

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN LA REACCIÓN DE  
HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO EN FASE LIQUIDA  
UTILIZANDO CATALIZADORES Pt-Sn/H-Y (Si/Al = 3)**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Rogelio Enrique Teixeira Baptista,  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN LA REACCIÓN DE  
HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO EN FASE LIQUIDA  
UTILIZANDO CATALIZADORES Pt-Sn/H-Y (Si/Al = 3)**

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Marta Mediavilla  
Prof. Doménico Venuti

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por el Br. Rogelio Enrique Teixeira Baptista,  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2015

Caracas, 12 de Junio de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el bachiller Rogelio Enrique Teixeira Baptista, titulado:

**“EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN LA REACCIÓN DE  
HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO EN FASE LIQUIDA  
UTILIZANDO CATALIZADORES Pt-Sn/H-Y (Si/Al = 3)”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**



Prof. Miguel Ríos

Jurado



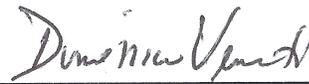
Dr. Joaquín Brito

Jurado



Prof. Marta Mediavilla

Tutor Académico



Prof. Doménico Venuti

Tutor Académico



Caracas, 12 de Junio de 2015

## ACTA

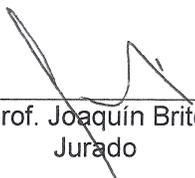
### MENCIÓN HONORÍFICA

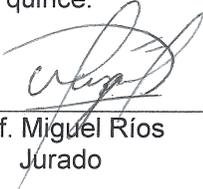
Los miembros del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado para optar al Título de Ingeniera Química presentado por el bachiller **ROGELIO ENRIQUE TEIXEIRA BAPTISTA** (C.I. 18.269.985) y cuyo título es **"EFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO EN FASE LIQUIDA UTILIZANDO CATALIZADORES Pt-Sn/H-Y (Si/Al=3)"** consideramos que merece ser reconocido con una **Mención Honorífica**.

Luego de finalizada la defensa pública y considerando que:

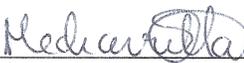
1. EL TRABAJO PRESENTADO ES UN GRAN APORTE EN LA GENERACIÓN DE CONOCIMIENTOS PARA SISTEMAS CATALITICOS QUE ESTAN ENMARCADOS DENTRO DEL CONTEXTO DE LA QUIMICA Y LA INGENIERIA QUIMICA SUSTENTABLE.
2. EL TRABAJO PRESENTADO ADOPTA UNA VISIÓN A LARGO PLAZO E INCORPORA DENTRO DE LA INVESTIGACIÓN PRINCIPIOS DE SUSTENTABILIDAD Y AHORRO ENERGETICO, ENMARCADO EN LOS PRINCIPIOS DE LA QUIMICA VERDE Y SUSTENTABLE.
3. LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES UTILIZANDO EL METODO DE POLIOL ASISTIDO POR MICROONDAS PLANTEA EL USO DE CONDICIONES DE REACCIÓN ALTERNATIVAS BASADAS EN QUIMICA VERDE EVIDENCIADO EN LA INNOVACIÓN DE LOS METODOS DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Y SOPORTES ZEOLITICOS.
4. LA INNOVACIÓN EN EL USO DE MICROONDAS PRESENTA UNA LINEA DE INVESTIGACIÓN PARA EL FUTURO QUE GARANTIZA LA SUSTENTABILIDAD DE LAS INVESTIGACIONES Y LA GENERACIÓN DE CONOCIMIENTOS PERTINENTES EN EL AMBITO TECNOLÓGICO, INGENIERIL Y CIENTIFICO.

Acordado y firmado a los 12 días del mes de junio de dos mil quince.

  
Prof. Joaquín Brito  
Jurado

  
Prof. Miguel Ríos  
Jurado

  
Prof. Domenico Venuti  
Tutor industrial

  
Prof. Marta Mediavilla  
Tutor académico

## **DEDICATORIA**

A Dios.

A mis viejos, mamá y papá, que son dueños de lo que fui, soy y seré, y sin ustedes no tengo razón de ser.

A mis tías, tíos y primos, que su contribución y apoyo han sido invaluable para convertirme en quién soy hoy en día.

A Lucina, Daniel, Raúl y Argimiro (Padre), que aunque no están físicamente los llevo siempre en mi corazón y pensamiento.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela, por su posición estoica ante un contexto que se opone a la creación científica y a la generación de conocimiento.

Prof. Marta Mediavilla y Prof. Doménico Venuti, por ser los tutores que guiaron este trabajo a un final exitoso, por soportar la presión y ayudar siempre con una sonrisa desinteresada.

Profesor Miguel Ríos y Dr. Joaquín Brito por tener el difícil trabajo de ser los jurados de este trabajo.

A ustedes viejos, mamá y papá, que son mi patrón de éxito a seguir, son lo más importante de mi vida. A ustedes debo lo que fui, soy y seré, ¡Gracias! Thanks! ¡Obrigado! Danke Schön! Merci beacoup!. Los Amo.

A mis tías, tíos y primos por respetarme y demostrarme siempre que confían en mi y apuestan por el éxito, y siempre han estado allí en las buenas y no tan buenas. ¡Los quiero mucho!

Ein großer und besonderer Dank gebührt meine hübschen mollig, Mónica Moscatello, sie mich durch liebe und wahre Verständnis während unsere zeit zusammen und meine Bachelorphase tatkräftig unterstützt hat, Du gibst mir die richtige balance und stoß die ich brauche. Ich liebe dich von ganzem Herzen.

A todos mis panas, que entre parciales, salidas, habladurías, cafecitos y demás han sido parte importante del desarrollo de mi vida Universitaria, a todos ustedes, mis mas sinceras gracias. Los quiero.

Especial agradecimiento a las instituciones y a aquellas personas a continuación por su colaboración y ayuda prestada para la realización de este trabajo:

- Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.) en conjunto con el Dr. Joaquín Brito.
- Laboratorio de Catálisis Homogénea, Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela en conjunto con el Prof. Doménico Venuti.
- A la escuela de Química de la Facultad de ciencias de la UCV, en conjunto con el profesor Juan Álvarez.
- Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia, en conjunto con el Prof. Roger Solano.
- Departamento de Química Aplicada y laboratorio de Refinación y Petroquímica, Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela en conjunto con la Prof. Marta Mediavilla.

**Teixeira B., Rogelio E.**

**EFFECTO DEL CONTENIDO DE ESTAÑO EN LA REACCIÓN DE  
HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO EN FASE LIQUIDA UTILIZANDO  
CATALIZADORES Pt-Sn/H-Y (Si/Al = 3)**

**Tutores académicos: Prof. Marta Mediavilla y Prof. Doménico Venuti. Tesis. Caracas,  
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2015, 99 pp.**

**Palabras claves:** Catalizadores soportados, hidrogenación, caracterización, cinamaldehído, zeolitas, método poliol.

**Resumen.** El alcohol cinámico y el hidrocinaldehído se producen a partir de la reacción de hidrogenación del cinamaldehído, ambos poseen gran importancia práctica con un amplio espectro de aplicación en la industria de químicos finos, farmacéuticos y perfumería. Además, el alcohol cinámico es un elemento de partida importante en diferentes síntesis orgánicas. En vista de la importancia de estos productos, especialmente el alcohol cinámico, se prepararon catalizadores bimetálicos de Pt-Sn para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído. El presente trabajo se realizó con el fin de estudiar el efecto del contenido de estaño en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida, utilizando catalizadores Pt-Sn soportados en zeolita "H-Y" con relación Si/Al = 3. Para esto se preparó y caracterizó un soporte Zeolítico del tipo "H-Y", obteniéndose características fisicoquímicas, que están en total concordancia con lo reportado en la literatura. Además, se prepararon los sólidos monometálicos y bimetálicos tipo metal/soporte mediante el uso del método Poliol asistido por microondas y fueron caracterizados por las técnicas siguientes: Difracción de rayos X, Análisis Químico Elemental y Adsorción Física de Nitrógeno, obteniéndose, que durante la deposición de las suspensiones en el soporte zeolítico a través de la metodología planteada, pudieron haber producido modificaciones menores en la estructura de la zeolita. Por su parte, los resultados de la reacción de hidrogenación de tolueno indicaron que la actividad hidrogenante de los catalizadores bimetálicos preparados disminuye a medida que se incrementa el contenido de estaño. En el caso de los catalizadores monometálicos se observó que el catalizador de platino es el único que presentó actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno. La actividad hidrogenante de los catalizadores bimetálicos se ve modificada con la adición de estaño, por lo tanto, sí existe un efecto del contenido de estaño en el catalizador. En la reacción de hidrogenación de cinamaldehído para los catalizadores monometálicos se encontró para el sólido de platino que no hubo una diferencia considerable en la selectividad hacia los productos de hidrogenación (Hidrocinaldehído y Alcohol Cinámico). En los catalizadores bimetálicos la presencia de estaño en los sólidos orienta la selectividad fundamentalmente hacia el alcohol cinámico. Por su parte la actividad en la hidrogenación de cinamaldehído de los catalizadores bimetálicos es mayor comparado con la de los monometálicos.

# ÍNDICE GENERAL

<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>vi</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	<b>11</b>
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	11
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	11
1.2. OBJETIVOS	14
1.2.1. <i>OBJETIVO GENERAL</i>	14
1.2.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	14
<b>CAPÍTULO II</b>	<b>16</b>
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	16
2.1. ZEOLITAS	16
2.1.1. <i>GENERALIDADES</i>	16
2.1.2. <i>ESTRUCTURA</i>	17
2.1.3. <i>PROPIEDADES GENERALES</i>	19
2.1.3.1. <i>CAPACIDAD DE ADSORCIÓN</i>	19
2.1.3.2. <i>CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IÓNICO</i>	19
2.1.3.3. <i>HIDROFILICIDAD</i>	19
2.1.3.4. <i>ACIDEZ</i>	19
2.1.4. <i>PROPIEDADES CATALÍTICAS</i>	20
2.1.4.1. <i>ACTIVIDAD</i>	20
2.1.4.2. <i>SELECTIVIDAD</i>	21
2.1.4.2.1. <i>SELECTIVIDAD DE FORMA</i>	21
2.1.4.2.2. <i>SELECTIVIDAD ENERGÉTICA O ELECTROESTÁTICA</i>	23
2.1.4.3. <i>ESTABILIDAD</i>	23
2.1.5. <i>CLASIFICACIÓN</i>	24
2.1.5.1. <i>CLASIFICACIÓN POR DIÁMETRO DE PORO</i>	24
2.1.5.2. <i>CLASIFICACIÓN POR RELACIÓN Si/Al</i>	25
2.1.6. <i>APLICACIONES DE LA ZEOLITA</i>	25

2.2.	ZEOLITA Y	26
2.2.1.	<i>ESTRUCTURA</i>	26
2.3.	PLATINO Y ESTAÑO COMO ELEMENTOS	29
2.4.	CATÁLISIS	30
2.4.1.	CATÁLISIS HOMOGÉNEA Y HETEROGÉNEA	30
2.5.	CATALIZADORES BIFUNCIONALES	32
2.5.1.	<i>DEFINICIÓN</i>	32
2.6.	INCORPORACIÓN DE METALES AL SOPORTE ZEOLITICO POR MÉTODOS CONVENCIONALES	33
2.6.1.	<i>INTERCAMBIO IÓNICO</i>	33
2.6.2.	<i>INTERCAMBIO IÓNICO POR COMPETICIÓN</i>	34
2.6.3.	<i>IMPREGNACIÓN</i>	34
2.6.4.	<i>SÍNTESIS DIRECTA</i>	35
2.7.	INCORPORACIÓN DE METALES AL SOPORTE ZEOLITICO POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES	35
2.7.1.	<i>REDUCCIÓN QUÍMICA EN MICROEMULSIONES</i>	35
2.7.2.	<i>MÉTODO SONOELECTROQUÍMICO</i>	36
2.7.3.	<i>MÉTODO DE POLIOL ASISTIDO POR MICROONDAS</i>	36
2.7.3.1.	<i>MICROONDAS</i>	37
2.8.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	38
2.8.1.	<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X</i>	38
2.8.2.	ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO	40
2.8.3.	<i>ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL</i>	42
2.8.4.	<i>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</i>	43
2.8.5.	<i>CARACTERIZACIÓN BASADA EN REACCIONES MODELO</i>	44
2.9.	HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHIDO	46
2.10.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	47
<b>CAPÍTULO III</b>		<b>51</b>
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		51
3.1.	PREPARACIÓN DE LA MATRIZ ZEOLITICA	51
3.1.1.	<i>INTERCAMBIO IÓNICO</i>	51
3.1.2.	<i>PROCEDIMIENTO DE CALCINACIÓN DEL SÓLIDO INTERCAMBIADO IÓNICAMENTE</i>	52
3.2.	PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS METAL SOPORTADOS	53

3.2.1.	<i>INCORPORACIÓN DE LA FASE METÁLICA AL SOPORTE ZEOLÍTICO</i>	54
3.2.2.	<i>TRATAMIENTO TÉRMICO CON HIDRÓGENO</i>	55
3.3.	REACCIONES DE HIDROGENACIÓN	55
3.3.1.	<i>HIDROGENACIÓN DE TOLUENO</i>	55
3.3.2.	<i>HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO</i>	57
3.4.	CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO Y LOS CATALIZADORES	59
3.4.1.	<i>DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)</i>	59
3.4.2.	<i>ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO A -196 °C</i>	59
3.4.3.	<i>ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL</i>	60
3.4.4.	<i>ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</i>	61
<b>CAPÍTULO IV</b>		<b>62</b>
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		62
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLITICO	62
4.1.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	62
4.1.2.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	63
4.1.3.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	64
4.2.	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	64
4.2.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	64
4.2.2.	ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL	68
4.2.3.	ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO A -196 °C	69
4.3.	REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE TOLUENO	70
4.4.	REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHIDO EN FASE LIQUIDA	76
4.4.1.	CALIBRACIÓN DEL CROMATÓGRAFO	76
4.4.2.	HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO CON CATALIZADORES MONOMETÁLICOS	77
4.4.3.	HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHÍDO CON CATALIZADORES BIMETÁLICOS	81
<b>CAPÍTULO V</b>		<b>86</b>
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		86
5.1.	CONCLUSIONES	86
5.2.	RECOMENDACIONES	88
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>89</b>

<b>APÉNDICES</b>	<b>96</b>
6.1. CÁLCULOS TIPO	96
6.1.1. CÁLCULOS TIPO PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS CON 1% DE PLATINO	96
6.1.2. CÁLCULO DE ÁTOMOS DE PT PRESENTES EN EL SÓLIDO	96
6.1.3. CÁLCULO DE ÁTOMOS DE SN NECESARIOS FIJANDO UNA RELACIÓN ATÓMICA X	97
6.1.4. ACTIVIDAD HIDROGENANTE	97
6.1.5. ACTIVIDAD RESIDUAL ( $A_R$ )	98
6.1.6. CROMATOGRAFÍA DE CALIBRACIÓN	99
6.1.7. CÁLCULO DEL FACTOR DE RESPUESTA	100

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla No. 1:</b> Características estructurales generales de las zeolitas _____	18
<b>Tabla No. 2:</b> Clasificación de las zeolitas por diámetro de poro _____	24
<b>Tabla No. 3:</b> Clasificación de las zeolitas por relación Si/Al _____	25
<b>Tabla No. 4:</b> Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea [49]. _____	31
<b>Tabla No. 5:</b> Condiciones de reacción para la hidrogenación de tolueno _____	56
<b>Tabla No. 6:</b> Condiciones de reacción para la hidrogenación de cinamaldehído _____	58
<b>Tabla No. 7:</b> Caracterización físico-química del soporte zeolítico H-Y _____	63
<b>Tabla No. 8:</b> Análisis químico elemental de los catalizadores _____	68
<b>Tabla No. 9:</b> Resultados del área superficial específica de los catalizadores _____	69
<b>Tabla No. 10:</b> Actividades residuales de los catalizadores bimetálicos. _____	73
<b>Tabla No. 11:</b> Tiempos de retención y áreas de compuestos en la hidrogenación de cinamaldehído. ____	76
<b>Tabla No. 12:</b> Factores de respuesta para cromatografía de hidrogenación de cinamaldehído. _____	77
<b>Tabla No. 13:</b> Resultados de la cromatografía de los productos de reacción con catalizador Pt/H-Y ____	78
<b>Tabla No. 14:</b> Resultados de la cromatografía de los productos de reacción con catalizador Sn/H-Y ____	79
<b>Tabla No. 15:</b> Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.2 _____	82
<b>Tabla No. 16:</b> Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.3 _____	82
<b>Tabla No. 17:</b> Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.4 _____	82
<b>Tabla No. 18:</b> Composición de la muestra de calibración para cromatografía de la hidrogenación de cinamaldehído. _____	99
<b>Tabla No. 19:</b> Tiempos de retención de compuestos en la hidrogenación de cinamaldehído. _____	99

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura No. 1:</b> Estructura de las zeolitas: (a) Detalle del tetraedro, (b) Unidad molecular $TO_4$ (c) Formación de la estructura cristalina tridimensional _____	17
<b>Figura No. 2:</b> Tratamiento térmico a altas temperaturas y generación de centros ácidos de Lewis ____	19
<b>Figura No. 3:</b> Selectividad geométrica hacia los reactantes. _____	22
<b>Figura No. 4:</b> Selectividad geométrica hacia los productos. _____	22
<b>Figura No. 5:</b> Selectividad geométrica hacia los estados de transición. _____	23
<b>Figura No. 6:</b> Corte por las diferentes cavidades de la faujasita. _____	27
<b>Figura No. 7:</b> Estructura de la Zeolita Y. _____	28
<b>Figura No. 8:</b> Diagrama de difracción de rayos X de varios catalizadores de diferentes metales soportados en alúminas. _____	40
<b>Figura No. 9:</b> Isoterma de adsorción de Langmuir (Tipo I). _____	41
<b>Figura No. 10:</b> Reacción de hidrogenación de tolueno. _____	45
<b>Figura No. 11:</b> Reacción de hidrogenación de cinamaldehído. _____	46
<b>Figura No. 12:</b> Montaje de reflujo para la preparación de la zeolita $NH_4$ -Y. _____	52
<b>Figura No. 13:</b> Protocolo de calcinación de la zeolita amoniacal. _____	53
<b>Figura No. 14:</b> Equipo de microondas utilizado en la síntesis. _____	53
<b>Figura No. 15:</b> Protocolo tratamiento térmico con hidrógeno. _____	55
<b>Figura No. 16:</b> Perfusora Metrohm Dosimat 725. _____	56
<b>Figura No. 17:</b> Montaje para la hidrogenación de tolueno. _____	57
<b>Figura No. 18:</b> Montaje para la hidrogenación de cinamaldehído. _____	58
<b>Figura No. 19:</b> Equipo de adsorción física de nitrógeno Micrometrics Tristar 3000 _____	60
<b>Figura No. 20:</b> Difractograma de la zeolita H-Y _____	62
<b>Figura No. 21:</b> Espectro infrarrojo para el soporte zeolítico H-Y _____	64
<b>Figura No. 22:</b> Difractogramas de los catalizadores (a) Pt/H-Y y (b) Sn/H-Y. _____	65

<b>Figura No. 23:</b> Difractogramas de los catalizadores Pt-Sn/H-Y con relación atómica (a)0.2 (b)0.3 (c)0.4	67
<b>Figura No. 24:</b> Conversión Vs. Tiempo para los catalizadores Pt/H-Y y Sn/H-Y en la reacción de hidrogenación de tolueno.	71
<b>Figura No. 25:</b> Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.2 en la reacción de hidrogenación de tolueno	72
<b>Figura No. 26:</b> Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.3 en la reacción de hidrogenación de tolueno	72
<b>Figura No. 27:</b> Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.4 en la reacción de hidrogenación de tolueno	73
<b>Figura No. 28:</b> Actividad Hidrogenante Inicial Vs. Fracción Atómica de Estaño en la reacción de hidrogenación de tolueno	74
<b>Figura No. 29:</b> Cromatograma de calibración de hidrogenación de cinamaldehído	76
<b>Figura No. 30:</b> Cromatograma de los productos de hidrogenación de cinamaldehido con catalizador Pt/H-Y	78
<b>Figura No. 31:</b> Conversión de cinamaldehido en la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores monometalicos	80
<b>Figura No. 32:</b> Cromatograma de la hidrogenación de cinamaldehido en fase liquida con catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.2	81
<b>Figura No. 33:</b> Conversión de cinamaldehido en la reacción de hidrogenación en fase liquida	84
<b>Figura No. 34:</b> Selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de cinamaldehido en fase liquida.	83

## INTRODUCCIÓN

La hidrogenación catalítica se emplea en procesos de gran escala como en la industria de la refinación de petróleo, así como también a más pequeña escala en la producción de químicos finos y productos farmacéuticos (Weissermel & Arpe, 1978). Una importante reacción de hidrogenación en la industria de químicos finos es la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados como el cinamaldehído del cual se generan principalmente el hidrocinaldehído y el alcohol cinámico.

El hidrocinaldehído es una materia prima esencial para la producción de ácido cinámico, que es importante en la preparación de productos farmacéuticos, incluyendo inhibidores de proteasa utilizados en el tratamiento del VIH (Muller & Bowers, 1999). El hidrocinaldehído y sus derivados también se utilizan como inhibidores de la penetración de la luz en formulaciones de protección solar, en la preparación de composiciones herbicidas, como sustratos en la formación de fotopolímeros, como materias primas en la síntesis de complejos heterocíclicos coloreados y en el proceso de galvanoplastia de zinc (Othmer, 1992). A su vez el alcohol cinámico se utiliza en la producción de polímeros fotosensibles, la fabricación de tintas para la impresión multicolor, la formulación de composiciones repelentes de insectos (Othmer, 1992). Este alcohol, se usa también ampliamente en la preparación de sabores para la industria alimenticia y como un precursor de ésteres muy valorados en perfumería por sus excelentes propiedades sensoriales y de estabilización de sustancias volátiles dentro de los perfumes (Kijenski et al., 1999).

En general, los productos generados en la hidrogenación de aldehídos  $\alpha,\beta$  insaturados dependen de la estructura del catalizador y también de factores moleculares de los reactivos, tales como efectos estéricos y electrónicos producidos por los sustituyentes de los aldehídos (Ertl et al., 2008; Delbecq & Sautet, 1995). La mayoría de los catalizadores utilizados en la hidrogenación producen una mezcla de compuestos hidrogenados que requieren una costosa separación por lo que la preparación de un catalizador selectivo para

la hidrogenación de aldehídos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados que evite este paso es una necesidad industrial real.

La hidrogenación selectiva del cinamaldehído se ve afectada por muchos factores, tales como el tipo de catalizador, las condiciones de reacción, los disolventes y la adición de promotores (Chen et al., 2002; Rylander, 2005). El metal (Delbecq & Sautet, 1995), los aspectos morfológicos de las partículas de metal (Birchem et al., 1994; Galvagno et al., 1993), la estructura y los efectos electrónicos del soporte (Gallezot & Richard, 1998; Giroir-Fendler et al., 1988), todo juega un papel en la selectividad en la hidrogenación de cinamaldehído. Además, la presencia de un segundo metal afectará también a la selectividad del catalizador para una reacción dada.

A pesar de los numerosos estudios sobre la hidrogenación del cinamaldehído, el desarrollo de un catalizador selectivo sigue siendo un reto debido fundamentalmente a la presencia de dobles enlaces C=C y C=O conjugados en la misma molécula, en donde la hidrogenación del doble enlace C=C se ve cinética y termodinámicamente favorecida (Chen et al., 2002).

La tarea de esta investigación fue estudiar el efecto de la adición de un segundo metal a catalizadores metal soportados de platino, para así obtener un catalizador selectivo en la hidrogenación de cinamaldehído a fin de producir el alcohol cinámico. El metal seleccionado para ser añadido al catalizador y estudiar el efecto en la hidrogenación catalítica de cinamaldehído fue el estaño, debido a que este tiene características que lo hacen útil en la fabricación de compuestos orgánicos, enfocados especialmente en la reacción de interés, esto gracias a que el estaño posee una marcada selectividad para hidrogenar el enlace C=O a pesar de tener una actividad relativamente baja, comparativamente con el platino, el cual es muy activo en reacciones de hidrogenación pero poco selectivo hacia la producción de alcoholes partiendo de aldehídos insaturados.

En esta investigación, se prepararon catalizadores Pt-Sn soportados en zeolita H-Y con diferentes relaciones atómicas de Pt/Sn, mediante la técnica de Poliol asistida por

microondas. Tanto los catalizadores como los soportes fueron caracterizados por difracción de rayos X, análisis químico elemental y adsorción física de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La actividad hidrogenante fue estudiada mediante la reacción de hidrogenación de tolueno. Finalmente los catalizadores fueron utilizados en la hidrogenación de cinamaldehído, analizando los resultados por cromatografía de gases.

# CAPÍTULO I

---

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### 1.1. Planteamiento del problema

La hidrogenación catalítica, es la reacción entre el hidrogeno molecular  $H_2$  y un compuesto insaturado en presencia de algún metal como el platino o el paladio. Este proceso es utilizado para obtener compuestos saturados, en el caso del cinamaldehído, se pueden obtener dos productos principales, el hidrocinaldehído y el alcohol cinámico, cada uno siendo el producto de la hidrogenación selectiva de alguno de los dobles enlaces presentes en la molécula (Rylander, 2005).

La investigación sobre la hidrogenación catalítica selectiva de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados posee una gran importancia para la aplicación industrial y en investigación teórica (Bachiller-Baeza et al., 2001; Nhut et al., 2001; Pham-Hun et al., 2001; Wanida & Winterbottom, 2001). La hidrogenación permite dar diferentes usos a materias primas y además valorizarlas, esto visto desde la perspectiva de diferentes industrias como la alimenticia, donde se hidrogenan grasas para generar margarinas o en los productos derivados de la petroquímica.

Un ejemplo muy interesante de hidrogenación se presenta en el cinamaldehído, un aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado proveniente del árbol de la canela, de donde se pueden obtener los diferentes productos semi hidrogenados. Estos productos son muy importantes dentro de la química fina y productos intermedios, especialmente en la industria del perfume y la producción de medicinas. Recientemente, se encontró que el hidrocinaldehído es un intermediario importante en la preparación de productos farmacéuticos utilizados en el tratamiento del VIH (Muller & Bowers, 1999).

Sin embargo, la producción de alcohol cinámico a través de hidrogenación selectiva es una difícil tarea. Esto es debido a que la formación del aldehído saturado se

encuentra, desde el punto de vista termodinámico y cinético, favorecido sobre la del alcohol insaturado (Chen et al., 2002; Bond, 1962)

Aunque se han hecho varios intentos para desarrollar un sistema catalítico adecuado para la hidrogenación selectiva de cinamaldehído (Rylander & Himselfstein, 1968; Kumbar et al., 1995; Zhang et al., 2000; Zhang et al., 1998), la selectividad sigue siendo un problema importante, ya que se desea favorecer la producción del alcohol cinámico debido al elevado valor comercial que tiene este producto en comparación al hidrocinaldehído.

La selectividad de un catalizador de hidrogenación hacia la producción de alcoholes insaturados en lugar de los aldehídos saturados se puede mejorar mediante el uso de aditivos, tales como sales de metales de transición o promotores. Esto modifica sus propiedades electrónicas y de quimisorción hacia una mejor adsorción del enlace C=O en lugar del enlace C=C, preservando la actividad de hidrogenación del catalizador (Gallezot & Richard, 1998; Castelijns et al., 1996).

Por ejemplo, los catalizadores de Pt soportados son muy activos en muchas reacciones de hidrogenación, pero son poco selectivos hacia la producción de alcoholes insaturados a partir de aldehídos insaturados (Gallezot & Richard, 1998; Castelijns et al., 1996; Yamada et al., 1999). En contraste el Sn tiene una actividad relativamente baja, pero es altamente selectivo hacia el enlace C=O (Margitfalvi et al., 1998).

Un adelanto muy importante en catálisis fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para modificar las propiedades catalíticas del sólido mono metálico. La influencia del segundo metal añadido, en lo que a la actividad y porcentaje de producto respecta, depende sobre todo de la naturaleza de las interacciones entre los metales y de estos con el soporte, las cuales están muy relacionadas con la forma en cómo los catalizadores fueron preparados (Nhut et al., 2001).

Cuando se habla de soportes se considera muy comúnmente el uso de las zeolitas, que son sólidos naturales o sintéticos con un esqueleto cristalino y una estructura micro porosa, que permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio. La zeolita Y (Faujasita) es de gran interés debido a su diámetro de poro, su alto contenido en silicio, acidez y alta resistencia hidrotérmica (Bosch & Shifter, 1997; Gianetto, 1989). Actualmente existe un auge en el uso de catalizadores zeolíticos debido a la gran diversidad de aplicaciones que poseen, como por ejemplo, en procesos de craqueo catalítico fluidizado, síntesis orgánica, isomerización, hidrogenación entre otros (Lázaro et al., 1990; Tsuji et al., 1998; Rigutto, 2010; Tanabe & Holderich, 1999).

Para la preparación de los sólidos, se ha presentado en la literatura una gran cantidad de vías de síntesis. Una de las que destaca se denomina “Método de poliol de reducción química asistida por microondas”. En este, se prepara una solución con el precursor metálico y etilenglicol, que luego es sometida a calentamiento. El calentar, produce la formación de especies que actúan como reductores originando las especies metálicas. Entre las ventajas más importantes del método se encuentra el ahorro de energía, ya que el uso del microondas disminuye drásticamente el tiempo de síntesis, generando a su vez partículas uniformes y muy bien dispersas (Concepción et al., 2013; Hurtado & Vargas, 2009; Mediavilla et al., 2010).

De esta forma, la hidrogenación del cinamaldehído para la obtención del alcohol saturado, presenta un sin número de ventajas ya que abre camino para el estudio de sistemas de hidrogenación que definitivamente son el futuro de la industria.

De esta manera, en el presente trabajo especial de grado se sintetizarán catalizadores del tipo Pt-Sn/H-Y utilizando el método poliol asistido por microondas. Una vez caracterizados, estos sólidos serán utilizados en reacciones de hidrogenación de sustratos orgánicos y se estudiará la reacción de hidrogenación de cinamaldehído bajo ciertos parámetros.

Este trabajo especial de grado está enmarcado en los ensayos iniciales realizados por Mediavilla y colaboradores (Mediavilla et al., 2013), y funcionará como complemento y extensión a los resultados obtenidos por estos investigadores, aportando nueva comprensión de los catalizadores Pt-Sn/H-Y y su comportamiento dentro de reacciones de hidrogenación selectiva

## **1.2. Objetivos**

### ***1.2.1. Objetivo General***

Estudiar el efecto del contenido de estaño en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida, utilizando catalizadores Pt-Sn soportados en H-Y (Si /Al = 3) preparados por el método de poliol.

### ***1.2.2. Objetivos Específicos***

- Preparar zeolita H-Y (Si/Al = 3) a partir de Na-Y (Si/Al = 3).
- Caracterizar el sólido H-Y (Si/Al = 3) preparado mediante las siguientes técnicas:
  - Difracción de rayos x.
  - Adsorción física de nitrógeno a -196°C.
  - Análisis químico elemental.
  - Espectroscopia infrarroja.
- Preparar mediante el uso del método poliol asistido por microondas, una serie de sólidos del tipo Pt-Sn/H-Y (Si/Al =3) con contenido de platino de 1% p/p y diferentes relaciones atómicas del estaño con respecto al platino.
- Caracterizar los sólidos preparados a través de:
  - Difracción de rayos x.
  - Adsorción física de nitrógeno a -196°C.
  - Análisis químico elemental.
  - Reacción de hidrogenación de tolueno.

- Realizar el estudio de la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida en reactor Parr, bajo las siguientes condiciones:
  - Tiempo de Reacción : 12 horas
  - Masa de catalizador : 80 mg
  - Velocidad de agitación : 400 rpm
  - Temperatura : 160 °C
  - Presión : 40 atm

# CAPÍTULO II

---

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Zeolitas

#### 2.1.1. Generalidades

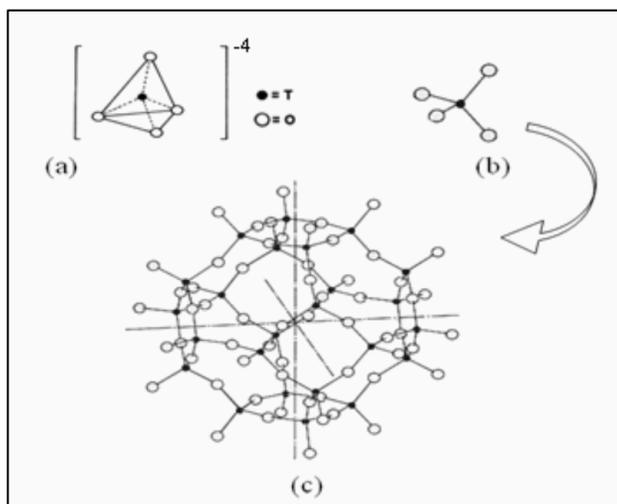
A lo largo de los muchos años las zeolitas han sido aplicadas como intercambiadores catiónicos, en el tratamiento de agua y también como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes dimensiones y formas. En la actualidad los estudios se han centrado en su capacidad para ser utilizados como catalizadores en una amplia gama de reacciones y procesos, hoy por hoy se utilizan extensamente en la industria con este propósito.

El término *Zeolita* se origina alrededor del siglo XVIII, cuando el mineralógico sueco Axel Fredrik Cronstedt observó que al calentar ciertos minerales naturales, estos burbujaban, esto debido a que el agua contenida en estos se evaporaba, de ahí surge la frase “*pedras que ebulen*”. Con su origen semántico en el idioma griego, surge el nombre *ZEOLITA* a partir de dos palabras, *ZEO* (*hervir*) y *LITHOS* (*pedra*) (Cubillos, 2005).

Las zeolitas presentan estructuras cristalinas en forma de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre otros) enlazados entre sí a través de átomos de oxígeno (*ver Figura No.1*). Su estructura posee cavidades y canales a escala molecular, en los cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbentes y sales (Gianetto, 1989). Se conocen aproximadamente 50 zeolitas naturales, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 150 estructuras sintéticas (Cabot, 2000).

Por tratarse de una estructura micro porosa, las zeolitas presentan una superficie interna extremadamente grande en comparación con su superficie externa. La micro porosidad de estos sólidos también permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que los rodea (Gianetto, 1989). Esta transferencia se ve limitada

por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán entrar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean menores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.



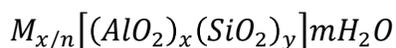
**Figura No. 1:** Estructura de las zeolitas: (a) Detalle del tetraedro, (b) Unidad molecular  $TO_4$ , (c) Formación de la estructura cristalina tridimensional

### 2.1.2. Estructura

Para las zeolitas no es tan fácil concebir la construcción de una estructura espacial continua a través de una simple combinación de tetraedros de  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$ . Por esto, la formación de las mismas se visualiza más fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de “*unidades secundarias de construcción*” originadas por la unión de tetraedros. La simple combinación de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

En las zeolitas más comunes T representa los elementos silicio y aluminio, siendo el aluminio trivalente. Los tetraedros  $AlO_2^-$  inducen cargas negativas a las estructuras las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables tales como  $Na^+$ ,  $K^+$  y  $Ca^{2+}$ . (Cabot, 2000; Palmerola, 2002). Estos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos silicoaluminatos. Estos cationes son fácilmente intercambiables confiriéndole a las zeolitas una elevada capacidad de

intercambio catiónico (Palmerola, 2002) y junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracrystalino de estos aluminosilicatos. La fórmula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde M es un catión de valencia n, m el número de moléculas de agua y la suma de x e y es el número de tetraedros por celda unitaria.

La micro porosidad de este tipo de estructuras hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en comparación a su superficie externa, esta micro porosidad es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea. La transferencia está limitada por el diámetro de poro de la zeolita ya que solo podrán salir o ingresar del espacio intracrystalino aquellas moléculas con dimensiones inferiores a valores críticos, los cuales varían de acuerdo al tipo de zeolita (Gianetto, 1989). En la tabla No. 1 se presentan las características generales de las zeolitas.

*Tabla No. 1:* Características estructurales generales de las zeolitas

<b>Diámetro de poro (Å)</b>	2 a 12
<b>Diámetro de cavidades (Å)</b>	6 a 12
<b>Superficie interna (m<sup>2</sup>/g)</b>	Varios de cientos
<b>Capacidad de intercambio iónico (meq/100g)</b>	0 – 650
<b>Capacidad de adsorción (cm<sup>3</sup>/g)</b>	< 0,35
<b>Estabilidad térmica (°C)</b>	200 a 1000+

### 2.1.3. Propiedades Generales

Las propiedades generales de las zeolitas son:

#### 2.1.3.1. Capacidad de adsorción

Los usos de las zeolitas como adsorbentes selectivos están en función tanto del tamaño de los canales, variando este entre 2.2 y 12.5 Å, como por la relación carga/radio del catión de intercambio.

#### 2.1.3.2. Capacidad de intercambio iónico

Los cationes presentes en las zeolitas se pueden intercambiar por otros, modificando así sus propiedades estructurales; la capacidad de intercambio aumenta con el contenido de aluminio.

#### 2.1.3.3. Hidrofilicidad

Las zeolitas son hidrofílicas debido a la interacción del dipolo de la molécula de agua con los campos electrostáticos de la red aniónica y los cationes compensadores de cargas. El carácter hidrofílico por lo tanto disminuye al aumentar la relación Si/Al, alcanzándose el límite en el caso de las silicalitas, las cuales son electrostáticamente neutras.

#### 2.1.3.4. Acidez

En general la acidez depende tanto del tipo de estructura como de la composición de la red, y se estudia con los modelos de Lewis y Brönsted. El tratamiento de las zeolitas a temperaturas elevadas provoca una deshidroxilación, originándose centros ácidos de Lewis (Figura No.2).

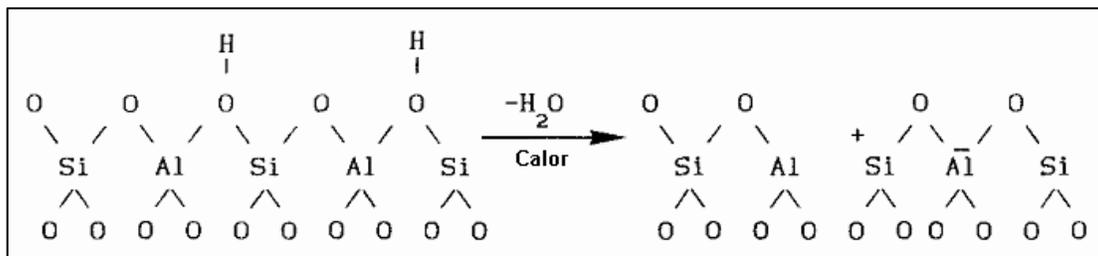


Figura No. 2: Tratamiento térmico a altas temperaturas y generación de centros ácidos de Lewis

La fuerza ácida de las zeolitas, aumenta a medida que disminuye la relación Si/Al, esto conlleva a que exista una relación entre la fuerza ácida y la estructura de estos sólidos (Gomez & Ramirez, 2005).

#### **2.1.4. Propiedades Catalíticas**

En las zeolitas se destacan dos aspectos de suma importancia: sus propiedades ácidas y sus propiedades de tamices moleculares, estas hacen que las zeolitas sean usadas como catalizadores. Debido a la presencia de los sitios ácidos mencionados anteriormente, las zeolitas poseen numerosas aplicaciones como catalizadores.

Las zeolitas también pueden actuar como catalizadores básicos, ya que los átomos de oxígeno de la red son bases Brønsted, la densidad de carga de estos átomos de oxígeno depende de la estructura y de la composición química.

En química fina, la utilización de zeolitas presenta ventajas sobre los catalizadores usados tradicionalmente, como lo son su elevada estabilidad térmica, supresión de problemas de corrosión, alta selectividad y regeneración fácil.

Las tres principales características de un catalizador son la selectividad, la actividad, y la estabilidad, estas se describen a continuación:

##### **2.1.4.1. Actividad**

La actividad es una de las características más importantes de los catalizadores y se define como la capacidad de acelerar, una determinada reacción en diferentes magnitudes (Gonzalez, 1999) por lo cual es la propiedad catalítica más importante. La actividad de las zeolitas se debe a los siguientes parámetros (Gianetto, 1989):

- Una gran proporción de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que en las sílice-alúmina amorfas).
- Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos, debido a su condensación capilar dentro de los poros de la zeolita.

- Presencia de campos eléctricos importantes en el interior de los canales y cavidades, lo cual provoca la polarización de los enlaces interatómicos de las moléculas.

#### **2.1.4.2. *Selectividad***

La disposición de los tetraedros TO<sub>4</sub> que conforman la red tridimensional de las zeolitas da lugar a las distintas estructuras de estas, cuya característica común más importante es la existencia de canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicas de cada estructura. La entrada a los canales y cavidades es a través de los anillos [T-O]<sub>n</sub> conocidos como ventanas, donde n es el número de tetraedros de la ventana. Estas cavidades y canales de diferentes tamaños y formas permiten el acceso a la estructura del catalizador a moléculas determinadas (Franco, 1993).

Este tipo de estructura micro porosa le otorga a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis dando lugar a dos tipos de selectividad, la selectividad geométrica o de forma y la selectividad de naturaleza energética o electrostática.

##### **2.1.4.2.1. *Selectividad de forma***

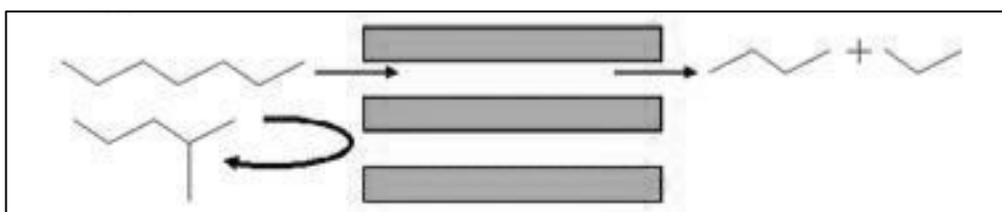
Este tipo de selectividad está en función de las dimensiones de los poros y de las moléculas que vayan a penetrar el espacio intracrystalino. Debido a que la mayoría de los sitios activos de las zeolitas se encuentran en la parte interna de la estructura, el diámetro y geometría de los canales y cavidades son determinantes, ya que limitan la entrada, salida o formación de moléculas muy voluminosas. Esto quiere decir que el hecho de que el diámetro de los poros y de los canales tenga un tamaño cercano al de las moléculas que quieran ingresar o egresar, hace que las zeolitas se comporten como tamices moleculares (Valverde, 1991).

El origen de la selectividad de forma se debe a la diferencia de difusividad en las moléculas de la zeolita, y esta ocurre cuando la difusividad de la molécula en una zeolita es por lo menos uno o dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia.

La selectividad de forma se puede clasificar en los siguientes tres grupos (Gianetto, 1989):

– **Selectividad hacia los reactivos**

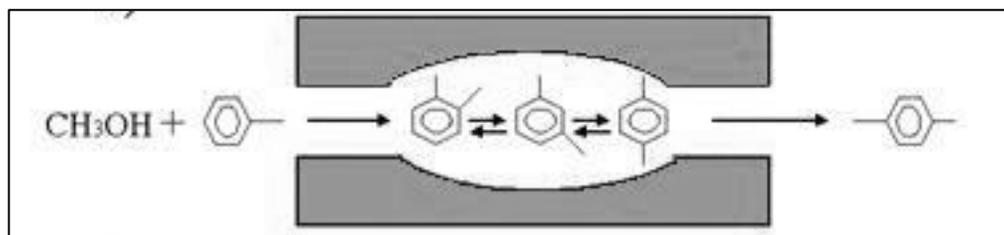
Esta selectividad se encuentra relacionada con el hecho de que a ciertas moléculas de reactivos les es imposible acceder a los sitios activos dentro de la zeolita. Este fenómeno sucede cuando los diámetros cinéticos de las moléculas de reactivos son más grandes que el diámetro de los poros de la zeolita. La Figura No. 3 ilustra este fenómeno, donde una molécula lineal puede ingresar a los poros, mientras que una molécula ramificada no.



**Figura No. 3:** *Selectividad geométrica hacia los reactivos.*

– **Selectividad hacia los productos**

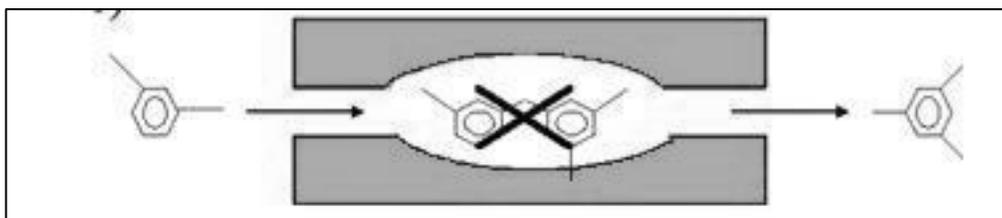
En este tipo de selectividad el diámetro de las moléculas de los productos es un factor crítico para que estas puedan abandonar el interior de las zeolitas. Si el diámetro cinético de las moléculas es mayor al de los poros de la zeolita, dichas moléculas saldrán con dificultad o no saldrán. Esto se aprecia en la Figura No. 4, en el cual se observa como la obtención preferencial del p-xileno sobre los isómeros del xileno.



**Figura No. 4:** *Selectividad geométrica hacia los productos.*

#### – **Selectividad hacia los estados de transición**

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio existente en la cercanía de los centros activos es decir los estados de transición no se formaran de ser mayores a el diámetro de la cavidad de la zeolita por lo cual se formara un estado



específico, la Figura No. 5 ejemplifica este fenómeno.

**Figura No. 5:** *Selectividad geométrica hacia los estados de transición.*

#### **2.1.4.2.2. Selectividad energética o electrostática**

Este tipo de selectividad es la consecuencia de las fuerzas de interacción entre la estructura de la zeolita y las fuerzas de las moléculas que ingresan al espacio intracrystalino. Dicha selectividad es la causante de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas. Variables como la composición del sólido (relación Si/Al) y la naturaleza del catión de compensación, rigen la selectividad energética (Gianetto, 1989), y para el caso particular de la catálisis, esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los centros ácidos y de los gradientes de campo eléctrico en el interior de las cavidades de la zeolita.

#### **2.1.4.3. Estabilidad**

La estabilidad de un catalizador se relaciona directamente con su vida útil, es decir por cuánto tiempo puede este mantener su actividad. La estabilidad de un catalizador es evaluada en función de la cantidad de productos formados a lo largo del tiempo. (Bosch & Shifter, 1997).

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son (Gonzalez, 1999):

- Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
- Coquificación de la superficie por reacciones como por ejemplo la deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
- Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización)
- El ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos, productos o envenenantes.
- El aumento del tamaño de los cristales de un metal soportado.

### **2.1.5. Clasificación**

Los parámetros que definen la clasificación de las zeolitas pueden ser muy variados dependiendo de sus características y propiedades, se presentan a continuación los más importantes:

#### **2.1.5.1. Clasificación por diámetro de poro**

Tomando en cuenta la cantidad de átomos de oxígeno que forman los anillos a través de los cuales se accede al espacio intracrystalino, las zeolitas se pueden clasificarse como se presenta en la tabla No. 2.

*Tabla No. 2:* Clasificación de las zeolitas por diámetro de poro

<b>Zeolita</b>	<b>Átomos de O (que forman la abertura)</b>	<b>Diámetro de poro (Å)</b>
<b>Extra grande</b>	18	$9 < \Theta$
<b>Grande</b>	12	$6 < \Theta < 9$
<b>Mediano</b>	10	$5 < \Theta < 6$
<b>Pequeño</b>	8	$3 < \Theta < 5$

### 2.1.5.2. Clasificación por relación Si/Al

Dependiendo de los valores que tome la relación Si/Al, en la tabla No. 3 se presenta la clasificación de las zeolitas según este parámetro.

Tabla No. 3: Clasificación de las zeolitas por relación Si/Al

Contenido de Si	Relación Si/Al	Ejemplo
Bajo	1 a 2.5	A y X
Intermedio	2.5 a 10	Erionita, Mordenita, Y, L.
Alto	10 a $\infty$	ZSM-5, ZSM-11
Silicícicas	$\infty$	Silicalita

### 2.1.6. Aplicaciones de la Zeolita

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales (Gómez, 2001).

A continuación se presentan las aplicaciones más importantes (Gianetto, 1989; Nazareno, 2002):

*Como intercambiadores iónicos:* la capacidad de intercambio que poseen estos materiales es aprovechada en procesos diversos como el ablandamiento de agua y la recolección de desechos radioactivos.

*Como adsorbentes:* las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes viene determinadas por la cantidad de poros y el diámetro de los mismos, de esta manera son utilizadas en procesos de separación y purificación.

*Como catalizadores o soporte de catalizadores:* numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina usan catalizadores a base de zeolitas.

Estos usos se basan en la acidez y la estructura cristalina que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica. Existen además otras aplicaciones de las zeolitas, algunas de ellas son la alimentación de animales, tratamiento de suelos y control de olores.

## **2.2. ZEOLITA Y**

Esta zeolita topológicamente presenta una estructura cristalina con una relación Si/Al intrareticular superior a 1,5. Estas zeolitas pertenecen al sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica, presentan parámetros de celda que varían entre 25,0 y 24,2 , dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. Esto hace que presenten 192 tetraedros por celda unitaria.

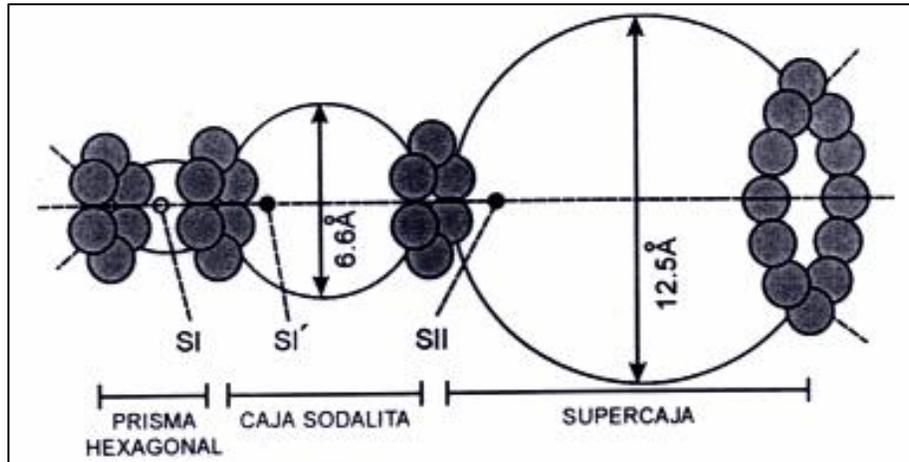
### **2.2.1. Estructura**

La característica estructural más importante de las zeolitas, que puede ser aprovechada para varias aplicaciones, es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o de la apertura del poro hacia el interior del canal; de ahí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo.

La zeolita “Y” posee una estructura similar a la del mineral faujasita, mineral que existe en la naturaleza, esta tiene una ventana de anillo de 12 con un diámetro de 740pm y conduce al interior de una jaula a con un diámetro de 1180pm.

Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de dobles anillos de seis tetraedros, C6-C6, el bloque básico de construcción de la faujasita es un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja  $\beta$  o caja sodalita. Esta consiste en el ordenamiento octaédrico de los tetraedros de  $(\text{AlO}_4)^-$  y de  $(\text{SiO}_4)$ . Las moléculas como agua, hidrogeno y el helio pueden entrar a la caja sodalítica.

La unión de estos C6-C6, con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas  $\beta$  forman, un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la súper caja d, pero ahora con un diámetro interno igual  $12.4 \text{ \AA}$  y a la cual se accede a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los  $8 \text{ \AA}$  (Figura No. 6).

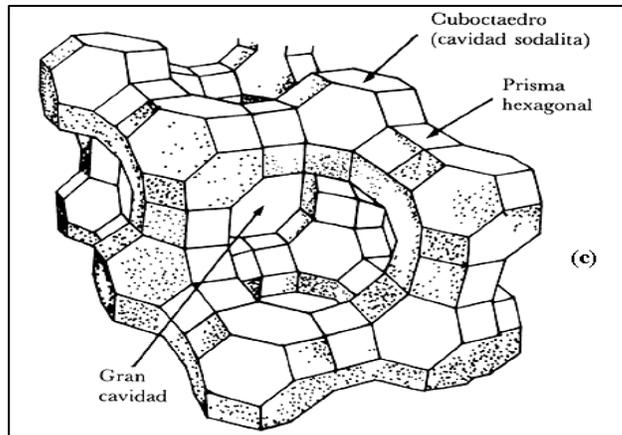


**Figura No. 6:** Corte por las diferentes cavidades de la faujasita.

La combinación de las súper cajas d entre sí y con las cajas sodalitas origina la estructura final o superestructura de la zeolita, la cual se obtiene por un ordenamiento tetraédrico de las unidades sodalitas. (Figura No. 7). La misma presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

Un sistema formado por la unión de súper cajas d, y al cual se accede por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a  $7.8 \text{ \AA}$ .

Un sistema de canales formados por la conexión alternada de cajas sodalitas y súper cajas d, al cual se accede por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a  $2.2 \text{ \AA}$ .



**Figura No. 7:** Estructura de la Zeolita Y.

Si este segundo sistema de canales es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas debido a su pequeño tamaño de poro, el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas orgánicas comúnmente utilizadas como reactivos. Esto último explica la gran utilización industrial de estas zeolitas como catalizadores en procesos de refinación.

La estructura de las zeolitas posee una carga negativa efectiva por celda unidad, equivalente al número de tetraedros de aluminio por celda unidad. Esta carga está parcialmente deslocalizada sobre la estructura, pero la extensión de la deslocalización no se conoce.

Con respecto a los cationes se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue 4 posiciones diferentes (*Figura No. 7*):

1. Los sitios S(I) localizados en el centro de los prismas hexagonales que conectan las cajas  $\beta$ . (16 sitios S(I) por malla y son accesible solo a iones y moléculas que pasan por la entrada)
2. Los sitios S(I') situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios S(I') por malla, 4 por caja sodalita)

3. Los sitios S(II) situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en la súper cajas, sobre los anillos de seis miembros, en las uniones de las caras hexagonales del octaedro truncado (32 sitios S(II) por malla)
4. Los sitios S(II') simétricos a los precedentes, en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas, y localizados al interior de las caras sodalitas (32 sitios S(II') por malla).
5. Los sitios S(III) localizados en las paredes de los canales (48 sitios S(III) por malla) (Breck, 1964).

### 2.3. PLATINO Y ESTAÑO COMO ELEMENTOS

El platino, descrito por primera vez por R. Watson en 1750, es un metal dúctil de color gris o plata brillante con una densidad de 21,45 g/cm<sup>3</sup>. Su punto de fusión es 2041 K y sublima a los 4098 K. Si bien se puede disolver en ácido nítrico o ácido nitrohidroclórico a temperatura ambiente, es muy resistente en su reacción con otros elementos: tales como azufre o fósforo, excepto a altas temperaturas. Este forma aleaciones fácilmente con Sn, Pb o elementos similares a altas temperaturas. La configuración electrónica del platino es [Xe] 4f<sup>14</sup>5d<sup>9</sup>6s<sup>1</sup>. El platino disperso finamente absorbe grandes cantidades de hidrógeno y oxígeno. De esta forma, el platino se utiliza como catalizador para regular diversos procesos técnicos. Este juega un papel importante en la producción industrial de ácido sulfúrico y nítrico (Haubrich, 2006).

El estaño, un elemento SP con la configuración electrónica [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>p<sup>2</sup>, es un metal plateado lustroso, con una alta conductividad térmica. Su punto de fusión es de 505 K y sublima a los 2875 K. Se sabe que existe en dos fases: A temperatura ambiente la fase estable es el tetragonal β-estaño (densidad de 7,29 g/cm<sup>3</sup>), que se convierte en la fase no metálica cúbica de α-estaño por debajo de los 283.2 K. Esta última modificación se encuentra generalmente en forma de polvo gris. Según la escala de electronegatividad de Pauling el estaño (1.96) es un poco más electropositivo que el platino (2.28). El estaño se disuelve por ácidos y bases fuertes. A temperaturas más altas puede ser oxidado a óxido de

estaño blanco. Tiene un radio atómico de 3.01 Å , que es de aproximadamente 9% más grande que el platino (2,77 Å) (Haubrich, 2006).

## **2.4. CATÁLISIS**

La catálisis es el proceso químico en el cual la velocidad de las reacciones químicas es influenciada por sustancias (catalizadores) que pueden cambiar o no su naturaleza química durante la reacción (Perry, 1994).

Escogiendo el catalizador, es posible comenzar y/o encaminar la reacción hacia un producto determinado y reducir al mínimo la formación de subproductos indeseables. Ésta es una de las propiedades más importantes de los catalizadores, pues en virtud de ella se puede acelerar una reacción determinada en preferencia a otras.

La velocidad de reacción generalmente es directamente proporcional a la concentración del catalizador. En el caso de una reacción catalizada por un sólido, el área superficial del catalizador y la concentración de los llamados centros activos o sitios catalíticos adquieren una importancia preponderante.

### **2.4.1. Catálisis homogénea y heterogénea**

Las reacciones catalíticas pueden ser clasificadas como reacciones homogéneas o heterogéneas. En la primera, el catalizador forma una base homogénea con la mezcla de reacción; mientras que en la segunda, dicho catalizador existe como una fase diferente. En la tabla No. 4 se presentan las principales diferencias entre los dos sistemas.

**Tabla No. 4:** Comparación entre catálisis homogénea y heterogénea (McKetta & Dekker, 1978).

<b>Catálisis Homogénea</b>	<b>Catálisis Heterogénea</b>
El catalizador y los componentes de los reactantes y productos permanecen en una fase.	Los catalizadores y los componentes de los reactantes y productos están en estados físicos diferentes o, si están en el mismo estado físico, se encuentran en fases diferentes.
El catalizador está uniformemente distribuido a lo largo del sistema y la movilidad del catalizador es igual que la de los otros componentes.	El catalizador no se distribuye uniformemente a lo largo del sistema y la movilidad del catalizador es diferente (normalmente baja) a la de los otros componentes.
El catalizador actúa por su masa y el coeficiente de velocidad es proporcional a la concentración del catalizador en el sistema.	El catalizador actúa por su superficie y el coeficiente de velocidad es proporcional tanto al área del catalizador expuesta a la reacción como a la velocidad de difusión de los reactantes y productos sobre la superficie del catalizador.

Frecuentemente, las reacciones heterogéneas requieren la presencia de un catalizador no soluble en la masa reaccionante, casi siempre un sólido finamente dividido, depositado sobre un soporte poroso.

La reacción entre los reactivos y el hidrogeno se lleva a cabo sobre la superficie del catalizador que, por ser poroso, requiere una difusión de los reactivos hacia el interior de los poros del catalizador; esto depende, principalmente, de la geometría de los poros, tamaño de las moléculas y concentración de los reactivos en la superficie externa del catalizador.

Cuando las reacciones de hidrogenación son rápidas, la velocidad de reacción es controlada por los fenómenos de transferencia de masa. En este caso, se distinguen dos tipos de difusión: una externa que depende de las velocidades lineales de flujo de reactivos y una interna que depende del diámetro de partícula del catalizador. Esto trae como consecuencia una variación de energía de activación, un cambio de los órdenes de reacción

con respecto a los reactivos y modificación de la selectividad en los productos deseados (Mazurka, 1991).

## **2.5. CATALIZADORES BIFUNCIONALES**

Cada día a nivel mundial es mayor la importancia que adquieren las zeolitas como catalizadores, más aún los catalizadores bifuncionales, conformados por metales sobre un soporte zeolítico. La aplicación de dichos sólidos, a nivel industrial, cada vez es más extensa, estos son ampliamente utilizados en la producción de compuestos de origen petroquímico, como por ejemplo la metil-isobutil-cetona (MIBK). Este compuesto es una de las cetonas más importantes a nivel industrial, ya que es materia prima en la fabricación resinas sintéticas, también resalta el uso de catalizadores para las industrias de química fina en donde se producen industrialmente pequeñas cantidades de compuestos que poseen un valor de mercado muy grande.

### ***2.5.1. Definición***

Los catalizadores bifuncionales son aquellos en los que tanto el soporte como la fase soportada actúan en diferentes pasos elementales de la reacción química, siguiendo esquemas catalíticos distintos.

Los metales soportados sobre las zeolitas sirven como catalizadores de numerosas reacciones (Melo, 1995). Diversos estudios del tipo espectrofotométrico, han permitido corroborar que los grupos hidroxilos son los sitios ácidos activos para un gran número de reacciones químicas de interés. Así mismo, se ha determinado que la naturaleza y fuerza de estos sitios está influenciada por algunos parámetros que son inherentes al sólido, tales como la naturaleza de los cationes de compensación, grado de intercambio de estos cationes en la estructura zeolítica, contenido de aluminio en la matriz y la temperatura de calcinación a la cual ha sido sometido el sólido.

La función hidro-deshidrogenante de los catalizadores bifuncionales metal zeolita, es ejercida por los centros metálicos activos; sin embargo, es importante disponer de

información acerca de ciertos parámetros que contribuyen a la caracterización de estos catalizadores tales como:

6. Los mecanismos de reducción, causantes de la dispersión de la fase metálica sobre las cavidades zeolíticas.
7. La relación que pueda existir, entre el grado de dispersión de la fase metálica y la actividad hidro-deshidrogenante en diferentes moléculas.

La mayoría de estos catalizadores, pueden ser preparados de diversas formas, la elección de algún método dependerá de que pueda proporcionarle las funciones catalíticas deseadas (actividad, selectividad y estabilidad) que permitan conducir las transformaciones químicas de los reactivos hacia los productos de interés (Melo, 1995).

## **2.6. INCORPORACIÓN DE METALES AL SOPORTE ZEOLITICO POR MÉTODOS CONVENCIONALES**

Algunos de los métodos más utilizados para la incorporación de metales al soporte zeolítico son los siguientes (Alarcón, 1997):

### ***2.6.1. Intercambio iónico***

Esta técnica consiste en colocar en contacto el soporte zeolítico en forma protónica o amoniacal con una solución del complejo precursor empleado normalmente, bajo la forma de complejo amino, por ejemplo manteniendo el sistema bajo agitación continua por un tiempo prolongado. Este proceso requiere controlar el pH para evitar que la sal metálica pueda hidrolizar y así prevenir un colapso de la estructura zeolítica (Alarcón, 1997).

La capacidad de intercambio iónico del sólido depende de la relación Si/Al intrarreticular. Como consecuencia del incremento en el parámetro Si/Al, disminuye la capacidad total de intercambio iónico debido a que se tienen menos átomos de aluminio sobre los cuales se puede llevar a cabo la compensación de cargas negativas por los cationes. Por el contrario, al disminuir la relación Si/Al, el número de cationes

intercambiados será mayor ya que hay más átomos de aluminio dentro de la red intracristalina.

Los cationes de compensación neutralizan la carga negativa efectiva por celda unitaria que poseen las zeolitas por lo que es necesario remplazar estos cationes por otros aprovechando así la capacidad de las zeolitas de intercambiar parcial o totalmente los cationes de compensación por otros cationes (Iriarte & Villegas, 2006).

### **2.6.2. Intercambio iónico por competición**

El intercambio por competición consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo amino, en presencia de un ión competidor,  $\text{NH}_4^+$ ; 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.

Debido a que la mayoría de las sales metálicas son hidrolizables en solución básica, se tiene que el intercambio de una zeolita sódica puede ocasionar la precipitación del metal como hidróxido; lo que trae como consecuencia una mala dispersión del metal, así como también dificultad para su reducción. Debido a esto, el intercambio se realiza utilizando la zeolita bajo la forma amoniacal.

Es importante destacar, que esta técnica no garantiza una buena distribución+2 macroscópica homogénea, debido a que los iones complejos  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$  tienden a intercambiarse preferentemente en la periferia de los granos de la zeolita, sobre todo si la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión (Gianetto, 1975).

### **2.6.3. Impregnación**

Esta técnica consiste en poner el soporte en contacto con una solución acuosa de concentración determinada del precursor metálico, la cual es luego evaporada, creando así, 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 de los cationes compensadores de carga de la zeolita. Por medio de este método, se permite que la cantidad de ingrediente activo que es incorporado al interior del soporte sea controlada, y sin existir limitación máxima de carga. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme, y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo (Melo, 1995).

#### **2.6.4. 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, las propiedades químicas del metal tendrán un efecto directo sobre el producto final.

### **2.7. INCORPORACIÓN DE METALES AL SOPORTE ZEOLITICO POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES**

#### **2.7.1. Reducción química en microemulsiones**

Una de las novedosas técnicas para obtener materiales que contienen partículas metálicas es el método de microemulsión. Este método fue desarrollado por S. Wu y D. Chen (Wu & Chan, 2003) y ha sido probado en la síntesis de nanopartículas de metal usando hidracina como agente reductor.

Esta técnica consiste en disolver una cantidad apropiada de cloruro de níquel (sal precursora del metal) en etilenglicol como solvente. Luego, se agrega una cantidad apropiada de hidracina y una solución de NaOH para regular el pH. La reacción se realiza a 60°C, durante una hora y bajo agitación. La reducción puede ser expresada como:



Esta técnica permite la obtención de partículas finas y uniformemente distribuidas, además tiene como ventaja la obtención de nanopartículas puras de níquel ya que no se forman óxidos ni hidróxidos tales como NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni(OH)<sub>2</sub>. Esto se atribuye a dos hechos, uno es que la reacción se realiza en un solvente orgánico en vez de en una solución acuosa (como suele suceder en los métodos convencionales), el otro es que el nitrógeno desprendido en la reacción crea una atmósfera inerte.

En este método el etilenglicol además de ser un solvente actúa como protector, previniendo la aglomeración de las partículas y regulando el tamaño de las mismas. Las partículas metálicas obtenidas por este método tienen diversas aplicaciones, como por ejemplo, en la catálisis y en la obtención de materiales conductores y magnéticos.

### ***2.7.2. Método sonoelectroquímico***

En este método se combina la electrodeposición con el ultrasonido, y su funcionamiento se basa en la cavitación, esta ocurre cerca de la superficie del dispositivo la corriente de fluido penetra dentro de la burbuja de manera perpendicular a la superficie del metal y el impacto que resulta es el responsable de la extracción de las partículas de metal. Por este método se han obtenido nanopartículas de cobre que según la microscopía electrónica y velocidad de sedimentación consisten en partículas pequeñas y con alta porosidad (Mancier et al., 2008).

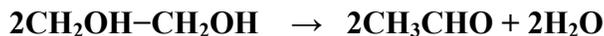
### ***2.7.3. Método de poliol asistido por microondas***

El proceso poliol es una de las recientes innovaciones para preparar materiales basados en partículas metálicas usando líquidos polioles tales como el etilenglicol. Cuando se usa la irradiación por microondas como fuente de calentamiento en el proceso poliol, el método es conocido como “Proceso poliol con calentamiento por microondas” y con él se logran obtener nanopartículas de metales (por ejemplo Pt, Au, Ag y Pd) en tiempos bastante cortos (Komareni et al., 2002; Ríos & Espinasa, 2009)

El proceso poliol con calentamiento por microondas consiste en mezclar la sal precursora del metal (por ej. ácido cloroplatínico para el platino o nitrato de plata para la

plata) con etilenglicol y una solución KOH. Luego esta mezcla es irradiada con microondas por un determinado periodo de tiempo.

Los valores de la constante dieléctrica y el factor de disipación son altos para el etilenglicol, y por lo tanto ocurre un calentamiento rápido cuando se usan microondas. Además de los dipolos que posee esta sustancia, los iones presentes en la mezcla de síntesis también interactúan con las microondas, lo cual incrementa el calentamiento. En algunos casos se usa un agente estabilizador para regular el crecimiento de las partículas y evitar la aglomeración de las mismas. El etilenglicol actúa como agente reductor siguiendo el siguiente mecanismo general (Komareni et al., 2002):



*Donde M es el metal.*

El proceso poliol con irradiación por microondas también puede realizarse en presencia de un material que sirva de soporte para las partículas metálicas. El proceso poliol asistido por microondas ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de nanopartículas de metales, es simple, rápido, energéticamente eficiente y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/soporte .

En definitiva, las técnicas no convencionales son sencillas, rápidas, disminuyen considerablemente el consumo de energía y promueven la formación de materiales con tamaños de partículas metálicas uniformes (Ríos & Espinasa, 2009; Morales & Rueda, 2007).

### **2.7.3.1. Microondas**

Son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda están comprendidas entre 1mm y 1m que corresponden a frecuencias entre 300MHz y 300GHz. El grueso del espectro de microondas es usado en telecomunicaciones con un número restringido de

frecuencias usadas en otras aplicaciones. Para el calentamiento con microondas se emplean cuatro valores de frecuencias, una de ellas es 2.45GHz y es la que corresponde a los hornos microondas de uso doméstico.

Las radiaciones de microondas se dividen en dos componentes; eléctrico y magnético, el efecto térmico es causado principalmente por el componente eléctrico mediante un mecanismo de polarización y otro de conducción, en el primer caso se aprovecha la condición de polaridad de la molécula para que gire y se origine fricción, todo esto con la condición de que la frecuencia de la radiación sea similar a la frecuencia de la rotación molecular, en el segundo caso las especies iónicas se mueven bajo el efecto del campo eléctrico aumentando la energía cinética que es transformada en calor.

Si comparamos el sistema de calefacción convencional con microondas, tenemos que en el convencional el calentamiento se produce desde el exterior de la muestra hacia el interior por conducción, mientras que en la irradiación con microondas, el calentamiento se produce en toda la masa de muestra debido a la excitación de los dipolos en cualquier porción de la muestra. Es por ello que los procesos que se efectúan en hornos de microondas son mucho más rápidos y de menor consumo energético que los que se realizan en un horno.

## **2.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

### ***2.8.1. Difracción de rayos X***

Röntgen en 1895 descubre los rayos X, estos comienzan a ser utilizados sin saber muy bien lo que eran (radiografías de cuerpos opacos). En 1912 Von Laue descubre que los cristales difractan los rayos X y según la forma de difractar permitía identificar la estructura del cristal y la fase cristalina (Yunes, 2000). En la actualidad se utiliza esta técnica para la determinación de estructuras, análisis químico, estudio de equilibrio de fase, medidas del tamaño de partículas y para la determinación y orientación de un cristal o la orientación de un grupo agregado policristalino.

La técnica de DRX de polvo: se basa en la utilización de una radiación monocromática sobre cristales con orientación al azar que forman parte de la mezcla, obteniéndose un espectro que refleja las distintas fases cristalinas que la componen y su orientación preferente.

Una alineación de haces de rayos x monocromáticos son difractados en varias direcciones; cuando éstos chocan sobre un cristal giratorio o con un polvo de distribución aleatoria de los cristales, el cristal tridimensional actúa como una rejilla de difracción de esta radiación. El estado de difracción (interferencia constructiva) ocurre solo cuando estos haces están dispersos desde diferentes regiones del cristal en una dirección específica (Vitale, 2002).

Esta condición es descrita por la ecuación de Bragg (Vitale, 2002):

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

donde:

**n** = orden de difracción.

**$\lambda$**  = longitud de onda utilizada en el difractómetro.

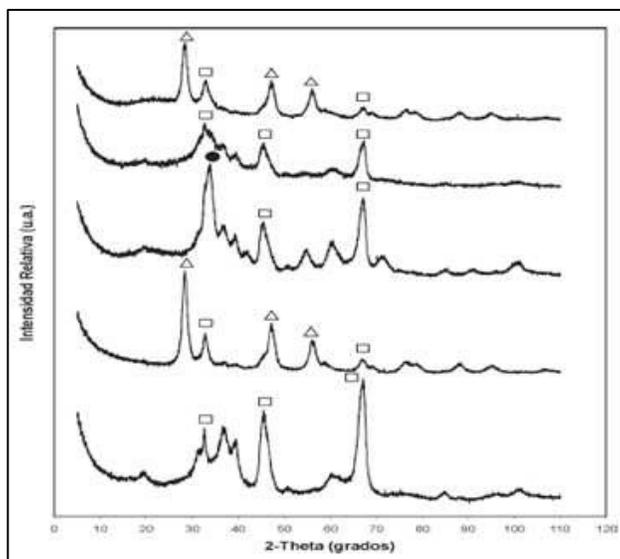
**d** = distancia entre los planos de reflexión.

**h, k, l** = parámetros del índice de Miller (Å).

**$\theta$**  = ángulo de reflexión o ángulo de Bragg.

La ley de Bragg nos permite correlacionar la longitud de onda transmitida ( $\lambda$ ) con el espacio interplanar (d), lo cual nos permite caracterizar los sólidos bajo estudio.

Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos x característicos (*ver figura No. 8*), que pueden ser utilizados tanto de forma 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 (Vitale, 2002).



**Figura No. 8:** *Diagrama de difracción de rayos X de varios catalizadores de diferentes metales soportados en alúminas.*

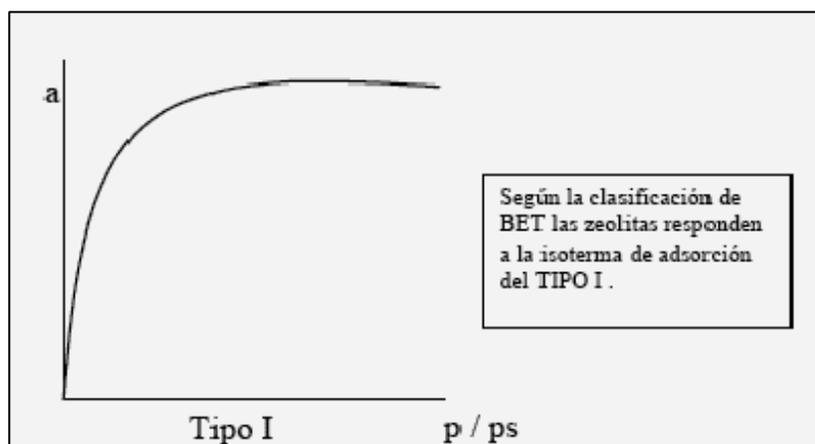
### 2.8.2. Adsorción física de nitrógeno

El fenómeno por el cual moléculas de un gas se fijan sobre la superficie de un sólido es conocido como adsorción física de gases. Este método de caracterización ha sido ampliamente utilizado para estimar el grado de cristalinidad y el área superficial de los sólidos analizados. El adsorbato más frecuentemente utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C).

La determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas es realizada mediante dos métodos: el método volumétrico en el cual el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el que se determina la masa del gas adsorbido mediante el uso de una micro balanza (Gianetto, 1975).

Los estudios de la adsorción física de gases, como técnica utilizada ampliamente para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos, se realiza utilizando modelos que permiten estudiar y describir el proceso de la adsorción sobre superficies. Estos modelos son: el modelo de Langmuir, el modelo de Brunauer Emmett y Teller, entre otros (Yunes, 2000).

El modelo de Langmuir, corresponde a una isoterma de adsorción de Langmuir o isoterma tipo I (*figura No. 9*). En este modelo la adsorción se incrementa rápidamente hasta alcanzar un valor constante para presiones relativas bajas ( $P/P^0 \leq 0,15$ ) correspondiendo a una adsorción de multicapa. El valor límite de adsorción se corresponde con el llenado completo de los microporos.



*Figura No. 9: Isoterma de adsorción de Langmuir (Tipo I).*

La relación entre la masa de N<sub>2</sub> adsorbida en los microporos de la zeolita estudiada y la absorbida en la muestra patrón, proporciona el grado de cristalinidad de la muestra estudiada (Gianetto, 1989).

El modelo de Brunauer-Emmett-Teller de estimación de la superficie específica se basa en el cálculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa.

La ecuación BET se suele aplicar en su forma lineal, siendo esta:

$$\frac{P}{n^a(P^0 - P)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{n_m^a C P^0}$$

Donde:

$n^a$  = cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa  $P/P^0$ .

$n^a_m$  = capacidad de la mono capa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una mono capa completa de moléculas del mismo).

$C$  = constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

Esta ecuación se suele aplicar entre presiones relativas de 0,05 y 0,30, zona en la que la isoterma es lineal, condición necesaria para aplicar esta ecuación. Para calcular la superficie específica se necesita conocer el área media que ocupa el adsorbato sobre la superficie del sólido ( $a_m$ ),

$$AS(BET) = n^a$$

$$m \cdot NA \cdot a_m$$

$$aS(BET) = as(BET)/m$$

donde  $AS(BET)$  y  $aS(BET)$  son las áreas superficiales total y específica del adsorbente, respectivamente,  $m$  es la masa del mismo y  $NA$  es el número de Avogadro (Nazareno, 2002).

En las zeolitas desaluminadas la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad, y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de  $P/P^0$  cercanos a cero (Gianetto, 1989).

### ***2.8.3. Análisis químico elemental***

Esta técnica permite detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica, mediante la absorción o emisión de la radiación que absorben los átomos.

Dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la medición de la radiación electromagnética absorbida puede ser utilizada para identificarlas. En esto se basa la espectroscopia de absorción atómica la cual es la base del análisis espectroquímico, en

esta se estudia la absorción y emisión de la radiación por especies atómicas, iónicas y moleculares libres. Estas especies son generadas y examinadas en un medio atómico de alta energía que constituye un proceso de vaporización, atomización, ionización, excitación, emisión o absorción.

Esta interacción entre radiación electromagnética y la muestra a analizar se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra (Cundy & Cox, 2003).

La espectroscopia de absorción atómica se basa en la ley de Beer, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ (Bosch \& Shifter, 1997)}$$

Donde:

**A**: Absorbancia

**$\epsilon$** : Coeficiente de absorción molar

**b**: Espesor de la celda

**c**: Concentración

#### ***2.8.4. Espectroscopia infrarroja***

La técnica de caracterización por espectroscopia infrarroja permite estimar la pureza y cristalinidad de la zeolita y así complementar los estudios de DRX. Particularmente para zeolitas formadas por anillos de cinco miembros se refleja una banda a  $550 \text{ cm}^{-1}$ . En cuanto a la pureza, se determina a partir de la relación de la densidad óptica de las bandas de  $550$  y  $450 \text{ cm}^{-1}$ , reflejando la impureza más importante de estos sólidos, que es la sílica amorfa en la banda de  $450 \text{ cm}^{-1}$ .

El uso de la espectroscopia infrarroja en la zona de vibración estructural ( $300\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ ) permite recabar información acerca de:

### *Modificaciones estructurales*

La retención de la intensidad de las bandas de estructura sensibles a los cambios en la composición química refleja la conservación de altos grados de cristalinidad. El ensanchamiento y reducción de las intensidades de dichas bandas indican destrucción estructural, descomposición, y alto grado de defectos. Los cambios de intensidad y desdoblamiento de bandas hacen bastante difícil la aplicación de la espectroscopia infrarroja como técnica para la determinación del grado de cristalinidad de las zeolitas. Se requiere tanto de una cuidadosa medida de espectros así como de una buena integración de las intensidades.

### *Relación Si/Al interarticular*

Los desplazamientos de las frecuencias de vibración estructural con la relación Si/Al han sido reportados por un gran número de autores, tanto en zeolitas sintéticas como en zeolitas modificadas por tratamientos térmicos o químicos. Las frecuencias de vibración disminuyen linealmente al aumentar la fracción de aluminio interarticular; esta relación lineal es fuertemente dependiente del tipo de vibración (Skoog & West, 1994).

### *Orden estructural*

Cuando aumenta la intensidad y se observa una mejor definición de las bandas de vibración estructural se indica un incremento en el grado de perfección del cristal y una reducción de los defectos.

#### **2.8.5. Caracterización basada en reacciones modelo**

La hidrogenación de tolueno como reacción modelo, es un método convencional que es utilizado para eliminar o reducir los hidrocarburos aromáticos de los derivados del petróleo como kerosén, destilados medios, solventes parafínicos, etc. Los catalizadores de Pt, Pd o Ni soportados son muy activos hacia la hidrogenación a temperaturas moderadas.

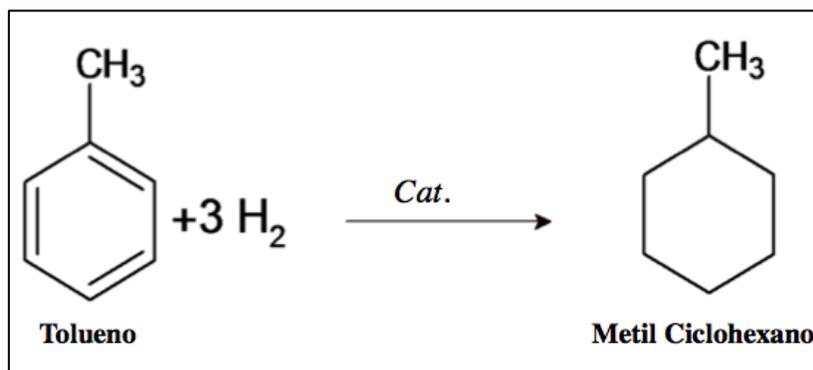
Un catalizador rebaja la energía de activación ( $E_{act}$ ), permitiendo así que la reacción proceda por medio de un mecanismo diferente. En este caso, los reactivos se adsorben en la enorme superficie del metal sólido dividido finamente, o se unen temporalmente a un ión

metálico soluble. En estas condiciones, la reacción es muy distinta a la que tendría lugar en ausencia de un catalizador.

Al disminuir la energía de activación de la reacción directa, también se reduce la energía de activación de la reacción inversa, con lo que aumenta la velocidad de la deshidrogenación. Es de esperar, entonces, que los catalizadores metálicos, platino, paladio y níquel, sirvan como deshidrogenantes en condiciones apropiadas. Estamos familiarizados con el hecho de que un catalizador acelera una reacción, pero no desplaza la posición de equilibrio; por supuesto, esto se debe a que acelera tanto la reacción directa como la inversa.

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 una sustancia. Por lo general el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador del tipo metal soportado.

La reacción típica de hidrogenación de tolueno se muestra a continuación en la figura No. 10:



*Figura No. 10: Reacción de hidrogenación de tolueno.*

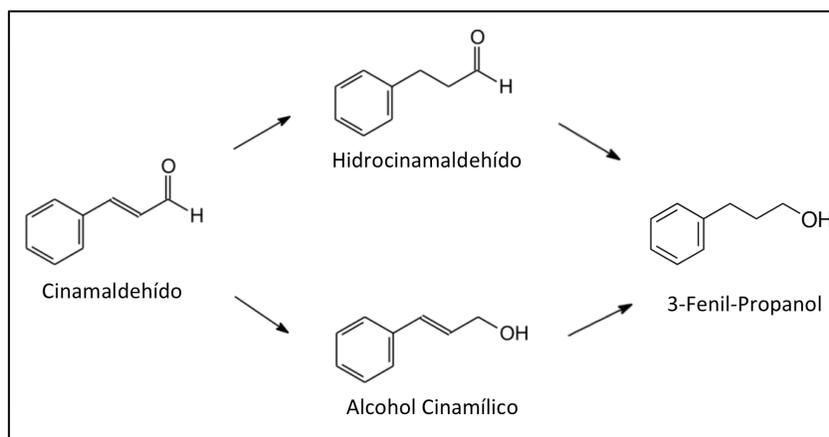
En estudios anteriores de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5 y Pt/H-Y, se encontró que existe una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de moles de centros metálicos accesibles en dichos sólidos (Gianetto, 1989; Mediavilla et al., 2013) razón por la cual hemos escogido

esta transformación para evaluar la actividad de la fase soportada sobre las zeolitas que se usarán.

## 2.9. HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHIDO

El cinamaldehído (3-fenil-2-propenal) es un aldehído  $\alpha$ - $\beta$  insaturado que está presente naturalmente en la corteza de los árboles del cinamomo y otras especies del género *Cinnamomum*, como el alcanfor y la canela, los cuales son ampliamente usados como saborizantes y aromatizantes. Por otra parte, el cinamaldehído representa la materia prima para la síntesis de importantes productos en la industria química.

Se pueden obtener de la hidrogenación del cinamaldehído (*figura No.11*), el aldehído saturado (hidrocinamaldehído) y el alcohol insaturado (alcohol cinámico), el primero a partir de la hidrogenación selectiva del enlace C=C y el segundo de la hidrogenación del enlace C=O, también es posible la hidrogenación total del cinamaldehído lo cual da como resultado el 3-fenil-propanol.



**Figura No. 11:** Reacción de hidrogenación de cinamaldehído.

El producto deseado en la hidrogenación de cinamaldehído es alcohol cinámico, un aditivo importante en la industria alimentaria, perfumería y un intermedio en la producción de ciertos productos farmacéuticos, especialmente para el tratamiento del VIH

(Muller & Bowers, 1999). Sin embargo, es una tarea difícil llevar a cabo la hidrogenación selectiva del doble enlace C=O cuando en la misma molécula se encuentran dobles enlaces C=C, ya que la hidrogenación de este enlace está cinética y termodinámicamente favorecida sobre la hidrogenación del doble enlace C=O.

Muchos factores pueden influir en la actividad y la selectividad, tal como el metal activo, las propiedades de soporte de catalizador, el método de preparación del catalizador, el tamaño de partícula de metal, las propiedades de la solución y la presencia de otras fases metálicas.

## **2.10. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

Los trabajos de investigación utilizados como referencia para la elaboración de la investigación, fueron los siguientes:

### **Harish et al. (2012) (Harish et al., 2012)**

Utilizaron el método polioliol asistido por microondas para la preparación de catalizadores del tipo Pt/C Ru/C y Pt-Ru/C de una manera eficiente y con bajos costos energéticos y de tiempo. Demostraron que la desaparición completa de las sales metálicas precursoras y la formación del coloide se llevó cabo después de 5 min a 100°C para el Pt, 5 min y 130°C para el Ru y 5 min y 160°C para el Pt-Ru, además observaron que el catalizador bimetálico fue el más activo en reacciones de oxidación del metanol.

### **Ríos M. y Espinasa A. (2009) (Ríos & Espinasa, 2009)**

Prepararon una serie de sólidos mono metálicos y bimetálicos soportados sobre zeolita Y, mediante el uso del método Polioliol asistido por microondas. Obtuvieron que la metodología empleada no afecta la estructura cristalina de los sólidos metal-soportados y que existe presencia de fase metálica en la superficie de los mismos. Además se evidencia la presencia de compuestos orgánicos en la superficie de los mismos según un análisis de XPS. Reportaron que el método de preparación se traduce en un considerable ahorro de

tiempo y de energía en la preparación, siendo este una vía eficaz y reproducible de preparación de catalizadores heterogéneos.

**Mediavilla M. Et al. (2013)** (Mediavilla et al., 2013)

Sintetizaron una serie de catalizadores de Pt-Sn soportados en zeolita H-Y con relación Si/Al=3, preparados por el método de poliol asistido por microondas, que fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Adsorción Física de N<sub>2</sub> (-196°C), Análisis Químico Elemental y XPS. La actividad catalítica fue evaluada utilizando la reacción de hidrogenación de tolueno. Los autores demostraron a través de la difracción de rayos X que la estructura de la zeolita se mantenía luego que el metal fue soportado. Los estudios de XPS evidenciaron la presencia de especies Pt(0) en el catalizador mono metálico, mientras que en los catalizadores bimetalicos Pt-Sn, se encontraron especies Pt(0) y SnO<sub>x</sub>, que aparentemente interaccionan. La reacción de hidrogenación de tolueno mostró una disminución drástica de la actividad para el catalizador bimetalico Pt-Sn, que se atribuyó a posibles efectos geométricos y/o electrónicos que tienen lugar entre los sitios de Pt y especies de SnO<sub>x</sub>.

**Roman-Martinez M. Et al (2001)** (Roman-Martinez et al., 2001)

Estudiaron la hidrogenación de carvona (cetona mono cíclica terpénica) utilizando sólidos del tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/C y Pt-Sn/C preparados por impregnación. Los resultados de TPR, quimisorción de H<sub>2</sub> y XPS mostraron que la adición de un segundo metal al sólido mono metálico de Pt conduce a modificaciones importantes de la estructura de la fase metálica, estas modificaciones varían según la naturaleza del soporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o C). Se observó que para el catalizador Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se tienen especies de Pt y Sn interaccionando con posible formación de una aleación, esta es mucho menos intensa en el caso de los catalizadores Pt-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que en el Pt-Sn/C se reporta la presencia de especies de Pt y Sn sin formación de aleación. La actividad y selectividad de estos catalizadores en la hidrogenación de carvona dependen de la composición de la fase metálica, y de la naturaleza del soporte. La adición de Sn o Ge al Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mejora la selectividad para cetonas insaturadas (con una conversión de carvona de X<sub>carv</sub>=1). Cuando el Pt está soportado sobre carbón activado, se observaron pequeñas cantidades de alcoholes

insaturados. La adición de Sn a Pt/C aumenta drásticamente la selectividad para la formación de alcohol doblemente insaturado, alcanzando valores próximos a 100% en las etapas iniciales de la reacción.

**Anne-Riikka R. Et al. (2015)** (Anne-Riikka et al., 2015)

Estudiaron la Hidrogenación quimioselectiva de citral sobre un catalizador monometálico de Pt y un catalizador bimetálico de Pt-Sn, ambos soportados en TiO<sub>2</sub>. Encontraron que el soporte tiene un efecto considerable tanto en la selectividad como en la actividad. Debido a la presencia de sitios básicos débiles en el soporte, el catalizador de platino mostró significativamente mayor actividad y una mejor selectividad hacia citronelal que la obtenida por el catalizador a base de nano partículas de TiO<sub>2</sub> que tienen principalmente sitios básicos medianamente fuertes. Además, la adición del promotor de Sn al catalizador de Pt disminuye la velocidad inicial de reacción y aumenta la selectividad hacia alcoholes insaturados, tales como nerol y geraniol. La distribución de productos fue muy diferente para el catalizador monometálico y para el bimetálico, observándose que el catalizador monometálico promovía la hidrogenación del enlace C=C, mientras que el bimetálico favorecía la hidrogenación de C=O.

**Cabello C. Et al (2013)** (Cabello et al., 2013)

Sintetizaron y caracterizaron una serie de catalizadores bimetálicos de rodio(III) y complejo hexa-molibdeno soportados sobre alúmina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y los utilizaron en reacciones de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida, obteniendo que los sistemas basados en el hetero-polianión soportado RhMo<sub>6</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraron una actividad catalítica mejorada comparativamente con el catalizador convencional Rh-Mo obtenido por impregnación sucesiva de ambos iones (Rh(III) y anión heptamolibdato). Además la selectividad de los sistemas de RhMo<sub>6</sub> se desplazó principalmente hacia hidrocinamaldehído a diferencia del catalizador convencional, que mostró selectividad hacia el alcohol cinámico. Este estudio también mostró un efecto sinérgico entre Rh y Mo a través del cual el rodio promovía la reducibilidad del molibdeno.

**Concepción P. Et al. (2013)** (Concepción et al., 2013)

Estudiaron el potencial efecto promotor de Sn como sitio ácido de Lewis en la proximidad de las nano partículas de Pt confinadas en el interior de la zeolita beta para la hidrogenación selectiva del grupo carbonilo (C=O) versus el grupo olefínico (C=C) en la hidrogenación de citral. Encontraron la mayor actividad catalítica con el sólido bimetálico Pt-Sn/Beta seguido por el mono metálico Pt/Beta. El catalizador de Pt/Beta es altamente selectivo hacia la hidrogenación del enlace olefínico sin observarse quimio selectividad hacia el grupo carbonilo, sin embargo en presencia de Sn la hidrogenación del grupo carbonilo se ve altamente favorecida dando como producto principal de la reacción el alcohol cinamílico sin importar el método de preparación. Estos resultados se atribuyeron a la formación de aleaciones Pt-Sn que favorecen los efectos de confinamiento gracias a la distribución de partículas de metal dentro del canal de la zeolita.

# CAPÍTULO III

---

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología que se empleó en la síntesis de las zeolita Y :

### 3.1. PREPARACIÓN DE LA MATRIZ ZEOLITICA

Se trabajó un solo tipo de soporte, zeolita Na-Y la cual fue el precursor para obtener la forma protónica H-Y. El procedimiento realizado se llevó a cabo en colaboración con el Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia y se presenta a continuación (Hurtado & Vargas, 2009).

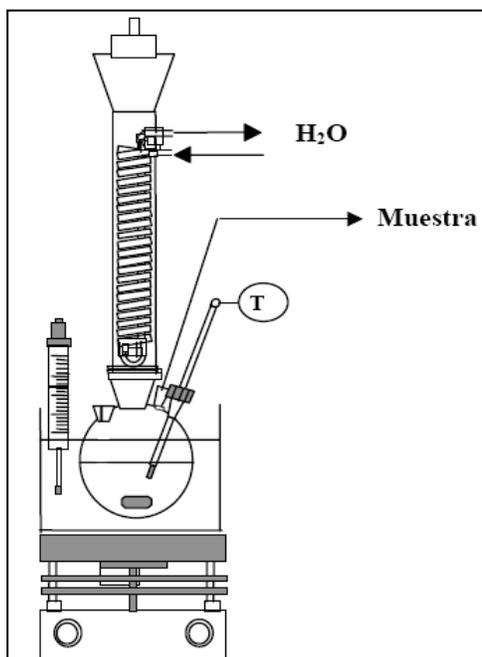
#### 3.1.1. Intercambio iónico

El sólido que se desea obtener para utilizarlo como soporte de las fases metálicas debía estar en su forma protónica (H-Y).

Para lograr esto, previamente se transformó el sólido sintetizado de su forma sódica (Na-Y) a su forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{-Y}$ ) por medio de intercambio iónico. Este proceso consistió en:

- (a) Se agregó 9 ml de una solución 0.5M de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) por cada gramo de zeolita.
- (b) Se colocó la suspensión en un sistema de calentamiento con reflujo y agitación por 3 horas a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ .
- (c) Se recuperó el sólido centrifugándolo a 10000 rpm durante 7 minutos.
- (d) Se lavó el sólido obtenido 3 veces con agua destilada a fin de lavar el solido de impurezas solubles.
- (e) Se secó el sólido colocándolo en una estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h.

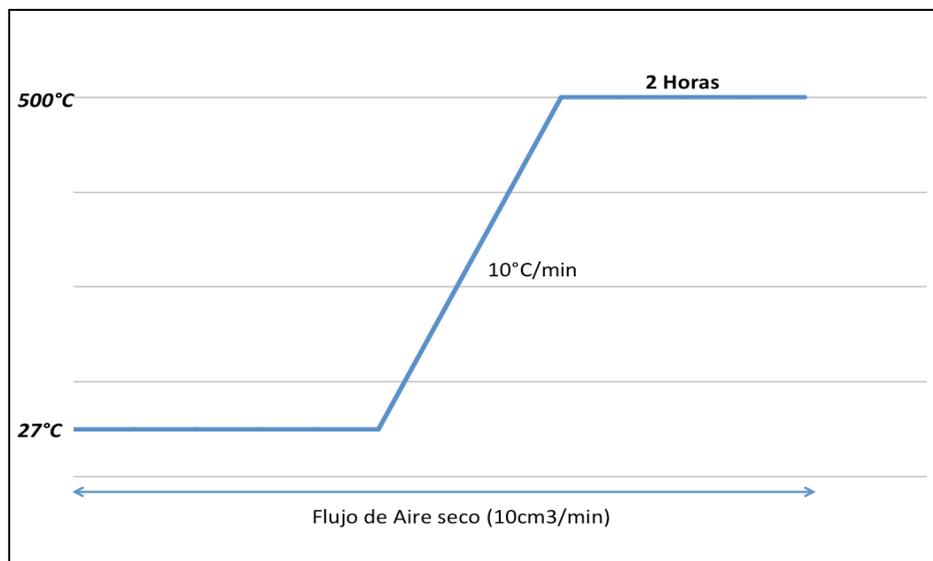
Se presenta en la figura No. 12 un esquema del montaje de reflujo para el intercambio iónico de la zeolita.



**Figura No. 12:** Montaje de reflujo para la preparación de la zeolita  $NH_4$ -Y.

### **3.1.2. Procedimiento de calcinación del sólido intercambiado iónicamente**

En este paso se realizó el tratamiento de calcinación, con una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}C/min$  hasta llegar a  $500^{\circ}C$ , temperatura donde permaneció por 2 horas, utilizando durante todo el procedimiento un flujo de aire seco de  $10cm^3/min$  con la finalidad de llevar el sólido de su forma amoniacal a la forma protónica y obtener así la zeolita protonada (H-Y) descomponiendo el ion amonio  $(NH_4)^+$ . En la figura No.13 se representa el correspondiente protocolo de calcinación del sólido amoniacal.



*Figura No. 13: Protocolo de calcinación de la zeolita amoniaca.*

### 3.2. PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS METAL SOPORTADOS

La metodología, descrita a continuación, se empleó tanto para la preparación de los catalizadores monometálicos con contenido de fase metálica de 1% p/p como para los catalizadores bifuncionales tipo Pt-Sn/H-Y con contenidos de fase metálica de 1% en Pt y relaciones de fracción atómicas entre el Pt-Sn de 0.2; 0.3 y 0.4, está basada en el proceso poliol asistido por microondas (Mediavilla et al., 2010). El equipo que se utilizó fue un microondas marca Panasonic, modelo *The genius sensor 1250 W* mostrado en la figura No. 14.



*Figura No. 14: Equipo de microondas utilizado en la síntesis.*

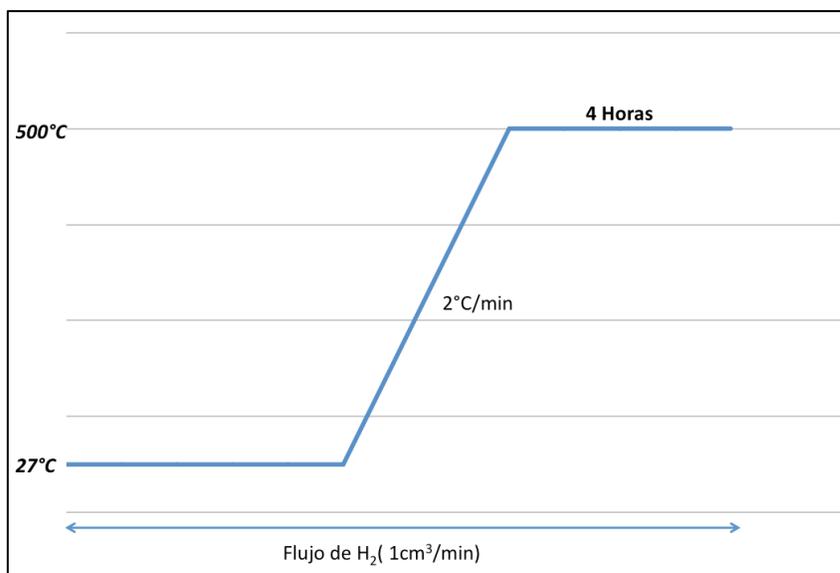
### ***3.2.1. Incorporación de la fase metálica al soporte zeolítico***

La fase metálica se incorporó al soporte zeolítico empleando distintas sales complejas como precursoras del metal a introducir, utilizando Cloruro de tetraamminplatino (II) y cloruro de estaño como precursores, a través el método poliol asistido por microondas, que se llevó a cabo de la siguiente manera:

- (a)** Se disolvió la masa del complejo metálico precursor, en un volumen de 15 ml de etilenglicol, agregando una determinada cantidad de una solución de NaOH 1M con la finalidad de regular el pH a un valor de aproximadamente 8.
- (b)** La solución resultante se colocó en un horno microondas y se irradió a una potencia de 461W por un tiempo de 60 seg. En el caso de los catalizadores bimetálicos se disuelven ambas sales precursoras simultáneamente.
- (c)** A la solución resultante se le agregó una masa de un gramo (1g) del soporte zeolítico sintetizado. La suspensión obtenida se colocó en un baño de ultrasonido por un tiempo de 30 min.
- (d)** Por último se evaporó a sequedad calentando lentamente a una temperatura no mayor a los 100°C.

### 3.2.2. Tratamiento térmico con hidrógeno

Una vez incorporada la fase metálica en el soporte zeolítico, el catalizador debió ser activado. Para esto se hizo pasar un flujo de hidrógeno a través del catalizador y se elevó la temperatura lentamente desde temperatura ambiente hasta 500°C a razón de 2°C por minuto y se mantuvo por 4 h.



*Figura No. 15: Protocolo tratamiento térmico con hidrógeno.*

## 3.3. REACCIONES DE HIDROGENACIÓN

Con el fin de evaluar el efecto de adición de diferentes cantidades de estaño sobre la actividad hidrogenante de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo la reacción de hidrogenación de tolueno en fase gas y la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida.

### 3.3.1. Hidrogenación de Tolueno

Esta reacción se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica (Módulo II) de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UCV. La reacción se llevó a cabo en fase gaseosa bajo las siguientes condiciones:

*Tabla No.5:* Condiciones de reacción para la hidrogenación de tolueno

<b><i>Temperatura</i></b>	110°C
<b><i>Presión</i></b>	Atmosférica
<b><i>Relación molar H<sub>2</sub>/Tolueno</i></b>	4
<b><i>Masa de catalizador</i></b>	100mg
<b><i>Velocidad espacial</i></b>	21,5 h <sup>-1</sup>

Se empleó un reactor tubular de vidrio, con un espiral de precalentamiento en la parte superior que aseguró la llegada del tolueno al lecho catalítico en fase gaseosa, el tolueno a su vez fue dosificado en forma de pulsos por una perfusora *Metrohm* modelo *Dosimat 725* como la mostrada en la figura No. 16.



**Figura No. 16:** Perfusora *Metrohm* *Dosimat 725*.

El reactor donde se llevó a cabo la hidrogenación de tolueno estuvo contenido en un horno tubular cuya temperatura fue medida por una termocupla y regulada por un controlador PID.

Los productos de la reacción fueron alimentados a un cromatógrafo de gases marca HP modelo GC 6890 equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar

de 30 metros de longitud; 0,25mm de diámetro nominal y una composición de 5% de fenilmetilsiloxano. Dicho cromatógrafo se conectó a una computadora que contenía un software, que funcionó como un integrador para el análisis cromatográfico.

El montaje general de los equipos con los que llevó a cabo la hidrogenación de tolueno se observan en la figura No. 17 presentada a continuación.



*Figura No. 17: Montaje para la hidrogenación de tolueno.*

### **3.3.2. Hidrogenación de cinamaldehído**

Esta reacción se realizará en el Laboratorio de Catálisis Homogénea, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV. Los diferentes catalizadores preparados fueron probados en la reacción de cinamaldehído en fase líquida, utilizando un reactor tipo Parr de 150 ml con controlador de temperatura modelo 4840 (ver figura No. 18).

Una cantidad determinada de catalizador (80 mg) previamente tratado con hidrogeno, fue colocado en el reactor y se le añadieron 20 ml de ciclohexano (solvente) y 1,6 ml de cinamaldehído. Luego el reactor fue sellado y sometido a 3 ciclos de carga y descarga con N<sub>2</sub>.



*Figura No. 18: Montaje para la hidrogenación de cinamaldehído.*

Las condiciones bajo las cuales se realizó la reacción fueron las presentadas a continuación en la tabla No. 6.

*Tabla No. 6: Condiciones de reacción para la hidrogenación de cinamaldehído*

<b><i>Temperatura</i></b>	160°C
<b><i>Presión</i></b>	40 atm
<b><i>Velocidad de agitación</i></b>	400 rpm
<b><i>Tiempo de calentamiento</i></b>	12 horas

Finalizado el tiempo de calentamiento, se dejó enfriar el reactor a temperatura ambiente y se tomaron muestras que fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Buck-Scientific modelo 910 equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar MTX (15m-0,053mm).

### **3.4. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO Y LOS CATALIZADORES**

Tanto el soporte zeolítico (Zeolita H-Y) como los catalizadores metal soportados fueron sometidos a estudios de caracterización con el fin de conocer en detalle, tanto propiedades estructurales y de acidez, como la composición química de estos.

#### ***3.4.1. Difracción de rayos X (DRX)***

Esta técnica fue empleada con el fin de identificar los sólidos, con ayuda de los difractogramas correspondientes a la zeolita patrón (H-Y). Adicionalmente esta técnica fue realizada a los sólidos sintetizados, con el objetivo de verificar que la estructura no se modificara durante la preparación de los catalizadores del tipo Pt-Sn/H-Y con diferentes contenidos de fase metálica. El uso de esta técnica permitió determinar la cristalinidad y descartar la presencia de impurezas de tipo cristalino.

Este análisis fue realizado utilizando el método del polvo, en el cual el sólido es finamente triturado en un mortero y colocado en un porta muestra, para luego hacerlo interactuar con la radiación  $K\alpha$  del ánodo de cobre. Los resultados así obtenidos fueron comparados con difractogramas patrones reportados en la literatura.

Esta evaluación se realizó en el Laboratorio de DRX del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).

#### ***3.4.2. Adsorción física de nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$***

El conocimiento del área superficial específica (ASE) es un parámetro de suma importancia al momento de evaluar la eficacia del soporte, ya que proporciona información acerca de un posible bloqueo de la porosidad. Con esta técnica se verificó, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón tipo H-Y, si los sólidos poseen o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno.

Además se determinó el área superficial específica de los catalizadores preparados para garantizar que los mismos no posean una porosidad bloqueada luego de los procesos

de impregnación y activación. Además se utilizaron estos datos para comparar las áreas superficiales de la zeolita antes y después de soportado el metal en este.

El análisis en cuestión se realizó por el método BET a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C) y el equipo empleado fue el analizador de área superficial Marca Micrometrics, Modelo Tristar 3000 (*figura No. 19*), ubicado en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.



*Figura No. 19: Equipo de adsorción física de nitrógeno Micrometrics Tristar 3000.*

### ***3.4.3. Análisis químico elemental***

En el caso del soporte este análisis proporcionó las cantidades de aluminio y silicio presentes en la estructura zeolítica, necesarios para determinar la relación Si/Al del mismo. En el caso de los sólidos metal-soportados el análisis proporcionó los datos para conocer las composición metálica de los mismos y corroborar que los valores experimentales coincidieron con los teóricos.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente Marca JOBIN YVON Modelo JY-24 ubicado en el Instituto de Superficies y Catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Del Zulia.

#### ***3.4.4. Espectroscopia infrarroja***

La interpretación de los espectros infrarrojos se basó en el hallazgo de una correlación empírica entre los resultados estructurales obtenidos por rayos X, y las características de los espectros de infrarrojo. Aunque cada zeolita presenta un espectro típico, se encuentran características espectrales comunes para zeolitas del mismo grupo estructural y conteniendo el mismo tipo de subunidades estructurales como anillos, agrupamientos poliédricos de tetraedros y aperturas de poro.

Las muestras estudiadas fueron tomadas a temperatura ambiente y preparadas por medio de la técnica de pastillaje con KBr. El equipo empleado se encuentra ubicado en el centro de química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLITICO

En esta sección se presentará la caracterización del soporte zeolítico preparado.

#### 4.1.1. Difracción de rayos x

El análisis por difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales para la determinación de estructuras cristalinas. Esta técnica permite identificar la zeolita sintetizada con el apoyo de los difractogramas patrones correspondientes (Diaz, 2002).

En la Figura No. 20 se presenta el patrón de difracción de la zeolita H-Y de relación sintetizada en este estudio.

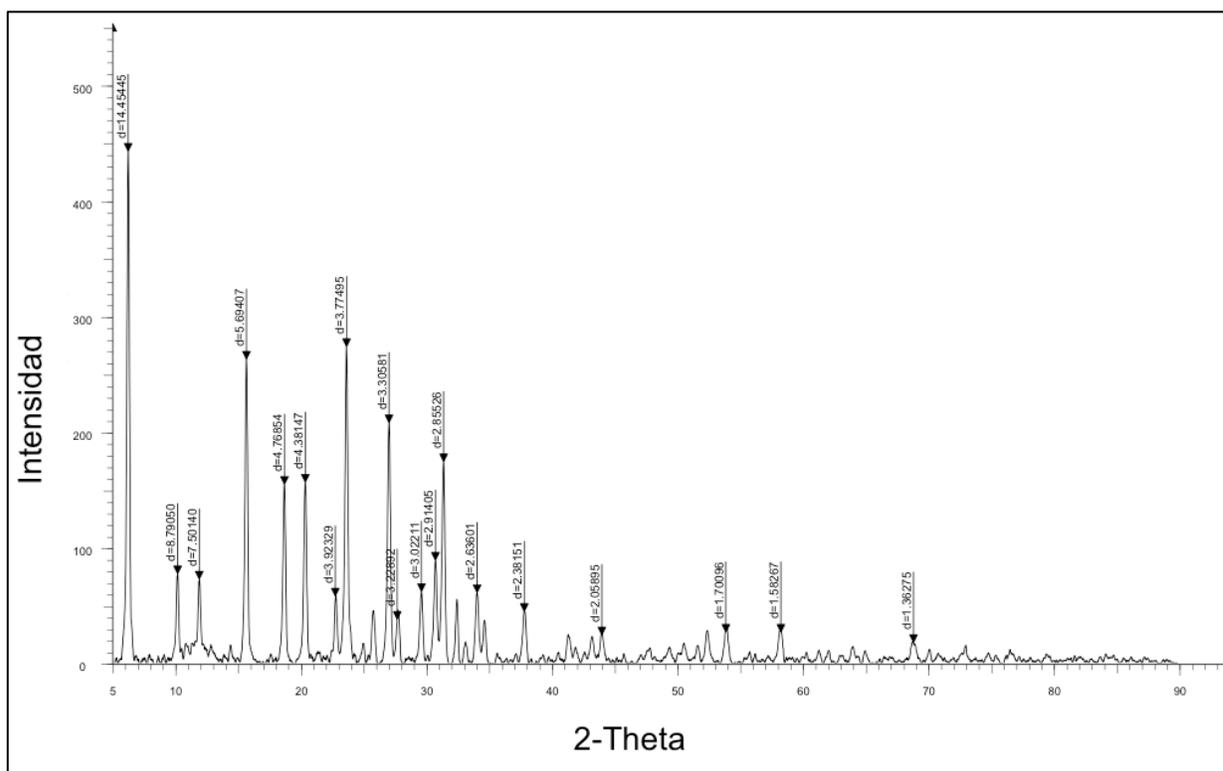


Figura No. 20: Difractograma de la zeolita H-Y

En la figura anterior se pueden observar la clara definición de las señales y la presencia de una línea base plana, lo cual sugiere un alto grado de orden estructural. Las señales de mayor intensidad están ubicadas en valores de  $2\theta$  de  $6^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $26^\circ$  y  $31^\circ$ ; lo que se corresponde con las señales más intensas reportadas en la literatura (Treacy & Higgins, 2001) para una zeolita faujasita de tipo Y.

#### 4.1.2. Caracterización Físico-Química

En la tabla No. 7 se muestran los resultados correspondientes a la caracterización físico-química del soporte zeolítico H-Y.

*Tabla No. 7:* Caracterización físico-química del soporte zeolítico H-Y

Muestra	ASE ( $m^2/g$ )	% Si	%Al	Relación Si/Al
<b>Zeolita H-Y</b>	709	78	22	3.5

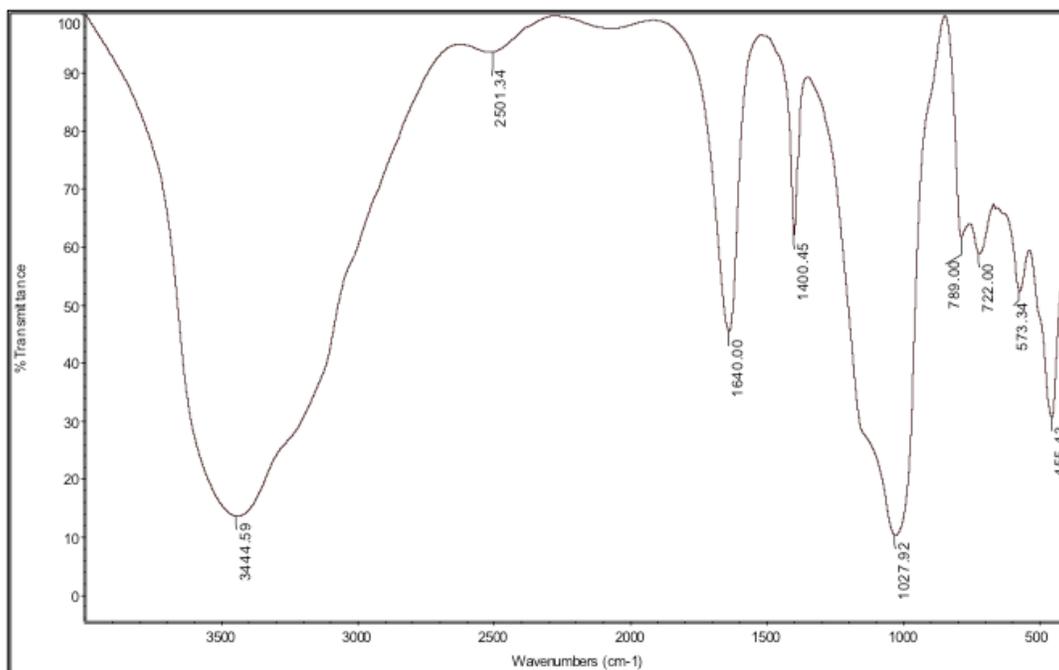
Se utilizó la técnica de adsorción física de nitrógeno para determinar el valor de área superficial específica. El valor obtenido, coincide como puede observarse en la tabla anterior, con el valor reportado en la literatura (Mediavilla et al., 2013) con una zeolita del tipo faujasita, confirmándose así que esta es una zeolita de poro grande, con una porosidad abierta hacia el nitrógeno.

Este resultado junto con el obtenido por la técnica de difracción de rayos X confirman que el sólido sintetizado es la zeolita H-Y, y que se trata de un material adecuado para su utilización como soporte de las fases metálicas de Pt y Sn para la preparación de los catalizadores.

En la tabla No. 7 es posible visualizar también los porcentajes de Si y Al obtenidos por la técnica de XRF, con los cuales se obtuvo el valor de la relación Si/Al del soporte, que resultó ser 2.33 .

### 4.1.3. Espectroscopia infrarroja

Con esta técnica es posible complementar los resultados obtenidos por difracción de rayos X. La figura No. 21 muestra el espectro infrarrojo correspondiente a la zeolita H-Y sintetizada.



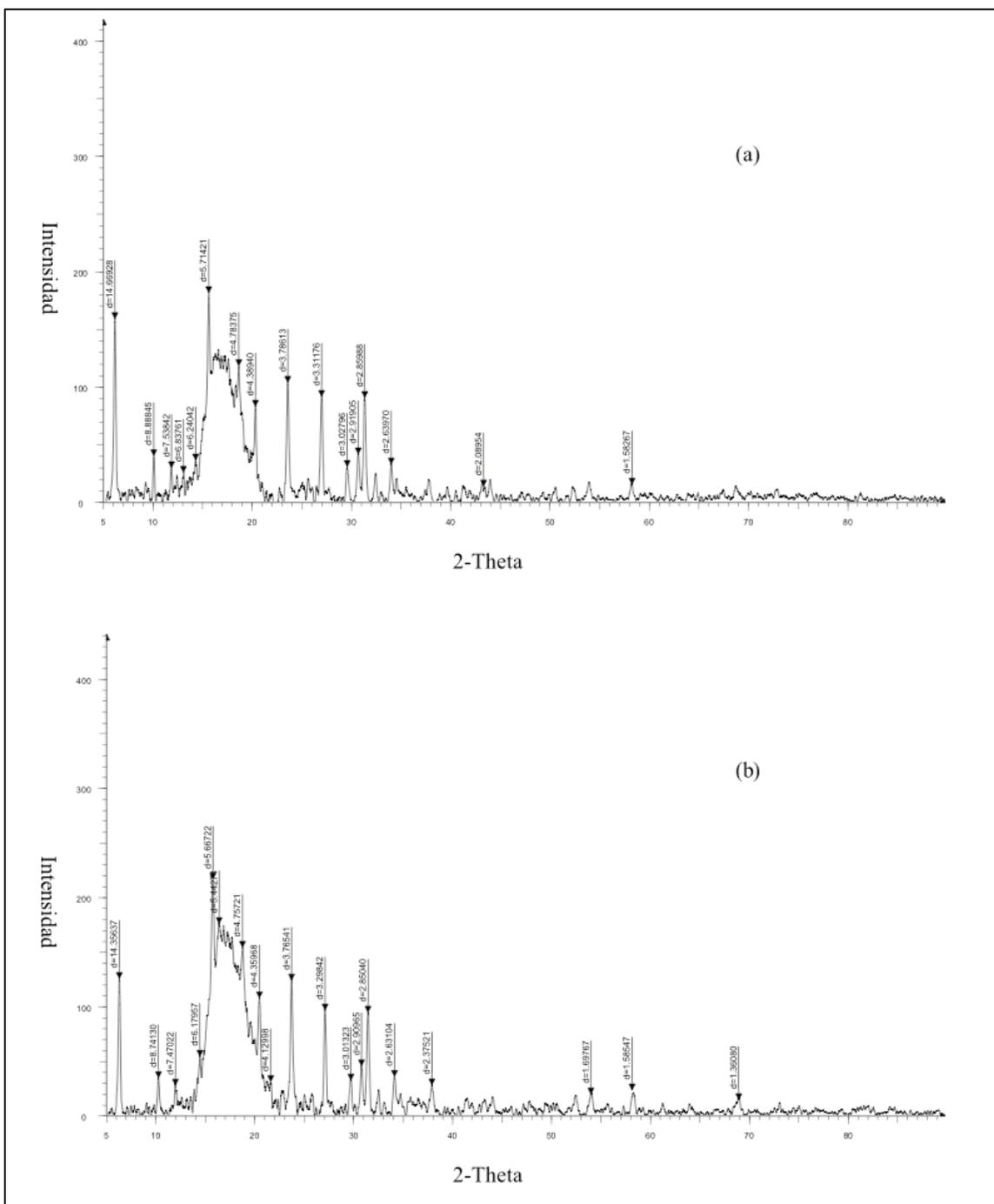
*Figura No. 21: Espectro infrarrojo para el soporte zeolítico H-Y*

El espectro presentado en la figura anterior muestra las bandas características de la zeolita Y, dos de las cuales son 570 cm<sup>-1</sup> (banda asociada a la estructura faujasita) y 470 cm<sup>-1</sup> (balanceo T-O) (Robson, 1998). Estos resultados complementan los resultados de DRX en cuanto al tipo de sólido obtenido, es decir, se trata de zeolita Y.

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

### 4.2.1. Difracción de rayos X

En la Figura No.22 se presentan los difractogramas correspondientes a los catalizadores monometálicos Pt/H-Y y Sn/H-Y.



**Figura No. 22:** Difractogramas de los catalizadores (a) Pt/H-Y y (b) Sn/H-Y.

Es posible observar en la figura anterior las señales propias de los sólidos tipo faujasita (zeolita Y), la cual comparada con el patrón de difracción de la zeolita H-Y no presenta diferencias considerables.

Se observa también, una señal ancha que esta interfiriendo la señal ubicada entre  $15^\circ$  y  $22^\circ$ , dicha señal no se observa en el sólido zeolítico H-Y (*Figura No. 20*).

Esta señal pudiera deberse a la presencia de algún tipo de impurezas provenientes del proceso de preparación del catalizador. Mediavilla y colaboradores (Mediavilla et al., 2010) reportaron para sólidos del tipo Pt/H-ZSM5 sintetizados utilizando el método de poliol asistido por microondas, que las partículas metálicas del sistema se encuentran cubiertas por productos orgánicos provenientes de etilenglicol o la oxidación del mismo y estos productos no pudieron ser removidos por el tratamiento térmico con hidrogeno.

Por otra parte se visualiza una disminución en la intensidad de las señales, dicha disminución podría ser explicada a través del ultrasonido al que fue sometida la muestra durante su preparación, lo cual ocasiona un fenómeno denominado cavitación acústica.

La cavitación acústica es la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas dentro de un líquido. El colapso de dichas burbujas es un proceso casi adiabático, lo que resulta en la acumulación de energía dentro de la burbuja, logrando temperaturas y presiones extremadamente altas en regiones microscópicas del líquido sonificado. Este fenómeno ocasiona una variedad de efectos físicos y químicos. Los efectos físicos en las interfaces sólido-líquido se deben a las colisiones entre las partículas y a la generación de ondas de choque que impactan sobre el sólido pudiendo producirse en algunos casos daños superficiales (Suslick et al., 1999).

Vale la pena mencionar que las impurezas provenientes de las moléculas de etilenglicol, sus derivados y/o agua, que podrían haberse encontrado dentro de las porosidades del sólido, pudieron haber ocasionando un colapso interno de la estructura del sólido cuando este fue tratado térmicamente con hidrógeno. La disminución de la intensidad de las señales podría ser atribuible a este fenómeno y/o a la cavitación acústica.

En la figura No. 23 se observan patrones de difracción similares entre los catalizadores bimetálicos, donde las señales características coinciden con las de zeolita HY.

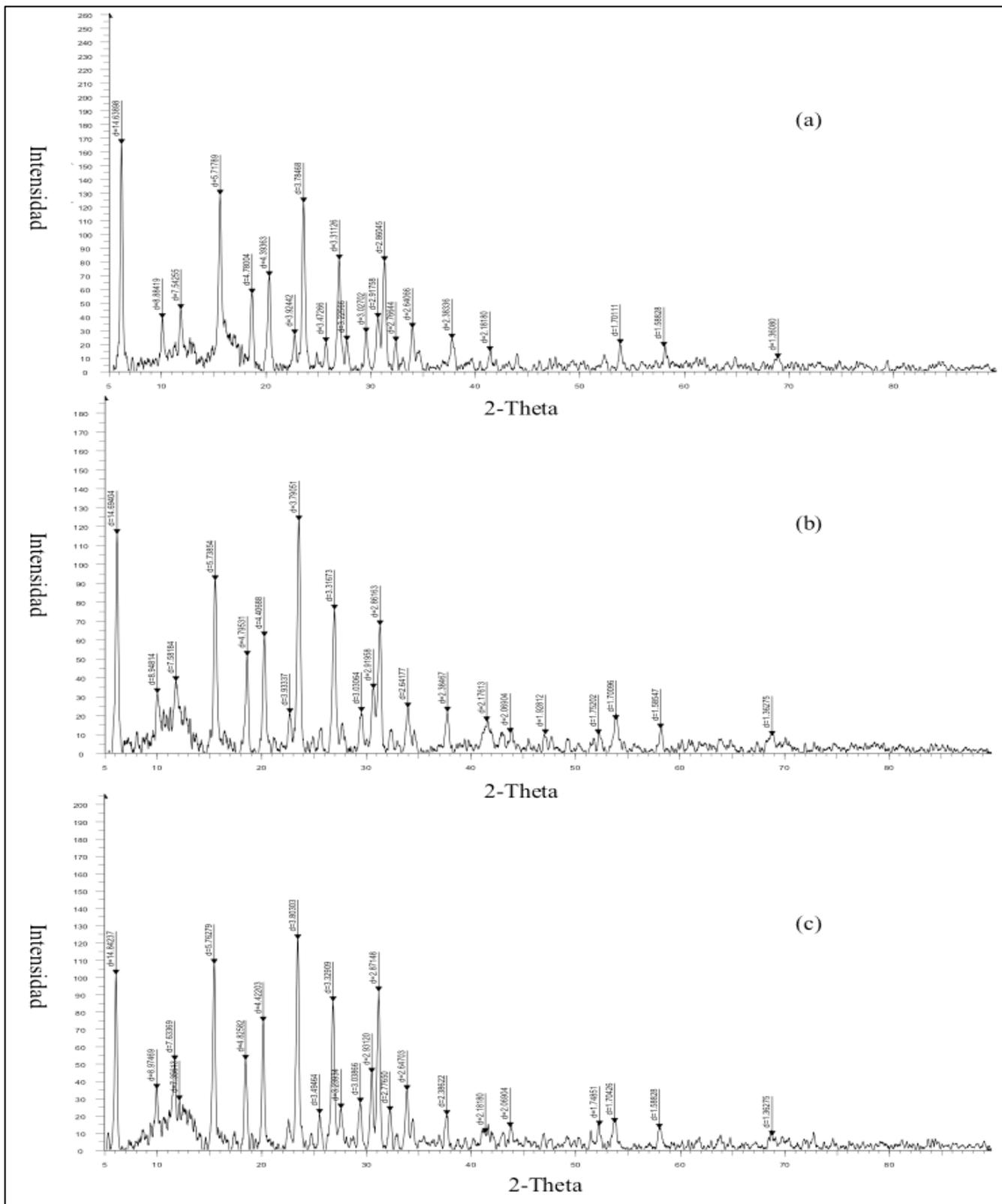


Figura No. 23: Difractogramas de los catalizadores Pt-Sn/H-Y con relación atómica (a)0.2 (b)0.3 (c)0.4

Así mismo se evidencia también una disminución en la intensidad de las señales, atribuible a la cavitación acústica, donde el efecto de este fenómeno se hacía más evidente a medida que aumentaba el contenido de estaño en el catalizador. Sin embargo, en los catalizadores estudiados, llama poderosamente la atención que este fenómeno tiene una influencia más importante sobre los catalizadores monometálicos que sobre los bimetálicos, a causa del mayor tamaño de las partículas de los bimetálicos, estas partículas al recibir la energía del ultrasonido, no pudieron localizarse dentro de los poros, por lo tanto, el tratamiento térmico no afectó sensiblemente la estructura del sólido.

Estos resultados sugieren que durante la deposición de las suspensiones a través de la metodología planteada en este trabajo se pudieron haber producido modificaciones y/o colapsos en la estructura de la zeolita.

#### 4.2.2. Análisis químico elemental

A través de esta técnica de caracterización se determinaron los porcentajes reales de las relaciones atómicas Pt/Sn presentes en los catalizadores preparados, así como las relaciones Si/Al del soporte. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

*Tabla No. 8:* Análisis químico elemental de los catalizadores.

Catalizador	Si/Al	Si/Al	X <sub>Pt/Sn</sub>	X <sub>Pt/Sn</sub>	%Pt	%Sn
	(Teórica)	(Experimental)	(Teórica)	(Experimental)	(Experimental)	(Experimental)
Pt-Sn/H-Y		3.64	<b>0.20</b>	0.17	1.24	0.31
		3.44	<b>0.30</b>	0.25	1.70	0.58
	<b>3.00</b>	3.46	<b>0.40</b>	0.35	1.03	0.49
Pt/H-Y		3.58	-	-	1.43	-
Sn/H-Y		3.60	-	-	-	0.80

Como se observa en la tabla anterior la relación Si/Al del soporte se mantiene con valores muy cercanos al teórico para todos los catalizadores. Así ocurre también con los valores la fase metálica de platino y estaño de los catalizadores bimetálicos, las cuales se mantienen con valores muy cercanos al teórico de 1%.

En el caso de la relación atómica Pt/Sn de los catalizadores bimetálicos, se obtuvieron valores cercanos a la relación atómica teórica. En este sentido se sugiere que la metodología de preparación utilizada es adecuada y reproducible para la preparación de este tipo de catalizadores.

#### 4.2.3. Adsorción física de nitrógeno a -196 °C

Los catalizadores preparados fueron sometidos a la prueba de adsorción de nitrógeno a -196°C, con el fin de determinar su área superficial específica una vez soportada la fase metálica sobre la zeolita y tratados térmicamente.

En la tabla No. 9 se presentan los resultados obtenidos en este análisis. Se puede observar que la comparación de los valores de área superficial de los catalizadores impregnados con platino y/o estaño con los valores obtenidos para el soporte respectivo, presenta un valor menor.

*Tabla No. 9:* Resultados del área superficial específica de los catalizadores

<b>Catalizador</b>	<b>Relación Atómica</b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>Pt-Sn/H-Y</b>	0.2	654
	0.3	638
	0.4	603
<b>Pt/H-Y</b>	-	677
<b>Sn/H-Y</b>	-	566

Es posible observar en la tabla anterior que el área superficial de los catalizadores metal soportados una vez preparados es siempre menor que la correspondiente al soporte, sin embargo la variación en los valores de área superficial no son considerados sustanciales.

El catalizador monometálico de estaño, presento la menor de las áreas superficiales, lo cual permitiría pensar que las partículas de estaño son mas voluminosas que las de platino, por lo que estas obstruyeron los poros de la zeolita, esto pudiera explicar la disminución de área cuando se compara con el soporte y el resto de los catalizadores.

En este mismo orden de ideas, al observar el área superficial del catalizador de platino, es posible decir que las partículas son más pequeñas, lo que permitió una introducción eficiente dentro de los poros de la zeolita, con lo que se esperaría una actividad hidrogenante considerable para este catalizador.

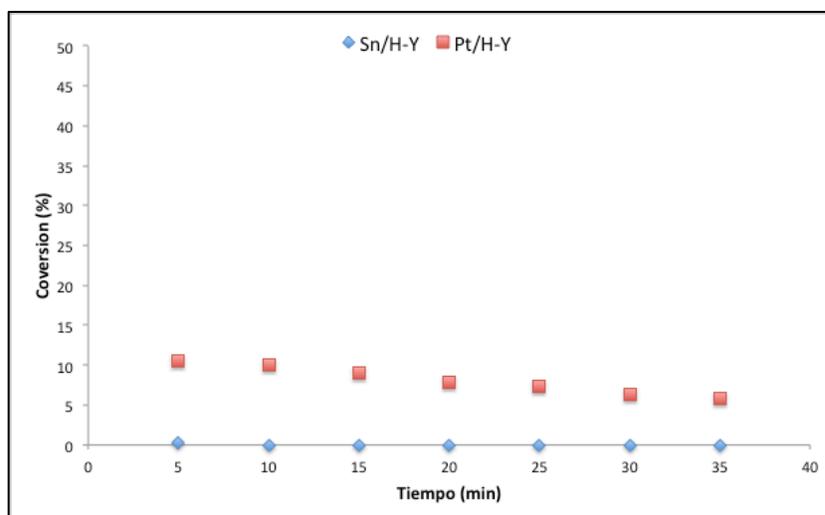
Se observa también una disminución del área a medida que el contenido de estaño aumenta, este efecto podría deberse al tamaño de partícula de estaño la cual una vez soportada podría bloquear las porosidades del sólido, por tanto disminuyendo el área superficial específica, fenómeno que podría estar asociado a una disminución de la actividad hidrogenante del catalizador.

### **4.3. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE TOLUENO**

La reacción modelo de hidrogenación de tolueno fue realizada sobre cada uno de los catalizadores sintetizados. Tal reacción modelo permite evaluar la actividad hidrogenante de dichos sólidos, la cual está directamente relacionada con los centros metálicos activos que posea cada uno de los catalizadores. Durante los ensayos realizados se obtuvo como único producto de hidrogenación de tolueno el metilciclohexano.

La temperatura de reacción para esta prueba catalítica fue de 110°C a presión atmosférica y con una relación de H<sub>2</sub>/Tolueno igual a 4.

En la figura No. 24 se reporta la gráfica para la conversión de tolueno sobre los catalizadores monometálicos.

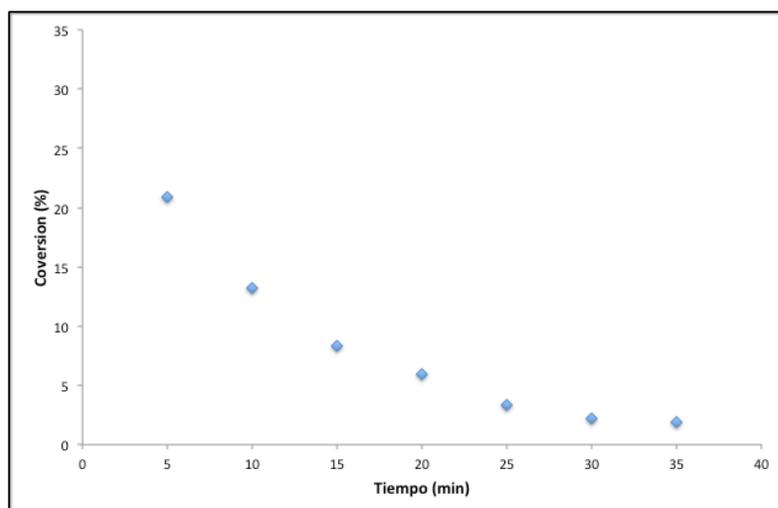


**Figura No. 24:** Conversión Vs. Tiempo para los catalizadores Pt/H-Y y Sn/H-Y en la reacción de hidrogenación de tolueno.

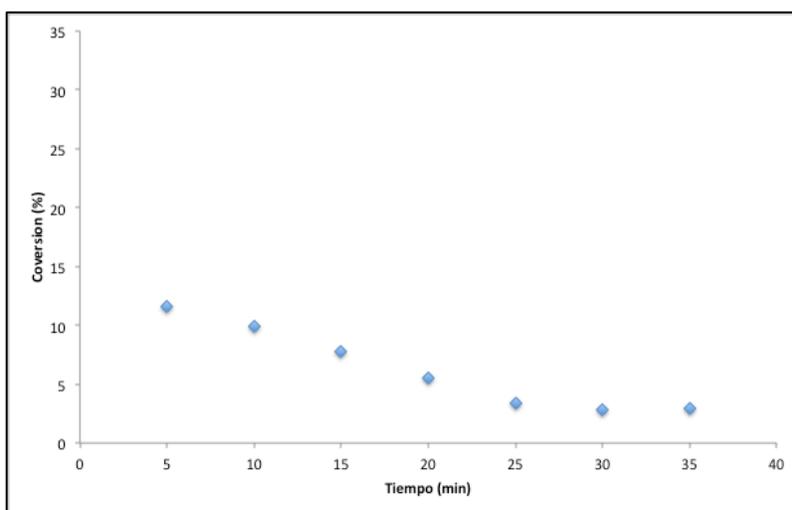
Como puede observarse en la figura anterior, el catalizador de platino es el único que presentó actividad catalítica para la hidrogenación de tolueno. Este comportamiento indica que existen sustanciales diferencias en el comportamiento catalítico de los dos metales frente a la reacción de hidrogenación de tolueno. Este resultado no es sorprendente debido a que ya ha sido reportado en la literatura (Barrera, 2004) actividad hidrogenante nula en la reacción de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores del tipo Sn/H-ZSM5. Es preciso mencionar que se conoce que el platino si posee actividad hidrogenante, lo cual es congruente con los resultados obtenidos.

Por su parte, en las figuras No. 25, No. 26 y No. 27, se reporta la gráfica de conversión vs. tiempo para la hidrogenación de tolueno sobre los catalizadores bimetalicos con diferentes relaciones atómicas Pt/Sn.

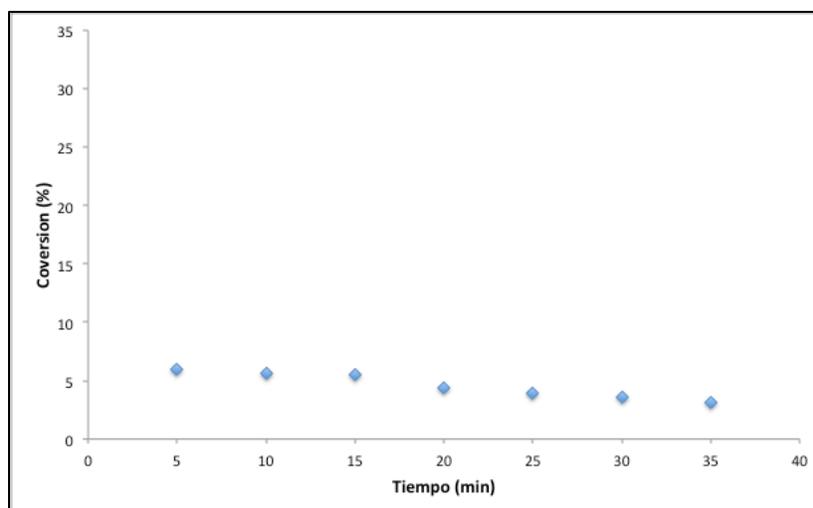
Es posible visualizar en las figuras que los catalizadores se desactivan a diferentes velocidades, donde el catalizador con mayor contenido de estaño (Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.4) se desactiva más lentamente, mientras que el sólido Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.2 pierde actividad hidrogenante de manera brusca a medida que transcurre el tiempo.



**Figura No. 25:** *Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.2 en la reacción de hidrogenación de tolueno*



**Figura No. 26:** *Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.3 en la reacción de hidrogenación de tolueno*



**Figura No. 27:** *Conversión Vs. Tiempo para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.4 en la reacción de hidrogenación de tolueno*

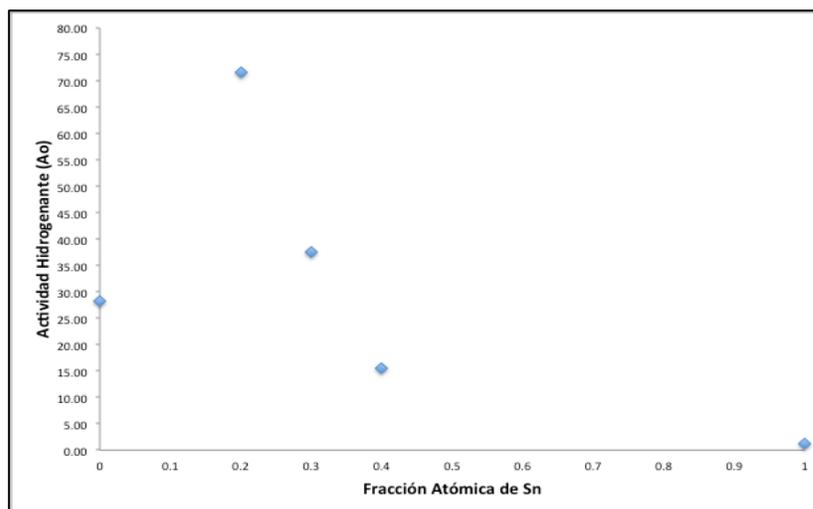
En la tabla No.10 se presentan los valores de las actividades residuales (*ver apéndice 6.1.5*) de los catalizadores bimetalicos, este parámetro es una medida de la velocidad de desactivación de los catalizadores.

**Tabla No. 10:** Actividades residuales de los catalizadores bimetalicos.

Catalizador	Actividad Residual ( $A_r$ )
<b>Pt-Sn/H-Y (X=0.2)</b>	0.026
<b>Pt-Sn/H-Y (X=0.3)</b>	0.077
<b>Pt-Sn/H-Y (X=0.4)</b>	0.204

De la tabla anterior se puede verificar que la velocidad de desactivación de los catalizadores aumenta a medida que se disminuye su contenido de estaño. Esto puede estar sugiriendo que de alguna manera una cantidad suficiente de estaño provoca una disminución de la probabilidad de la formación de coque ( $C_{14}-C_{21}$ ) en el catalizador, este fenómeno podría estar ocurriendo a razón de la existencia de efectos electrónicos y/o geométricos entre las especies de Pt y Sn presentes en la superficie del sólido. Es bien conocido que el coque es el responsable de la desactivación del catalizador (Chupin et al., 2001).

En la grafica No. 28 se presenta la actividad inicial en función del contenido de estaño.



**Figura No. 28:** *Actividad Hidrogenante Inicial Vs. Fracción Atómica de Estaño en la reacción de hidrogenación de tolueno*

Es posible visualizar una curva tipo volcán, en la que el catalizador con relación atómica de estaño igual a 0.2, es el que posee la mayor actividad hidrogenante inicial. También se observa una disminución de la actividad catalítica a medida que se incrementa el contenido de estaño para valores mayores a 0.2 .

Esta disminución rápida de la actividad hidrogenante para valores de relación atómica mayores a 0.2, mostrado en la figura anterior, puede ser atribuida a la reducción del número de átomos de platino activos y accesibles en la superficie del sistema que son necesarios para llevar a cabo la hidrogenación, a causa de una posible interacción entre las especies de Pt y Sn presentes en la superficie (efecto electrónico) y/o un incremento en la formación de óxidos de estaño ( $\text{Sn}^{+n}$ ) que pudiesen estar cubriendo los centros activos de Pt, disminuyendo la posibilidad de encuentro entre el tolueno y el catalizador (efecto geométrico).

Mediavilla y colaboradores han estudiado este tipo de catalizadores preparados a través del mismo método, encontrando por medio de estudios de XPS que en la superficie del catalizador predominaban las especies de óxido de estaño y platino en estado

cerovalente interaccionando entre sí, a través de efectos electrónicos o geométricos, lo que en su caso causaba una disminución importante de la actividad hidrogenante (Mediavilla et al., 2013).

Los resultados obtenidos en este estudio están en completa concordancia con los reportados por Mediavilla y colaboradores, no obstante la disminución en la actividad hidrogenante en este caso es bastante marcada, probablemente debido a los cambios en el procedimiento de reducción con respecto al presentado en la literatura (Mediavilla et al., 2013).

El aumento de la concentración de Sn en el catalizador pareciera estar bloqueando los sitios activos de Pt, lo cual explicaría la disminución de la actividad, esto nos lleva a pensar que podría existir una relación óptima de estaño en el catalizador, que estaría cerca de la relación atómica igual a 0.2, para la cual existe un efecto sinérgico que potencia las posibilidades de hidrogenación del catalizador.

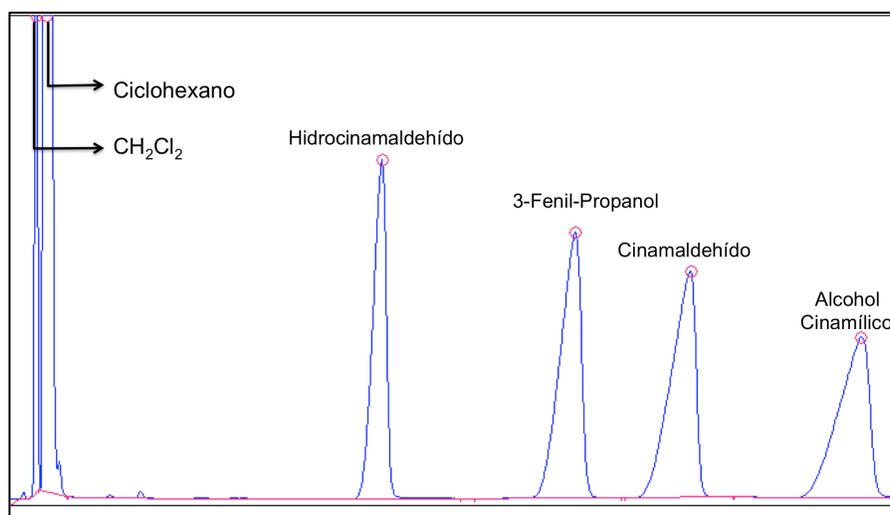
Es importante señalar que, otra de las posibles causas de la baja actividad hidrogenante que presentan los catalizadores con alto contenido de estaño, podría estar representada por modificaciones de la dispersión de la fase metálica activa, causada por la presencia del estaño. Sin embargo, con los estudios realizados, este tipo de fenómeno no se puede confirmar o descartar.

Por su parte la diferencia en la actividad hidrogenante inicial del catalizador monometálico de Pt, respecto al sólido con menor contenido de estaño podría ser explicado considerando los resultados de DRX (*figura No. 22*) donde se muestra claramente el efecto sobre el soporte del método de preparación utilizado. El ensanchamiento de la señal entre  $15^\circ$  y  $22^\circ$ , denota que posiblemente hubo un colapso estructural y/o cubrimiento de los sitios activos de Pt por etilenglicol o sus derivados que no permitieron el acceso del reactivo para ser hidrogenado.

#### 4.4. REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE CINAMALDEHIDO EN FASE LIQUIDA

##### 4.4.1. Calibración del cromatógrafo

Para el uso del método de factor de respuesta se realizó una corrida con los componentes a ser estudiados de la reacción, obteniendo los siguientes resultados:



**Figura No. 29:** Cromatograma de calibración de hidrogenación de cinamaldehído

Mediante los resultados del cromatograma de la muestra de calibración mostrado en la figura No. 29 y los datos del software del cromatógrafo se obtuvieron los tiempos de retención y áreas presentados en la tabla No. 11.

**Tabla No. 11:** Tiempos de retención y áreas de compuestos en la hidrogenación de cinamaldehído.

Compuesto	Tiempo de retención (min)	Área
Cloro metano	0,677 min	-
Ciclo hexano	0,733 min	-
Hidrocinamaldehído	7,900 min	3803,182
3-Fenil-Propanol	12,016 min	4772,116
Cinamaldehído	14,483 min	4793,632
Alcohol Cinamílico	18,116 min	4292,760

Con las áreas se procedió al cálculo de los factores de respuesta para cada uno de los componentes, obteniendo los resultados mostrados en la tabla No.12, tomando como referencia el cinamaldehído.

**Tabla No. 12:** Factores de respuesta para cromatografía de hidrogenación de cinamaldehído.

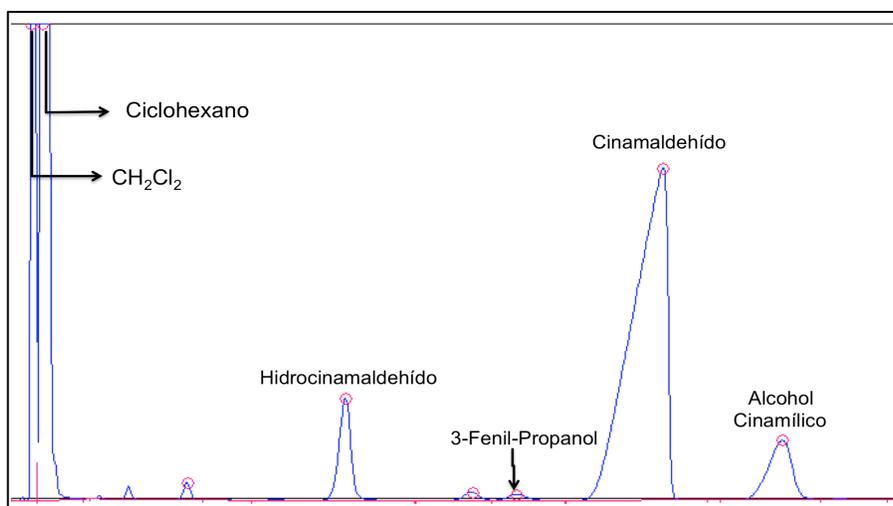
<b>Compuesto</b>	<b>Fn</b>
<i>Hidrocinaldehído</i>	1,2346
<i>3-Fenil-Propanol</i>	0,9769
<i>Cinamaldehído</i>	1,000
<i>Alcohol Cinámico</i>	1,0521

El método del factor de respuesta fue utilizado para estandarizar la respuesta del detector del cromatógrafo, debido a que este posee una sensibilidad variable para cada tipo de compuesto, además el estudio de calibración permitió identificar los tiempos de retención y los picos respectivos a los diferentes compuestos de interés.

#### **4.4.2. Hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores monometálicos**

Luego de llevada a cabo la hidrogenación en fase líquida de 1.6ml de cinamaldehído, utilizando 80mg de catalizador Pt-Sn/H-Y se agregó al reactor una cantidad aproximada de 10ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para evitar la formación o separación de dos fases. Posteriormente se procedió al estudio cromatográfico de las muestras.

En la figura No. 30 se presenta el cromatograma obtenido de la muestra de reacción de cinamaldehído utilizando el catalizador Pt/H-Y.



**Figura No. 30:** Cromatograma de los productos de hidrogenación de cinamaldehído con catalizador Pt/H-Y

En la figura anterior se observan los picos correspondientes a los productos de hidrogenación parcial del cinamaldehído como Hidrocinamaldehído y Alcohol cinámico, así como también el producto de la hidrogenación completa, 3-Fenil-Propanol.

Del análisis de los resultados del integrador cromatográfico para la reacción de hidrogenación de cinamaldehído utilizando el catalizador Pt/H-Y, se obtuvieron los resultados presentados a continuación.

**Tabla No.13:** Resultados de la cromatografía de los productos de reacción con catalizador Pt/H-Y

Tiempo de retención (min)	Compuesto	Área	% de Selectividad
0.716	Solvente	-	-
7.866	Hidrocinamaldehído	1095.962	48.32%
11.833	3-fenil-propanol	75.863	3.34%
15.416	Cinamaldehído	8588.821	-
18.45	Alcohol cinámico	1096.513	48.34%

Se aprecia en la tabla No. 13, que se obtienen los dos compuestos de la hidrogenación parcial (Hidrocinamaldehído y Alcohol Cinámico) en una proporción idéntica, esto permite pensar que no hay preferencia de selectividad en el catalizador, lo

cual no es de extrañar ya que el platino puede llevar a cabo reacciones de hidrogenación con cierta facilidad, cualidad que ha sido observada y reportada en la literatura (Gallezot & Richard, 1998). También se observa la formación de una pequeña cantidad del producto de la hidrogenación completa del cinamaldehído (3-Fenil-Propanol).

Se ha reportado en la literatura (Delbecq & Sautet, 1995) que existen varias formas posibles de adsorción de las moléculas de cinamaldehído debido a que cada doble enlace puede interactuar separada o conjuntamente con la superficie. En este caso particular los resultados sugieren que la absorción se lleva a cabo por interacción conjunta de los dobles enlaces de la molécula, ya que los porcentajes de productos principales son idénticos.

El pequeño porcentaje de 3-Fenil-Propanol encontrado, puede ser atribuible a factores tales como: la alta presión de hidrogeno presente en el reactor y el tiempo de reacción en el mismo, ya que las moléculas parcialmente hidrogenadas (Alcohol cinámico ó Hidrocinamaldehído) que se mantuvieron fuertemente adsorbidas sobre la superficie catalítica pudieron ser hidrogenadas completamente durante el tiempo de residencia en el reactor.

Los resultados del integrador cromatográfico para la reacción de hidrogenación de cinamaldehído utilizando el catalizador Sn/H-Y, fueron los siguientes:

**Tabla No.14:** Resultados de la cromatografía de los productos de reacción con catalizador Sn/H-Y

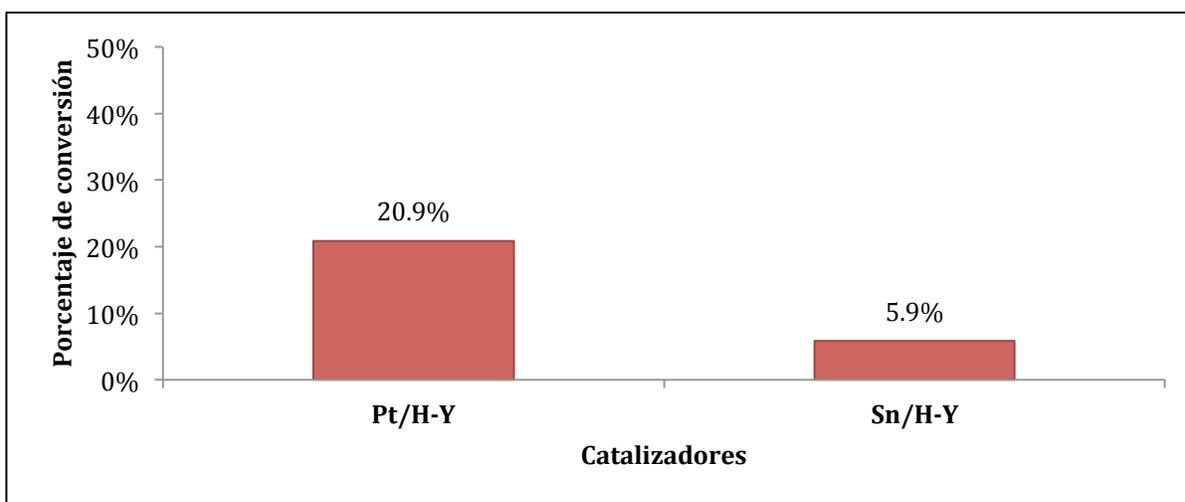
<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% de Selectividad</b>
<b>0.716</b>	Solvente	-	-
<b>7.866</b>	Hidrocinamaldehído	350.950	45.56%
<b>11.833</b>	3-fenil-propanol	176.433	22.91%
<b>15.416</b>	Cinamaldehído	12323.532	-
<b>18.45</b>	Alcohol cinámico	242.838	31.53%

En la tabla No. 14 es posible observar el comportamiento del catalizador de estaño, donde se evidencia una alta selectividad hacia el hidrocinamaldehído, y seguidamente hacia el alcohol cinámico, comparativamente con el catalizador de platino, el sólido de estaño

presenta una mayor producción de 3-Fenil-Propanol. Este comportamiento indica la diferencia catalítica de ambos metales.

Para este catalizador, y debido a la preferencia del estaño para hidrogenar dobles enlaces C=O (Anne-Riikka et al., 2015), se esperaría un porcentaje de alcohol cinámico mayor al resto de los productos, la discrepancia entre los valores esperados y obtenidos podría explicarse observando el elevado valor del producto de hidrogenación completa del cinamaldehído. Este producto pudiese provenir de la hidrogenación del doble enlace C=C de la molécula de alcohol cinámico que está fuertemente adsorbida sobre la superficie del catalizador y que dadas las condiciones de alta presión y concentración de hidrogeno dentro del reactor se ve favorecida.

En la figura No. 31 se muestra el gráfico de conversión a 12 horas para la hidrogenación de cinamaldehído en fase liquida, el comportamiento catalítico del catalizador de platino y de estaño monometálico, observando que el catalizador de platino posee la mayor actividad catalítica.



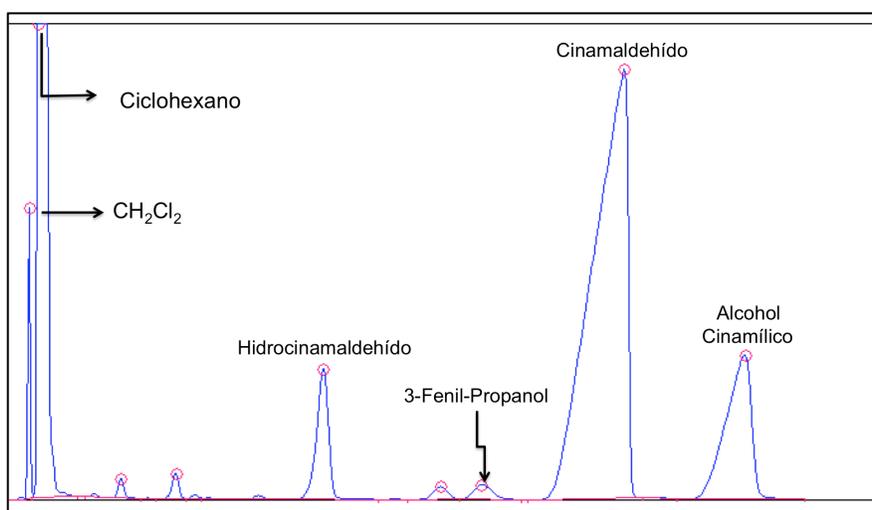
*Figura No. 31: Conversión de cinamaldehído en la reacción de hidrogenación utilizando catalizadores monometálicos*

Lo anteriormente mostrado, respecto al comportamiento del catalizador, está en concordancia con los resultados de los estudios de hidrogenación de tolueno. Esto sugiere

que los centros metálicos del catalizador de platino, son más activos hacia las reacciones de hidrogenación, lo cual podría explicarse suponiendo una mejor dispersión del platino sobre el soporte y/o que la naturaleza química de las especies es diferente. Se ha demostrado anteriormente en la literatura, que para catalizadores soportados en zeolita H-Y preparados por esta metodología el platino se encuentra en estado cerivalente y el estaño en forma de óxidos de estaño (Mediavilla et al., 2013).

#### 4.4.3. Hidrogenación de cinamaldehído con catalizadores bimetálicos

En la figura No. 32 se observa el cromatograma obtenido de la muestra de reacción de cinamaldehído utilizando el catalizador Pt-Sn/H-Y de relación atómica 0.2



**Figura No. 32:** Cromatograma de la hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida con catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica 0.2

Se observa en los cromatogramas presentados anteriormente, para catalizadores tanto monometálicos como bimetálicos, picos bien definidos para los productos más importantes (Hidrocinamaldehído, Alcohol Cinamílico y 3-Fenil-Propanol) .

Los resultados del integrador cromatográfico se muestran en la tabla No.15.

**Tabla No.15:** Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.2

<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% de Selectividad</b>
0.716	Solvente	-	-
7.866	Hidrocinaldehído	1941.253	31.21%
11.833	3-fenil-propanol	273.898	4.40%
15.416	Cinamaldehído	15470.184	-
18.45	Alcohol cinámico	4003.899	64.38%

De igual manera, los resultados del integrador cromatográfico en la cromatografía de gases de la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida utilizando catalizadores Pt-Sn/H-Y con relación atómica igual a 0.3 y 0.4 respectivamente, mostraron los valores presentados en la tabla No. 16 y 17.

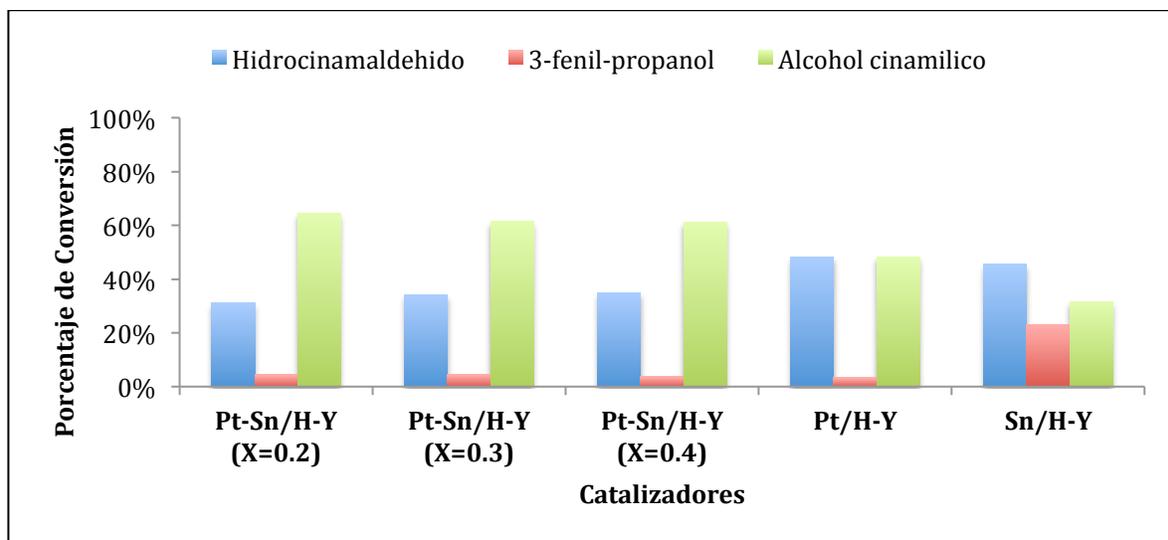
**Tabla No.16:** Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.3

<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% de Selectividad</b>
0.833	Solvente	-	-
8.401	Hidrocinaldehído	876.218	34.11%
12.583	3-fenil-propanol	145.508	4.48%
15.851	Cinamaldehído	8829.542	-
19.053	Alcohol cinámico	1851.392	61.41%

**Tabla No.17:** Cromatografía de la reacción con catalizador Pt-Sn/H-Y relación atómica 0.4

<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Compuesto</b>	<b>Área</b>	<b>% de Selectividad</b>
0.716	Solvente	-	-
7.652	Hidrocinaldehído	1514.169	34.99%
11.583	3-fenil-propanol	159.134	3.68%
15.116	Cinamaldehído	16041.424	-
17.866	Alcohol cinámico	2653.768	61.33%

En la figura No. 33 se presentan los resultados de selectividad para los catalizadores bimetálicos.



**Figura No. 33:** Selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida.

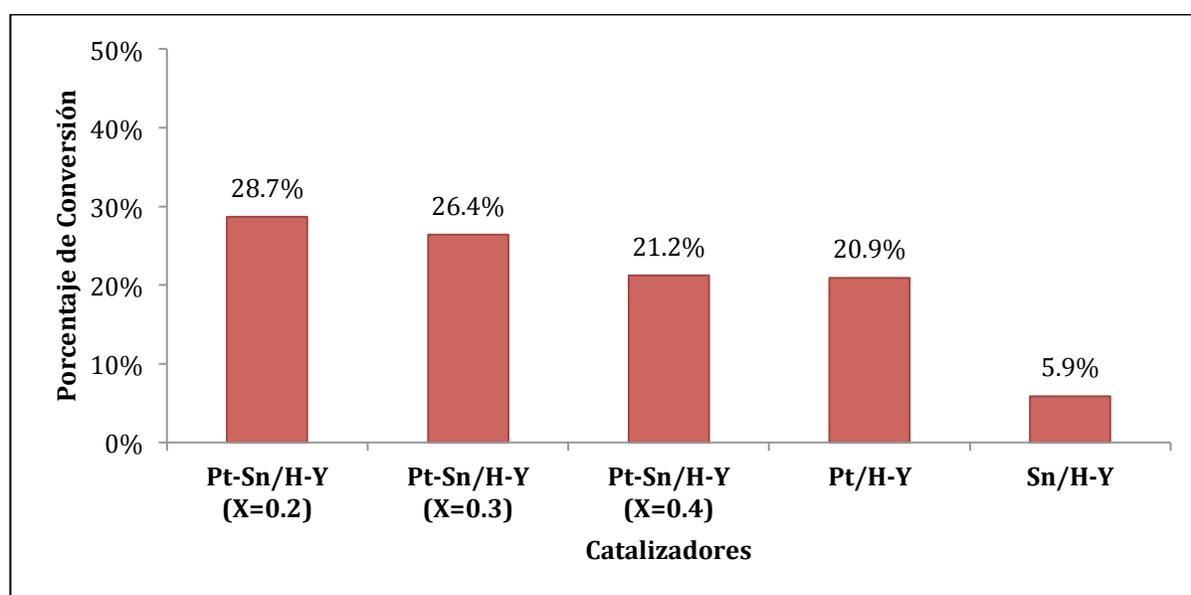
En la figura anterior se visualiza un importante efecto de la adición de estaño al catalizador, sobre la selectividad hacia el alcohol insaturado con respecto a los catalizadores monometálicos. El estaño parece producir una inhibición de la hidrogenación de enlaces C=C en el caso de los catalizadores bimetálicos.

A su vez, el aumento de la concentración de las especies de Sn en la superficie de los catalizadores bimetálicos pudiera estar aumentando la polarización del grupo C=O del cinamaldehído, por lo que este estaría más expuesto a ser hidrogenado por los átomos de hidrógeno disociados de los sitios de Pt adyacentes.

Estos resultados tienen concordancia con los resultados presentados en literatura (Neri et al., 1994), en donde se prepararon catalizadores Pt y Pt-Sn soportados en grafito por coimpregnación para la hidrogenación de citral, encontrando que la adición de Sn al Pt aumenta la selectividad hacia alcoholes insaturados como nerol y geraniol, del 65% al 90%. Esto se atribuyó a la activación electrofílica del enlace C=O por el estaño catiónico

sobre la superficie de platino, es decir que la polaridad de la superficie del metal activo es la razón de la modificación de las propiedades de este por la adición de un segundo metal, mejorando así la selectividad hacia la formación de alcoholes (Gallezot & Richard, 1998; Bachiller-Baeza et al., 2001).

En la figura No. 34 se muestra el comportamiento catalítico de los catalizadores bimetalicos, donde se evidencia una mayor actividad catalítica comparado con los monometalicos.



**Figura No. 34:** Conversión de cinamaldehído en la reacción de hidrogenación en fase líquida

Cuando se añade Sn al catalizador monometalico de Pt se observa una disminución progresiva de la actividad catalítica para fracciones atómicas de Sn mayores a 0.2 . Este comportamiento pareciera sugerir que existe un efecto de sinergia entre las fases de Sn y Pt presentes en el catalizador, este efecto puede deberse a diferentes interacciones entre las especies de Pt-Sn presentes en la superficie del sólido, teniendo en cuenta también la dispersión de las fases metálicas. Los resultados obtenidos para la hidrogenación de cinamaldehído están en plena concordancia con los reportados para la hidrogenación de Tolueno.

También se puede mencionar la diferencia del método de preparación del catalizador planteado en este trabajo y el presentado en la literatura (Mediavilla et al., 2013) en cuanto a la velocidad y el tiempo de reducción del sólido.

En la literatura (Aykaç & Yılmaz, 2008) se reporta la preparación de una serie de catalizadores metal soportados de Pt y Pt-Sn sobre Clinoptilolita y zeolita Na-Y para estudiar la hidrogenación de citral, estos investigadores encontraron que la adición de estaño al monometálico de Pt, aumentó la actividad del catalizador, lo cual fue atribuido a la sinergia entre ambos metales y el tipo de soporte. Los estudios de TPR de los catalizadores demostraron un temperatura de reducción mayor para el catalizador Pt-Sn, evidenciando de esta manera, dicho efecto sinérgico.

# CAPÍTULO V

---

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES

Una vez realizado el procedimiento experimental y analizados los resultados obtenidos en este Trabajo Especial de Grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

La caracterización del soporte zeolítico por difracción de rayos X resultó en plena concordancia con el patrón de una faujasita, con lo que se confirma que la zeolita preparada fue de tipo Y.

Los resultados por espectroscopía infrarroja se corresponden con los reportados en la literatura para una zeolita del tipo Y.

El valor de área superficial específica de zeolita H-Y sintetizada se encuentra dentro del intervalo establecido para una zeolita de poro grande.

Los resultados de DRX obtenidos para los sólidos catalíticos sugieren que durante la deposición de las suspensiones en el soporte zeolítico a través de la metodología planteada, pudieron haber producido modificaciones menores en la estructura de la zeolita.

El área superficial específica de los catalizadores disminuyó con respecto al soporte, una vez que se soportaron las fases metálicas.

La actividad hidrogenante de los catalizadores bimetálicos se ve modificada con la adición de estaño, por lo tanto sí existe un efecto del contenido de estaño en el catalizador.

Para una fracción atómica de estaño de 0.2 existe un efecto sinérgico que incrementa la actividad hidrogenante del catalizador con respecto al sólido monometálico de platino.

Para fracciones atómicas de estaño entre 0.2 y 0.4 la actividad hidrogenante disminuye a medida que se incrementa el contenido de estaño en el catalizador.

Los resultados de la reacción de hidrogenación de cinamaldehído en fase líquida están en concordancia con los obtenidos por la reacción modelo de hidrogenación de tolueno.

Para los catalizadores monometálicos, se obtuvo que el sólido con estaño fue más selectivo hacia el hidrocinaldehído mientras que con el platino no hubo una diferencia considerable en la selectividad.

La presencia de estaño en los sólidos bimetálicos orienta la selectividad fundamentalmente hacia el alcohol cinámico.

La selectividad de los catalizadores bimetálicos hacia el alcohol cinámico disminuye a medida que aumenta el contenido de estaño en el catalizador.

La selectividad de los catalizadores bimetálicos hacia el hidrocinaldehído se incrementa a medida que el contenido de estaño en el catalizador aumenta.

La selectividad hacia el 3-fenil-propanol se mantiene prácticamente constante con la variación del contenido de estaño.

Fue posible preparar mediante la metodología planteada catalizadores mono y bimetálicos para su uso en reacciones de hidrogenación.

## 5.2. RECOMENDACIONES

Se hacen las siguientes recomendaciones para tener en consideración en futuros trabajos de investigación:

Se sugiere continuar con los estudios de hidrogenación de aldehídos insaturados ampliando el rango de relaciones atómicas de Pt/Sn, así como también diferentes soportes, metales soportados, condiciones de preparación y calcinación de los catalizadores.

Realizar un estudio de DRX al soporte seco sin tratamiento térmico.

Realizar un estudio de DRX para el soporte sin fase metálica soportada, solo con etilenglicol y reducida bajo el mismo protocolo.

Realizar estudios complementarios de Microscopía, XPS y TPR para comprender mejor los resultados obtenidos y enriquecer la discusión y la generación de conocimientos.

Finalmente es necesario realizar un inventario, limpieza, actualización, mantenimiento y reparación a los equipos, mobiliario y material del laboratorio de refinación y petroquímica de la escuela de ingeniería química, ya que se observa cantidades considerables de objetos en mal estado, desuso y desaprovechamiento.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Alarcón, W.**, 1997. *Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/soporte (HZSM-5 Gamma Alumina) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Anne-Riikka, R. et al.**, 2015. Chemoselective hydrogenation of citral by Pt and Pt-Sn catalysts supported on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanowires. *Catalysis Today*, 241, pp.170-78.
- Aykac, H. y Yilmaz, S.**, 2008. Hydrogenation of Citral over Pt and Pt-Sn Catalysts. *Turkish Journal Of Chemistry*, 32, pp.653-62.
- Bachiller-Baeza, B., Rodriguez-Ramos, I. y Guerrero-Ruiz, A.**, 2001. *Applied Catalysis A: General*, 205, pp.227-37.
- Barrera, B.**, 2004. *Preparación y Caracterización de los Catalizadores Bifuncionales Monometalicos y Bimetalicos del tipo Pt-Sn/H[Al]ZSM5 Y Pd-Sn/H[Al]ZSM5*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Birchem, T., Pradier, C. y Berthier, Y.**, 1994. eactivity of 3-methylcrotonaldehyde on Pt. *Journal of Catalysis*, 111(146), pp.503-10.
- Bond, G.C.**, 1962. *Catalysis by metals*. 3rd ed. Londres, Inglaterra: Academic Press.
- Bosch, P. y Shifter, S.**, 1997. *La zeolita: Una piedra que hierve*. 1st ed. Ciudad de México, México: La ciencia desde México.
- Breck, D.W.**, 1964. Crystalline molecular sieves. *Journal of Chemical Education*, 41(12), pp.678–89.
- Cabello, C. et al.**, 2013. Catalysts based on Rh(III)-hexamolybdate/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their application in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 366, pp.109-115.
- Cabot, F.**, 2000. *Ensayo sobre Zeolitas*. Madrid, España: Departamento de química inorgánica y química técnica.

- Castelijns, A.M.C., Hogeweg, J.M. y Van Nispen, S.P.J.**, 1996. PCT Int. Patent WO 96-11898. p.14.
- Chen, H., Li, X., Wang, M. y Xu, Y.**, 2002. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over an ultrafine Co-B amorphous alloy catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 225(1-2), pp.117-30.
- Chupin, J., Gnep, N.S., Lacombe, S. y Guisnet, M.**, 2001. Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 206, p.43.
- Concepción, P. et al.**, 2013. The promotional effect of Sn-beta zeolites on platinum for the selective hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes. *Physical Chemistry*, 15(29), pp.12048-55.
- Cubillos, J.A.**, 2005. *Heterogeneous asymmetric epoxidation of cis-ethyl cinnamate over Jacobsen's catalyst immobilized in inorganic porous materials*. Tesis Doctoral. Aachen: Rheinisch Westfälischen Technischen Hochschule.
- Cundy, C. y Cox, P.**, 2003. The hydrothermal synthesis of Zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Review*, 103(3), pp.663-702.
- Delbecq, F. y Sautet, P.**, 1995. Competitive C=C and C=O adsorption of  $\alpha, \beta$  unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions. *Journal of Catalysis*, 152, pp.217-36.
- Díaz, Y.**, 2002. *Transformación de Acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZMS5*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Ertl, G., Knozinger, H. y Schuth, F.**, 2008. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd ed. VCH Wiley Company.
- Franco, M.**, 1993. *Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Gómez, J.**, 2001. *Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Gallezot, P. y Richard, D.**, 1998. Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 40(1-2), pp.81-126.

- Galvagno, S., Milone, C., Donato, A. y Pietropaolo, R.**, 1993. Hydrogenation of citral over Ru-Sn/C. *Catalysis Letters*, 17(1-2), pp.55-61.
- Gianetto, G.**, 1975. *Hydroisomérisation et Hydrocraquage du n Heptane sur Catalyseurs Platine – Zéolithes: Facteurs Determinant L'Activité et la Sélectivité*. Tesis Doctoral. Poitiers: Universidad de Poitiers.
- Gianetto, G.**, 1989. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. 1st ed. Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica.
- Giroir-Fendler, A., Richard, D. y Gallezot, P.**, 1988. Selectivity in cinnamaldehyde hydrogenation of Group-VIII metals supported on graphite and carbon. *Heterogeneous catalysis and fine chemicals*, 41, pp.171-78.
- Gomez, L. y Ramirez, A.**, 2005. *Hidroisomerización de n-Pentano sobre catalizadores con Pt o Pd soportados en tamices moleculares micro y mesoporosos*. Trabajo especial de grado. Caracas, Venezuela: Universidad Central de Venezuela.
- Gonzalez, J.**, 1999. *Hidroisomerización de n-octano sobre catalizadores bifuncionales bimetalicos del tipo Pt/HY, Pt/HBeta y Pt-Cu/HY*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Harish, S., Baranton, S., Contenceau, C. y Joseph, J.**, 2012. Microwave assisted polyol method for the preparation of Pt/C, Ru/C and PtRu/C nanoparticles and its application in electrooxidation of methanol. *Journal of Power Sources*, 214, pp.33-39.
- Haubrich, J.**, 2006. *Adsorption and Selective Hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated Aldehydes on Pt(111) and Pt-Sn Model Catalysts*. Tesis Doctoral. Bonn: Universitat Bonn.
- Hurtado, E. y Vargas, L.**, 2009. *Uso de metodologías no convencionales en la síntesis de sólidos Pt/ZSM5, Pd/ZSM5, Pt-Pd/ZSM5"*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Iriarte, C. y Villegas, C.**, 2006. *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 MIBK*. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela.

- Kijenski, J., Winiarek, P. y Paryjczak, T.**, 1999. Metal on oxide monolayer-new concept of selective catalyst for  $\alpha$ - $\beta$  unsaturated aldehydes hydrogenation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1, pp.16-18.
- Komareni, S. et al.**, 2002. *Microwave polyol process for Pt and Ag particles*. *Langmuir*. 31 (21), pp.5689-5700.
- Kumbar, P. et al.**, 1995. *Catalysis: Modern Trends*. 2nd ed. New Delhi, India: Narosa Publishing House.
- Lázaro, J., Corma, A. y Frontella, J.**, 1990. US Pat. 5057471.
- Mancier, V., Daltin, A.L. y Leclerc, D.**, 2008. Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry. *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(3), pp.157–63.
- Margitfalvi, J.L., Tompos, A., Kolosova, I. y Valyon, J.**, 1998. Reaction Induced Selectivity Improvement in the Hydrogenation of Crotonaldehyde over Sn–Pt/SiO<sub>2</sub> Catalysts. *Journal Of Catalysis*, 174(2), pp.246-49.
- Mazurka, S.**, 1991. *Hidrogenación Catalítica de Aromáticos, Efecto de Sustituyentes y Aditivos sobre la Actividad Catalítica*. Trabajo de ascenso. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- McKetta, J. y Dekker, M.**, 1978. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. USA: Merceel Dekker Inc.
- Mediavilla, M. et al.**, 2010. Microwave-assisted polyol synthesis of Pt/H-ZSM5 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), pp.342-49.
- Mediavilla, M. et al.**, 2013. Synthesis of Pt and Pt–Sn catalysts supported on H-Y zeolite induced by microwave radiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, pp.189-93.
- Melo, L.**, 1995. *Estudio de la Transformación de la acetona a Metil Isobutil Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5*. Trabajo de Ascenso. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Morales, H. y Rueda, E.**, 2007. *Síntesis de Catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.

- Muller, A. y Bowers, J.**, 1999. WO Patent Application WO 99-08989. *First Chemical Corporation*.
- Nazareno, J.**, 2002. *Gestión del Movimiento de Tierras y Aprovechamiento de las Zeolitas Naturales Existentes en el Parque Tecnológico del Campus- Epsol*. Tesis de Grado. Quito: Escuela Superior Politécnica del Litoral.
- Neri, G. et al.**, 1994. Selective hydrogenation of citral over Pt-Sn supported on activated carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 60(1), pp.83-88.
- Nhut, J.M. et al.**, 2001. Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures. *Catalysis Today*, 76, pp.11-32.
- Othmer, K.**, 1992. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. New York, Estados Unidos: John Wiley y Sons.
- Palmerola, N.**, 2002. Valorización de cenizas volantes para la síntesis de zeolitas mediante extracción de sílice y conversión directa. Aplicaciones ambientales. *Tesis de Grado*.
- Perry, R.**, 1994. *Manual del Ingeniero Químico*. 3rd ed. Cdad. de Mexico, México: McGraw Hill.
- Pham-Hun, C. et al.**, 2001. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions. *Journal of molecular Catalysis A*, 170, p.155.
- Rigutto, M.**, 2010. *Zeolites and Catalysis*. Weinheim, Alemania: Wiley.
- Robson, H.**, 1998. Verified Synthesis of Zeolite Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22(4-6), pp.525-26.
- Roman-Martinez, M.C. et al.**, 2001. Effect of the support in Pt and PtSn catalysts used for selective hydrogenation of carvone. *Catalysis Today*, 66(2-4), pp.289-95.
- Ríos, M. y Espinasa, A.**, 2009. *Nueva metodología de preparación de sólidos del tipo Pt-Sn y Pt-Cu, soportados sobre zeolita Y*. Trabajo Especial de Grado. Caracas: Universidad Central de Venezuela.
- Rylander, P.**, 2005. Hydrogenation and Dehydrogenation. In Ullmann, ed. *Encyclopedia of industrial chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Rylander, P. y Himselstein, N.**, 1968. US Patent 3.372.199. *Engelhard Industries Inc.*
- Skoog, D. y West, D.**, 1994. *Principios de Análisis Instrumental*. 2nd ed. Cd. de México, México: Editorial Interamericana.

- Suslick, K., Fang, M., Hyeon, T. y Mdlenei, M.**, 1999. Applications of Sonochemistry to materials synthesis. *Sonochemistry and sonoluminescence*, 524, pp.291-320.
- Tanabe, K. y Holderich, W.**, 1999. Industrial application of solid acid–base catalysts. *Applied Catalysis A.*, 181(2), pp.399-434.
- Treacy, M. y Higgins, J.**, 2001. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. 4th ed. Structure Commission of the International Zeolite Association.
- Tsuji, J., Yamamoto, J., Corma, A. y Rey, F.**, 1998. US Pat. 6211388. *Sumitomo Chemical Company*.
- Valverde, J.**, 1991. *Alquilación de Tolueno con Metanol Mediante Catalizadores de Zeolita ZSM-5 Modificados*. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.
- Vitale, G.**, 2002. Difracción de rayos X de muestras en polvo. In *Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores*. Porlamar, 2002.
- Wanida, K.A. y Winterbottom, J.M.**, 2001. Pt and Pt-alloy Catalysts and their properties for the Liquid-Phase Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *Catalysis Today*, 66, pp.277-87.
- Weissermel, K. y Arpe, H.J.**, 1978. *Industrial Organic Chemistry: Important Raw Materials and Intermediates*. Stuttgart, Alemania: Weinheim.
- Wu, S. y Chan, D.**, 2003. Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259(2), pp.282–86.
- Yamada, H., Urano, H. y Goto, S.**, 1999. Selective hydrogenation of unsaturated aldehyde in gas–liquid–liquid–solid four phases. *Chemical Engineering Science*, 54(21), pp.5231–35.
- Yunes, S.**, 2000. Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes. In *CYTED*. Mérida, Venezuela, 2000.
- Zhang, Y., Liao, S., Xu, Y. y Yu, D.**, 2000. Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde. *Applied Catalysis A.*, 192(2), pp.157-350.

**Zhang, L.**, Winterbottom, J., Boyes, A. y Raymahasa, S., 1998. Studies on the hydrogenation of cinnamaldehyde over Pd/C catalysts. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72(3), pp.264-72.

## APÉNDICES

---

### 6.1. CÁLCULOS TIPO

#### 6.1.1. Cálculos tipo para la preparación de catalizadores bimetalicos con 1% de platino

La masa de sal precursora del metal, necesaria para obtener el catalizador al porcentaje especificado se calcula mediante la siguiente fórmula:

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

Donde

$m_{sal}$  : Masa de sal del metal

$m_{zeolita}$  : Masa del soporte zeolítico

$\%metal$  : Porcentaje del metal en el catalizador a preparar

$M_{sal}$  : Peso molecular de la sal de platino

$M_{metal}$  : Peso atómico del platino.

En el caso de la preparación de los sólidos bimetalicos tenemos:

$$m_{sal} = \left( \frac{1g * 1\%}{100\% - 1\%} \right) * \left( \frac{334,1 \frac{g}{mol}}{195,1 \frac{g}{mol}} \right)$$
$$m_{sal} = 0,0173 g$$

#### 6.1.2. Cálculo de átomos de Pt presentes en el sólido

Los átomos de Pt presentes en la muestra de catalizador se calcularon utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Átomos}_{Pt} = \left( \frac{6,02 \times 10^{23} \text{ Átomos}_{Pt}}{M_{sal} \cdot 1 \text{ mol}_{Pt}} \right) * m_{sal}$$

Entonces:

$$\text{Átomos}_{Pt} = \left( \frac{6,02 \times 10^{23} \text{Átomos}_{Pt}}{334 \cdot 1 \text{mol}_{Pt}} \right) * 0,0173 = 3,17 \cdot 10^{19}$$

### 6.1.3. Cálculo de átomos de Sn necesarios fijando una relación atómica X

$$X = \left( \frac{\text{Átomos}_{Sn}}{\text{Átomos}_{Sn} + \text{Átomos}_{Pt}} \right)$$

Entonces para una relación atómica de 0,2:

$$\text{Átomos}_{Sn} = \left( \frac{\text{Átomos}_{Pt} \cdot 0,2}{1 - 0,2} \right) = \left( \frac{3,17 \cdot 10^{19} \cdot 0,2}{0,8} \right) = 7,18 \cdot 10^{18}$$

Entonces:

$$\text{Masa}_{Sal\ de\ Sn} = 7,18 \cdot 10^{18} \text{Átomos}_{Sn} \cdot \left( \frac{\text{mol}_{Sn}}{6,02 \times 10^{23} \text{Átomos}_{Sn}} \cdot \frac{\text{mol}_{Sal\ Sn}}{\text{mol}_{Sn}} \cdot \frac{225,63\text{g}}{\text{mol}_{Sal\ Sn}} \right)$$

$$\text{Masa}_{Sal\ de\ Sn} = 0,0029\text{g}$$

### 6.1.4. Actividad Hidrogenante

La actividad inicial ( $A_o$ ) de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de tolueno, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$A_o = \frac{(X_o/100)}{m_{cat}} * F$$

Donde:

$A_o$  = 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)

$X_o$  = 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.

Entonces para el catalizador Pt/H-Y con relación Si/Al=3 :

$$A_o = \frac{(11.936/100)}{0.1g * 1mol} * 0,02371 \frac{mol}{h} * 1000 \frac{mmol}{mol}$$

$$A_o = 28.3 \frac{mmol}{g_{cat} \cdot h}$$

#### 6.1.5. Actividad Residual ( $A_r$ )

La actividad residual ( $A_r$ ) de los catalizadores bimetalicos, para la reacción de hidrogenación de tolueno, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$A_r = \frac{A_t}{A_o}$$

Donde:

$A_t$  = actividad a tiempo t (mmol/g·h)

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

Entonces para el catalizador Pt-Sn/H-Y con relación atómica de 0.2:

$$A_r = \frac{1.897}{71.63} = 0.026$$

### 6.1.6. Cromatografía de calibración

Se utilizó una muestra para calibrar el cromatógrafo con las siguientes características:

**Tabla No.18:** Composición de la muestra de calibración para cromatografía de la hidrogenación de cinamaldehído.

Compuesto en muestra	Masa en muestra	Peso molecular	Moles en muestra
<i>Clorometano</i>	Solvente	-	-
<i>Ciclohexano</i>	Solvente	-	-
<i>Hidrocinaldehído</i>	0,2334 g	134,18 g/mol	$1,739 \times 10^{-3}$ mol
<i>3-Fenil-Propanol</i>	0,2352 g	136,19 g/mol	$1,727 \times 10^{-3}$ mol
<i>Cinamaldehído</i>	0,2347 g	132,16 g/mol	$1,776 \times 10^{-3}$ mol
<i>Alcohol Cinámico</i>	0,2245 g	134,18 g/mol	$1,673 \times 10^{-3}$ mol

Mediante los resultados del análisis cromatográfico que se realizó a la muestra de calibración se pudieron determinar los factores de respuesta respectivos como se muestra a continuación:

**Tabla No.19:** Tiempos de retención de compuestos en la hidrogenación de cinamaldehído.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
<i>Clorometano</i>	-
<i>Ciclo hexano</i>	0,733 min
<i>Hidrocinaldehído</i>	7,900 min
<i>3-Fenil-Propanol</i>	12,016 min
<i>Cinamaldehído</i>	14,483 min
<i>Alcohol Cinámico</i>	18,116 min

### 6.1.7. Cálculo del factor de respuesta

Tomando en cuenta solo los compuestos de interés para la obtención del factor de respuesta, se procede al cálculo de la siguiente manera teniendo como base el cinamaldehído.

$$Fr_a = \frac{M_a}{Area_a}$$

Donde

**Fr<sub>a</sub>**: Factor de respuesta del compuesto a

**M<sub>a</sub>**: Moles introducidos del compuesto a

**Area<sub>a</sub>**: Área reportada por el cromatógrafo del compuesto a

Entonces para el hidrocinalaldehído tenemos:

$$Fr_{HCMA} = \frac{1,739 \times 10^{-3}}{4793,632} = 3,7047 \times 10^{-7}$$

Una vez obtenido el factor de respuesta de cada compuesto se realiza el cálculo de normalización del área según la ecuación siguiente:

$$Fn_{HCMA} = \frac{M_{HCMA}}{Fr_{HCMA}}$$

Donde

**Fn<sub>a</sub>**: Factor de normalización del compuesto a

En el caso del hidrocinalaldehído tenemos:

$$Fn_{HCMA} = \frac{4,5737 \times 10^{-7}}{3,7047 \times 10^{-7}} = 1,2346$$