra con el reemplazo de Al por Si en las posiciones tetraédricas, siendo este uno de los resultados más deseados.
 - 2) **Tamaño de poro:** la modificación del tamaño de poro puede conducir a efectos sobre la selectividad de forma o tamaño. Su variada estructura y su característica microporosa (diámetro de los poros, área superficial, etc.) le confieren una importantísima propiedad denominada selectividad geométrica tanto para los procesos de adsorción como para catálisis.
 - 3) **Propiedades ácidas:** la actividad catalítica de las zeolitas decationizadas o ácidas se atribuye a la presencia de los sitios activos debido a las unidades tetraédricas de (AlO_4) en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brønsted o Lewis.
 - 4) **Hidrofobicidad:** aumentando la relación Si/Al es posible aumentar la hidrofobicidad, que puede tener una clara influencia en reacciones donde están involucradas moléculas de diferente polaridad. Si el contenido de silicio es muy alto entonces tiene un alto poder *hidrófobo*, es decir puede fijar iones poco hidratados; mientras que si es bajo tiene un alto poder *hidrófilo* y puede fijar o intercambiar iones más hidratados.
-

3.2.4. Clasificación

En la actualidad existen diversos criterios de clasificación para las zeolitas, de los cuales se presentan a continuación los más utilizados:

3.2.4.1 De acuerdo a su estructura

Según Meier:

De acuerdo a estudios cristalográficos, Meier y Moeck propusieron la clasificación estructural de las zeolitas, que se muestra en la tabla N° 2, basada en la existencia de unidades secundarias de construcción (SBU), las cuales se muestran en la figura N° 3⁽¹⁾.

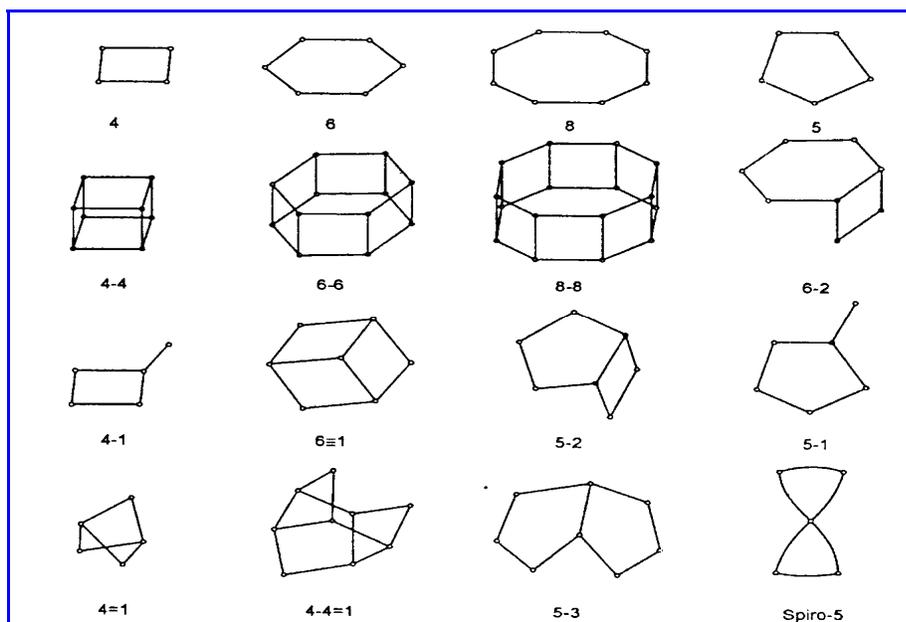


FIGURA N° 3. Unidades secundarias de construcción (SBU)

A continuación se presenta en la tabla N° 2 la clasificación estructural de las zeolitas de según Meier:

TABLA Nº 2. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier⁽¹⁾

ZEOLITA	TO₄	Si/Al	ZEOLITA	TO₄	Si/Al	ZEOLITA	TO₄	Si/Al
Grupo C4			Grupo C5-T1			Grupo C6-C6		
Grupo de la Filipsita			Grupo de la Mordernita			Grupo de la Faujasita		
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondina	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordernita	48		Paulingita	672	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo C4-C4			Grupo C6			Grupo C4-C4=T1		
Grupo de la Analcita			Grupo de la Chabazita			Grupo de la Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5
Wairakita	48		Ofertita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
Grupo C4=T1			Liotita	36				
Grupo de la Natrolita			Chabazita	36		Grupo C8		
Edingtonita	10		Mazzita	36		Grupo de la Laumontita		
Gonnardita	20		Erionita	36		Laumontita	24	1-2
Thomsonita	40	1-2	Aghanita	48				
Natrolita	40		Levynita	54				
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Si/Al: Rango de relación Si/Al en el grupo estructural

TO₄: Número de tetraedros por celda unitaria

Según Breck:

De acuerdo a la unidad estructural secundaria, Breck establece siete grupos los cuales se muestran en la tabla N° 3⁽¹⁰⁾.

TABLA N° 3. Clasificación estructural de las zeolitas según Breck⁽¹⁰⁾

<p>Grupo 1 (U.S.E. S4R/4/) Analcina Harmoton Philipsita Gismondina Zeolita P Paulingita Laumontita Yugawaralita</p>	<p>Grupo 4 (U.S.E.S6R/6-6/) Faujasita Zeolita X Zeolita Y Chabacita Gmelinita ZK-5 Zeolita L</p>
<p>Grupo 2 (U.S.E. S6R/6/) Heroinita Ofertita Zeolita T Levitita Zeolita Omega Hidrosoalita Losod</p>	<p>Grupo 6 (U.S.E. /5-1/) Mordenita Dakiardita Ferrierita Epistilbita Bikiatita</p>
<p>Grupo 3 (U.S.E. D4R/4-4/) Zeolita A ZK-4</p>	<p>Grupo 7 (U.S.E. /4-4-1/) Heulandita Clinoptilonilita Stilbita Brewsterita</p>

Según Barrer:

Barrer, establece también una clasificación en siete grupos, los cuales se muestran en la tabla N° 4.

TABLA N° 4. Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer⁽¹⁰⁾

<p>Grupo Analcima</p> <p>Analcima Warakita Leucita Viseita Kehoeita</p> <p>Grupo de la Natrolita</p> <p>Natrolita Solecita Mesolita Thomsonita Gonnardita Edingtonita Metanatotrolita</p> <p>Grupo de la Faujasita</p> <p>Faujasita (zeolita X, Y) Pauligita Zeolita A Rho ZK-5</p>	<p>Grupo de la Heulandita</p> <p>Heulandita Clinoptilonilita Brewsterita Stilbita Stellerita Barrerita</p> <p>Grupo de la Philipsita</p> <p>Philipsita Harmoton Gismondina Zeolita P. Garronita Yugawaralita</p>	<p>Grupo de la Mordenita</p> <p>Mordenita Ferrierita Dachiardita Epistilbita Bikiatita ZSM-5</p> <p>Grupo de la Chabacita</p> <p>Chabacita Gmelinita Heroinita Ofertita Levynita Mazzita. Zeolita L. Hidrato de sodalita Hidrato de Cancrinita Losod</p>
--	--	--

3.2.4.2 De acuerdo al tamaño de poro

De acuerdo al número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intracristalino, las zeolitas se pueden clasificar del modo que se muestra en la tabla N° 5.

TABLA N° 5. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros⁽¹⁾

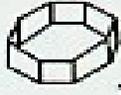
ZEOLITA	ÁTOMOS DE O QUE FORMAN ABERTURA	DIÁMETROS DE PORO (Å)
Poro extragrande	18	$9 < \theta$
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$

3.2.4.3 De acuerdo a su genética

Guth y Caullet⁽¹⁾, propusieron una clasificación de zeolitas basada en la existencia de “módulos genéticos responsables de la formación de la zeolita”, los cuales se definen como un conjunto constituido por la combinación de ciclos y tetraedros aislados. Se han clasificado en cinco grupos principales, los cuales se indican a continuación y como se detalla en la tabla N° 6.

- 1) **Grupo I:** El elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros.
 - 2) **Grupo II:** El elemento genético es un solo tetraedro.
 - 3) **Grupo III:** El elemento genético es una combinación de ciclos de cuatro y seis tetraedros.
 - 4) **Grupo IV:** En cada ciclo se combinan cinco tetraedros a un tetraedro.
 - 5) **Grupo V:** El elemento genético es un ciclo de seis tetraedros.
-

TABLA N° 6. Clasificación genética de las zeolitas⁽¹⁾

Módulos Genéticos	Tipo Estructural	Módulos Genéticos	Tipo Estructural
GRUPO I ELEMENTO GENETICO C4 			
1 C4 	ABW	2 C4 	LTA
2 C4 	YUG	3 C4 	CHA, FAU, GME, KFI
2 C4 	BRE	4 C4 	MER, RHO
2 C4 	GIS, PHI	N C4?  ?	PAU
GRUPO II ELEMENTO GENETICO C4 Y T1  			
1 C4 + 1 T1 	EDI NAT THO	2C4 + 1 T1 	HEU STI
GRUPO III ELEMENTO GENETICO C4 Y C6  			
3 C4 + 1 C6 	OFF ERI FAB LEV	3 C4 + 1 C6 	LTL
		3 C4 + 1 C6 	MAZ
GRUPO IV ELEMENTO GENETICO C4 Y T1  			
1 C5 + 1T1 	BIK	2 C5 + 1T1 	FER
2 C5 + 1T1 	MEL, MFI	2 C5 + 2T1 	MOR EPI DAC
GRUPO V ELEMENTO GENETICO C6 			
1 C6 	AFB CAN LID LDS SOD ANA	2 C6 	LAU
1 0 EC6 			

3.2.4.4 De acuerdo a la relación Si/Al

Las zeolitas también pueden clasificarse de acuerdo a la relación Si/Al presentes en ellas:

- 1) **Zeolitas ricas en Al:** aquellas que poseen una relación atómica entre $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$.
- 2) **Zeolitas con relaciones intermedias:** las que poseen una relación Si/Al entre $2 < \text{Si/Al} < 10$.
- 3) **Zeolitas ricas en Si:** cuando su relación Si/Al ≥ 10 .
- 4) **Zeolitas silicíficas:** cuando su relación Si/Al tiende a ∞ .

3.2.5. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas

Debido a las propiedades que presentan las zeolitas, las mismas se pueden emplear en diversos procesos industriales. A continuación se mencionan algunas de sus aplicaciones:

Como Adsorbentes: puesto que la capacidad de adsorción de las zeolitas depende del volumen poroso y del diámetro de los poros, esto permite que sean utilizadas como adsorbentes, tanto en procesos de purificación como en procesos de separación.

Como Intercambiadores Iónicos: disminuyen la dureza de agua, al intercambiar el Na^+ por el Ca^{+2} y el Mg^{+2} contenidos en el agua, lo cual es de interés tanto en la potabilización como en la purificación de aguas servidas y el tratamiento de aguas industriales.

Como Catalizadores o Soporte de Catalizadores: el reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales se debe a las mejoras que estos producen en la actividad y selectividad, que están relacionadas con una mayor acidez y estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto hacia los reactivos y productos como a los estados de transición.

Otros: recientemente se están aprovechando las zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y para capturar desechos radioactivos.

En la tabla N° 7 se presenta un resumen de las aplicaciones de estos interesantes materiales:

TABLA N° 7. Aplicación industrial de las zeolitas⁽¹⁾

ADSORCIÓN	
Purificación:	
❖	Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural).
❖	Purificación de gases industriales (adsorción de CO ₂ y agua).
❖	Anticontaminantes ambientales: <ul style="list-style-type: none"> ▪ Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas. ▪ Eliminación de compuestos orgánicos de residuales industriales y aguas superficiales (BTX, etilbenceno).
Separación:	
❖	Parafinas lineales de ramificadas, Xilenos y Olefinas.
INTERCAMBIO IÓNICO	
❖	Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca ⁺² y Mg ⁺²).
❖	Eliminación de iones NH ₄ ⁺ de aguas servidas y de metales pesados de residuales industriales.
❖	Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.
❖	Soporte de microbicidas de amplio espectro (Ag y Zn).
CATALIZADORES Y SOPORTES DE CATALIZADORES	
❖	Craqueo catalítico.
❖	Hidrocraqueo e Hidroisomerización.
❖	Transformación de metanol en gasolina.
❖	Alquilación, Isomerización de aromáticos C ₈ y Polimerización.

3.3 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Como catalizadores las zeolitas se caracterizan por su alta acidez y selectividad de forma. Cuando las zeolitas son empleadas como soportes de fases metálicas, las propiedades del componente depositado se complementan con las características del sólido. Las numerosas modificaciones que pueden efectuarse en las zeolitas en términos del número y fuerza de los centros ácidos, sustituciones isomórficas e impregnación de metales, hacen posible el desarrollo de catalizadores convenientemente provistos de las funciones catalíticas necesarias para realizar las reacciones orgánicas deseadas⁽²⁾.

La amplia gama de aplicaciones de las zeolitas como catalizadores en la síntesis de compuestos orgánicos intermediarios y de química fina, son el objeto de estudios cuyos resultados se traducen en numerosas patentes y publicaciones. A continuación se presentan algunas de las propiedades por las cuales las zeolitas son utilizadas como catalizadores⁽²⁾.

3.3.1 Actividad

Es la consecuencia directa del efecto acelerador del catalizador y se define como la velocidad de reacción en moles transformados por unidad de tiempo por masa de catalizador⁽⁷⁾.

Debido tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares, la gran actividad que presentan las zeolitas, impuso su utilización como catalizadores⁽¹⁾, esta elevada actividad se explica en gran parte por:

Una mayor densidad de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que las de las silicoalúminas amorfas).

Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos de la zeolita.

Gran fuerza en los sitios ácidos, en particular para aquellos aluminosilicatos con una relación Si/Al baja.

3.3.2 Selectividad

Está relacionada con el efecto orientador de la reacción hacia un producto de interés⁽⁷⁾.

El tipo de estructura microporosa de las zeolitas les confiere una selectividad muy particular tanto para la adsorción, como para la catálisis, debido a la combinación tridimensional originada por los espacios vacíos. El diámetro de los poros de los tamices moleculares depende del número de tetraedros que conforman el anillo o poro, pero también están determinados por el tipo de catión de compensación presente dentro del cristal. Así mismo, los poros se dilatan ligeramente a temperaturas altas y las vibraciones moleculares de las cavidades permiten a las moléculas pasar a través de los poros vecinos. Estas características estructurales conducen a dos tipos de selectividades:

3.3.2.1 Selectividad geométrica o de forma

La selectividad geométrica, es debida a que la mayoría de los sitios activos de estos sólidos se encuentran en el interior de la estructura, ya que los canales y cavidades poseen un diámetro tal que limita o impide el acceso, formación o salida de moléculas muy voluminosas respecto al tamaño de esos poros y canales, ello permite a la zeolita comportarse como tamiz molecular. Este tipo de selectividad se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia.

Las moléculas muy voluminosas que no pueden penetrar o difundir a través de los poros, presentan una difusividad nula⁽¹¹⁾.

La selectividad geométrica de las zeolitas hace que estos sólidos tengan numerosas aplicaciones tanto en la catálisis de procesos de refinación, petroquímica y síntesis orgánica así como en la separación de mezclas complejas de hidrocarburos. Las aplicaciones más importantes hasta el momento se encuentran en el campo de la catálisis. El descubrimiento de un número importante de nuevas zeolitas así como la posibilidad de modificarlas de numerosas maneras: modificaciones de porosidad, de acidez, agregado de fases catalíticamente activas, etc., permiten proveer desarrollos importantes en su utilización como catalizadores.

La selectividad geométrica se manifiesta en tres formas diferentes⁽⁹⁾:

- 1) **Selectividad hacia los reactivos:** está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos, de acceder a los sitios activos de la zeolita. Esto se ilustra con un esquema en la figura N° 4a, donde un hidrocarburo de cadena lineal es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero el hidrocarburo de cadena ramificada no puede hacerlo.
 - 2) **Selectividad hacia los productos:** sólo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas con diámetros cinéticos más pequeños. Como se ilustra en la figura N° 4b para la preparación del xileno. En las cavidades se forma una mezcla de los tres isómeros, pero sólo la forma *para* de salir a través del poro.
 - 3) **Selectividad hacia los estados de transición:** esta ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio
-

existente en la cercanía de los centros activos, este tipo de selectividad así como las anteriormente mencionadas, se puede visualizar en la figura N° 4c.

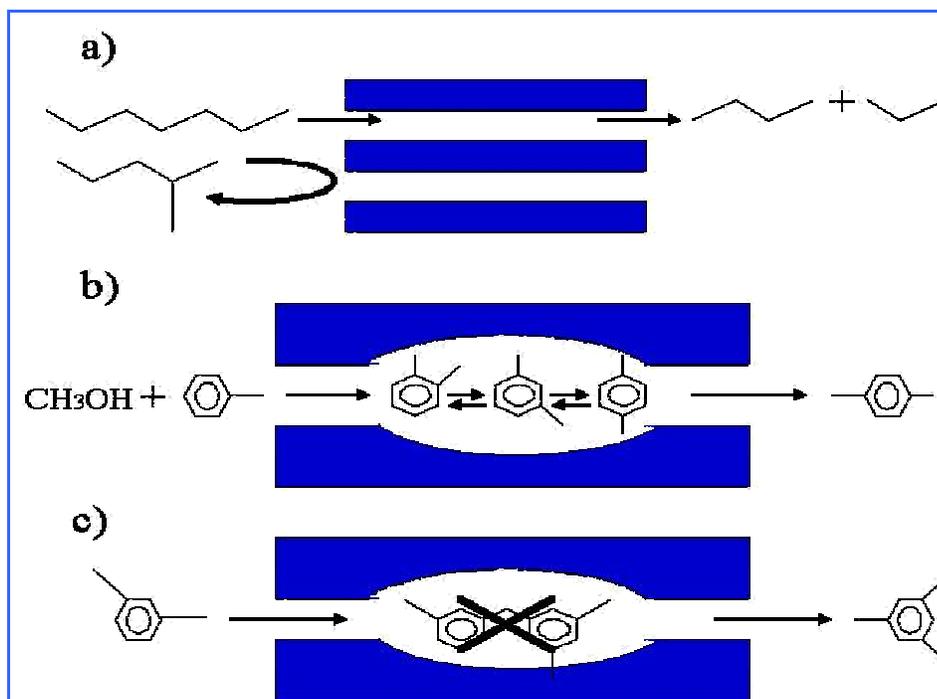


FIGURA N° 4. Tipos de selectividad geométrica: **a)** Hacia los reactantes; **b)** Hacia los productos y **c)** hacia los estados de transición

En la tabla N° 8 se muestran los factores más importantes que influyen en la selectividad geométrica:

TABLA N° 8. Factores que influyen en la selectividad geométrica

Tipo de selectividad	Tipos de Parámetro		
	Diámetro de poro	Diámetro de cavidad	Tamaño de cristales
Los reactivos	Si	No	No
Los productos	Si	No	Si
Los estados de transición	Si	Si	No

3.3.2 Selectividad de naturaleza energética o electrostática

Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares, como de moléculas insaturadas. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas. Mientras que la selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.)⁽¹⁾.

3.3.3 Estabilidad

Es la característica que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador⁽⁷⁾.

Una buena estabilidad viene dada por una pérdida muy lenta de actividad del catalizador bajo las condiciones de reacción y por la capacidad de recuperar actividad por regeneración. En realidad, sólo teóricamente es posible que un catalizador permanezca inalterado en el transcurso de la reacción, en la práctica esto es imposible. Entre las causas que hacen que ocurra una evolución del catalizador con la subsecuente pérdida de actividad, selectividad o de estabilidad se tienen⁽¹²⁾:

La deposición de coque sobre catalizadores por la intervención de reacciones parásitas como hidrogenólisis, polimerización, ciclización y transferencia de hidrógeno.

El ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o venenos.

El aumento de tamaño de los cristales de un metal soportado.

El cambio de la estructura cristalina del soporte.

La adsorción progresiva de contaminantes o venenos presentes en la carga o en los productos.

3.4 ZEOLITA ZSM-5

3.4.1 Definición

Pertenece a la familia pentasil, y se caracterizan por tener 96 tetraedros por celda unitaria y una relación silicio/metal comprendida entre 15 e infinito. La unión de cinco tetraedros conforman la unidad de construcción T_8O_{16} y según la clasificación estructural de Meier dicha zeolita pertenece al grupo C_5-T_1 (ver tabla N° 2) y presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria⁽¹³⁾:



3.4.2 Estructura

Desde el punto de vista estructural, esta zeolita comprende en su construcción un número infinito de estructuras intermedias y se hace a partir del ensamblaje de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros mostrado en la figura N° 5a. Las mismas se unen a través de sus bordes para formar cadenas, como puede observarse en la figura N° 5b, las cuales al combinarse generan láminas características de las zeolitas pentasil, figura N° 5c⁽¹⁴⁾.

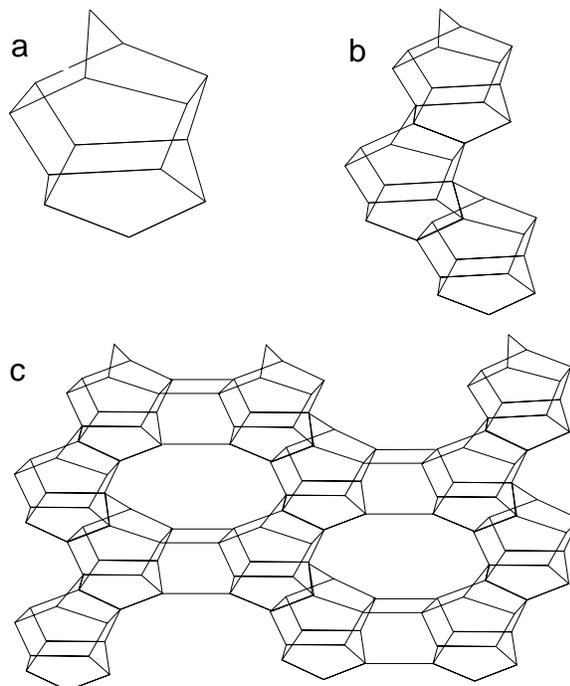


FIGURA N° 5. Estructura característica de la zeolita ZSM-5: **a)** Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros; **b)** Cadenas y **c)** Láminas

La zeolita en función de la relación Si/Al, presentará los siguientes parámetros de celda unitaria:

$$a = 20.10-20.07 \text{ \AA} \quad b = 19.90-19.86 \text{ \AA} \quad c = 13.40-13.36 \text{ \AA}$$

La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional de la zeolita ZSM-5 (figura N° 6), ya que se realiza de manera que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es de simetría ortorrómbica y/o monoclinica, la cual presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno rectilíneo y otro sinusoidal, a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å⁽¹⁾.

Los anillos de diez átomos de oxígeno regulan la entrada a los canales, los canales en zigzag presentan dimensiones comprendidas entre 5.4 y 5.6 Å, mientras que las dimensiones de los canales rectos están entre 5.1 y 5.7 Å. El espacio libre en la intersección de los canales es de 9 Å y el total vacío resultante ocupa alrededor del 33% del volumen del cristal⁽¹³⁾.

Los cationes de compensación presentes en éstos sólidos son móviles y pueden ser intercambiados por otros (mono o bivalentes). El sistema poroso de la zeolita ZSM-5 es presentado en la figura N° 6:

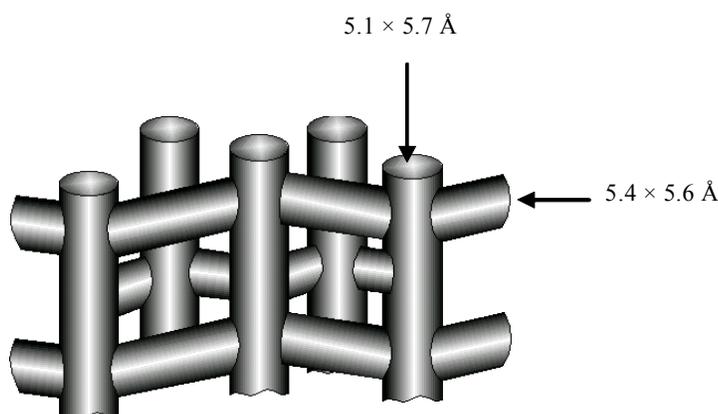


FIGURA N° 6. Sistema poroso de la zeolita ZSM-5

Según algunos autores, los átomos de aluminio, y por ende los sitios protónicos de estos sólidos se encuentran localizados en la intersección de sus canales⁽¹⁾.

3.4.3 Síntesis de las Zeolitas

Las zeolitas sintéticas son obtenidas partiendo de soluciones acuosas típicas de hidróxido de sodio, aluminato de sodio y silicato de sodio, homogéneas y de composición adecuada.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, como lo son: concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura, la naturaleza, y la concentración de los promotores que se introduzcan⁽²⁾.

Para producir una zeolita del tipo deseado, se requiere seguir una serie de pasos que envuelven como etapas intermedias la formación de un hidrogel de aluminosilicato y su posterior cristalización, pero siempre bajo condiciones cuidadosamente controladas⁽¹⁵⁾.

La síntesis se realiza a partir de tres soluciones acuosas: hidróxido de sodio, (NaOH), aluminato de sodio ($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3); estas soluciones son típicamente transparentes y fluidas. Se mezclan el hidróxido de sodio con el aluminato de sodio hasta homogeneizar la solución, luego se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla, proceso que se efectúa lentamente notándose que la solución resultante se pone turbia y el líquido se vuelve gelatinoso y viscoso, es decir, se forma el gel⁽¹⁵⁾.

Durante la cristalización del gel, los iones Na, los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a formar la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva. A continuación comienza la formación de núcleos, que sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolitas durante el periodo de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo unas micras. Esta secuencia se ilustra esquemáticamente como sigue⁽¹⁵⁾:

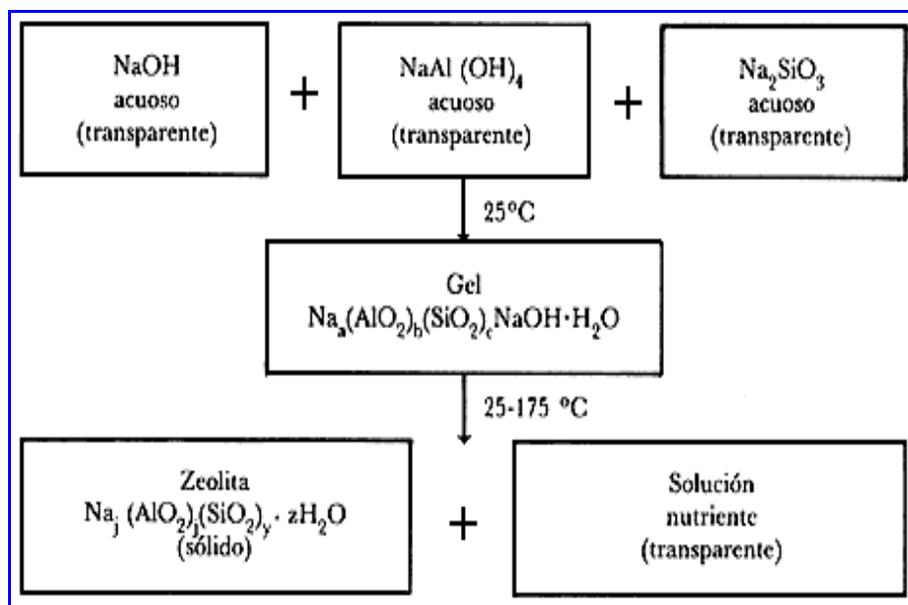


FIGURA N° 7. Síntesis de Zeolitas

El proceso de síntesis de la zeolita ZSM-5 no difiere mucho de las síntesis convencionales, salvo en que el componente alcalino que promueve el proceso de polimerización del gel es un base aminada orgánica como el hidróxido de tetrapropilamonio (TPA), introducido en solución para que alrededor de sus macromoléculas se ordenen los tetraedros de silicio y aluminio. Una vez conseguida la cristalización se eliminan las moléculas orgánicas, mediante un tratamiento térmico, y sólo queda el sólido zeolítico, es decir, un esqueleto compuesto de tetraedros de silicio y aluminio cuya porosidad se debe a la estructura del TPA. Las condiciones típicas de cristalización requieren temperaturas entre 150 y $200^\circ\text{C}^{(15)}$.

3.4.4 Factores que Influyen en la Síntesis de una Zeolita

Entre los factores que influyen en la síntesis de una zeolita se encuentran⁽¹⁶⁾:

1) Naturaleza de los reactivos:

a. Agua: constituyente esencial de la mezcla reaccionante, es el medio que contiene las especies que van a ser cristalizadas.

b. Naturaleza y fuente de los cationes de compensación: los cationes generalmente utilizados son los alcalinos y los alcalinotérreos o derivados de aminas e iones cuaternarios; son introducidos en forma de bases (lo que permite ajustar pH) o en forma de sales y determinan el tipo de zeolita a formarse. Cationes monovalentes conducen a zeolitas más ricas en aluminio que los cationes bivalentes.

c. Fuente de elementos estructurales: frecuentemente se utilizan soluciones de silicatos y aluminatos alcalinos que actúan al mismo tiempo como fuente de cationes de compensación.

d. Aditivos: son empleados generalmente en la síntesis de zeolitas para complementar y/o reemplazar los cationes de compensación como orientadores de estructura.

2) Composición de la mezcla reaccionante:

La proporción de los reactivos promotores de la zeolita es importante ya que la composición química del gel generalmente depende de ésta.

3) Modo de preparación de la mezcla reaccionante:

El estado físico de los reactivos, el orden de introducción, la homogenización de la mezcla, entre otros, son factores que influyen en la naturaleza y concentración de las especies intermedias y en consecuencia sobre el producto de la síntesis.

4) Maduración:

Si se deja reposar el gel antes de llevarlo a la temperatura de cristalización se produce una reorganización química y estructural que conduce a la obtención de zeolitas diferentes de acuerdo al tiempo de reposo.

5) Tipo y naturaleza del reactor:

La forma y volumen del reactor son de gran importancia, sobre todo cuando se desea asegurar la uniformidad de la temperatura en ausencia de agitación. Por otro lado, el material del reactor puede introducir contaminación no controlada al proceso debida a la corrosión y/o dilución.

6) Sembrado:

Consiste en añadir cristales de la zeolita a sintetizar en el gel de síntesis, lo que permite reducir el período de inducción, incrementar la velocidad de cristalización y por lo general conduce a productos más puros.

7) Temperatura de cristalización:

Está comprendida en un rango que va desde la temperatura ambiente hasta 300 °C y es fijada según la zeolita a sintetizar. Mientras mayor es la temperatura de cristalización menor es el volumen poroso de las zeolita. Las zeolitas que presentan volúmenes porosos elevados ($0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) son sintetizadas a temperaturas inferiores a

100 °C mientras que las zeolitas con volúmenes porosos medianos y bajos (0,15 - 0,20 cm³/g), como la ZSM5, son sintetizadas a temperaturas superiores a los 120 °C.

8) Presión:

El efecto de este parámetro sobre el producto de la síntesis ha sido poco estudiado ya que para temperaturas de reacción superior a los 100°C generalmente se trabaja a presión autógena⁽¹⁾.

9) Agitación:

La agitación es necesaria para mantener una temperatura homogénea en el sistema reaccionante. Sin embargo, en algunos casos dicha agitación no es aconsejable. Zeolitas como las X e Y sólo se forman en geles estáticos. Una agitación de gel de síntesis conducirá a otros productos , como la zeolita A⁽¹⁾.

10) Tiempo de cristalización:

Dependiendo de la zeolita que se desee sintetizar y de las condiciones de operación de la síntesis, en particular de la temperatura de reacción, el tiempo de cristalización puede variar entre minutos y meses. Por otra parte, si se deja evolucionar el medio de síntesis aparecerán fases cristalinas sucesivas pasando desde la menos hasta las más estables. Esto constituye dificultad suplementaria en la obtención de fases puras ya que una segunda o tercera fase puede formarse antes de que la primera termine de generarse⁽¹⁾.

3.4.5 Tratamientos Aplicados (modificaciones)

Con la finalidad de incrementar la resistencia, estabilidad y por lo tanto la vida útil de las zeolitas, se propician cambios en sus propiedades fisicoquímicas mediante la aplicación de diversos tratamientos entre los cuales se encuentran⁽¹⁷⁾:

3.4.5.1 Intercambio iónico

Una de las características de mayor importancia de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, por otros cationes.

Como las zeolitas poseen una carga negativa efectiva por celda unitaria que es igual al número de tetraedros de aluminio que presentan, éstos son neutralizados por cationes de compensación, lo que conduce a una actividad nula en reacciones ácidas. Desde este punto de vista, se hace necesario el reemplazo parcial o total de los cationes de compensación por protones o por cationes metálicos multivalentes.

Los aspectos a considerar para el intercambio iónico son las características estructurales, la relación Si/Al, la carga, el tamaño y concentración de las especies catiónicas en la solución de intercambio debido al efecto que éstos tienen sobre la velocidad y el grado de intercambio.

Las zeolitas protónicas pueden ser obtenidas mediante un tratamiento directo con ácidos diluidos y mediante el intercambio con soluciones de sales de amonio seguido de una descomposición térmica con la finalidad de remover el amoníaco, siendo éste último el más utilizado porque no varía la cristalinidad de la zeolita original.

3.4.5.2 Desaluminación

La resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas incrementa al disminuir la cantidad de aluminio intrarreticular, esto es, al aumentar la relación Si/Al estructural. Sin embargo, los intentos por sintetizar zeolitas de poro grande y tridimensionales, en cuanto a la difusión de reactivos y productos multiramificados, tales como las zeolitas X e Y, han sido infructuosos. Es por ello que la desaluminación se ha convertido en una de las técnicas de modificación de zeolitas más utilizada y por ende una de las más estudiada. La misma consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio de la estructura cristalina sin afectar considerablemente el grado de cristalinidad del sólido⁽¹⁾.

Entre los métodos de desaluminación se encuentran⁽¹⁾:

3.4.5.2.1 Desaluminación por intercambio

Consiste en reemplazar el aluminio extraído en su posición dentro de la estructura cristalina por un átomo de silicio proveniente de un agente externo, sin que se produzcan cambios en la porosidad ni en la cristalinidad del sólido.

3.4.5.2.2 Desaluminación por remoción

Este método no está aun claro⁽¹⁾, se supone que las vacancias, creadas por la remoción de aluminios son llenadas por átomos de silicio que pueden provenir de un proceso de recristalización, simultáneo a la desaluminación, o de sílice ocluida o superficial. Este método generalmente produce modificaciones en la porosidad y cristalinidad del sólido.

3.4.5.3 Aluminación

La aluminación es un procedimiento utilizado para la incorporación de átomos de aluminio a la estructura zeolítica. Este es un método secundario de síntesis ya que se utiliza cuando la inserción del aluminio, durante la síntesis primaria, no es satisfactoria y su eficacia depende de la temperatura y del tiempo de reacción.

3.4.6 Aplicaciones Industriales

La zeolita ZSM-5 se emplea tanto en la industria de refinación como en la petroquímica en diversos procesos de interconversión de hidrocarburos. Uno de los procesos industriales en el que se emplea ZSM-5 y además ofrece un ejemplo de catálisis selectiva es la producción de *p*-xileno el cual se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico, que a su vez es la materia prima para la producción de fibras de poliéster como el “terileno”.

La selectividad de la ZSM-5 en una reacción, se debe a la diferencia en la velocidad de difusión de los distintos isómeros a través de los canales. Esto se confirma por la observación de que la selectividad aumenta con la temperatura, lo que indica la importancia creciente de la limitación de difusión. La velocidad de difusión del *para*-xileno es aproximadamente 1000 veces mayor que la de los otros dos isómeros. El *meta* y el *orto*-xileno no caben fácilmente en los poros y por tanto no se pueden difundir a través de los poros. Los xilenos se isomerizan dentro de los poros, y el *para*-xileno se difunde hacia la estructura externa, mientras los isómeros *orto* y *meta* quedan atrapados y tienen más tiempo para convertirse en la forma *para* antes de abandonar los sitios activos de las zeolitas. Se ha obtenido una conversión selectiva a *para*-xileno de hasta el 97% con un tratamiento adecuado del catalizador.

La zeolita ZSM-5 se emplea como catalizador en la desproporción del tolueno (un subproducto de la refinación del petróleo) para formar benceno y *para*-xileno, ambos productos muy valiosos. Es también el catalizador empleado para convertir el

metanol en hidrocarburos. La conversión en hidrocarburos sobre la ZSM-5 permite obtener principalmente hidrocarburos de cadena ramificada y aromáticos en el intervalo C₉-C₁₀, ideal como componente para combustible de alto octanaje⁽⁹⁾.

En general el tamaño de los poros, la alta resistencia térmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación no sólo en la industria petrolera, sino también en la petroquímica y en química fina.

3.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

3.5.1 Definición

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos fases activas con funciones diferentes, mediante las cuales puede acelerar diferentes reacciones⁽¹⁸⁾. Muchos procesos industriales de refinación y petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones, una hidrogenante y/o deshidrogenante y una ácida y/o básica. Dichos catalizadores desempeñan una doble función:

- 1) *Una función hidrogenante y/o deshidrogenante*, suministrada por el metal noble (Pt, Pd,...) y/o por óxidos de metales de transición (Ni, Mo, W, Zn, (NiMo)S,...) soportados sobre la estructura del sólido usado como soporte.
- 2) *Una función ácida*, suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita,...)⁽¹⁹⁾.

Lo anteriormente expuesto, se puede observar en la figura N° 8:

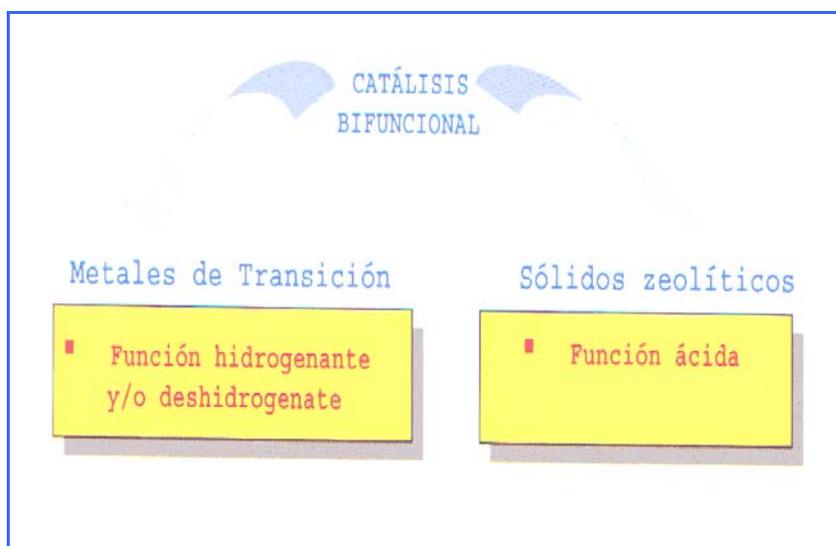


FIGURA N° 8. Representación esquemática de la catálisis bifuncional

3.5.2 Preparación de Catalizadores Bifuncionales

El objetivo principal en la preparación de catalizadores soportados, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte. Las partículas metálicas deben ser lo suficientemente pequeñas y deben estar distribuidas lo más homogéneamente posible, lo cual significa, que las etapas involucradas en la preparación del catalizador bifuncional, deben ser optimizadas⁽²⁰⁾.

3.5.3 Introducción del Metal en la Matriz Zeolítica

Existen diferentes métodos de introducir la fase metálica en el soporte, siendo los más comunes:

3.5.3.1 Intercambio iónico

En el caso de un soporte zeolítico, esta técnica consiste en colocar el soporte en contacto con una solución del precursor metálico, el cual es usado, generalmente, bajo la forma de un complejo amino, manteniéndose este sistema en agitación durante un tiempo determinado. Para este proceso se requiere un control del pH, con el fin de garantizar que la sal metálica no hidrolize, evitándose así, el colapso subsiguiente de la estructura zeolítica⁽²⁰⁾.

El intercambio, producido por el reemplazo de los cationes de compensación, distribuidos a través de la estructura intracristalina, produce una buena dispersión del metal. Sin embargo, la capacidad de intercambio del soporte depende de la relación silicio – aluminio intrarecticular; de esta manera se tiene que, con un incremento de esta relación disminuye la capacidad de intercambio del sólido, ya que existe una menor cantidad de átomos de aluminio sobre los cuales se lleva a cabo la compensación de cargas negativas por los cationes. Por otro lado, al disminuir la relación silicio – aluminio, el número de cationes intercambiado será mayor, ya que existe una mayor cantidad de átomos de aluminio en la matriz zeolítica.

La uniformidad en la dispersión de la fase metálica sobre el soporte zeolítico, no depende del proceso de intercambio iónico; sino más bien, de la temperatura de calcinación del sólido.

3.5.3.2 Intercambio iónico por competición

Los estudios de los catalizadores preparados por intercambio catiónico indican que el estado de los metales introducidos es fuertemente influenciado por las condiciones experimentales del intercambio.

El intercambio por competición consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo amino, en presencia de un ión competidor, NH_4^+ ; este produce un aumento en la concentración de los iones metálicos de la solución, y facilita el proceso de migración del ión precursor hacia el interior del grano del sólido.

La mayoría de las sales de los metales de transición son fácilmente hidrolizables en solución básica. Por lo tanto, el intercambio de una zeolita sódica puede ocasionar la precipitación de la sal del metal bajo la forma de hidróxido; lo que trae como consecuencia una disminución tanto en la dispersión del metal intercambiado como su reducibilidad. Para evitar la hidrólisis de los complejos de los metales de transición, el intercambio catiónico debe realizarse a pH relativamente bajos (pH~5-7), estando la zeolita en forma amoniacal y empleando aminocomplejos estables de cada metal.

Los cationes más comunes empleados para la introducción de metales de transición en una zeolita, son los aminocomplejos de cada metal, por ejemplo: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. Puesto que estos iones se intercambian con los cationes de la zeolita, el metal estará perfectamente disperso microscópicamente en la zeolita, siempre y cuando los tratamientos posteriores no provoquen su migración. No obstante, al ser las cantidades del complejo metálico (~ 0,5-2% peso) muy inferiores a la capacidad de intercambio de la zeolita, esta técnica de intercambio no garantiza

una buena distribución macroscópica homogénea. En efecto, puesto que la velocidad de intercambio de estos complejos metálicos es mucho mayor que su velocidad de difusión al interior del grano, los mismos se intercambiarán preferencialmente en la periferia del grano de la zeolita. Para que esta distribución sea homogénea, el intercambio debe realizarse en presencia de un ión competidor en exceso, por lo general el NH_4^+ , lo cual provocará un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda⁽²¹⁾.



Ello conduce a la existencia de iones $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ (M = metal de transición Pt o Pd) en solución, los cuales podrán migrar al interior del grano de la zeolita⁽²²⁾.

3.5.3.3 Impregnación

Esta técnica consiste en colocar al soporte en contacto con una solución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, la cual es luego evaporada quedando el precursor metálico depositado sobre la superficie del soporte.

De esta manera se garantiza una cantidad de solución suficiente para llenar los poros de la zeolita, permitiendo la introducción de los precursores metálicos al interior del sólido, donde ocurre un intercambio iónico con los cationes compensadores de carga de la zeolita. Por medio de este método, se permite que la cantidad de componente activo que es incorporado al interior del soporte, sea controlada, y sin existir limitación máxima de carga⁽²²⁾. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme, y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo.

3.5.3.4 Síntesis directa

La técnica de síntesis directa, consiste en incorporar el metal durante la síntesis del sólido zeolítico.

Aquí, la capacidad de intercambio metálico, a diferencia del intercambio iónico, no está limitada por el contenido de aluminio en la red, debido a que el metal se encuentra en la carga de síntesis y las propiedades químicas de los catalizadores metálicos tienen un efecto directo sobre el producto final.

3.5.3.5 Intercambio – Impregnación

En esta técnica, el soporte zeolítico es colocado en una solución acuosa del precursor metálico, el sistema es mantenido en agitación durante un tiempo determinado, manteniendo controlado el pH, el cual varía dependiendo del tipo de metal con el que se quiere impregnar el soporte. En el interior de la solución ocurre un intercambio iónico entre el catión de compensación y el precursor metálico, esto permite, además, una mejor dispersión del metal en el soporte. Esta solución es posteriormente evaporada, permitiendo de este modo, la deposición del metal sobre el soporte.

3.5.4 Activación de los Catalizadores Bifuncionales

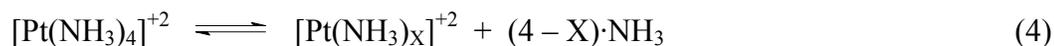
El tratamiento térmico (activación) es la etapa final en la preparación del catalizador y su incorrecta realización puede tener efectos negativos considerables en la eficacia del catalizador. Para obtener una buena dispersión microscópica del metal, lo que se traduce en un catalizador más efectivo, es necesario seleccionar las condiciones de activación adecuadas, de tal manera que se evite la migración y aglomeración del metal y al mismo tiempo que se produzca su completa reducción, ya que es el metal en estado de oxidación cero la especie activa en las reacciones de hidro-deshidrogenación⁽²⁰⁾. En el caso de los catalizadores Pt/zeolita, las mejores

condiciones están bien definidas. Independientemente de la estructura zeolítica, la mejor dispersión se obtiene al calcinar el complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -zeolita a 300°C en un sistema dinámico y en condiciones (altura de lecho, flujo de aire seco, velocidad de incremento de temperatura) tales que el agua y el amoníaco desorbido tengan muy poco contacto con el catalizador. Varios estudios han demostrado que se obtiene una mayor dispersión a 300°C ⁽²³⁾, la cual es la mínima temperatura necesaria para obtener, en las condiciones operatorias escogidas, la completa descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$. La temperatura de reducción bajo hidrógeno no ejerce prácticamente ningún efecto sobre la dispersión.

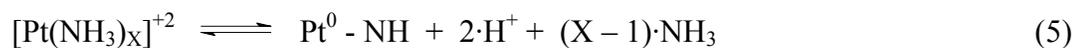
En el caso de los sistemas Pt/HY se tiene que, a 300°C se observa una máxima dispersión del platino, así como también una máxima quimisorción de H_2 ⁽²⁴⁾.

La descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ puede describirse a través de las siguientes reacciones⁽²¹⁾:

1. Descomposición del complejo tetraamino:



2. Descomposición del complejo de amina:



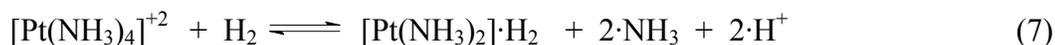
3. Autoreducción de los iones Pt^0 :



La descomposición del complejo tetraamino, genera los sitios protónicos que habían sido eliminados al intercambiarse el complejo de platino.

Por debajo de la temperatura óptima (300°C), una parte del complejo platino-tetraamino no es descompuesta y un tratamiento subsiguiente con hidrógeno (reducción) provocaría la formación de hidruros inestables, los cuales conducirían a la aglomeración del metal. El esquema de reacciones mostrado ilustra este fenómeno:

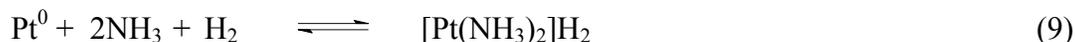
1. Formación del hidruro:



2. Descomposición del hidruro:



Cuando la temperatura de calcinación es superior a 300°C, la dispersión también disminuye debido, nuevamente, a la rápida formación de hidruros inestables y móviles, producidos de la reacción del platino metálico (reacción inversa de (8)) con el amoníaco y el hidrógeno formado por la rápida descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$:



En el caso del paladio, la descomposición del complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ se produce a través del mismo mecanismo propuesto para el platino (reacciones (4), (5) y (6)), sin embargo, para este metal, la temperatura de 300°C no es lo suficientemente elevada para asegurar la total descomposición del complejo tetraamino y de los hidruros que pueden eventualmente formarse. Por lo tanto, en este caso la temperatura de calcinación bajo aire seco debe superar los 400°C y la reducción bajo hidrógeno es necesaria para la reducción completa del metal. Esta reducción debe realizarse a 150°C para evitar la migración hacia la superficie y debe ser seguida de un incremento muy lento hasta los 500°C. Esto último asegura la reducción completa de esos iones.

Es recomendable efectuar la calcinación con incrementos de temperatura muy bien controlados y bajo un fuerte flujo de aire seco, puesto que se ha comprobado que produce una excelente dispersión del platino sobre zeolita ZSM-5.

De lo anterior se puede concluir que hay dos factores determinantes en las condiciones de calcinación. La tasa de reducción de los complejos de Pt es máxima a una temperatura de 300°C; esta temperatura puede ser reconocida como un umbral, en el cual, por debajo de la misma, la descomposición ocurre de manera muy lenta, como para que se de en forma completa durante el tiempo, en que por lo general se deja la muestra calcinada (3 horas). De allí que, solo una porción del complejo de platino es descompuesto, el resto es por lo general reducido por el hidrógeno, en el momento de activar el catalizador, produciéndose así, una gran aglomeración del metal. No obstante, este efecto de estabilidad, producido por la temperatura, no explica el por qué se producen catalizadores con una aglomeración de la fase metálica, cuando estos son calcinados a temperaturas mayores de 300°C, donde la descomposición del complejo ocurre mucho más rápido.

Estudios sobre la dispersión y posible localización del platino en zeolitas ZSM-5 en función del tratamiento térmico, demostraron que el tamaño de las partículas de platino es función de la temperatura de activación en O₂, considerando el sistema de poros de la ZSM-5, la influencia de la temperatura de activación en la dispersión del Pt en este soporte, posiblemente se deba a la posición de los iones Pt⁺² (formados por la descomposición del [Pt(NH₃)₄]⁺²) en la zeolita antes de la reducción en H₂.

En la reducción a 300°C, los átomos de platino forman aglomerados de 5 a 6 Å, la mayoría de los cuales permanecen ocluidos en estos canales e intersecciones a lo largo y ancho de la zeolita. Cuando la activación es a temperaturas más altas (350°C), la mayoría de los iones Pt⁺² probablemente migran a posiciones cerca de la boca de los poros de la zeolita. En la reducción a 400°C, los átomos del metal migran gradualmente a la superficie externa del soporte, donde forman grandes partículas en

el orden de 20 a 25 Å en tamaño. Un incremento de temperatura (450°C), probablemente causaría una migración de los iones Pt^{+2} hacia la superficie externa de los cristales de zeolita, donde la reducción de los átomos del metal darían cristales de gran tamaño, entre 30 y 55 Å.

3.5.5 Aplicaciones de los Catalizadores que contienen Pt y Pd

Estos catalizadores son empleados en reacciones de:

Eliminación de heteroelementos (hidrotatamiento).

Ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueo, desparafinación).

Rearreglos (reformación, isomerización de naftas livianas, isomerización de cortes aromáticos C_8).

Deshidrociclización (aromatización de parafinas).

Las tres primeras se efectúan en atmósfera de H_2 , y la última, por razones termodinámicas, se realiza en ausencia de H_2 .

La introducción de, Pt o Pd metálicos en zeolitas, es causante de la activación de enlaces C-H, por lo que son útiles en reacciones de⁽⁷⁾:

Deshidrogenación

Aromatización

Oxidación

El uso de óxidos metálicos en lugar de los metales nobles se aplica a procesos de oxidación de sustratos inorgánicos y orgánicos.

El platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidro-deshidrogenante elevada y ésta puede lograrse, bajo condiciones óptimas de activación y una excelente dispersión de dichas fases metálicas en el soporte. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre y/o nitrógeno, estos metales pierden su actividad hidro-deshidrogenante, ya que el azufre se adsorbe tanto en el metal como en el soporte desequilibrando el catalizador bifuncional⁽²⁵⁾.

La tabla N° 9 resume los diferentes tipos de reacciones catalizadas con metales:

TABLA N° 9. Ejemplos de reacciones catalizadas con metales⁽²⁶⁾

REACCIÓN	CATALIZADORES TÍPICOS DE METAL	METALES ALTOS EN ACTIVIDAD
Hidrogenación Aromáticos	Grupo VIII, Mo, W, Re	Pt, Rh, Pd
Deshidrogenación	Grupoo VIII, Mo, W, Re	Pt, Gh, Pd
Deshidrociclización	Grupo VIII	Pt, Pd
Hidrogenólisis	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru	Pt, Ir
Ruptura C-C	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru	Pt, Ir
Ruptura C-N	Grupo VIII, Re, W, Mo	Ru, Ir, Ni
Ruptura C-S	Grupo VIII, Re, W, Mo, Cu	Ni, Pt, Pd
Isomerización	Grupo VIII, Re, W, Mo, Cu, Ag	Ni, Pt, Pd
Cambio de doble enlace	Grupo VIII	Ni, Pt, Pd
Esqueletol	Grupo VIII	Pd, Pt
	Pt, Pd, Ir, Au	Pt

3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZEOLÍTICOS

Para determinar el grado de pureza, cristalinidad y garantizar que los sólidos posean las propiedades catalíticas adecuadas (actividad, selectividad y estabilidad) en el ambiente de reacción, es necesario una caracterización de cada una de las muestras a utilizar, antes de realizar la evaluación catalítica de las zeolitas sintetizadas y modificadas⁽¹⁵⁾.

Las técnicas de análisis convencional más empleadas en la caracterización de zeolitas son la Difracción de Rayos-X (DRX), Adsorción Física de Nitrógeno (ASE), el Análisis Químico Elemental (AQE), Termodesorción Programada de Amoníaco (TDP-NH₃), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), además es posible evaluar algunas de las propiedades de los sólidos mediante reacciones modelo como lo son: la hidrogenación de tolueno y la reacción de craqueo de n-heptano.

3.6.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

En un principio, la DRX fue utilizada para la determinación de la estructura de los cristales. Sin embargo, en la actualidad se utiliza esta técnica para la determinación de estructuras, análisis químico, estudio de equilibrio de fases, medidas del tamaño de partículas y para la determinación de la orientación de un cristal o de un grupo agregado policristalino.

La conformación de un material cristalino puede ser representada por un número infinito de celdas unitarias idénticas conectadas entre si. Por ello para describir la estructura de este tipo de materiales, es suficiente describir sólo una de esas celdas, la celda unidad. Como las dimensiones de la celda unidad son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación de la región de los rayos-X,

la interacción de este tipo de radiación con la materia puede generar el fenómeno de difracción. En este proceso se pueden observar interferencias constructivas siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada por la ecuación introducida por W.L. Bragg, en forma general⁽¹⁶⁾:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen} \theta_{hkl} \quad (10)$$

Donde:

λ = longitud de onda de la radiación incidente.

d_{hkl} = distancia entre la familia de planos hkl.

θ_{hkl} = ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg.

Para un determinado material los valores de d_{hkl} están definidos por su estructura, a una longitud de onda λ dada; del haz de rayos-X incidente emergerán haces difractados sólo a valores particulares del ángulo θ_{hkl} . Al registro que contiene información sobre la posición de los máximos de difracción, la forma de esos máximos y sus intensidades, realizado con una película fotográfica o por medios electrónicos, se le llama *patrón de difracción*.

Un ejemplo de la utilidad de esta técnica se presenta durante la síntesis de zeolitas, en donde pueden formarse varias fases cristalinas, bien sea simultáneamente o por la transformación de una fase en otra⁽¹⁾.

Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos X característicos que pueden ser utilizados tanto cualitativa, para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas, como cuantitativamente, para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad así como los parámetros de la celda unitaria⁽¹⁷⁾.

3.6.1.1 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo se fundamenta en el hecho de que cada material cristalino da un patrón único de difracción de rayos X y este patrón es el que lo diferencia de los demás materiales cristalinos. Esta “huella digital” es la que se emplea para la identificación.

En materiales cristalinos como las zeolitas, la identificación utilizando los tres picos más intensos, de una muestra patrón considerada perfectamente pura y cristalina, no siempre da resultados debido a que estos materiales cristalinos son algo complejos y las intensidades relativas varían dependiendo del catión de compensación, del contenido de agua, de la relación silicio/aluminio y de si el material contiene o no agente orientador orgánico. Para estos materiales existe una recopilación de patrones de difracción publicada por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA) que es muy útil⁽¹⁸⁾.

3.6.1.2 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo, tiene por finalidad determinar el grado de pureza, cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria. Se realiza seleccionando uno o más picos del patrón de difracción, los cuales deben corresponderse con una señal que esté bien asociada a una especie cristalina determinada. Para una evaluación cuantitativa debe tenerse sumo cuidado en la selección de los tipos de difracción cuyas intensidades van a compararse, ya que en algunas señales, especialmente las que se encuentran a bajo ángulo de difracción, varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de la zeolita⁽¹⁾.

3.6.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

Existen dos métodos que son utilizados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas; el método volumétrico, en donde el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza⁽¹⁾.

La adsorción física de gases, involucra diferentes métodos que permiten obtener información sobre las distintas propiedades de un catalizador a través de la comprensión de los siguientes parámetros: área superficial, tamaño y volumen de los poros, tamaño de las partículas, densidad, etc.

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura de estado líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas permite que las débiles fuerzas de adsorción tipo Van der Waals cobren importancia en el fenómeno, lo cual facilita las medidas experimentales⁽¹⁴⁾.

Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como N₂ sobre el sólido recién activado (desgasificado), es decir, liberar el sólido de cualquier agente extraño como el vapor de agua o moléculas de hidrocarburos, etc.; que ya vienen adsorbidas en su superficie tanto interna como externa. Esto se hace con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros. Éste fenómeno ocurre debido a interacciones puramente electrostáticas, donde las moléculas del adsorbato se mantienen unidas a la superficie del sólido por fuerzas de Van der Waals, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente)⁽¹⁷⁾. Existen 5 tipos diferentes que se presentan en la figura N° 9:

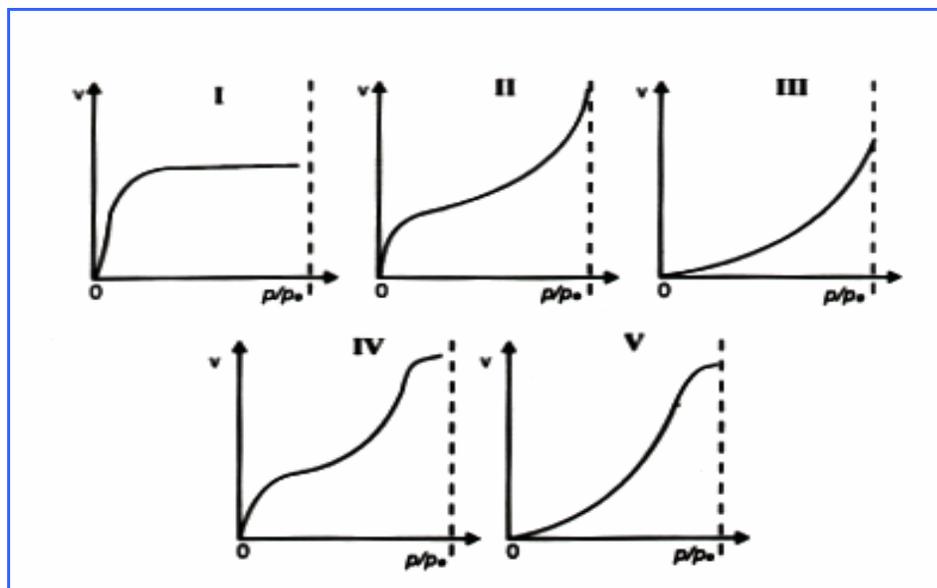


FIGURA N° 9. Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer⁽¹⁷⁾

La adsorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), la cual indica la presencia de microporos ($\theta < 20 \text{ \AA}$) en el sólido⁽¹⁷⁾.

Los resultados que se obtienen a partir de una isoterma del tipo I, están ligados a las propiedades texturales de los sólidos microporosos. A partir de la ecuación de Langmuir se puede determinar el valor del área superficial del sólido y por extrapolación de la parte plana de dicha isoterma hasta una presión relativa de cero, se obtiene el volumen microporosos del sólido⁽¹⁷⁾.

3.6.3 Análisis Químico Elemental (AQE)

Esta técnica proporciona la constitución elemental de los sólidos analizados de manera cualitativa y cuantitativa. Dicho análisis resulta de gran utilidad, ya que además de detectar trazas de elementos a concentraciones tan bajas como 1 ppm (utilizando para ello una fuente externa que provea luz de longitud de onda adecuada), permite realizar determinaciones aún en presencia de muchos otros elementos, independientemente del estado en que se encuentre la muestra⁽¹⁹⁾.

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera⁽²⁰⁾:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (11)$$

Donde:

A = absorbancia.

ε = coeficiente de absortividad molar

b = espesor de la celda (cm.)

c = concentración (g/l)

Como “ ε ” y “b” son valores constantes su producto es una constante por lo que, en la gráfica de absorbancia en función de la concentración, el valor de $\varepsilon \cdot b$ corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

3.6.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

Es una técnica que se utiliza para caracterizar la acidez de catalizadores. En este análisis, el gas portador puro (típicamente helio) fluye sobre la muestra mientras que la temperatura se eleva para desorber el gas previamente fijado por adsorción (NH₃). Se detecta y analiza el índice de la desorción. Esta ‘huella digital’ característica (termodiagrama) formada así, se utiliza para determinar, por ejemplo, la distribución y fuerza de los sitios ácidos en el sólido. La figura N° 10, representa un esquema en bloque del método de TPD-NH₃⁽²¹⁾:

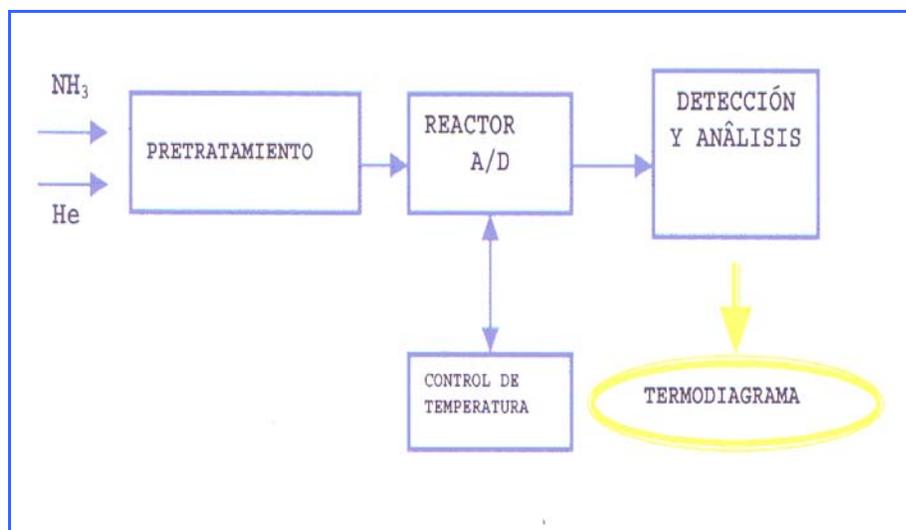


FIGURA N° 10. Esquema en Bloque del Método de TPD-NH₃

En esencia, las medidas desorción a temperatura programada, se basan en el siguiente procedimiento:

- 1) Pretratamiento de la muestra que consiste en la eliminación del agua adsorbida en el sólido, mediante calentamiento a 500°C por 60 minutos o más, posteriormente se deja enfriar el sólido hasta la temperatura de adsorción de (~100 °C). En esta etapa se dispone de un sistema de dosificación que permite la introducción del adsorbato en fase gaseosa en la etapa de adsorción.
- 2) Adsorción (A) del adsorbato, eliminación de la sustancia adsorbida físicamente y desorción (D) a temperatura programada del adsorbato quimisorbido en un flujo de gas portador.
- 3) Detección y análisis de la sustancia desorbida
- 4) Obtención de un termodiagrama de desorción que se correlaciona con la distribución de la fuerza ácida de una zeolita o cualquier sólido que posea sitios ácidos.

Tanto el pretratamiento como la adsorción y la desorción de la sustancia débilmente adsorbida, se realizan bajo flujo de gas inerte (He) y modificando la temperatura de la muestra al valor apropiado en cada caso.

La desorción de la sustancia preadsorbida en la superficie del sólido se produce escalonadamente, como función de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente en diferentes zonas de la superficie, obteniéndose un “espectro” energético de la superficie o termodiagrama⁽²¹⁾.

3.6.5 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Esta técnica de análisis ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos zeolíticos y catalizadores de fases soportadas sobre este tipo de sólidos. En razón de la gran selectividad superficial del XPS, la más obvia aplicación de este método espectroscópico consiste en detectar elementos aglomerados (sinterizados) en la superficie del catalizador, contrastando su elevada concentración superficial con la obtenida globalmente por métodos analíticos convencionales⁽¹⁴⁾.

Aunque la interpretación de algunos aspectos de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, es a veces particularmente difícil, ésta técnica es actualmente una de las más utilizadas para el estudio de superficies.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) suministra información elemental y química sobre las capas atómicas externas de los materiales, con la facilidad de aislar los elementos con efectos mínimos de radiación. Todos los elementos de la tabla periódica a excepción del hidrógeno y el helio son detectables a través de esta técnica.

La interacción de un fotón del rayo-X con una muestra ocasiona la expulsión de un fotoelectrón, tal como es esquematizado en la figura N° 11, donde se ilustra el

fotón que actúa recíprocamente con un electrón del nivel K, causando la emisión de un fotoelectrón de alta energía como los 1s. En la determinación de la energía cinética del electrón saliente radica la esencia del principio experimental de XPS⁽²²⁾.

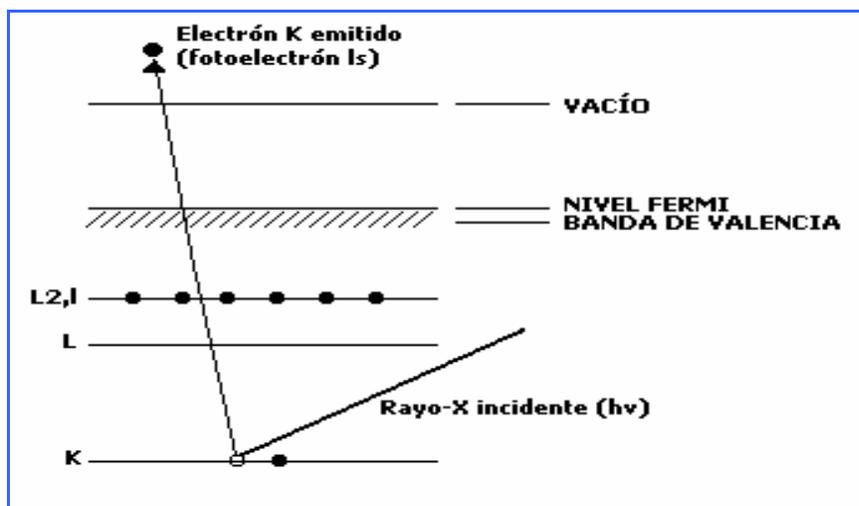


FIGURA N° 11. Esquema del proceso de fotoionización

En los análisis de XPS se hace incidir una radiación de rayos-X de baja energía sobre la muestra, lo que ocasiona emisión de fotoelectrones con una energía cinética “ E_C ” desde la misma. Esa energía viene dada por la ecuación de Einsten, la cual suministra la relación entre esta energía cinética “ E_C ” y la energía de enlace “ E_B ”:

$$E_C = h\nu - E_B \quad (12)$$

Así que mediante esta expresión se puede calcular la energía de enlace “ E_B ” midiendo la energía cinética “ E_C ” donde, “ $h\nu$ ” es la energía de la fuente de rayos-X. Entonces se va contando la cantidad de fotoelectrones que se emiten para determinados niveles de energía cinética (intensidad) de manera que se obtiene una gráfica de la cantidad de fotoelectrones en función de la energía cinética.

Los espectros se encuentran tabulados en la literatura para cualquier elemento. Por otra parte, la intensidad de cada línea está relacionada con la concentración del elemento al cual corresponde; aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión⁽¹⁴⁾.

La instrumentación para XPS puede ser considerada, en términos muy simples, como una fuente primaria de Rayos-X, una muestra, un analizador de energía y un detector de electrones contenidos dentro de un ultra vacío, controlado por una computadora⁽²²⁾.

3.6.6 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización química y estructural de diversos materiales. Con ella es posible obtener información sobre la forma, el tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificar las fases cristalinas de los materiales.

Es por ello que el uso de esta técnica se ha incrementado en los estudios de caracterización de zeolitas ya que mediante ésta, es posible determinar el tamaño de los cristales del metal soportado en la superficie del sólido zeolítico, así como también permite estudiar la dispersión de una fase en otra y los fenómenos de sinterización o redispersión en catalizadores soportados.

Además, pueden observarse arreglos de planos cristalográficos y arreglos de átomos, y por lo tanto estudiar defectos cristalográficos. También se puede observar la presencia de meso y microporos y, por supuesto, poros de mayor tamaño.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) dirige un haz de electrones hacia la muestra, algunos electrones rebotan o son absorbidos por la muestra y otros la atraviesan formando una imagen aumentada de la misma. Se puede considerar que éste, está formado por un sistema de iluminación y uno de formación de imagen:

- 1) *Sistema de iluminación*: el cañón de electrones y los lentes condensadores pueden considerarse como el sistema de iluminación de un MET.
- 2) *Sistema de formación de imagen*: está formado por el lente objetivo, los condensadores y los proyectores.

Para obtener la imagen, la muestra debe ser cortada en finas capas, de no más de un par de miles de Ångstrom (Å), se coloca una pantalla fluorescente detrás de la muestra para registrar la imagen aumentada.

Utilizando la imagen obtenida es posible obtener la dispersión de las partículas de la muestra. Al suponer que todas las partículas son esféricas, se puede estimar el diámetro promedio de la partícula a través de la ecuación:

$$\bar{d}_s = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (13)$$

Donde:

d_i : diámetro de cada partícula metálica (nm)

n : número de partículas presentes en la muestra con dicho diámetro.

Una vez obtenido el diámetro promedio de las partículas (expresado en nanómetros), se calcula la dispersión (D), mediante la siguiente ecuación:

$$D(\%) \cong \frac{100}{\bar{d}_s} \quad (14)$$

3.7 CARACTERIZACIÓN A TRAVÉS DE REACCIONES MODELO

Las reacciones modelo constituyen para los fabricantes y usuarios de los catalizadores, un medio eficiente para verificar el potencial de los mismos.

La selección de la reacción a usar depende de la naturaleza del catalizador a caracterizar, en particular de las propiedades que les confieren los denominados centros activos: fuerza de sus sitios ácidos, para evaluar sus funciones de isomerización, craqueo, polimerización, etc. Distribución y tipo de fases metálicas, para examinar sus funciones de hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis. Permitiendo establecer correlaciones entre sitios activos que presentan su comportamiento catalítico.

3.7.1 Hidrogenación de Tolueno

Con esta reacción se evalúa la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales. La hidrogenación es una forma particular de reducción en la que el hidrógeno se adiciona a la sustancia. Por lo general el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador del tipo metal soportado⁽²⁷⁾.

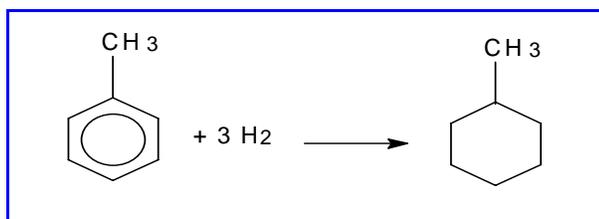
Estudios recientes en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno sobre diferentes metales del grupo VIII, reflejan un incremento en la relación de las constantes de adsorción de tolueno a benceno en la forma $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ir}$ ⁽²⁸⁾.

En la siguiente tabla podemos ver los catalizadores comúnmente utilizados en hidrogenación:

TABLA N° 10. Catalizadores empleados en hidrogenación

Tipo de Catalizador	Descripción
Catalizadores soportados	Ni Pd sobre alumina o sílica Sulfuro de Ni-Mo/Al ₂ O ₃ Sulfuro de Ni-W/Al ₂ O ₃
Catalizadores másicos	Ni aglomerado en pastillas Ni/Raney
Catalizadores solubles	Compuestos de Ni + reductor organometálico

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H y C=C son destruidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C⁽²⁹⁾. La reacción típica de hidrogenación de tolueno es la siguiente:

**FIGURA N° 12.** Reacción de hidrogenación de tolueno

Esta reacción es altamente exotérmica, libera 48.95 Kcal. por cada mol de compuesto aromático convertido. La misma se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: P = 1 atm, T = 110 °C y $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}} = 4$, permitiendo también inferir sobre el grado o nivel de dispersión del metal en la superficie del soporte⁽²⁹⁾.

En estudios anteriores de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt / H-ZSM5, se encontró que existe una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de moles accesibles en dichos sólidos⁽²⁵⁾, razón por la cual se escogió esta transformación para evaluar la actividad hidrogenante de

la fase metálica soportada sobre las zeolitas que se usarán en este trabajo especial de grado.

3.7.2 Craqueo de n-Heptano

El craqueo de hidrocarburos es muy importante, puesto que se relaciona con la conversión del petróleo en combustibles para uso del transporte, y para este proceso los sólidos ácidos son los catalizadores bien conocidos que promueven el craqueo de hidrocarburos acelerando la ruptura de los enlaces C-C. La estructura del poro y el tamaño de la partícula de los catalizadores determinan la trayectoria de la reacción y el tiempo de residencia del craqueo catalítico⁽³⁰⁾.

Las zeolitas del tipo MFI se han utilizado extensamente en la industria petroquímica, como catalizadores. Su fuerte acidez es conveniente para el craqueo, la alquilación y la isomerización de hidrocarburos. Además sus poros sinusoidales específicos suprimen la formación de oligómeros (precursores del depósito de carbón), dando como resultado una vida larga del catalizador⁽³¹⁾.

El craqueo de n-alcanos sobre catalizadores ácidos, puede ocurrir por un camino de reacción monomolecular o bimolecular. Dependiendo de las condiciones de la reacción, la densidad de los sitios ácidos y fuerza ácida del catalizador pueden coexistir ambos mecanismos o favorecer uno. En el craqueo monomolecular se obtienen los alcanos más pequeños, como el metano y etano. Las condiciones más favorables de la reacción son: altas temperaturas y bajas concentraciones de reactivo. Los alcanos más largos son los productos previstos de reacciones que se craquean vía mecanismo bimolecular. La relativa contribución de un mecanismo bimolecular depende de las condiciones de la reacción tales como baja temperatura, alta presión y niveles de conversión, así como del número de carbonos del alcano en la alimentación⁽³²⁾.

La estequiometría del craqueo del alcano requiere la formación de 1 mol de alcano por mol de alcano craqueado. El número de moles de alqueno depende del número de reacciones secundarias. Sin embargo, se ha encontrado⁽³²⁾ que una relación parafina/olefina (P/O) mayor que uno (1) indica reacción bimolecular. Las parafinas presentes en los productos pueden provenir de la protólisis del hidrocarburo original o por desproporción entre un ion carbonio y una molécula de la alimentación. La relación P/O en los productos es una medida de la tendencia de un catalizador a favorecer la transferencia del hidrógeno en la reacción.

Cuando el n-heptano es convertido sobre un buen catalizador bifuncional balanceado, los productos del craqueo son solamente propano y butano. Sobre un catalizador con una función ácida solamente, los productos craqueados tienen números de carbono entre C_1 y C_6 . El craqueo monomolecular conduce a cantidades equimolares de los productos que se craquean correspondientes (C_1/C_6 , C_2/C_5 y C_3/C_4), mientras que para los hidrocarburos que se craquean de manera bimolecular tienen números más altos de carbono (C_6 , $C_5 > C_1$, C_2), una relación de P/O más alta y se esperan hidrocarburos más ramificados⁽³²⁾.

La figura N° 13 muestra un mecanismo simplificado de la reacción de craqueo del n-heptano. La transferencia del hidruro desde los alquenos a las especies intermedias del ion carbonio ocurre sobre catalizadores ácidos con altos niveles de conversión para formar alcanos y a las especies deficientes de hidrógeno. Dichas especies son transformada en hidrocarburos aromáticos y coque a través de la deshidrogenación y la ciclización⁽³³⁾.

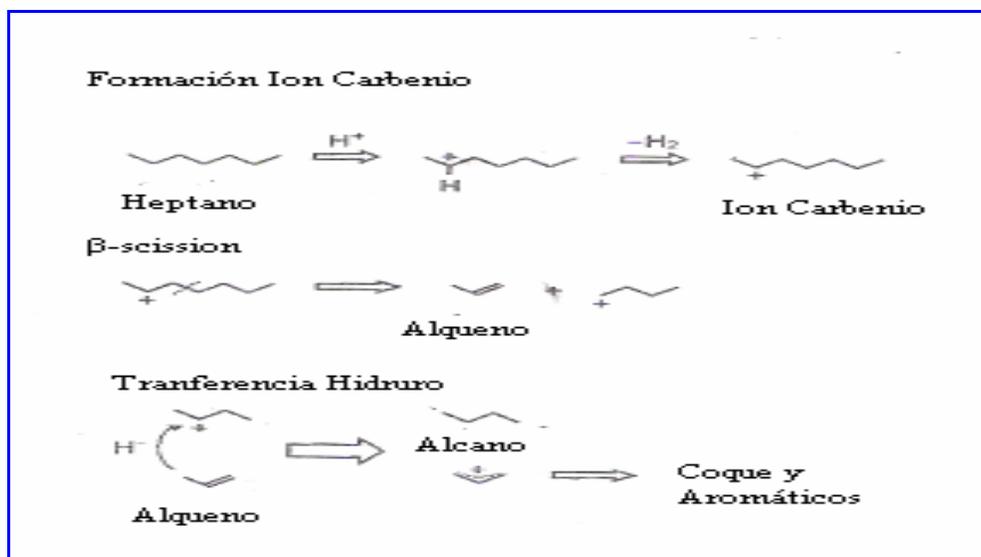


FIGURA N° 13. Mecanismo de reacción para el craqueo de n-heptano sobre catalizadores ácidos

Las condiciones a las que se lleva a cabo esta reacción son las siguientes: $P = 1$ atm, $T = 350$ °C y $P_{N_2}/P_{n\text{-heptano}} = 4$.

3.8 REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK

3.8.1 Generalidades

La 4 – metil – 2 pentanona también conocida como metil-isobutil-cetona (MIBK) es un compuesto químico producido a partir de acetona e hidrógeno. Es muy utilizado como solvente, en la elaboración de barnices, lacas y pinturas, así como en la extracción de ciertas sales inorgánicas. También es utilizada como disolvente en revestimientos, a partir de nitrocelulosa y resinas de vinilo, gracias a su capacidad para formar soluciones de baja viscosidad, pero con un alto contenido de sólidos. En la siguiente tabla se presentan algunas de sus propiedades fisicoquímicas⁽³⁴⁾:

TABLA N° 11. Propiedades fisicoquímicas de la MIBK

Punto de ebullición normal (°C)	115.8
Punto de fusión normal (°C)	-84.7
Presión de vapor a 20 °C (mmHg)	15
Punto de inflamación (copa abierta) (°C)	23.4
Solubilidad en agua	No

Es sabido que la producción de la MIBK a escala comercial se efectúa en fase líquida y a presiones en el rango de 10 a 100 atm, por medio de un proceso que involucra tres etapas, las cuales se esquematizan en la figura N° 14:

- 1) La *Aldolización de la acetona* (Ac) para generar una diacetona alcohol (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona ó DA), a través de una reacción bimolecular catalizada por centros de alta y moderada fuerza ácida.

2) La *Deshidratación de la DA* catalizada por sitios de baja fuerza ácida, permite obtener la cetona α - β insaturada, también llamada mesitil óxido (4-metil-3-penten-2-ona o MO).

3) La *Hidrogenación* selectiva del doble enlace olefínico del MO, sobre centros metálicos para producir metil isobutil cetona (MIBK).

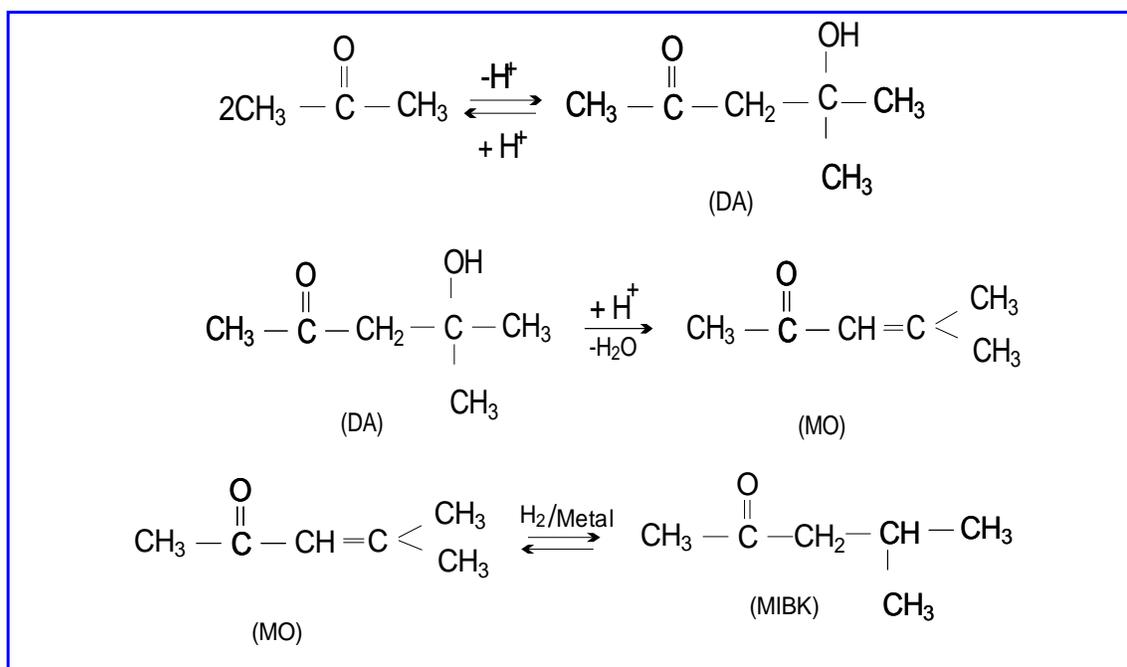


FIGURA N° 14. Reacciones para obtener el MIBK

La síntesis de este producto requiere el uso de catalizadores tales como $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , H_3PO_4 , y H_2SO_4 , en la etapa de aldolización y deshidratación. Adicionalmente, este método de síntesis debe utilizar algunas etapas de separación de los productos, reactantes e intermediarios (DA y MO), que contribuyen en gran medida con la contaminación ambiental⁽⁴⁾.

La reacción de transformación de acetona a MIBK ha sido objeto de numerosas investigaciones en el área de catálisis heterogénea, que van desde el estudio de sus condiciones óptimas⁽³⁵⁾, el efecto de sitios ácidos/metálicos⁽⁴⁾, su

comportamiento sobre catalizadores bifuncionales Pt-HMF⁽³⁾. Obteniéndose como resultado general, que el proceso de síntesis industrial de MIBK que involucra numerosas etapas se puede llevar a cabo en una sola etapa aparente, siempre que se esté bajo atmósfera de hidrógeno y en presencia de catalizadores bifuncionales del tipo metálico (Pt, Pd, Ni,...) soportados sobre sólidos ácidos.

A continuación se citan algunos resultados específicos obtenidos en las investigaciones mencionadas:

En lo referente al tipo de soporte a emplear se ha determinado que la zeolita H-ZSM5 posee cavidades y poros con el tamaño apropiado para sintetizar 4-metil-3-penteno-2-ona (MO), sustancia que es el intermediario más cercano a la metil-isobutil-cetona (MIBK)⁽¹⁵⁾.

Con respecto al estudio de las condiciones óptimas de reacción, se ha encontrado que las propiedades catalíticas (actividad, estabilidad y selectividad) dependen considerablemente de la relación entre el número de centros metálicos accesibles (nPt) y el número de sitios ácidos presentes (nA), esto es, nPt/nA. Los cambios en la magnitud de este parámetro afectan considerablemente la naturaleza de los residuos carbonosos formados durante la reacción, como la selectividad hacia el producto de interés MIBK⁽⁴⁾.

Una alta selectividad del metal Paladio hacia la hidrogenación del grupo olefínico C=C en relación al enlace carbonilo de las cetonas, lo que se traduce hacia una mayor producción de MIBK, en vez de hidrocarburos⁽²⁶⁾.

En sí, el conjunto de resultados mencionados anteriormente, han convertido a la reacción de transformación de acetona en una reacción modelo para ser utilizada en la caracterización de catalizadores bifuncionales, mono y bimetálicos. Lo que

contribuye en gran parte al estudio de las interacciones “metal-metal” y “metal-soporte”, permitiendo establecer relaciones entre sus características y su influencia en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en el ambiente de reacción.

3.8.2 Producción a Escala de Laboratorio de la MIBK

El proceso de producción de MIBK, puede llevarse a cabo a nivel de laboratorio en una sola etapa aparente; a presión atmosférica y con el uso de catalizadores bifuncionales del tipo metal noble/H-ZSM5, involucrando las etapas del método comercial⁽²²⁾, de las cuales las primeras dos etapas, que corresponden a las primeras dos reacciones figura N° 14, son catalizadas por sitios ácidos y la tercera reacción, de la misma figura, por los centros hidro-deshidrogenantes.

No obstante, este proceso presenta las siguientes desventajas⁽³⁾:

1. La presencia de una reacción en paralelo parásita (esquema A, figura N° 15), que origina la formación de hidrocarburos livianos, principalmente propano, lo que hace que la selectividad hacia la MIBK sea menor.
 2. Al operar a una alta relación molar Acetona/H₂, se produce una fuerte desactivación de los catalizadores utilizados, ya que se favorece la producción de residuos carbonosos en las cavidades cercanas a los centros activos, lo cual se efectúa mediante reacciones de aldolización sucesivas (esquema B, figura N° 15).
-

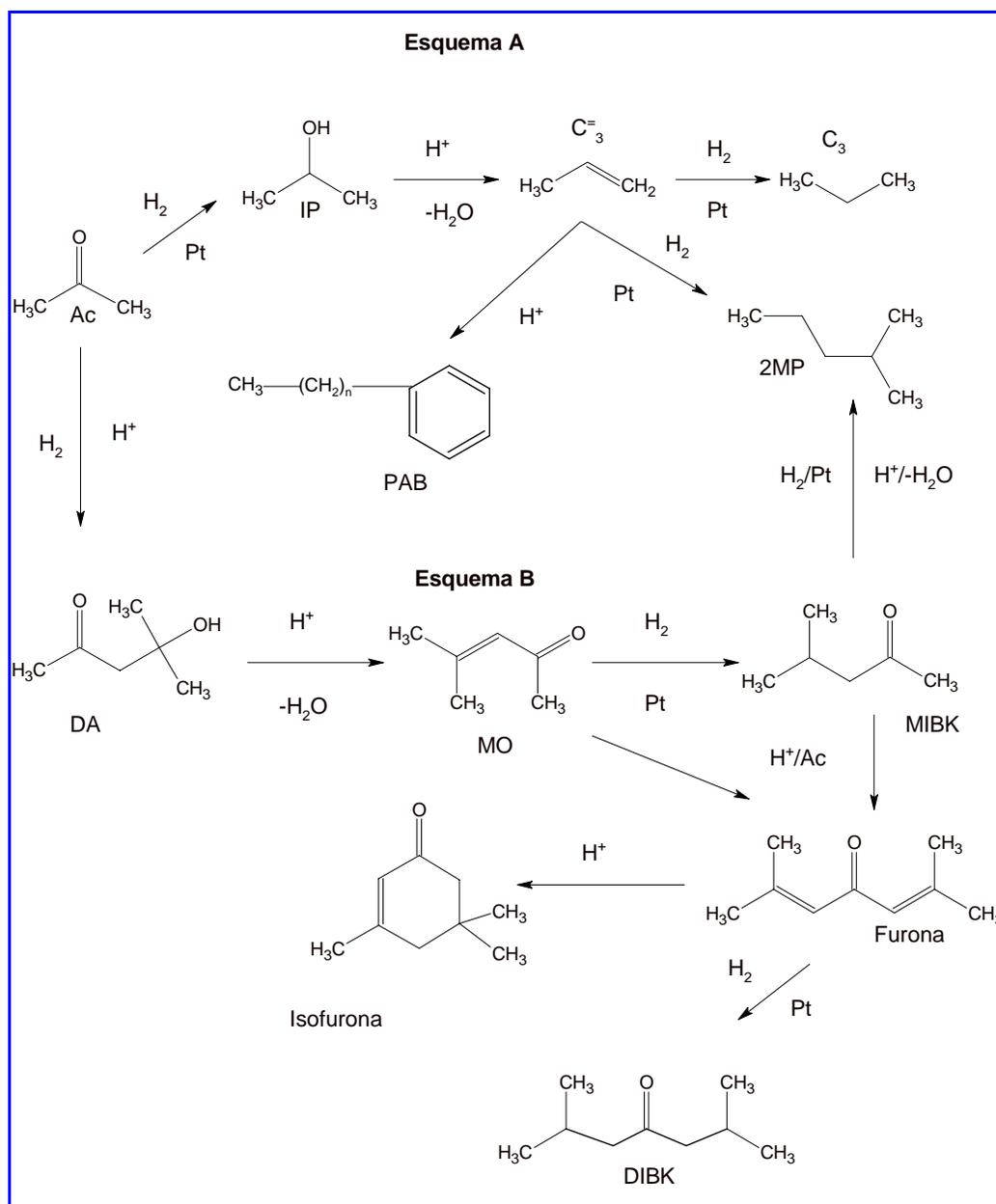


FIGURA N° 15. Esquema reaccional de la transformación de acetona a MIBK a través de catalizadores bifuncionales

Estudios cinéticos preliminares de esta reacción sobre catalizadores bifuncionales, han permitido determinar las condiciones óptimas de operación⁽³⁵⁾, a fin de sintetizar la MIBK con una excelente selectividad y una mayor actividad y estabilidad catalítica. En este sentido se demostró que a presión atmosférica, se debe trabajar a una relación de presiones parciales de acetona e hidrógeno ($P_{Ac}/P_{H_2}=3$),

utilizando catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita a una temperatura de 160 °C, dado que a esta temperatura se produce la menor desactivación del catalizador y la mayor selectividad (70-90%) al producto de interés (MIBK).

3.8.3 Importancia de los Catalizadores en la Aldolización de la Acetona

La transformación de la acetona bajo estas condiciones y sobre catalizadores bifuncionales metal/H-ZSM5 tiene lugar a través de los procesos propuestos en el esquema de reacción A y B de la figura N° 15, a través de dos vías:

Una vía, que requiere de la hidrogenación, deshidratación e hidrogenación podría llevar a la formación de propano (esquema A de la figura N° 15), es decir, la hidrogenación del doble enlace olefínico (C=O) de la acetona, conduciendo a la formación del propano a través de una serie de intermediarios reaccionantes.

Una segunda vía que permite la transformación de la acetona a través de hidrogenación, deshidratación y aldolización para producir la MIBK (esquema B de la figura N° 15), requiere una catálisis por sitios ácidos de una fuerza elevada, que permitiría la aldolización de dos moléculas de acetona para formar diacetona alcohol (DA); la cual por ser un alcohol terciario, muy probablemente se deshidrate sobre los mismos sitios ácidos donde se forma, generando el mesitil óxido (MO), sustancia que actúa como una de los principales precursores del coque depositado en sólidos de este tipo⁽³⁶⁾.

En los últimos años se ha comenzado a estudiar la síntesis de la MIBK a partir de acetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal-zeolita, motivado a los beneficios que aporta la doble función de estos catalizadores que adicionalmente permiten obtener un incremento hacia los productos de interés debido a sus

propiedades estructurales de selectividad hacia los estados de transición y hacia los productos⁽²³⁾.

3.8.4 Transformación de la de la Acetona a MIBK sobre Catalizadores Bifuncionales del Tipo Pt/H-ZSM5

La transformación de la acetona a (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Al]ZSM5, es una reacción sumamente compleja e interesante, lo que ha llamado la atención de varios grupos de investigadores, que han dedicado tiempo al estudio de este sistema de reacción⁽³⁷⁾.

Gracias al atractivo de las ventajas que ofrece el método de obtención de la MIBK en una sola etapa aparente, utilizando catalizadores bifuncionales (principalmente del tipo Pt/H-[Al]ZSM5), se ha estudiado dicho proceso para obtener catalizadores más activos, selectivos y estables que formen la menor cantidad posible de residuos carbonosos⁽²²⁾.

En estudios realizados por Melo y colaboradores⁽⁴⁾, se determinó el efecto de la relación n_{Pt}/n_A en las propiedades catalíticas (la actividad, estabilidad y selectividad) y en la formación de coque en estos sólidos. Los catalizadores empleados (Pt/H-[Al]ZSM5) muestran una dependencia evidente de las propiedades catalíticas con relación a los centros metálicos y los sitios ácidos presentes (n_{Pt}/n_A).

La actividad inicial, que es la actividad del catalizador a un tiempo $t=0$ por sitio ácido (A_0/n_A), y la actividad residual, que es la fracción de actividad que posee el catalizador una vez transcurrido un determinado tiempo de reacción ($A_r = A_t/A_0$), aumentan inicialmente hasta alcanzar un valor constante para relaciones $n_{Pt}/n_A > 0.015$. De modo que, la actividad, la estabilidad y la cantidad de coque depositado en los catalizadores son una función de la proporción del n_{Pt}/n_A .

Por otra parte, estudios realizados sobre catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Al]ZSM5 y Pt/H-[B]ZSM5 con dispersiones similares de metal muestran que las propiedades catalíticas dependen de la densidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores, y que la etapa limitante de la reacción de síntesis de la MIBK se lleva a cabo sobre los sitios ácidos del aluminosilicato, pero no sobre los del borosilicato, afectando considerablemente la selectividad de la reacción⁽³⁾.

Por su parte, la naturaleza de los residuos de carbono varían considerablemente como los cambios de nPt/nA . Con los catalizadores con $nPt/nA < 0.015$, ocurren reacciones que requieren sólo catálisis ácida y favorecen la formación de residuos de carbono oxigenados, como la isofurona⁽⁴⁾.

En contraste con lo anterior, los catalizadores con una relación nPt/nA alta ($nPt/nA > 0.015$), favorecen las reacciones de hidrogenación de la acetona y de reactantes intermediarios, como el propeno, MO y furona, entre otros⁽⁴⁾.

Adicionalmente, se muestra que la transformación de acetona a MIBK tiene lugar por medio de un mecanismo bifuncional.

3.9 INFLUENCIA DEL INTERCAMBIO DE NA EN LAS CARACTERÍSTICAS ÁCIDAS Y CATALÍTICAS DE LAS ZEOLITAS

Diversos autores han encontrado que una de las formas de disminuir la elevada actividad de los sitios ácidos es realizando intercambios con iones Na^+ . En este sentido, Vishwanathan y colaboradores⁽⁶⁾ reportaron que la sustitución parcial del Na^+ en H-ZSM5, en la deshidratación del metanol, provoca una disminución significativa en la densidad de los sitios-ácidos fuertes (Lewis y Brønsted) y permite obtener un catalizador más resistente a la desactivación por formación y deposición de coque y/o hidrocarburos.

En estudios realizados recientemente⁽³⁸⁾ sobre el intercambio de los grupos oxhidrilos por los cationes de Na de una muestra de HMOR con una relación Si/Al = 10 (HMOR10), se obtuvieron las siguientes resultados :

El intercambio del Na ocurre preferencialmente con los grupos OH de las cavidades laterales⁽³⁸⁾.

El intercambio de los sitios ácidos más fuertes por cationes de Na causa una disminución significativa en la actividad de la mordenita para la transformación del m-xileno y una disminución de la frecuencia del volumen de sitios protónicos. Esta actividad disminuye linealmente con el porcentaje de sodio intercambiado⁽³⁸⁾.

El intercambio del sodio de la mordenita causa un aumento en la selectividad hacia la isomerización (disminución de la relación desproporción/isomerización), incluso cuando las selectividades se comparan a la misma temperatura, con conversiones idénticas y con nitrógeno como gas portador⁽³⁸⁾.

La sustitución del hidrógeno por el nitrógeno como gas portador, no tiene ningún efecto en la actividad y la selectividad de HMOR10, sino disminuye perceptiblemente la actividad en la desproporción de una muestra sodio-intercambiada, de tal modo que mejora la selectividad de los isómeros. Este efecto del hidrógeno se podía relacionar con su activación por los cationes de Na⁽³⁸⁾.

Lombardo y colaboradores⁽⁵⁾ realizaron un interesante experimento encontrando que la actividad en el craqueo del neopentano fue suprimida fuertemente al añadir una pequeña cantidad de un compuesto básico a la zeolita HZSM-5. Solamente con un 10% de contaminación por cada átomo de aluminio era suficiente para desactivar la zeolita totalmente. Lo que indicaba que solamente se tenía una porción pequeña de los sitios ácidos activos para la reacción, esto implica, que la contaminación ocasionó un efecto físico considerable sobre la estructura de la zeolita.

Por su parte Baba y colaboradores⁽⁵⁾ estudiaron este problema, y publicaron que en el craqueo del hexano la zeolita HZSM5 fue desactivada intercambiando el 50% de los protones por iones de Na. Ellos propusieron una interacción de largo alcance entre los sitios ácidos, donde el protón fue observado como la especie móvil, y solamente una cantidad pequeña del catión Na⁺ perturbó la movilidad totalmente.

En años recientes se han utilizado catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 para la síntesis de la MIBK con una selectividad del orden del 70%, pero con una estabilidad relativamente baja, debido a que la fortaleza de sus sitios ácidos promueve la formación de compuestos que provocan la desactivación de estos sólidos⁽³⁾. De acuerdo con esto y basados en los resultados de las investigaciones ya señaladas, este trabajo está dirigido a determinar cómo el intercambio de los iones H⁺ presentes en un catalizador bifuncional del tipo M/H-[Al]ZSM5 (M = Pt o Pd), con cationes sodio modifica el comportamiento catalítico (actividad, selectividad, estabilidad) de este tipo de sólidos frente a la reacción de transformación de acetona a MIBK.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se presenta la metodología experimental utilizada para lograr los objetivos propuestos.

4.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO

4.1.1 Síntesis de la Zeolita ZSM5

El proceso de preparación del soporte zeolítico ZSM-5 con una relación Si/Al = 15 se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación de la Escuela de Ingeniería Química en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela. Para la síntesis de dicho soporte se empleó el método propuesto por Guth y Caullet⁽³⁹⁾ :

A continuación se detalla el procedimiento seguido:

1. Se prepararon tres soluciones:

Solución S1: Constituida por 75 g de una solución coloidal al 40 % de sílice en 125 g de agua.

Solución S2: Formada por una mezcla 3,4623 g de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al =25,7 % y Na =21,6 %) y 10,75 g de NaOH disueltos en 150 g de agua.

Solución S3: Preparada disolviendo 13,3 g de bromuro de tetrapropilamonio en 155 g de agua que contienen 10 g de ácido sulfúrico al 98 % (ver anexo I)

2. Se procedió a agregar muy lentamente y mediante agitación continua, las soluciones *S2* y *S3* en la solución *S1*, para formar el gel de síntesis.

3. Se colocó la mezcla de reacción (gel de síntesis) en un autoclave (reactor) con revestimiento interno de teflón a una temperatura de 170 °C durante 40 horas.

4. El sólido obtenido, se filtró y lavó con agua destilada hasta pH neutro. Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 90 °C por 24 horas.

4.1.2 Calcínación del Sólido Sintetizado

En esta etapa, la zeolita Na-ZSM5 fue sometida a un proceso térmico (calcínación) bajo un flujo constante de nitrógeno y aire, con la finalidad de eliminar el agente orientador de la estructura (bromuro de tetrapropilamonio). Esta calcínación se efectuó mediante las condiciones de operación mostradas en la siguiente figura:

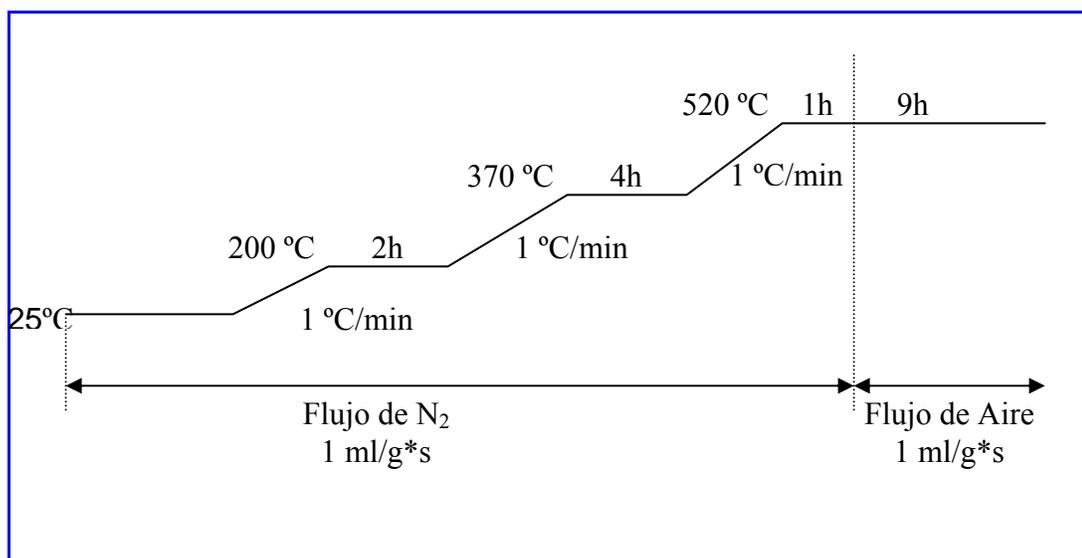


FIGURA N° 16. Esquema de calcinación para la zeolita Na-ZSM5

4.1.3 Intercambio

Luego el sólido sintetizado fue llevado de su forma sódica a su forma amoniacal, vía intercambio iónico, a través del siguiente procedimiento:

1. Se agregaron 50 ml de una solución de acetato de amonio (NH_4OAc) 2M, por cada gramo de soporte sintetizado.
2. La suspensión obtenida se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de 90 °C durante 24 horas. En este proceso, se produce el intercambio de los iones Na^+ por los iones NH_4^+ .
3. Finalizado el proceso de intercambio, se filtró y lavó el sólido con abundante agua destilada para eliminar los restos de la solución amoniacal.
4. El sólido así obtenido se secó en la estufa a una temperatura de 90 °C por 12 horas.

4.1.4 Calcinación del Sólido Intercambiado

Una vez obtenido el sólido en su forma amoniacal, este se sometió a un segundo tratamiento térmico con la finalidad de llevarlo a su forma protónica, eliminando el amoníaco producido por la descomposición del ión amonio (NH_4^+). Este proceso se llevó a cabo siguiendo el mismo esquema utilizado en la primera calcinación, pero utilizando sólo un flujo de aire a razón de 1 ml/ $\text{g}_{\text{cat}}^*\text{s}$ durante toda la calcinación.

4.2 CARACTERIZACIÓN DEL SÓLIDO SINTETIZADO

Con el objetivo de obtener información detallada de las características físico-químicas de los sólidos preparados, se realizaron los siguientes análisis:

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Para la determinación del tipo de estructura de cada uno de los sólidos sintetizados se utilizó un difractómetro Marca Siemens, D-5005 de radiación $\text{CuK}\alpha = 1,577$ y una velocidad de barrido de $0,154 \text{ } 2 \theta/\text{s}$. Los difractogramas fueron obtenidos mediante el programa de difracción analítica de polvo Difrac-plus y fueron procesados en el programa Eva.

4.2.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

Se utilizó esta técnica con la finalidad de determinar el área superficial específica aproximada del sólido a través de la adsorción de moléculas sonda (N_2), empleando el método de BET para evaluar las propiedades texturales. A través de esta técnica, se puede verificar, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón, si el sólido posee o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno.

El equipo empleado fue el analizador de área superficial Marca Micromeritics, Modelo 2010 (figura N° 17).

El análisis se efectuó bajo las siguientes condiciones de operación⁽³⁹⁾:

Tiempo de análisis promedio: 2,5 h

Peso de la muestra promedio: 0,05 g

Intervalo de equilibrio: 10 s

Temperatura: -196 °C

Incremento de volumen máximo: 0,001 a 999,00 cm³/g

Temperatura del baño de análisis promedio: 77,35°C

Cantidad de dosis de gas promedio: 88,0 cm³/g STP

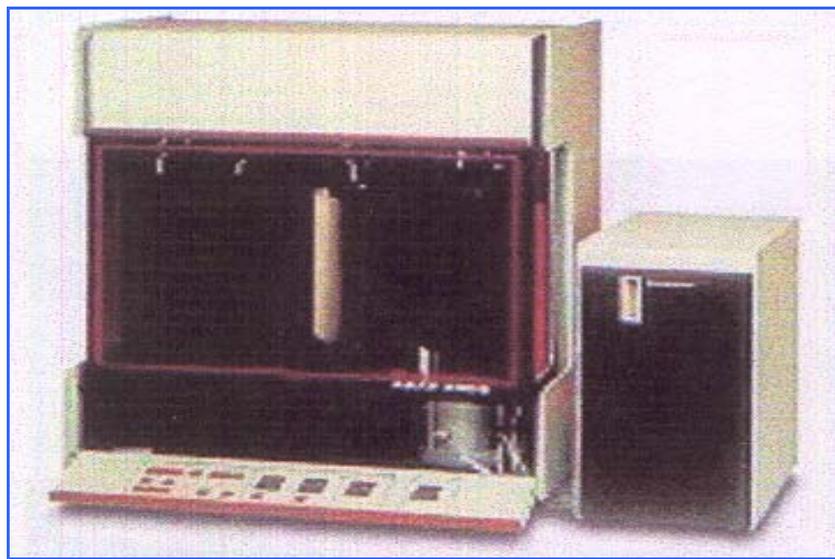


FIGURA N° 17. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno

4.2.3 Análisis Químico Elemental (AQE)

A través del análisis químico se estimó el porcentaje de los elementos: Al, Si y Na presentes en el sólido. A partir de dichas magnitudes, se calculó la relación Si/Al a fin de corroborar si la misma corresponde con la relación Si/Al planteada en la síntesis y la fórmula de malla de la zeolita.

Dicho análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica de llama (para la determinación de Al y Si) y Espectroscopia de Emisión

Atómica de llama (para el Na), con un equipo Marca EAA-LL GBC, modelo Avanta P (figura N° 18).



FIGURA N° 18. Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

4.2.4 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

La termodesorción programada de amoníaco, involucra el estudio de la naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en un sólido.

En la realización de este análisis, se sometieron 200 mg de muestra a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 550 °C a una velocidad de 2 °C/min en flujo de nitrógeno (30 cm³/min). Una vez culminado este tratamiento, los sólidos se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se inyectaron pulsos de amoníaco (0,25 cm³) hasta saturar la muestra. Finalmente se calentó la muestra desde temperatura ambiente hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C/min⁽⁴⁰⁾.

Un diagrama esquemático del equipo utilizado se presenta en la figura N° 19 y consta de una línea a temperatura programada provista de un detector de conductividad térmica que esta acoplado a un registrador digital para la adquisición de datos.

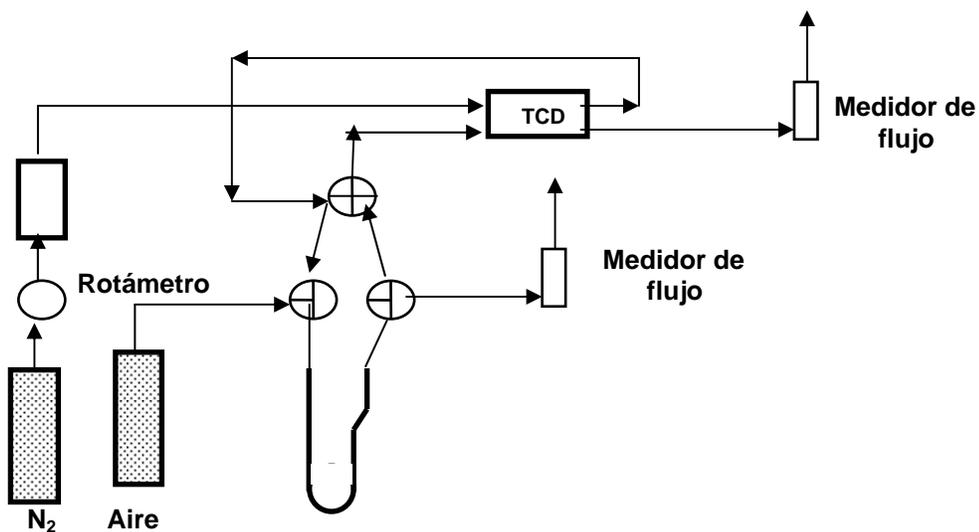


FIGURA N° 19. Diagrama esquemático del equipo utilizado en el análisis por TPD-NH₃

4.3 PREPARACIÓN, ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES Pt, Pd/H-[Al] ZSM5

4.3.1 Preparación de los Catalizadores Bifuncionales (Intercambio-Impregnación)

La preparación de estos catalizadores bifuncionales, se llevó a cabo utilizando el método de intercambio-impregnación en condiciones de competencia de las H-zeolitas con complejos precursores que puedan descomponerse fácilmente⁽³⁷⁾. A continuación se presenta la metodología seguida en la preparación de los catalizadores bifuncionales: Pt/H-[Al]ZSM5 y Pd/H-[Al]ZSM5.

El metal fue introducido en el soporte zeolítico que se encontraba bajo su forma ácida, utilizando distintas sales complejas como precursoras del metal que se deseaba introducir (ver anexo III). En la tabla que se presenta a continuación se especifican las sales precursoras que se utilizaron para cada metal:

TABLA N° 12. Los metales y sus respectivas sales precursoras

Metales	Sales precursoras
Platino (Pt)	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O
Paladio (Pd)	Pd(NH ₃) ₄ Cl ₂ ·H ₂ O

Los iones complejos (Pt(NH₃)₄⁺² y Pd(NH₃)₄⁺²) reemplazan a los protones y/o cationes de compensación dentro de la estructura zeolítica, proceso que ocurre de manera preferencial en la periferia del grano del soporte utilizado, por esta razón se recomienda el uso de un ion competidor (NH₄⁺), a fin de obligar la migración del ion precursor al interior del grano del soporte⁽⁴¹⁾.

El proceso de intercambio – impregnación consistió en disolver la masa del complejo precursor en agua destilada para formar una solución con una concentración

del metal próxima a 400 ppm y luego se añadió la zeolita. Posteriormente se reguló el pH del medio (7 para impregnar Pt y 10 para Pd) agregando una solución de hidróxido de amonio NH_4OH (1M para Pt y 4 M para Pd) y se mantuvo bajo agitación por 24 horas a temperatura ambiente para que se realice el proceso de intercambio. Luego, se evaporó el líquido de la suspensión en su totalidad, calentando a 60 °C, con la finalidad de impregnar los metales en el soporte zeolítico. Esta evaporación debe ser lenta a fin de asegurar la eliminación del solvente de manera paulatina y evitar pérdida del ion complejo Pt o $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$.

El catalizador bifuncional obtenido, se colocó en la estufa por un periodo de 24 horas, a una temperatura no mayor de 100 °C, con el fin de asegurar que el sólido quede completamente seco.

4.3.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales⁽⁴¹⁾

Las condiciones de activación a utilizar con estos catalizadores son muy específicas, debido a que se corre el riesgo de obtener sólidos muy bien intercambiados pero catalizadores bifuncionales con una fase metálica poco dispersa. A través de la activación, los precursores $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ y $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, se reducen a Pt y Pd metálicos, respectivamente.

El proceso de activación de los catalizadores bifuncionales se realizó en dos etapas: una de calcinación bajo corriente de aire seco, y una de reducción en atmósfera de hidrógeno.

4.3.2.1 Calcinación de los catalizadores

En el caso del catalizador bifuncional de Pt/H-[Al]ZSM5, para calcinar 1 gramo de sólido, en un reactor de vidrio, se hizo pasar aire seco a razón de 5.55 ml/g*s y se elevó la temperatura desde 25 °C hasta 150 °C a una velocidad de

1°C/min., manteniéndose durante 2 horas, luego se incrementó a 300°C (a 1°C/min.) por un periodo de 6 horas. El plan de tratamiento térmico se presenta en la figura N° 20.

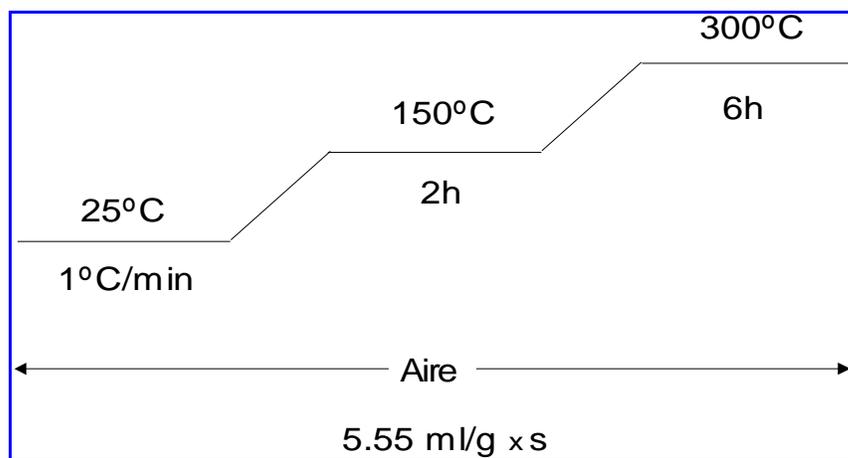


FIGURA N° 20. Esquema de calcinación para el catalizador bifuncional Pt/H-[Al]ZSM5

De manera similar, para calcinar un 1 gramo de catalizador Pd/H-[Al]ZSM5, se inyectó aire seco a razón de 5.55 ml/g*s, elevando la temperatura desde la temperatura ambiental hasta 200 °C con una velocidad de 1 °C/min. El sistema permaneció así durante 2 horas, y finalmente se elevó la temperatura hasta 500 °C (a 1 °C/min.), permaneciendo así por un periodo de tiempo de 6 horas. En la figura N° 21, se presenta el protocolo de calcinación para el catalizador bifuncional Pd/H-[Al]ZSM5.

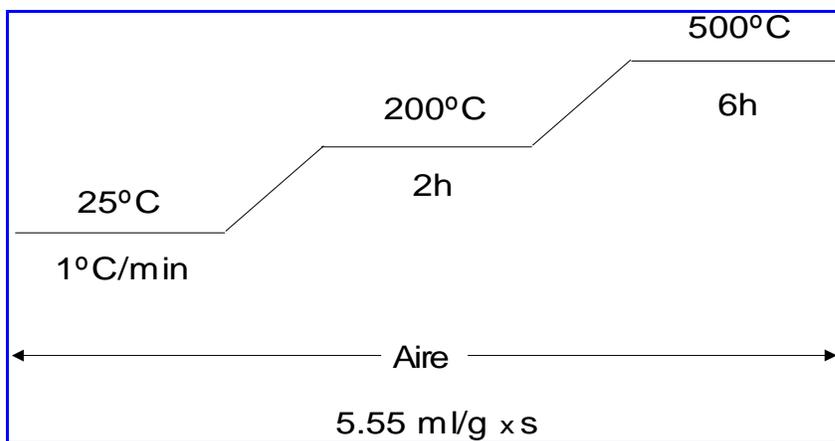


FIGURA N° 21. Esquema de calcinación para el catalizador bifuncional Pd/H-[Al]ZSM5

4.3.2.2 Preparación de los Catalizadores bifuncionales intercambiados con sodio

Con la finalidad de determinar la influencia del sodio en las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de los catalizadores bifuncionales preparados, se procedió a intercambiar los iones H^+ presentes en el soporte zeolítico por cationes sodio, utilizando para ello una solución de nitrato de sodio ($NaNO_3$), cuya concentración dependerá del grado de intercambio requerido 10, 20 o 30% respectivamente (ver anexo IV).

Una vez preparada la solución de nitrato de sodio, ésta se puso en contacto con la muestra de catalizador bifuncional del tipo M/H[Al]ZSM5 (M = Pt, Pd), calcinado de acuerdo con el procedimiento descrito en 4.3.2.1. en una relación de volumen de solución a peso de catalizador cercano a 50 ml/g. Esta suspensión se mantuvo en agitación continua a una temperatura de 96 °C por 24 horas, luego la muestra fue filtrada, lavada y secada en la estufa a 120 °C por 12 horas.

4.3.2.3 Reducción de los catalizadores

Para reducir 100 mg de catalizador M/H-[Al]ZSM5 (M = Pd, Pt) se hizo pasar un flujo de hidrógeno seco de 1 ml/s y se elevó la temperatura desde la ambiental hasta 500 °C a razón de 1 °C/min., manteniéndose ésta por un periodo de 6 horas.

4.3.3 Caracterización de los Catalizadores Bifuncionales Intercambiados con Sodio

La caracterización de los catalizadores bifuncionales se realizó utilizando las mismas técnicas de caracterización empleadas con el sólido cristalino H-[Al]ZSM5.

Los análisis fueron realizados en los mismos equipos y bajo las mismas condiciones de operación con las que se caracterizó al soporte zeolítico.

4.3.3.1 Análisis químico elemental (AQE)

Esta técnica se realizó con la finalidad de determinar el contenido de metales (Pt y Pd) y la cantidad de sodio que se logró intercambiar, en los catalizadores bifuncionales sintetizados.

4.3.3.2 Termodesorción programada de amoníaco (TPD -NH₃)

Este estudio se realizó a fin de determinar de que manera ha sido afectada la función ácida del soporte una vez introducidas las diferentes fases metálicas y luego de ser sometido al intercambio con los iones sodio.

4.3.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Técnica de caracterización superficial utilizada para determinar la presencia de componentes específicos y los estados de oxidación de los elementos constituyentes del sólido en diferentes etapas del proceso de impregnación y activación. Permitiendo verificar la incorporación de los metales (Pt y Pd)⁽⁴²⁾.

Los análisis por XPS fueron realizados en un Espectrómetro Fotoelectrónico de rayos X Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL (figura N° 22).

Los espectros obtenidos fueron procesados bajo las siguientes condiciones de operación:

Resolución del equipo: 0,8-1,2 eV

Ultra alto vacío: $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$ mbar

Área de análisis: 2-3 mm²

Fuente: Aluminio/Magnesio

Energía de excitación por radiación: AlK α = 1486,6 eV y

MgK α = 1253,6 eV.



FIGURA N° 22. Equipo para el análisis de XPS

4.3.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Mediante esta técnica se determinó la dispersión de la fase metálica sobre los catalizadores preparados, empleando para ello un Microscopio Electrónico de Transmisión marca Phillips Modelo CM-10 que fue operado a 120 Kv de aceleración

La muestra analizada fue preparada previamente, en forma de polvo sobre una rejilla por dispersión colocando una pequeña cantidad en una solución de alcohol al 30 % aplicando ultrasonido durante 5 minutos, luego una porción de esta muestra fue tomada con una pipeta y se aplicó una gota sobre una rejilla cubierta con colodion y carbón, para finalmente secarla con una lámpara con bombillo de 100 w.

4.4 EVALUACIÓN DE LOS CATALIZADORES A TRAVÉS DE REACCIONES MODELO

4.4.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno⁽¹⁴⁾

Esta reacción se llevó a cabo con el objetivo de evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales preparados.

El equipo utilizado para la reacción de caracterización de hidrogenación de tolueno de los catalizadores bifuncionales intercambiados, está conformado principalmente por tres sistemas:

1. Sistema de alimentación y dosificación de reactivos: incluye todas las líneas, válvulas y accesorios necesarios para introducir los reactivos al reactor y los gases al cromatógrafo. Para inyectar un flujo de tolueno constante al reactor se utilizaron como equipo adicional una percusora Kd Scientific de una sola jeringa.

2. Sistema de reacción: está formado principalmente por un *reactor de lecho fijo*, el cual consiste en un tubo de vidrio pyrex con una placa porosa donde es soportado el catalizador. Este reactor esta provisto de un serpentín en la parte superior, lo que asegura que el reactivo usado, pase a través del lecho catalítico en forma de vapor. Una *manta de calentamiento* para asegurar el estado gaseoso de los productos de la reacción. Un *horno refractario* que provee el calor necesario al reactor. Un *controlador de temperatura PID Self&Tune Plus* que permite fijar la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, la cual es medida a través de una *termocupla* colocada en un termopozo localizado en el reactor.

3. Sistema de recuperación y análisis de productos: los productos de la reacción son analizados, para ello son enviados a un cromatógrafo de gases HP 5890 que posee una columna capilar OV-101 de 25 metros de longitud, cuyo relleno es

dimetilsilicona y a fin de reportar el análisis cromatográfico se utilizará un registrador-integrador marca HP modelo 3396B que se encuentra conectado al cromatógrafo.

A continuación se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado:

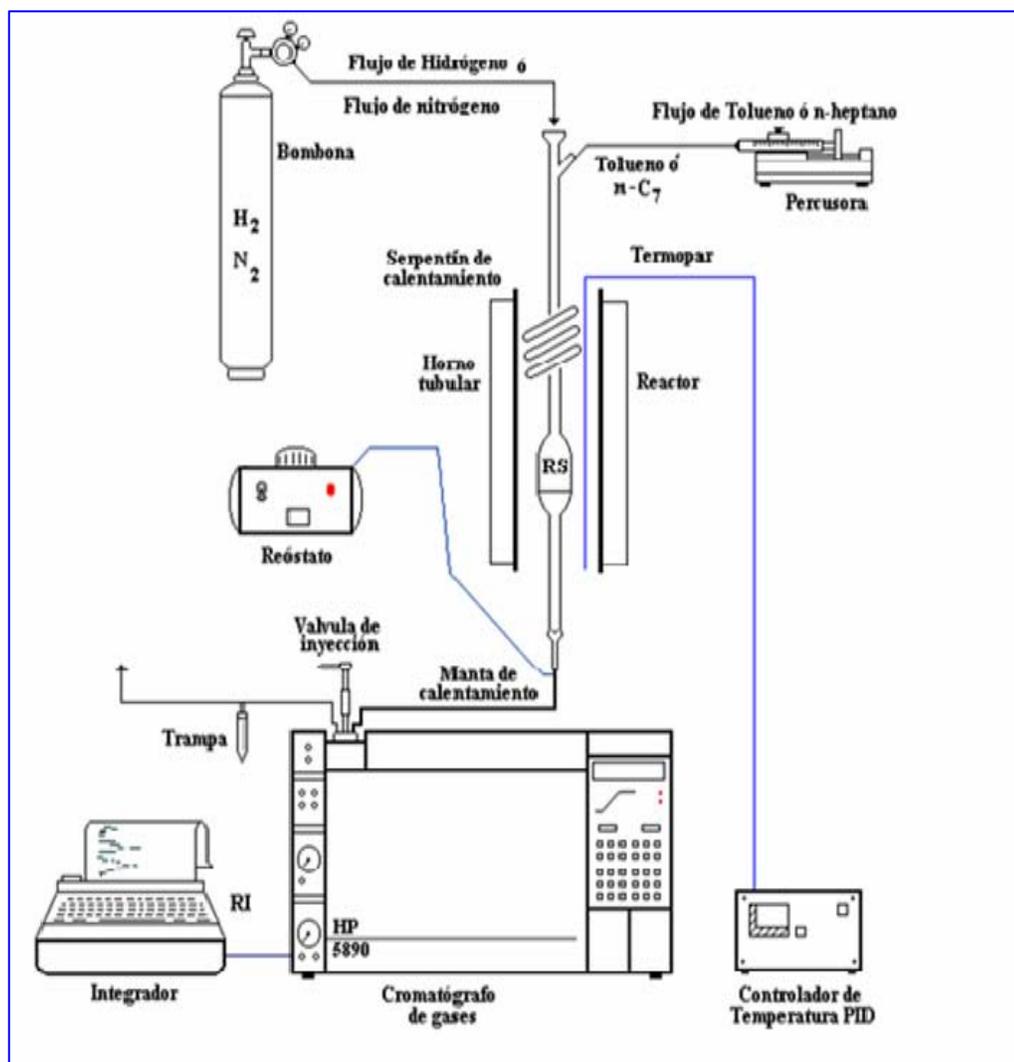


FIGURA N° 23. Diagrama esquemático del equipo utilizado en la reacción de hidrogenación de tolueno

4.4.1.1 Condiciones necesarias en la hidrogenación de tolueno:

a) Condiciones de activación:

Flujo de hidrógeno: 60 ml/min.

Calentamiento a razón de 1 °C/min. hasta 500 °C por 6 horas

Masa de catalizador: 100 mg

b) Condiciones de reacción:

Temperatura: 110 °C

Flujo de tolueno: 2,5 ml/h

Relación de presiones parciales $P_{H_2}/P_{Tolueno}$: 4

Presión total: 1 atm

WHSV: 21,5 h⁻¹

c) Condiciones de análisis en el cromatógrafo:

Presión en la línea: N₂ = 40 psi, H₂ = 20 psi, Aire = 40 psi

Presión en la cabeza de la columna: 12 psi

Flujo total (split vent): 3,12 ml/s

Flujo de purga (purge vent): 0,13 ml/s

Temperatura del horno: 110 °C (isotérmico)

Temperatura del inyector: 150 °C

Temperatura del detector: 200 °C

Tiempo de inyección: 5 s

d) Condiciones de análisis en el integrador:

Zero: 3

Atenuación (ATT2 ↑): 5

Velocidad del papel (CHT SP):1,0
Área rechazada (AR REJ): 1200
Ancho del pico (PK WD):0,04
THRSH: 3

En la figura N° 24 de se muestra un cromatograma característico de la reacción de Hidrogenación de Tolueno.

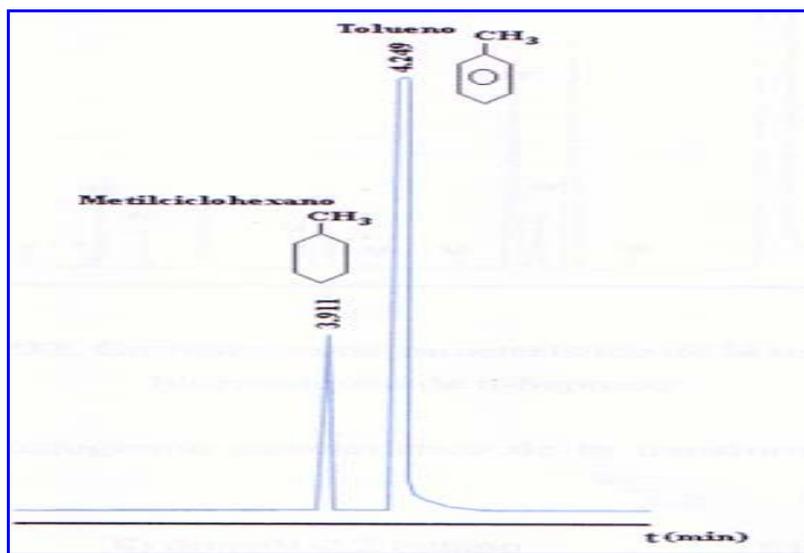


FIGURA N° 24. Cromatograma característico de la hidrogenación de tolueno

4.4.2 Reacción de Craqueo de n-Heptano

Esta reacción se llevó a cabo con el fin de evaluar la fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores bifuncionales intercambiados preparados. De igual forma, se utilizó el mismo equipo, donde se realizó la reacción de hidrogenación de tolueno. Antes del análisis, los componentes puros fueron inyectados para establecer sus tiempos de retención y así los productos de la reacción son identificados comparando sus tiempos de retención con los de los compuestos puros.

4.4.2.1 Condiciones necesarias para el craqueo del n-heptano:

a) Condiciones de activación:

Flujo de hidrógeno: 60 ml/min.

Calentamiento a razón de 1 °C/min. hasta 500 °C por 6 horas

Masa de catalizador: 50 mg

b) Condiciones de reacción:

Temperatura: 350 °C

Relación de presiones parciales $P_{N_2}/P_{n\text{-heptano}}$: 4

Presión total: 1 atm

WHSV: variable

c) Condiciones de análisis en el cromatógrafo:

Presión en la línea: $N_2 = 40$ psi, $H_2 = 20$ psi, Aire = 40 psi

Presión en la cabeza de la columna: 7 psi

Flujo total (split vent): 3,12 ml/s

Flujo de purga (purge vent): 0,13 ml/s

Temperatura del horno: 50 °C

Tiempo inicial: 2 min

Razón de calentamiento: 7 °C/min

Temperatura final del horno: 150°C

Tiempo final: 2 min

Temperatura del inyector: 150 °C

Temperatura del detector: 200 °C

Tiempo de inyección: 5 s

d) Condiciones de análisis en el integrador:

Zero: 3

Atenuación (ATT2 ↑): 5

Velocidad del papel (CHT SP):1.0

Área rechazada (AR REJ): 1200

Ancho del pico (PK WD):0.04

THRSH: 3

4.4.3 Reacción de Transformación de Acetona a MIBK⁽¹⁴⁾

Esta reacción se empleó como modelo a fin de estudiar el efecto de las interacciones metal-soporte en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los sólidos bifuncionales intercambiados preparados.

El equipo utilizado para la reacción de caracterización de transformación de acetona (figura N° 25), está conformado principalmente por tres sistemas:

1. Sistema de alimentación y dosificación de reactivos: incluye todas las conexiones, necesarias para transportar y manipular los fluidos involucrados en el proceso de reacción (reactivos: acetona e hidrógeno, gases para el funcionamiento del cromatógrafo: nitrógeno, hidrógeno y aire). Como equipo adicional se tiene una percusora *Metrohm 725 Dosimat* que permite fijar e inyectar los flujos de acetona deseados.

2. Sistema de reacción: está conformado principalmente por un *reactor tubular de vidrio de lecho fijo* con una placa porosa donde es soportado el catalizador. Un *horno refractario* que provee el calor necesario al reactor. Un *controlador de temperatura PID Self&Tune Plus* a través del cual se regula la temperatura en el proceso de reacción. Una *manta de calentamiento* conectada desde la salida del

reactor hasta la entrada del cromatógrafo a fin de garantizar el estado gaseoso de los efluentes analizados.

3. Sistema de recuperación y análisis de productos: el análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar de 30 metros de longitud, 0,25mm de diámetro nominal, cuyo relleno es fenil metil siloxano. Dicho cromatógrafo se encuentra conectado a una computadora que contiene un programa denominado *Instrument on line* que funciona como un integrador y realiza el reporte del análisis cromatográfico.

4.4.3.1 Condiciones necesarias en la reacción de transformación de acetona a MIBK:

a) Condiciones de activación:

Flujo de hidrógeno: 60 ml/min.

Calentamiento a razón de 1 °C/min. hasta 500 °C, por 6 horas

Masa de catalizador: 100 mg

b) Condiciones de reacción:

Temperatura: 160 °C

Relación de presiones parciales P_{Ac}/P_{H_2} : 3

Presión total: 1 atm

WHSV: variable

c) Condiciones de análisis en el cromatógrafo:

Flujos: $N_2 = 44$ ml/min., $H_2 = 48$ ml/min., Aire = 200 ml/min.

Presión en la cabeza de la columna: 4,9 psi

Temperatura inicial del horno: 35 °C

Tiempo inicial: 2 min

Razón de calentamiento: 10 °C/min.

Temperatura final del horno: 100 °C

Tiempo final: 4 min

Temperatura del inyector: 250 °C

Temperatura del detector: 250 °C

Tiempo de inyección: 18 s

Los resultados obtenidos registrados en el integrador marca Hewlett Packard, permite obtener los cromatogramas respectivos, a continuación en la figura N° 25 se muestra un diagrama esquemático del equipo utilizado:

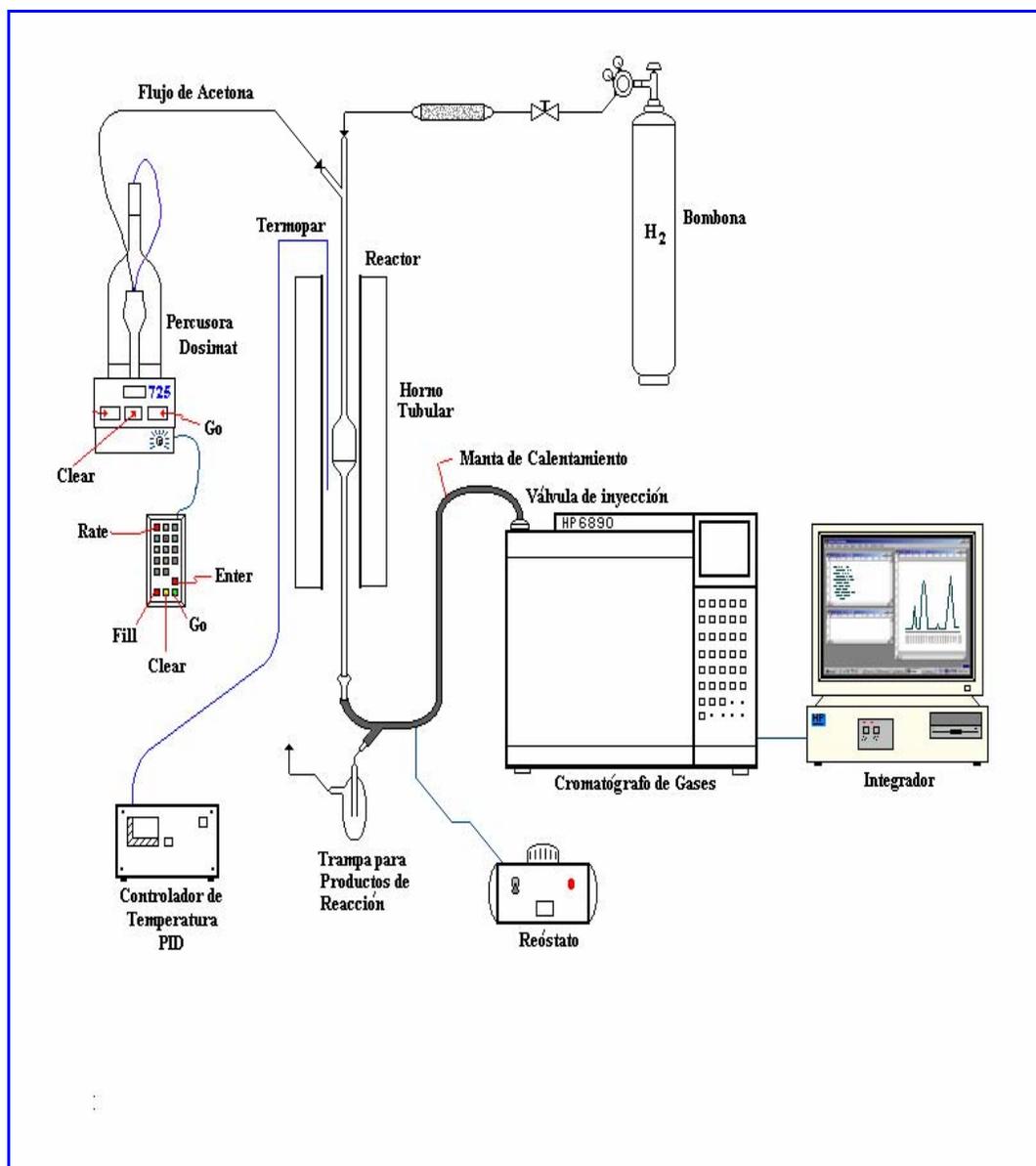


FIGURA N° 25. Diagrama esquemático del equipo para la transformación de la acetona a MIBK

En la figura N° 26 se muestra un cromatograma característico de la reacción de Transformación de acetona a MIBK.

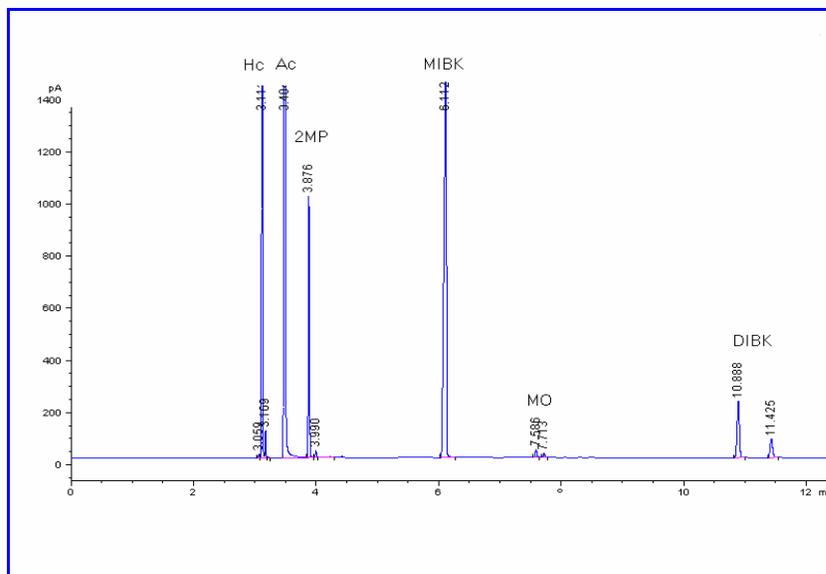


FIGURA N° 26. Cromatograma característico de la reacción de transformación de acetona a MIBK

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado, los cuales se muestran en cuatro secciones: la caracterización fisicoquímica del soporte, caracterización fisicoquímica de los catalizadores bifuncionales y de los catalizadores bifuncionales tratados con sodio, la evaluación catalítica de los catalizadores preparados mediante las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno y craqueo de n-heptano y por último, el estudio realizado sobre los catalizadores bifuncionales y de los catalizadores bifuncionales tratados con sodio en la reacción de transformación de acetona a MIBK bajo condiciones estándar.

5.1 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO

5.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica ha sido empleada con la finalidad de identificar al soporte zeolítico sintetizado como del tipo MFI, así como descartar la presencia de impurezas y otras fases cristalinas; que pudieran estar presentes como resultado del proceso de síntesis del mismo.

En la figura N° 27, se puede observar que el sólido sintetizado en este Trabajo Especial de Grado, presenta un difractograma con picos característicos de las zeolitas tipo MFI⁽⁴³⁾, con un alto grado de pureza y orden estructural, lo cual queda evidenciado por la clara definición de la señales y la presencia de una línea base plana.

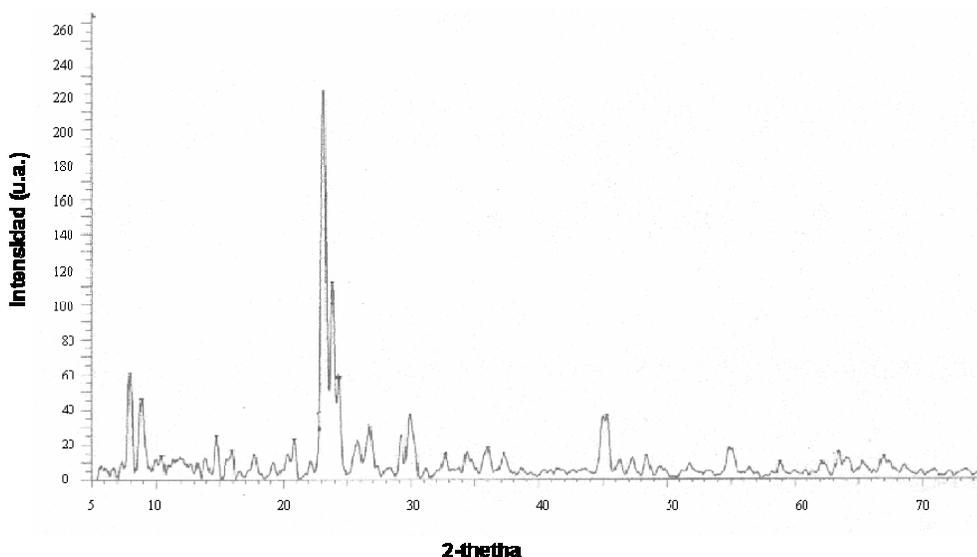


FIGURA N° 27. Difractograma de rayos-X de la H-[Al]ZSM5 sintetizada

5.1.2 Análisis Químico Elemental (AQE) y Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

El análisis químico del sólido sintetizado por absorción atómica con plasma inductivamente acoplado, permitió determinar la relación Si/Al a partir de las concentraciones de silicio y aluminio reportadas, y con ello obtener la fórmula de malla para el aluminosilicato H-[Al]ZSM5 obtenido. Adicionalmente, se utilizó la adsorción física de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para determinar el área superficial específica (ASE) del sólido bajo estudio, lo que permite verificar que el sólido zeolítico sintetizado no presente una porosidad bloqueada hacia las moléculas de nitrógeno. La tabla N° 13 muestra los resultados obtenidos..

TABLA N° 13. Características físico-químicas del sólido sintetizado.

Zeolita	Si/Al	Fórmula de Malla	Área Superficial Específica (m^2/g)
H-[Al]ZSM5	14	$\text{H}_{5,56}\text{Na}_{0,77}\text{Al}_{6,33}\text{Si}_{89,67}\text{O}_{192,00}$	372

Como se puede observar en la tabla anterior, el valor de la relación Si/Al alcanzado es cercano al valor planteado en la síntesis, lo que sugiere que el método

empleado para la síntesis de la zeolita ZSM5 objeto de este estudio es aceptable. Asimismo, la fórmula de malla calculada nos indica que el porcentaje de intercambio de los iones sodio por protones es de 88% quedando una cantidad de 12% de iones sodio que no pudieron intercambiarse, lo cual es muy probable que se deba a efectos del equilibrio. También se puede apreciar que el área superficial específica determinada por adsorción física de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ es muy cercana al valor reportado en la literatura⁽⁴⁴⁾, lo que permite deducir que esta zeolita presenta una estructura con porosidad abierta hacia las moléculas de nitrógeno y confirma la cristalinidad del sólido. Estos resultados junto con el obtenido por la técnica de difracción de rayos X permiten corroborar que el sólido sintetizado es una zeolita ZSM5 y además es un sólido adecuado para ser utilizado como soporte de las fases metálicas de platino y paladio usadas en la preparación de los catalizadores bifuncionales.

5.1.3 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

Con la finalidad de determinar la distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en el soporte zeolítico, se empleó la termodesorción programada de amoníaco. En la figura N° 28 se muestra el perfil de TPD-NH₃ para el aluminosilicato H-[Al]ZSM5 sintetizado, en el cual se pueden observar claramente dos intervalos de desorción, el primero entre 115°C y $313\text{ }^{\circ}\text{C}$ que corresponde a la desorción de amoníaco por sitios ácidos débiles y medianamente fuertes, y el segundo entre $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se atribuye a la desorción de amoníaco por sitios ácidos fuertes. Este termograma está básicamente en concordancia con los resultados reportados en la literatura para sólidos de esta naturaleza⁽⁴⁵⁾.

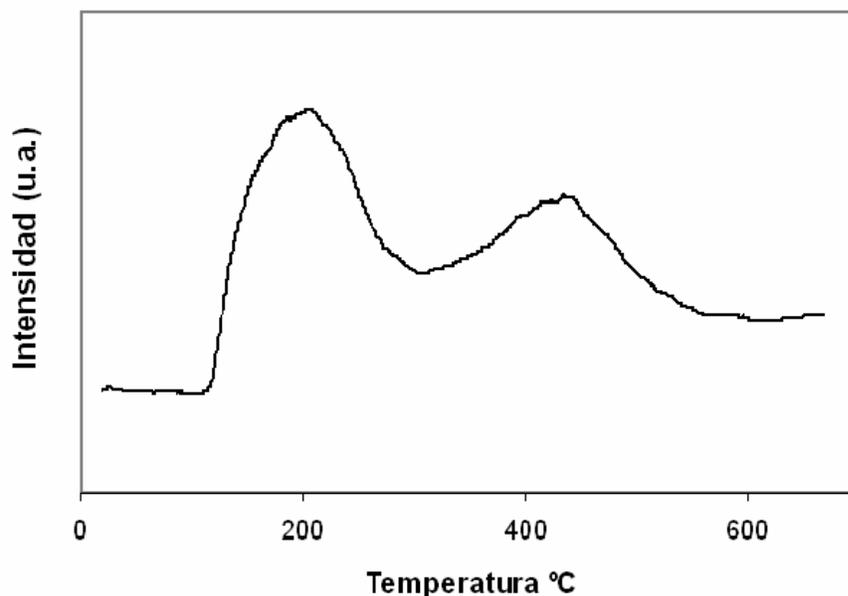


FIGURA N° 28. TPD-NH₃ para la zeolita H-[Al]ZSM5 sintetizada.

5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES INTERCAMBIADOS CON SODIO

Una vez caracterizado el soporte zeolítico, se procedió a la preparación de los catalizadores bifuncionales del tipo 0,5%Pt/H-[Al]ZSM5; 0,5%Pd/H-[Al]ZSM5 y de los catalizadores bifuncionales tratados con soluciones de diferentes concentraciones de sodio, los cuales han sido identificados en función de la concentración de nitrato de sodio. De tal forma, que hemos denominado a los catalizadores con mínimas, intermedias y máximas concentraciones de sodio de la siguiente manera: 0,5%Pt,Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, 0,5%Pt,Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,5%Pt,Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5.

La caracterización fisicoquímica de estos sólidos se ha realizado utilizando las técnicas de: AQ-ICPMS, XPS, TPD- NH₃ y MET, mientras que para los catalizadores bifuncionales tratados con sodio solo se han hecho a los catalizadores 0,5%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 y 0,5%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5. Adicionalmente, hemos efectuado la evaluación de los catalizadores mediante las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno y craqueo de n-heptano.

5.2.1 Análisis Químico Elemental (AQE)

Este análisis permitió determinar, los porcentajes de las diferentes fases metálicas (Pd y Pt) en los catalizadores bifuncionales y además conocer la cantidad de sodio presente después del intercambio. Los resultados correspondientes son presentados a continuación en la tabla N° 14.

TABLA N° 14. Valores de porcentaje de sodio y de fase metálica en los sólidos objeto de estudio.

Sólido	% fase metálica	% Na
H-[Al]ZSM5	---	0,25
0,5%Pd/H-[Al]ZSM5	0,40	0,28
0,5%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	0,30	---
0,5%Pt/H-[Al]ZSM5	0,45	0,27
0,5%Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5	---	6,39
0,5%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	0,30	11,10

En cuanto al porcentaje de fase metálica soportada se refiere, es posible inferir que para los catalizadores bifuncionales 0,5%Pd/H-[Al]ZSM5 y 0,5%Pt/H-[Al]ZSM5, el porcentaje de fase metálica que se introdujo resultó ser de 0,40% para el catalizador de paladio y 0,45% para el catalizador de platino. Estos valores obtenidos experimentalmente, presentan buena concordancia con el porcentaje de fase metálica que se fijó teóricamente, lo que indica que el método de intercambio-

impregnación utilizado en este trabajo especial de grado en la preparación de los catalizadores bifuncionales del tipo M/H-[Al]ZSM5 (M = Pt, Pd), ha resultado ser eficiente para asegurar una concentración del metal en la proporción deseada, en cada uno de los catalizadores preparados.

En esta misma tabla, también se puede observar una disminución del 25% en el porcentaje de fase metálica para el catalizador bifuncional de paladio tratado con la mayor concentración de sodio, y de un 33% en el porcentaje de fase metálica para el catalizador bifuncional de platino tratado con la mayor concentración de sodio. Este comportamiento puede ser explicado considerando que, durante el tratamiento con la solución acuosa de nitrato de sodio, una determinada cantidad de la fase metálica (Pd, Pt) soportada, se encontraba presente en forma iónica en este catalizador bifuncional y como consecuencia de ello estos iones fueron intercambiados con los Na^+ produciéndose una disminución del contenido de fase metálica para estos sólidos⁽⁴⁶⁾.

Por otra parte, en la tabla N° 14 se presentan los resultados correspondientes al porcentaje de sodio determinado por absorción atómica con plasma inductivamente acoplado. Observando los resultados obtenidos se puede apreciar que existe un aumento en el contenido de sodio en los catalizadores bifuncionales después del tratamiento, lo cual es observado tanto para el tratado con la menor cantidad de nitrato de sodio (Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5) como para el tratado con la mayor cantidad (0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5), lo que indica que efectivamente ocurre un intercambio de sodio en los mismos, probablemente con los sitios protónicos del soporte y/o con los iones de la fase metálica, tal y como se mencionó anteriormente.

5.2.2 Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃)

Esta técnica de caracterización se utilizó con la finalidad de determinar cuál fue el efecto causado por el tratamiento con sodio, así como por la introducción de las diferentes fases metálicas (Pd y/o Pt) sobre las propiedades ácidas del sólido H-

[Al]ZSM5. Para este análisis los catalizadores utilizados no fueron sometidos a un proceso de reducción. En la figura N° 29 se comparan las curvas del TPD NH₃ para el soporte H-[Al]ZSM5 (figura 29a); el catalizador bifuncional sin tratamiento con sodio 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 (figura 29b) y el catalizador bifuncional tratado con sodio 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 (figura 29c). Se puede observar que el catalizador bifuncional 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 posee sitios ácidos de fuerza similar a los sitios ácidos encontrados en el soporte H-[Al]ZSM5. No obstante, presenta una mayor densidad de sitios ácidos de fuerza alta y una menor densidad de sitios ácidos de baja y mediana fuerza, lo cual se manifiesta en un aumento y disminución del área debajo de la curva para ambas clases de sitios respectivamente. Esto nos sugiere que la presencia del platino soportado ha causado una modificación de las propiedades ácidas del soporte zeolítico. Lo que implicaría que, aparentemente las especies de platino presentes en estos sólidos bifuncionales, provocan una redistribución de los sitios ácidos, que se ve reflejada en un aumento en la densidad de sitios ácidos fuertes y una disminución en la densidad de los sitios ácidos de mediana y baja fuerza.

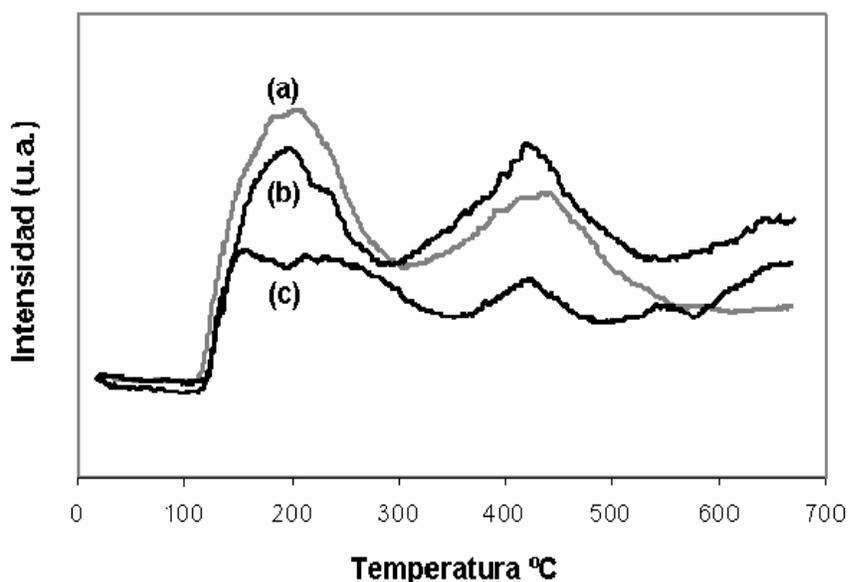


FIGURA N° 29. Curvas de TPD-NH₃ para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

En esta figura también se puede observar que los perfiles de TPD de amoníaco del catalizador bifuncional (figura 29b) y del catalizador bifuncional tratado con sodio son similares (figura 29c) en cuanto a fuerza de sitios ácidos se refiere, pero sin embargo también se observa que hay una disminución significativa en el número de los sitios ácidos débiles y medianamente fuertes, así como de los sitios ácidos fuertes en el catalizador tratado con sodio. Esta modificación en la densidad de los sitios ácidos presentes que se produce como resultado del tratamiento con sodio del catalizador bifuncional, indica que efectivamente parte de los protones presentes en este sólido se intercambiaron con los iones sodio, quedando una menor cantidad de sitios ácidos en los que puede adsorberse y luego desorberse el amoníaco⁽⁴⁵⁾. Es importante destacar que aún en el catalizador bifuncional tratado con sodio han quedado sitios con la fuerza ácida necesaria para catalizar reacciones químicas, como veremos posteriormente.

De manera similar, en la figura N° 30 se comparan las curvas de los catalizadores de 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 (figura 30b); 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 (figura 30c) y su respectivo soporte (figura 30a).

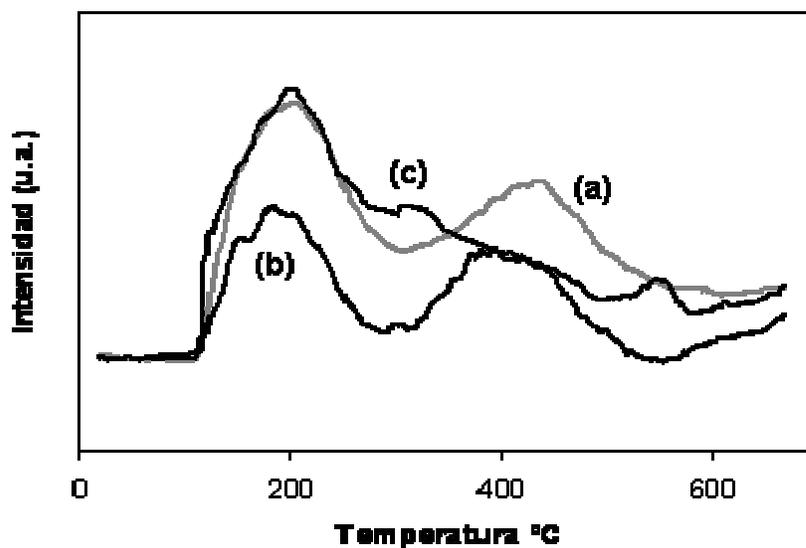


FIGURA N° 30. Curvas de TPD-NH₃ para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pd/Na(3)H[Al]ZSM5.

Se puede observar en esta figura, que al introducir la fase metálica de paladio en el soporte zeolítico se produce una disminución en la densidad tanto de los sitios ácidos de alta fuerza como los de baja y mediana fuerza ácidos. Esto indica que la presencia de paladio soportado también modifica las propiedades ácidas del aluminosilicato de partida, pero de una manera distinta a como lo hace el platino. En este caso, la disminución en la densidad de sitios ácidos puede deberse a que parte de las partículas de óxido de paladio (PdO) formadas durante el tratamiento de calcinación de estos catalizadores, reaccionan con algunos de los protones presentes en la zeolita para formar iones del tipo $\text{Pd}(\text{OH})^{+(47)}$. Esta disminución en la cantidad de sitios ácidos de la zeolita de partida, evidentemente causa un decrecimiento en el número de sitios sobre los cuales puede adsorberse la molécula de amoníaco tal y como puede apreciarse en las figuras N° 30a y 30b.

En cuanto al catalizador de paladio tratado con sodio se refiere, en la gráfica se puede observar un aumento en la densidad de sitios ácidos débiles con respecto a los que están presentes en el catalizador bifuncional sin tratamiento con sodio, mientras que la densidad de sitios ácidos fuertes se mantiene. Al parecer, durante el tratamiento del sólido Pd/H-[Al]ZSM5 con sodio, se generan sitios ácidos de mediana y débil fuerza, así como unos sitios de elevada fuerza ácida, los cuales son capaces de desorber amoníaco por encima de los 550°C. Ahora es importante dejar claro en este trabajo, que si bien hemos detectado la disminución y/o creación de sitios ácidos de diferentes fuerzas por el efecto de la introducción de los iones Na^+ , no podemos adelantar hasta ahora el mecanismo mediante el cual suceden estos fenómenos.

5.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se ha utilizado para estudiar la composición y los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie de los catalizadores objeto de estudio. Los catalizadores fueron analizados mediante el estudio de las regiones Al2p, Pt4f y Pd3d en las muestras una vez calcinadas en corriente de aire seco a 300 °C y reducidas en atmósfera de hidrógeno a 500°C. Para

el elemento sodio se realizó el estudio de los catalizadores en la región Na1s pero lamentablemente no fue posible obtener resultados que permitiesen sacar conclusiones tangibles.

Todas las energías de enlaces reportadas fueron tomadas utilizando como señal de referencia al C1s = 284.6 eV⁽⁴⁸⁾.

5.2.3.1 Catalizador bifuncional de platino soportado sobre HZSM5 (0,45%Pt/H[Al]ZSM5)

En la figura N° 31, se muestra el espectro de XPS en la región de Pt4f para el catalizador de Pt/H-[Al]ZSM5 sin tratamiento con sodio. Es posible observar en este espectro tres señales: un doblete que está ubicado en 69,8 eV, la segunda señal es otro doblete que aparece a 73,0 eV y finalmente aparece una tercera señal a 74,7eV.

Se ha reportado en la literatura que las señales asignadas a Pt⁰ generalmente aparecen entre 70,9 y 71,5 eV⁽⁴⁹⁾, no obstante la señal que aparece a 69,8 eV en este trabajo se puede atribuir a especies de Pt⁰, y el desplazamiento de esta señal con respecto a las señales anteriormente citadas probablemente debido a el contenido de sodio que posee la zeolita de partida. La presencia de este sodio en dicho sólido trae como consecuencia una disminución en la electronegatividad de los átomos de oxígeno del soporte, ocasionando seguramente la transferencia de carga entre los átomos de oxígeno y las partículas metálicas cercanas a ellos, produciendo así un aumento en la densidad electrónica del metal y por ello la señal correspondiente a la fase metálica se desplaza hacia valores de energía de enlace menores⁽⁵⁰⁾.

La segunda señal que aparece a 73,0 eV, es otro doblete que corresponde a especies de óxido de platino PtO⁽⁵¹⁾ y finalmente la tercera señal a 74,7 eV corresponde al Al2p de la estructura zeolítica⁽⁵²⁾. De acuerdo con estos resultados, es posible inferir que el tratamiento reductor con H₂ a 500 °C aplicado al catalizador calcinado no fue suficiente para reducir el platino a su estado cerovalente,

posiblemente debido a la existencia de una interacción entre las especies de platino (II) y el soporte zeolítico. Resultados similares ya han sido obtenidos en nuestro grupo de investigación para sistemas de tipo Pt soportado sobre aluminosilicato con una relación Si/Al de 36⁽⁵³⁾.

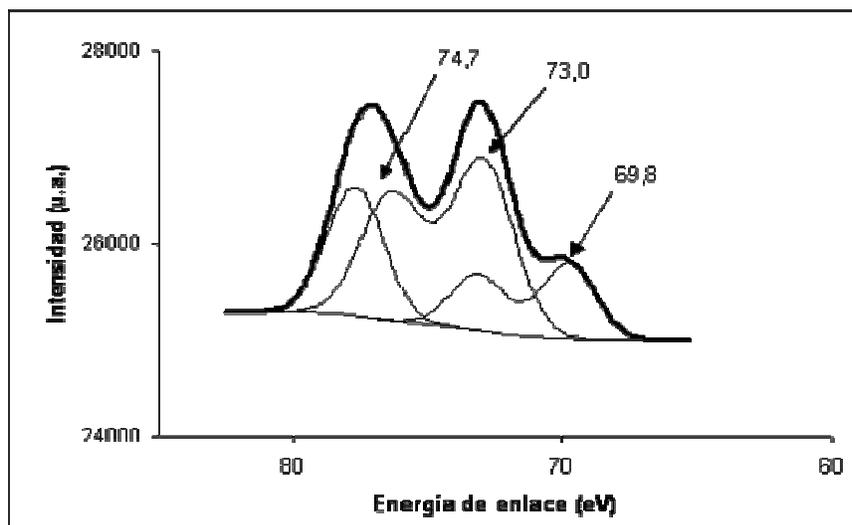


FIGURA N° 31. Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5.

5.2.3.2 Catalizador bifuncional de platino soportado sobre HZSM5 tratado sodio (0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5)

El espectro de XPS en la región del Pt4f para el catalizador bifuncional tratado con sodio 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5, se presenta en la figura N° 32. En esta se observa, la señal asignada al Al2p de la estructura zeolítica (~74.5eV), también se observan las señales correspondientes al doblete del PtO (73.1 eV) y al doblete del Pt⁰ (67,3 eV). Vale la pena destacar el desplazamiento de 2.6 eV de la señal asignada al Pt⁰ en el catalizador bifuncional sin tratamiento con sodio con respecto a esta misma señal en el catalizador bifuncional tratado con sodio, este desplazamiento tan significativo nos está indicando que este tratamiento con sodio modifica las propiedades electrónicas del platino, probablemente debido a lo señalado

anteriormente para el catalizador bifuncional sin tratamiento. Ahora como en este caso el contenido de sodio es el mayor, se presenta un mayor desplazamiento hacia energías de enlace menores tal y como puede apreciarse en la figura N° 32. No obstante, es importante hacer notar que el tratamiento con sodio empleado en este Trabajo Especial de Grado, no modificó la naturaleza de las especies de platino presentes en el sólido. Esto indica que a través de este método se pueden modificar las propiedades ácidas de este tipo de sólido, como ya se discutió anteriormente, sin afectar la naturaleza de las especies metálicas activas que junto con los sitios ácidos del soporte se encargarán de llevar a cabo la catálisis bifuncional requerida en la reacción de transformación de acetona a MIBK.

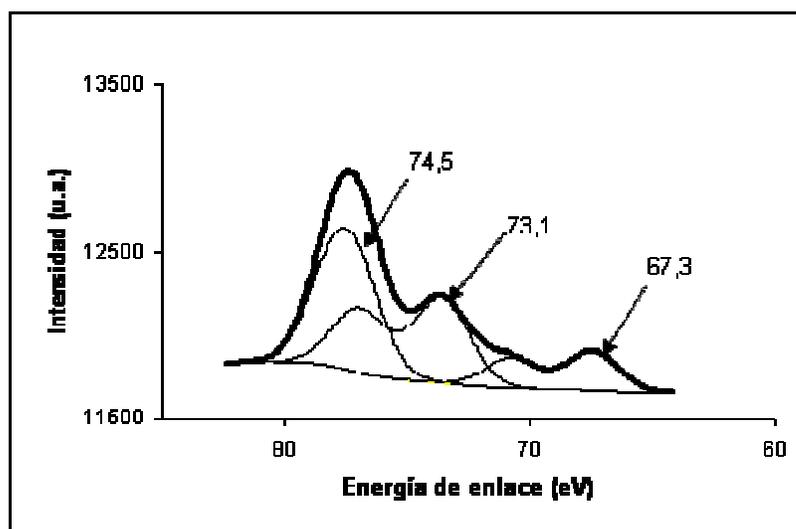


FIGURA N° 32. Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador 0,3% Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

5.2.3.3 Catalizador bifuncional de paladio soportado sobre HZSM5 (0,4%Pd/H-[Al]ZSM5)

En la figura N° 33, se muestra el espectro de XPS del catalizador bifuncional sin tratamiento con sodio 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 en la región del Pd3d. En este caso se puede observar que dicho catalizador exhibe una señal en la cual es posible distinguir

el doblete característico del Pd en estado cerovalente⁽⁴⁰⁾. Aparentemente, en este caso el tratamiento reductor aplicado con H₂ gaseoso a 500 °C por seis horas, si es suficiente para reducir totalmente el paladio que se encuentra en estado oxidado en el catalizador calcinado.

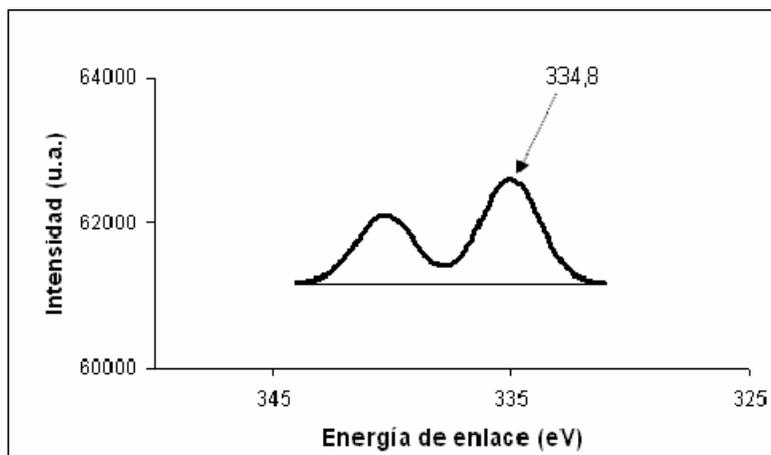


FIGURA N° 33. Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador 0,4%Pd/NaH-[Al]ZSM5

Estos resultados están en plena concordancia con los obtenidos por Díaz⁽¹⁵⁾ en su estudio de sistemas de paladio soportados sobre galosilicatos tipo MFI, donde se demostró que la reducción bajo condiciones de atmósfera de hidrógeno similares a las utilizadas en este Trabajo Especial de Grado, las especies de paladio presentes en el catalizador calcinado y reducido, se encontraban en la forma de paladio en estado cerovalente, demostrándose en este caso la eficacia del tratamiento reductor aplicado a estos sólidos.

5.2.3.4 Catalizador bifuncional de paladio soportado sobre HZSM5 tratado con sodio (0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5)

En la figura N° 34, se muestra el espectro de XPS en la región del Pd3d para el catalizador bifuncional tratado con sodio 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5. En dicha figura se puede apreciar, la misma señal que en el catalizador bifuncional sin

tratamiento con sodio. Lo que corrobora una vez más, que el tratamiento con sodio no afecta la naturaleza de las especies metálicas activas presentes en este catalizador, sobre las cuales se llevan a cabo reacciones de hidro-deshidrogenación. Sin embargo, en este caso no se produce desplazamiento alguno de la señal correspondiente a la especie del paladio presente, lo cual pareciera indicar que el tratamiento con sodio no modifica las propiedades electrónicas de las partículas de paladio soportadas.

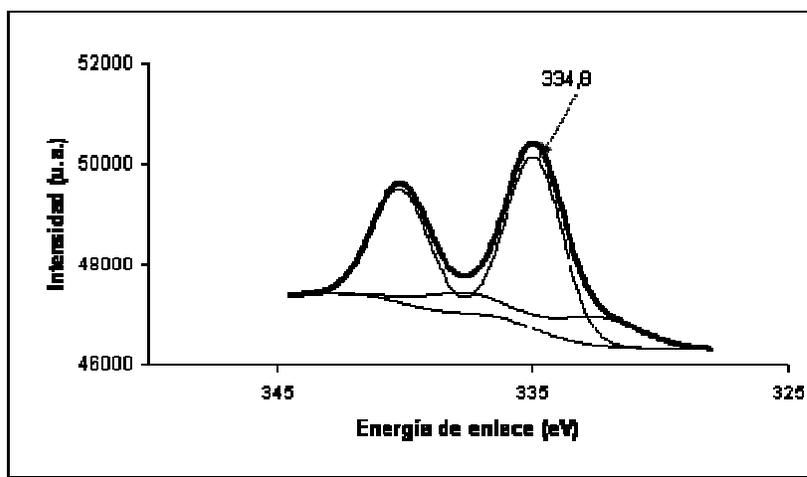


FIGURA N° 34. Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador 0,3%Pd/Na(3)H[Al]ZSM5

5.2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica fundamental y determinante en el estudio de la dispersión de la fase metálica soportada sobre sólidos. Este análisis permite establecer el tamaño promedio de la partícula así como estimar el porcentaje de dispersión de la fase metálica sobre la superficie de los sólidos preparados.

En la figura N° 35 se muestra la micrografía correspondiente al sólido 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5. Para este catalizador bifuncional tratado con sodio, el

porcentaje de dispersión de la fase metálica calculada^(54,55) resultó ser de 64% con un valor en diámetro promedio de partícula de 1,57 nm.

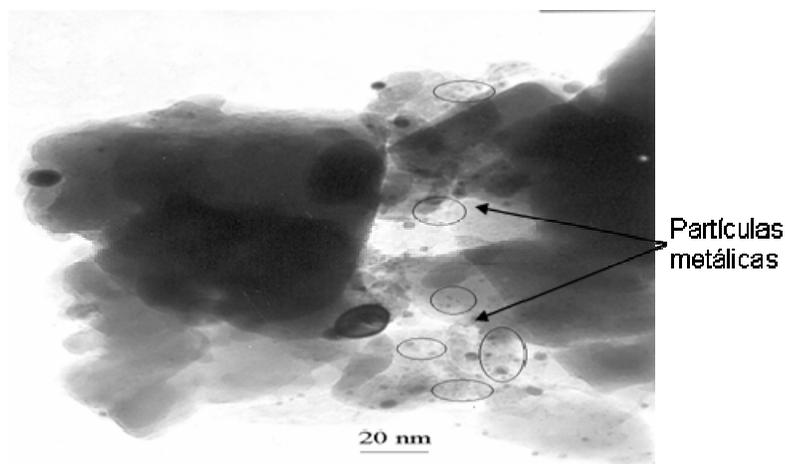


FIGURA N° 35. Micrografía correspondiente al catalizador 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.

La figura N° 36 muestra las micrografías correspondientes a los catalizadores de 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 (figura 36a) y el correspondiente catalizador de paladio tratado con sodio 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 (figura 36b). Por su parte los valores de porcentajes de dispersión de la fase metálica calculado^(54,55) son de 57% y 47% respectivamente; y un valor de diámetro promedio 1,3 nm para el primero y 1,8 nm para el segundo.

Como puede observarse el tratamiento con sodio causa un incremento en el diámetro promedio de las partículas de paladio lo que nos indica que aparentemente el sodio tiene un efecto sobre la redispersión de las partículas metálicas de paladio causando una sinterización de las mismas, lo cual sí sucede, aparentemente en menor proporción, con los catalizadores de platino.

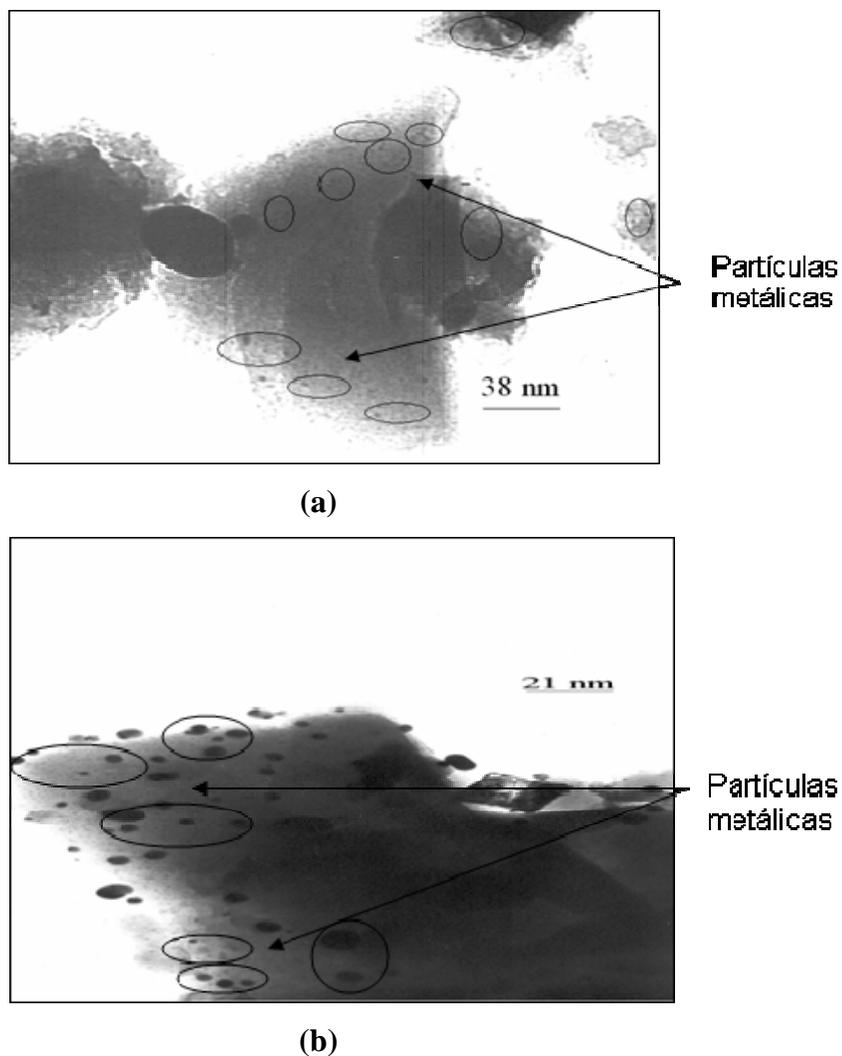


FIGURA N° 36. Micrografía obtenida para: **a)** Catalizador 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y **b)** Catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5

Esto trae como consecuencia una disminución del número de sitios metálicos activos hacia las reacciones de hidrogenación, que tienen lugar en la reacción de transformación de acetona, lo que sin duda alguna tendrá su efecto sobre el comportamiento catalítico de estos sólidos.

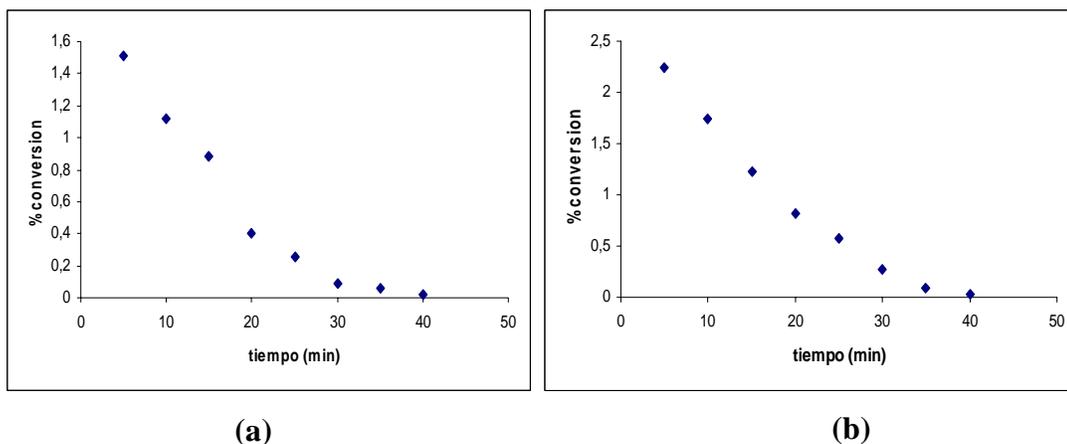
5.2.5 Reacciones Modelo

La caracterización físico-química de los catalizadores bifuncionales intercambiados M/NaH-[Al]ZSM5 (M = Pt o Pd), ha sido complementada con evaluaciones catalíticas apoyadas en las reacciones de hidrogenación de tolueno y craqueo de n-heptano a las condiciones descritas en la parte experimental (sección 4.4.1.1 del capítulo 4).

5.2.5.1 Reacción de hidrogenación de tolueno

La reacción de hidrogenación es una forma particular de reducción en la cual el hidrógeno se adiciona a una insaturación de la sustancia en estudio. Mediante esta reacción se evaluó la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales intercambiados, preparados, la cual es dependiente del número de centros metálicos activos presentes en cada una de las muestras.

En la figura N° 37, se muestra la evolución de la conversión del tolueno en función del tiempo de reacción, para el catalizador bifuncional de platino 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y para los catalizadores bifuncionales de platino tratados con sodio Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.



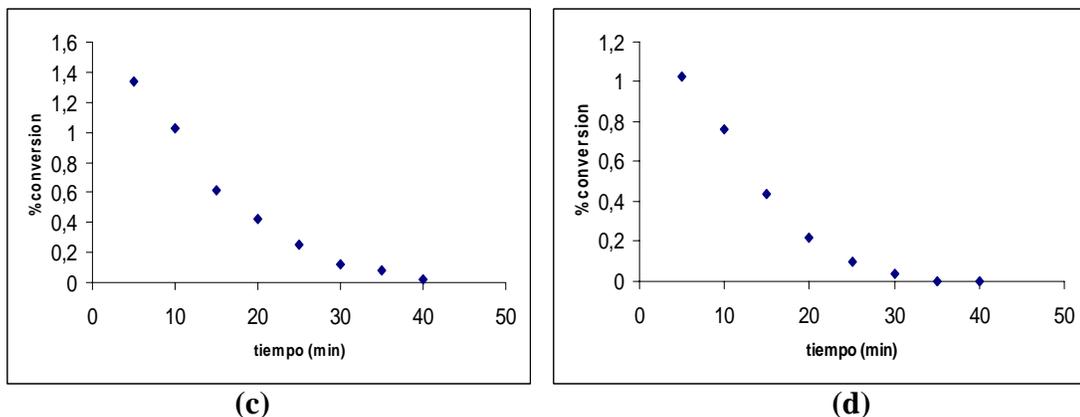


FIGURA N° 37. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales **a)** 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5; **b)** Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5; **c)** Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y **d)** 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

A partir de estas curvas es posible determinar la conversión inicial del tolueno (X_0) de los catalizadores evaluados, realizando la extrapolación de las curvas de desactivación a un tiempo de reacción igual a cero. Una vez determinado este valor se puede calcular su actividad inicial (A_0) (ver anexo VII). Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla N° 15.

TABLA N° 15. Conversión inicial (X_0), actividad inicial (A_0) de los catalizadores bifuncionales 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial (%)	Actividad inicial (mmol/g*h)
0,45%Pt/H-[Al]ZSM5	2,03	4,71
Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5	2,90	6,73
Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5	1,80	4,18
0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	1,40	3,25

Dado que la actividad catalítica presentada por estos sólidos en la reacción de hidrogenación de tolueno, depende fundamentalmente del número de centros

metálicos activos y accesibles⁽⁴¹⁾, los resultados presentados en la tabla N° 15 nos permiten inferir que el catalizador con el mayor número de centros metálicos activos hacia las reacciones de hidrogenación es el tratado con la menor cantidad de sodio, debido que es el que presenta la mayor actividad hidrogenante inicial, mientras que el catalizador tratado con la mayor cantidad de sodio presenta la actividad hidrogenante inicial más baja, lo que pudiera significar que en este catalizador los centros metálicos han disminuido o las fases metálicas están menos dispersas, muy probablemente debido a efectos de tipo electrónicos y/o geométricos causados por la presencia de los iones sodio en el catalizador. Esto tendrá sin duda alguna, influencia sobre las reacciones de hidrogenación que se producen durante la transformación de acetona, reacción que también hemos utilizado como modelo para estudiar el efecto del tratamiento con sodio sobre las propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de los catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5.

Cabe señalar que para el caso del catalizador bifuncional de paladio, se observaron valores despreciables de conversión hacia la reacción de hidrogenación de tolueno. Dicho comportamiento ha sido observado en trabajos previos realizados por otros investigadores^(29,56).

Ahora bien, los resultados obtenidos con el catalizador bifuncional de paladio 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, no se corresponden con lo esperado, ya que la reacción bajo estudio depende del número de átomos de paladio activos y accesibles. No obstante, ya se ha reportado en la literatura la incapacidad del paladio para hidrogenar los dobles enlaces olefínicos que forman parte del anillo aromático⁽⁵⁷⁾, fenómeno que no se observa con los catalizadores con platino.

5.2.5.2 Reacción de craqueo de n-heptano

La reacción de craqueo de n-heptano ha sido utilizada con la finalidad de evaluar el comportamiento ácido de los sólidos. Esta evaluación ha sido efectuada a

una velocidad espacial (WHSV) variable y a las condiciones descritas en la sección 4.4.2.1 del capítulo 4.

5.2.5.2.1 Evaluación del comportamiento ácido de catalizadores del tipo 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

A partir de las curvas mostradas en el anexo VI, evolución de la conversión de n-C₇ en función del tiempo de reacción, es posible evaluar el comportamiento catalítico de los sólidos preparados, frente a la reacción de craqueo de n-C₇. Estas variables son: conversión inicial (X_o), y actividad inicial (A_o).

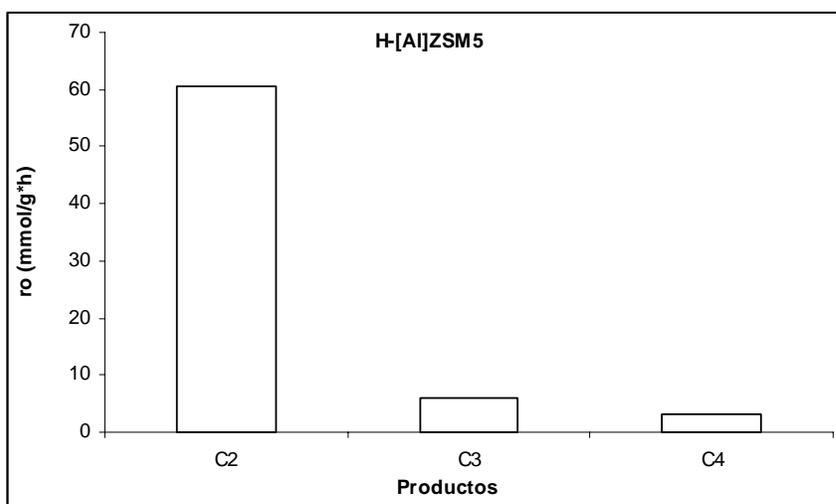
En la tabla N° 16, se reportan los resultados obtenidos para el soporte H-[Al]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales sin tratamiento con sodio 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y tratado con sodio 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.

TABLA N° 16. Conversión inicial (X_o), actividad inicial (A_o) del soporte H-[Al]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.

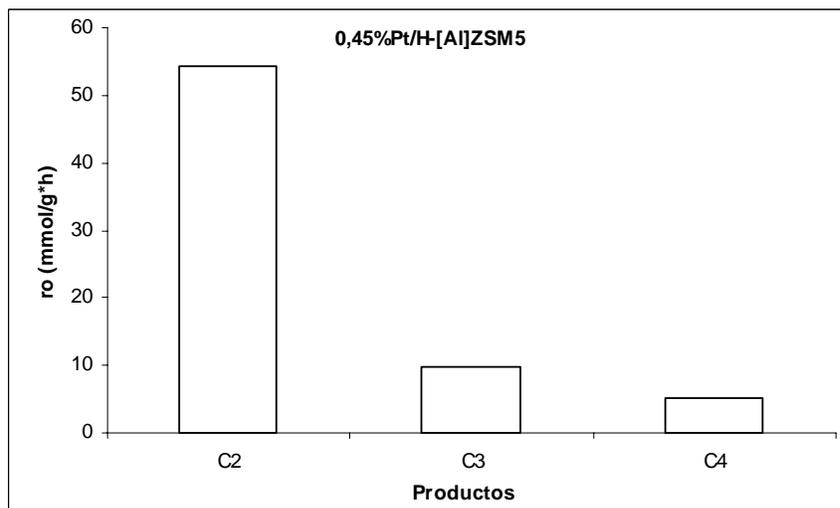
Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial (%)	Actividad inicial (mmol/g*h)
H-[Al]ZSM5	45,3	79,8
0,45%Pt/H-[Al]ZSM5	43,4	76,4
0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	29,4	51,7

En esta tabla se puede observar que la actividad inicial para el craqueo de n-heptano del catalizador bifuncional tratado con sodio es 1,48 veces menor que la actividad inicial del catalizador bifuncional sin ese tratamiento. La comparación de los resultados obtenidos en esta reacción con el TPD de amoníaco para estos sólidos revela una correlación cualitativa entre las actividades catalíticas iniciales y la densidad de sitios ácidos. Este resultado es consecuencia de la disminución en la

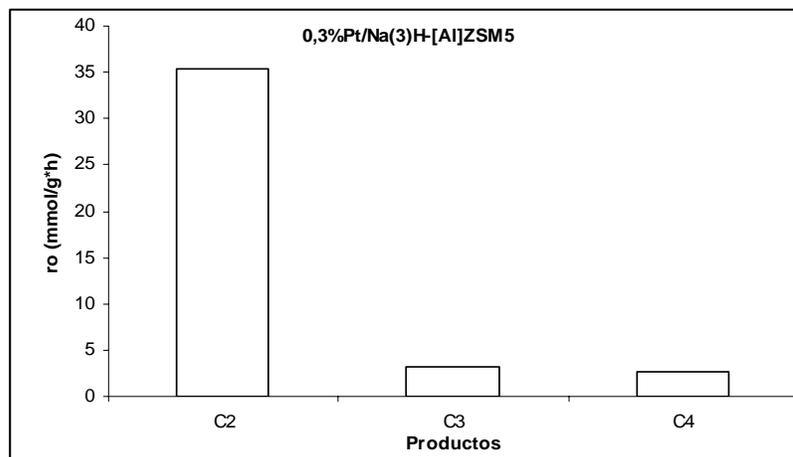
densidad de sitios ácidos, lo que causa un decrecimiento en la actividad inicial hacia el craqueo catalítico del nC_7 sobre el catalizador⁽⁵⁸⁾. En cuanto a la selectividad de estos sólidos se refiere, en la figura N° 38 se presentan los porcentajes de selectividad hacia los productos obtenidos en la reacción de craqueo de n-heptano sobre el soporte H-[Al]ZSM5 y los catalizadores 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 para una velocidad espacial de $13,7 \text{ h}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

FIGURA N° 38. Velocidades de formación de los productos de craqueo para: a) H-[Al]ZSM5; b) 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y c) 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5

Como puede observarse en la figura N° 38 a y b, no se producen mayores cambios en la actividad y selectividad para los catalizadores de H-[Al]ZSM5 y 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, lo cual es completamente lógico, dado que como podemos observar en la figura N° 29, la población de los sitios ácidos que catalizan estas reacciones, son bastantes cercanas en ambos catalizadores.

En la figura N° 38 se muestra principalmente productos de craqueo de tipo C₂ (C₂ y C₂⁻), C₃ (C₃ y C₃⁻), y C₄ (C₄, C₄⁻), siendo la formación de los productos C₂ mayoritaria en todos los casos. No obstante se observa una disminución de la velocidad de formación de los mismos en el catalizador bifuncional de platino tratado con la mayor concentración de nitrato de sodio. Este comportamiento es probablemente debido a la menor cantidad de sitios ácidos fuertes presentes en éste sólido, tal y como puede observarse en la figura N° 29c .

Por su parte, la tabla N° 17 muestra las selectividades relativas hacia los diferentes productos formados para cada uno de los sólidos bifuncionales de platino y para el soporte. Pueden apreciarse en esta tabla las variaciones que se presentan en

las selectividades relativas hacia los diferentes productos. Estas variaciones pueden ser debidas a: 1) Disminución de la densidad de los sitios ácidos por intercambio con sodio, 2) Redistribución de la densidad de los sitios ácidos que catalizan la reacción test.

TABLA N° 17. Selectividades relativas hacia los diferentes productos para: H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5.

Catalizador	C₃/C₂	C₄/C₂	C₃/C₄
H-[Al]ZSM5	0,101	0,051	1,975
0,45%Pt/H-[Al]ZSM5	0,179	0,094	1,908
0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5	0,091	0,075	1,210

5.2.5.2.2 Evaluación del comportamiento ácido de catalizadores del tipo 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y Pd/Na,H-[Al]ZSM5

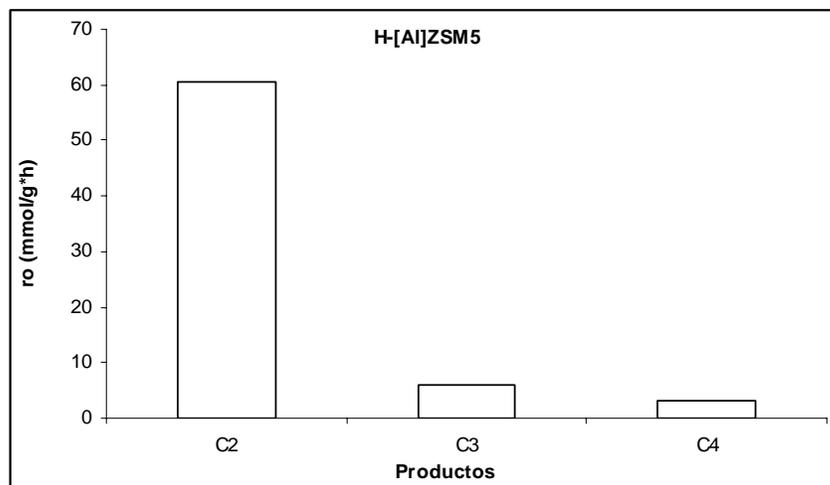
Para los catalizadores del tipo Pd/H-[Al]ZSM5 y Pd/Na,H-[Al]ZSM5, en la tabla N° 18 se muestran los resultados correspondientes a la conversión inicial (X_o) y actividad inicial (A_o) frente a la reacción de craqueo de n-heptano para los sólidos de paladio bajo estudio.

TABLA N° 18. Conversión inicial (X_0), actividad inicial (A_0) del soporte H-[Al]ZSM5 y de los catalizadores bifuncionales 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5, 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5.

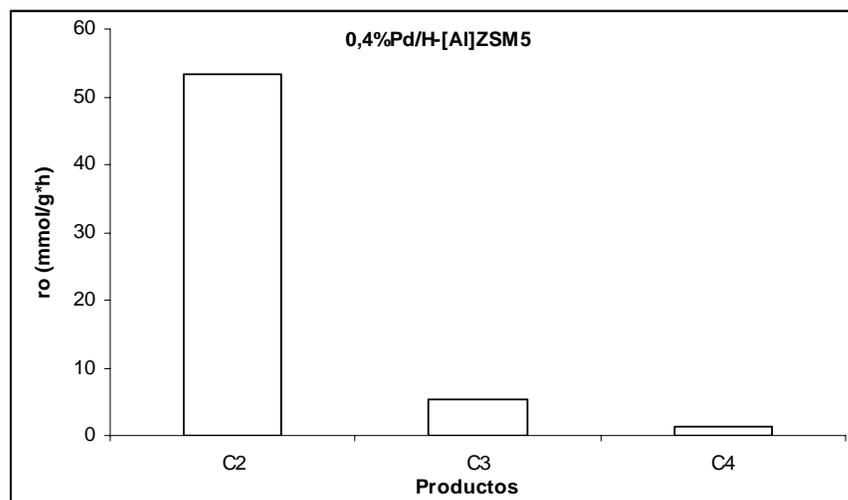
Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial (%)	Actividad inicial (mmol/g*h)
H-[Al]ZSM5	45,3	79,8
0,4%Pd/H-[Al]ZSM5	41,2	72,6
Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5	38,1	67,0
Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5	32,7	57,6
0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	32,4	57,0

A partir de los datos suministrados por la tabla N° 18, se puede establecer el siguiente orden de actividad inicial: 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 > Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5 > Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 > 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5. Cuando se compara la actividad inicial del catalizador bifuncional tratado con la mayor concentración de sodio con la actividad del catalizador bifuncional sin ese tratamiento se observa que la primera es 1,27 veces menor que la segunda, resultado que están en completa concordancia con la evaluación realizada por TPD-NH₃ (figura N° 30) donde se aprecia claramente, que el sólido H-[Al]ZSM5 presenta una mayor densidad de sitios ácidos fuertes, la cual es minimizada para el catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 por la introducción de los iones Na⁺.

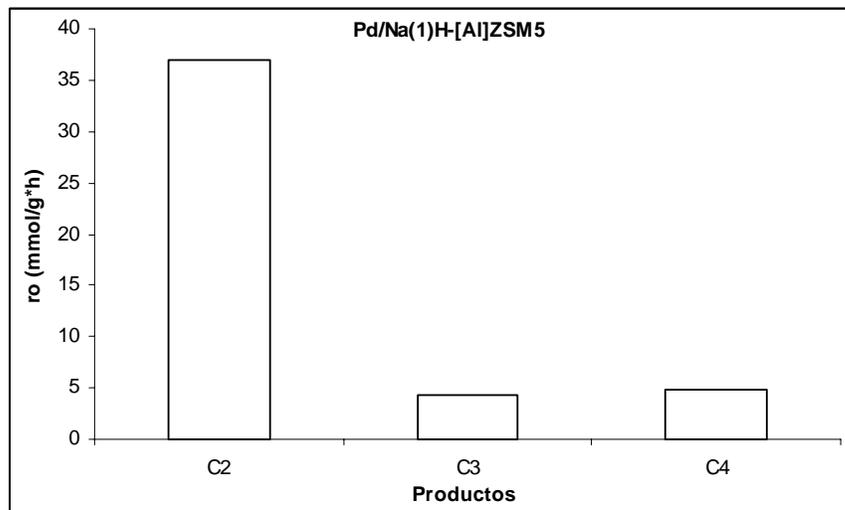
Por su parte, en la figura N° 39 se presentan los resultados correspondientes a la selectividad hacia los productos obtenidos en la reacción de craqueo de n-heptano para el soporte H-[Al]ZSM5 y los catalizadores de paladio objeto de estudio para una velocidad espacial de 13,7 h⁻¹.



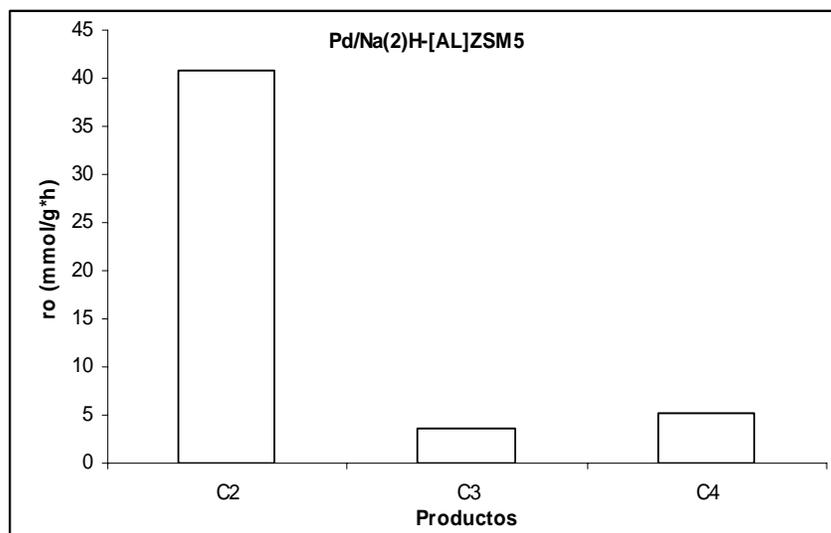
(a)



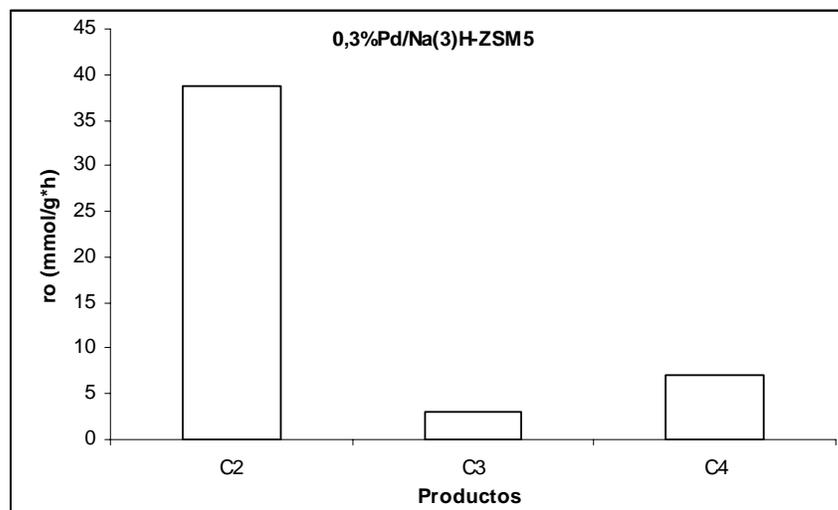
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURA N° 39. Velocidades de formación de los productos de craqueo para: **a)** H-[Al]ZSM5; **b)** 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5; **c)** Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5; **d)** Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y **e)** 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5

En la figura N° 39 se puede observar que principalmente los productos de craqueo son del tipo C₂ (C₂ y C₂⁻), C₃ (C₃ y C₃⁻), y C₄ (C₄,C₄⁻). Al igual que en el caso de los catalizadores de platino se forman mayoritariamente los productos C₂. Sin embargo, cuando se compara el catalizador bifuncional de paladio sin tratamiento con sodio con el catalizador bifuncional tratado con la mayor concentración de sodio se visualiza una disminución en la velocidad de formación de los mismos. Estos resultados pueden ser explicados considerando la redistribución de los sitios ácidos que se produce como consecuencia del tratamiento con sodio.

En la tabla N° 19 se muestra las selectividades relativas hacia los diferentes productos para los catalizadores de paladio objeto de estudio y el soporte zeolítico. Puede observarse los cambios que experimentan las distintas relaciones de productos, evidenciándose una inhibición de los sitios ácidos dado a la introducción de los iones sodio.

TABLA N° 19. Selectividades relativas hacia los diferentes productos para: H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5, 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5

Catalizador	C₃/C₂	C₄/C₂	C₃/C₄
H-[Al]ZSM5	0,101	0,051	1,975
0,4%Pd/H-[Al]ZSM5	0,099	0,027	3,739
Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5	0,118	0,132	0,894
Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5	0,09	0,127	0,713
0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5	0,079	0,184	0,426

5.3. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK

Mediante la reacción de transformación de acetona a MIBK se estudió la variación de la conversión en función del tiempo de reacción, con la finalidad de determinar la influencia del sodio intercambiado sobre el comportamiento catalítico (actividad, selectividad, estabilidad) de los catalizadores bifuncionales del tipo Pt, Pd/H[Al]ZSM5. Esta reacción se llevó a cabo a nivel de laboratorio partiendo de acetona e hidrógeno con el fin de sintetizar MIBK en una sola etapa aparente. Bajo las condiciones descritas en la sección 4.4.3.1 del capítulo 4, que fueron establecidas en trabajos previos⁽³⁶⁾.

5.3.1 Catalizadores Bifuncionales del Tipo Pt/H-[Al]ZSM5 y Pt/Na,H-[Al]ZSM5

5.3.1.1 Actividad

A continuación en la figura N° 40 son mostradas las curvas de conversión global de acetona en función del tiempo de reacción para el soporte H-[Al]ZSM5, el catalizador bifuncional 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y para los catalizadores bifuncionales intercambiados con sodio a una WHSV = $9,4\text{h}^{-1}$.

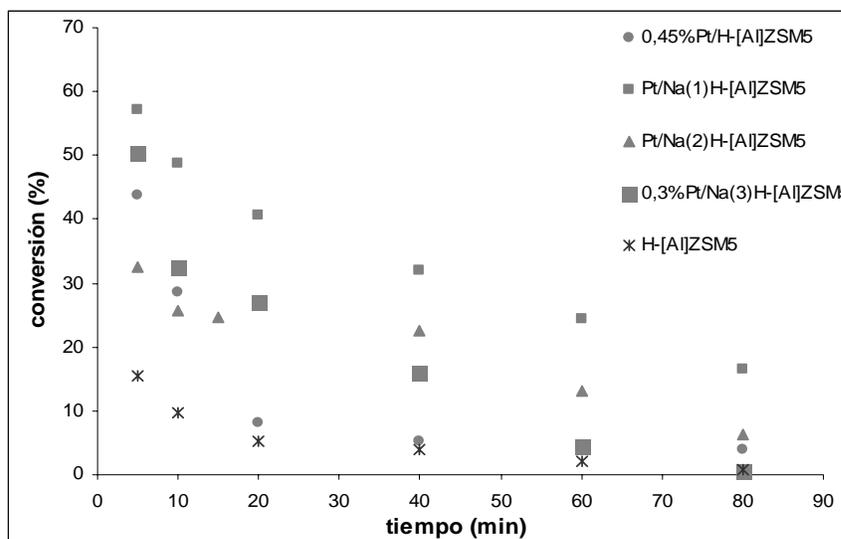


FIGURA N° 40. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK para H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una WHSV de $9,4\text{ h}^{-1}$.

En esta figura es posible observar que el catalizador tratado con menor cantidad de sodio (Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5) es el que presenta la mayor conversión inicial en la reacción de transformación de acetona, seguido por el catalizador tratado con la mayor cantidad de sodio, mientras que el catalizador sin tratamiento con sodio presenta un valor de conversión inicial que está por debajo al valor obtenido para el

sólido 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5, finalmente se encuentra el catalizador tratado con una concentración intermedia de sodio. De estos resultados es posible inferir que efectivamente el tratamiento con sodio del catalizador bifuncional modifica la conducta de estos sólidos y por ende los parámetros catalíticos tal como la actividad inicial en la reacción de transformación de acetona. Por otra parte, en esta figura también es posible observar que a los 80 minutos de reacción el catalizador tratado con la mayor concentración de sodio pierde prácticamente la totalidad de su actividad (99%), seguido por el catalizador sin tratamiento con sodio (91%), mientras que el catalizador tratado con la menor concentración de sodio lo hace en un (71%). Estos resultados están en completa concordancia con la evaluación por TPD de amoníaco (figura N° 30), donde se aprecia una disminución en la densidad de los sitios ácidos del catalizador tratado con la mayor cantidad de sodio con respecto al catalizador bifuncional sin ese tratamiento, sugiriendo que en el segundo se forman menos cantidad de productos voluminosos tales como la isofurona e isoxilitonas causantes de la desactivación de este tipo de sólidos⁽³⁾. Por otra parte, la mayor conversión global que se observa en el catalizador tratado con la menor cantidad de sodio puede deberse a que este sólido presenta la mayor cantidad de centros metálicos activos hacia las reacciones de hidrogenación involucradas en la transformación de acetona, así como una redistribución de la fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido. Este comportamiento puede deberse a que en este sólido existe una mayor cantidad de centros metálicos accesibles probablemente debido a que el sodio presente en este catalizador, contribuya a mejorar la dispersión de la fase metálica. Estos resultados están en completa concordancia con los obtenidos en la reacción de hidrogenación de tolueno, donde el catalizador tratado con menor cantidad de sodio posee la mayor actividad hidrogenante inicial.

5.3.1.2. Selectividad

En cuanto a la selectividad de estos sólidos se refiere en la figura N° 41 se presenta el gráfico de porcentaje de selectividad para los diferentes productos

obtenidos en la reacción de transformación de acetona a MIBK a una isoconversión de 10% .

Bajo las condiciones a las cuales se efectúa la reacción de transformación de acetona sobre estos sólidos, se observa la formación de: propano (Hc), 2-metilpentano (2-MP), metilisobutilcetona (MIBK), mesitilóxido (MO) fundamentalmente. Como puede observarse en la figura N° 41 las selectividades hacia los distintos productos cambia considerablemente en los catalizadores tratados con distintas concentraciones de sodio. La selectividad hacia la MIBK decrece a medida que aumenta la concentración de sodio introducida en el catalizador bifuncional. Así tenemos que el catalizador tratado con la menor cantidad de sodio (Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5) es el que produce la mayor cantidad de MIBK, mientras que el catalizador tratado con la mayor cantidad de sodio (0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5) es el menos selectivo hacia el producto MIBK. Considerando que el paso inicial en la transformación de acetona en MIBK es una reacción bimolecular (aldolización de dos moléculas de acetona, figura N° 15), la cual es catalizada por sitios ácidos y tomando en cuenta que bajo las condiciones de reacción ($Ac/H_2 = 3$), se esperaría que se favorezcan la formación de DA, MO y finalmente MIBK (figura N° 15) sobre aquellos catalizadores que presenten el mayor número de sitios ácidos de mediana y elevada fuerza capaces de catalizar dichas etapas y posean centros metálicos suficientes para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación. Los resultados obtenidos son completamente lógicos, ya que si la densidad de sitios ácidos es menor, como ocurre con el catalizador de 0,30%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5, hay menor probabilidad de que la reacción bimolecular de aldolización se lleve a cabo, lo que explicaría la disminución de la concentración de MIBK producida sobre ese catalizador.

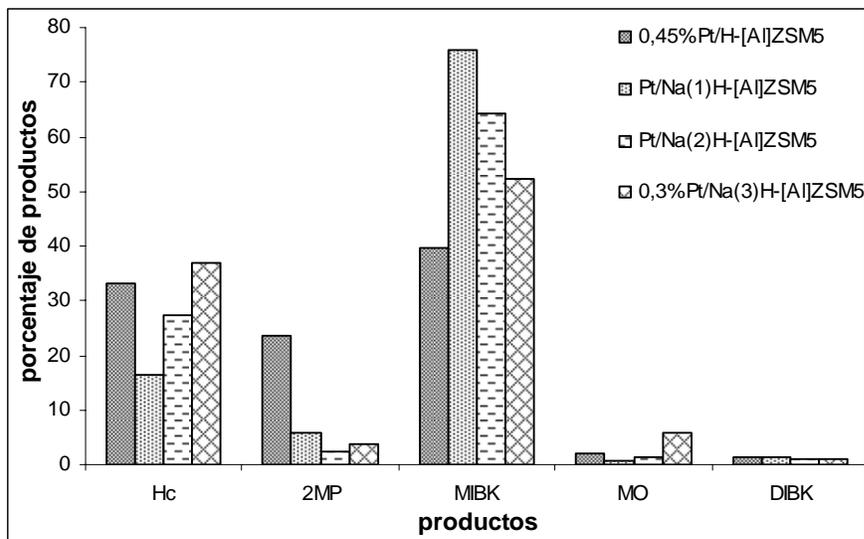


FIGURA N° 41. Porcentaje de selectividad de los diferentes productos para H-[Al]ZSM5, 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 a isoconversión de 10%.

En la figura N° 41 también es posible visualizar como la producción de propano es mayor en el catalizador tratado con mayor cantidad de sodio (0,30%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5). Estos resultados sugieren que las reacciones de hidrogenación del doble enlace carbonílico que permiten la formación de propano (figura N° 15), se ven favorecidas a medida que aumenta la concentración de sodio en el catalizador. Este comportamiento puede ser explicado, si consideramos que sobre este sólido las reacciones de aldolización se encuentran limitadas por la menor densidad de sitios ácidos, por lo que la mayor cantidad de las moléculas de acetona que inciden en la superficie del catalizador no serán aldolizadas, sino que serán hidrogenadas sobre los centros metálicos y convertidas en isopropanol. Sustancia que por ser un alcohol secundario no requiere sitios ácidos de fuerza elevada para su deshidratación, transformándose fácilmente en propeno que se hidrogenará sobre los centros metálicos activos del sólido para formar finalmente el propano⁽³⁾.

Por otra parte, no deja de ser curiosa la alta selectividad que presenta el catalizador tratado con la menor cantidad de sodio (Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5) hacia la MIBK, mientras que su selectividad hacia el hidrocarburo es la más baja de entre todos los catalizadores estudiados, a pesar del hecho de que este sólido es el que posee la mayor actividad hidrogenante inicial en la reacción de hidrogenación de tolueno, ello pudiera deberse a que se genera una redistribución de los sitios ácidos, formándose sitios capaces de catalizar la aldolización y desde luego existen los centros metálicos requeridos para efectuar las reacciones de hidrogenación del doble enlace olefínico del MO..

5.3.1.3. Estabilidad

Cuando se preparan catalizadores, se persigue desde luego, que los sólidos posean los parámetros catalíticos más deseables, es decir alta actividad, elevada selectividad hacia el producto de interés así como una excelente estabilidad al transcurrir el tiempo de uso de los sólidos.

En la figura N° 42, se presenta la actividad residual que se define como la relación de actividad a los 80 minutos de reacción a la actividad inicial ($A_r = A_{80}/A_0$) para cada uno de los catalizadores de platino objeto de estudio.

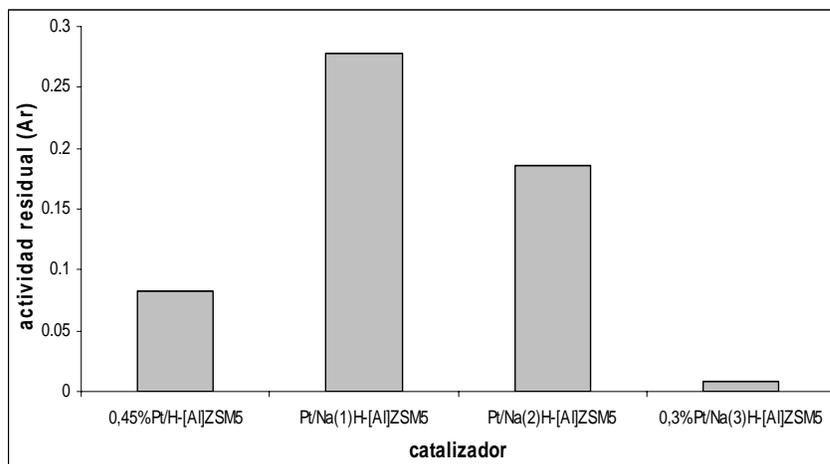


FIGURA N° 42. Actividad residual a los 80 minutos de reacción para 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5, Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 .

Puede apreciarse en esta figura un aumento en la actividad residual del catalizador bifuncional de platino tratado con la menor cantidad de sodio con respecto catalizador bifuncional sin tratamiento, seguida por una disminución de la misma a medida que se incrementa la cantidad de sodio. Estos resultados pueden ser explicados basándonos en la capacidad que poseen cada uno de estos sólidos para generar intermediarios reaccionales que no pueden ser transformados en el producto final de interés. En el sólido 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5, el MO producido no se hidrogena sobre los centros metálicos. De esta manera las moléculas de MO remanentes continúan reaccionando con las moléculas de acetona presentes en el medio formando así moléculas de alto peso molecular tales como isofurona e isoxilonas que ya se ha determinado que son las principales responsables de la desactivación de este tipo de sólidos⁽³⁾. Por su parte, se pueden estar formando hidrocarburos aromáticos polisustituídos, provenientes del propeno, que también contribuyen a la formación de residuos carbonosos.

Lo contrario sucede con el catalizador con menor cantidad de sodio intercambiado donde todo el MO que se produce es hidrogenado por los centros

metálicos de platino que por lo demás están mejor dispersos en este sólido y de esta forma una mayor cantidad de moléculas de MO pueden ser hidrogenadas inhibiendo la formación de estas moléculas de alto peso molecular que quedan retenidas en los poros causando la desactivación de estos sólidos.

5.3.2. Catalizadores bifuncionales de 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y Pd/Na,H-[Al]ZSM5

5.3.2.1. Actividad

A continuación en la figura N° 43 son mostradas las curvas de conversión global de acetona en función del tiempo de reacción para el catalizador bifuncional 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales tratados con sodio a una WHSV = 9,4h⁻¹.

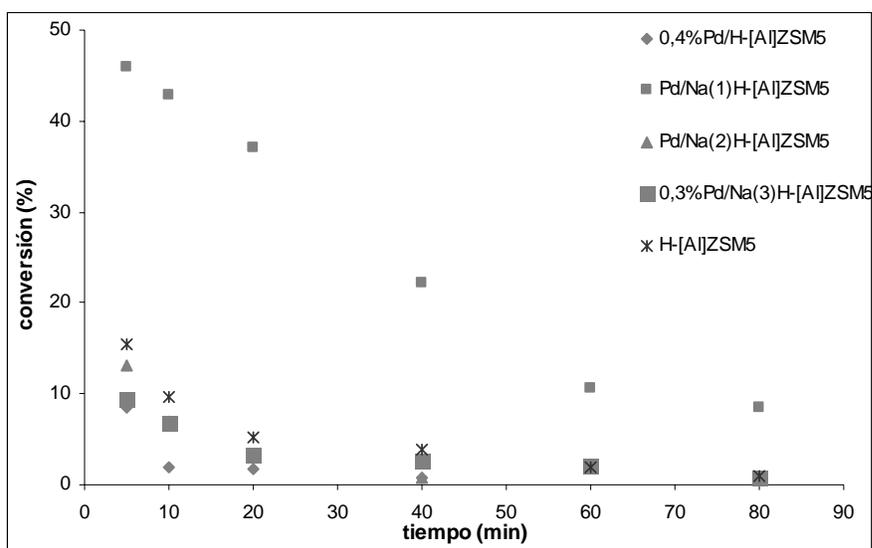


FIGURA N° 43. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 a 160°C y a una WHSV=9,4h⁻¹

Se observa en la figura que el catalizador tratado con menor cantidad de sodio presenta la actividad inicial más alta, el resto de los sólidos no presentan grandes diferencias en sus actividades iniciales. A los 80 minutos de reacción, el catalizador Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5 aún mantiene el (82%) de su actividad mientras que los otros catalizadores han perdido toda o casi toda su actividad. Estos resultados indican que en el catalizador tratado con menor cantidad de sodio se forma una concentración muy baja de compuestos voluminosos de alto peso molecular que desactivan a este tipo de sólidos.

5.3.2.2. Selectividad

En cuanto a selectividad de estos sólidos se refiere, en la figura N° 44 se presentan los porcentajes de selectividad hacia los diferentes productos obtenidos en la reacción de transformación de acetona a una isoconversión del 10%.

La figura N° 44 muestra que sobre el catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 se genera la mayor cantidad de mesitilóxido (MO) mientras que en el sólido Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5 se forma la mayor concentración de MIBK. Estos resultados se pueden explicar en base al siguiente análisis: la aldolización de dos moléculas de acetona se puede llevar a cabo sobre catalizador 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5, sin embargo, en este sólido se forma una alta concentración de MO y una baja concentración de MIBK debido a la presencia de sitios con la fuerza ácida necesaria y la ausencia de centros metálicos activos que sean capaces de catalizar la etapa de hidrogenación necesaria para la conversión del MO en MIBK.

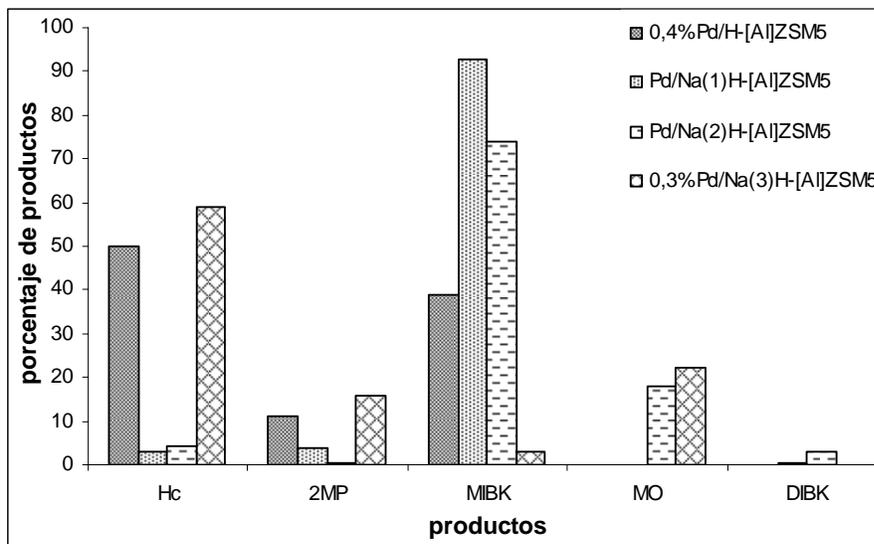


FIGURA N° 44. Porcentaje de selectividad de los diferentes productos para H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 a isoconversión de 10%.

Adicionalmente se observa en la figura N° 44 que el catalizador tratado con la menor cantidad de sodio posee una selectividad hacia la MIBK mucho mayor que el resto de los sólidos, este comportamiento puede deberse a: 1) en el sólido están presentes una mayor cantidad de centros metálicos activos hacia las reacciones de hidrogenación, 2) la alta selectividad del paladio hacia las reacciones de hidrogenación del doble enlace olefínico del MO que favorece sin duda alguna la formación de la MIBK.

Ahora bien, la alta concentración de propano (Hc) que se forma en el catalizador tratado con mayor cantidad de sodio es producto de una disminución de los sitios ácidos de alta fuerza por lo que las reacciones de aldolización se ven limitadas, favoreciéndose en este caso las reacciones de hidrogenación del doble enlace carbonílico que conducen a la formación del hidrocarburos, y aunque la dispersión de la fase metálica no es muy alta, aquí se demuestra que estos centros metálicos aún permanecen activos.

Finalmente, los resultados anteriores nos permiten confirmar que la reacción de transformación de acetona se lleva a cabo a través de una catálisis bifuncional, donde es importante un balance entre las función ácida (soporte zeolítico) y la función hidrodeshidrogenante (metal soportado), a fin de poder obtener un catalizador con las propiedades deseables.

5.3.2.3. Estabilidad

En la figura N° 45 se muestran las actividades residuales a los 80 minutos de reacción para los catalizadores de paladio estudiados. Se puede visualizar en esta figura que solo los catalizadores tratados con menor y mayor cantidad de sodio presentan alguna actividad a los 80 minutos de la reacción.

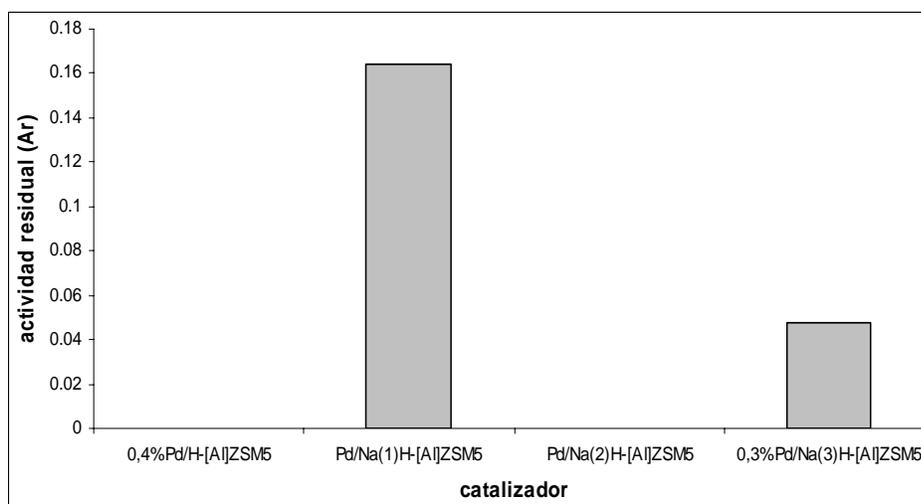


FIGURA N° 45. Actividad residual (Ar) para H-[Al]ZSM5, 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5

Al observar la figura nos damos cuenta de que el catalizador tratado con menor cantidad de sodio es más estable (posee una actividad residual mayor) que el catalizador tratado con mayor cantidad de sodio. Estos resultados pueden ser explicados considerando que en el sólido 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 no se hidrogena el doble enlace olefínico del MO (figura N° 15), de manera tal que este MO puede

seguir reaccionando con la acetona presente en el medio, dando lugar a la formación de isofurona e isoxilonas responsables de la desactivación de estos sólidos. La situación inversa se presenta en el catalizador Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, donde al parecer todo el MO formado se hidrogena sobre los centros metálicos de este sólido dando lugar a la formación de altas concentraciones de MIBK e inhibiendo la formación de los precursores del coque que quedan retenidos en los poros de estos catalizadores promoviendo su desactivación.

6 CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ❖ Los resultados obtenidos por DRX, análisis químico elemental y adsorción física de nitrógeno a -196°C , demostraron que el sólido sintetizado H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 14) es del tipo MFI, y que posee un alto grado de pureza y cristalinidad.
 - ❖ Los estudios realizados por TPD-NH₃ sobre el soporte zeolítico H-[Al]ZSM5 revelaron que el termograma presenta dos intervalos de desorción uno que corresponde a los sitios de baja y mediana fuerza ácida y el otro a los sitios de elevada fuerza ácida.
 - ❖ La evaluación de los sólidos bifuncionales a través de la técnica de TPD-NH₃, pone en evidencia que, a causa de la introducción de las diferentes fases metálicas, las propiedades ácidas iniciales del soporte experimentan una modificación, para los del tipo Pd/H-[Al]ZSM5 se presenta una disminución en la densidad de sus sitios ácidos tanto de baja y mediana fuerza así como los de elevada fuerza, y para los del tipo Pt/H-[Al]ZSM5 experimentan una redistribución de sus sitios ácidos, es decir, una disminución de los sitios de baja y mediana fuerza ácida y un aumento de los sitios de elevada fuerza ácida.
 - ❖ Para los catalizadores bifuncionales tratados con la mayor concentración de sodio, por medio de la técnica de TPD-NH₃, se demostró que los catalizadores bifuncionales de platino experimentan una disminución de la densidad de sus sitios ácidos y para los catalizadores bifuncionales de paladio se encontró una redistribución de los sitios ácidos.
-

- ❖ Con base en los estudios de caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de transmisión de rayos X (XPS) se pudo determinar:
 - La presencia de las fases metálicas en su forma químicamente activa (Pt^0 , Pd^0) en los sólidos sintetizados.
 - La formación de especies oxidadas de platino debido a que no hubo una reducción total del platino en el tratamiento con hidrógeno al cual fue sometido.

 - ❖ Por medio de la técnica de MET, se determinó que el tratamiento con sodio disminuye la dispersión de la fase metálica en los sólidos de paladio preparados lo que indica que ocurre una sinterización de la misma.

 - ❖ En la reacción de hidrogenación de tolueno la mayor actividad hidrogenante la presenta el catalizador bifuncional de platino tratado con la menor concentración de sodio, debido a que éste posee un mayor número de centros metálicos activos, sobre los cuales se lleva a cabo la hidrogenación del doble enlace olefínico.

 - ❖ En la reacción de craqueo de n-heptano se obtuvo que la introducción de los iones sodio en los catalizadores bifuncionales inhibe la fuerza de sus sitios ácidos, ya que a causa del tratamiento con sodio, se tiene una menor cantidad de sitios ácidos donde se realiza el craqueo de la molécula de n-heptano.

 - ❖ En lo referente al comportamiento catalítico de los sólidos evaluados mediante la reacción test de transformación de acetona:
 - Las diferencias en las velocidades de transformación de acetona encontradas para los catalizadores bifuncionales 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5,
-

0,4%Pd/H-[Al]ZSM5, Pt,Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, Pt,Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5, 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 y 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5 evidencian que el tratamiento con las distintas concentraciones de sodio efectivamente producen cambios en la actividad que presentan estos sólidos frente a la reacción bajo estudio.

- Los catalizadores bifuncionales Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5 y Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5, presentaron la mayor actividad, estabilidad y fueron los más selectivos hacia la formación de MIBK.
-

7 RECOMENDACIONES

De los resultados y conclusiones obtenidos con la realización de este Trabajo Especial de Grado se derivan las siguientes recomendaciones:

- ❖ Evaluar los catalizadores bifuncionales Pd,Pt/H-[Al]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales intercambiados Pd,Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5 y Pd,Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5 mediante la técnica de adsorción de piridina seguida por infrarrojo, a fin de poder diferenciar entre los sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis de cada uno de estos sólidos.
 - ❖ Realizar los análisis de XPS a los catalizadores bifuncionales tratados con la menor concentración de sodio Pd,Pt/Na(1)H-[Al]ZSM5, a fin de conocer la naturaleza de las especies presentes en la superficie de los sólidos.
 - ❖ Evaluar cada uno de los catalizadores por XPS a través de la señal del Na1s , para así tratar de determinar el porcentaje de sodio presente en cada uno de los sólidos antes y después del tratamiento con sodio.
 - ❖ Realizar Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) a todos los catalizadores, para determinar la dispersión de las fases metálicas soportadas y así corroborar o descartar si el tratamiento con las diferentes concentraciones de sodio afectó la dispersión de las mismas.
-

8 BIBLIOGRAFÍA

1. GIANETTO G. “Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales” Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, (1990).
 2. HOELDERICH W.F.; Stud. Surf. Sci. Catal., 41 (1988) 83.
 3. MELO L.; GIANETTO G.; CARDOZO L.; LLANOS A; GARCÍA L.; MAGNOUX P.; GUISET M.; ALVAREZ F. Catal. Lett. 60. (1999). 217-222.
 4. MELO L.; GIANNETTO G., ALVAREZ F., MAGNOUX P., GUISET M. Catal. Lett. 44 (1997) 201.
 5. HASHIBA T.; HAYASKY D.; KATADA N y NIWA M. “Decrease of catalytic activity and solid acidity by ion exchange of Na cation on HZSM-5”. October (2004), Volume 97, pages: 35-39.
 6. VISHWANATHAN V.; KI-WON JUN.; JAE-WOO KIM and HYUN-SEOG ROH. “Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na- modified HZSM5 catalysts”. November (2004), Volume 276, pages: 251-155.
 7. FUENTES S.; DIAZ G. “Catalizadores. La Piedra Filosofal del siglo XX”. SitioWeb:
<http://omega.ilce.edu.mx:300/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm>
 8. BENDER M. y BRUBACHER L. “Catálisis y acción enzimática”. Editorial Reverte, S.A. (1997).
-

9. Pág. Web: <http://webs.ono.com/usr006/orene/quimica/es/zeolitas/zeolitas.htm>
 10. ROJAS D. “Reacción de transformación de isobutileno sobre zeolitas Y intercambiadas”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2002).
 11. RABO J.A. “Zeolite Chemistry and Catalysis”. ACS Monograph 171 (R. A. Rabo Ed.) Washington D.C. (1976), p. 332.
 12. PÉREZ M. y SCOTT C. “Preparación de catalizadores industriales en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores”. Isla de Margarita. Venezuela, (2002).
 13. OLSON D.H.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M., “J. Catal.”, 106 (1980) 390.
 14. GIANNETTO G; MONTES A y RODRIGUEZ G. “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería. 2ª edición, (2000).
 15. DÍAZ Y. “Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZSM-5”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2002).
 16. DELGADO J.M. “Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes”. Mérida, (2000). Pág. 20.
 17. YUNES S. “Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes”. CYTED, Mérida. Venezuela, (2000) 54.
 18. VITALE G. “Difracción de rayos X de muestras en polvo en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores”. Isla de Margarita. Venezuela, (2002).
-

19. MORALES R. “Transformación de acetona sobre catalizadores bifuncionales y bimetalicos del tipo Pt-Sn/H[Al]ZSM5”. Trabajo Especial de Grado, Dpto. de Química U.S.B. (2002).
 20. SKOOG D. y WEST, D., “Análisis Instrumental”. Nueva Editorial Interamericana. 2ª Ed. México, (1994).
 21. GIANNETTO G. “Hydroisomérisation et Hydrocraquage du n – Heptane sur Catalyseurs Platine – Zéolithes: Facteurs Determinant L’Activité et la Sélectivité”. Tesis Doctoral Universidad de Poitiers. Francia.(1985)
 22. BELANDRIA F., RIVAS I. “Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt,Pd/zeolita”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2000).
 23. MELO L. “Transformación selectiva de l’acetona en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/H-ZSM-5”. Tesis Doctoral en Química Aplicada. Universidad de Poitiers. Francia, (1994).
 24. REAGAN W.J.; CHESTER A.W. J. Catal., 69 (1981) 89.
 25. GIANNETTO G. “Catalizadores bifuncionales a base de zeolita, CYTED. Tamices moleculares”. 1er Curso Iberoamericano, (1993). 44.
 26. GOMEZ C. “ Transformación de acetona en metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HZSM-5.” Trabajo Especial de Grado. UCV (1997).
 27. WATSON A. “Oil Gas J.”, 8 (11), 179 (1976).
-

28. LAVAUD N.; GUISET M.; MAGNOUX P. “XIII Encuentro Nacional de Catálisis”. Ed. Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería UCV. (1995).
 29. CHUPIN J., GUISET M., et al, Appl. Catal. A: General., (2001), 206, 43-56.
 30. MATSUURA H., KATADA N., NIWA M., “Additional acid site on HZSM-5 treated with basic and acidic solutions as detected by temperature-programmed desorption of ammonia”. September (2003), Volume 66, pages:283-296.
 31. SIK JUNG J., WON PARK J., SEO G., “ Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites”. May (2005), Volume 288, pages: 149-157.
 32. LUGSTEIN, A., JENTYS, A y VINEK , H. “ n- Heptane cracking on H and Ni containing zeolites ”. Applied Catalysis (1997), 93 (9), pages 1837-1842.
 33. TAKAYUKI, K., et al. “ Selective formation of alkenes through the cracking of n – heptane on Ca²⁺ - exchanged ferrierite ”. Applied Catalysis (2001).Vol. 214, pages: 103-109.
 34. MELO L.; LLANOS A.; GARCÍA L.; YÁNEZ F.; PAPA J.; GUISET M.; GIANNETTO G. “Revista Facultad de Ingeniería”. UCV. 12(1) (1997) 21.
 35. MELO L.; MAGNOUX P, et al, XIII Encuentro Nacional de Catálisis, (1995), 119.
 36. MELO L. “Estudio de la Transformación de la acetona a Metil Isobutil Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5”. Trabajo de Ascenso a Profesor Agregado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).
-

37. MELO L.; LLANOS A.; GIANETTO G. Memorias Congreso Iberoamericano de Catálisis. Portugal, (2000), pág.78.
38. MOREAU P.; AYRAULT N.; GNEP S.; LACOMBE E.; GUISET M. "Influence of Na exchange on the acidic and catalytic properties of an HMOR zeolite". November (2002), Volume 50, pages: 221-221.
39. BARRERA BETZABETH. "Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H [Al]ZSM5 y Pd-Sn/H [Al]ZSM5". Trabajo Especial de Grado. U.C.V (2004).
40. MEDIAVILLA MARTA. "Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H[Ga]ZSM5 con diferente relación de silicio – galio. Trabajo de Ascenso a Profesor Asistente. Facultad de Ingeniería UCV (2005).
41. ALARCÓN W.; DÍAZ A. "Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/(H-ZSM-5 y Al₂O₃) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
42. WATTS J. "X-Ray Photoelectron Spectroscopy". Surface Science Techniques. Edited by J. M. Walls and R. Smith. Pergamon. (1994).
43. TREACY, M. y HIGGINS, J. "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites". Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, (2001).
44. ROLLMANN, L.D., VALYOCSIK, E.W., SHANNON, R.D. "Inorganic Synthesis. Wiley Interscience". Mac Graw Hill. Vol. 22. (1983) page: 61.
-

45. RICHTER M., JANCHEN J., JERSCHKEWITZ H-G, et al J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1991, 87 (9) 1461.
 46. DORADO F., ROMERO R., CAÑIZARES P., ROMERO A. Appl. Catal. A: Gen. 274 (2004) 79.
 47. HOANG D., BERNDT H., MIESSNER H., SCHEREIER J., VOLTER H. Appl. Catal. A 114 (1994) 295.
 48. DÍAZ Y., MELO L., MEDIAVILLA M., ALBORNOZ A., BRITO J. J. Mol. Catal. A: Chemical 227 (2005) 7.
 49. KIM K, WINOGRAD N., DAVIS R. J. Am Chem. Soc., 93 (1971) 6296.
 50. MILLER J, DEGRASS J, RAMAKER D., at al, Topics in Catalysis, Vol 15, Nº 1 (2001) 35-42.
 51. MELO L., DÍAZ Y., MEDIAVILLA M., ALBORNOZ A., BRITO J., Catálisis Letters, 97 (2004) 105.
 52. E. Adam, XPS and auger Handbook, VG Scientific, The Birches Industrial Estate (1991).
 53. BORGES P., DÍAZ K., “Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetona”. Trabajo Especial de Grado. U.C.V. (2003).
 54. WHITE, T.E., Catal. Rev., 8 (1973) 117.
 55. FOLEFOC, G. N. y DWYER, H. S., J. Catal., 39 (1975) 44.
-

56. ROJAS S., TERREROS P., et al, J. Mol. Cat. A: Gen 206 (2003) 299-311.
57. GUCZI L., New Frontiers un catalisis. Número 75-B. Editorial Elsevier.
58. LISCHKE G., SCHREIER E., PARLITZ B., et al, Appl. Catal. A: Gen. 129 (1995) 57-67.
59. ALAYÓN, D.; OROPEZA, I. “Estudio de la transformación de 1,5-pentanodiol a tetrahidropirano sobre catalizadores ácidos del tipo Y y Beta. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV (2000).
-

9 ANEXOS

ANEXO I

Síntesis de la Zeolita ZSM5

- ❖ Se preparó una solución S1 de Ludox AS – 40 Dupont Sílice coloidal. Para ello se procedió a pesar 75 g SiO₂ al 40 %, y agregar 125 g de agua destilada

$$(75\text{ g}) * 0,4 = 30\text{ g de SiO}_2 \quad (15)$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{30\text{ g}}{60\text{ g / mol}} = 0,5\text{ mol SiO}_2 = n_{\text{Si}} \quad (16)$$

- ❖ Se preparó una solución S2, disolviendo 3,4623 g de aluminato de sodio en polvo (Al₂O₃) de composición Al=25,7% y Na=21,6% y 10,75 g de NaOH en 150 ml de agua destilada, para obtener una relación Si/Al = 15.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 15 \Rightarrow \frac{0,5}{\text{Al}} = 15 \Rightarrow \text{Al} = \frac{0,5}{15} = 0,033\text{ mol} \quad (17)$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{0,033}{2} = 0,016\text{ mol} \quad (18)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,7\text{ g}$$

Para obtener la relación deseada se requieren

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1,7\text{ g}}{0,491} = 3,462\text{ g} \quad (19)$$

- ❖ Se preparó una tercera solución S3 disolviendo 13.3 g de bromuro de tetrapropilamonio, 10 g de H₂SO₄ al 98% en 155 g de agua.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4}} \Rightarrow \frac{10g}{1,84g / mol} = 5,43ml \quad (20)$$

ANEXO II

Cálculo de la Relación Si/Al y de la Fórmula de Malla

La suma de los átomos de silicio y aluminio estructural por celda unitaria en la zeolita ZSM-5 es 96, y mediante el análisis químico elemental realizado a el soporte zeolítico se puede obtener la relación Si/Al. De igual manera, determinar la fórmula de malla por celda unitaria.

Los resultados del análisis químico elemental realizado a la zeolita ZSM-5 es mostrado a continuación:

TABLA N° 20. Resultados de análisis químico elemental

Elemento	Concentración (%p/p)
Si	37,00
Al	2,51
Na	0,25

❖ Cálculo de la relación Si/Al:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{C(\text{ppm}) * 0,101\text{mg} * 1 \times 10^{-3} (\text{g} / \text{mg})}{0,1\text{lt} * PM (\text{g} / \text{mol})} \quad (21)$$

- Para el Si:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{370000 \text{ppm} * 0,101\text{mg} * 1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{mg}}{0,1\text{lt} * 28,06 \text{g} / \text{mol}} = 13,32 \text{mol} / \text{lt} \quad (22)$$

- Para el Al:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{25100 \text{ ppm} * 0,101 \text{ mg} * 1 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{mg}}{0,1 \text{ lt} * 26,98 \text{ g} / \text{mol}} = 0,94 \text{ mol} / \text{lt} \quad (23)$$

La relación Si/Al para el sólido sintetizado es:

$$Si / Al = \frac{C_{Si} (\text{mol} / \text{lt})}{C_{Al} (\text{mol} / \text{lt})} = \frac{13,32 \text{ mol} / \text{lt}}{0,94 \text{ mol} / \text{lt}} = 14,17 \cong 14 \quad (24)$$

$$\begin{cases} Si + Al = 96 \\ Si / Al = 14,17 \end{cases} \Rightarrow Al(\text{c.u}) = 6,33 \text{ y } Si(\text{c.u}) = 89,67$$

Como lo indican los resultados obtenidos por análisis químico tabla N° 20, existe una porción de iones Na^+ en la estructura zeolítica, indicando que el sólido no se encuentra totalmente en su forma protónica. Por ello se determinan el número de átomos de H^+ y de Na^+ presente por celda unitaria en el soporte zeolítico, a través de las siguientes fórmulas:

- En el caso del Na^+ :

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{2500 \text{ mg} / \text{lt} * 0,101 \text{ mg} * 1 \times 10^{-3} \text{ g} / \text{mg}}{0,1 \text{ lt} * 22,19 \text{ g} / \text{mol}} = 0,11 \text{ mol} / \text{lt} \quad (25)$$

La muestra de zeolita analizada es disuelta en 100 ml de solución de ácido nítrico (HNO_3), la cantidad de moles presentes en la solución es de:

$$\text{Moles de } \text{Na}^+ = 0,11 \text{ mol} / \text{lt} * 0,1 \text{ lt} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad (26)$$

El número de átomos de sodio presentes en la estructura son:

$$N^{\circ} \text{ de átomos de } Na^{+} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ moles} \times \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} \quad (27)$$

$$N^{\circ} \text{ de átomos de } Na^{+} = 6,61 \times 10^{21} \text{ átomos}$$

$$\text{Moles de Al} = 0,94 * 0,1 \text{ lt} = 0,094 \text{ moles} = \text{Moles de } H^{+} (\text{teóricos}) \quad (28)$$

$$N^{\circ} \text{ de átomos de } H^{+} (\text{teóricos}) = 0,094 \text{ moles} * \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol}} = 5,66 \times 10^{22} \text{ átomos} \quad (29)$$

El porcentaje de sitios que contienen sodio es:

$$\%Na = \frac{\text{átomos } Na^{+}}{\text{átomos } H^{+}} \times 100\% = \frac{6,61 \times 10^{21} \text{ átomos } Na^{+}}{5,66 \times 10^{22} \text{ átomos } H^{+}} \times 100 = 12,12\% \quad (30)$$

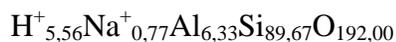
El número de Na^{+} por celda unitaria:

$$Na^{+} (c.u) = \frac{12,12\% * 6,33 (Alxc.u)}{100\%} = 0,77 (Na^{+} xc.u) \quad (31)$$

Finalmente el número de H^{+} por celda unitaria es:

$$H^{+} (c.u) = \text{átomos} (Alxc.u) - \text{átomos} (Naxc.u) = 5,33 - 0,66 = 4,67 (H^{+} xc.u) \quad (32)$$

La fórmula de malla de la zeolita es:



ANEXO III

Determinación de la masa de sal precursora del metal y de agua destilada a utilizar en el método de intercambio-impregnación

En base a la masa de la zeolita a utilizar y el porcentaje de metal que se desea introducir en el soporte zeolítico, es posible determinar las cantidades de sal que se debe usar en la impregnación y la de agua destilada necesaria para garantizar una concentración de 400ppm de metal en la solución⁽³⁷⁾, por medio de las siguientes ecuaciones:

$$m_{sal} = \left(\frac{m_{zeolita} * \%Metal}{100\% - \%Metal} \right) * \left(\frac{M_{sal}}{M_{Metal}} \right) \quad (33)$$

Donde:

m_{sal} : masa de sal necesaria (g)

$M_{zeolita}$: masa del soporte zeolítico (g)

$\%Metal$: porcentaje del metal que se desea soportar

M_{sal} : peso molecular de la sal de metal (g/mol)

M_{metal} : peso atómico del metal (g/mol)

Para la preparación del catalizador bifuncional de paladio, se realizaron los siguientes cálculos:

$$m_{sal} = \left(\frac{2,5g * 0,5}{100 - 0,5} \right) * \frac{263,4g / mol}{106,4g / mol} = 0,0311g \quad (34)$$

El volumen de agua para disolver la sal se determinó de la siguiente manera:

$$V_{H_2O} = \left(\frac{\%Metal * m_{zeolita}}{100\% - \%Metal} \right) * 1000 \quad (35)$$

Donde:

V_{H_2O} : volumen de agua destilada necesaria para diluir la sal (lt).

$$V_{H_2O} = \left(\frac{0,5\% * 2,5g}{100 - 0,5} \right) * 1x10^6 = 31,4ml \quad (36)$$

ANEXO IV

Cálculo para el intercambio de los catalizadores bifuncionales con sodio

Para este cálculo, sólo se toma en cuenta la estructura del soporte, ya que el sodio es intercambiado por los protones de la zeolita. La suma de los átomos de Si y Al en la estructura de la zeolita H[Al]ZSM5 por celda unitaria es 96 y mediante la relación Si/Al=15, se obtiene la fórmula de la celda unitaria; suponiendo que la zeolita está totalmente deshidratada y completamente protónica⁽⁵⁹⁾.

$$\text{Si/Al} = 15 \quad (37)$$

$$\text{Si} + \text{Al} = 96 \quad (38)$$

$$\text{Si} = 90 \text{ y } \text{Al} = 6$$

Fórmula por celda unitaria: $\text{H}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{90}$

$$N^\circ \text{ de átomos de Al} = 6 \text{ moles Al} * \frac{6,02 * 10^{23} \text{ átomos Al}}{1 \text{ mol Al}} = 3,612 * 10^{24} \text{ átomos} \quad (39)$$

Teóricamente se supone que el número de átomos de aluminio presentes en la zeolita es igual al número de átomos de sodio, ya que compensan las cargas negativas del sólido:

$$N^\circ \text{ de átomos de Na}^+ = 3,612 * 10^{24} \text{ átomos} \quad (40)$$

Para intercambiar el 30% de los sitios ácidos presentes se tiene:

$$0,3 * \left(3,612 \times 10^{24} \text{ átomosNa}^+ * \frac{1 \text{ molNa}^+}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomosNa}^+} \right) = 1,8 \text{ molesNa}^+ \quad (41)$$

La fuente utilizada de sodio para el intercambio es Nitrato de Sodio (NaNO_3), por lo tanto:

$$\frac{\text{molesNaNO}_3}{\text{molesNa}} = 1 \Rightarrow \text{moles de NaNO}_3 = 1,8 \text{ moles} \quad (42)$$

$$\text{masa de NaNO}_3 = \text{moles de NaNO}_3 * \text{PM de NaNO}_3 \quad (43)$$

$$\text{masa de NaNO}_3 = 1,8 \text{ moles} * 85 \text{ g/mol} = 153 \text{ g} \quad (44)$$

Suponiendo que se tiene un mol de celda unitaria:

$$M_{\text{zeolita}} = 5760 \text{ g/mol}$$

$$\text{masa en una celda unitaria de zeolita} = 5760 \text{ g/mol} * 1 \text{ mol} = 5760 \text{ g} \quad (45)$$

Para realizar el intercambio se fija la masa de zeolita que se pone en contacto con la solución de NaNO_3 , esto con el fin de determinar la cantidad de NaNO_3 necesario para el intercambio:

$$m_{\text{NaNO}_3} = m_{\text{zeolita}} * 1 \times 10^{-3} \text{ g / mg} * \frac{153 \text{ gNaNO}_3}{M_{\text{zeolita}}} \quad (46)$$

$$m_{\text{NaNO}_3} = 500 \text{ mg} * 1 \times 10^{-3} \text{ g / mg} * \frac{153 \text{ gNaNO}_3}{5760 \text{ g}} = 0,0133 \text{ g} \quad (47)$$

La cantidad de masa de NaNO_3 , se disuelve en 50 ml de agua.

En base a estos cálculos para realizar los intercambios deseados, se obtienen soluciones de NaNO_3 a las concentraciones que se indican a continuación:

TABLA N° 21. Concentración de las soluciones de nitrato de sodio NaNO_3 preparadas para los diferentes intercambios.

	Intercambio 10% Na	Intercambio 20% Na	Intercambio 30% Na
Concentración NaNO_3 (%P/P)	0.0088	0.0178	0.0266

ANEXO V

Cálculo de la dispersión de la fase metálica soportada utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET)

Para este cálculo, se toman las micrografías de las muestras a analizar de manera aleatoria y se seleccionan zonas con más de 331 partículas metálicas. Posteriormente, se clasifican dichas partículas de acuerdo al tamaño y frecuencia de aparición, y luego se determina el diámetro promedio de partícula usando la siguiente ecuación^(54,55):

$$\bar{di} = \left(\frac{\sum_{i=0}^n ni \times di^3}{\sum_{i=0}^n ni \times di^2} \right) \quad (48)$$

Donde:

\bar{di} : diámetro promedio de la partícula (nm)

di : diámetro de la partícula (nm)

ni : número de partículas con el diámetro di (adim)

$$\bar{di} = \left[\frac{46(0.15)^3 + 40(0.25)^3 + 61(0.42)^3 + 26(0.53)^3 + 59(0.80)^3 + 55(1.53)^3 + 44(1.94)^3}{46(0.15)^2 + 40(0.25)^2 + 61(0.42)^2 + 26(0.53)^2 + 59(0.80)^2 + 55(1.53)^2 + 44(1.94)^2} \right]$$

$$\bar{di} = 1.57 \text{ nm}$$

La dispersión de la fase metálica es determinada usando la expresión^(54,55):

$$D(\%) = f' \times \frac{100\%}{di} \quad (49)$$

Donde:

$D(\%)$: dispersión de la fase metálica sobre el soporte zeolítico (adim)

f' : factor de corrección (nm)

$$D(\%) = 1nm \times \frac{100\%}{1.57nm} = 64\%$$

De los resultados obtenidos en la MET, se consideran que las partículas presentes son básicamente esféricas y por lo tanto el factor de corrección $f' \cong 1$. Obteniendo una dispersión de la fase metálica del 64 % en el catalizador bifuncional de platino intercambiado con sodio Pt/30Na,H-[Al]ZSM5 (Si/Al =14).

Para calcular la micromarca de la foto se utiliza la siguiente expresión:

$$1cm = \frac{10^7}{\text{ampliación} \times \text{magnificación}} = nm \quad (50)$$

$$1cm = \frac{10^7}{4.8 \times 100000} = 21nm$$

ANEXO VI

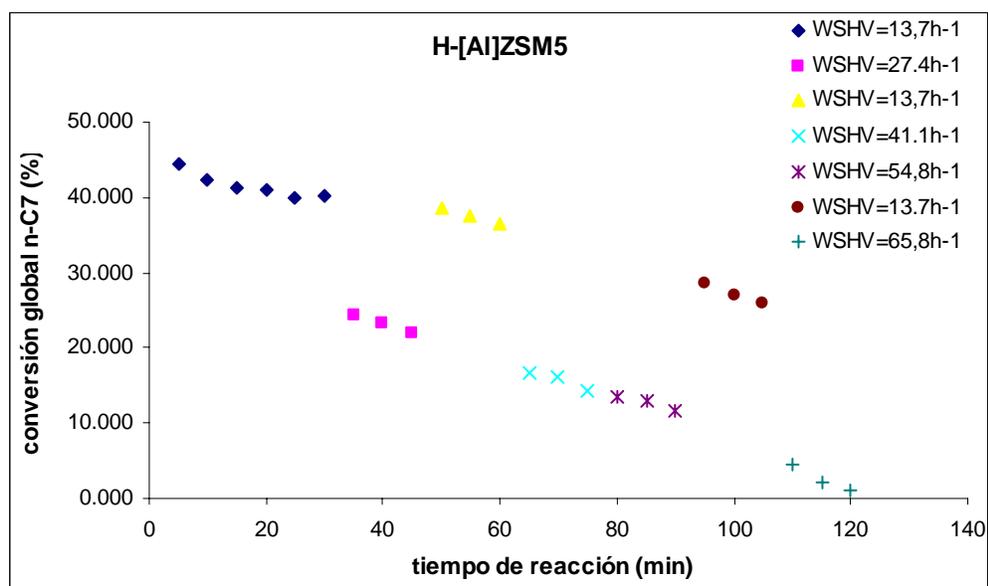
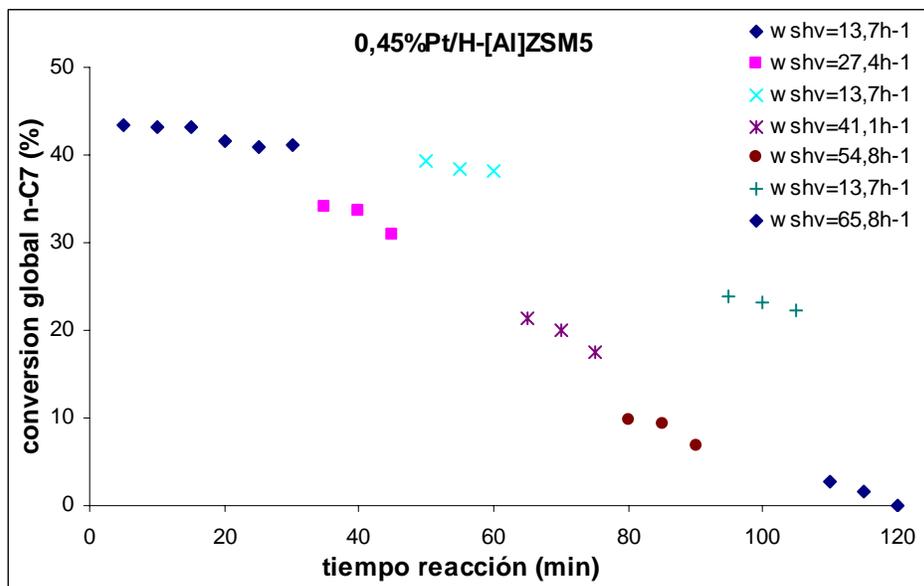
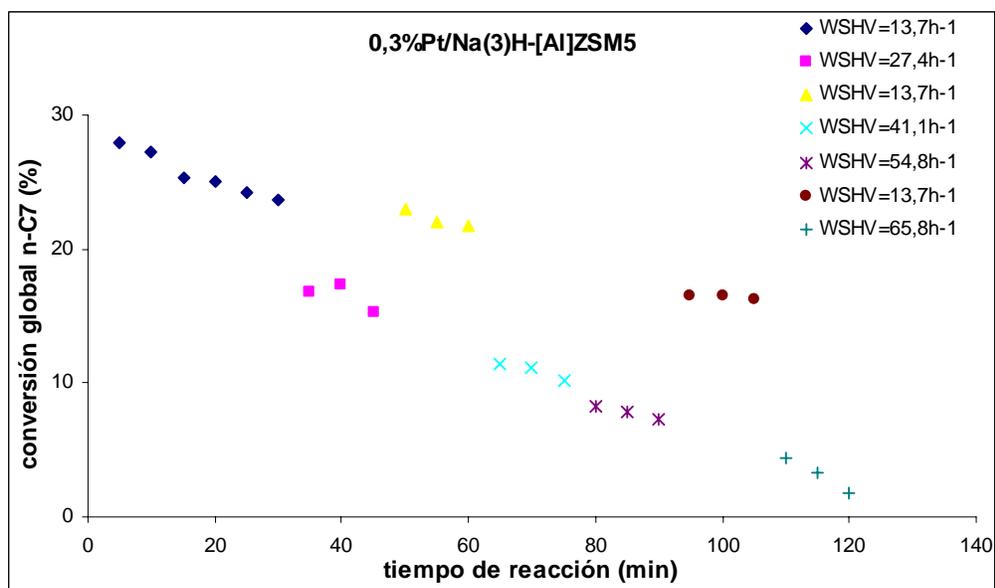
**Curvas de evolución de la conversión en función del tiempo de reacción
en el craqueo de n-heptano para los sólidos bajo estudio**

FIGURA N°46. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre el soporte zeolítico H-[Al]ZSM5

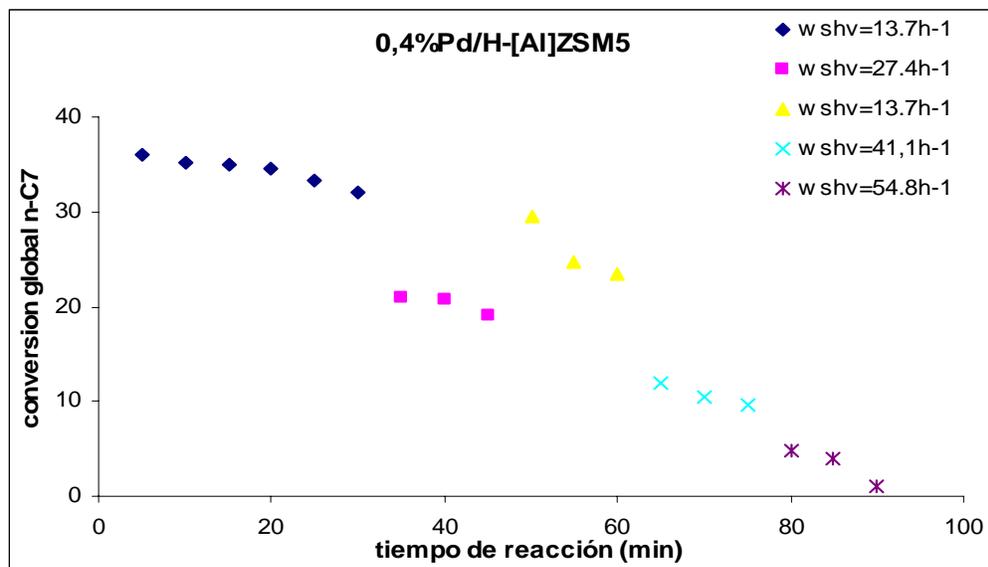


(a)

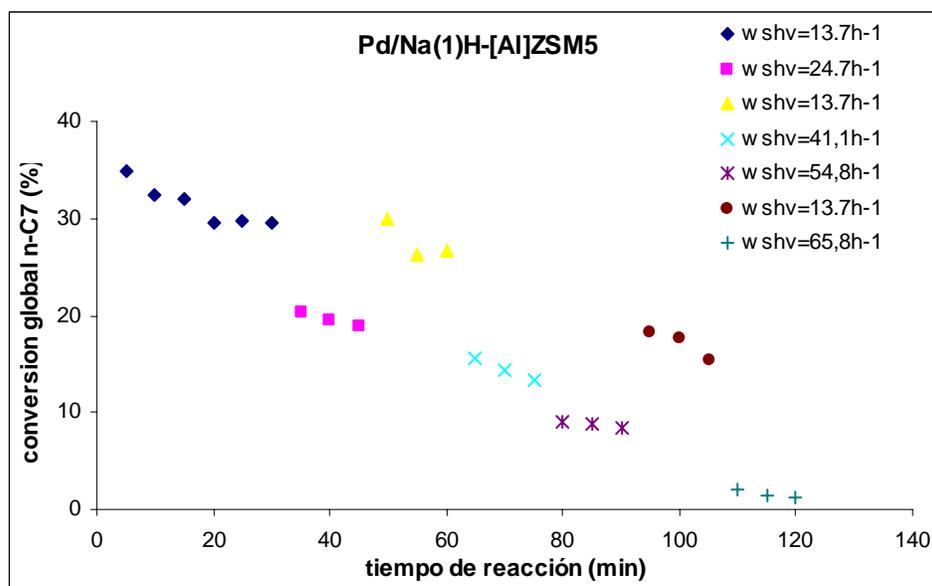


(b)

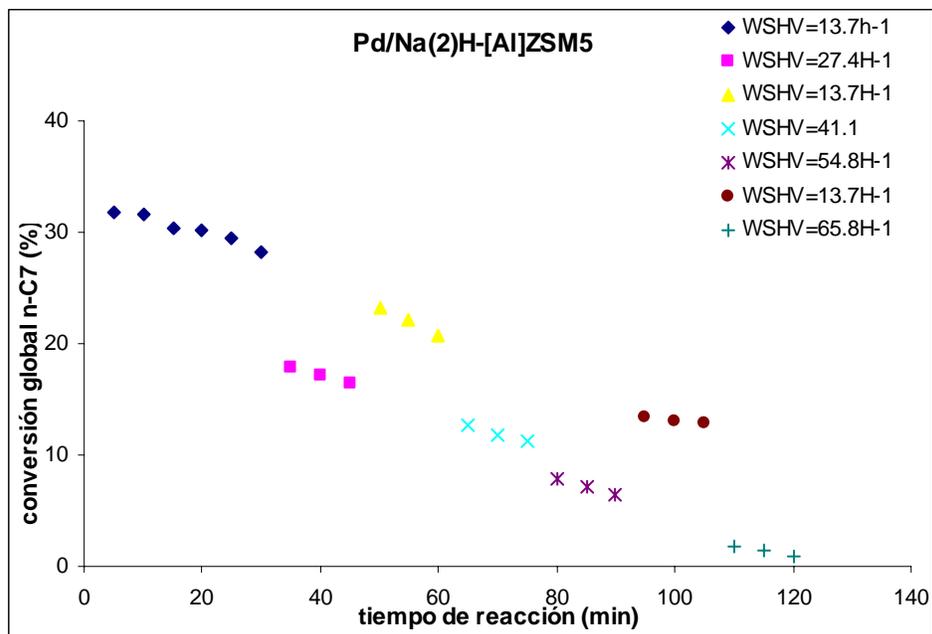
FIGURA N°47. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales: **a)** 0,45%Pt/H-[Al]ZSM5 y **b)** 0,3%Pt/Na(3)H-[Al]ZSM5



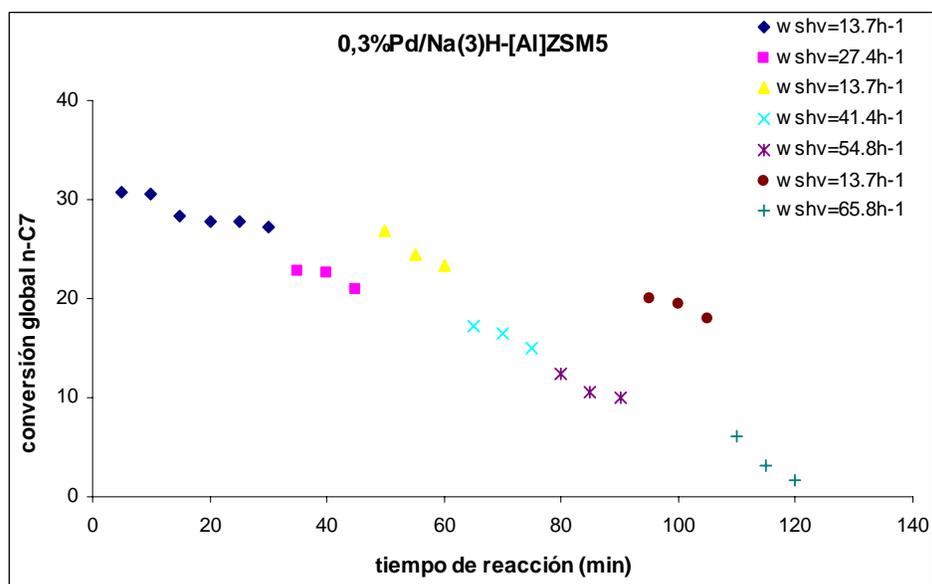
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA N°48. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales: **a)** 0,4%Pd/H-[Al]ZSM5; **b)** Pd/Na(1)H-[Al]ZSM5; **c)** Pd/Na(2)H-[Al]ZSM5 y **d)** 0,3%Pd/Na(3)H-[Al]ZSM5

ANEXO VII

Cálculo de la Actividad de los catalizadores

Cálculo de la actividad inicial

La actividad inicial (A_0) de los catalizadores para las reacciones de hidrogenación de tolueno, craqueo de n-heptano y transformación de acetona, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$A_0 = \frac{(X_0/100) * F}{m_{cat}} \quad (51)$$

Donde :

A_0 = actividad global a tiempo nulo (mmol/g·h)

F = flujo molar del reactivo inyectado (mmol/h)

m_{cat} = masa de catalizador utilizada en la reacción (g)

X_0 = conversión inicial.

La conversión inicial fue calculada por extrapolación a tiempo cero en las graficas de conversión global en función del tiempo de reacción para cada catalizador preparado.

Cálculo de la actividad residual

La actividad residual de los catalizadores se calculó según la siguiente ecuación:

$$Ar = \frac{At}{A_0} \quad (52)$$

Donde:

A_0 = Actividad inicial

A_t = Actividad a un tiempo t (calculada de forma análoga a la A_0).
