

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Cu/H-ZEOLITA, Pt-Ru/H- ZEOLITA, EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE ACETONA

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la T.S.U. Hernández F. Adamarlys.,
y el Br. Jiménez G., Harold.

Caracas, Noviembre de 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Cu/H-ZEOLITA, Pt-Ru/H- ZEOLITA, EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE ACETONA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Luis Melo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la T.S.U. Hernández F. Adamarlys.,
y el Br. Jiménez G., Harold.

Caracas, Noviembre de 2002

Caracas, 18 de noviembre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la T.S.U. Adamarlys de la T. Hernández F. y el Br. Harold R. Jiménez G., titulado:

“ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Cu/H-ZEOLITA, Pt-Ru/H-ZEOLITA, EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE ACETONA”

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

Prof. Luis García

Prof. David Goñi

Prof. Luis Melo
Tutor Académico

A Harold, a la memoria de mi Padre, a Catana y mis Hermanos

A mi Esposa, a mis Padres y Hermanos

Agradecimientos

A nuestro gran amigo **José Ruggiero (Nuestro verdadero Tutor)** por su dedicación y por estar disponible las veces que los necesitamos, y en lo personal por ofrecernos su amistad, sus consejos y palabras siempre de aliento. Aunque otros no lo consideren así, sabes que este trabajo también es tuyo. Lamentamos mucho que no estuvieras hasta el final.

Queremos agradecer infinitamente a nuestro amigo **Carlos Morales**, por su amistad incondicional, por toda la ayuda prestada, por todas las atenciones, por abrirnos las puertas de su casa y hacernos sentir parte de su familia, por transmitirnos siempre esperanza y darnos ánimo en los momentos más difíciles.

Sabes que eres de nuestra Familia, te queremos mucho. Gracias [∞] .

A **Francisco Morales (el morocho)** por ser indirectamente participe de todas nuestras angustias y darnos siempre una mano amiga.

A nuestro amigo **Armando Vizcaya (Papá)**, quien con su buen humor siempre nos alegra la vida, por su disposición a colaborar, por darnos su apoyo y ayuda incondicional y siempre tener una solución para cada problema.

A **Leonardo Oropeza (el Gordo)** por estar siempre pendiente y hacernos compañía durante las noches, madrugadas y fines de semana durante la realización de las pruebas catalíticas y otros menesteres. Gracias por tu amistad y tu gran apoyo.

Al **Prof. Delfín Moronta** por su apoyo, colaboración y disposición en la elaboración de los RPE, quien con su paciencia y buen humor nos hizo comprender lo difícil de esta técnica.

Al **Prof. Luis García (el Profe)** por su apoyo incondicional, buen humor y su buena disposición siempre que lo necesitamos, no sólo durante la tesis sino durante nuestro paso por la Escuela de Ingeniería Química.

A la **Prof. Carmen Milena López** y al resto de las personas de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias que colaboraron con este trabajo por su colaboración y receptividad.

A **David Goñi** por su buena disposición, colaboración y buen humor.

A **Marcos Colmenares** por su apoyo y colaboración en el Laboratorio de Refinación.

Adamarlys y Harold

A la **Prof. María Rincones** y al **Prof. Eudoro López**, por darme la oportunidad de ser pasante en la PETA, por todas las consideraciones que tienen conmigo, por su amistad, y por el gran apoyo que siempre he recibido de ustedes.

A **Catana** por ti hoy puedo decir que lo logré, por toda la fortaleza que siempre me has dado, por guiarme y darme aliento en los momentos más difíciles, por tu comprensión y cariño, por ser la mejor Mamá. **¡Te Quiero!**

A **Harold**, por su gran amor, paciencia y comprensión, por la valentía y el esfuerzo con que te enfrentaste para graduarte, por complacerme en hacer la tesis juntos, por ser mi compañero de vida y de mis sueños. **¡Te Amo!**

A ti **Papá** que tanto me ayudaste y me apoyaste en todo lo que quise hacer, y con tu silencio siempre demostraste estar contento, por ser tan complaciente, por todas las privaciones que pasaste por darnos la educación que tenemos, por todos los valores que me enseñaste, y siempre con tus palabras me diste el valor y la resistencia que necesité para alcanzar las metas que me propuse. Hoy quisiera compartir contigo esta alegría, pero el destino no me dio la oportunidad, pero desde donde estás te dedico mi logro, que más que mío es tuyo. Te quiero.

A todos **mis hermanos Marcel, Cathy, Julitt, Adaluz, Jhon y Luis** por su amor, ayuda, apoyo, por consentirme tanto.

A todos **mis sobrinos** consentidos que este logro les sirva de ejemplo.

A mis amigas **Rita, Carmen, Nahir y Solysbeth, Mercedes y Nadeska** por su amistad, por acompañarme siempre en las buenas y en las malas.

A mi amigo **Paolo**, por tu amistad, por todo el apoyo que siempre me diste por tus consejos, por enseñarme el valor que hay que darle al amor, los sentimientos y la amistad, donde te encuentres sé que estás velando por mí y los míos y no me abandonarás.

A mis **suegros y cuñados** por aceptarme en su familia y siempre estar pendiente de nosotros.

A **Dios** por darme la fortaleza que necesité para afrontar los momentos tan difíciles por los que he pasado.

Adamarlys

Cuchi, finalmente lo logramos y desde ahora se nos abren infinitas puertas al éxito por donde cruzaremos siempre juntos. Discúlpame por haberte metido en este mundo catalítico tan engorroso, tal vez pudo ser mejor. **¡TE ADORO!**

A mis Padres **Alicia y Raúl** que creyeron en mi en todo momento y que siempre me dieron su apoyo, fortaleza y amor, finalmente no los defraudé. **¡LOS QUIERO MUCHO!**

Lisette y Raúl, mis hermanos, fue una lástima no haber crecido con ustedes, pero saben que los pocos momentos que hemos compartido compensan el tiempo que no estuvimos juntos. **¡LOS QUIERO MUCHO!**

A mí cuñada **Liliana** por brindarme su apoyo y buen humor, y a mis sobrinas **Verónica y Claudia** por darme alegría y ser las más lindas.

A mis suegros **Catalina y JH** que siempre nos apoyaron y que me aceptaron como un **Hernández**. Viejos, no los defraudaré.

A mis cuñados **Cathy, Marcel, John y Julitt** que siempre están ahí y que me han ayudado tanto, y que también me aceptaron como un **Hernández**.

A mis tíos **Maxim, Nelly, Tiby y Amalia** por todo su amor y comprensión.

A mis hermanos **Tania, Katarina, César (Trick), Juan Fernández (El Alcalde o Little John)** y **O. Borges (el tequeño)** y a todas sus familias por abrirme las puertas de sus casas y brindarme su amistad tan sincera.

A mi hermano **José Vicente** y a su familia por todo su apoyo y amor.

A mi hermano **Gustavo** y a su familia que a pesar de la distancia y el tiempo siempre están en mi corazón.

A **Miguel, Los Monster, Chinca, Guacamatzu, Camila, Cristina, el Angel y Urdaneta** y a sus familias, y a las familias **Martin, Gotera, López Rojas, Sembergman León, Franco, Sánchez Espinel** y a mis abuelos putativos **Inés y Robert** donde quiera que estes.

A mi amigo **Wolfgang** por brindarme su amistad y su apoyo.

A los compañeros y amigos del galpón **Robert, Rubén, José Rodríguez, Alba, Franklin, Carolina, Dos Santos, Moreno** y el **Profe Germán** por todo su apoyo y amistad.

A los **Profe María Rincones** y **Eudoro López** por su gran amistad y apoyo incondicional en todo momento.

Por último, quiero agradecer a **Mika** y a **Kimi (los gatos)** que siempre me acompañaron en mis noches de insomnio (aunque siempre dormían), pero ahí estaban.

Harold

Hernández F., Adamarlys de la T.
Jiménez G., Harold R.

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Pt-Cu/H-ZEOLITA, Pt-Ru/H-ZEOLITA, EN LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE ACETONA

Tutor Académico: Prof. Luis Melo. Tesis. Caracas. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2002, 221p.

Palabras Claves: Zeolita HZSM-5, Zeolita HY, catalizadores, platino, cobre, rutenio, metilisobutilcetona.

La selección apropiada de una zeolita y su tratamiento permite preparar catalizadores altamente selectivos para la obtención de un compuesto orgánico dado, como por ejemplo la Metilisobutilcetona (MIBK). Esta sustancia es una de las cetonas más importantes a nivel industrial y es obtenida a partir de la acetona en (3) etapas sucesivas, las cuales hacen de él un proceso costoso por la gran inversión en equipos, y además acarrea el uso de compuestos inorgánicos altamente contaminantes. La utilización de catalizadores bifuncionales del tipo Metal/Zeolita permite obtener la MIBK en una sola etapa aparente, lo que conlleva a procesos más limpios y mejora la actividad, selectividad y la estabilidad. Industrialmente, la MIBK es utilizada como solvente en la fabricación de tintas, barnices y lacas.

En el presente trabajo se estudia la influencia de la estructura del soporte así como del método de preparación de los catalizadores en su comportamiento catalítico en la transformación de acetona bajo condiciones estándar. En ese sentido, se utilizaron los soportes HZSM5 (Si/Al:20) y HY (Si/Al:3), sobre los cuales se introdujo Pt-Cu y Pt-Ru, en condiciones tales que condujeran a la obtención de los siguientes catalizadores: 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM5; 0,5%Pt-0,125%Cu/HY; 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM5 y 0,5%Pt-0,2%Ru/HY. Dichos catalizadores fueron preparados mediante el método de intercambio-

impregnación, introduciendo la fase metálica de manera simultánea, así como de manera consecutiva. Estos sólidos una vez calcinados y reducidos en atmósfera de aire seco e hidrógeno respectivamente, fueron usados en la transformación de acetona en un reactor dinámico a presión atmosférica, 160 °C, $P_{Ac}/P_{H_2}=3$ y un $WHSV=$ variable. Con la finalidad de evaluar las propiedades catalíticas de los diferentes sólidos fueron realizadas las reacciones modelo de Hidrogenación de tolueno e Hidrocraqueo de n-heptano.

Igualmente los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X, Adsorción Física de Nitrógeno, Análisis Químico Elemental, Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Adicionalmente, fue estudiado sobre ambos soportes la naturaleza del coque formado, lo cual se realizó mediante las técnicas de acoplamiento Cromatografía de Gases – Espectrometría de Masas (GCMS).

Mediante las pruebas de caracterización y las pruebas catalíticas fueron evaluados los sólidos preparados, seleccionándose el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM5 preparado por el método simultáneo, como el catalizador ideal dado que presenta una alta selectividad hacia el producto de interés (MIBK), lo cual sugiere la presencia de interacciones de naturaleza electrónica entre ambos metales soportados sobre la zeolita, mejorando así su comportamiento catalítico.

Finalmente, se propone estudiar en trabajos posteriores el sistema Pt-Ru/HZSM-5, así como el Ru-Cu/HZSM-5, lo que pudiera permitir evidenciar la naturaleza de los cambios a nivel de actividad, estabilidad y selectividad.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	XVI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	XXII
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO II. OBJETIVOS.....	5
II. 1 OBJETIVO GENERAL.....	6
II. 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
CAPÍTULO III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
III.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS	10
<i>III. 1.1 Definición.....</i>	<i>10</i>
<i>III. 1.2 Estructura de las zeolitas</i>	<i>11</i>
<i>III. 1.3 Clasificación.....</i>	<i>13</i>
III.1.3.1 Clasificación estructural de las zeolitas	13
III.1.3.2 Clasificación genética de las zeolitas	16
<i>III. 1.4 Características generales de las zeolitas.....</i>	<i>18</i>
III.1.4.1 Propiedades físicas	19
III.1.4.2 Propiedades químicas.....	19
<i>III. 1.5 Aplicaciones industriales de las zeolitas</i>	<i>21</i>
<i>III. 1.6 Selectividad en las zeolitas.....</i>	<i>23</i>
III.1.6.1 Tipos de selectividad	24
III.1.6.1.1 Selectividad geométrica o de forma	24
III.1.6.1.2 Selectividad de naturaleza electrostática	27
<i>III. 1.7 Actividad.....</i>	<i>27</i>
III.2 ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS.....	28
<i>III.2.1 Zeolita Y.....</i>	<i>28</i>
<i>III.2.2 Zeolita ZSM-5.....</i>	<i>31</i>

III.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS	33
<i>III.3.1 Difracción de rayos X</i>	33
<i>III.3.2 Adsorción física de gases</i>	36
<i>III.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión</i>	39
<i>III.3.4 Análisis químico por absorción atómica</i>	40
<i>III.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)</i>	41
<i>III.3.6 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)</i>	43
III.4 CATALIZADORES BIMETÁLICOS	45
<i>III.4.1 Clasificación de catalizadores bimetálicos</i>	47
<i>III.4.2 Selectividad y Actividad en los catalizadores bimetálicos</i>	48
III.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES	50
<i>III.5.1 Catalizadores bifuncionales a partir de zeolitas</i>	50
III.6 TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK	52
<i>III.6.1 Proceso Industrial para la producción de la MIBK</i>	53
<i>III.6.2 Condiciones óptimas de reacción</i>	59
<i>III.6.3 Distribución de los productos</i>	60
III.7 REACCIONES MODELO	62
<i>III.7.1 Caracterización de la estructura porosa de catalizadores bifuncionales metal noble/zeolitas</i>	62
III.7.1.1 Transformación del n-heptano	63
III.7.1.2 Hidrogenación de tolueno	69
III.7.1.2.1 El proceso de hidrogenación	70
III.7.1.2.2 Aspectos termodinámicos de la hidrogenación.....	71
III.7.1.3 Consideraciones generales	72
CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA	73
IV.1 SOPORTES UTILIZADOS.....	74
<i>IV.1.1 Zeolita Y</i>	74
<i>IV.1.2 Zeolita ZSM-5</i>	75
IV.2 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES UTILIZADOS.....	75
<i>IV.2.1 Zeolita Y</i>	75

IV.2.1.1 Pre-tratamiento (calcinación).....	76
IV.2.1.2 Intercambio	76
IV.3 ZEOLITA ZSM-5	77
IV.3.1 Pre-tratamiento (calcinación).....	77
IV.3.2 Intercambio	78
IV.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS	79
IV.4.1 Difracción de Rayos-X	79
IV.4.2 Adsorción física de Nitrógeno (N ₂).....	79
IV.4.3 Análisis químico por absorción atómica.....	80
IV.5 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES PT/ZEOLITA, CU/ZEOLITA, RU/ZEOLITA, PT-CU/ZEOLITA, PT-RU/ZEOLITA	81
IV.5.1 Intercambio-Impregnación.....	82
IV.5.2 Activación.....	83
IV.5.2.1 Calcinación bajo corriente de aire seco	84
IV.5.2.2 Reducción en atmósfera de hidrógeno	85
IV.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES PT-CU/HZEOLITA Y PT-RU/HZEOLITA	86
IV.6.1 Adsorción física de Nitrógeno (N ₂).....	86
IV.6.2 Análisis químico por Absorción Atómica	86
IV.6.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).....	87
IV.6.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).....	88
IV.6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	89
IV. 7 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE REACCIONES MODELO.....	90
IV.7.1 Hidrogenación de tolueno.....	90
IV.7.1.1 Procedimiento de reacción.....	91
IV.7.1.2 Condiciones de la reacción.....	92
IV.7.2 Hidrocraqueo de n-heptano.....	92
IV.7.2.1 Procedimiento de reacción	92
IV.7.2.2 Condiciones de la reacción.....	93
IV.8 TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK.....	94
IV.8.1 Procedimiento de reacción.....	95

IV.8.2 Condiciones de la reacción	96
IV.9 RECUPERACIÓN Y ANÁLISIS DEL COQUE DEPOSITADO EN LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES	97
CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	100
V.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS	102
V.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	102
V.1.2 Adsorción de Nitrógeno.....	105
V.1.3 Análisis Químico.....	106
V.1.4 Resonancia paramagnética Electrónica (RPE).....	108
V.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS.....	109
V.2.1 Análisis Químico.....	109
V.2.2 Adsorción de Nitrógeno.....	110
V.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	111
V.2.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).....	116
V.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	120
V.3 REACCIONES MODELO	122
V.3.1 Hidrogenación de tolueno.....	122
V.3.2 Hidrocraqueo de n-heptano.....	125
V.4 TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK	134
V.5 RECUPERACIÓN Y ANÁLISIS DEL COQUE DEPOSITADO EN LOS CATALIZADORES 0,5%PT/HZSM-5 Y 0,5%PT/HY	161
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	166
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	171
APÉNDICES.....	178
APÉNDICE NO. 1- CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS	179
APÉNDICE NO. 2 - CARACTERÍSTICAS DE LAS ZEOLITAS	184

APÉNDICE NO. 3 - SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ZSM-5 MÉTODO DE GUTH Y CAULLET	186
APÉNDICE NO. 4 - CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE SAL Y DEL VOLUMEN DE AGUA PARA LA IMPREGNACIÓN DE LOS CATALIZADORES	188
APÉNDICE NO. 5 - CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MEDIANTE LA REACCIÓN MODELO: HIDROGENACIÓN DE TOLUENO	189
APÉNDICE NO. 6 - CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MEDIANTE LA REACCIÓN MODELO: HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO	195
APÉNDICE NO. 7 - TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK SOBRE CATALIZADORES BIFUNCIONALES.....	197
APÉNDICE NO. 8 – DETERMINACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE LA FASE METÁLICA POR MEDIO DE MET	204

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA I - CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS SEGÚN EL TAMAÑO DE LOS POROS	16
TABLA II - CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS.....	18
TABLA III - APLICACIÓN INDUSTRIAL DE LAS ZEOLITAS.....	22
TABLA IV - PROCESOS CATALÍTICOS INDUSTRIALES Y CATALIZADORES ZEOLÍTICOS UTILIZADOS	23
TABLA V - PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LA METILISOBUTILCETONA	52
TABLA VI - INFLUENCIA DE LA RELACIÓN NPT/NA SOBRE LA ACTIVIDAD, ESTABILIDAD Y SELECTIVIDAD EN LA TRANSFORMACIÓN DE N-C ₇ SOBRE CATALIZADORES PT/HY	68
TABLA VII – ESPECIFICACIONES DE LA ZEOLITA Y	75
TABLA VIII – CONDICIONES DE LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE TOLUENO	92
TABLA IX – CONDICIONES DE LA REACCIÓN DE HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO.....	93
TABLA X – CONDICIONES DE LA REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK.	96
TABLA XI - ÁREAS SUPERFICIALES DE LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY	106
TABLA XII – RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA.....	107
TABLA XIII - FÓRMULA DE MALLA Y NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS TEÓRICOS (NA) PRESENTES EN LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY	107
TABLA XIV – ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS.....	109
TABLA XV - ÁREAS SUPERFICIALES DE LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY.....	111
TABLA XVI – ENERGÍAS DE ENLACE PARA LA REGIÓN DEL PLATINO EN EL CATALIZADOR 0,5%PT/HZSM-5	112
TABLA XVII – ENERGÍAS DE ENLACE PARA LA REGIÓN DEL RUTENIO EN EL CATALIZADOR 0,5%RU/HZSM-5.....	114
TABLA XVIII – ENERGÍAS DE ENLACE PARA LAS REGIONES DEL PLATINO Y RUTENIO EN EL CATALIZADOR 0,5%PT-0,2%RU/HZSM-5 (c)	115

TABLA XIX – ACTIVIDAD GLOBAL INICIAL EN LA HIDROGENACIÓN DE TOLUENO UTILIZANDO CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITAS HZSM-5 Y HY	123
TABLA XX – FAMILIA DE PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO	125
TABLA XXI – ESTABILIDAD EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 Y HY, DESPUÉS DE UN TIEMPO IGUAL A 80 MIN ($T=350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{TOLUENO}}=4$, $\text{WHSV}=\text{VARIABLE}$)	130
TABLA XXII – PRODUCTOS GENERADOS EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE LA ZEOLITA HZSM-5 Y HY A ISOCONVERSIÓN IGUAL A 40% ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}/P_{\text{TOLUENO}} = 4$, $\text{WHSV} = \text{VARIABLE}$)	132
TABLA XXIII – SELECTIVIDAD EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 Y HY A ISOCONVERSIÓN IGUAL A 10% ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{ACETONA}}/P_{\text{H}_2} = 3$, $\text{WHSV}=\text{VARIABLE}$).....	155
TABLA XXIV – PRODUCTOS OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS DE COQUE.....	164

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESTRUCTURA DE UN ALUMINOSILICATO.....	12
FIGURA 2 - POLIEDRO RESULTANTE DE LA UNIÓN DE TETRAEDROS DE ALUMINIO Y SÍLICE	13
FIGURA 3 - UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN SECUNDARIA	14
FIGURA 4 - ALGUNOS POLIEDROS PRESENTES EN ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS: a (26-EDRO TIPO I) O CUBOOCTAEDRO TRUNCADO; b a (14-EDRO TIPO I) U OCTAEDRO TRUNCADO; g (18-EDRO); e (11- EDRO); D4R O DOBLE ANILLO DE 4 MIEMBROS; D6R O DOBLE ANILLO DE 6 MIEMBROS (PRISMA HEXAGONAL); D8R O DOBLE ANILLO DE 8 MIEMBROS.....	14
FIGURA 5 - TIPOS DE SELECTIVIDAD GEOMÉTRICA.....	26
FIGURA 6 - CORTE PASANDO POR EL CENTRO DE LAS DIFERENTES CAVIDADES DE UNA FAUJASITA.....	29
FIGURA 7 –(A) UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN (B) ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA Y.....	30
FIGURA 8 - UNIDADES DE CONSTRUCCIÓN DE LAS ESTRUCTURAS DE LA ZEOLITA ZSM-5	32
FIGURA 9 - SISTEMA POROSO DE LA ZEOLITA ZSM-5.....	32
FIGURA 10 - REPRESENTACIÓN GEOMÉTRICA DE LA DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE BRAGG	34
FIGURA 11 – DIFRACTOGRAMAS PATRONES DE RAYOS-X DE LAS ZEOLITAS: (A) HZSM- 5, (B) HY	35
FIGURA 12 - CLASIFICACIÓN DE LAS ISOTERMAS SEGÚN BRUNAUER.....	38
FIGURA 13 - ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE ZEOLITAS Y: MUESTRA PATRÓN (--); MUESTRA DESALUMINADA CON VAPOR DE AGUA (-).....	39
FIGURA 14 – ESPECTRO DE XPS DEL PLATINO	42
FIGURA 15 – ESPECTRO RPE DE CATALIZADORES 0,5%Pt/H[GA]ZSM-5 (SI/GA) = 42) Y 0,5%Pt/H[AL]ZSM-5 (SI/AL) = 40) FRESCOS CALCINADOS-REDUCIDOS Y DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK.....	44
FIGURA 16 – ESQUEMATIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN INDUSTRIAL DE MIBK EN TRES ETAPAS.....	55
FIGURA 17 - PROCESO DE PRODUCCIÓN DE MIBK EN TRES ETAPAS	56
FIGURA 18 – ESQUEMATIZACIÓN DE LA OBTENCIÓN DE MIBK EN UNA SOLA ETAPA APARENTE UTILIZANDO CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO METAL/ZEOLITA.	56
FIGURA 19 - PROCESO EN UNA ETAPA UTILIZADO POR DEUTSCHE TEXACO PARA LA PRODUCCIÓN DE MIBK.....	58
FIGURA 20 – ESQUEMA DE REACCIÓN PROPUESTO PARA LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK.....	59
FIGURA 21 – DISTRIBUCIÓN DE LOS PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	61
FIGURA 22 - ESQUEMA DE REACCIÓN PARA LA TRANSFORMACIÓN DE ALCANOS SOBRE CATALIZADORES BIFUNCIONALES.....	64

FIGURA 23 - ESQUEMAS DE ISOMERIZACIÓN Y CRAQUEO DE ALCANOS: (A) ISOMERIZACIÓN POR SALTO DE GRUPO ALQUILO; (B) CRAQUEO; (C) ISOMERIZACIÓN A TRAVÉS DE INTERMEDIARIOS CICLOPROPANOS PROTONADOS.....	65
FIGURA 24 - EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD INICIAL, (A₀, MMOL/G.H) EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN NPT/NA, PARA CATALIZADORES DEL TIPO PT/HY, CON DIFERENTES PORCENTAJE DE PLATINO DISPERSO.....	67
FIGURA 25 – NÚMERO DE MOLES ACCESIBLES POR GRAMO DE CATALIZADOR (NPT) PARA CATALIZADORES BIFUNCIONALES DEL TIPO PT/HZSM-5 Y PT/HY EN FUNCIÓN DE LA ACTIVIDAD HIDROGENANTE INICIAL EN LA HIDROGENACIÓN DE TOLUENO.....	69
FIGURA 26 - PLAN DE CALCINACIÓN DE LA ZEOLITA Y.....	76
FIGURA 27 - PLAN DE CALCINACIÓN DE LA ZEOLITA ZSM-5.....	77
FIGURA 28 – EQUIPO UTILIZADO PARA EL INTERCAMBIO IÓNICO.....	78
FIGURA 29 – EQUIPO UTILIZADO PARA LA ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO.....	80
FIGURA 30 – EQUIPO EMPLEADO EN EL INTERCAMBIO-IMPREGNACIÓN.....	83
FIGURA 31 - PERFIL DE TEMPERATURA CALCINACIÓN BAJO FLUJO DE AIRE SECO	84
FIGURA 32 - PERFIL DE TEMPERATURA EN LA REDUCCIÓN EN ATMÓSFERA DE HIDRÓGENO	85
FIGURA 33 – EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRICA DE RAYOS-X (XPS). (A) CONTROLADORES Y REGISTRADOR. (B) CÁMARA DE ANÁLISIS, FOTOMULTIPLICADOR, ANALIZADOR. (C) CÁMARA DE VACÍO. (D) PORTAMUESTRA	87
FIGURA 34 – ESPECTÓMETRO DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA	88
FIGURA 35 - EQUIPO EMPLEADO EN LA HIDROGENACIÓN DE TOLUENO.....	91
FIGURA 36 – EQUIPOS UTILIZADOS EN LA REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK	95
FIGURA 37 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPO EMPLEADO EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK.....	96
FIGURA 38 – EQUIPO UTILIZADO PARA LA CONCENTRACIÓN DEL COQUE SOLUBLE.....	99
FIGURA 39 – ESPECTRÓMETRO DE MASA UTILIZADO PARA EL ANÁLISIS DEL COQUE SOLUBLE.....	99
FIGURA 40 – DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X REALIZADO A LA ZEOLITA HZSM-5 SINTETIZADA.....	103
FIGURA 41– DIFRACTOGRAMA PATRÓN DE RAYOS-X DE UNA ZEOLITA HZSM-5	103
FIGURA 42 – DIFRACTOGRAMA DE RAYOS-X REALIZADO A LA ZEOLITA HY UTILIZADA	104
FIGURA 43 – DIFRACTOGRAMA PATRÓN DE RAYOS-X DE UNA ZEOLITA HY	105
FIGURA 44 – ESPECTRO DE RPE DE LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY CALCINADAS	108
FIGURA 45 - ESPECTRO DE XPS DE LA REGIÓN DEL PLATINO Y ALUMINIO PARA EL CATALIZADOR 0,5%PT/HZSM-5 CALCINADO Y REDUCIDO	112
FIGURA 46 - ESPECTRO DE XPS DE LA REGIÓN DEL RUTENIO Y CARBONO PARA EL CATALIZADOR 0,5%RU/HZSM-5 CALCINADO Y REDUCIDO	113
FIGURA 47 - ESPECTRO DE XPS DE LA REGIÓN DEL PLATINO Y ALUMINIO EN EL CATALIZADOR 0,5%PT-0,2%RU/HZSM-5 (C) CALCINADO Y REDUCIDO.....	114
FIGURA 48 - ESPECTRO DE XPS DE LA REGIÓN DEL RUTENIO Y CARBONO EN EL CATALIZADOR 0,5%PT-0,2%RU/HZSM-5 (C) CALCINADO Y REDUCIDO.....	115
FIGURA 49 – ESPECTRO DE RPE DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS FRESCOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5	118

FIGURA 50 – ESPECTRO DE RPE DE CATALIZADORES CALCINADOS Y REDUCIDOS FRESCOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY	119
FIGURA 51 – MICROGRAFÍA DEL CATALIZADOR 0,5% PT-0,2% RU/HZSM-5 (C) A 39000 X	120
FIGURA 52 - EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO SOBRE 0,5%PT-0,2%RU/HZSM-5 (C) (T=350°C, PH₂/P_{TOLUENO}= 4, WHSV=VARIABLE)	126
FIGURA 53 - EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 (T=350°C, PH₂/P_{TOLUENO}= 4, WHSV=13,7 h⁻¹)	127
FIGURA 54- EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN EL HIDROCRAQUEO DE N-HEPTANO EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY (T=350°C, PH₂/P_{TOLUENO}=4, WHSV=13,7 h⁻¹)	129
FIGURA 55 - EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK SOBRE 0,5%PT-0,2%RU/HZSM-5 (C) (T = 160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV = VARIABLE)	134
FIGURA 56 - EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= 9,4 h⁻¹)	136
FIGURA 57 - EVOLUCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= 9,4 h⁻¹)	139
FIGURA 58 – ACTIVIDAD RESIDUAL EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 A UN TIEMPO IGUAL A 80 MIN (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= WHSV= 9,4 h⁻¹)	141
FIGURA 59 – ACTIVIDAD RESIDUAL EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK PARA CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY A UN TIEMPO IGUAL A 80 MIN (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= WHSV= 9,4 h⁻¹)	144
FIGURA 60 – DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES DE PLATINO, COBRE Y PLATINO-COBRE SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= VARIABLE)	147
FIGURA 61 – DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES DE PLATINO, RUTENIO Y PLATINO-RUTENIO SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5 (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= VARIABLE)	149
FIGURA 62 – DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES DE PLATINO, COBRE Y PLATINO-COBRE SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= VARIABLE)	151
FIGURA 63 – DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS EN FUNCIÓN DE LA CONVERSIÓN EN LA TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK EMPLEANDO CATALIZADORES DE PLATINO, RUTENIO Y PLATINO-RUTENIO SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY (T=160°C, P_{ACETONA}/PH₂ = 3, WHSV= VARIABLE)	153

FIGURA 64 - RELACIÓN MIBK/Hc PARA ISOCONVERSIÓN IGUAL A 10% PARA CATALIZADORES SIMULTÁNEOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HZSM-5	157
FIGURA 65 - RELACIÓN MIBK/Hc A ISOCONVERSIÓN IGUAL A 10% SOBRE CATALIZADORES CONSECUTIVOS SOPORTADOS SOBRE HZSM-5	157
FIGURA 66 - RELACIÓN MIBK/Hc A ISOCONVERSIÓN IGUAL A 10% PARA CATALIZADORES SIMULTÁNEOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY	159
FIGURA 67 - RELACIÓN MIBK/Hc A ISOCONVERSIÓN IGUAL A 10% PARA CATALIZADORES CONSECUTIVOS SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA HY	159
FIGURA 68 – ESPECTROS DE MASA DE LOS COMPUESTOS SOLUBLES DEL COQUE FORMADO SOBRE LOS CATALIZADORES DESPUÉS DE LA REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK (A) 0,5% Pt/HZSM-5, Tr = 80 MIN Y (B) 0,5% Pt/HY, Tr = 80 MIN	163

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Å: Angstroms
pH: Potencial de iones hidrógeno
n: Orden de difracción (0,1,2,3,...,)
 λ : Longitud de onda de la radiación incidente
 θ : Ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg
d: Distancia entre la familia de planos h,k,l
 h,K,l : Índices de Miller
A.U: Unidades Arbitrarias
M: Magnetización
H: Campo magnético
T: Temperatura absoluta
C: Constante característica de la muestra.
 μ_s : Magnetón de Bohr [$9,274078 \times 10^{-21}$ erg/gausio]
g: 2,0023 para el electrón libre
h: Constante de Planck [$6,6256 \times 10^{-27}$ erg.s]
 ν : Frecuencia del fotón
 χ : Susceptibilidad
A: Absorbancia
 ϵ : Absortividad molar [l/(cm.gmol)]
b: Camino óptico de la radiación [cm]
c: Concentración [g/L]
 m_{sal} : Cantidad de sal requerida para la impregnación [g]
 m_z : Masa de catalizador [g]
nA: Número de sitios ácidos teóricos
%metal: Porcentaje de metal a impregnar [%]
V: Volumen de agua requerido para la impregnación [L]
 PM_{sal} : Peso molecular de la sal [g/gmol]
 PM_{metal} : Peso molecular del metal [g/gmol]
WHSV: Tiempo de contacto [h^{-1}]
PID: Controlador Proporcional-Integral-Derivativo
BE: Binding Energy [eV]
 A_R : Actividad residual [adim]
 A_t : Actividad catalítica después de transcurrido un cierto tiempo de reacción [mmol/(g.xh)]
 A_o : Actividad catalítica inicial extrapolada a un tiempo igual a cero [mmol/(g.xh)]

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La industria de refinación y petroquímica ha estado sometida a grandes cambios en los últimos 50 años desde la aparición de los catalizadores zeolíticos. El uso de las zeolitas como catalizadores se inició, en gran escala, cuando fueron sustituidos los aluminosilicatos amorfos por zeolitas tipo fausajita en las reacciones de craqueo.

Hoy en día pueden sintetizarse un gran número de zeolitas con estructuras diferentes, además la acidez y la porosidad de las mismas pueden modificarse utilizando diversos tratamientos (intercambio catiónico, desaluminización, etc.). La selección apropiada de la zeolita y del tratamiento permite obtener catalizadores altamente selectivos para la transformación química deseada.

Numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones (catalizadores bifuncionales), los cuales se definen como catalizadores que presentan funciones activas a diferentes reacciones (1), tales como una hidro-deshidrogenante y una ácida. Las transformaciones químicas sobre estos catalizadores bifuncionales se efectúan a través de una sucesión de etapas químicas que involucran los sitios hidro-deshidrogenantes y sitios ácidos, así como etapas de transporte entre dichos sitios.

Uno de los adelantos más importantes de décadas anteriores fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de las propiedades catalíticas. Los catalizadores bimetálicos se han comercializado para la reformación catalítica de la nafta obtenida de la destilación del petróleo a gasolinas de alto octanaje y en el área de refinación, son utilizados para la isomerización, hidrogenación e hidrocraqueo, entre muchas otras aplicaciones. Estos catalizadores no sólo son importantes en el aspecto comercial, sino también son atractivos para realizar estudios mediante catalizadores modelos, los cuales

permiten estudiar, los cambios que ocurren estructuralmente y en las propiedades físicas y químicas del catalizador cuando se adiciona un segundo metal.

La metilisobutilcetona (MIBK), es una sustancia muy utilizada como solvente en la fabricación de tintas, barnices, lacas, pinturas y estabilizadores (2). Este compuesto es obtenido a nivel industrial a partir de la acetona, a través de un proceso catalítico que involucra tres etapas sucesivas: 1) Aldolización de acetona para formar la diacetonaalcohol (DA), catalizada por sitios de moderada y alta fuerza ácida; 2) Deshidratación de este compuesto (DA) para producir óxido de mesitilo (MO), catalizada por sitios con baja fuerza ácida inclusive y 3) Hidrogenación del doble enlace olefínico de este óxido, proceso que se realiza sobre centros metálicos, lo que permite producir la MIBK (3). La síntesis de la metilisobutilcetona (MIBK) por esta vía, hacen de éste un proceso lento, altamente contaminante y costoso en cuanto a la inversión en equipos, tecnología y reactivos inorgánicos utilizados como catalizadores.

Estudios previos demuestran (4,5) que la MIBK puede ser obtenida en una sola etapa aparente, utilizando para ello catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita, facilitándose además, la separación de los productos de reacción y el catalizador, y por lo tanto el proceso sería más rentable comercialmente.

Por otro lado, es conocida la influencia que tiene el método de preparación de catalizadores bifuncionales en su actividad catalítica y en la selectividad. Es por ello, que la introducción de las fases metálicas (catalizadores bimetálicos) se realizó en dos formas: simultánea y consecutiva. Además, también se ha establecido la aparición de interacciones entre ambos metales soportados sobre la zeolita, alterando su comportamiento catalítico de la fase soportada (6). Dichas interacciones podrían ser de naturaleza electrónica o geométrica, la cual se espera sean establecidas mediante las técnicas de caracterización físico-químicas indicadas en los objetivos específicos.

En el presente trabajo se estudió la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores Pt-Cu/H-Zeolita y Pt-Ru/H-Zeolita, así como el efecto de la estructura del soporte en las propiedades catalíticas de este tipo de sólidos, en la reacción de Transformación de acetona a MIBK. Por otro lado, los análisis físico-químicos de estos catalizadores, permitieron obtener información acerca de las interacciones metal-metal relacionadas con las actividades y selectividades en la reacción de Transformación de acetona.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

II. 1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de las condiciones de preparación de catalizadores Pt-Cu/HY, Pt-Cu/HZSM-5, Pt-Ru/HY y Pt-Ru/HZSM-5 en la reacción de conversión de acetona.

II. 2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 Preparación de catalizadores Ru/H-Zeolita, Cu/H-Zeolita y Pt/H-Zeolita empleando el método de intercambio-impregnación.
 - 2 Preparación de catalizadores bimetálicos Pt-Ru/H-Zeolita y Pt-Cu/H-Zeolita por el método de intercambio-impregnación. La introducción de las fases metálicas se realizó tanto en forma consecutiva (primero se introduce el Platino y luego el Rutenio o Cobre), como en forma simultánea.
 - 3 Análisis físico-químico de los sólidos preparados a través de Difracción de Rayos-X, Adsorción física de Nitrógeno y Análisis Químico Elemental.
 - 4 Caracterización físico-química empleando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).
 - 5 Caracterización físico-química empleando la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).
 - 6 Caracterización físico-química empleando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), a los fines de determinar la dispersión de la fase metálica soportada.
-

- 7 Evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos, mediante la reacción modelo de Hidrogenación de tolueno bajo condiciones estándar ($T = 110^{\circ}\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm.}$).
 - 8 Evaluar los catalizadores preparados, mediante la reacción modelo de Hidrocraqueo de nheptano bajo condiciones estándar ($T = 350^{\circ}\text{C}$ y $P = 1 \text{ atm.}$).
 - 9 Efectuar la Transformación de acetona a MIBK sobre cada uno de los catalizadores preparados, con la finalidad de determinar la influencia del método de preparación y la estructura del soporte en las propiedades catalíticas.
-

CAPÍTULO III. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contempla todos los aspectos teóricos necesarios para el estudio de la Transformación de acetona a MIBK utilizando catalizadores soportados sobre zeolitas. En él se incluyen diversos aspectos de las zeolitas (definición, estructura, clasificación características físicas y químicas, aplicaciones en la industria, etc.). Seguidamente se explicará toda la teoría relacionada con los catalizadores bimetálicos y bifuncionales, y las reacciones modelo que se realizan con estos catalizadores.

Finalmente será explicada la importancia de la transformación de la acetona a MIBK y el estudio de los diferentes procesos industriales mediante los cuales se obtiene este solvente, además de las condiciones óptimas y la distribución de los productos en dicha reacción.

III.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS

III.1.1 Definición

Las zeolitas son una familia de minerales aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos, que al deshidratarse desarrollan una estructura porosa con diámetros de poro mínimos de 3 a 10 Å.

También se dice, que una zeolita es un mineral aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible (7).

Breck (8) estableció que “el efecto de tamiz molecular más importante es mostrado por la zeolita cristalina deshidratada”. Estructuralmente las zeolitas son estructuras de aluminosilicatos, los cuales están basados en una red tridimensional infinitamente extendida tetraédricamente de AlO_4 y SiO_4 , enlazados cada uno por medio de los oxígenos de cada estructura. Las zeolitas pueden ser representadas por la fórmula empírica:



En esta fórmula (I), la x es generalmente igual o mayor que 2 si el tetraedro de AlO_4 está combinado únicamente con el tetraedro de SiO_4 y el valor de n corresponde a la valencia del catión. La estructura contiene canales y orificios interconectados los cuales son ocupados por el catión y por moléculas de agua. Los cationes son bastante móviles y pueden usualmente intercambiarse por otros cationes, para modificar su estado de oxidación. El agua intracristalina en algunas zeolitas es removida continua y reversiblemente, en cambio en otras zeolitas, minerales y sintéticas, el intercambio catiónico o la deshidratación pueden producir cambios en su estructura. En algunas zeolitas sintéticas, los cationes de aluminio

pueden ser sustituidos por iones galio y los iones silicio por iones germanio o iones fósforo. Para ser utilizado como tamiz molecular, la estructura de una zeolita después de una deshidratación completa debe mantenerse intacta.

Este mismo autor en 1974 determinó algunas propiedades por las cuales las zeolitas son caracterizadas (7):

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y un gran volumen vacío cuando son deshidratadas.
3. La estabilidad de su estructura cristalina cuando se deshidrata
4. Las propiedades de intercambio del catión.
5. Presenta canales uniformes en los cristales deshidratados.
6. Habilidad de adsorber gases y vapores.
7. Por sus propiedades catalíticas.

Todas las zeolitas son consideradas como tamices moleculares, que son materiales que pueden adsorber selectivamente moléculas en base a su tamaño, pero no todos los tamices moleculares son considerados como zeolitas, ya que también el carbón activado, las arcillas activadas, la alúmina en polvo, y la sílice en gel se consideran como tamices moleculares (7).

III.1.2 Estructura de las zeolitas

Las zeolitas son sólidos cristalinos cuya estructura tridimensional está constituida básicamente por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si y Al (tectosilicatos), conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros (Figura 1) y cumpliendo con la regla de Lowenstein, la cual establece que dos tetraedros de $(\text{AlO}_4)^-$ no pueden ser vecinos contiguos, lo que implica que en una zeolita la relación Si/Al no puede ser menor que uno (9).

La carga negativa del enrejado aniónico de Al-O-Si es balanceada por la presencia de cationes mono y/o divalentes intercambiables (cationes de compensación: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , etc.). Estas especies iónicas, junto con las moléculas de agua, se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos silicoaluminatos (10).

La mayoría de las estructuras zeolíticas pueden ser visualizadas como tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos mediante una forma geométrica simple, tal como se muestra en la Figura 2. Este poliedro resultante se conoce como cubo octaedro truncado.

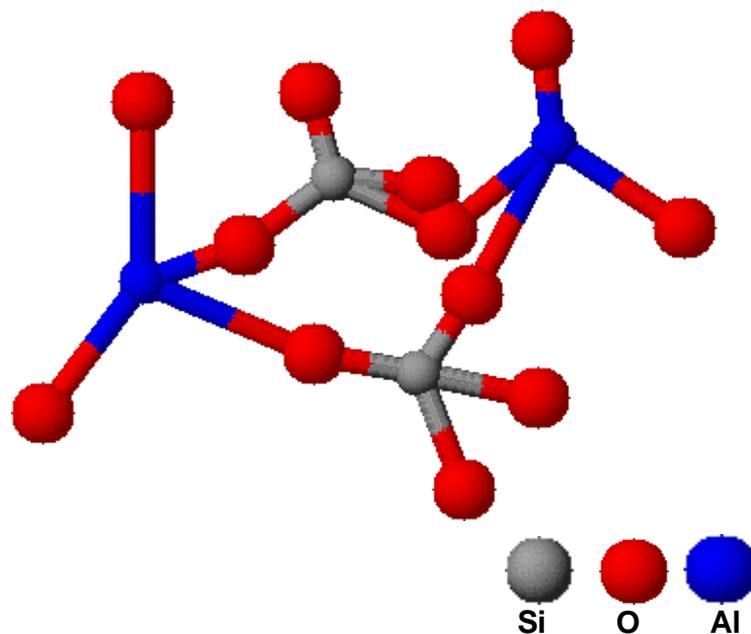


Figura 1 - Estructura de un aluminosilicato

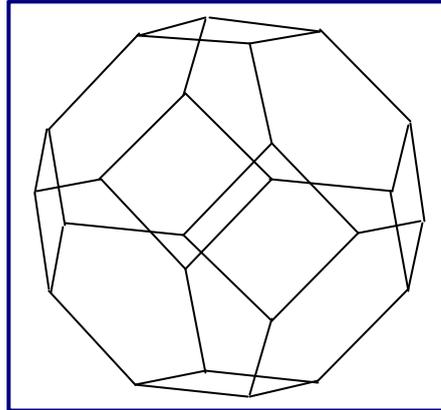


Figura 2 - Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y sílice

III.1.3 Clasificación

La clasificación de las zeolitas está basada en la existencia de dos grupos funcionales de acuerdo con su configuración estructural y genética.

III.1.3.1 Clasificación estructural de las zeolitas

La clasificación estructural de las zeolitas está fundamentalmente basada en la topología de las estructuras. Las especies de zeolitas que no difieren con respecto a la topología de la estructura son llamadas isotópicas, ellas presentan el mismo tipo de estructura independientemente de la composición, de la distribución de diferentes átomos T, de las dimensiones de celdas y de la simetría (8).

a) Según Meier

Basándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas (Tabla 1-a, Apéndice No. 1) la cual establece la existencia de 8 unidades secundarias de construcción, SBU, originadas por la unión de los tetraedros. Posteriormente, y como producto de la elucidación de nuevas zeolitas, este número de unidades de construcción se ha ampliado. La

Figura 3 presenta las diferentes SBU encontradas en las zeolitas.

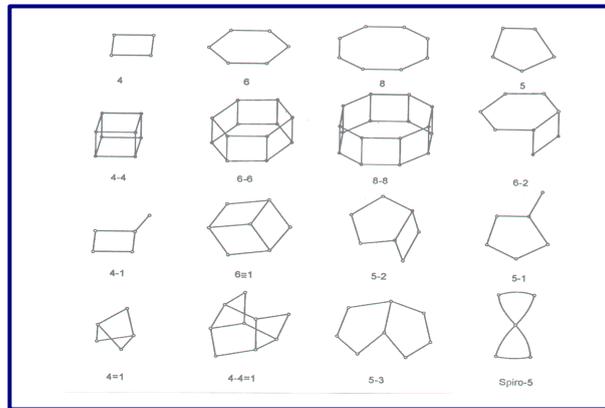


Figura 3 - Unidades de construcción secundaria

Por otra parte, la estructura de una zeolita puede en algunos casos describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas, algunas de las cuales se muestran en la Figura 4 (11).

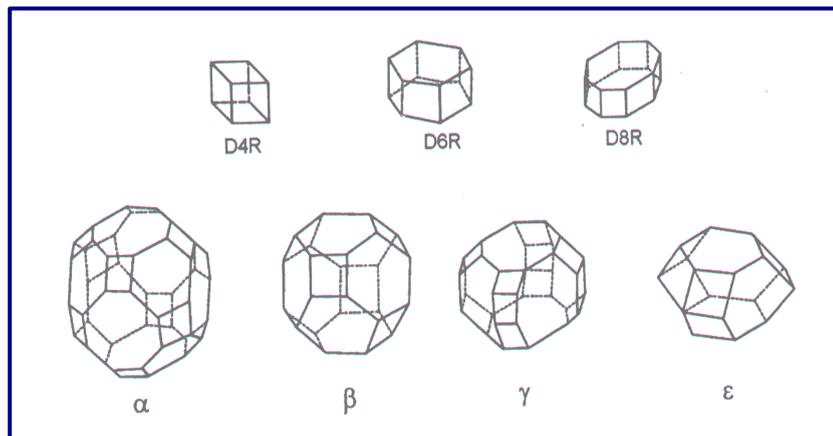


Figura 4 - Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: a (26-edro Tipo I) o cubooctaedro truncado; b a (14-edro Tipo I) u octaedro truncado; g (18-edro); e (11- edro); D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros

b) Según Gottardi y Galli

Estos autores propusieron una clasificación para las zeolitas naturales, atendiendo a la clasificación adelantada por la IZA para las zeolitas en general:

1. Zeolitas fibrosas.
2. Zeolitas con conexión simple de cadenas de 4 anillos.
3. Zeolitas con conexión doble de cadenas de 4 anillos.
4. Zeolitas con 6 anillos.
5. Zeolitas del grupo de la mordenita.
6. Zeolitas del grupo de la heulandita.

Esta clasificación fue justificada por Gottardi basándose en que pueden existir diferentes especies de zeolitas con un mismo esqueleto, producto de un fenómeno de orden-desorden en la estructura o del tipo de catión extraestructural que ejerce una influencia lo suficientemente grande en la estructura como para justificar la clasificación (11).

c) Según Breck

Basándose en la unidad estructural secundaria, establece siete (7) grupos (Tabla 1-b, Apéndice No. 1) (9).

d) Según Barrer

Establece una clasificación de siete (7) grupos (Tabla 1-c, Apéndice No. 1) (5).

e) Según el tamaño de poro

Esta clasificación considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino (Tabla I) (11).

Tabla I - Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros

ZEOLITA	ÁTOMOS DE O QUE FORMAN LA ABERTURA	DIÁMETRO DE PORO [Å]	EJEMPLOS
Poros extragrandes	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	γ, β, Ω
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequeños	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

f) Según la relación Si/Al

Las zeolitas pueden ser clasificadas también de acuerdo a la relación de silicio aluminio presente en ellas de la siguiente manera (12):

- Zeolitas ricas en aluminio: su relación de Si/Al es $1 < \text{Si/Al} < 2$ (Natronita, Thomsonita, Gonnardita, Edindtonita, etc.).
- Zeolitas intermedias: cuando su relación de silicio y aluminio está comprendida entre $2 < \text{Si/Al} < 10$ (Mordenita, TMA Sodalita, etc.).
- Zeolitas ricas en silicio: relación de $10 < \text{Si/Al} < \infty$ (ZSM-5, ZSM-11, etc.).
- Zeolitas sílicas: su relación sílice/aluminio tiende al infinito.

III.1.3.2 Clasificación genética de las zeolitas

A partir de estudios realizados sobre soluciones de silicatos y aluminosilicatos Guth y Caullet (13,14), propusieron una clasificación de las zeolitas basada en la existencia de “módulos genéticos responsables de la

formación de zeolitas". Este módulo puede definirse como un conjunto formado por la combinación de elementos genéticos, tales como ciclos y tetraedros aislados. La naturaleza de los elementos utilizados en la construcción de los módulos conlleva a la clasificación genética, como se muestra en la Tabla 1-d, Apéndice No. 1:

- Grupo I: El elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros
- Grupo II: El elemento genético es un tetraedro
- Grupo III: El elemento genético es una combinación de cuatro y seis tetraedros
- Grupo IV: El elemento genético es una combinación de cada ciclo de cinco tetraedros a un tetraedro.
- Grupo V: El elemento genético es un ciclo de seis tetraedros.

Debido a que las estructuras de las zeolitas pueden construirse a partir de varios módulos genéticos, los autores han fijado ciertos criterios para la selección adecuada de los módulos. Dichos criterios son:

- El número de tetraedros en la malla cristalográfica debe ser múltiplo entero del número de tetraedros TO_4 presentes en el módulo genético.
 - La unión de módulos genéticos debe conducir a la estructura completa de la zeolita.
 - Si varios módulos genéticos conducen a la misma estructura se escogerá al más pequeño, siempre y cuando su estructura posea información suficiente, tanto para su fijación como para la fijación del módulo siguiente en el cristal.
 - Los elementos genéticos deben ser especies que se encuentren en las soluciones a partir de las cuales se cristalizan las zeolitas.
-

- Si dentro de un grupo estructural de zeolitas son posibles varios elementos genéticos, se escogerá aquel que conduzca a un valor de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferior al valor máximo del grupo estructural.

III.1.4 Características generales de las zeolitas

Las características generales de las zeolitas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido. Dichas características son resumidas en la Tabla II.

Tabla II - Características generales de las zeolitas

CARACTERÍSTICA	RANGO
Diámetro de poro [Å]	2-12
Diámetro de cavidades [Å]	6 a 12
Superficie interna [m^2/g]	Varios cientos
Capacidad de intercambio catiónico [meq/100 g]	0 a 650
Capacidad de adsorción [cm^3/g]	< 0,35
Estabilidad térmica [°C]	Desde 200 hasta más de 1.000

III.1.4.1 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de una zeolita deben considerarse de dos formas: (a) primero, una descripción mineralógica de la zeolita desde el punto de vista de sus propiedades naturales, incluyendo la morfología, hábitos del cristal, gravedad específica, densidad, color, tamaño del cristal o grano, grado de cristalización, resistencia a la corrosión y abrasión. (b) segundo, desde el punto de vista de su desempeño físico como un producto para cualquier aplicación específica, tomando en cuenta las características de brillantez, color, viscosidad, área superficial, tamaño de partícula, dureza, resistencia al desgaste, etc. (7).

III.1.4.2 Propiedades químicas

Las aplicaciones de las zeolitas hacen uso de uno o más de sus propiedades químicas, que generalmente incluyen el intercambio de iones, adsorción o deshidratación y rehidratación. Estas propiedades están en función de la estructura del cristal de cada especie, de su estructura y composición catiónica. Mumpton (7) describe las siguientes propiedades de la siguiente manera:

Propiedades de adsorción: las zeolitas cristalinas son los únicos minerales adsorbentes. Los grandes canales centrales de entrada y las cavidades de las zeolitas se llenan de moléculas de agua que forman las esferas de hidratación alrededor de los cationes intercambiables. Si el agua es eliminada y las moléculas tienen diámetros seccionales suficientemente pequeños para que éstas pasen a través de los canales de entrada, entonces son fácilmente adsorbidos en los canales deshidratados y cavidades centrales. Las moléculas demasiado grandes no pasan a través de las cavidades centrales y se excluyen, dando origen a la propiedad de tamiz molecular, una propiedad de las zeolitas.

Propiedad de intercambio de cationes: por procedimientos clásicos de intercambio catiónico de una zeolita, se puede describir como la sustitución de los iones sodio de las zeolitas faujasitas por cationes de otros tamaños y otra carga. Esta es una de las características esenciales de las zeolitas. En efecto, así se consigue modificar considerablemente las propiedades y ajustar la zeolita a los usos más diversos. El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos:

1. Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso.
2. Intercambio en contacto con una sal fundida, por ejemplo: una zeolita A, originalmente con Ca, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos a 350°C.
3. Intercambio con un compuesto gaseoso, por ejemplo: una zeolita faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con cloruro de hidrógeno o NH₃ a 250°C.

- El intercambio de iones en una zeolita depende de:

1. La naturaleza de las especies catiónicas, (tipo de carga, etc.).
2. La temperatura.
3. La concentración de las especies catiónicas en solución.
4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución.
5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se llevan a cabo en solución acuosa, aunque en algunos casos se realizan con solventes orgánicos).
6. Las características estructurales de la zeolita en particular.

- Deshidratación-Rehidratación: basado en el comportamiento de deshidratación, las zeolitas pueden ser clasificadas como:
-

- a) Aquellas que muestran cambios estructurales no mayores durante la deshidratación y exhiben continua pérdida de peso como una función de la temperatura.
- b) Aquellas que sufren cambios estructurales, incluyendo colapsos durante la deshidratación, y exhiben discontinuidades en la pérdida de peso.

Un ejemplo típico del primer tipo son las zeolitas naturales, entre las cuales se tienen la clinoptilolita, la mordenita, la erionita, la chabazita y zeolitas sintéticas como lo son las zeolitas A y X, las cuales son térmicamente estables a la deshidratación entre 700 a 800°C. El comportamiento en la deshidratación de las zeolitas en el segundo tipo, es semejante a aquel que exhibe pérdida reversible de agua a bajas temperaturas, pero un mayor cambio estructural a una elevada temperatura, observándose que estos materiales pierden su característica zeolítica (7).

III.1.5 Aplicaciones industriales de las zeolitas

Las zeolitas sintéticas se producen industrialmente en unas 68 plantas en más de 20 países. La primera producción industrial de zeolitas sintéticas la realizó la Union Carbide en 1950. Europa es la mayor productora y dispone del 43% de la capacidad, seguida por América del Norte con el 31% y Asia con el 24%; mientras que América Latina y Australia sólo poseen el 2% del total (11).

La utilización de las zeolitas como catalizadores se debe tanto a sus excepcionales propiedades ácidas, como de tamices moleculares, es por ello que pueden ser empleadas en numerosos procesos industriales. La aplicación industrial de las zeolitas sintéticas se puede apreciar en la siguiente Tabla (11).

Tabla III - Aplicación industrial de las zeolitas

Industria de Detergentes	
Adsorción	
<p style="text-align: center;">Purificación:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural) ▪ Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua) ▪ Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas) 	<p style="text-align: center;">Separación:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Parafinas lineales de ramificadas ▪ Xilenos ▪ Olefinas
Intercambio iónico	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²) ▪ Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas ▪ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales ▪ Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Sr⁺²) 	
Catálisis: Catalizadores y Soportes de Catalizadores	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Craqueo catalítico ▪ Hidrocraqueo ▪ Hidroisomerización ▪ Isomerización de parafinas ▪ Transformación de metanol en gasolina ▪ Alquilación ▪ Reducción de aromáticos contenidos en el diesel ▪ Extracción de aceite de desechos plásticos ▪ Proceso Cyclar ▪ Isomerización de aromáticos C₈ ▪ Polimerización ▪ Descomposición de óxidos nitrosos ▪ Síntesis orgánica ▪ Química inorgánica 	
Agentes Antibacterianos	

En la Tabla IV se presentan los procesos de la industria de refinación que utilizan catalizadores cuya base son zeolitas (11).

Tabla IV - Procesos catalíticos industriales y catalizadores zeolíticos utilizados

Proceso	Catalizador zeolítico
Craqueo catalítico	REY, REX, REMY, MeMgY, HY alta sílice, zeolitas de poro medio.
Hidrocraqueo	Faujasitas X y Y, mordenita, (Co, Mo, W, Ni)/erionita, HY, USY, CaMgY y HZSM-5
Craqueo selectivo	Ni/erionita, Ni-erionita/clinoptilolita.
Desparafinado (Dewaxing)	Pt/mordenita, ZSM-5, silicalita, zeolitas de poro medio (ferrierita).
Hidroisomerización	Pt/mordenita
Aromatización	(Pt)Ga, Zn/ZSM-5, Pt,K/L, Ba/L, silicalita.
Alquilación de benceno y tolueno	ZSM-5, mordenita
Isomerización de xileno	ZSM-5
Dismutación de tolueno	ZSM-5, mordenita
Conversión de metanol a gasolina	ZSM-5, heroinita
Proceso Fischer-Tropsch	Meta-ZSM-5 (Co, Fe)
Descomposición de NOx	Cu/ZSM-5 (H-mordenita)

III.1.6 Selectividad en las zeolitas

La combinación tridimensional entre los tetraedros y los átomos de oxígeno, origina espacios vacíos (canales y cavidades) dentro de la estructura de las zeolitas, a los cuales se accede a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas posean una selectividad tanto para la adsorción como para la catálisis (11).

III.1.6.1 Tipos de selectividad

Existen dos tipos de selectividad en las zeolitas: la geométrica que tiene que ver con las dimensiones de los poros y la energética que está relacionada con las fuerzas de interacción de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracrystalino.

III.1.6.1.1 Selectividad geométrica o de forma

Este tipo de selectividad permite a las zeolitas comportarse como **tamices moleculares**, ya que está determinada por la dimensión de los poros y de las moléculas que quieran penetrar al espacio intracrystalino. En algunos casos, ellas impiden el acceso y en otros dificultan la difusión dentro del espacio intracrystalino de las moléculas muy voluminosas.

De manera general, se puede afirmar que la selectividad geométrica se manifiesta cuando la difusividad de una molécula en una zeolita dada es, al menos, de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia. Las moléculas que no pueden penetrar o difundir a través de los poros presentan una difusividad nula (11).

Se pueden distinguir tres tipos de selectividad geométrica (Figura 5):

- **Selectividad hacia los reactivos**

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos de alcanzar a los sitios activos de la zeolita (Figura 5a).

- **Selectividad hacia los productos**

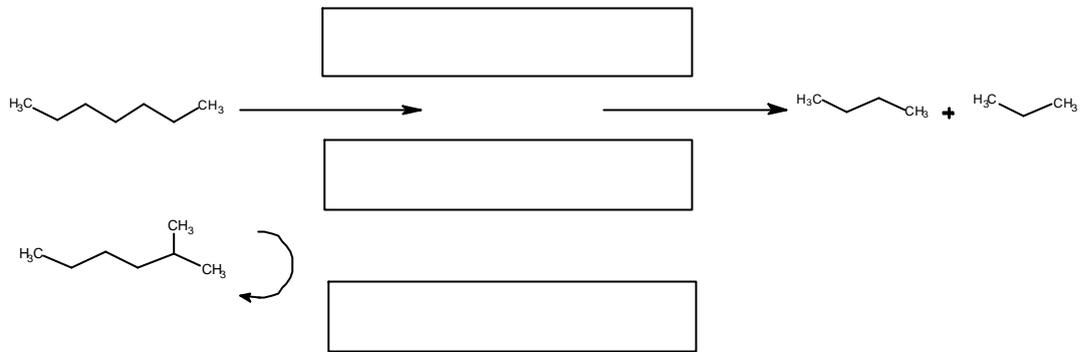
Está relacionada con la dificultad o imposibilidad que ciertas moléculas de productos presentan en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas más pequeñas (Figura 5b).

- **Selectividad hacia los estados de transición**

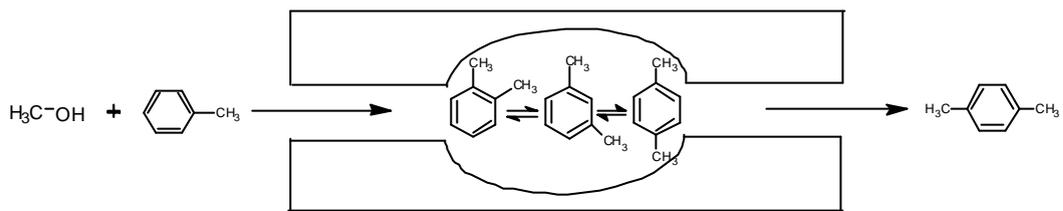
Está relacionada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el espacio limitado existente en la cercanía de los centros activos. Este tipo de selectividad Generalmente se visualiza en reacciones de tipo bimoleculares (Figura 5c).

En la Tabla 1-e, Apéndice No. 1, se resumen algunos procesos industriales de refinación y petroquímica que tienen su razón de ser en la selectividad geométrica o en las propiedades de tamices moleculares de la zeolita ZSM-5.

A) SELECTIVIDAD A REACTANTES



B) SELECTIVIDAD A PRODUCTOS



C) SELECTIVIDAD A ESTADOS DE TRANSICIÓN

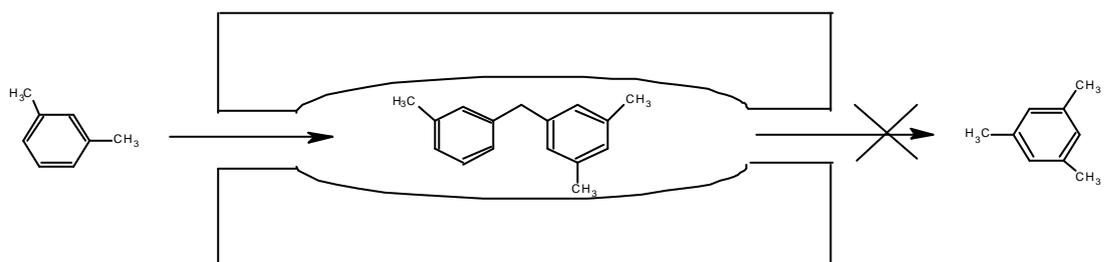


Figura 5 - Tipos de selectividad geométrica

III.1.6.1.2 Selectividad de naturaleza electrostática

La selectividad electrostática tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Ella es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas, la misma es la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación. En catálisis, dicha selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de las cavidades de las zeolitas.

Mientras que la selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al), naturaleza del catión de compensación, etc. (11).

III.1.7 Actividad

La gran actividad que poseen las zeolitas (hasta 1.000 veces mayor para ciertas moléculas), justificó el reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas e impuso su utilización como catalizadores. Debido a sus propiedades ácidas y de tamiz molecular, la altísima actividad que presentan estos sólidos se explica en gran parte por:

- Una densidad mucho mayor de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que en las sílice-alúminas amorfas).
 - Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos, debido a la condensación capilar dentro de los poros de las zeolitas.
 - Campos eléctricos importantes dentro de los canales y cavidades, lo cual conduce a una polarización de los enlaces interatómicos de las moléculas.
-

III.2 ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS

La estructura de una zeolita determinada define, en una gran extensión, su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. El tamizado molecular depende del tamaño y de la forma de los canales, así como de las cavidades de la zeolita y las dimensiones de las moléculas de reactivos y productos que ingresan o difunden desde estos canales y cavidades.

Por todo lo antes mencionado, puede deducirse que una comprensión de los procesos industriales que involucran zeolitas, lleva obligatoriamente implícito el conocimiento de las estructuras porosas de estos sólidos. A continuación se describe a manera de ejemplo la estructura de las zeolitas utilizadas en el presente trabajo (Zeolita Y y Zeolita ZSM-5).

III.2.1 Zeolita Y

La zeolita Y presenta una relación Si/Al superior a 1,5. Pertenece al sistema cúbico y cuando está completamente hidratada y en forma sódica, presenta un parámetro de celda que varía entre 25,0 y 24,18 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. Esto hace que presente 192 tetraedros por celda unitaria. La estructura cristalina de estas zeolitas puede describirse a través de la unión de dos tipos de poliedros:

- Un doble anillo de seis miembros, C_6-C_6 , formado por la unión de anillos dobles de seis tetraedros.
 - Un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja β o caja sodalita.
-

La unión de estos C_6-C_6 con cuatro de las caras hexagonales de las cajas β o caja sodalita, forman un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la supercaja α , con un diámetro interno igual a $12,4 \text{ \AA}$ y a la cual se ingresa a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8 \AA (Figura 6).

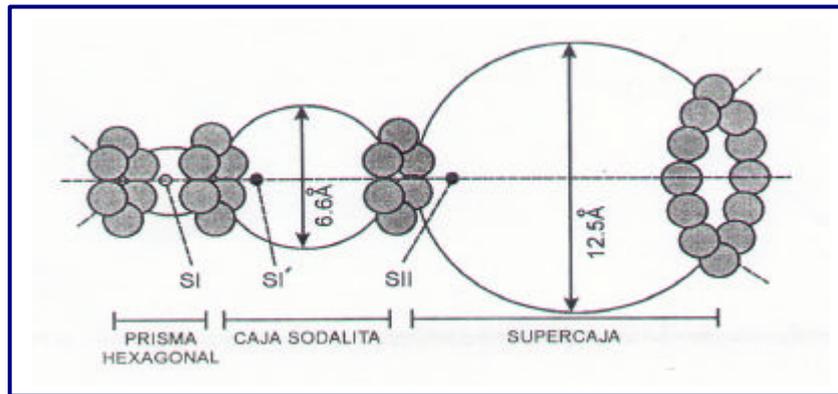
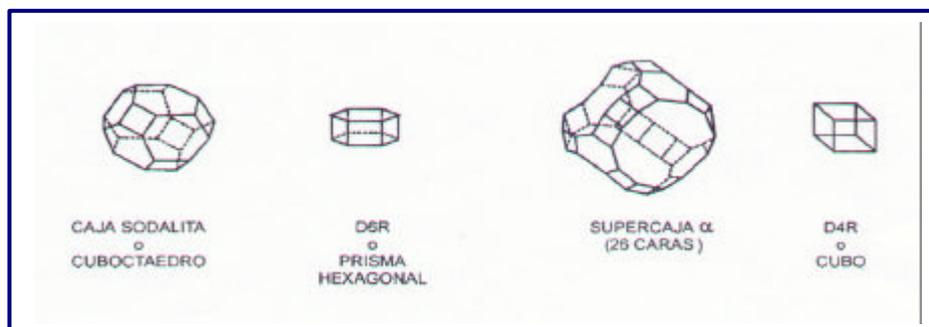
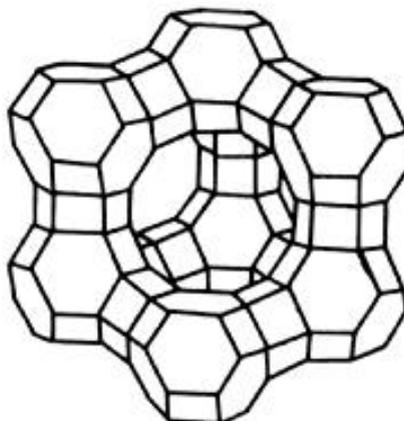


Figura 6 - Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita

La combinación de las supercajas α entre sí con las cajas sodalitas origina la estructura final de la zeolita (Figura 7). Ésta presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:



(a)



(b)

Figura 7 –(a) Unidades de construcción (b) Estructura de la zeolita Y

- Un sistema formado por la unión de supercajas α y a las cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a 7,8 Å.
- Un sistema de canales formado por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , a las cuales se penetra por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2,2 Å.

Si el segundo sistema de canales, debido a su reducido diámetro de poro, es inaccesible para moléculas orgánicas e inorgánicas, para el primero es lo suficientemente grande como para permitir el acceso de la mayoría de las moléculas comúnmente utilizadas como reactivos (11).

III.2.2 Zeolita ZSM-5

El nombre genérico de zeolita pentasil se le atribuye a una nueva familia de zeolitas caracterizadas por un alto porcentaje en silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito).

Esta zeolita pertenece al grupo C_5-T_1 y presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



El tamaño de poro, la alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación no sólo en la industria petrolera, sino también en la petroquímica y química fina. En la Tabla 2-a y 2-b, Apéndice No. 2, se presentan algunas características de las zeolitas como son: compensación, estructura, densidad de sitios activos, volumen libre y sistemas de canales de las zeolitas (4).

La construcción de la zeolita ZSM-5 se realiza a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (Figura 8a). La asociación de estas unidades conduce a la formación de cadenas (Figura 8b), las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (Figura 8c). La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas, dicha combinación se hace de tal forma que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas, dando como resultado una estructura tridimensional, de simetría ortorrómbica. La zeolita, dependiendo de la relación Si/Al, presentará los siguientes parámetros de celda unitaria:

$$a = 20,10-20,07 \text{ \AA} \quad b = 19,90-19,86 \text{ \AA} \quad c = 13,40-13,36 \text{ \AA}$$

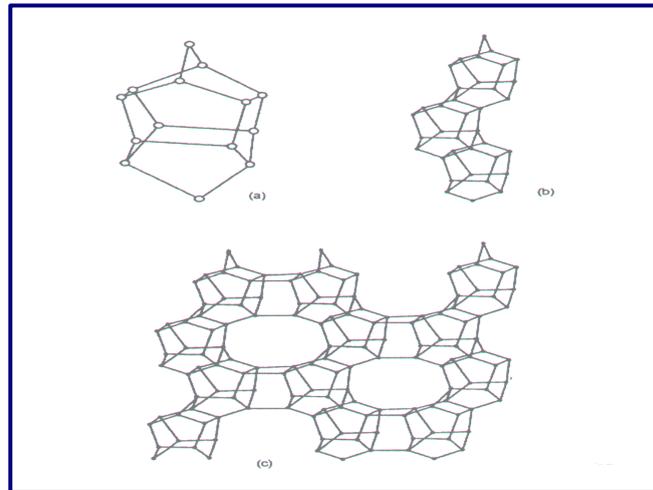


Figura 8 - Unidades de construcción de las estructuras de la zeolita ZSM-5

La estructura presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å (Figura 9).

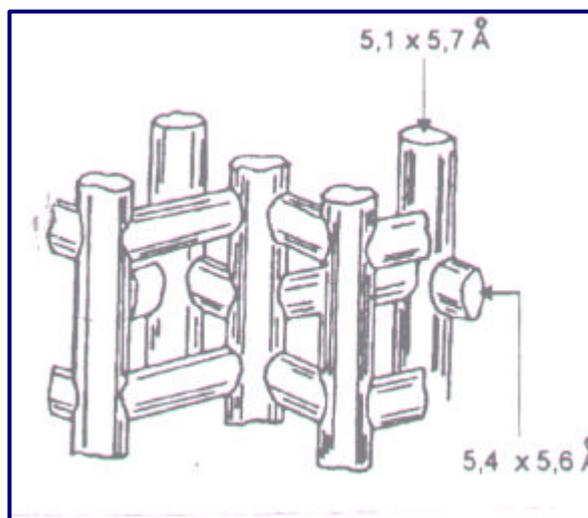


Figura 9 - Sistema poroso de la zeolita ZSM-5

III.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Para asegurar que las zeolitas sintetizadas y/o modificadas mantengan las propiedades catalíticas deseadas (porcentajes de pureza, cristalinidad, etc.), se debe realizar una caracterización fisicoquímica bastante completa de las muestras de los sólidos a utilizar.

Esta caracterización permite determinar la presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas que puedan alterar los procesos industriales en los cuales son utilizadas las zeolitas, modificando entre otras cosas, la actividad y las propiedades de selectividad de forma del sólido.

Entre las técnicas de análisis físico-químicas más empleadas se pueden mencionar: difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, adsorción física de gases, etc.

III.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X tiene su fundamento en la Ley de Bragg, cuyo principio está basado en la incidencia de un haz de rayos X en la superficie de un cristal a cierto ángulo θ , donde una parte es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión. Los requisitos para la difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma muy regular. La ecuación 1 se llama **ecuación de Bragg** y es de importancia fundamental (15).

$$n\lambda = 2xd_{(h,K,l)} \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

Una importante fracción de los materiales en el mundo son cristalinos. Esta cristalinidad lleva implícita la periodicidad tridimensional de una **celda unidad**, la cual está definida por tres vectores no-coplanares **a**, **b** y **c**, que constituyen la base del sistema de coordenadas que describe la estructura de un material cristalino. La magnitud de estos vectores y los ángulos que se forman entre pares de vectores son los llamados parámetros o constantes de la celda unidad, a , b , c , α , β y γ (algunas veces se les llama incorrectamente, parámetros de red).

La conformación de un material cristalino puede ser representada por un número infinito de celdas unidades idénticas conectadas entre sí. Por ello, para describir la estructura de este tipo de materiales es suficiente describir sólo una de esas celdas, la celda unidad. Como las dimensiones de la celda unidad son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación de la región de rayos-X, la interacción de este tipo de radiación con la materia puede generar el fenómeno de difracción. En este proceso se pueden observar interferencias constructivas siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada por la ecuación de Bragg (ver Figura 10) (16).

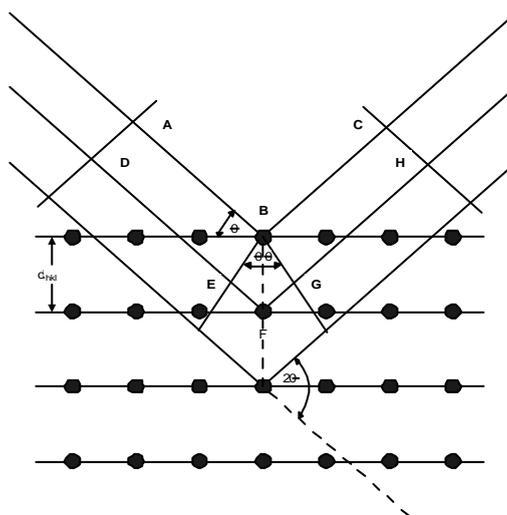


Figura 10 - Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg

La difracción de rayos X es una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de las zeolitas, ya que éstas presentan patrones de difracción de rayos X característicos. Al registro que contiene información sobre la posición de los máximos de difracción, la forma de esos máximos y sus intensidades, realizado con una película fotográfica o por medios electrónicos, se llama **patrón de difracción**. Estos patrones pueden ser utilizados de dos formas, **cualitativamente**, para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas y **cuantitativamente**, para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria (11). En la Figura 11 (a) y (b) se muestra a manera de ejemplo los difractogramas patrones de los sólidos utilizados en el presente trabajo.

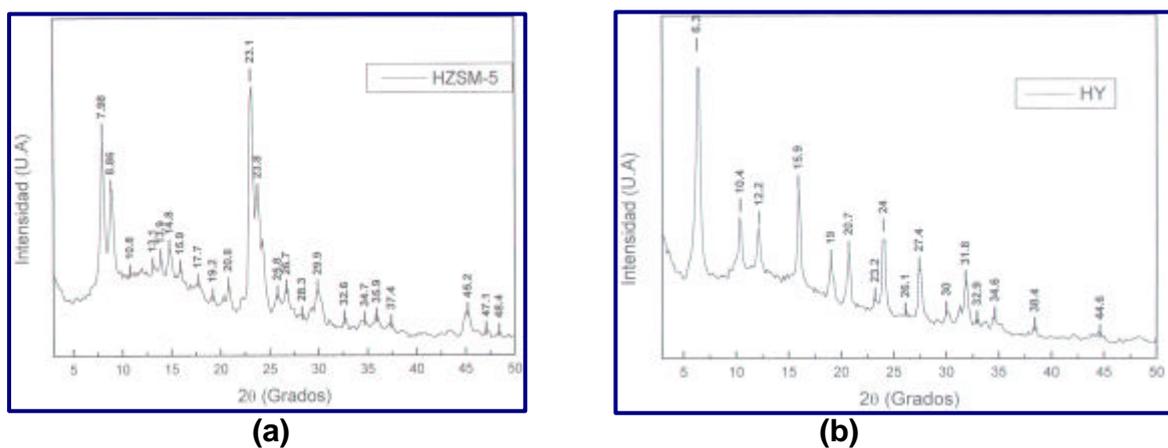


Figura 11 – Difractogramas patrones de Rayos-X de las zeolitas: (a) HZSM-5, (b) HY

III.3.2 Adsorción física de gases

La adsorción física, o adsorción de “Van der Waals”, fenómeno fácilmente reversible, es el resultado de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del sólido y la sustancia adsorbida (17). La adsorción física de gases es utilizada para estimar el grado de cristalinidad de una zeolita.

La energía superficial intrínseca de cada sólido adsorbente, hace que éste tenga mayor o menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato). Cuando la energía de atracción supera los 50 kcal/mol se habla de adsorción química, y cuando por el contrario esa energía es del orden de 10 ó menos kcal/mol se habla de adsorción física, la cual se caracteriza por la reversibilidad del fenómeno adsorción/desorción.

Existen dos métodos empleados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas: el **método volumétrico**, en donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente y el **método gravimétrico** en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza.

Diferentes gases y vapores se adsorben a grados diferentes en condiciones comparables. Así el benceno se adsorberá más fácilmente que la acetona a la misma temperatura y dará una concentración mayor de adsorbato para una presión dada en el equilibrio. Como regla general, los vapores y gases se adsorben más fácilmente cuanto mayor es su peso molecular y menor su temperatura crítica, aunque las diferencias químicas como el grado de insaturación de la molécula, también influyen sobre el grado de adsorción. Los llamados gases permanentes ordinariamente se adsorben sólo a un grado relativamente pequeño, por ejemplo el metano (17). El gas más utilizado es el nitrógeno en fase líquida a presión atmosférica (-196 °C). El uso de temperaturas

bajas aumenta la posibilidad de interacciones mediante las fuerzas débiles de adsorción, por lo que se facilita las mediciones experimentales (11).

La adsorción física se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte a una presión relativa bien determinada hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El portamuestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas. Esto se repite para diferentes dosificaciones de gas (18).

La cantidad adsorbida a una presión P está descrita por la siguiente expresión:

$$\text{Cantidad adsorbida (moles/g)} \propto (P/P_0)_{S,G,T} \quad (2)$$

Donde P/P_0 es la presión parcial del gas (la cual rige la adsorción), siendo P_0 la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo. Como se ve de esta relación, la cantidad adsorbida está directamente relacionada con la presión parcial, mantenida por el sólido y el gas, a una temperatura constante. La adsorción física se caracteriza por su reversibilidad, ya que al disminuir la presión, decrece la cantidad adsorbida y viceversa. A esta relación se le denomina **isoterma de adsorción**. Por lo tanto, una isoterma de adsorción no es más que una gráfica que representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa.

Existen tres expresiones matemáticas empleadas comúnmente para describir los equilibrios de adsorción de vapor: las isotermas de Langmuir, de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y de Freundlich (17). En el caso particular de las zeolitas, la adsorción en el espacio intracristalino regular de dichas zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de

Brunauer), lo cual indica un casi completo llenado de los poros a presiones relativamente bajas (Figura 12). En estas isothermas la adsorción se incrementa rápidamente y luego alcanza un valor constante para presiones relativas bajas ($P/P_0 \leq 0,15$). Aunque inicialmente este tipo de isoterma fue asignada a una adsorción en monocapa, actualmente se sabe que la misma es característica de una adsorción en multicapa en sólidos microporosos. El valor límite de la adsorción refleja el completo llenado de los microporos (11). La extrapolación de la parte plana de la isoterma hasta una presión relativa de cero, permite obtener el volumen microporoso del sólido.

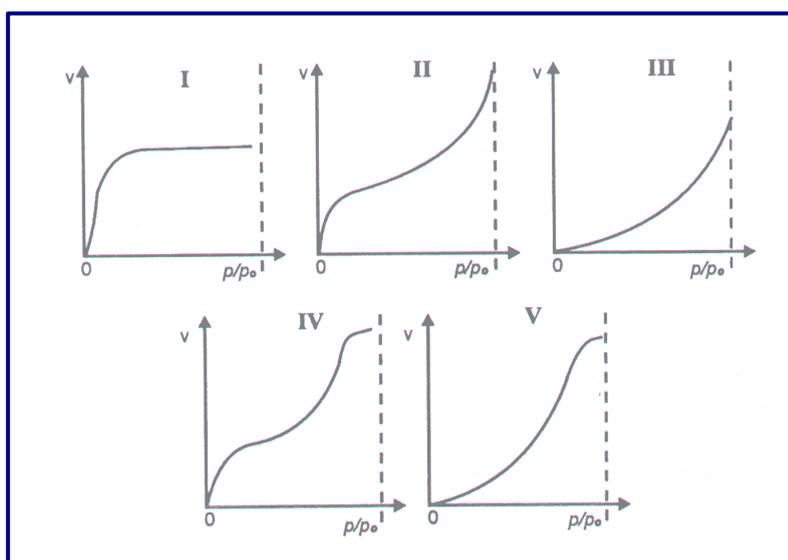


Figura 12 - Clasificación de las isothermas según Brunauer

La isoterma puede sufrir alteraciones debido a modificaciones en la microporosidad del sólido. En el caso específico de zeolitas sometidas a procesos de desaluminación, la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad y a la formación de meso y macroporos, lo cual produce una gran disminución en la capacidad de adsorción para valores de P/P_0 cercanos a cero (Figura 13) (11).

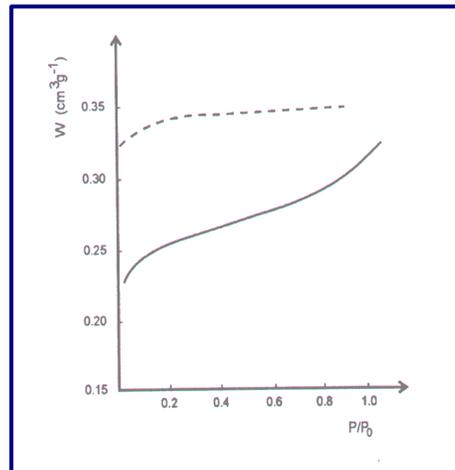


Figura 13 - Isotermas de adsorción de zeolitas Y: muestra patrón (--); muestra desaluminada con vapor de agua (-)

III.3.3 Microscopia Electrónica de Transmisión

La Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) es una de las técnicas más poderosas para caracterizar la morfología de pequeñas partículas soportadas y a su vez estudiar fenómenos tales como la sinterización y la migración. Estudios realizados (19) establecen que esta técnica permite estudiar, entre otras cosas:

- Dispersión de la fase metálica: tamaño, forma, distribución y orientación.
- Intercrecimientos cristalinos.
- Distribución de microporos.
- Formación de poros.

III.3.4 Análisis químico por absorción atómica

Esta técnica es empleada para determinar la composición elemental de la zeolita. A través de ella se puede conocer la cantidad de cada elemento que conforman al sólido y así determinar la relación Silicio/Aluminio másica en dicho material.

La absorción de radiación por los sistemas suele describirse por medio de la representación gráfica de dicha absorción en función de la longitud de onda; tal representación recibe el nombre de espectro de absorción. Los valores de la cantidad de energía necesarias para los diferentes procesos responsables de la absorción son bien definidos y característicos de cada especie química, por lo tanto, su espectro de absorción es también definido y característico, siendo en consecuencia de utilidad para contribuir a la identificación cualitativa de dicha especie (20).

El fenómeno de absorción se rige por la ley de Lambert-Beer, la cual establece que cuando un haz de radiación monocromática atraviesa una solución que contiene una especie absorbente, la energía radiante del haz se reduce progresivamente como consecuencia de la absorción de parte de la energía por las partículas de dicha especie química. La disminución de energía depende de la concentración de la sustancia responsable de la absorción, así como de la longitud del recorrido del haz a través de la solución. Esta ley expresa cuantitativamente estas relaciones por medio de la siguiente expresión (21):

$$A = \hat{I} \times b \times c \quad (3)$$

III.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

El XPS fue desarrollado a mediados de los años 60 por K. Siegbahn y su grupo de investigadores. K. Siegbahn fue galardonado con el premio Nóbel de Física en 1981 por su trabajo en XPS (22).

El fenómeno está basado en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en 1905, en donde el concepto del fotón fue usado para describir la expulsión de electrones desde una superficie cuando los fotones chocan con él. Para XPS, Al $K\alpha$ (1486,6 eV) o Mg $K\alpha$ (1253,6 eV) son con frecuencia las energías de fotón escogidas. Otras líneas de R-X también pueden ser escogidas, tales como Ti $K\alpha$ (2040 eV). La técnica de XPS es altamente específica en la superficie, debido al corto rango de los fotoelectrones que son excitados desde el sólido. La energía que los fotoelectrones producen al dejar la muestra es determinada usando un Analizador Concéntrico de Hemisferios, que consiste en dos hemisferios de metal uno en forma cóncava y otro en forma convexa, los cuales se encuentran ordenados de tal manera que sus centros de curvatura coinciden. Distintos potenciales son ubicados en cada hemisferio de tal forma que se origine un campo eléctrico entre los dos hemisferios (23), el cual da un espectro con una serie de picos de fotoelectrón. La energía válida de los picos es característica de cada elemento. Las áreas de los picos pueden ser utilizadas (con los factores de sensibilidad apropiados) para determinar la composición de la superficie del material. La forma de cada pico y la energía válida puede alterarse ligeramente por el estado del material del átomo de emisión. Por ello, la técnica de XPS puede proporcionar información acerca de los enlaces químicos. Esta técnica no es sensible al hidrógeno o al helio, pero puede detectar el resto de los elementos y puede llevarse a cabo en condiciones UHV, Alto Vacío, estas condiciones se encuentran en un rango de presiones de 10^{-9} milibar, tomando en cuenta que la presión atmosférica es de aproximadamente 1 bar. Esto significa que el número de

átomos de gas en una cámara UHV es de $1/10^{12}$ de aire por unidad de volumen (24).

Las primeras aplicaciones del XPS al estudio de zeolitas demostraron que en zeolitas NaX, NaY, NaX y NaMOR, la relación Si/Al en la superficie del cristal era relativamente cercana al doble de la masa total del sólido.

El uso del XPS para evaluar las energías de ligaduras del O_{1s} ha sido reportada para NaX, NaY, NaA, ZSM-5 y CaA (25), obteniéndose una buena correlación entre la energía de enlace O_{1s} y la fuerza básica del oxígeno (26). Como era de esperarse, la energía de ligadura del O_{1s} desciende casi linealmente con el incremento de la relación atómica Si/Al de las zeolitas Y, X y A.

Es importante evitar la presencia de coque en los estudios de XPS dado que saltos en el pico del O_{1s} pueden resultar de la donación de carga del coque a los oxígenos estructurales. También se ha observado que usando un alto potencial de aceleración (8 a 10V) se favorece la reducción de los iones Na^+ a metal (27). En la Figura 14 se muestra el espectro patrón de XPS del platino.

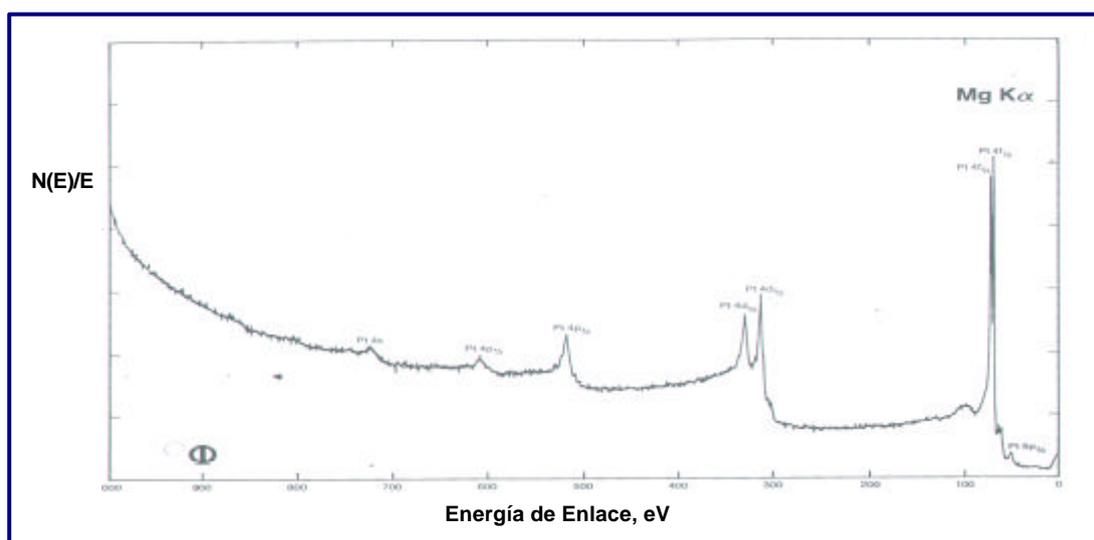


Figura 14 – Espectro de XPS del Platino

III.3.6 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

El proceso de absorción selectiva de fotones de la energía dada por la ecuación (4) se denomina Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), y fue descubierto por Zavoisky (28) en la Unión Soviética en 1945. Este descubrimiento precedió un año al de la resonancia magnética nuclear (RMN), descubierta simultáneamente por las escuelas de Purcell en Harvard, y de Bloch en Stanford (29).

$$h\nu = g * m_B * B \quad (4)$$

Es una técnica de caracterización en la cual se cuantifica el momento dipolar magnético del spin de un electrón no apareado, como consecuencia de que el mismo precesa en presencia de un campo magnético a una cierta frecuencia. Cuando esa frecuencia es igual a la de un campo de microondas presente, absorbe un fotón de dicho campo (resonancia) y ocupa un estado energético con respecto al campo magnético mayor aplicado. Luego de un cierto tiempo, el spin vuelve a su estado inicial (relajamiento).

Este fenómeno se detecta para una población equivalente de spines, como la derivada segunda de una curva Lorentziana. Como el fenómeno de resonancia es altamente sensible al ambiente magnético, esto se reflejará en las posiciones de las líneas del espectro, y sus formas más o menos anchas están relacionadas con los mecanismos de relajamiento que operan en el sistema que se estudia.

Observando los cambios en las señales de resonancia para un catalizador soportado, bajo diversas condiciones, se puede obtener información sobre los cambios físicos a niveles atómicos y moleculares que pueden ocurrir sobre dicho sólido.

En la Figura 15 se muestra por medio del análisis de RPE los diferentes ambientes magnéticos de catalizadores bifuncionales del tipo 0,5%Pt/H[Ga]ZSM-5 (Si/Ga) = 42) y 0,5%Pt/H[Al]ZSM-5, después de la reacción de Transformación de acetona a MIBK (30).

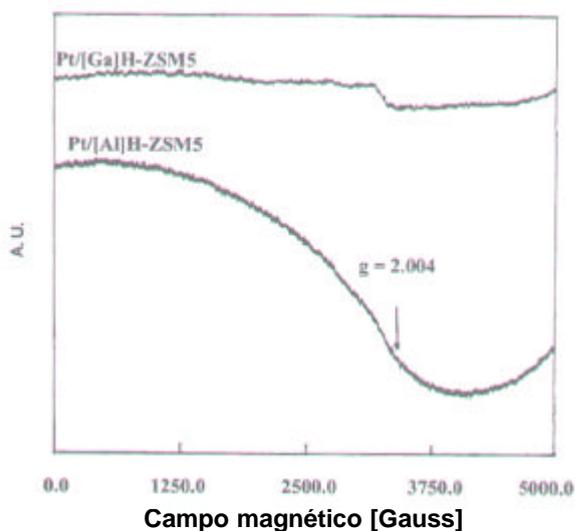


Figura 15 – Espectro RPE de catalizadores 0,5%Pt/H[Ga]ZSM-5 (Si/Ga) = 42) y 0,5%Pt/H[Al]ZSM-5 (Si/Al) = 40) frescos calcinados-reducidos y después de la reacción de Transformación de acetona a MIBK

III.4 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

Uno de los adelantos más importantes de décadas anteriores fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de las propiedades catalíticas. Los catalizadores bimetálicos se han comercializado para la reformación catalítica de nafta obtenida de la destilación del petróleo a gasolinas de alto octanaje. En el área de refinación, son utilizados para la isomerización, hidrogenación e hidrocrqueo; y en el área petroquímica, los catalizadores de Pd-Au son utilizados en la síntesis de acetato de vinilo, el cual es un líquido incoloro, muy inflamable soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos e insoluble en agua. Se polimeriza espontáneamente dando lugar al poliacetato de vinilo o acetato de polivinilo (PVA), de este polímero se derivan otros como el alcohol polivinílico y el copolímero poli (acetato de vinilo-co-alcohol vinílico). Estos productos constituyen la base de muchos adhesivos y pinturas de emulsión de agua (31). También se han utilizado catalizadores bimetálicos del tipo Ag-Au y Cu-Au en la oxidación parcial de olefinas.

Los catalizadores bimetálicos no sólo son importantes en el aspecto comercial sino también son atractivos para realizar estudios mediante catalizadores modelos, los cuales permiten estudiar los cambios que ocurren estructuralmente, en las propiedades físicas y químicas del catalizador cuando se adiciona un segundo metal.

Numerosos trabajos en esta área, inicialmente estuvieron orientados a la relación entre la actividad catalítica y la estructura electrónica de los metales, al estudio de la actividad catalítica como una función de composición de aleación, y por último a la determinación de las propiedades electrónicas del metal. La aleación de un metal del Grupo VIII y un metal del Grupo IB (p.ej., Ni-Cu) ha recibido particular atención al respecto, debido a que se ha propuesto que los electrones "d" del metal, juegan un papel importante en las propiedades catalíticas

de los sólidos. Para este tipo de aleaciones, el metal IB se considera donador de electrones "s" al Grupo VIII de banda "d" y así, por este modelo, se piensa que es posible controlar la densidad del electrón "d". Las aleaciones de estos grupos han sido estudiadas por autores tales como Meitzner y col. (32). Ellos mencionan el factor electrónico que existe entre los metales, proponiendo que cuando un sistema bimetálico (IB-VIII), al cual se le introduce un 60% de un metal del Grupo IB, el metal del Grupo VIII llenará por completo sus orbitales "d", decreciendo fuertemente la capacidad hidrogenante del metal del Grupo VIII.

En los catalizadores bimetálicos, la influencia del segundo metal sobre la actividad, estabilidad y selectividad depende sobre todo, de la naturaleza de la interacción "metal-metal" y por supuesto de la "metal-soporte", las cuales están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas. Si uno de los compuestos metálicos es ferromagnético en su estado puro, mientras que el otro no, la magnetización va a depender de la interacción producto de la unión de ambos metales (33).

El desarrollo de nuevas técnicas de caracterización ha permitido entender mejor las propiedades intrínsecas de los catalizadores bimetálicos. Por ejemplo, mediante técnicas de análisis de superficie, tales como: espectroscopía Auger y adsorción de nitrógeno, se ha mostrado que las superficies y las composiciones en volumen de un catalizador bimetálico pueden diferir significativamente. Tal información es crítica para la interpretación de datos catalíticos en un sistema bimetálico.

Basándose en estudios realizados sobre catalizadores de Pt-Cu/SiO₂ preparados por impregnación y reducción con hidrógeno a 750 K, se ha determinado que los catalizadores con esta aleación tienen el mismo tamaño de partícula que los catalizadores que sólo poseen platino, cuando ambos catalizadores son preparados bajo condiciones similares. También se ha concluido que los estudios de las partículas metálicas dependen sólo de su diámetro, sin

embargo, para diámetros superiores a 3,0 nm, hay un constante aumento de la superficie con cobre, alcanzándose una cantidad equivalente a dos monocapas de cobre para un diámetro de partícula de 8,0 nm. Pero, para diámetros por debajo de 3,0 nm no se ha encontrado evidencia de aumento de superficie (10).

En el caso de Pt-Cu, se puede afirmar que esta aleación es bastante exotérmica por lo que se esperan cambios más pronunciados en la estructura electrónica tanto del cobre como del platino, de los que se podrían obtener con otras aleaciones tales como: Pt-Au, Pt-Ag (aleaciones endotérmicas) ó Pt-Re, Pd-Ag (aleaciones moderadamente exotérmicas) (33).

III.4.1 Clasificación de catalizadores bimetálicos

En general, los catalizadores bimetálicos se dividen en dos grandes grupos, estos son:

- Aleaciones $\left\{ \begin{array}{l} - \text{Soportados} \\ - \text{Agregados} \end{array} \right.$
- No soportados.

Los estudios más recientes están dirigidos a los catalizadores soportados debido a la importancia tecnológica de tales sistemas. Un catalizador de aleación consiste en dos metales mutuamente solubles que poseen una composición en volumen bien definida. La composición en volumen de un catalizador bimetálico de aleación puede obtenerse mediante los métodos de difracción de rayos X, y en muchos casos, se encuentra una relación casi lineal entre la constante de trama y la composición de aleación (34). Mientras que los agregados bimetálicos, consisten en combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones de

volúmenes conocidos y éstos no pueden ser estudiados fácilmente por difracción de rayos X. Las limitaciones de miscibilidad en el volumen implican que el grado de dispersión del metal tenga un fuerte efecto sobre la estabilidad del agregado bimetálico, por consiguiente, las condiciones físicas y químicas que favorezcan el crecimiento de cristales para tales sistemas pueden ocasionar la separación de los dos metales constituyentes.

Los efectos los efectos de aleación de los metales se pueden clasificar en dos clases (35):

- **Efectos geométricos**

Están relacionados con los arreglos geométricos y el número de átomos en la superficie del metal que participan en la formación de los intermediarios esenciales de la reacción en cuestión. Es por esta razón que el número de átomos parece ser particularmente importante.

- **Efectos relacionados con cambios en la estructura electrónica de los átomos después de la aleación o formación del bimetálico**

Al introducir un segundo metal en el sólido ya impregnado puede que ocurra una interacción entre ambos metales, lo cual pudiese crear un reareglo electrónico entre ambos o entre los metales y el soporte.

III.4.2 Selectividad y Actividad en los catalizadores bimetálicos

Aunque los sistemas bimetálicos pueden usarse para mejorar la actividad catalítica, es más interesante considerar en estos sólidos el aumento de selectividad hacia un producto dado, así como un aumento en la estabilidad. Por ejemplo, en el reformador catalítico o hidrocraqueo se prefieren productos como parafinas ramificadas y aromáticos, y es necesario minimizar el rendimiento de

gases livianos tales como CH_4 y C_2H_6 . Los catalizadores bimetálicos ofrecen un medio para aumentar la selectividad hacia los productos líquidos, ya que son los más valiosos en este proceso (10).

En el área de la química fina los primeros intentos en el campo de de las reacciones de condensación aldólica, se han avocado a la síntesis de intermediarios importantes en la síntesis de medicamentos. La reacción elegida para tal fin corresponde a la reacción de condensación aldólica de Knoevenagel. La reacción de Knoevenagel (36) consiste en la condensación de un grupo metilénico activo con un aldehído o cetona. Si se usa benzaldehído, la reacción de condensación es más simple, pues sólo existe la posibilidad de condensación entre el grupo metilénico y el aldehído. En general, el intermediario formado (el aldol) se deshidrata dando lugar a la correspondiente olefina. La reacción es estereoselectiva y el producto final el β -alquil o β -aril está en forma *cis* al grupo menos voluminoso. Por otra parte, si la fuerza ácida del ester metilénico varía, por ejemplo colocando diferentes sustituyentes unidos al metileno, entonces la reacción en sí, puede ser utilizada como agente titulante para la basicidad de los catalizadores empleados. Así, en la reacción de condensación entre el benzaldehído y diversos acetatos, se puede llegar a la formación de intermediarios interesantes para la síntesis de dihidropiridinas. Las dihidropiridinas no solamente son interesantes desde el punto de vista de investigación de compuestos heterocíclicos sino también por sus aplicaciones como derivados farmacéuticos antihipertensivos. A. Corma y col. (37-40) probaron esta reacción usando zeolitas X e Y intercambiadas con metales alcalinos: Li, Na, K y Cs, usando benzaldehído y varios ésteres malónicos. Sus resultados indican que estos sólidos son activos y selectivos (100%) con respecto a las aminas normalmente usadas: piridina y piperidina). La actividad incrementa cuando la relación Si/Al y electronegatividad del contra catión disminuyen.

III.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Debido a que las reacciones químicas comúnmente se producen en varias etapas, la utilización de catalizadores que posean más de una función, permite que dichas reacciones ocurran en un menor número de etapas aparentes, a una mayor velocidad y con la mejor selectividad hacia el producto deseado.

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene funciones activas, a diferentes reacciones, y muy probablemente con actividades diferentes (1). Las transformaciones sobre catalizadores bifuncionales se efectúan a través de una sucesión de etapas químicas que involucran ambos sitios activos, en particular cuando se trata de catalizadores del tipo metal/H-zeolita, son los sitios ácidos y los sitios hidro-deshidrogenantes, y desde luego las etapas de transporte entre dichos centros. Numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica emplean este tipo de catalizadores en reacciones de:

- a) Eliminación de heteroelementos (hidrotratamiento).
- b) Ruptura de enlaces c-c (hidrocraqueo, selectoreformado, desparafinado).
- c) Rearreglos (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte aromático C₈,...).
- d) Deshidrocicooligomerización (aromatización de parafinas).

III.5.1 Catalizadores bifuncionales a partir de zeolitas

Los metales de transición soportados sobre zeolitas, sirven como catalizadores de numerosas reacciones, dentro de las cuales se pueden citar: hidrogenación e isomerización de alcanos ligeros, hidrocraqueo, etc., así mismo estos catalizadores son usados en diversos procesos industriales tales como:

Dewaxing, Hysomer, Unicracking-JHC, Selectoforming, etc.) y en procesos petroquímicos como el Isolene, el Cyclar, entre otros (41).

Se ha demostrado (42), que los sitios ácidos activos para un gran número de reacciones químicas son los grupos hidróxilos, cuya naturaleza y fuerza está influenciada por algunos parámetros que son inherentes al sólido, tales como la naturaleza de los cationes de compensación, el grado de intercambio de estos cationes en la estructura zeolítica, el 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 soportados sobre zeolita puede ser aportada por un metal noble (Pt, Pd, Ni,...), por sulfuros mixtos de los grupos VI (Mo, W) y VIII (Ni, Co), o por óxidos metálicos (Ga_2O_3 , ZnO_3 , Cr_2O_3), los cuales proporcionan los sitios metálicos activos. Sin embargo, es sumamente importante disponer de información acerca de ciertos parámetros que contribuyen a la caracterización de estos catalizadores tales como:

- a) Los mecanismos de reducción causantes de la dispersión de la fase metálica sobre las cavidades zeolíticas.
 - b) Los mecanismos de reducción-reoxidación de la misma sobre todo si se ha producido una sinterización o simplemente ha sido recubierto por material orgánico.
 - c) La relación que puede existir entre el grado de dispersión de la fase metálica y la actividad hidro-deshidrogenante en diferentes moléculas.
-

III.6 TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK

La metilisobutilcetona (MIBK) 4-metil-2-pentanona, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$, es un solvente industrialmente importante, el cual luego del metacrilato de metilo y el bisfenol A es el tercer producto de mayor producción en toneladas/año obtenido a partir de la acetona.

La MIBK es un líquido inflamable, transparente, poco soluble en agua, pero es miscible con los solventes orgánicos comunes. La MIBK forma un azeótropo con el agua, con una composición molar en acetona igual 0,98 a presión atmosférica (101,3 kPa) (43). La aldolización de la MIBK con otras metilcetonas puede producir cetonas que contienen de 9 a 15 carbonos, por ejemplo: la aldolización con acetona produce diisobutilcetona y la autocondensación de 2 moléculas de MIBK produce 2,6,8-trimetil-4-nonanona. La condensación con 2-etilhexanal produce 1-tetradecanal (7-etil-2-metil-4-undecanal), el cual es un valioso surfactante intermediario. Algunas de sus propiedades físicas y químicas pueden observarse en la Tabla V (44).

Tabla V - Propiedades Físicas y Químicas de la Metilisobutilcetona

PUNTO DE EBULLICIÓN, 760 mmHg: 116,1 °C	PUNTO DE FUSIÓN: -84°C.
GRAVEDAD ESPECÍFICA (H₂O= 1): 0,803 g/ml (20 °C, líquido).	PUNTO DE IGNICIÓN: 458,8 °C (860 °F).
DENSIDAD DE VAPOR (aire = 1): 3,450 g/ml	PUNTO DE INFLAMACIÓN: 22,7 °C (73 °F).
SOLUBILIDAD EN AGUA (% peso): 2% (ligeramente soluble).	PRESIÓN DE VAPOR: 10 mmHg (30,0°C), 7,5 mmHg (25°C).
P.M.: 100,16 g/gmol	DESCRIPCIÓN: Líquido incoloro de olor agradable, inflamable.

La funcionalidad del grupo carbonilo de la MIBK conduce a que puede ser hidrogenado sobre catalizadores de níquel produciendo metilisobutilcarbinol (4-metil-2-pentanol o metilamilalcohol). En procesos industriales se co-produce metilisobutilcarbinol durante la hidrogenación del óxido de mesitilo para producir MIBK. La rata de producción de metilisobutilcarbinol-MIBK durante esta reacción puede dirigirse hacia la producción de metilisobutilcarbinol utilizando una presión más elevada que la normal de hidrógeno. El metilisobutilcarbinol es usado para producir aditivos de aceites tales como el tiosulfatodialquílico de zinc. Este es producido en Estados Unidos por Shell y por Union Carbide (1,12 \$/kg, Octubre 1994) (45).

III.6.1 Proceso Industrial para la producción de la MIBK

La MIBK es producida industrialmente por tres rutas distintas: 1) un proceso de 3 etapas (pasos) utilizando acetona e hidrógeno como alimentación y procediendo vía diacetonaalcohol y óxido de mesitilo como intermediarios; 2) una síntesis de una etapa (paso) a partir de acetona e hidrógeno; y 3) un proceso de una etapa (paso) de mezclas de cetonas a partir de alcohol isopropílico. El proceso de 3 etapas representaba la tecnología convencional hasta finales de los años sesenta, pero luego fue sustituida por la síntesis más simple representada por el proceso de una etapa, la cual fue comercializada por Veba-Chemie y Deutsche Texaco en Alemania, y por Tokuyama Soda en Japón (46). Adicionalmente, Eastman desarrolló un proceso de una sola etapa el cual no fue patentado, que utilizaba acetona como materia prima y co-producía otros sub-productos. A pesar de las mejoras ofrecidas por el proceso que sigue la ruta directa, muchas de las antiguas plantas de 3 etapas continúan aún en operación (45).

La ruta de una etapa a partir de 2-propanol co-produce diisobutilcetona y acetona, y es empleado en los Estados Unidos por Union Carbide. Los detalles de la deshidrogenación en fase vapor del 2-propanol y del proceso de condensación para la producción de acetona, MIBK y de cetonas mayores han sido descritos en patentes recientes. El proceso convierte una mezcla azeotrópica 2-propanol - agua alimentada sobre cobre soportado en catalizador a 220°C, y produce una mezcla de productos que contiene 2propanol (11,4%), acetona (52,4%), MIBK (21,6%) diisobutilcetona (6,5%) y 4-metil-2-pentanol (2,2%) (45).

En el proceso de tres etapas (Figura 16), la acetona pasa a la fase líquida por una condensación catalizada por un álcali para luego formar diacetonaalcohol. Algunos óxidos de metales alcalinos, hidróxidos metálicos (sodio, bario, potasio, magnesio, y lantano) y resinas de intercambio aniónico son descritas en la literatura como catalizadores apropiados. La selectividad hacia la diacetona alcohol se encuentra típicamente entre 90 – 95% en peso (47). En el segundo paso la diacetona alcohol es deshidratada a óxido de mesitilo sobre un catalizador ácido tal como ácido fosfórico o sulfúrico (47). La reacción ocurre en el rango de 95-130°C y la selectividad hacia óxido de mesitilo es de 80-85% en peso. Una conversión en un paso de acetona a óxido de mesitilo también es posible. Finalmente, la hidrogenación selectiva del enlace olefínico en el óxido de mesitilo es realizado sobre un reactor de lecho fijo tanto en fase líquida o vapor. En fase líquida la reacción se lleva a cabo a 150°C y 0,69 MPa, en fase vapor la reacción puede realizarse a presión atmosférica y a temperaturas de 150-170°C. La reacción es muy exotérmica y produce 8,37 kJ/mol (48). Para prevenir que la temperatura se dispare y para obtener una alta selectividad, la conversión por pasos es limitada en la fase líquida y en fase vapor se utilizan comúnmente gases inertes para diluir los reactantes. El catalizador empleado en ambos procesos, fase vapor y fase líquida, contiene níquel, paladio, cobre (49,50), y complejos de hidruro de rodio (51). La conversión completa de mesitilóxido puede ser obtenida con selectividades de 95-98% (45).

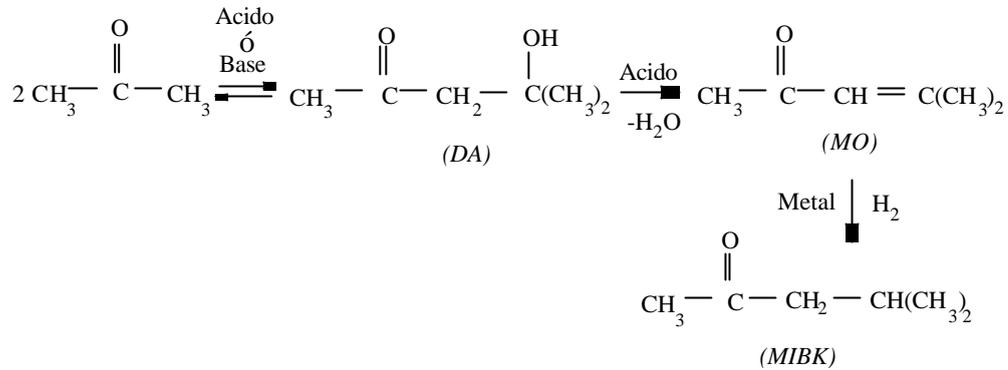


Figura 16 – Esquemática de la obtención industrial de MIBK en tres etapas

La Figura 17 ilustra el proceso empleado por Hibernia Scholven (52) para producir MIBK en tres etapas. Este proceso está diseñado para lograr la recuperación intermedia de los refinados de diacetonaalcohol y óxido de mesitilo. En la primera etapa la acetona y el hidróxido de sodio diluido son alimentados continuamente al reactor a baja temperatura y con un tiempo de residencia de aproximadamente una hora. El producto es entonces estabilizado con ácido fosfórico y el resto de la acetona que no reaccionó es enviada a la corriente de producción de la diacetonaalcohol cruda. Luego se agrega más ácido fosfórico y la diacetonaalcohol es deshidratada a óxido de mesitilo en una columna de destilación. El óxido de mesitilo es recuperado en el tope de ésta columna y es alimentado a una próxima columna de destilación en donde la acetona residual es removida y reciclada para formar una corriente que contiene 98-99% de óxido de mesitilo. El óxido de mesitilo es luego hidrogenado a MIBK en una destilación reactiva llevada a cabo a presión atmosférica y a 110°C. Simultáneamente la hidrogenación y la rectificación son ejecutadas en columnas rellenas con lechos catalíticos de paladio, y produce MIBK a partir del óxido de mesitilo con selectividades por encima del 96% (45).

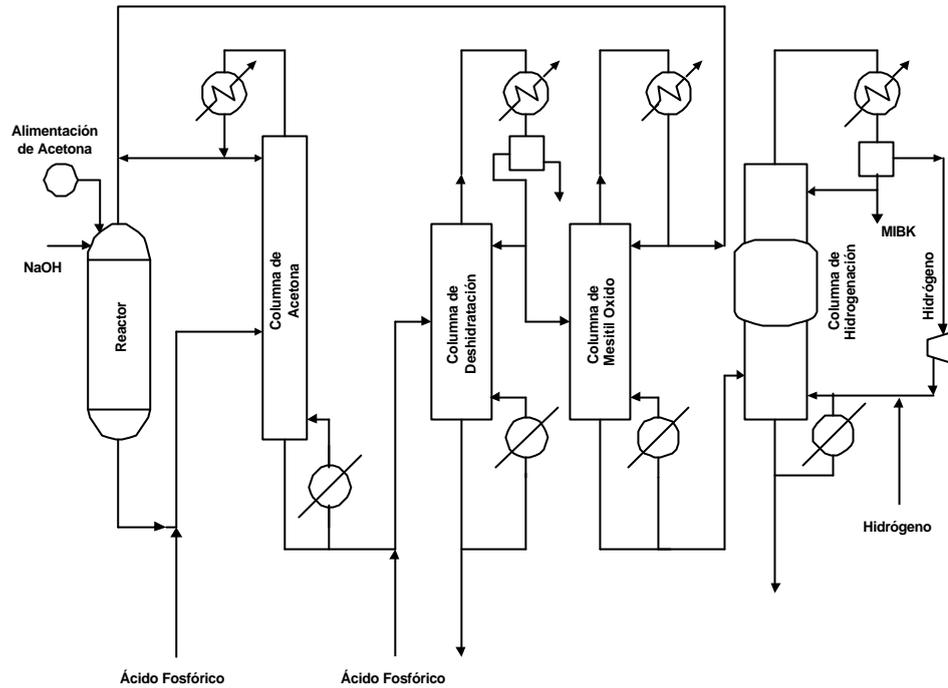


Figura 17 - Proceso de Producción de MIBK en tres Etapas

La producción de MIBK en una sola etapa (Figura 18) a partir de acetona e hidrógeno ofrece una menor inversión en equipos y menores costos operacionales, evita la baja conversión de la acetona en la primera etapa y la reversión del óxido de mesitilo a acetona en el segundo paso, como ocurre en el proceso de 3 etapas. La síntesis directa es realizada utilizando catalizadores multifuncionales cuyos efectos son: aldolización ácida, deshidratación e hidrogenación.

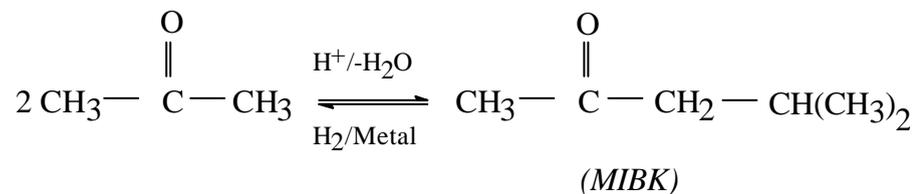


Figura 18 – Esquematación de la obtención de MIBK en una sola etapa aparente utilizando catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita.

La patente de Veba-Chemie (53-55) describe a un catalizador compuesto por una resina de intercambio catiónico cargado con 0,05% de paladio y por el cual circula una alimentación con una relación molar de H₂: acetona de 2:1, a una temperatura y a una presión de 135°C y 6,2 MPa. A estas condiciones un 96% de selectividad hacia la MIBK es obtenida con una conversión de acetona del 35%. La MIBK refinada es entonces recuperada de cuatro columnas de refinación, en las cuales la primera remueve los hidrocarburos livianos, y la segunda recicla la acetona sin convertir. Aguas arriba de las dos últimas columnas se encuentra un decantador el cual es utilizado para separar la fase acuosa. La tercera columna remueve la mezcla de 2-propanol y agua. La cuarta columna produce la MIBK refinada por el tope, mientras que los productos más pesados (diisobutilcetona) son extraídos por la corriente del fondo. Un proceso similar es realizado por la Deutsche Texaco (56-59) bajo las siguientes condiciones de operación: 130-140°C y 3 MPa, obteniendo una conversión de acetona del 40% y con un consumo de 1,4 kg de acetona por kg de MIBK producido, tal como se muestra en la Figura 19 (60).

En el proceso en una sola etapa utilizado por Tokuyama Soda se emplea un catalizador de fosfato de zirconio impregnado con 0,1-0,5 % en peso de paladio (59-63). Según los resultados arrojados por la planta piloto (61), a una temperatura de 140°C, una presión de 3 MPa y con una relación molar de hidrógeno: acetona de 0,2, la selectividad hacia la formación de la MIBK es del 95% con una conversión de acetona del 30%. El producto del reactor permite la recuperación de la MIBK en tres columnas con un separador de fases entre la primera y segunda columna.

Sumitomo Chemical. Co (66-68). Y Mitsubishi Kasei. Co (69) han patentado un proceso en una sola etapa utilizando un catalizador que contiene niobio y paladio. En el caso de Sumitomo Chemical se ha reportado una

selectividad de 93,5% hacia la MIBK con una conversión de acetona de 41,8%, a una temperatura de 160°C y una presión de 2 MPa (46,70-78).

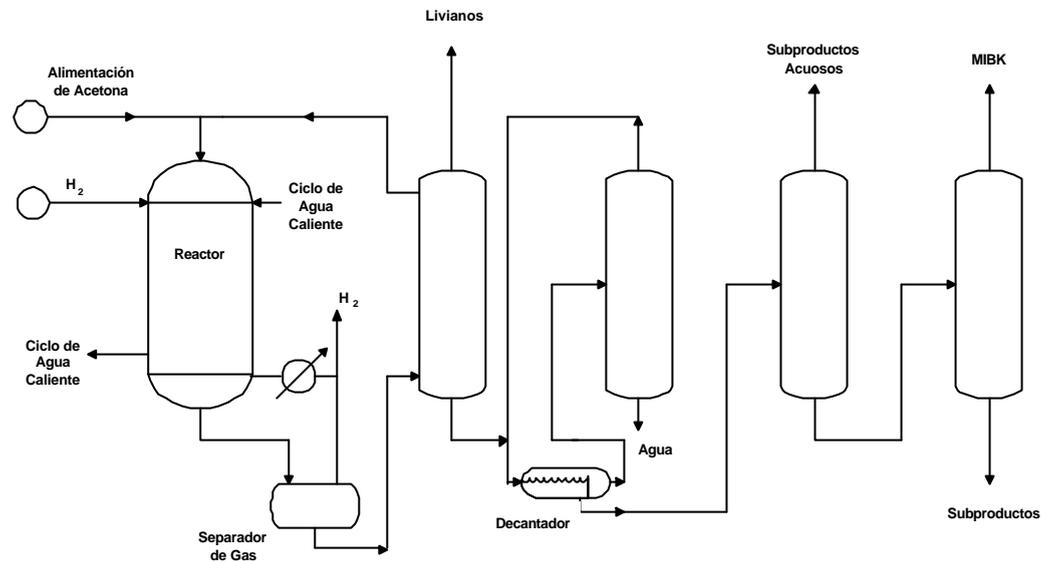


Figura 19 - Proceso en una etapa utilizado por Deutsche Texaco para la Producción de MIBK

Recientes estudios analizan el empleo de catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita en la producción de MIBK, encontrándose que la selectividad hacia este compuesto es mayor, debido a las propiedades de doble función de los catalizadores usados y de las estructuras de las zeolitas. El mecanismo propuesto para esta síntesis se muestra en la Figura 20 (79).

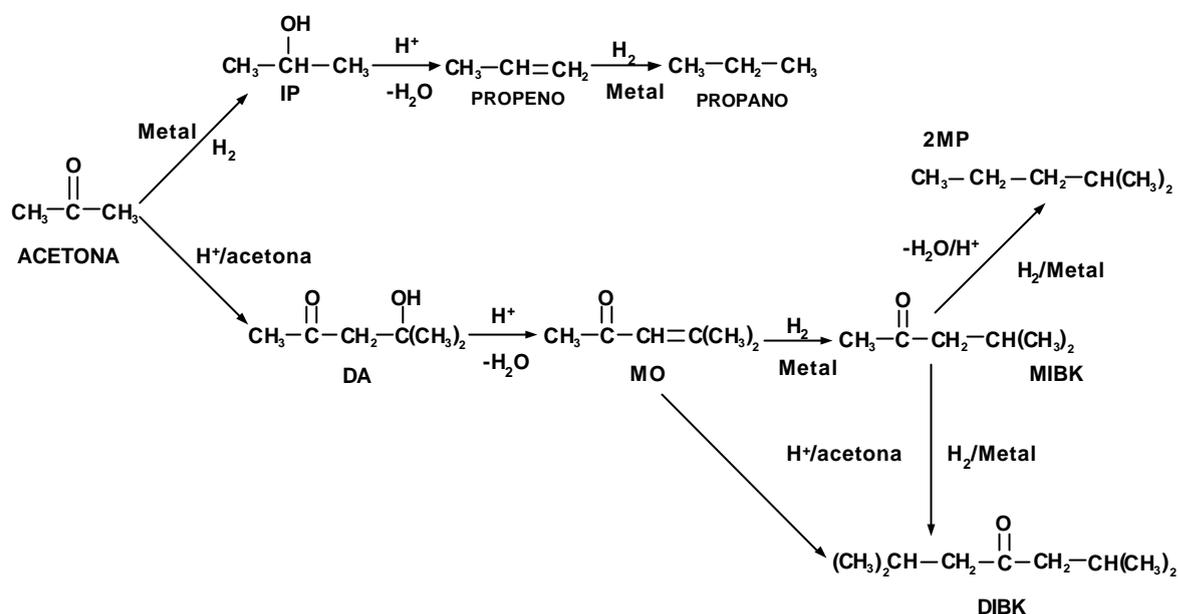


Figura 20 – Esquema de reacción propuesto para la Transformación de acetona a MIBK

III.6.2 Condiciones óptimas de reacción

Melo y col. (79) han realizado estudios sobre la obtención de la MIBK a partir de acetona, determinando las condiciones óptimas de operación y obteniendo una excelente selectividad y una mayor estabilidad catalítica. Dichos estudios han demostrado que las condiciones más favorables para esta reacción a una presión total de una atmósfera son: trabajar a altas presiones de acetona y a bajas presiones de hidrógeno, siendo la relación más adecuada $P_{\text{ac}}/P_{\text{H}_2} = 3$. Igualmente se determinó, que la temperatura óptima de reacción a presión atmosférica es cercana a 160°C , utilizando catalizadores bifuncionales del tipo Pt/HZSM-5, lo cual minimiza su desactivación y genera mayor selectividad hacia la MIBK.

Para las condiciones de operación descritas anteriormente se ha encontrado que las propiedades catalíticas (actividad, estabilidad y selectividad) dependen considerablemente de la relación entre el número de sitios ácidos teóricos, (n_A), y el número de centros metálicos accesibles, (n_{Pt}), (n_{Pt}/n_A). Igualmente, se ha determinado, que la etapa limitante de la reacción es inicialmente efectuada sobre los sitios metálicos y luego, una vez que los catalizadores poseen suficientes centros hidro-deshidrogenantes, la etapa cinética limitante se realiza sobre los centros ácidos. Sin embargo, en el caso de la MIBK, parecen existir dos posibilidades para la etapa limitante sobre los centros ácidos: la aldolización de la acetona y la deshidratación de la diacetonalcohol (DA).

En otro estudio, Melo y col. (80) demostraron que la etapa cinéticamente limitante en la transformación de acetona a MIBK es la aldolización de dos moléculas de acetona para formar la DA, la cual a su vez requiere de sitios de gran fuerza ácida para que dicho paso pueda ocurrir.

III.6.3 Distribución de los productos

Los productos de reacción mayoritarios a isoconversión del 10% en función de la temperatura de reacción (Figura 21) son el IP (isopropanol) y el IPE (isopropileter) a una temperatura de 70°C. Estas sustancias representan hasta un 93% de los productos de reacción, pero a medida que aumenta la temperatura de la reacción, estos disminuyen rápidamente hasta los 130°C donde sólo se aprecian las trazas de los mismos.

La producción de la (MIBK), aumenta considerablemente entre 110 y 160°C alcanzando un 70% de selectividad en el rango de temperatura de 160 a 190°C, y luego, a partir de allí, comienza a disminuir.

A temperaturas superiores a 130°C el IP y el IPE no se forman y los productos mayoritarios pasan a ser la MIBK e hidrocarburos ligeros como el propano (C₃) y el 2-metilpentano; así mismo, son observados en niveles de trazas los compuestos óxido de mesitilo (MO) y la diisobutilcetona (DIBK). La MIBK aparece como un producto primario de reacción.

Ahora bien, de la misma manera que se ha estudiado la síntesis de la MIBK sobre catalizadores Pt/HZSM-5, Chen y col. (4) han estudiado ésta reacción sobre catalizadores del tipo Pd/HZSM-5 en el rango de temperatura de 150-300°C, obteniendo resultados que demuestran que un máximo de actividad y selectividad en MIBK es alcanzado a una temperatura aproximada de 250°C.

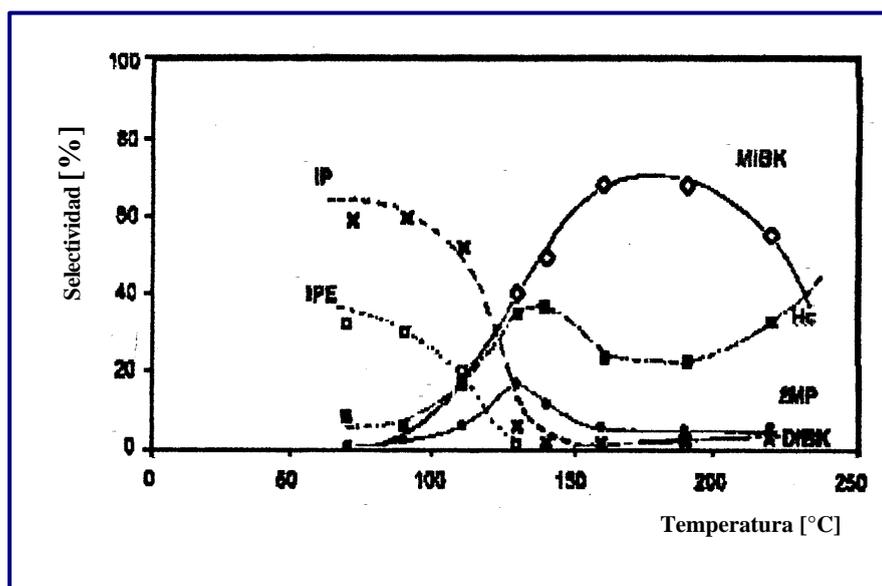


Figura 21 – Distribución de los productos en función de la temperatura

III.7 REACCIONES MODELO

El conocimiento de la estructura porosa no sólo es necesario para comprender la selectividad de la zeolita en una reacción dada, sino que además permite prever sus posibles aplicaciones industriales.

Existen varias reacciones modelo que permiten caracterizar la estructura porosa y determinar el tamaño de poro de las zeolitas. Algunas de ellas como el índice de restricción y la transformación de xilenos son utilizadas directamente sobre catalizadores ácidos, mientras que las transformaciones del *n*-decano y *n*-heptano, así como el índice de amplitud se aplican a catalizadores bifuncionales metal noble/zeolitas. Algunas de estas reacciones son utilizadas también para caracterizar la acidez de los sólidos: fuerza, densidad y tipo de sitio ácido. Otras reacciones se emplean para determinar el comportamiento de catalizadores zeolíticos básicos (81).

III.7.1 Caracterización de la estructura porosa de catalizadores bifuncionales metal noble/zeolitas.

Numerosos procesos industriales utilizan catalizadores en los cuales la zeolita ácida es modificada por el agregado de una función hidro-deshidrogenante (Ni, Pd, o Pt). En estos catalizadores bifuncionales, la caracterización de la estructura porosa no puede efectuarse utilizando las mismas reacciones modelos propuestas para zeolitas ácidas, ya que la presencia de la función metálica altera la actividad y la selectividad de la reacción. Para la caracterización de estos catalizadores se han propuesto al menos tres reacciones modelo: la Transformación del *n*-decano, la Transformación *n*-heptano y la medida del índice de amplitud o *spaciousness index* (SI) que involucra el craqueo de naftenos C₁₀.

En los catalizadores bifuncionales metal noble/zeolitas, la transformación de alcanos y naftenos se realiza a través de una sucesión de etapas químicas y de transporte entre los sitios ácidos y los sitios metálicos (Figura 25). La función metálica sólo debe deshidrogenar alcanos o naftenos e hidrogenar los intermediarios olefínicos, mientras que la función ácida debe isomerizar y craquear dichos intermediarios olefínicos. Un buen balance entre ambas funciones hace que la etapa limitante de la reacción se realice sobre los sitios ácidos. Puesto que estos se encuentran dentro de los canales y cavidades, los productos de reacción y las relaciones existentes entre ellos pueden utilizarse para caracterizar la estructura porosa de la zeolita. Estos catalizadores, bien balanceados presentan generalmente, selectividades que no varían en el transcurso de la reacción, ya que prácticamente no ocurre formación de coque.

La preparación de catalizadores metal noble/zeolitas se realiza por intercambio en condiciones de competencia de las NH_4 -zeolitas con complejos precursores que puedan descomponerse fácilmente ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$,...). Una calcinación previa, muy bien controlada antes de la reducción, asegura una fase metálica altamente dispersa (81).

III.7.1.1 Transformación del n-heptano

El comportamiento catalítico de los catalizadores bifuncionales preparados a partir de zeolitas, en hidroconversión (hidroisomerización e hidrocrqueo) de n-heptano, depende no sólo de las características de los sitios activos (ácidos y metálicos) sino también de la estructura porosa del sólido. El tamaño de los poros, el espacio disponible en las cercanías de los sitios ácidos y el modo de difusión (mono-, bi- o tridimensional) son los responsables de las diferencias que se observan en la actividad, estabilidad y selectividad de las diferentes zeolitas. Éstas diferencias, y particularmente las que corresponden a parámetros relacionados con la formación de isómeros monoramificados y productos de craqueo, permiten determinar el tamaño y las características del espacio en las cercanías de los

sitios ácidos. La reacción se realiza a 250°C, a presión atmosférica y con una relación H_2/n -heptano igual a 9. Para cubrir todo el rango de conversión (2-80%) y obtener una distribución detallada de los productos se emplean diferentes pesos de catalizador (50-200 mg) y/o diferentes flujos de n-heptano (0,1-12 ml/h) (81).

La Figura 22 muestra el esquema global de Transformación del n-heptano, el cual es considerado como válido para todos los alcanos.

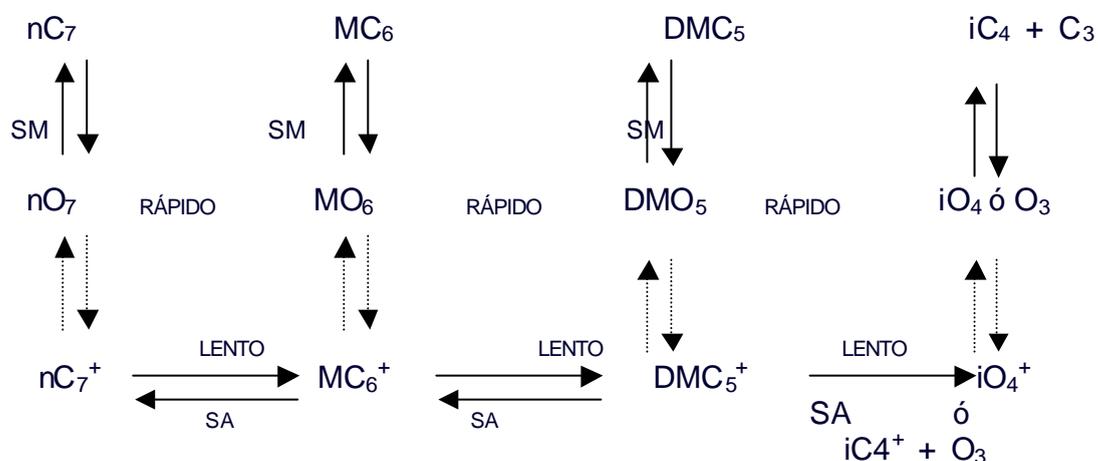


Figura 22 - Esquema de reacción para la transformación de alcanos sobre catalizadores bifuncionales

Los esquemas de isomerización y craqueo de alcanos, tomando como ejemplo al n-decano, son los que se muestran en la Figura 23. Las isomerizaciones se realizan por saltos de alquilo (Figura 23a) o a través de intermediarios ciclopropanos protonados (Figura 23b), mientras que las reacciones de craqueo se producen por ruptura de los carbocationes formados en posición β a la carga (Figura 23c).

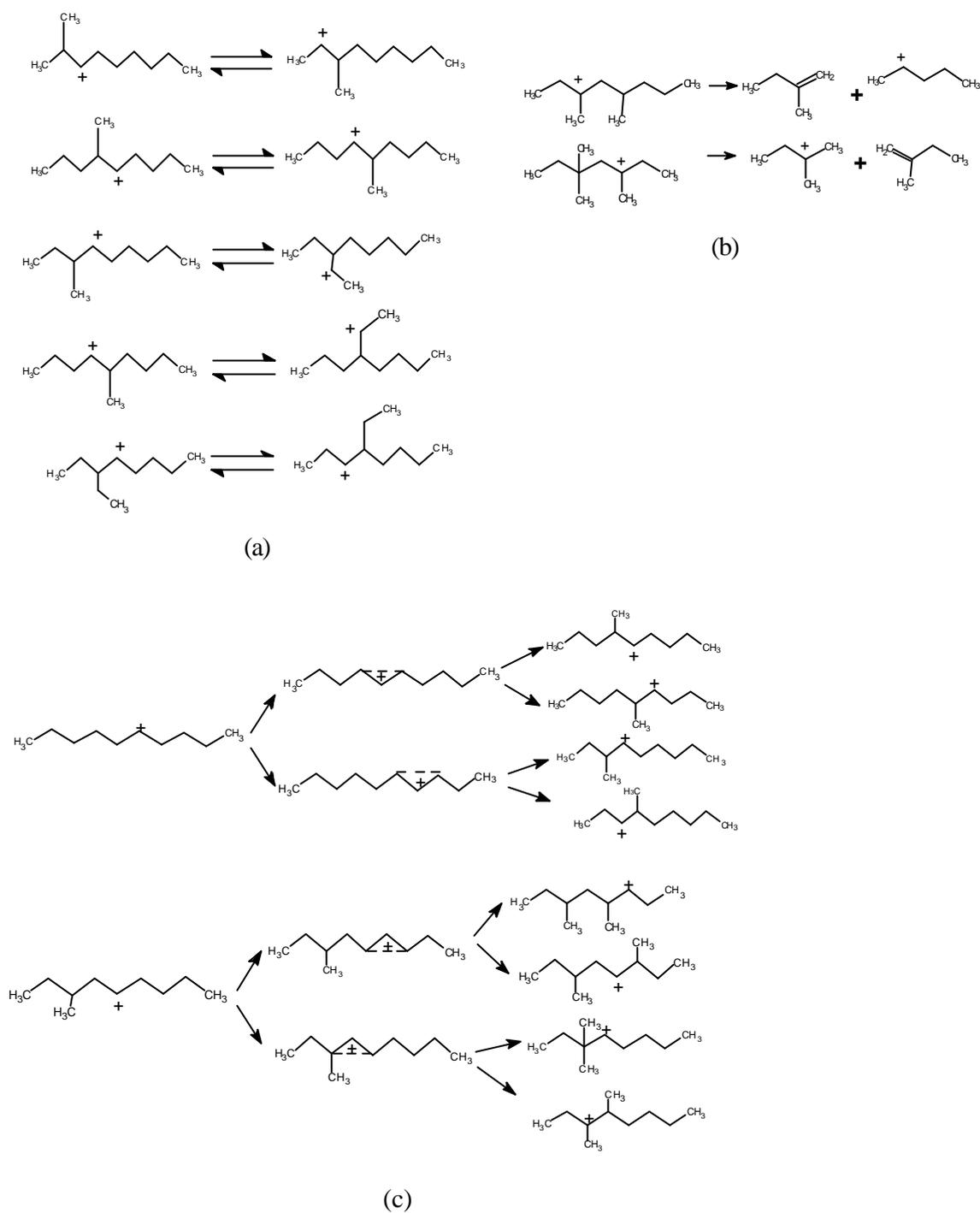


Figura 23 - Esquemas de isomerización y craqueo de alcanos: (a) isomerización por salto de grupo alquilo; (b) craqueo; (c) isomerización a través de intermediarios ciclopropanos protonados

No hay que olvidar que en el caso de la Transformación de *n*heptano, sobre catalizadores Platino/zeolita, las propiedades catalíticas no sólo dependen de la estructura porosa de la zeolita (espacio disponible cerca de los sitios activos y camino de difusión de reactantes y productos), sino que dependen igualmente de las características de los sitios activos, y en particular, del balance entre los sitios ácidos y deshidrogenantes, representado por la relación **nPt/nA**. Cualitativamente, el efecto de esta relación (nPt/nA), sobre las propiedades catalíticas de todas las zeolitas es el mismo.

Cuando esta transformación se realiza bajo las condiciones establecidas anteriormente ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ y una relación $\text{PH}_2/\text{Pn-C}_7 = 9$), los resultados obtenidos evidencian que la actividad de los catalizadores Pt/HY es mucho mayor a la suma de la suma de las actividades de los constituyentes (metálico y ácido) por separado, por lo que se descarta un simple efecto aditivo. Sin embargo, queda la posibilidad de que este aumento de actividad sea el resultado de un efecto promotor de las especies metálicas sobre los sitios ácidos de la zeolita, creándose así un proceso monofuncional ácido promovido (82). Esta última idea también ha sido descartada, ya que al representar el comportamiento de la actividad inicial de estos catalizadores en función de la relación nPt/nA (Figura 24), se observa que se produce un incremento lineal para pequeños valores de nPt/nA y luego permanece constante, lo cual es típico para una transformación a través de un mecanismo bifuncional. Si el metal fuera un promotor de acidez, debería observarse un incremento sostenido de la actividad al aumentar la relación nPt/nA, lo cual no sucede.

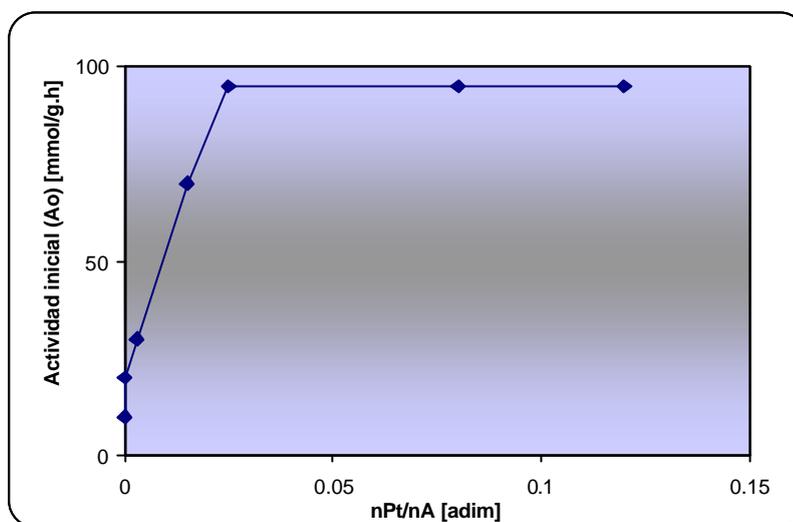
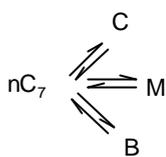
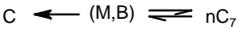


Figura 24 - Evolución de la actividad inicial, (A_o , mmol/g.h) en función de la relación nPt/nA , para catalizadores del tipo Pt/HY, con diferentes porcentaje de platino disperso.

Lo que sucede realmente, es que cuando el contenido de platino es bajo ($nPt/nA < 0,025$), el número de sitios ácidos entre dos sitios metálicos es mucho mayor al necesario para la transformación de las n -parafinas, y aparentemente, el n -C₇ se craquea y se isomeriza conjuntamente. Al no existir el suficiente número de centros metálicos, los sitios ácidos son poco “alimentados” con intermediarios olefínicos y de allí la poca actividad en isomerización, permitiendo la formación de oligómeros de elevado peso molecular que desactivan el sólido.

Cuando el contenido de platino es elevado ($nPt/nA \geq 0,15$), la actividad permanece constante, y la probabilidad de que todos los sitios ácidos sean “alimentados” con intermediarios olefínicos provenientes de los centros metálicos es realmente alta, esto permite que el n -heptano se transforme a través de etapas sucesivas en isómeros monoramificados y finalmente en productos de craqueo. En la Tabla VI se muestra en forma resumida lo anteriormente expuesto.

Tabla VI - Influencia de la relación nPt/nA sobre la actividad, estabilidad y selectividad en la Transformación de $n-C_7$ sobre catalizadores Pt/HY

nPt/nA	$\leq 0,03$	$0,03 < - < 0,15$	$\geq 0,15$
Actividad	Baja	Máxima	Máxima
Estabilidad	Baja	Máxima	Perfecta
Selectividad			

Para valores de nPt/nA intermedios, las olefinas pueden transformarse sucesivamente en olefinas monoramificadas y multiramificadas antes de encontrar otro sitio hidro-deshidrogenante. Sin embargo, el número de sitios ácidos no es tan elevado entre los sitios metálicos como para favorecer los productos de craqueo.

Cualquiera que sea la zeolita, la actividad aumenta para pequeños valores de nPt/nA , para luego hacerse constante o decrecer; la estabilidad aumenta, hasta hacerse perfecta en algunos casos y la selectividad en general, también aumenta. Sin embargo, las diferencias en actividad, estabilidad y selectividad deben ser comparadas para un mismo valor de nPt/nA , si se desea discriminar entre los efectos debidos a los sitios catalíticos y los debidos a la estructura porosa de la zeolita. Es recomendable escoger el valor de nPt/nA más alto posible, ya que mientras más elevada es esta relación más parecido será el esquema de reacción aparente para la Transformación del n -heptano y la de las olefinas intermediarias sobre los sitios ácidos. En otras palabras, es recomendable ubicarse en condiciones donde la reacción no esté limitada por el paso inicial de la deshidrogenación que ocurre sobre los sitios metálicos.

III.7.1.2 Hidrogenación de tolueno

A través de esta reacción modelo se puede evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales, la cual debería estar relacionada al número de centros metálicos accesibles al reactante, que en este caso es el tolueno.

Las condiciones óptimas de reacción son las siguientes:

- Temperatura de reacción = 110°C
- Presión total = 1 atm
- Presión Parcial de H₂/Presión Parcial de Tolueno = 9

En estudios previos (5) de Hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales de tipo Pt/HZSM-5 y Pt/HY, se encontró que existe una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de moles accesibles en dichos sólido (Figura 25).

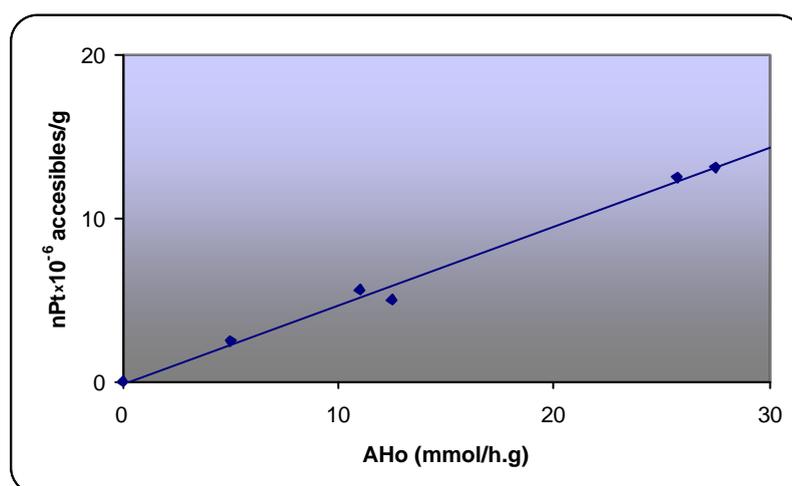


Figura 25 – Número de moles accesibles por gramo de catalizador (nPt) para catalizadores bifuncionales del tipo Pt/HZSM-5 y Pt/HY en función de la actividad hidrogenante inicial en la Hidrogenación de tolueno

III.7.1.2.1 El proceso de hidrogenación

La hidrogenación como proceso práctico en gran escala tiene su origen en los trabajos de Sabatier y colaboradores (83), quienes descubrieron que los hidrocarburos no saturados podrían hidrogenarse con éxito en fase vapor sobre un catalizador de níquel.

La mayoría de los compuestos no saturados adicionan hidrógeno en presencia de catalizadores metálicos del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt) con soporte o sin él (metales finamente divididos u óxidos metálicos). La reacción se lleva a cabo con los reactivos adsorbidos sobre una superficie sólida, donde están probablemente sujetos por enlaces hidrógeno-metal y carbono-metal, variando las condiciones de la reacción con la naturaleza de los sustratos y de los catalizadores.

La hidrogenación catalítica es el método convencional para eliminar o reducir los hidrocarburos aromáticos de los derivados del petróleo como son el kerosén, los destilados medios, los solventes parafínicos, etc. Los catalizadores de Pt, Pd o Ni soportados son muy activos a moderadas temperaturas durante el proceso de hidrogenación (84). Sin embargo, estos catalizadores son muy sensibles a los compuestos de azufre que se encuentran en la alimentación (85). No obstante, se han obtenido catalizadores metálicos soportados sobre zeolitas con muy buena resistencia al envenenamiento por azufre (86).

Estudios recientes en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno sobre diferentes metales del grupo VIII (87) reflejan un incremento en la relación de las constantes de adsorción de tolueno a benceno en la forma:



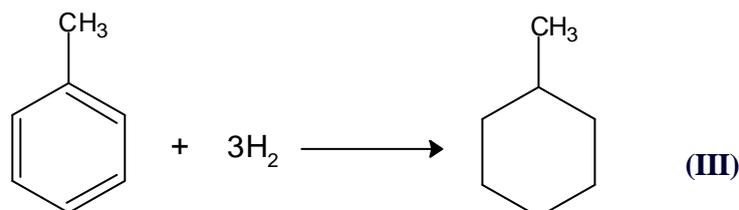
Se ha encontrado que la presencia en un medio reaccionante de ciertas sustancias, en cantidades insignificantes, son capaces de desactivar a un catalizador. El catalizador es envenenado como resultado de la adsorción del veneno sobre su superficie, lo cual impide el acceso de los reactantes. Este fenómeno puede ser reversible o irreversible. En muchas ocasiones es posible usar un veneno para que una reacción se lleve a cabo en la dirección deseada.

III.7.1.2.2 Aspectos termodinámicos de la hidrogenación

La termodinámica de la adición de hidrógeno a hidrocarburos insaturados y aromáticos indica que, a presión atmosférica, se obtienen equilibrios favorecidos por debajo de 200°C; no obstante, la hidrogenación es posible a presión elevada y a una temperatura superior a los 500°C. A menos de 100°C, las reacciones de hidrogenación son irreversibles y fuertemente exotérmicas (88).

La adición de hidrógeno a una molécula insaturada se traduce en una disminución de entropía del sistema. Las exigencias termodinámicas limitan la gama de presión y temperatura para obtener las transformaciones completas. Generalmente, es preferible trabajar a bajas temperaturas y presiones elevadas (89).

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



Esta reacción es altamente exotérmica, liberándose 48,95 kcal/mol de aromático convertido a 25°C.

III.7.1.3 Consideraciones generales

La mejor reacción modelo, para caracterizar el camino difusional o el espacio disponible cerca de los centros activos, es aquella en la cual un reactivo puede transformarse en varios productos a través del mismo mecanismo y sin que involucre pasos consecutivos. Ello hace que la selectividad no dependa de la naturaleza de los sitios ácidos.

Si se desea caracterizar el camino difusional es preferible que dicha reacción envuelva intermediarios mononucleares para así minimizar posibles limitaciones estéricas. Si lo que se busca es caracterizar el espacio disponible cerca de los sitios activos, el tamaño de reactivos y productos y las condiciones de reacción deben ser tales que permitan obviar las limitaciones difusionales. Además, el reactivo debe ofrecer la posibilidad de transformarse en forma competitiva, y a través del mismo mecanismo, en varios productos, actuando una de esas reacciones como sensible a la geometría y otra como referencia.

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

El procedimiento experimental y la metodología a seguir durante el desarrollo del estudio de la Transformación de acetona a MIBK se encuentran descritos en este capítulo. En primer lugar se comenzará por describir los soportes utilizados, zeolita ZSM-5 y zeolita Y, y las técnicas utilizadas para su caracterización, explicándose además el procedimiento para la síntesis de la zeolita ZSM-5. En segundo lugar será explicado el procedimiento empleado para la preparación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos en forma simultánea y consecutiva. Adicionalmente, serán descritas las técnicas utilizadas para la caracterización de dichos catalizadores. En tercer lugar será explicada la metodología para la realización de las reacciones modelo (Hidrogenación de tolueno e Hidrocraqueo de n-heptano).

Finalmente, se explicará la técnica empleada para la Transformación de acetona a MIBK en fase gaseosa utilizando todos los catalizadores preparados, para así determinar la influencia de las condiciones de preparación, en forma simultánea y consecutiva, en dicha reacción.

IV.1 Soportes utilizados

Los sólidos utilizados durante la realización de este estudio son zeolitas Y y ZSM-5.

IV.1.1 Zeolita Y

La zeolita Y fue suministrada por PDVSA-INTEVEP y se encuentra en su forma comercial, siendo PQ Corporation (Valfor) su fabricante. La zeolita presenta las siguientes especificaciones (Tabla VII).

Tabla VII – Especificaciones de la zeolita Y

PARAMETRO	VALOR
BET [m ² /g]	837
Si/Al	3

IV.1.2 Zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 fue sintetizada con una relación Si/Al igual a 20. El método utilizado para dicha síntesis es el propuesto por Guth y Caullet (14) (Apéndice N° 4). Una vez obtenido el sólido se filtra al vacío y se lava con agua destilada hasta lograr un pH neutro, a fin de eliminar el exceso de agente orientador (bromuro de tetrapropilamonio, TPA), secándolo posteriormente en estufa durante 24 horas a una temperatura de 100°C.

IV.2 Preparación de los soportes utilizados

Los soportes utilizados deben ser sometidos a un pre-tratamiento (calcinación), con la finalidad de eliminar algunas impurezas presentes en el sólido y para poder obtener los catalizadores con las características deseadas.

IV.2.1 Zeolita Y

La zeolita Y se somete primero a un tratamiento térmico (calcinación) para luego llevarla a forma amoniacal.

IV.2.1.1 Pre-tratamiento (calcinación)

Este tratamiento se realiza para eliminar las impurezas presentes en el sólido y consiste en una calcinación primero bajo un flujo de nitrógeno (N_2) a razón de $1 \text{ ml}/(\text{g}\cdot\text{s})$ y con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, siguiendo el perfil de temperatura representado en la Figura 26, hasta alcanzar 520°C donde el flujo de nitrógeno es sustituido por aire seco, para finalmente ser enfriado hasta temperatura ambiente.

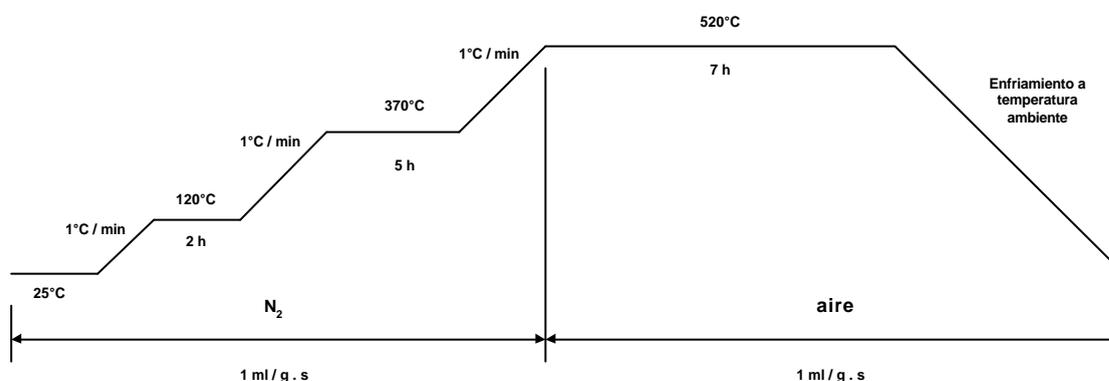


Figura 26 - Plan de calcinación de la Zeolita Y

IV.2.1.2 Intercambio

Seguido al pre-tratamiento, la zeolita se intercambia con una solución de acetato de amonio 2M bajo agitación continua y a una temperatura de 60°C durante 3 horas, empleando una relación solución/zeolita de $10 \text{ ml}/\text{g}$, luego el sólido es filtrado y lavado con agua destilada, para luego ser secado en la estufa. Este procedimiento permite obtener la zeolita en su forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-Y}$).

IV.3 Zeolita ZSM-5

Luego de su síntesis, la zeolita ZSM-5 es sometida a un tratamiento térmico similar al de la zeolita Y, el cual es descrito a continuación.

IV.3.1 Pre-tratamiento (calcinación)

Este tratamiento es realizado para eliminar el exceso de agente orientador y otras impurezas presentes en el sólido tales como restos de papel de filtro provenientes de la filtración realizada posterior a la síntesis, para ello, el sólido es sometido a un proceso de calcinación, primero bajo flujo de nitrógeno a una velocidad de 1°C/min hasta alcanzar la temperatura de 500°C, a través del perfil de temperatura mostrado a continuación, donde posteriormente el flujo de nitrógeno es sustituido por aire seco. (Figura 27).

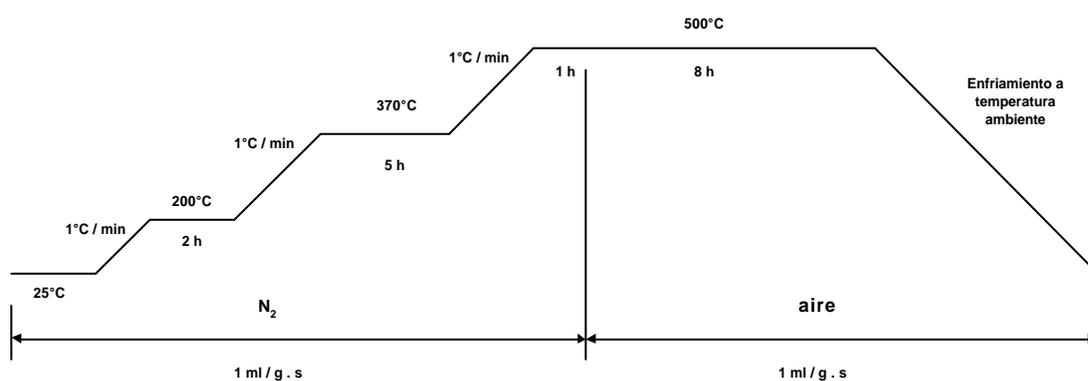


Figura 27 - Plan de calcinación de la Zeolita ZSM-5

IV.3.2 Intercambio

Una vez finalizada la calcinación, la zeolita se lleva a su forma amoniacal ($\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$) por medio de un procedimiento de intercambio similar al de la zeolita Y, pero bajo distintas condiciones tales como: relación solución/zeolita de 50 ml/g, temperatura de 95°C y tiempo de contacto de 24 horas.

Luego, para obtener la zeolita bajo forma protónica, el sólido se filtra para separarlo del resto de la solución de acetato de amonio, se seca en estufa durante 10 horas y se somete nuevamente a un proceso de calcinación similar al descrito anteriormente, con la única diferencia que sólo se utiliza aire seco. Este procedimiento permite transformar la zeolita a su forma protónica. El equipo utilizado para realizar el intercambio es mostrado en la Figura 28.

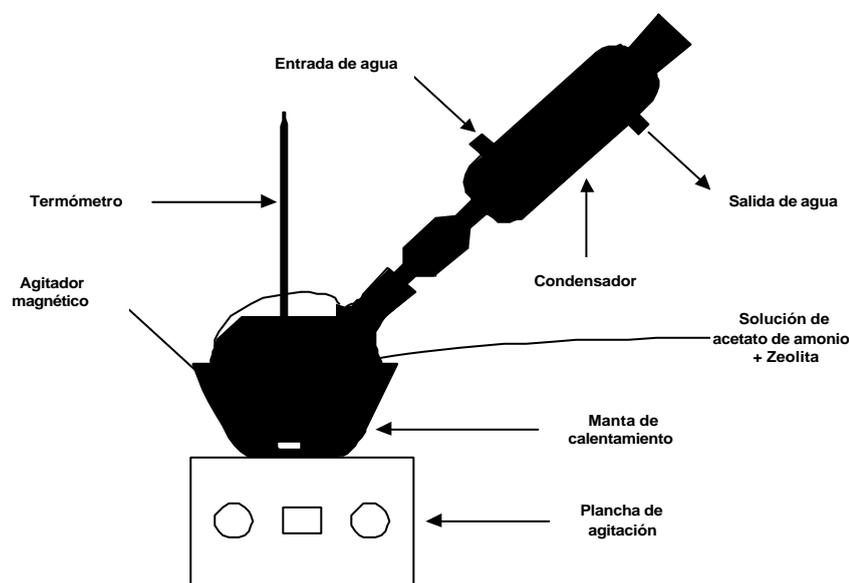


Figura 28 – Equipo utilizado para el intercambio iónico

IV.4 Caracterización de los soportes zeolíticos

Una vez obtenidos los soportes zeolíticos en forma protónica, estos son caracterizados mediante las siguientes técnicas:

IV.4.1 Difracción de Rayos-X

Como se señala en la revisión bibliográfica, esta técnica permite determinar la pureza y cristalinidad del sólido, así como también los parámetros de celda unitaria.

Los análisis de Difracción de Rayos-X se llevaron a cabo en un equipo **Phillips PW 1730** utilizando una radiación de Co K α ($\lambda = 1.790255 \text{ \AA}$) operando a 30 kV y 20 mA y a una velocidad de barrido de $2^\circ 2\theta/\text{min}$, en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la UCV.

IV.4.2 Adsorción física de Nitrógeno (N₂)

A través de este análisis se determina el área superficial aproximada de los sólidos, lo cual proporciona información de la porosidad del sólido y de posibles obstrucciones de sus cavidades, además da idea del grado de cristalinidad de las zeolitas. Para determinar el área superficial de las zeolitas, se empleó un analizador de área superficial marca **Micromeritics modelo 2000**, el cual mide y reporta directamente el área superficial de la zeolita en m^2/g de sólido. Este análisis se llevó a cabo en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. En la Figura 29 se muestra el equipo utilizado para este análisis.



Figura 29 – Equipo utilizado para la adsorción física de nitrógeno

IV.4.3 Análisis químico por absorción atómica

Este análisis permite determinar la composición porcentual de cada elemento presente en el sólido, para así obtener la fórmula de malla del sólido y el número de sitios ácidos teóricos presentes en el mismo. Para ello se utilizó un Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA) Marca: GBC, Modelo Avanta, ubicado en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. La técnica empleada para este análisis fue Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama, Código: AA-030245.

IV.5 Preparación de catalizadores bifuncionales Pt/Zeolita, Cu/Zeolita, Ru/Zeolita, Pt-Cu/Zeolita, Pt-Ru/Zeolita.

Los catalizadores metal/zeolita se prepararon con un porcentaje de metal (Pt, Cu, Ru) igual a 0,5% para cada soporte utilizado (zeolitas HY y HZSM-5).

Para los catalizadores bimetálicos el porcentaje de platino fue de 0,5%, el de cobre 0,125% y el de rutenio 0,2%, variando la manera de introducir los metales en los soportes zeolíticos. En el primer caso los catalizadores se impregnaron de manera simultánea y en el segundo caso de manera consecutiva, manteniendo el porcentaje de metal, de esta manera se prepararon los siguientes catalizadores para cada soporte utilizado:

Catalizadores Bifuncionales:

- 0,5%Pt/H-Zeolita
- 0,5%Cu/H-Zeolita
- 0,5%Ru/H-Zeolita

Catalizadores Bifuncionales - Bimetálicos simultáneos

- 0,5%Pt-0,125%Cu/H-Zeolita
- 0,5%Pt-0,2%Ru/H-Zeolita

Catalizadores Bifuncionales - Bimetálicos consecutivos

- 0,5%Pt-0,125%Cu/H-Zeolita
 - 0,5%Pt-0,2%Ru/H-Zeolita
-

IV.5.1 Intercambio-Impregnación

El método utilizado para la introducción del metal en el soporte zeolítico fue el de intercambio-impregnación. Esta metodología consiste en utilizar una solución acuosa diluida que contiene el ion precursor del metal que se desea introducir en cada soporte. En el caso del platino el complejo utilizado fue el cloruro de tetraaminplatino o complejo Keller, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, para el cobre fue el sulfato cúprico pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, y para el rutenio fue cloruro de rutenio trihidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

El procedimiento de intercambio-impregnación consiste en preparar una solución acuosa que contenga, una concentración de metal (Pt, Cu, Ru) de 400 ppm, la cual se añade posteriormente al soporte zeolítico para luego ser agitado durante 24 horas a temperatura ambiente, llevando y manteniendo el pH del medio igual a 7, para el platino (Pt) y para el cobre (Cu), y a 6 para el rutenio (Ru), empleando para ello una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) 1M. Luego de haber transcurrido las 24 horas, se procede a evaporar la solución anterior entre 50 y 60°C hasta sequedad, continuando con la agitación. Finalmente, el sólido se deja en estufa para eliminar alguna traza de humedad que pudiese quedar en él.

En el caso de los catalizadores bimetálicos simultáneos, el procedimiento de intercambio-impregnación fue realizado preparando las disoluciones de cada sal y agregándolas simultáneamente al soporte zeolítico, siguiendo el procedimiento anterior y manteniendo el pH igual a 7 para el platino-cobre (Pt-Cu) e igual a 6,5 para el platino-rutenio (Pt-Ru).

Para los catalizadores bimetálicos consecutivos Pt-Cu y Pt-Ru, primero se introduce el platino y posteriormente el segundo metal (Cu o Ru). Previamente a la impregnación del segundo metal, el catalizador de platino debe ser activado

siguiendo el procedimiento que se describe en la siguiente sección. Los cálculos realizados se encuentran en el Apéndice No 4. El montaje del equipo utilizado para realizar el intercambio-impregnación es mostrado a continuación:



Figura 30 – Equipo empleado en el intercambio-impregnación

IV.5.2 Activación

Seguido del intercambio-impregnación, los catalizadores son activados mediante la reducción de los precursores del metal (Pt, Cu, Ru), siendo válido este procedimiento para los catalizadores bimetálicos, es decir, después de cada impregnación se debe activar el catalizador; lo cual es realizado a través de un tratamiento térmico, primero bajo flujo de aire seco y luego reducción bajo flujo de hidrógeno libre de humedad. Las condiciones de activación deben ser cuidadosamente controladas, ya que de lo contrario se corre el riesgo de obtener sólidos muy bien intercambiados, pero catalizadores bifuncionales con una fase metálica poco dispersa.

IV.5.2.1 Calcinaación bajo corriente de aire seco

Este procedimiento es aplicable a los catalizadores que contengan los siguientes metales: Pt, Cu, Pt-Cu, Pt-Ru, mientras que el rutenio es colocado en estufa a una temperatura de 120 °C por 16 horas, de acuerdo a procedimientos reportados en la bibliografía (90,91). La masa de catalizador debe ser esparcida uniformemente sobre el lecho poroso del reactor, con una altura de 1 cm aproximadamente. El flujo de aire seco debe introducirse por el fondo del reactor a razón de 5,55 ml/g.s, aumentándose la temperatura a una velocidad de 1°C/min desde temperatura ambiente hasta 150°C donde permanece por el lapso de dos (2) horas, luego a la misma velocidad debe alcanzarse la temperatura de 300°C donde permanece durante seis (6) horas. A partir de este momento se deja enfriar hasta temperatura ambiente, como se muestra en el siguiente perfil (Figura 31).

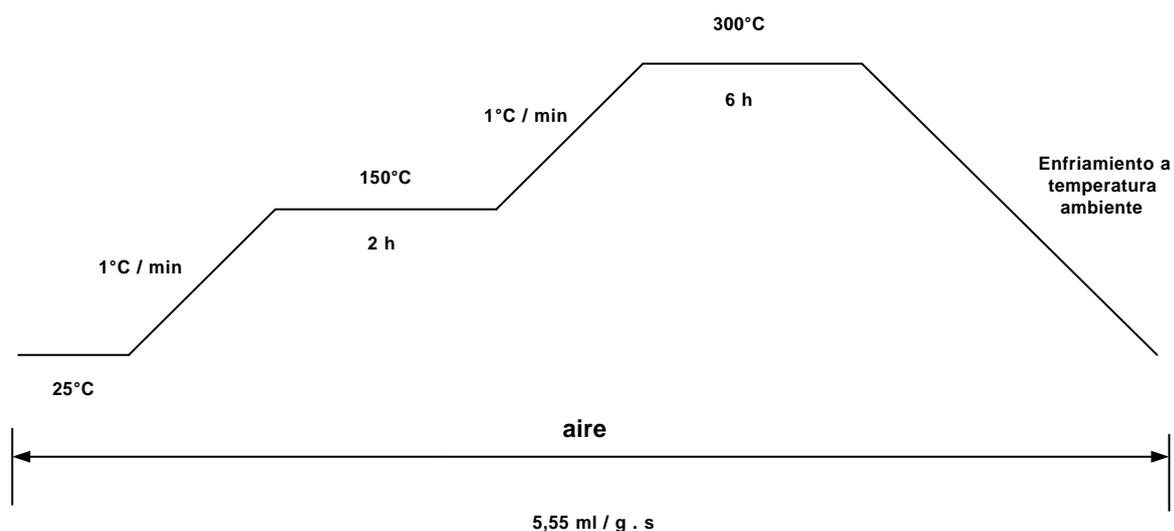


Figura 31 - Perfil de temperatura calcinación bajo flujo de aire seco

IV.5.2.2 Reducción en atmósfera de hidrógeno

La reducción en atmósfera de hidrógeno se realiza antes de la impregnación del segundo metal (en el caso de los catalizadores bimetálicos consecutivos) y antes de realizar cada reacción. La masa de catalizador (100 mg) se distribuye uniformemente sobre el lecho poroso del reactor formando una altura de 0,15 cm aproximadamente. El flujo de hidrógeno requerido para esta reducción es de 1 ml/s. La temperatura es incrementada desde temperatura ambiente hasta 500°C en donde permanece durante 6 horas. Posteriormente se deja enfriar hasta la temperatura de partida. El perfil de temperatura empleado en la reducción es mostrado a continuación (Figura 32).

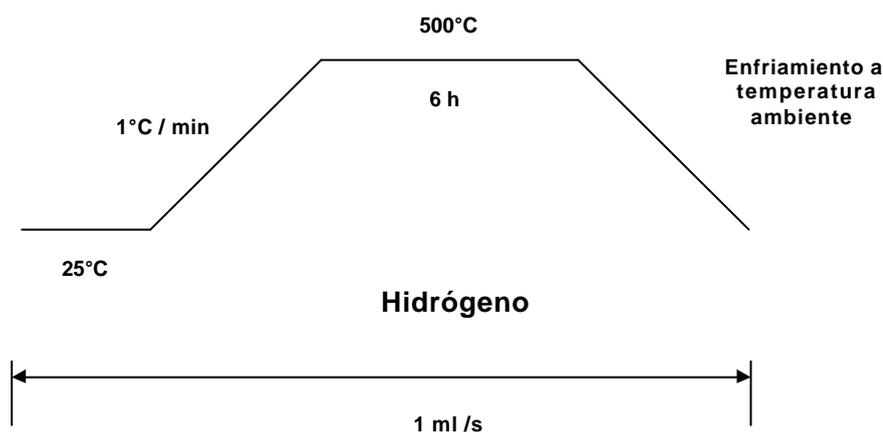


Figura 32 - Perfil de temperatura en la reducción en atmósfera de hidrógeno

IV.6 Caracterización de los catalizadores Pt-Cu/HZeolita y Pt-Ru/HZeolita

Una vez preparados los catalizadores bimetálicos, estos se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

IV.6.1 Adsorción física de Nitrógeno (N₂)

A través de este análisis se determinó el área superficial aproximada de los catalizadores, lo cual proporciona información de la porosidad y de la posible obstrucción o taponamiento de sus cavidades después de la calcinación. Para determinar el área superficial de los sólidos, se empleó un analizador de área superficial marca **Micromeritics modelo 2000**, el cual mide y reporta directamente el área superficial de la zeolita en m²/g de sólido. Este análisis se llevó a cabo en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV.

IV.6.2 Análisis químico por Absorción Atómica

Esta técnica permite determinar la composición de la fase metálica soportada sobre los catalizadores, para de esta manera comprobar si el porcentaje de metal introducido es el deseado. Para ello se utilizó un Espectrómetro de Absorción Atómica (EAA) Marca: GBC, Modelo Avanta, ubicado en la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la UCV. La técnica empleada para este análisis fue Espectroscopia de Absorción Atómica con Llama, Código: AA-030245.

IV.6.3 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Los análisis de Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos-X (XPS) se llevaron a cabo en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), en un equipo marca VG SCIENTIFIC.

Mediante el uso de esta técnica se determina la naturaleza y el estado de oxidación de las fases metálicas soportadas (Pt y Ru) sobre la zeolita HZSM-5, tanto para el catalizador bimetalico como para la serie de este. Los espectros de XPS se realizaron en un espectrómetro empleando un electrodo de magnesio ($Mg K\alpha_{1,2} = 1253,6 \text{ eV}$), operado a 12 kV y 20 mA. Adicionalmente, la técnica fue realizada en presencia de UHV (alto vacío). En la Figura 33 se aprecia el equipo de Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) utilizado.



Figura 33 – Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS). (a) Controladores y registrador. (b) Cámara de análisis, fotomultiplicador, analizador. (c) Cámara de vacío. (d) Portamuestra

IV.6.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Los análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica se realizaron en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la UCV.

Con este análisis se puede determinar si para los catalizadores preparados existen especies soportadas con poblaciones de electrones en ambientes paramagnéticos o diamagnéticos. En la Figura 34 se aprecia el equipo E-LINE CENTURY SERIES EPR SPECTROMETER, marca Varian, utilizado para este análisis, el cual opera bajo las siguientes condiciones:

- Frecuencia (GHz) = 9,530
- Potencia (mW) = 30
- Amplitud (G) = 10
- Frecuencia (kHz) = 100
- Temperatura (°C) = 24



Figura 34 – Espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica

IV.6.5 Microscopia Electrónica de Transmisión

Este estudio se realizó en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), con el fin de caracterizar la morfología de las partículas metálicas soportadas en el catalizador. Estudiando entre otras cosas:

- Dispersión de la fase metálica.
 - Intercrecimientos cristalinos.
 - Distribución de microporos.
-

IV. 7 Caracterización mediante reacciones modelo

Las reacciones modelo se realizaron en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV.

IV.7.1 Hidrogenación de tolueno

La actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales preparados fue evaluada mediante la reacción de hidrogenación de tolueno.

El equipo utilizado para efectuar esta reacción consta de un reactor dinámico de lecho fijo (vidrio Pyrex), unido en su parte superior con un espiral de precalentamiento el cual asegura que el reactante líquido (tolueno) pase a través del lecho catalítico en forma gaseosa. El tolueno ingresa al reactor mediante un sistema de inyección constituido por un dosificador en donde se controla su flujo, mientras que el hidrógeno es primero deshumidificado a su paso por un filtro para eliminar los restos de humedad que pudiese contener y su flujo es regulado por un tornillo micrométrico, para luego ingresar al reactor. La zona de reacción está constituida por una placa de vidrio porosa la cual soporta al catalizador y un termopozo en donde es introducida una termocupla que registra la temperatura de reacción. La parte inferior del reactor posee una conexión en forma de bola que es conectada a la válvula de inyección del cromatógrafo. Para garantizar que los productos de reacción ingresen en estado gaseoso al cromatógrafo, toda la sección anterior es recubierta con una manta de calentamiento. El reactor es colocado en el interior de un horno cilíndrico, el cual proporciona la energía requerida para llevar a cabo tanto la activación como la reacción. La energía requerida para cada proceso es regulada por medio de un controlador PID que permite programar los perfiles de temperatura requeridos para cada caso.

Los productos de reacción son analizados en un cromatógrafo de gases marca Hp modelo 5890, el cual está provisto de un registrador-integrador, por medio del cual son obtenidos los cromatogramas característicos de manera cualitativa y cuantitativamente. En la Figura 35 se muestra el equipo utilizado para esta reacción.



Figura 35 - Equipo empleado en la Hidrogenación de tolueno

IV.7.1.1 Procedimiento de reacción

Seguido de la activación del catalizador se efectúa la reacción de Hidrogenación de tolueno. Tanto el tolueno como el hidrógeno son introducidos por el tope del reactor, ingresando el primero por una entrada lateral que posee el reactor y el segundo por el propio tope.

Los productos de reacción se pueden dirigir al cromatógrafo de gases mediante la válvula de inyección para ser analizados o a una trampa de gases. Debido a que esta reacción es elemental, el único producto es el metilciclohexano.

IV.7.1.2 Condiciones de la reacción

La reacción de Hidrogenación de tolueno se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones (Tabla VIII)

Tabla VIII – Condiciones de la reacción de Hidrogenación de tolueno

PARAMETRO	VALOR
Temperatura [°C]	110
Presión total [atm]	1
Flujo de hidrógeno [ml/min]	41,88
Flujo de tolueno [ml/h]	2,5
WHSV fijo [h ⁻¹]	21,5
$P_{H_2}/P_{Tolueno}$	4

Las condiciones del cromatógrafo utilizadas en la reacción de Hidrogenación de tolueno son mencionadas en la Tabla 5-a del Apéndice N° 5.

IV.7.2 Hidrocraqueo de n-heptano

El comportamiento catalítico de catalizadores bifuncionales a partir de zeolitas se evaluó mediante la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano. El equipo empleado para dicha reacción es el mismo que para la Hidrogenación de tolueno.

IV.7.2.1 Procedimiento de reacción

El procedimiento para realizar la reacción es similar al descrito anteriormente, con la diferencia que el tolueno es sustituido por n-heptano y que el

tiempo de contacto (WHSV) es variable por la formación de múltiples productos, tales como productos de craqueo, mono y birramificados.

IV.7.2.2 Condiciones de la reacción

Las condiciones de la reacción son las siguientes:

Tabla IX – Condiciones de la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano

PARAMETRO	VALOR
Temperatura [°C]	350
Presión total [atm]	1
Flujo de hidrógeno [ml/min]	Variable
Flujo de n-heptano [ml/h]	Variable
WHSV [h^{-1}]	Variable
$P_{H_2}/P_{heptano}$	4

Las condiciones del cromatógrafo utilizadas en esta reacción son presentadas en la Tabla 5-b, Apéndice N° 5.

IV.8 Transformación de acetona a MIBK

La Transformación de acetona a MIBK en una sola etapa aparente y en fase gaseosa se realizó en un reactor dinámico de lecho fijo. Este reactor es igual al que se utiliza para la reacción de Hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano, con la diferencia de que no posee espiral de precalentamiento en su parte superior, debido a la alta volatilidad y bajo punto de ebullición (56°C) de la acetona.

Los productos que salen del reactor pueden llegar a una trampa de recolección o dirigirse directamente al cromatógrafo de gases. El equipo empleado es básicamente el mismo que se utiliza en las reacciones anteriores, es decir, un horno refractario de forma cilíndrica, un controlador PID, una termocupla, un tornillo micrométrico y un dosificador de acetona líquida, el cual es para esta reacción, una perfusora marca METROHM 725 que permite inyectar un flujo de acetona fijo y constante al reactor por el tope.

El análisis de los productos de reacción se realiza en un cromatógrafo marca HP Modelo 6890, constituido en su interior por un detector de ionización a la llama y una columna capilar de 30m x 320 µm x 0,25 µm.

Los resultados obtenidos se registran en un integrador marca HP, que permite obtener los cromatogramas respectivos. En la Figura 36 se muestran los equipos utilizados en esta reacción.



Figura 36 – Equipos utilizados en la reacción de Transformación de acetona a MIBK

IV.8.1 Procedimiento de reacción

Una vez activado el catalizador se realiza la reacción de transformación de acetona a MIBK, el flujo de hidrógeno es controlado por el tornillo micrométrico y el de acetona por el dosificador, ingresando ambos por el tope del reactor.

Los productos que salen del reactor se pueden dirigir al cromatógrafo de gases mediante la válvula de inyección para ser analizados, o a una trampa de gases. Los productos de reacción son múltiples (MIBK, diisobutilcetona, óxido de mesitilo, propano y 2-metilpentano). El tiempo de contacto es variable, con la finalidad de disponer de distintas conversiones, a los fines de determinar la evolución de los diferentes productos en función de la conversión. En la Figura 37 se encuentra representado un diagrama esquemático del equipo de reacción.

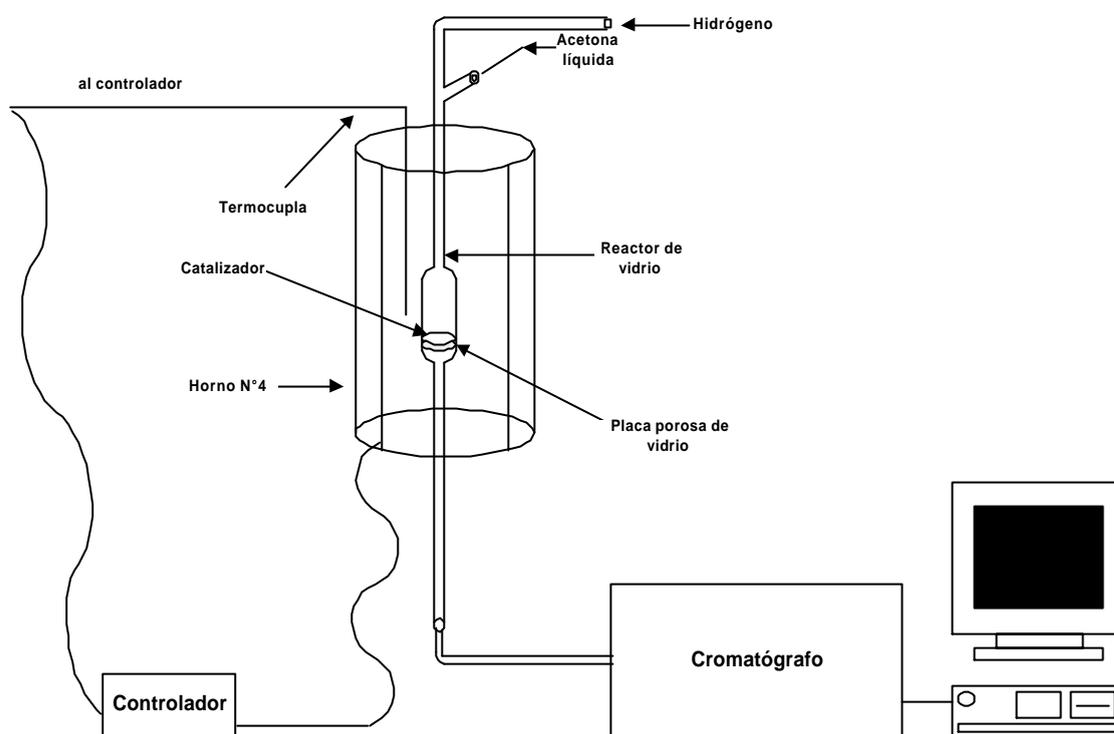


Figura 37 – Diagrama esquemático del equipo empleado en la Transformación de acetona a MIBK

IV.8.2 Condiciones de la reacción

La reacción de Transformación de acetona a MIBK se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

Tabla X – Condiciones de la reacción de Transformación de acetona a MIBK

PARÁMETRO	VALOR
Temperatura [°C]	160
Presión total [atm]	1
Flujo de hidrógeno [ml/min]	Variable
Flujo de acetona [ml/min]	Variable
WHSV [h^{-1}]	Variable
Pacetona/ PH_2	3

El flujo de acetona e hidrógeno varía durante la reacción, a los fines de obtener conversiones variables.

Las condiciones del cromatógrafo para esta reacción son mencionadas en la Tabla 5-c, Apéndice N° 5.

IV.9 Recuperación y análisis del coque depositado en los catalizadores bifuncionales

La formación de coque es la principal causa de la desactivación catalítica en reacciones de compuestos orgánicos sobre catalizadores zeolíticos, producida por el cubrimiento de los sitios activos o por el bloqueo de los poros. La palabra coque hace referencia a todos los compuestos de carbón (poliaromáticos o no) formados durante la reacción y retenidos en los poros o sobre la superficie interna y/o externa de la estructura cristalina.

La velocidad de formación del coque y la composición del mismo dependen de la estructura porosa de la zeolita, de las características de sus sitios ácidos y de las condiciones de operación.

Estudios realizados anteriormente han demostrado que para los sólidos HZSM-5, los residuos carbonosos formados durante la Transformación de la acetona a MIBK son completamente solubles en diclorometano (CH_2Cl_2), solvente empleado para lograr la recuperación de la fase orgánica que contiene todos los compuestos de carbón.

Para la recuperación e identificación del coque retenido en el interior de las estructuras zeolíticas desactivadas, y sobre estas, se implementó la metodología desarrollada por Magnoux (92). Este análisis fue realizado en los Laboratorios de Refinación y Petroquímica, y de Microbiología de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV.

Aproximadamente 100 mg de la zeolita desactivada es colocada en un beaker de teflón de 250 ml y es disuelta a temperatura ambiente con 3 ml de una solución de ácido fluorhídrico al 48%. La solución resultante es agitada por un período de 15 a 30 min para lograr la total disolución del sólido. A continuación son agregados unos 10 ml del solvente orgánico (CH_2Cl_2) para extraer los componentes del coque soluble. Las dos fases resultantes (orgánica y acuosa) son agitadas durante 15 min para obtener una buena separación de las mismas. Una vez obtenida la separación, la fase orgánica es extraída empleando pipetas de teflón y es agregada en una columna de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) para lograr la neutralización del ácido fluorhídrico presente en la solución, lavando constantemente la columna con el solvente. La fase orgánica y el solvente en exceso son recolectados en un balón de fondo redondo, el cual es conectado a un **rota-vapor**. Este equipo es empleado para concentrar la fase orgánica por evaporación del solvente, que luego es condensado y recolectado en otro balón. El rota-vapor cuenta con un motor que hace girar el balón con la muestra y cuya velocidad es regulada a través de una perilla, con un baño de agua en donde es introducido el balón que contiene la muestra y cuya temperatura es regulada aproximadamente en 40 °C, y con un sistema de enfriamiento constituido por un condensador. En la Figura 38 se encuentra representado un diagrama esquemático del rota-vapor empleado.

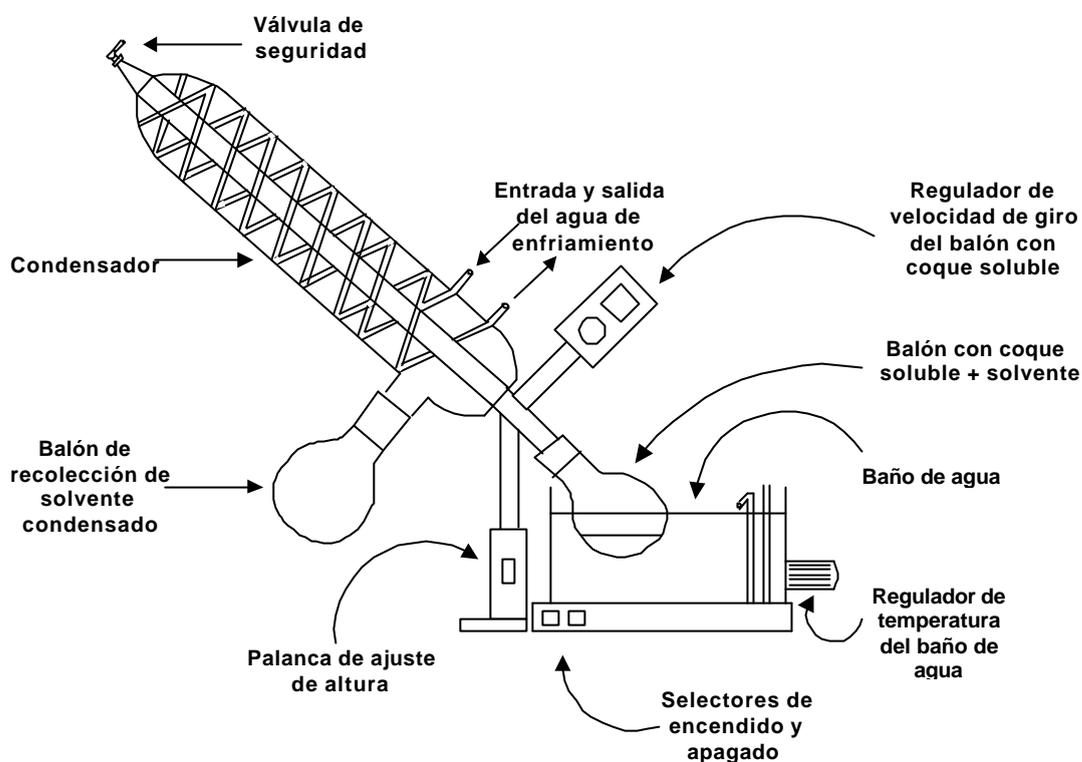


Figura 38 – Equipo utilizado para la concentración del coque soluble

La fase orgánica obtenida se analiza por las técnicas del acoplamiento cromatografía de gases-espectrometría de masa (GCMS), en un espectrofotómetro de masas GCD SYSTEM marca HP Modelo G 1800 B. En la Figura 39 se muestra el equipo empleado para este análisis.



Figura 39 – Espectrómetro de masa utilizado para el análisis del coque soluble

CAPÍTULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en el estudio de las condiciones preparación de catalizadores bifuncionales en la reacción de conversión de acetona son presentados en este capítulo, el cual contempla cinco partes para una mejor comprensión de los mismos.

1. Caracterización físico-química de los soportes zeolíticos utilizados, determinando con este análisis si dichos soportes poseían las características deseadas para la posterior preparación de los catalizadores.
2. Caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos preparados de manera simultánea y consecutiva.
3. Evaluación de los catalizadores bifuncionales mediante las reacciones modelo, Hidrogenación de tolueno e Hidrocraqueo de n-heptano, determinando de esta manera su capacidad hidrogenante y catalítica.
4. Evaluación de la actividad catalítica mediante la transformación de acetona a MIBK, para determinar el efecto del método de preparación sobre la actividad, la selectividad y la estabilidad de los catalizadores.
5. Análisis de coque para estudiar como afecta la estructura del soporte en la naturaleza de los residuos carbonosos retenidos en los sólidos 0,5%Pt/HZSM-5 y 0,5%Pt/HY, luego de haber realizado la reacción de Transformación de acetona a condiciones estándar.

Los catalizadores fueron agrupados en series, tal como se describe a continuación:

- Serie 1: Pt, Cu, Pt-Cu simultáneo/H-Zeolita
 - Serie 2: Pt, Cu, Pt-Cu consecutivo/H-Zeolita
 - Serie 3: Pt, Ru, Pt-Ru simultáneo/H-Zeolita
 - Serie 4: Pt, Ru, Pt-Ru, consecutivo/H-Zeolita.
-

V.1 Caracterización de los soportes zeolíticos

Los soportes zeolíticos utilizados (HZSM-5 y HY) fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

V.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Con la finalidad de verificar la identidad del sólido sintetizado (zeolita HZSM-5) y también determinar en ambos soportes el porcentaje de cristalinidad y el grado de pureza, se realizó la caracterización mediante la difracción de rayos X. Previamente los sólidos fueron sometidos a un pre-tratamiento de intercambio y calcinación.

En la Figura 40 es presentado el difractograma realizado a la zeolita HZSM-5 sintetizada. En él se puede observar que posee los picos característicos de las reflexiones de una zeolita HZSM-5, tal y como se aprecia en el difractograma patrón (Figura 41). Esto indica que la zeolita sintetizada si corresponde a una HZSM-5, observándose que la línea base se encuentra desplazada en el eje de las ordenadas, lo cual puede estar atribuido al ruido presente en la medición, y además, a la poca presencia de material amorfo, según el DRX obtenido.

El porcentaje de cristalinidad relativo se determinó por comparación de la suma de intensidades de 8 de los picos de difracción del patrón con la sumatoria de las intensidades de los mismos picos de difracción de la zeolita HZSM-5 sintetizada, obteniéndose un valor de aproximadamente 97%.

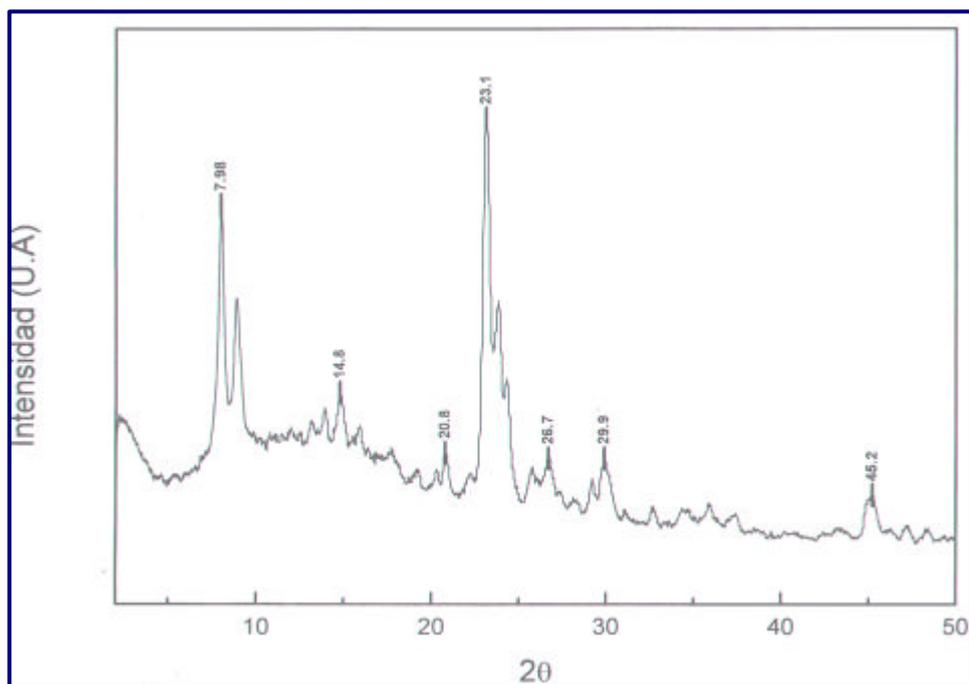


Figura 40 – Difractograma de Rayos-X realizado a la zeolita HZSM-5 sintetizada

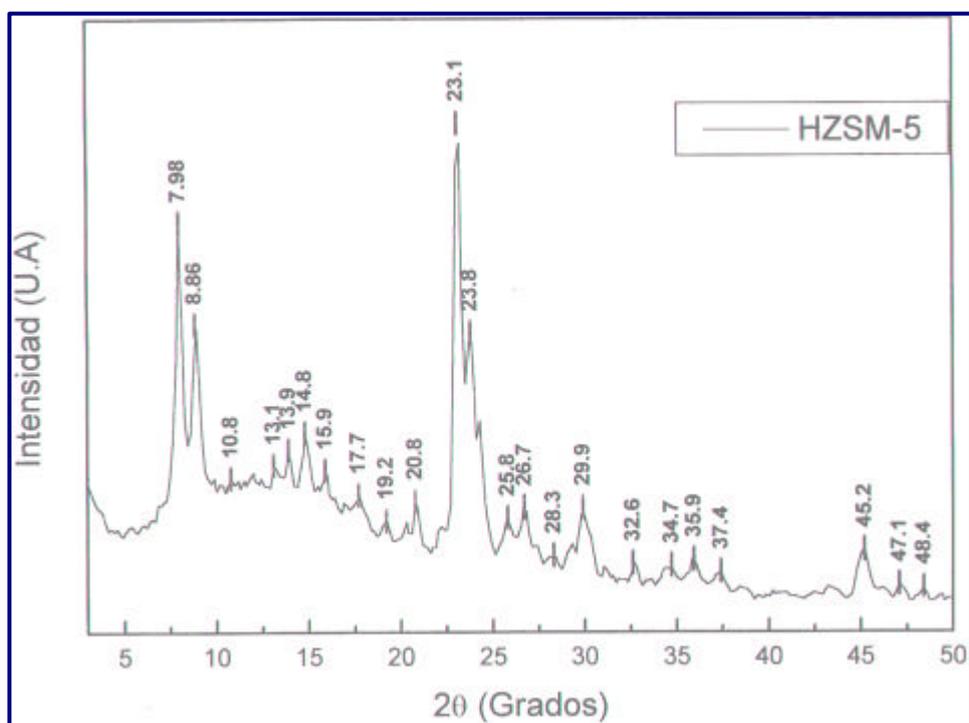


Figura 41– Difractograma patrón de Rayos-X de una zeolita HZSM-5

De la misma manera, fue realizada la difracción de rayos X para la zeolita HY obteniéndose el difractograma mostrado en la Figura 42, que al compararse con el difractograma patrón (Figura 43), se aprecia que es una zeolita con alta pureza y poca presencia de material amorfo y corresponde a una zeolita HY comercial. Utilizando el mismo procedimiento se determinó el porcentaje de cristalinidad relativo cuyo valor es cercano al 98%. Como ambas mediciones se realizaron con el mismo instrumento, son válidos los criterios de ruido considerados para la zeolita HZSM-5.

De la caracterización realizada se puede decir que ambos soportes presentan un DRX definido y característico de la familia de zeolitas a la cual pertenecen, y además, poseen una elevada cristalinidad y poca presencia de material amorfo.

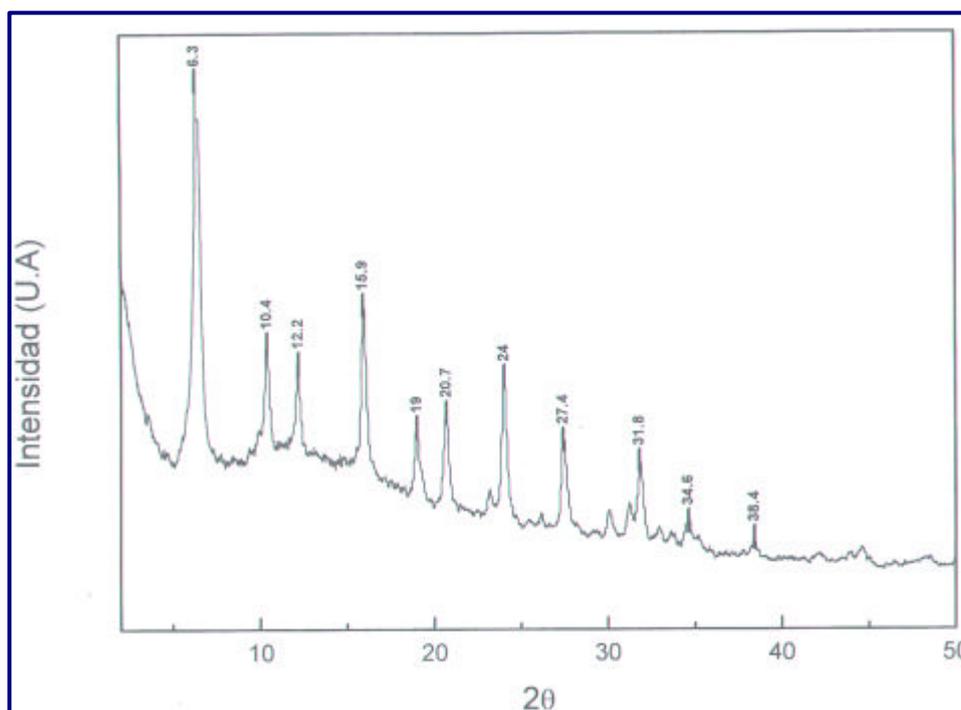


Figura 42 – Difractograma de Rayos-X realizado a la zeolita HY utilizada

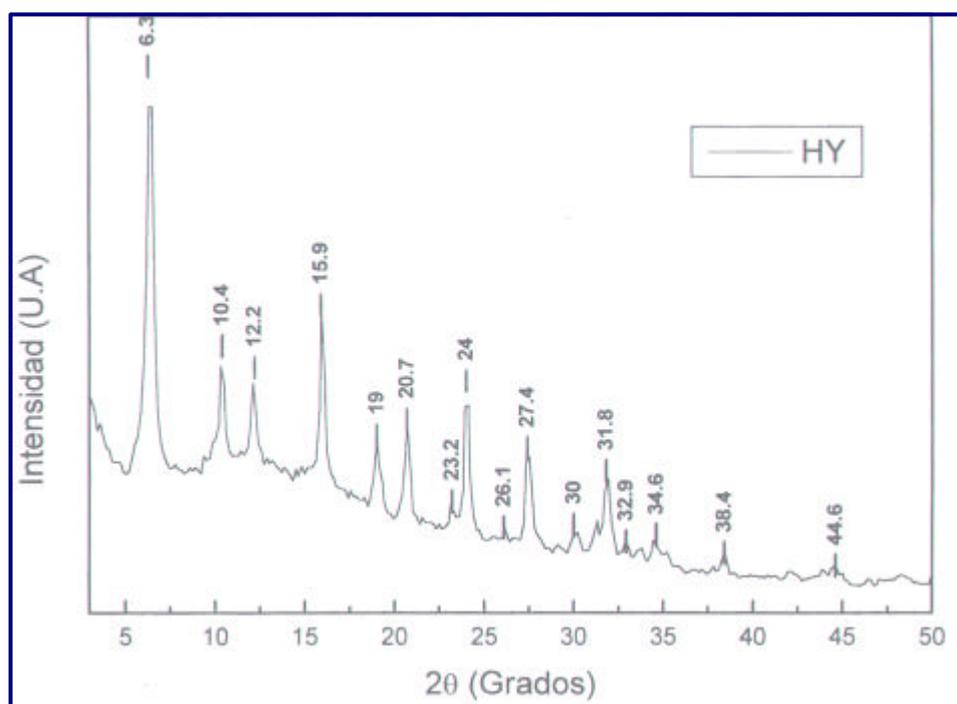


Figura 43 – Difractograma patrón de Rayos-X de una zeolita HY

V.1.2 Adsorción de Nitrógeno

Para determinar si los sólidos utilizados no presentan una porosidad obstruida fue evaluada su capacidad de adsorción de nitrógeno, obteniéndose también el área superficial. Esta propiedad permite conocer cual es la accesibilidad del sustrato a la estructura interna de los mismos. Los resultados obtenidos se encuentran reportados en la Tabla XI.

Tabla XI - Áreas superficiales de las zeolitas HZSM-5 y HY

Zeolita	Área Superficial [m²/g]
HZSM-5	382
HY	620

En la Tabla XI se puede apreciar que los valores de las áreas obtenidas experimentalmente son cercanos a los reportados en la bibliografía (93), lo cual indica que los sólidos poseen porosidad abierta y confirman los resultados de difracción de rayos X de que ambas zeolitas poseen una elevada cristalinidad.

V.1.3 Análisis Químico

El análisis químico elemental es realizado para determinar la composición porcentual de los sólidos utilizados, empleando para ello la técnica de espectroscopia de absorción atómica, presentándose los resultados en la Tabla XII. Una vez obtenida la composición porcentual de cada elemento se pudo determinar la relación Si/Al de dicho sólido. Con esta relación se puede obtener la fórmula de malla y posteriormente calcular el número de sitios ácidos teóricos por gramo de dicho sólido (Tabla XIII). Los cálculos llevados a cabo para la determinación de los parámetros mencionados se encuentran reportados en el Apéndice No. 5.

Tabla XII – Resultados del análisis de espectroscopia de absorción atómica con llama

Soporte	Aluminio [% p/p]	Silicio [% p/p]
HZSM-5	1,48	30,83
HY	12,95	40,45

Tabla XIII - Fórmula de Malla y Número de Sitios Ácidos Teóricos (nA) presentes en las zeolitas HZSM-5 y HY

Zeolita	Fórmula de malla	PM [g/gmol]	$nA \times 10^{20}$ [sitios/g]	Si/Al
HZSM-5	$H_{4,57}Al_{4,57}Si_{91,4}O_{192}$	5,768	4,77	20
HY	$H_{48}Al_{48}Si_{144}O_{384}$	11,529	25,06	3

En la Tabla XIII se puede observar que para la zeolita HZSM-5 se obtuvo la relación silicio/aluminio esperada (Si/Al = 20). Para la zeolita HY el análisis químico y la determinación de la relación silicio/aluminio fue suministrada por INTEVEP, siendo ésta igual a 3. Por otra parte, se puede apreciar en esta tabla que la densidad de sitios ácidos teóricos de la zeolita HY es aproximadamente cinco veces mayor a la que posee la zeolita HZSM-5, lo cual es lógico, dada la baja relación Si/Al de la zeolita HY, pero la mayor parte de esos sitios son de una baja fuerza ácida.

V.1.4 Resonancia paramagnética Electrónica (RPE)

El estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fue realizado a los soportes HZSM-5 y HY calcinados en atmósfera de aire seco. En la Figura 44 se muestra el espectro de RPE obtenido para ambos soportes, presentando la zeolita HZSM-5 una señal paramagnética a un campo magnético de 3.033 Gauss que corresponde a un valor de $g = 2,241$, indicando la existencia de electrones sin aparear, comportamiento que puede ser atribuido a la morfología del soporte, a los múltiples centros paramagnéticos que posiblemente existen y que además se trata de una muestra policristalina. De manera que dicha curva es la envolvente de un gran número de resonancias situadas una al lado de las otras. El soporte HY no presenta señales paramagnéticas, siendo el espectro plano a lo largo del campo magnético estudiado.

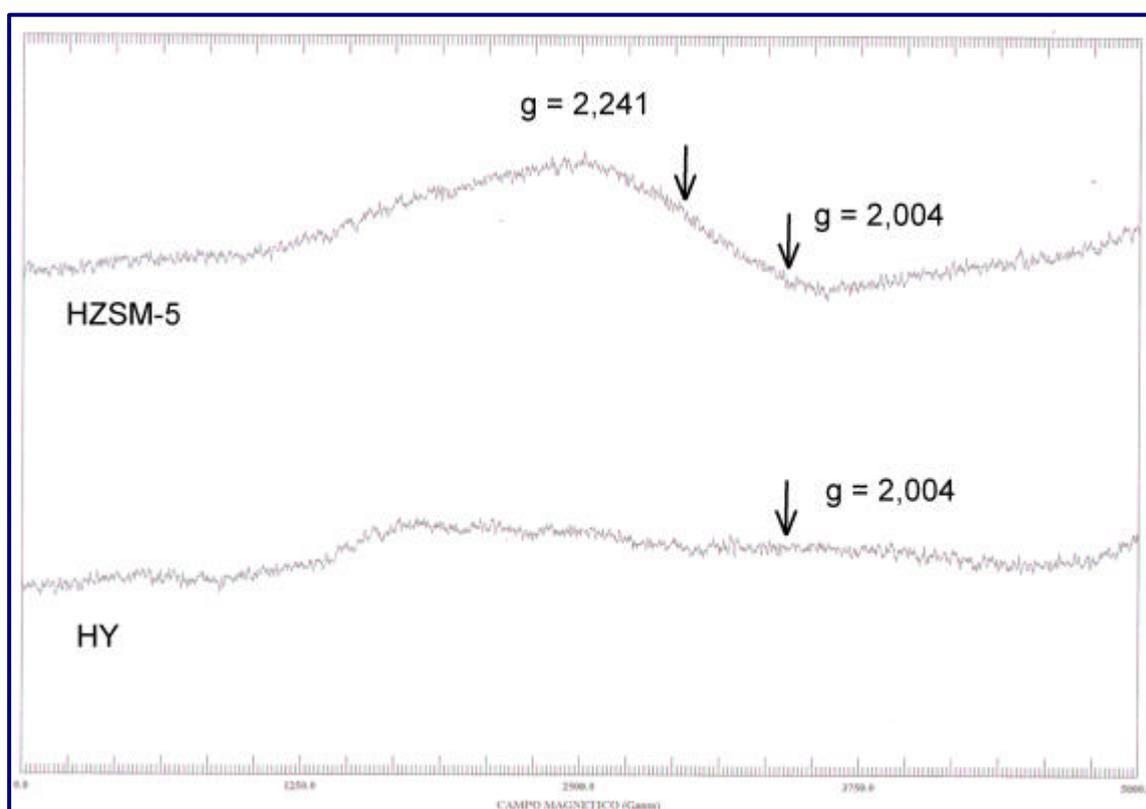


Figura 44 – Espectro de RPE de las zeolitas HZSM-5 y HY calcinadas

V.2 Caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos

Una vez preparados los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos con cada uno de los soportes fue realizada la caracterización de los mismos mediante las siguientes técnicas:

V.2.1 Análisis Químico

Con esta técnica se pudo determinar el porcentaje de metal introducido mediante el método de intercambio-impregnación para los catalizadores monometálicos y bimetálicos preparados de manera simultánea y consecutiva. Los resultados obtenidos de esta evaluación son reportados en la Tabla XIV.

Tabla XIV – Análisis químico de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos

Catalizador	M [%] Experimental	
	Pt	Cu ó Ru
0,5%Pt/HZSM-5	0,4	
0,5%Cu/HZSM-5		
0,5%Ru/HZSM-5		0,6
0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (S)		
0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (C)	0,4	
0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (S)		
0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (C)	0,4	0,3
0,5%Pt/HY		
0,5%Cu/HY		
0,5%Ru/HY		
0,5%Pt-0,125%Cu/HY (S)		
0,5%Pt-0,125%Cu/HY (C)		
0,5%Pt-0,2%Ru/HY (S)		
0,5%Pt-0,2%Ru/HY (C)		

M: porcentaje de metal; S: simultáneo; C: consecutivo

Las diferencias obtenidas entre los valores experimentales y los valores teóricos pueden ser atribuidas, en el caso del platino, a la humedad presente en la sal precursora, lo cual causaría un error por defecto; mientras que para el rutenio la diferencia puede estar relacionada con errores de tipo determinados como por ejemplo: error en la pesada de la cantidad de sal, o de la cantidad de agua en el momento del intercambio-impregnación.

V.2.2 Adsorción de Nitrógeno

Este análisis se realizó a los catalizadores de la serie 4 de la zeolita HZSM-5 (0,5%Pt, 0,5%Ru y 0,5%Pt-0,2%Ru (c)) y al catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (s), por medio de la adsorción de nitrógeno con la finalidad de determinar el área superficial una vez impregnados con platino, cobre y rutenio, previamente calcinados en presencia de aire, a los fines de observar como influye el método de preparación sobre este parámetro.

En la Tabla XV se presentan los valores obtenidos del área superficial para dichos catalizadores, apreciándose que los catalizadores que presentan mayor área superficial son los catalizadores bimetálicos, sin embargo, la diferencia con los monometálicos es muy pequeña. Comparando el área superficial de la zeolita HZSM-5 (382 m²/g) con la de los catalizadores impregnados, se observa que el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (s) se acerca más a este valor, considerando que el método presenta una desviación de ± 50 m²/g.

Mediante este análisis se puede inferir que éstos sólidos no poseen su porosidad obstruida, al menos hacia las moléculas de nitrógeno.

Tabla XV - Áreas superficiales de las zeolitas HZSM-5 y HY

Catalizadores	Área Superficial [m ² /g]
0,5%Pt/HZSM-5	350
0,5%Ru/HZSM-5	341
0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c)	354
0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (s)	355

V.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Previo a la realización de ésta evaluación, los catalizadores fueron sometidos al pre-tratamiento descrito en el capítulo IV. Este análisis fue realizado a los catalizadores 0,5%Pt/HZSM-5, 0,5%Ru/HZSM-5 y 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c). Por ser la técnica muy específica y sensible a las cantidades de metal impregnado, no fue posible realizar el análisis a las series de cobre ya que presentan una concentración de 0,125% en peso, lo que se traduce en que las señales obtenidas sean muy difusas y de poca ayuda para sacar conclusiones.

Las señales obtenidas en el espectrómetro corresponden a C 1s, Al 2p, Pt 4f, Ru 3d, Si 2p, O 1s. Las energías de enlace fueron calculadas usando como referencia el pico del Si 2p, situado a 103,1 eV. La desconvolución fue realizada para los picos correspondientes a la fase metálica soportada, haciendo uso del programa XPS PEAK®.

Este estudio condujo a determinar los estados de oxidación de las especies metálicas presentes en la superficie del catalizador, lo que permitirá inferir la

posibilidad de interacciones de tipo electrónicas entre las fases metálicas soportadas y/o con el soporte. En la Figura 45 es mostrada la desconvolución del espectro de XPS para la región del Pt 4f y el Al 2p. En ella se puede observar que la señal relacionada al Al 2p está acompañada con dos señales de platino, las cuales poseen una separación de doblete característico de 3,4 eV.

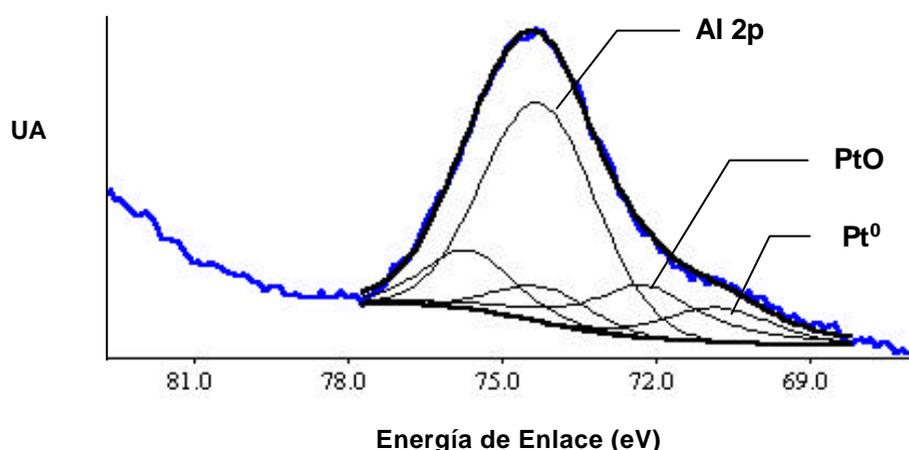


Figura 45 - Espectro de XPS de la región del platino y aluminio para el catalizador 0,5%Pt/HZSM-5 calcinado y reducido

En consecuencia, las energías de enlace (BE) obtenidas para el platino son reportadas en la Tabla XVI.

Tabla XVI – Energías de enlace para la región del platino en el catalizador 0,5%Pt/HZSM-5

Catalizador: 0,5%Pt/HZSM-5	Energía de Enlace [eV]	
Región: Pt 4f	70,8	72,2

Con relación a los estados de oxidación se puede decir que dichas especies corresponden a una primera señal atribuible a platino metálico (Pt⁰) ubicada en

70,8 eV y una segunda señal a 72,2 eV relacionada a óxido de platino (PtO), lo que indica claramente que en este catalizador la fase metálica soportada se encuentra básicamente como Pt⁰ y PtO.

La Figura 46 muestra el espectro XPS del rutenio en el catalizador 0,5%Ru/HZSM-5, luego de la desconvolución para la región del rutenio 3d y el carbono 1s. En ella se puede observar la señal relacionada al C 1s, acompañada con tres señales atribuibles a especies de rutenio, las cuales poseen una separación de doblete característico de 4,1 eV.

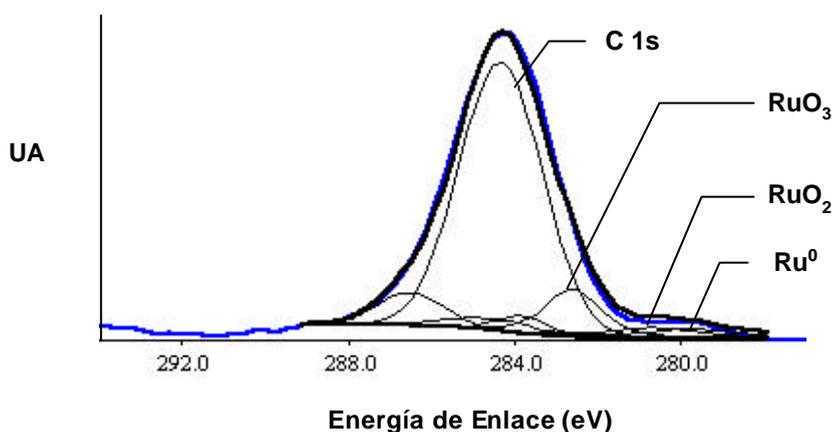


Figura 46 - Espectro de XPS de la región del rutenio y carbono para el catalizador 0,5%Ru/HZSM-5 calcinado y reducido

Las energías de enlace obtenidas en la región del rutenio son reportadas en la Tabla XVII.

Tabla XVII – Energías de enlace para la región del rutenio en el catalizador 0,5%Ru/HZSM-5

Catalizador: 0,5% Ru/HZSM-5	Energía de Enlace [eV]		
Región: Ru 3d	279,7	280,7	282,6

Las energías de enlaces reportadas en la Tabla XVII corresponden a especies de rutenio tales como rutenio metálico (Ru^0) ubicada a 279,7 eV, dióxido de rutenio (RuO_2) ubicada a 280,7 eV y trióxido de rutenio (RuO_3) ubicada a 282,6 eV. Observando las relaciones de las áreas correspondientes a los picos asignados para cada especie, se puede en consecuencia indicar que el rutenio se encuentra en este catalizador básicamente formando óxidos, lo cual pudiera atribuirse a procesos de calcinación y reducción realizados de manera inadecuados.

En las Figuras 47 y 48 son presentados los espectros XPS de las fases metálicas presentes en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c).

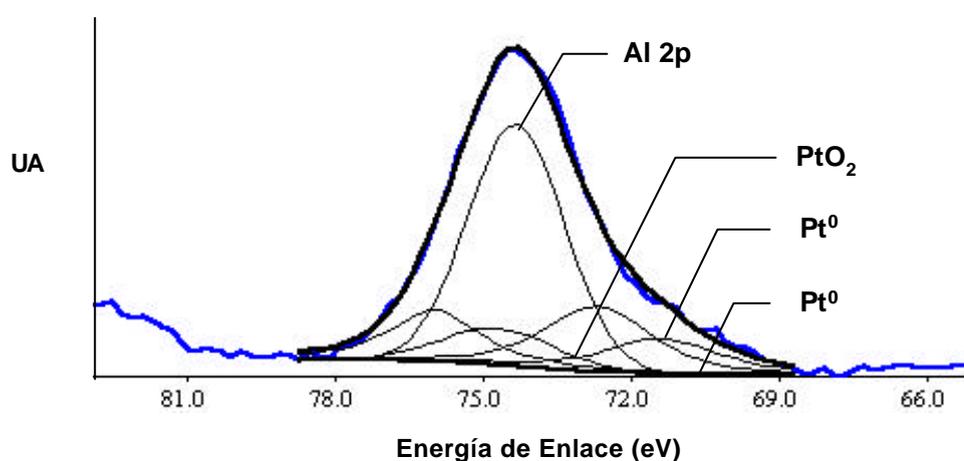


Figura 47 - Espectro de XPS de la región del platino y aluminio en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) calcinado y reducido

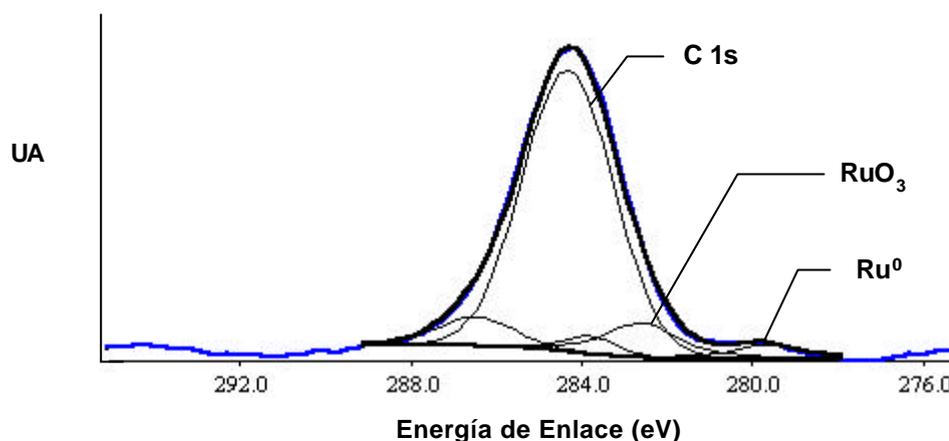


Figura 48 - Espectro de XPS de la región del rutenio y carbono en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) calcinado y reducido

Las energías de enlace obtenidas en las regiones del platino y del rutenio son reportadas en la Tabla XVIII.

Tabla XVIII – Energías de enlace para las regiones del platino y rutenio en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c)

Catalizador: 0,5% Pt-0,2% Ru/HZSM-5 (c)	Energía de Enlace (eV)		
Región: Pt 4f	70,0	71,5	73,3
Región: Ru 3d	279,7	282,6	

Las señales correspondientes a las energías de enlace mostradas en la Tabla XVIII son atribuibles a especies de platino, tales como platino metálico (Pt^0) ubicadas a 70,0 y 71,5 eV, y dióxido de platino (PtO_2) ubicada a 73,3 eV; mientras que para la región del rutenio las especies relacionadas con este metal son rutenio metálico (Ru^0) ubicado a 279,7 eV y trióxido de rutenio (RuO_3) ubicado a 282,6 eV.

A pesar de la reducción a la cual fueron sometidos los catalizadores, se observan especies oxidadas en cada uno de ellos.

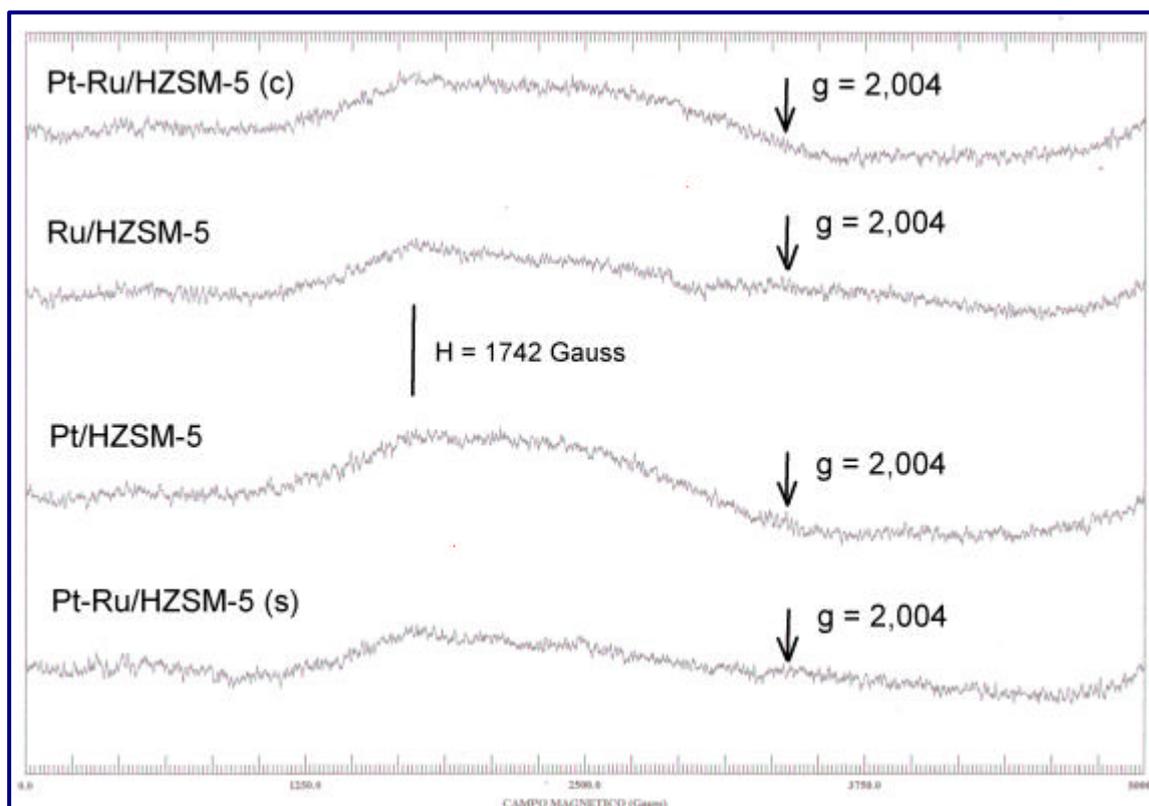
La energía de enlace correspondiente a la especie platino metálico en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) (71,5 eV), aparece en un nivel energético mayor que en el catalizador monometálico 0,5% Pt/HZSM-5 (70,8 eV), hecho que puede estar relacionado con una modificación del tipo electrónica en la superficie de los átomos de platino originada por la introducción del rutenio. Adicionalmente, el tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno al que se sometió el catalizador pudo haber originado la reducción de cierta cantidad de Ru^{+3} (producto de la sal precursora del metal) a Ru^0 , lo cual abre la posibilidad de la formación de una aleación entre el platino y el rutenio metálico.

V.2.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

El estudio de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) se realizó a los catalizadores 0,5%Pt/HZSM-5; 0,5%Ru/HZSM-5; 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 simultáneo y consecutivo; 0,5%Pt/HY; 0,5%Ru/HY; 0,5%Pt-0,2%Ru/HY simultáneo y consecutivo, previamente calcinados y reducidos en atmósfera de aire seco e hidrógeno respectivamente. En la Figura 49 son presentados los espectros correspondientes a los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5, apreciándose en todos los espectros, en la zona correspondiente a campos magnéticos entre 2.470-3.596 Gauss, la existencia de paramagnetismo probablemente producido por la formación de aglomerados o cluster oxidados, los cuales son formas activas del metal impregnado, hecho que es evidenciado mediante la técnica de XPS. Esto pudiese indicar que con la reducción previa del catalizador no se logró en su totalidad llevar el metal a su forma reducida. Por otra parte, no se aprecian electrones libres a un campo magnético de 3.396,5 Gauss y un $g = 2,004$. Además, la morfología del soporte HZSM-5 pudiese haber llevado la activación de sitios en distintas zonas donde los electrones van a resonar a

diferentes campos, dando lugar a la forma irregular del espectro. Adicionalmente, pudieran formarse dipolos magnéticos que producen el ensanchamiento de las líneas del espectro, que al sumarse dan lugar a tal curvatura. Cualitativamente esta forma del espectro sugiere la formación de múltiples sitios activos disponibles para el anclaje de la fase metálica, lo cual da origen a la gran cantidad de sitios disponibles para la reacción en estudio.

Realizando una comparación entre los catalizadores bimetálicos preparados de manera simultánea y consecutiva, se aprecia que el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) posee mayor paramagnetismo que el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (s), como consecuencia de que en el primero de ellos hay una menor formación de aleación Pt-Ru, lo que pudiera indicar una mayor presencia sobre la superficie del sólido de especies con electrones desapareados, por lo tanto se puede decir que en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (s) se estaría formando una aleación con características diamagnéticas fundamentalmente. Adicionalmente, para todos los catalizadores se observa un punto de alto spin a un campo magnético de 1.742 Gauss al cual corresponde un $g = 3,905$, producido probablemente por un momento dipolar angular orbital sumado con un momento dipolar angular de spin, es por eso que los espectros presentan a este campo un aumento de la señal.

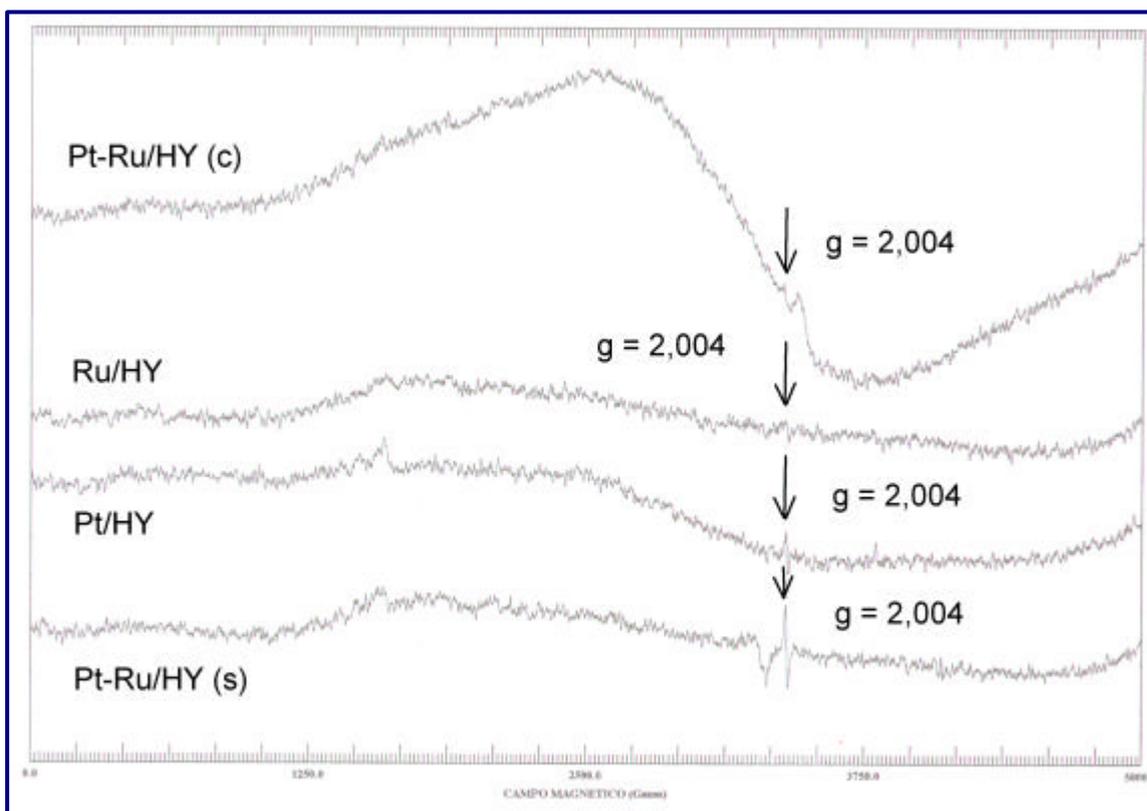


S: simultáneo; C: consecutivo

Figura 49 – Espectro de RPE de catalizadores calcinados y reducidos frescos soportados sobre zeolita HZSM-5

La Figura 50 muestra los espectros de los catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos del tipo metal/HY, encontrándose paramagnetismo en todos ellos, propiedad que no se observa en el soporte HY, sólido que posee más bien propiedades diamagnéticas (Figura 44). En consecuencia, el cambio del ambiente magnético es atribuido a la introducción de la fase metálica sobre el soporte, lo cual evidencia una interacción de tipo electrónico entre metal-metal y metal y soporte, destacando el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (c) cuyo espectro es el que presenta un mayor paramagnetismo, al igual que su homólogo soportado sobre la zeolita HZSM-5.

La señal ubicada a un campo magnético de 3.044 Gauss y un $g = 2,004$ indica la presencia de electrones desapareados, la cual se aprecia mejor en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (s).



S: simultáneo; C: consecutivo

Figura 50 – Espectro de RPE de catalizadores calcinados y reducidos frescos soportados sobre zeolita HY

V.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) fue realizada únicamente al catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c), permitiendo evaluar la dispersión de las fases metálicas soportadas. En la Figura 51 se muestra la micrografía tomada al catalizador.

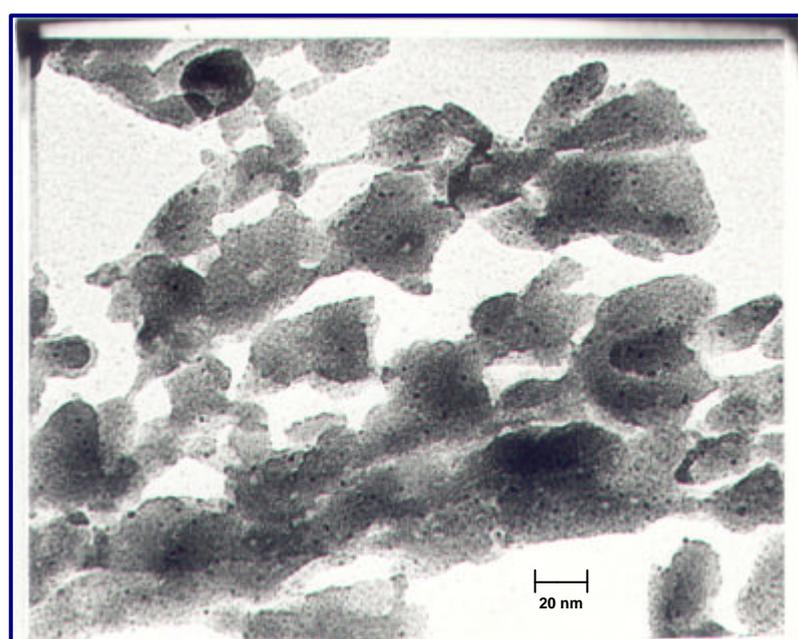


Figura 51 – Micrografía del catalizador 0,5%Pt-0,2% Ru/HZSM-5 (c) a 39000 X

La dispersión de las fases metálicas soportadas fue obtenida seleccionando zonas que contuviesen entre 500 y 1000 partículas metálicas, considerándose como esféricas logrando así determinar su frecuencia. El diámetro promedio de estas partículas dispersas en el soporte fueron determinadas según la expresión reportada en el Apéndice 8. Una vez obtenido el diámetro promedio se determina la dispersión por medio la expresión propuesta por Boudart et al (94), la cual representa una buena aproximación para metales de transición.

En la micrografía se aprecia internamente la dispersión de las partículas tanto de platino como de rutenio, cuyo valor es de 52%, en tal sentido se puede decir que no ocurrió sinterización de las fases metálicas, por lo tanto este catalizador y los monometálicos de platino y rutenio deben poseer una alta actividad hidrogenante en torno a los sitios metálicos.

Debido a que el resto de los catalizadores fueron preparados siguiendo el mismo protocolo y bajo las mismas condiciones que el 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c), se presume que las dispersiones de sus fases metálicas son similares a las del catalizador evaluado.

V.3 REACCIONES MODELO

Los catalizadores bifuncionales, monometálicos y bimetálicos preparados de forma simultánea y consecutiva, fueron evaluados a través de reacciones modelo tales como la Hidrogenación de tolueno y el Hidrocraqueo de n-heptano, para poder estimar la actividad hidro-deshidrogenante y así determinar en forma cualitativa la función balance de cada catalizador.

V.3.1 Hidrogenación de tolueno

La actividad catalítica de cada uno de los catalizadores bifuncionales fue evaluada mediante la reacción de Hidrogenación de tolueno, la cual se realizó a condiciones estándar ($T=110^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=21,5 \text{ h}^{-1}$, y $\text{PH}_2/\text{P}_{\text{tolueno}}= 4$), previa reducción de cada catalizador bajo atmósfera de hidrógeno durante seis horas.

Los resultados obtenidos a través de esta reacción modelo muestran como todos los catalizadores preparados se desactivan a medida que transcurre el tiempo de reacción. Para evitar este efecto y como se reporta en la bibliografía (95), se determinó la actividad hidrogenante inicial, valores estos que se obtienen encontrando la curva de mejor ajuste para cada catalizador y extrapolándola para un tiempo igual a cero ($t = 0$). En la tabla XIX se presenta la actividad hidrogenante inicial para todos los catalizadores. Los cálculos de esta evaluación se encuentran explicados en el Apéndice No 5.

Tabla XIX – Actividad global inicial en la Hidrogenación de tolueno utilizando catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados sobre zeolitas HZSM-5 y HY

Catalizador	Aho [mmol/g.h]
0,5%Pt/HZSM-5	2
0,5%Cu/HZSM-5	0
0,5%Ru/HZSM-5	31
0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (S)	1
0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (C)	0
0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (S)	116
0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (C)	0
0,5%Pt/HY	45
0,5%Cu/HY	1
0,5%Ru/HY	5
0,5%Pt-0,125%Cu/HY (S)	9
0,5%Pt-0,125%Cu/HY (C)	1
0,5%Pt-0,2%Ru/HY (S)	68
0,5%Pt-0,2%Ru/HY (C)	15

S: simultáneo; C: consecutivo

Al observar la Tabla XIX, se puede decir que el método de preparación, la introducción del segundo metal y el tipo soporte tienen una fuerte influencia sobre la actividad hidrogenante inicial. En cuanto al método de preparación, se aprecia que los catalizadores preparados en forma simultánea (Pt-Cu/H-Zeolita y Pt-Ru/H-Zeolita) presentaron una mayor actividad hidrogenante inicial que los preparados en forma consecutiva. Estos valores a su vez están por encima de los catalizadores monometálicos, cuando el segundo metal es el rutenio. Los resultados indican, de manera clara, que ciertamente el mayor paramagnetismo

reportado por RPE que presentan los catalizadores preparados por el método de intercambio-impregnación consecutivo, pudiera atribuirse a la presencia de especies oxidadas de los metales soportados, dado que son fases no activas para reacción de hidrogenación.

Respecto a la introducción del segundo metal, se observa que al introducir el rutenio, la actividad hidrogenante aumenta, b contrario ocurre al introducir el cobre, metal este que disminuye la actividad hidrogenante del platino, lo que sugiere una interacción del tipo electrónica y/o geométrica (6). Los catalizadores de cobre no son capaces de hidrogenar los dobles enlaces presentes en el tolueno, hecho que puede estar relacionado con los pocos sitios metálicos activos sobre los cuales ocurre la hidrogenación en estos catalizadores.

Realizando una comparación entre los soportes empleados, se puede decir que el catalizador más activo sobre ambos soportes corresponde al 0,5%Pt-0,2%Ru/H-Zeolita (s), sin embargo, es mayor para el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (s) cuyo valor es de 116 mmol/g.h, lo cual hace pensar en un efecto sinérgico promovido por la introducción del rutenio.

V.3.2 Hidrocraqueo de n-heptano

El Hidrocraqueo de n-heptano conduce a la formación de tres familias de productos que son: craqueo (C), isómeros monorramificados (M) e isómeros birramificados (B). Esta reacción fue utilizada como modelo con la finalidad de evaluar como pudiera encontrarse la función “balance” en estos sólidos, es decir, si se encuentra equilibrada o desequilibrada. Los productos que normalmente se obtienen en esta reacción son presentados en la Tabla XX.

Tabla XX – Familia de productos obtenidos en el hidrocraqueo de n-heptano

Productos de Craqueo (C)	Productos de Isomerización	
Metano etano propano iso-butano n-butano iso-pentano n-pentano n-hexano	Monorramificados (M)	Biramificados (B)
	2-etilpentano	2,2-dimetilpentano
	3-etilpentano	2,3-dimetilpentano
	2-metilhexano	3,3-dimetilpentano
	3-metilhexano	2,4-dimetilpentano
		2-etil-3-metilbutano
		2-etil-4-metilbutano
		3-etil-3-metilbutano

Sobre todos los catalizadores, se corrió la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano bajo condiciones estándar ($T=350^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{H}_2}/P_{\text{heptano}}= 4$), previa reducción de cada catalizador bajo atmósfera de hidrógeno durante seis horas, variándose la velocidad espacial a los fines de disponer de valores diferentes para las conversiones, lo cual permitirá obtener la evolución de las diferentes familias de compuestos formados (C, M, y B) a medida que cambia la conversión. En este

sentido, en la Figura 52 se grafica la conversión de *n*-heptano en función del tiempo a diferentes WHSV para el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c). En dicha figura es apreciable que este catalizador se desactiva muy poco y fue prácticamente imposible alcanzar conversiones por debajo de 35% con las variaciones del flujo de *n*-heptano.

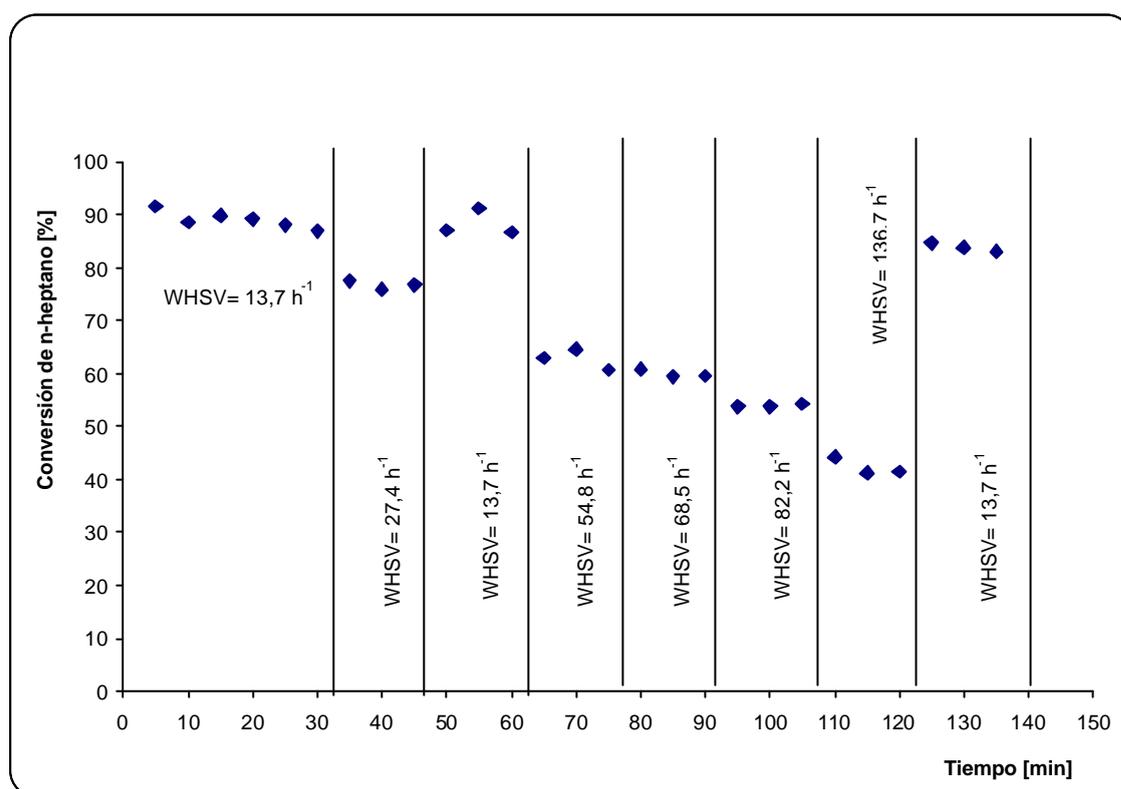


Figura 52 - Evolución de la conversión en el Hidrocraqueo de *n*-heptano sobre 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) (T=350°C, $P_{H_2}/P_{tolueno}=4$, WHSV=variable)

A través de esta reacción se evaluó la actividad, estabilidad y selectividad de los catalizadores preparados. Para poder determinar el efecto de introducir el segundo metal y el método de preparación, los resultados obtenidos fueron agrupados en cuatro series para cada zeolita, tal que: Serie 1: 0,5%Pt-0,125%Cu (s), Serie 2: 0,5%Pt-0,125%Cu (c), Serie 3: 0,5%Pt-0,2%Ru (s), Serie 4: 0,5%Pt-0,2%Ru (c). La Figura 53 muestra la evolución de la conversión en función del

tiempo de reacción para un WHSV de $13,7 \text{ h}^{-1}$ para todas las series de la zeolita HZSM-5.

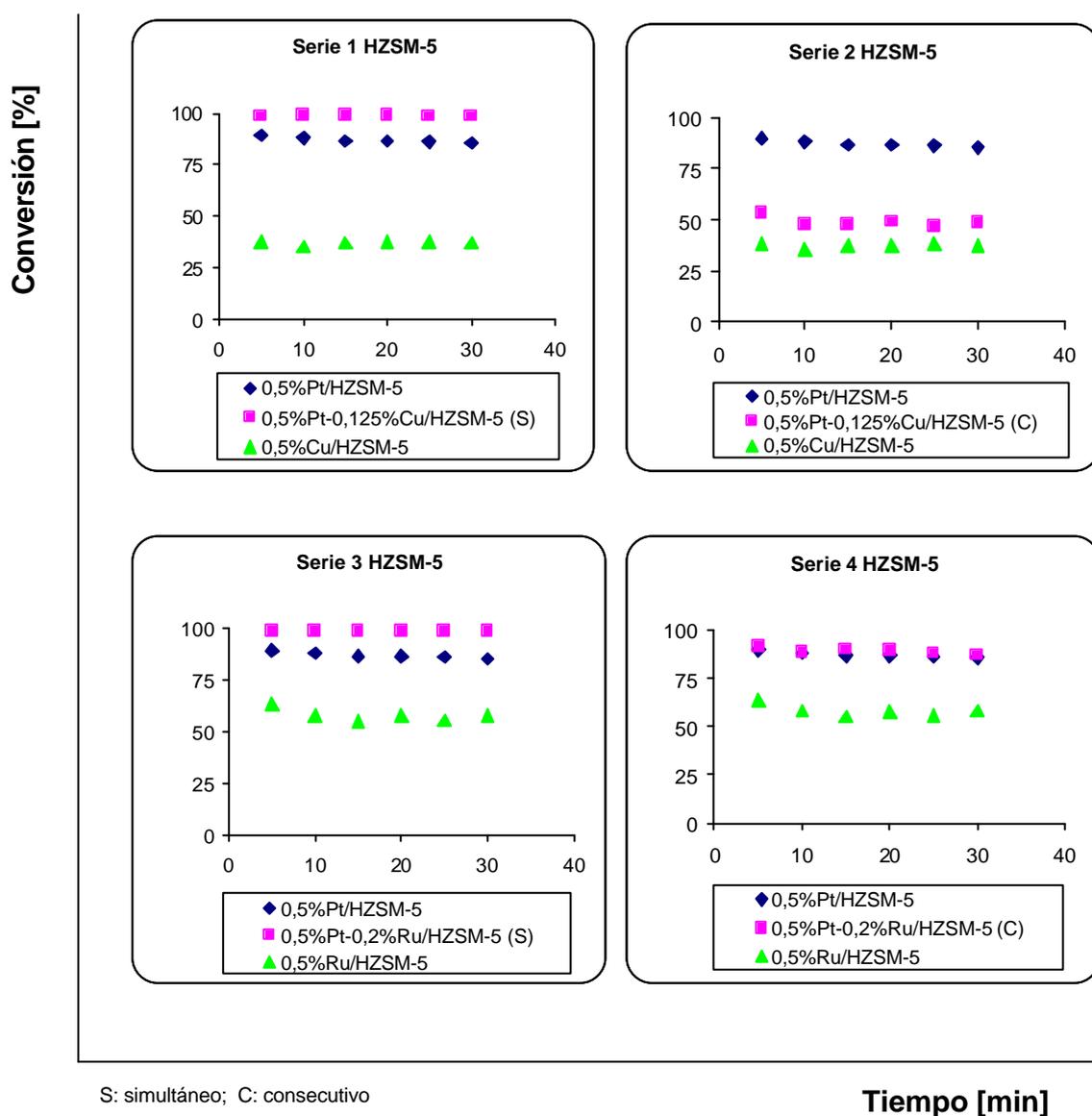


Figura 53 - Evolución de la conversión en el Hidrocrqueo de n-heptano empleando catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 ($T=350^{\circ}\text{C}$, $\text{PH}_2/\text{P}_{\text{tolueno}} = 4$, $\text{WHSV}=13,7 \text{ h}^{-1}$)

En la Figura 53 se observa que todos los catalizadores de estas series presentan una actividad estable. Los catalizadores 0,5%Pt-0,125%Cu (s) (serie 1)

y 0,5%Pt-0,2%Ru (s) (serie 3) presentan una actividad muy alta cercana al 100% y permanece constante a medida que transcurre el tiempo de reacción, lo que indica que esta reacción no genera mayor desactivación en los sólidos. Esto pudiera atribuirse al reducido espacio en torno a los centros activos, lo que limita considerablemente las reacciones de tipo bimolecular, tales como las que conducen a la formación de coque, de allí que estos catalizadores presentan una actividad prácticamente constante, estabilidad que también se mantiene en los catalizadores preparados de manera consecutiva, tal y como se aprecia en las series 2 y 4. Por otra parte, hay que destacar, que presentan una mayor actividad los catalizadores preparados en forma simultánea que los monometálicos de cada serie, lo que indica que el segundo metal, ya sea Cu o Ru, tienen influencia sobre la actividad en estos sólidos.

Para los catalizadores preparados en forma consecutiva (serie 2 y 4) se observa que al introducir el segundo metal, bien sea Cu o Ru, la actividad global disminuye, obteniéndose valores comprendidos entre los catalizadores monometálicos de cada serie, destacando el catalizador Pt-Cu donde esta disminución es mayor. Este comportamiento evidencia que el segundo metal disminuye la capacidad hidrogenante del platino, lo que pudiera estar sucediendo por la presencia de los fenómenos de tipo electrónico y/o geométricos.

En la Figura 54 se aprecia que a medida que transcurre el tiempo de reacción los catalizadores soportados sobre la zeolita HY se desactivan más rápidamente que aquellos soportados sobre la zeolita HZSM-5, lo cual puede estar relacionado con la formación de moléculas más voluminosas de productos en las cavidades del catalizador, las cuales seguramente permanecen atrapadas en su seno, obstruyéndolas y produciéndose un taponamiento de dichas cavidades, e impidiendo que otras moléculas de reactivo puedan penetrar hasta los sitios activos del sólido. Por otro lado, las actividades presentadas por los catalizadores bimetalicos simultáneos y consecutivos son similares a la actividad del catalizador monometálico de platino, la cual a su vez es mucho mayor que la actividad de los

catalizadores de cobre y de rutenio. Las cuatro series de catalizadores poseen el mismo comportamiento, siendo el catalizador más estable y más activo el 0,5%Pt-0,2%Ru (s).

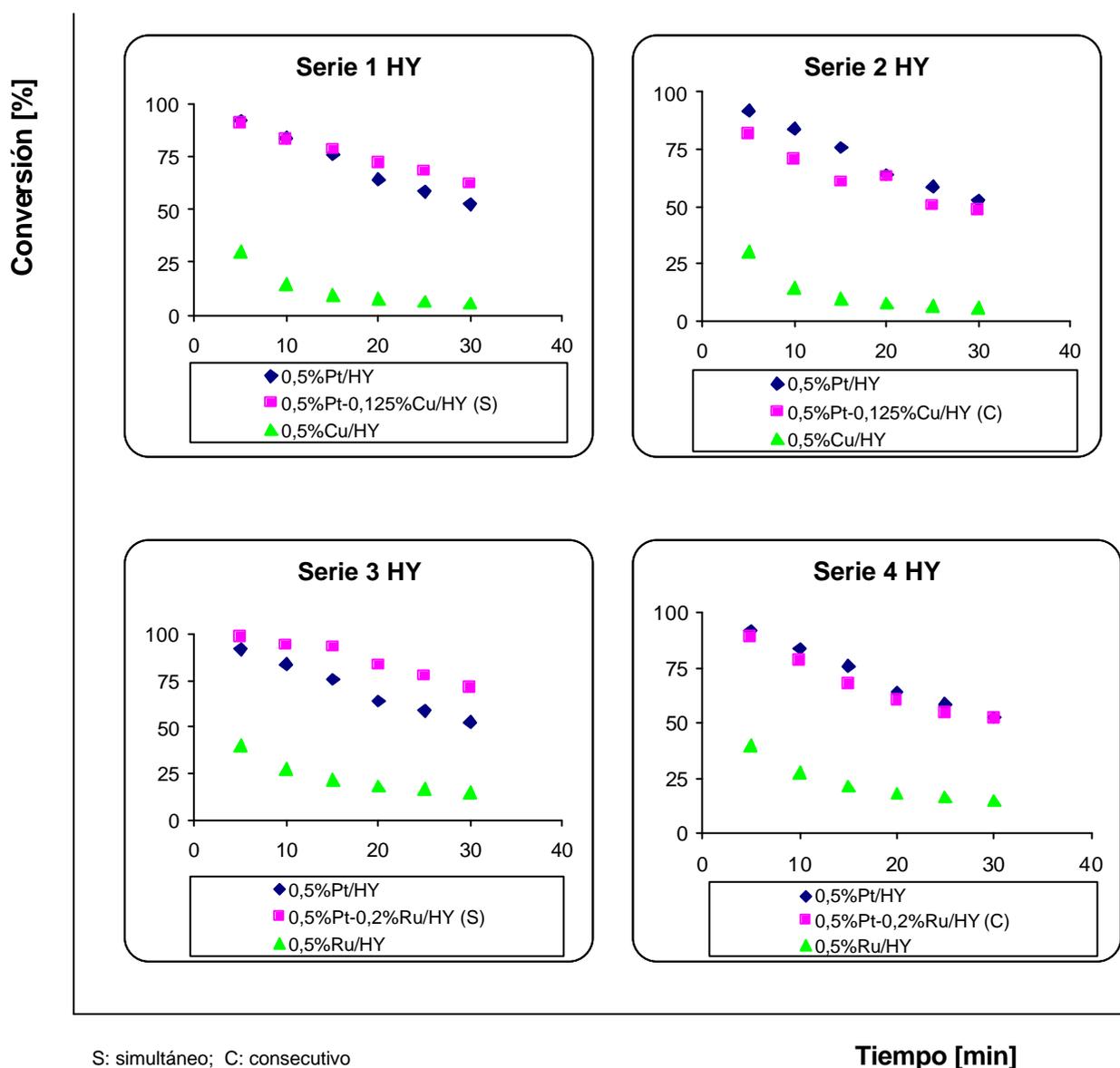


Figura 54- Evolución de la conversión en el Hidrocraqueo de n-heptano empleando catalizadores soportados sobre zeolita HY ($T=350^{\circ}\text{C}$, $\text{PH}_2/\text{P}_{\text{tolueno}}=4$, $\text{WHSV}=13,7 \text{ h}^{-1}$)

La estabilidad de los catalizadores preparados se evaluó mediante la actividad residual (A_R), la cual se define como la fracción de la actividad inicial que le resta al catalizador después de ser utilizado en un tiempo (t) en la reacción (Ver Apéndice No 7 para los cálculos). En este sentido, se consideró para esta reacción un tiempo de 80 min. Los valores de actividad residual de cada catalizador son reportados en la Tabla XXI.

Tabla XXI – Estabilidad en el Hidrocraqueo de n-heptano empleando catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 y HY, después de un tiempo igual a 80 min ($T=350^\circ\text{C}$, $\text{PH}_2/\text{P}_{\text{tolueno}}=4$, $\text{WHSV}=\text{variable}$)

Catalizador	A_R [adim] $t = 80$ min
Pt/HZSM-5	0,6
Cu/HZSM-5	0,2
Ru/HZSM-5	0,5
Pt-Cu/HZSM-5 (S)	1
Pt-Cu/HZSM-5 (C)	0,4
Pt-Ru/HZSM-5 (S)	0,8
Pt-Ru/HZSM-5 (C)	0,6
Pt/HY	0,1
Cu/HY	0,1
Ru/HY	0,1
Pt-Cu/HY (S)	0,2
Pt-Cu/HY (C)	0,2
Pt-Ru/HY (S)	0,1
Pt-Ru/HY (C)	0,1

S: simultáneo; C: consecutivo

En la Tabla XXI se aprecia que los catalizadores que presentan mayores valores de actividad residual son aquellos soportados sobre la zeolita HZSM-5, tal y como ya fue indicado, destacando el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (s) con un valor igual a la unidad, lo cual indica que este sólido no se desactivó para el tiempo de reacción considerado. El catalizador que presentó mayor desactivación

es el catalizador de cobre, lo cual confirma el resultado obtenido en la reacción Hidrogenación de tolueno.

Los catalizadores soportados sobre la zeolita HY presentan valores de actividad residual ubicados entre 0,1 y 0,2, siendo los bimetálicos Pt-Cu los más estables. La baja actividad residual de estos catalizadores obedece a la formación de moléculas voluminosas de productos que bloquean las cavidades del catalizador, lo que impediría que otras moléculas de reactivo y/o formadas salgan hacia el exterior del sólido, tal y como se demuestra posteriormente en la sección V.5 correspondiente al análisis de coque.

En la Tabla XXII se muestran los porcentajes de los productos generados en la reacción de Hidrocraqueo de nheptano para una conversión de 40%, así como la relación I/C para los diferentes catalizadores soportados sobre las zeolitas HZSM-5 y HY.

Tabla XXII – Productos generados en el Hidrocrackeo de n-heptano empleando catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5 y HY a isoconversión igual a 40% (T = 350° C, PH₂/P_{tolueno} = 4, WHSV = variable)

Catalizador	Isoconversión 40%			
	Selectividad [%]			I/C
	Craqueo	Monorramificados	Birramificados	
Pt/HZSM-5	39,19	0,68	0,13	0,02
Cu/HZSM-5	32,88	3,52	3,60	0,22
Ru/HZSM-5	38,67	1,04	0,29	0,03
Pt-Cu/HZSM-5 (S)	33,23	4,53	2,24	0,20
Pt-Cu/HZSM-5 (C)	39,12	0,63	0,25	0,02
Pt-Ru/HZSM-5 (S)	36,87	1,89	1,24	0,08
Pt-Ru/HZSM-5 (C)	39,06	0,82	0,12	0,02
Pt/HY	12,82	14,35	12,83	2,12
Cu/HY	33,57	2,19	4,24	0,19
Ru/HY	35,45	3,56	0,99	0,13
Pt-Cu/HY (S)	16,27	11,14	12,59	1,46
Pt-Cu/HY (C)	24,02	7,51	8,47	0,67
Pt-Ru/HY (S)	9,30	11,21	19,49	3,30
Pt-Ru/HY (C)	20,16	10,50	9,34	0,98

S: simultáneo; C: consecutivo

Al observar los valores de la Tabla XXII se puede apreciar que todos los catalizadores preparados con la zeolita HZSM-5 producen mayoritariamente productos de craqueo y un porcentaje muy bajo de productos de isomerización (monorramificados y birramificados). Esta mayor selectividad hacia los productos de craqueo está relacionada con el poco espacio en torno a los sitios activos (ácidos) del soporte, por lo que no existen mayores posibilidades de alojar estados de transición que conduzcan a productos ramificados

Sin embargo, se observa la influencia de las condiciones de preparación de los catalizadores, en este caso se aprecia igualmente en la Tabla XXII que, aquellos sólidos preparados en forma simultánea presentan un mayor porcentaje

de productos de isomerización que los sólidos preparados de forma consecutiva, lo cual pudiese indicar la presencia de la aleación mostrada por XPS y RPE, es decir que la presencia de las partículas bimetalicas favorecen la formación de los intermediarios olefinicos necesarios para la producción de los isómeros (M y B), fenómeno que también es observado de manera más clara en los catalizadores soportados sobre la zeolita HY (Tabla XXII).

En la misma Tabla se observa, que al cambiar de soporte aumenta el porcentaje de productos de isomerización, el cual se hace más notable en los catalizadores preparados de manera simultánea. Esto puede atribuirse en primer lugar, al cambio de la estructura porosa (zeolita HY) permitiendo aumentar el volumen poroso, es decir mayor espacio disponible en las cercanías de los sitios activos, lo que permitiría alojar los estados de transición que conducen a la formación de productos ramificados. En segundo lugar, se debe destacar, que la formación de cluster bimetalicos favorece considerablemente la producción monorramificados y birramificados, dado que en los catalizadores 0,5%Pt-0,125%Cu/HY (s) y 0,5%Pt-0,125%Cu/HY (c) se aprecia como mejora la relación I/C la cual es 2,2 veces superior que el primero. Esto sin duda tiene que obedecer a las modificaciones de la fase soportada. Pero más interesante aún resulta la dupla de catalizadores 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (s) y 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (c), donde se aprecia que el primero de estos posee una baja formación de productos de craqueo y una relación I/C que resulta ser 3,4 veces mayor a la presentada por el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (c).

Para los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5 no se aprecian cambios considerables en la conversión lo que conduce a una relación I/C casi constante, lo contrario ocurre con los catalizadores soportados sobre la zeolita HY donde la desactivación que muestran estos catalizadores a medida que transcurre la reacción podría estar relacionada con el envenenamiento de los sitios ácidos por deposición de coque, que se formaría a través de un mecanismo del tipo (96):



V.4 TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A MIBK

La reacción de Transformación de acetona a MIBK fue realizada sobre cada uno de los catalizadores preparados, así como sobre sus respectivos soportes. En ese sentido, fue estudiada la variación de la conversión en función del tiempo de reacción a diferentes WHSV.

La reacción fue llevada a cabo bajo condiciones estándar ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV = variable), la variación del WHSV es con la finalidad de obtener conversiones de acetona variables y así poder disponer de la evolución de los diferentes productos en función de la conversión. A modo de ejemplo se presenta en la Figura 55 la conversión global de acetona en función del tiempo de reacción para el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c).

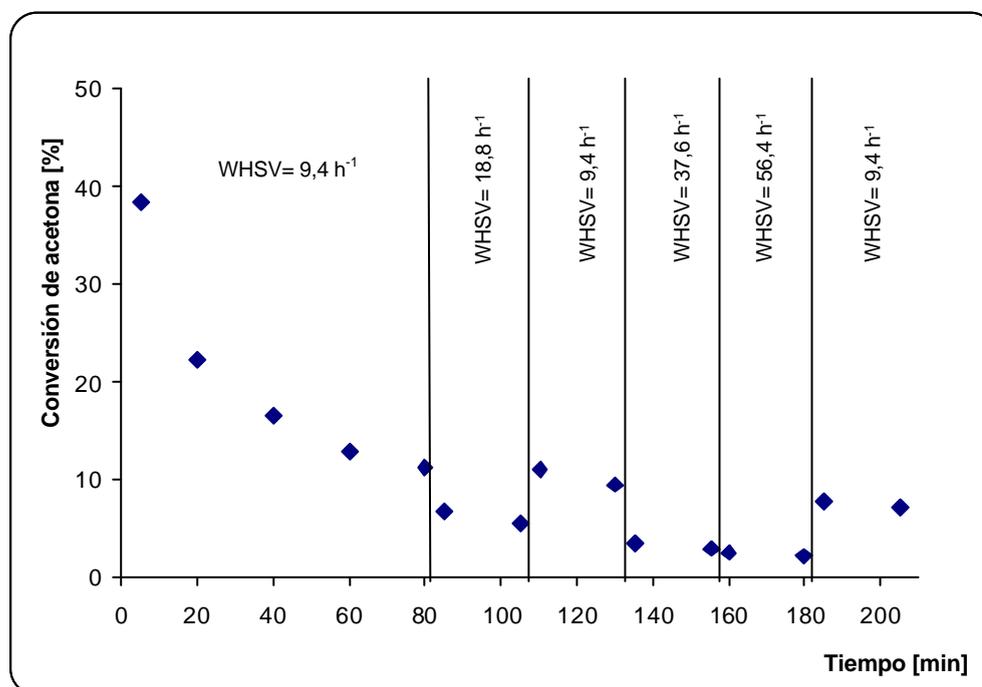


Figura 55 - Evolución de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK sobre 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (c) ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV = variable)

En la Figura 55 se puede apreciar, que para una misma velocidad espacial la conversión global va disminuyendo a medida que el tiempo de reacción transcurre. Esta disminución puede ser atribuida a la formación de compuestos voluminosos que quedan retenidos en la estructura interna del soporte, impidiendo el acceso del reactivo a los sitios activos del catalizador.

Al estudiar el efecto de la variación de la velocidad espacial (WHSV), una vez alcanzado el régimen estacionario, se puede apreciar una disminución de la conversión global de la acetona al aumentar la velocidad espacial, pero al volver al WHSV inicial se observa que el catalizador sigue la misma tendencia.

Al igual que en la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano, se muestra en la Figura 56 para la zeolita HZSM-5 y en la Figura 57 para la zeolita HY, la evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las series de catalizadores a un $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

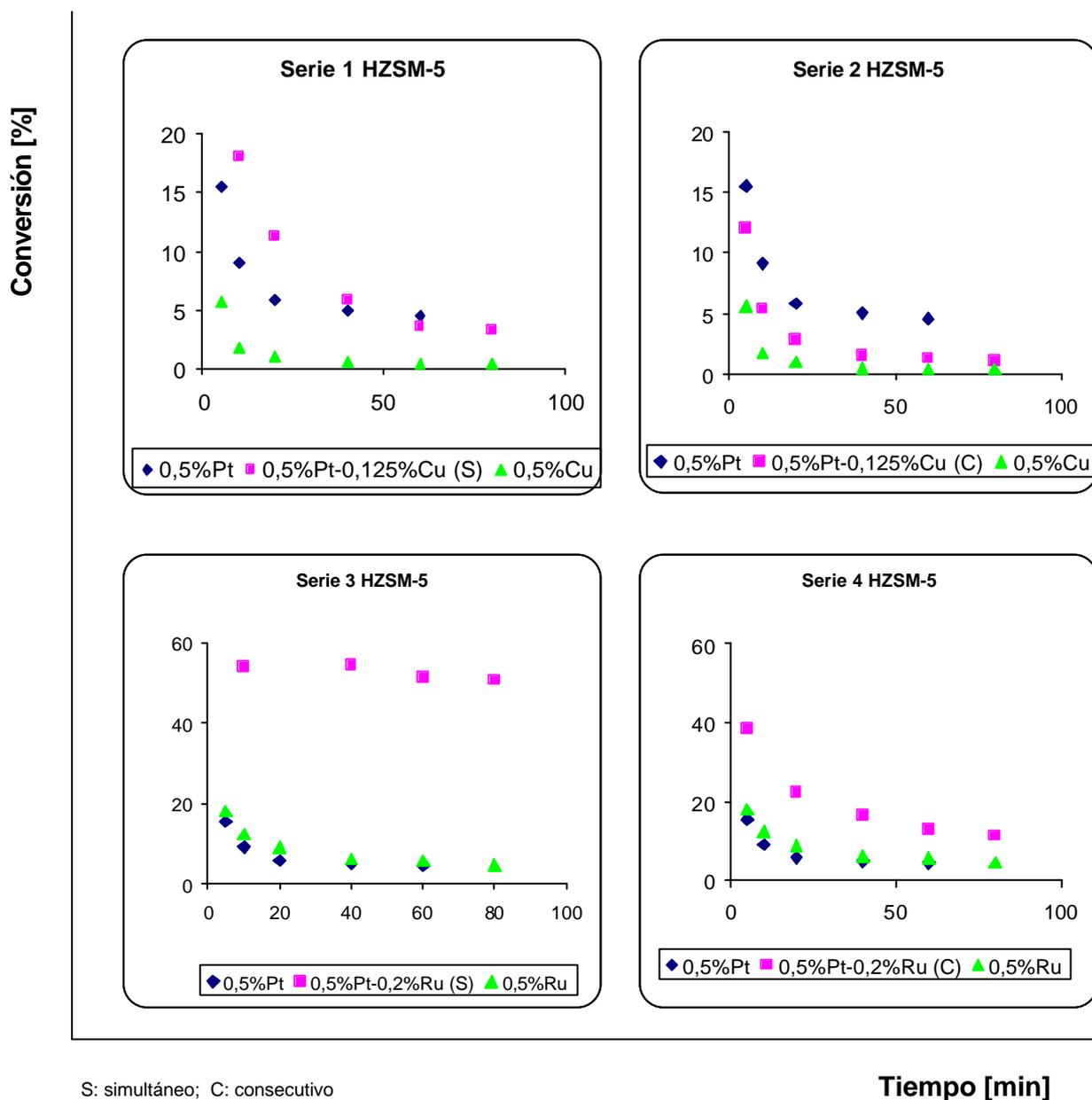


Figura 56 - Evolución de la conversión en función del tiempo en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, $\text{WHSV} = 9,4 \text{ h}^{-1}$)

En la Figura 56 se puede observar que la serie 1 muestra una moderada conversión de acetona sobre los catalizadores intercambiados-impregnados con Pt y con Pt-Cu (s), apreciándose que la introducción del segundo metal (Cu) origina el efecto de un ligero aumento en la conversión inicial, lo que pudiera estar relacionado con la redispersión de los agregados metálicos al introducir el Cu, reduciendo el tamaño de los mismos y disminuyendo de esta manera la fuente de adsorción de hidrógeno sobre el platino, mejorando su capacidad hidrogenante (97). Por otro lado, el cobre podría proteger al platino de una posible oxidación provocada por el agua formada en la etapa de deshidratación de la diacetonaalcohol (DA) para formar el óxido de mesitilo (MO), tal como se puede observar en la Figura 7-2 del Apéndice No 7 (98). Esta protección puede estar relacionada con la presencia de iones Cu^+ en el catalizador que eventualmente podrían hidrolizarse con el agua formada, produciendo un sitio ácido de Brønsted y evitando la posible oxidación del platino.

El catalizador monometálico de Cu presenta una baja conversión y rápida desactivación, lo cual puede estar relacionado con su pobre capacidad hidrogenante originada por la dificultad energética de activar la molécula de hidrógeno para formar un ión hidrónio y un hidruro, necesarios para la transformación del MO a MIBK sobre los sitios metálicos del catalizador por hidrogenación del enlace olefínico del primero, como se muestra en la Figura 7-3 del Apéndice No 7. La rápida desactivación puede deberse a la formación del MO sobre los sitios ácidos del catalizador, cetona que podría seguir reaccionando con la acetona y generar moléculas de gran tamaño como la isofurona (IS), las cuales quedan retenidas dentro de las intersecciones de los canales de la zeolita, produciendo su obstrucción y posterior desactivación del catalizador.

En la serie 2 de la Figura 58 se aprecia una disminución de la conversión del catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (c) con respecto al 0,5%Pt-0,125%Cu (s) de la serie 1. En este caso la introducción del segundo metal (Cu) aparentemente

provoca tal descenso, lo cual puede estar relacionado con los tratamientos de calcinación y reducción previos a su introducción.

La serie 3 de la Figura 56 muestra una moderada conversión de los catalizadores monometálicos y una alta conversión del bimetálico 0,5%Pt-0,2%Ru (s), destacando su marcada estabilidad, la cual pudiese explicarse por la presencia de la aleación mostrada por la técnica RPE. A diferencia del Cu, el Ru presenta conversiones casi 4 veces mayores e inclusive superior a la del Pt, y con una desactivación progresiva similar a la sufrida por el Pt. La influencia de la adición del Ru al Pt se encuentra claramente marcada y pudiera atribuirse a la formación de agregados bimetálicos, los cuales efectuarían de manera más activa las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación.

La última serie de catalizadores soportados sobre HZSM-5 muestra al 0,5%Pt-0,2%Ru (c) con una tendencia de evolución de la conversión similar a los monometálicos, pero menor al 0,5%Pt-0,2%Ru (s).

La Figura 57 presenta, para la zeolita HY, la evolución de la conversión en función del tiempo de reacción para las series de catalizadores con un WHSV = $9,4 \text{ h}^{-1}$.

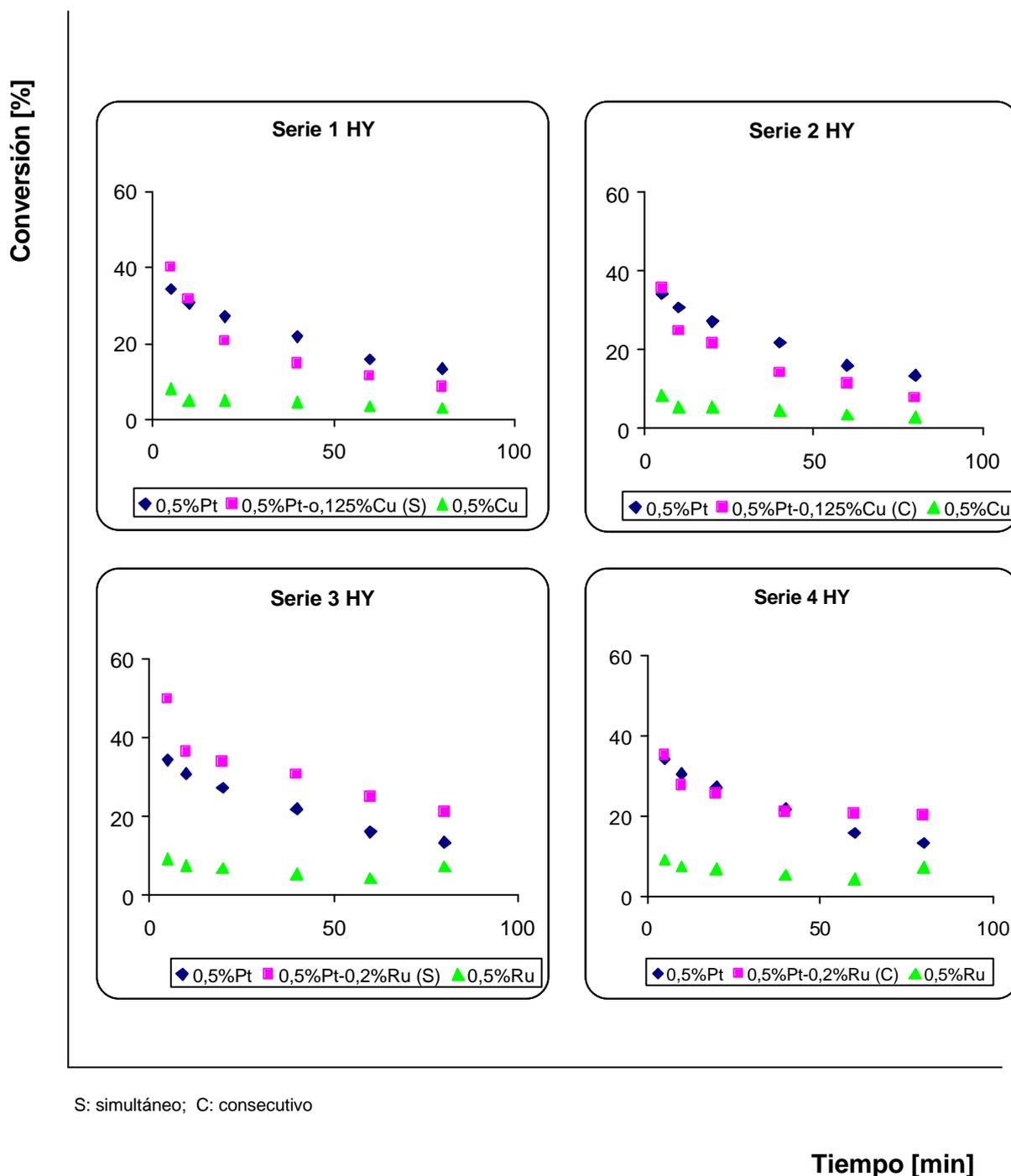


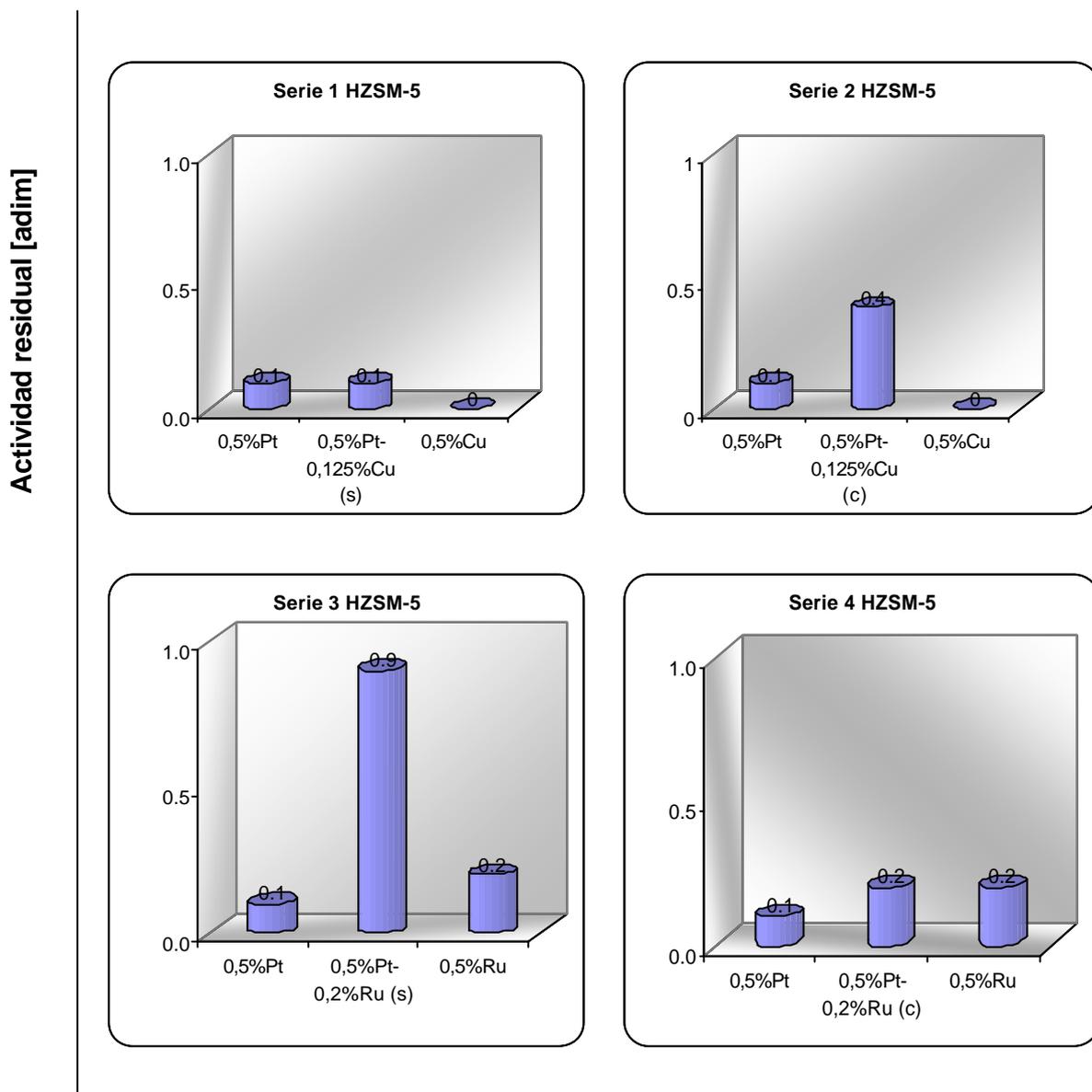
Figura 57 - Evolución de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores soportados sobre zeolita HY ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, $\text{WHSV} = 9,4 \text{ h}^{-1}$)

En la Figura 57 se observa que las series 1 y 2 muestran una conversión inicial mayor a la presentada por la zeolita HZSM-5. En esta oportunidad la conversión de acetona con los catalizadores de Pt, 0,5%Pt-0,125%Cu (s) y 0,5%Pt-0,125%Cu (c) tienen la misma tendencia, sin apreciarse un cambio por la introducción del cobre. Esto puede estar relacionado con el tamaño de poro de la zeolita que no favorece la redispersión de los agregados metálicos, al colocarse la fase metálica en distintas posiciones del sólido. Nuevamente el catalizador de Cu reporta bajas conversiones y una desactivación temprana, lo cual puede deberse al tamaño de poro de la zeolita que permite la formación de polialquilbencenos (PA) y furona que obstruirían las cavidades del sólido, facilitando su desactivación.

Las series 3 y 4 de la Figura 57 muestran la baja conversión que evidencian los catalizadores de rutenio con respecto a los catalizadores de 0,5%Pt, 0,5%Pt-0,2%Ru (s) y 0,5%Pt-0,2%Ru (c), lo que puede ser atribuido a que sus sitios metálicos no son activos y por consiguiente muchas reacciones de hidrogenación son atenuadas considerablemente. Por otra parte, esto pudiera explicar la mayor cantidad de diisobutilcetona (DIBK) formada (como aparece mostrado posteriormente en la Figura 63) dado que existen mayores probabilidades de la presencia de las reacciones de aldolización sucesivas que son necesarias para su síntesis. Los catalizadores 0,5%Pt-0,2%Ru simultáneo y consecutivo poseen una alta actividad global inicial en la reacción de Hidrogenación de tolueno, tal y como puede apreciarse en la Tabla XIX, destacando el catalizador simultáneo, sin embargo, en ambos casos no se aprecia una marcada influencia del segundo metal.

Para todas las series de la zeolita HY, se nota la influencia del tamaño de poro que favorece el acceso del reactante a los sitios activos del catalizador, así como la salida de moléculas de productos voluminosos originando de esta manera una mayor conversión.

La evaluación de la estabilidad de los catalizadores preparados se realizó mediante la actividad residual (A_R). Para este estudio se consideró un tiempo de 80 min, mostrándose en el Apéndice No 7 la expresión utilizada para este cálculo. La Figura 58 muestra la actividad residual para las series de catalizadores soportados sobre HZSM-5.



S: simultáneo; C: consecutivo

Catalizador

Figura 58 – Actividad residual en la transformación de acetona a MIBK para catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 a un tiempo igual a 80 min ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, $\text{WHSV} = \text{WHSV} = 9,4 \text{ h}^{-1}$)

En la Figura 58 se puede observar que los catalizadores de la serie 1 presentan una actividad residual baja e inclusive nula para el catalizador monometálico de cobre, hecho que puede atribuirse a que estos sólidos con densidad de sitios ácidos fuertes son capaces de catalizar la reacción de aldolización de dos moléculas de acetona para producir la DA como intermediario, la cual por deshidratación sobre los mismos sitios ácidos donde fue generada produce una alta concentración de MO sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores de cobre no poseen un número suficiente de centros metálicos para hidrogenar todo el MO, mientras tanto las moléculas remanentes de la cetona α - β insaturada podrían continuar reaccionando con otras moléculas de acetona bajo catálisis ácida, formando compuestos de gran volumen y alto peso molecular como la isofurona (IS), que forman parte de los principales componentes del coque que desactiva los aluminosilicatos de poro mediano (80). Todos estos resultados parecen estar sustentados con las evaluaciones hechas con la reacción Hidrogenación de tolueno.

En la serie 2 se aprecia para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (c) un aumento en la actividad residual de 4 veces el valor del 0,5%Pt-0,125%Cu (s) de la serie 1. Tal diferencia debe estar relacionada con el tipo de agregados bimetalicos formados que favorecen la actividad en dicha reacción.

La serie 3 presenta a los catalizadores de platino y rutenio, destacando notablemente el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru (s) con una alta estabilidad ($A_R \approx 0,9$), lo cual lleva a pensar en un comportamiento ideal de este catalizador. Este fenómeno puede estar relacionado con la formación de una aleación que aparece demostrada con la caracterización de RPE, que pareciera ser más selectiva a la hidrogenación del doble enlace olefínico del MO (poder hidrogenante que que aparece evidenciado en la Tabla XIX), razón por la cual éste no reacciona con la acetona para formar moléculas más voluminosas que pudiesen quedar retenidas en la estructura interna y luego provocar la desactivación de dichos sólidos

El valor de la actividad residual del catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru (c) de la serie 4 es 4,5 veces menor que el del 0,5%Pt-0,2%Ru (s) de la serie 3. Esta diferencia en estabilidad pudiera deberse a la existencia en este catalizador de especies oxidadas de ambos metales, dado que son fases no activas y que son evidenciadas mediante el análisis realizado por XPS. Adicionalmente, pudiese existir una menor formación de aleación, lo que pudiese indicar una mayor presencia sobre la superficie del sólido de especies con electrones desapareados, tal como se reporta con la caracterización de RPE.

La Figura 59 muestra la actividad residual para las series de catalizadores soportados sobre HY.

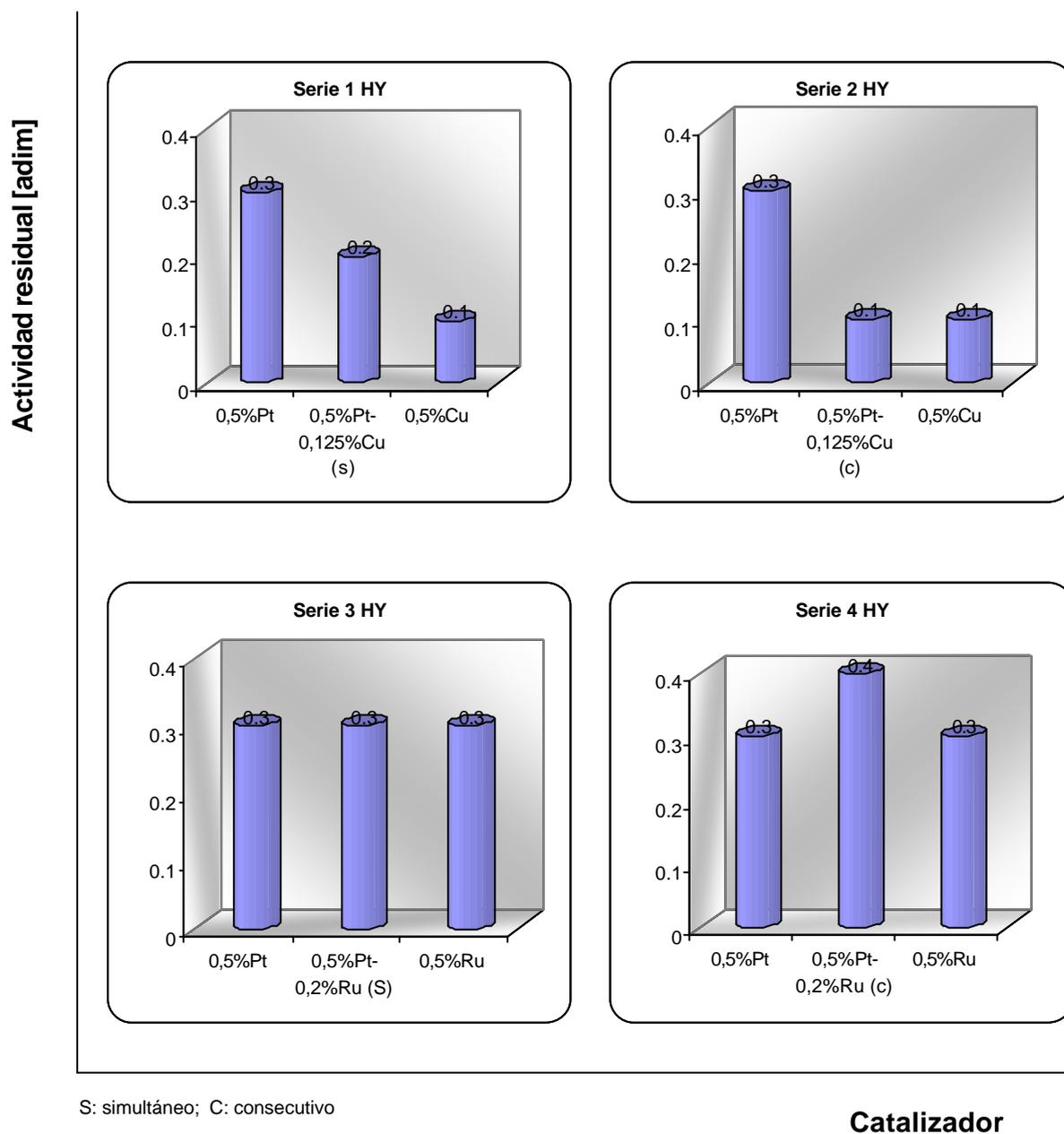


Figura 59 – Actividad residual en la Transformación de acetona a MIBK para catalizadores soportados sobre zeolita HY a un tiempo igual a 80 min ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, $\text{WHSV} = \text{WHSV} = 9,4 \text{ h}^{-1}$)

Al cambiar el soporte se observa un ligero incremento en la actividad residual de los sólidos de la serie 1, tal y como se aprecia en el catalizador de cobre con 0,1, hecho que puede estar relacionado con el mayor tamaño de poros presentes en esta estructura, lo que significa que todas las sustancias voluminosas que se forman en su superficie interna salen y no contribuyen a la desactivación, tal y como ocurre con la ZSM-5.

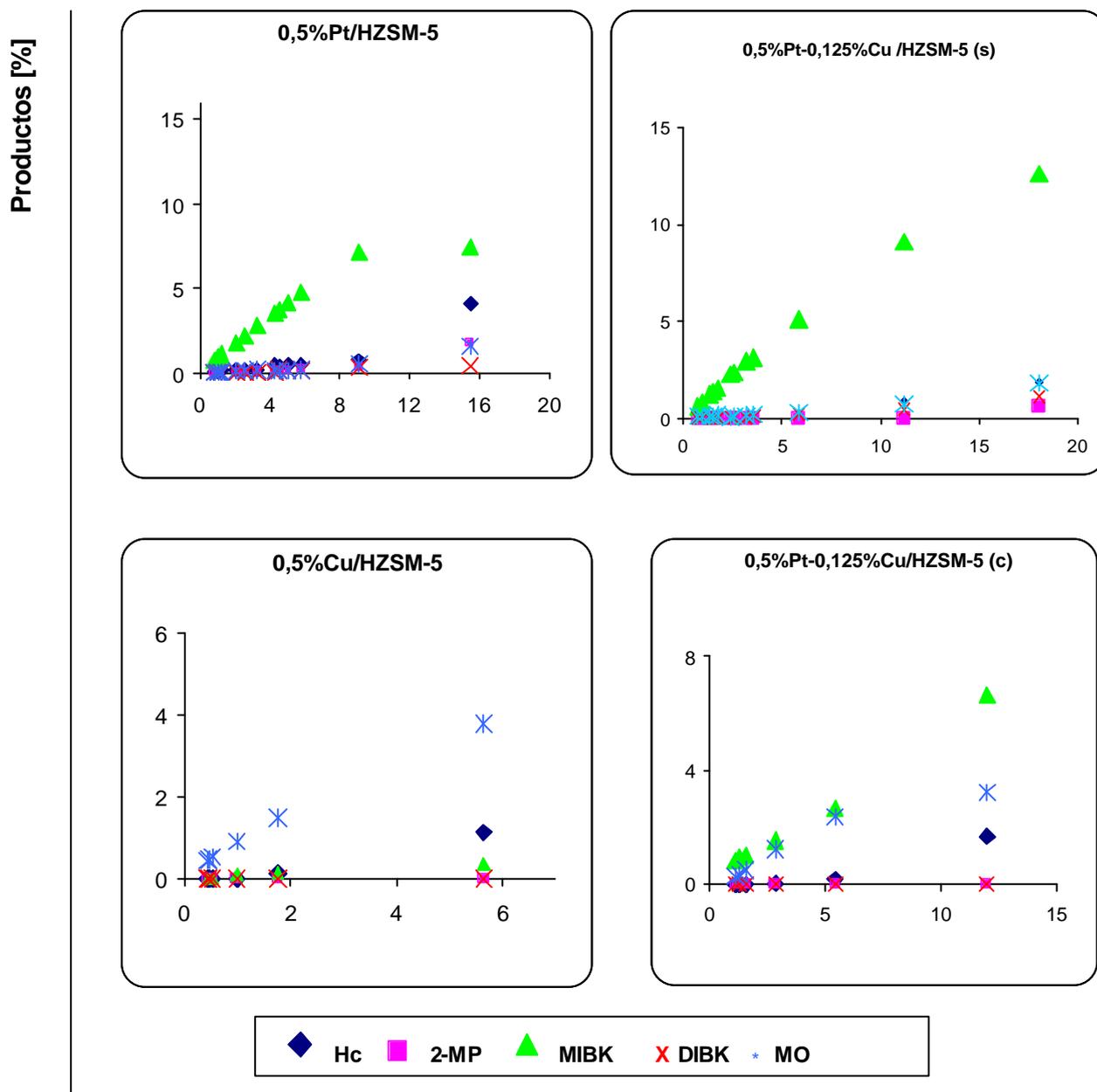
En general, para todos estos sólidos soportados sobre HY, se puede pensar en una temprana desactivación atribuida a la formación de macromoléculas a través de la aldolización o de la oligomerización del propeno, debido a la baja relación Si/Al del soporte que permite la existencia de sitios con la fuerza ácida requerida para catalizar estas reacciones (80).

La introducción de un segundo metal logra un efecto de disminución en la actividad residual de los catalizadores bimetalicos, tal como se aprecia en las series 1 y 2. El valor de la actividad residual para el catalizador de platino disminuye por la introducción del cobre, bien sea en forma simultánea o consecutiva, por lo tanto nuevamente cabe la posibilidad de interacciones electrónicas metal-metal, pero más seguramente interacciones con la estructura, dado que se pierde la selectividad hacia la hidrogenación del MO, contribuyéndose de esa manera a incentivar las reacciones bimoleculares formadoras del coque que desactiva a estos sólidos.

Las series 3 y 4 contienen a los catalizadores de Pt y Ru, mostrando los catalizadores bimetalicos un comportamiento contrario al de sus homólogos soportados sobre HZSM-5, ya que el mayor valor de actividad residual corresponde al catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru (c) cuyo valor es 0,4. Por medio de la caracterización de RPE fue determinado que en el catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (s) existía una mayor formación de aleación que en el 0,5%Pt-0,2%Ru/HY (c), presentando este último mayor paramagnetismo. La diferencia pudiera estar

relacionada con el cambio de soporte, el cual de una u otra manera pudiera interactuar con las fases metálicas, tal y como ya se describió.

Para el estudio de la selectividad en la Transformación de acetona a MIBK, fueron graficados, para todos los catalizadores preparados, el porcentaje de productos en función de la conversión de acetona, considerando los tiempos de contacto en que se llevó a cabo dicha reacción. En las Figuras 60 y 61 se muestra la distribución de productos para los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5.



S: simultáneo; C: consecutivo

Figura 60 – Distribución de productos en función de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores de platino, cobre y platino-cobre soportados sobre zeolita HZSM-5 ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV= variable)

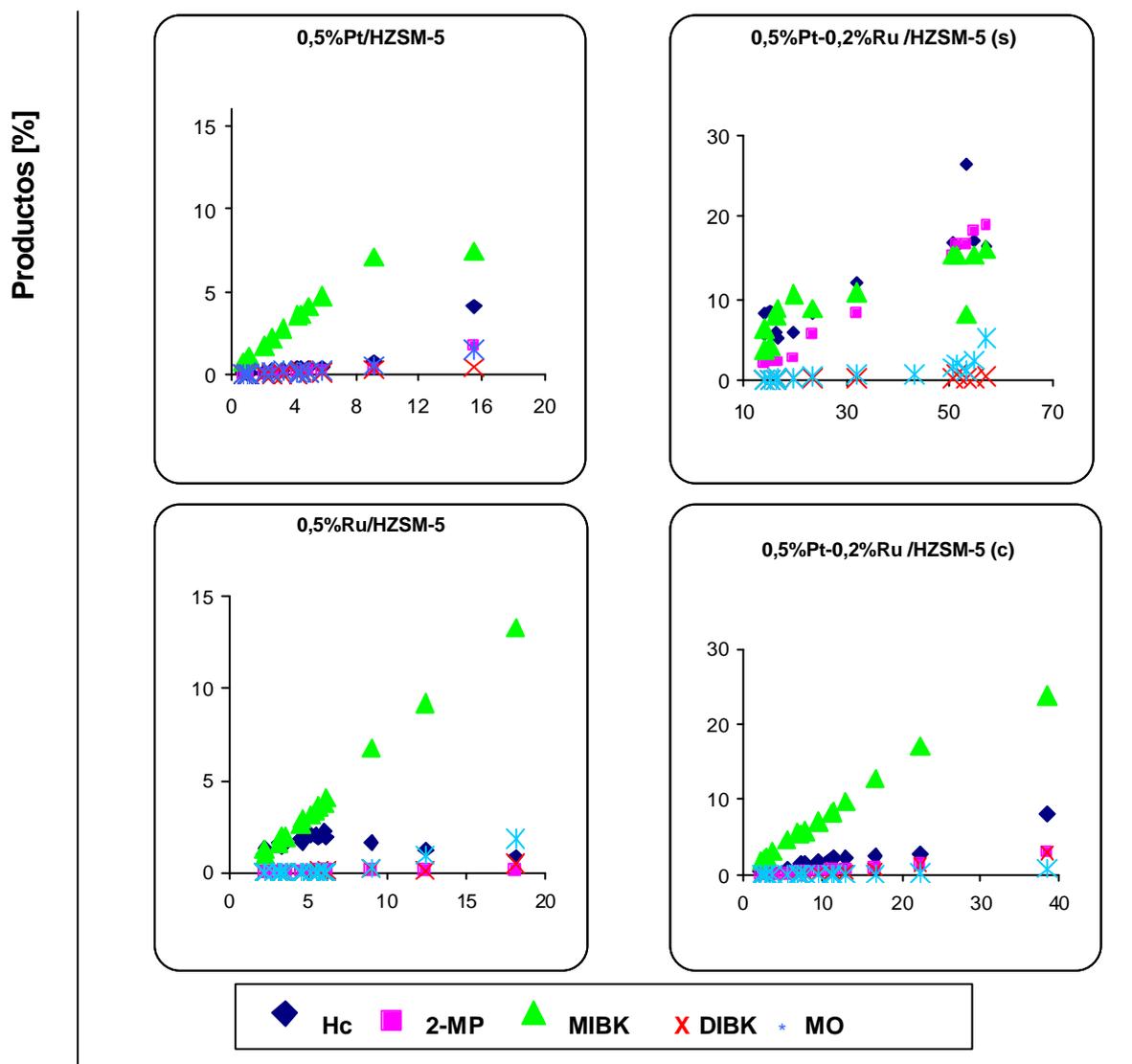
En la Figura 61 se observa para el catalizador de Pt un aumento en la concentración tanto de los hidrocarburos ligeros (Hc) como del MO, mientras que la selectividad hacia la MIBK se ve disminuida, lo cual debe estar relacionado con la reacción parásita de formación de Hc donde uno de sus principales productos es el propano, y son formados por la elevada actividad hidro/deshidrogenante y deshidratante del catalizador, tal como se muestra en la Figura 7-4 del Apéndice No 7.

El catalizador de cobre no presenta un comportamiento bifuncional, sino más bien ácido, dado a que su producto principal es MO, esto como consecuencia de que el cobre no puede activar la molécula de hidrógeno necesaria para lograr la formación de la MIBK, tal como ya fue explicado y que ha sido visto por otros autores (6).

La introducción de un segundo metal favorece la formación de la MIBK, como puede observarse en los catalizadores de 0,5%Pt-0,125%Cu (s) y 0,5%Pt-0,125%Cu (c), destacando este último en la formación de la MIBK a expensas del MO. Es por ello que el empleo de metales como el cobre (Cu) y el rutenio (Ru) pudieran disminuir en un catalizador bimetálico-bifuncional la función hidrogenante del platino (Pt) y/o disminuir el número de centros metálicos activos a la reacción de hidrogenación del enlace carbonilo (C=O), pero permitirían la hidrogenación del enlace olefínico (C=C), lo que produce cambios importantes desde el punto de vista de actividad, selectividad y estabilidad en los catalizadores (97).

Por otro lado, se aprecia en los catalizadores de Cu y en los bimetálicos 0,5%Pt-0,125%Cu (s) y 0,5%Pt-0,125%Cu (c) una baja producción de Hc, lo que puede estar relacionado con la etapa de formación del isopropanol (IP) a expensas de la acetona. Otros productos como la DIBK y el 2-metilpentano (2-MP) aparecen en muy bajas cantidades, lo que sin duda, está relacionado con la selectividad de estos catalizadores hacia la hidrogenación del doble enlace olefínico del MO, no dejando elevadas concentraciones de la cetona α - β

insaturada, para que reaccione con la acetona en exceso y forme la DIBK. De igual manera, estos catalizadores no son proclive a la hidrogenación del enlace C=O de la MIBK para conducir a la formación del 2-MP. El mecanismo de formación del 2-MP es presentado en la Figura 7-5 del Apéndice No 7.



S: simultáneo; C: consecutivo

Conversión [%]

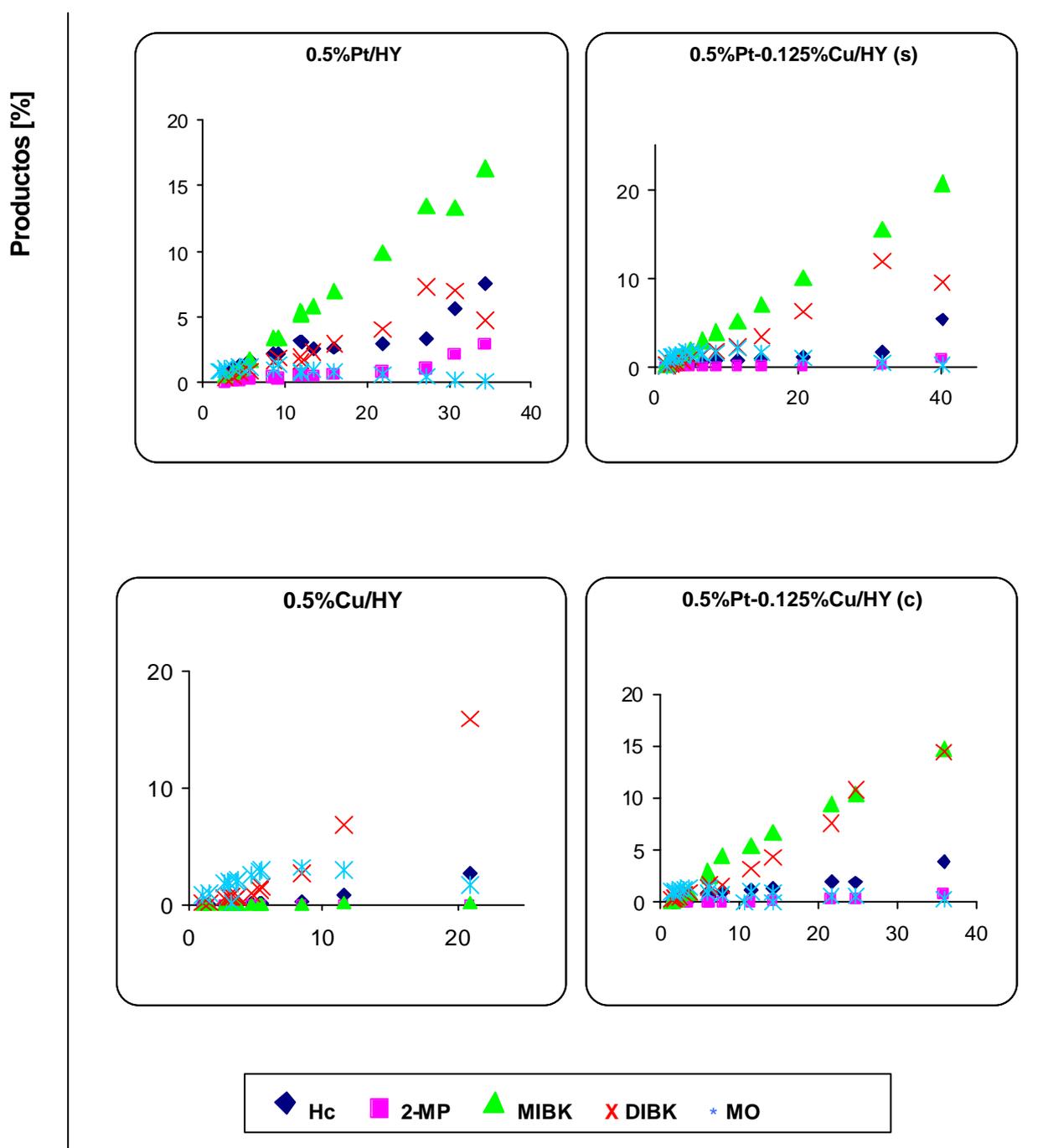
Figura 61 – Distribución de productos en función de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores de platino, rutenio y platino-rutenio soportados sobre zeolita HZSM-5 (T=160°C, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV= variable)

En la Figura 61 se observa que los catalizadores de Pt, Ru y 0,5%Pt-0,2%Ru (s) y 0,5%Pt-0,2%Ru (c) sobre HZSM-5 presentan porcentajes de MIBK mayores que los catalizadores de cobre, lo cual puede deberse a una mayor cantidad de sitios bimetalicos que pudieran hidrogenar el doble enlace olefínico del MO con mayor facilidad. Los porcentajes de hidrocarburos, DIBK y 2-MP son bajos en todos los catalizadores, lo cual puede estar nuevamente relacionado con las selectividades hacia las reacciones que forman estas sustancias.

Para el 0,5%Pt-0,2%Ru (s) existe gran producción de MIBK, Hc y 2-MP. Es importante resaltar que éste último producto pudiera estar formándose de manera preferencial a expensas de la MIBK, ya que a medida que la producción de MIBK disminuye la del 2-MP se incrementa, tal y como puede apreciarse en la Figura 63. Este hecho hace suponer que el catalizador posee gran cantidad de sitios metálicos activos para que se produzca la hidrogenación del enlace carbonilo de la MIBK, permitiendo la formación de tales compuestos. Por otro lado, la formación de aleaciones en los catalizadores bimetalicos demostradas con la evaluación de RPE favorecen el comportamiento catalítico hacia el producto de interés.

El análisis de MET realizado al catalizador 0,5%Pt-0,2%Ru (c) arrojó una buena dispersión de la fase metálica sobre el soporte, lo que corrobora la capacidad hidrogenante de este sólido y descarta la posibilidad de la existencia de una sinterización de la fase metálica. Debido a que el protocolo de preparación del resto de los catalizadores fue el mismo, se puede inferir que la dispersión de la fase metálica en la mayoría de los catalizadores debería estar por el mismo orden.

En la Figuras 62 y 63 se muestra la distribución de productos para los catalizadores soportados sobre la zeolita HY.



S: simultáneo; C: consecutivo

Conversión [%]

Figura 62 – Distribución de productos en función de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores de platino, cobre y platino-cobre soportados sobre zeolita HY (T=160°C, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV= variable)

En la distribución de productos en función de la conversión para catalizadores Pt, Cu, 0,5%Pt-0,125%Cu simultáneo y consecutivo sobre HY mostrados en la Figura 62, se observa un menor porcentaje de producción de MIBK con respecto a los soportados sobre HZSM-5, observándose un aumento en la producción de compuestos como la como la DIBK con respecto a las mismas fases metálicas soportadas sobre HZSM-5, lo cual puede estar relacionado con la facilidad que tienen estas moléculas de formarse dentro del sólido y salir hacia el exterior del mismo.

Al observar el comportamiento de los productos en el catalizador de cobre, se aprecia una creciente producción de DIBK, lo cual contrasta con la baja actividad hidrogenante de estos sólidos soportados sobre la zeolita HY, sin embargo, pudiera estar sucediendo que el cobre soportado sobre este sólido sea activado por una interacción de tipo electrónica metal-soporte, confiriéndole propiedades no bien definidas. Por otra parte, existe la posibilidad de que dada la cercanía de los tiempos de retención este producto no sea la DIBK, sino su intermediario más cercano, es decir la furona.

Para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (c) se observa que la producción de MIBK disminuye al igual que la MO, pero se incrementa aún más la formación de la DIBK. Todo parece indicar que existen mayores probabilidades de sucesivas reacciones de aldolización necesarias para la síntesis de este compuesto.

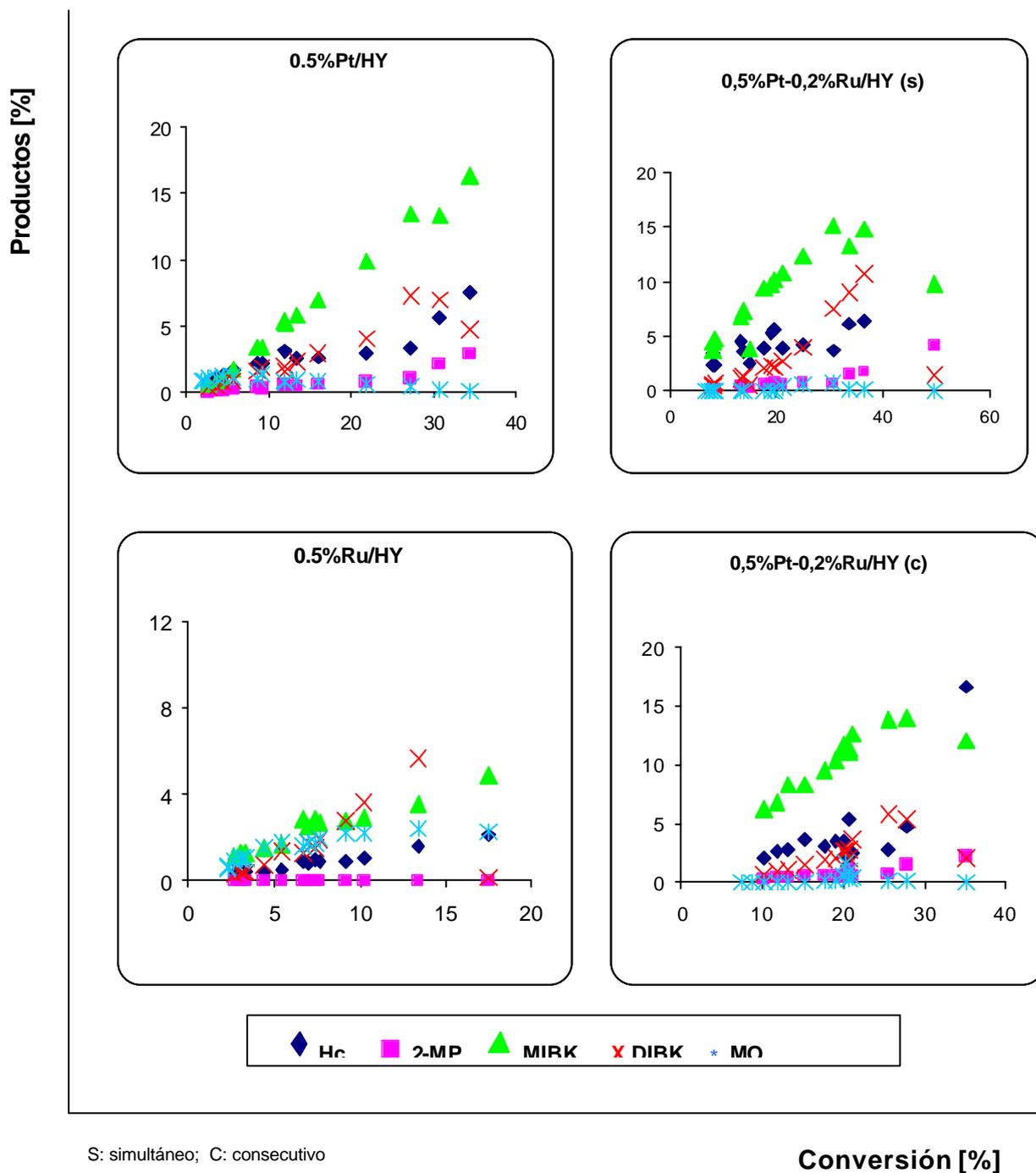


Figura 63 – Distribución de productos en función de la conversión en la Transformación de acetona a MIBK empleando catalizadores de platino, rutenio y platino-rutenio soportados sobre zeolita HY ($T=160^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{acetona}}/P_{\text{H}_2} = 3$, WHSV= variable)

Los catalizadores Pt, Ru y 0,5%Pt-0,125%Ru soportados sobre la HY preparados de manera simultánea y consecutiva, no son muy selectivos hacia la producción de MIBK y más bien se observa en la Figura 63, que generan una alta concentración de DIBK y de propano. Ahora, esta baja selectividad hacia el producto de interés, puede atribuirse a la presencia de sitios ácidos capaces de catalizar reacciones de aldolización sucesivas, lo cual no está restringido por el espacio entorno a esos sitios activos, de allí que se observe una elevada producción de DIBK. Por otra parte, se aprecia que los catalizadores 0,5%Pt-0,2%Ru/HY simultáneos y consecutivos, generan igualmente propano en elevadas proporciones, ello pudiera estar asociado a la alta actividad hidrogenante que manifiestan estos catalizadores (observar Tabla XIX); igualmente, estos resultados estarían soportados por las evaluaciones obtenidas por RPE, donde se manifiesta un elevado paramagnetismo.

La Tabla XXIII presenta la selectividad de los productos mayoritarios y minoritarios a isoconversión igual a 10% para los catalizadores preparados.

Tabla XXIII – Selectividad en la Transformación de acetona a MIBK para catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 y HY a isoconversión igual a 10% (T=160°C, P_{acetona}/PH₂ = 3, WHSV= variable)

Catalizador	Selectividad Isoconversión 10%				
	Hc	2-MP	MIBK	DIBK	MO
HZSM-5	1,43	0,29	0,88	0	7,90
Pt/HZSM-5	0,99	0,54	7,59	0,33	1,01
Cu/HZSM-5	2,01	0	0,63	0	9,37
Ru/HZSM-5	1,65	0,15	7,47	0,44	0,27
Pt-Cu/HZSM-5 (S)	0,61	0,15	8,27	0,40	0,60
Pt-Cu/HZSM-5 (C)	1,09	0	5,27	0	3,28
Pt-Ru/HZSM-5 (S)	5,81	1,41	2,79	0	0
Pt-Ru/HZSM-5 (C)	1,79	0,48	7,52	0,20	0
HY	0,41	0,22	0,08	2,82	4,73
Pt/HY	2,60	0,44	3,94	1,72	1,09
Cu/HY	0,59	0	0,06	4,68	3
Ru/HY	1,04	0	2,94	3,36	2,21
Pt-Cu/HY (S)	0,72	0,03	4,60	1,99	1,88
Pt-Cu/HY (C)	1,08	0,07	4,82	2,57	0,80
Pt-Ru/HY (S)	3,47	0,35	5,18	1,15	0
Pt-Ru/HY (C)	1,98	0,37	6,22	1,30	0

S: simultáneo; C: consecutivo

En la Tabla XXIII se observa que para los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5 los productos mayoritarios son la MIBK, Hc y el MO, destacando el catalizador de cobre el cual presenta una baja producción de MIBK y una alta producción de MO, lo cual es un comportamiento lógico para este catalizador, dado que el cobre no es activo para las reacciones de hidrogenación del C=O y C=C, lo que significaría que este sólido estaría actuando como un catalizador netamente ácido, tal y como fue expuesto anteriormente. El rutenio presenta una alta selectividad hacia la formación de MIBK con poca formación de Hc, 2-MP, DIBK, y MO. Ello puede atribuirse a la formación de centros bimetalicos que

seguramente son muy selectivos hacia la hidrogenación de los dobles enlaces olefinicos.

El catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (s) es el más selectivo a la formación de MIBK entre todos los catalizadores preparados. Igualmente es apreciable que tanto el 2-MP como la DIBK son formados como productos secundarios de la reacción. El 2-MP puede formarse a partir de la MIBK por dimerización del propeno, por el contrario la DIBK se formaría a partir de una aldolización del MO ó de la MIBK con una molécula adicional de acetona (98).

Para los catalizadores preparados con la zeolita HY, el impregnado con cobre es el que presenta una menor selectividad hacia la MIBK, siendo el más selectivo el 0,5%Pt-0,2%Ru (c) sin embargo, los catalizadores preparados con este soporte presentan una alta formación DIBK, la cual tiene como intermediario más cercano a la furona, sustancia que origina una mayor formación de coque, lo que hace que estos catalizadores no sean nada apropiados para este tipo de reacción. Para los catalizadores 0,5%Ru/HY y 0,5%Pt-0,125%Cu/HY (c), la DIBK se forma a expensas de la MIBK, dado que a medida que la DIBK incrementa la concentración de MIBK disminuye, tal y como puede apreciarse en las Figuras 62 y 63.

En las Figuras 64 y 65 se presenta la relación MIBK/Hc a isoconversión del 10% para los catalizadores simultáneos y consecutivos soportados sobre la zeolita HZSM-5.

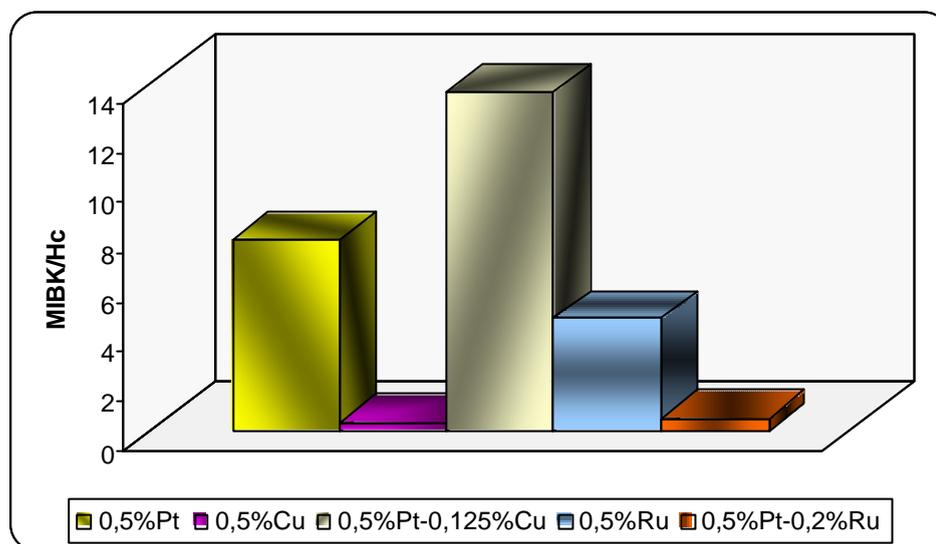


Figura 64 - Relación MIBK/Hc para isoconversión igual a 10% para catalizadores simultáneos soportados sobre zeolita HZSM-5

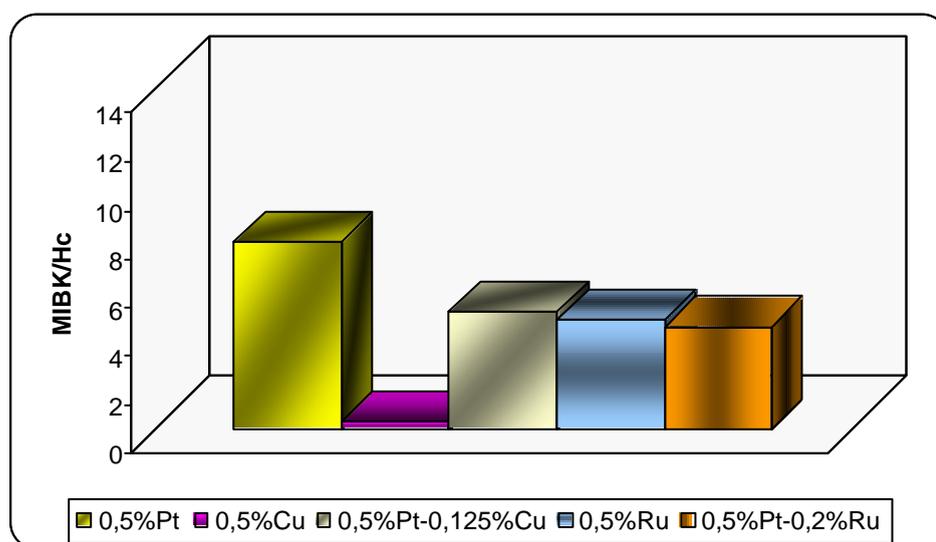


Figura 65 - Relación MIBK/Hc a isoconversión igual a 10% sobre catalizadores consecutivos soportados sobre HZSM-5

Para los catalizadores simultáneos representados en la Figura 64, se observa que esta relación es mayor para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (s) alcanzando un valor de 14, lo cual indica que este catalizador es sumamente selectivo a la hidrogenación del doble enlace olefínico (C=C) del MO respecto a la hidrogenación del enlace carbonilo que presenta la acetona (C=O). Al comparar estos catalizadores con los preparados en forma consecutiva (Figura 65) se observa que para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (c) la relación MIBK/Hc disminuye en un 60%, lo que pudiera deberse a una mayor formación de partículas de platino que pueden hidrogenar más fácilmente el doble enlace carbonilo. Para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Ru (c) la relación MIBK/Hc aumenta en un 80% respecto al 0,5%Pt-0,2%Ru (s); sin embargo, este último sería un catalizador mucho menos selectivo que el 0,5%Pt-0,125%Cu (s). Con estos resultados se tiene que el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (s) es el más selectivo hacia la formación de MIBK, con lo que se pudiera pronosticar que sería el sólido ideal para llevar a cabo esta reacción con miras a obtener selectivamente la MIBK; sin embargo, si bien es cierto que el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (s) presenta una mayor selectividad, no es menos cierto que es uno de los catalizadores bimetalicos preparados menos activo y estable. En ese sentido, hay un compromiso al seleccionar el catalizador más adecuado, puesto que hay que optar entre selectividad, estabilidad, y por supuesto actividad.

Al igual que con los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5, se realizó la relación MIBK/Hc para los catalizadores soportados sobre la zeolita HY.

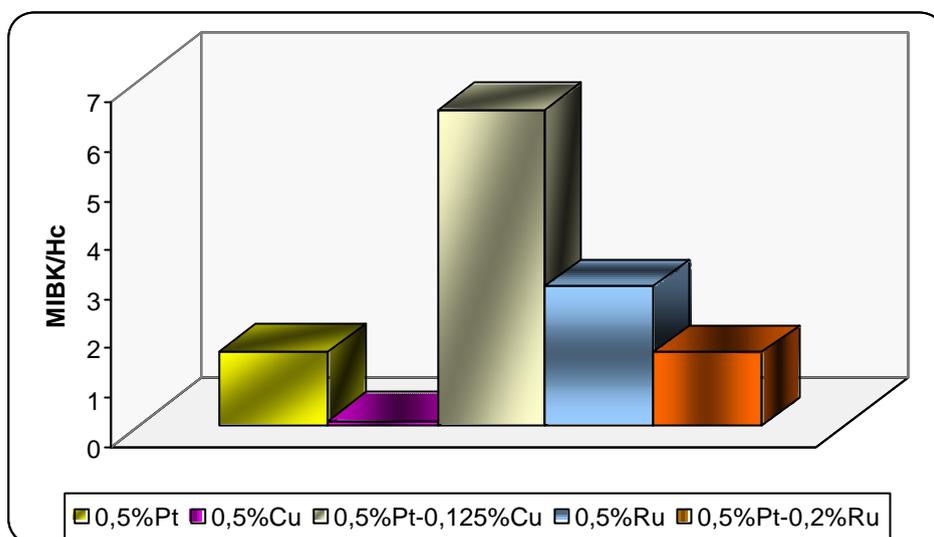


Figura 66 - Relación MIBK/Hc a isoconversión igual a 10% para catalizadores simultáneos soportados sobre zeolita HY

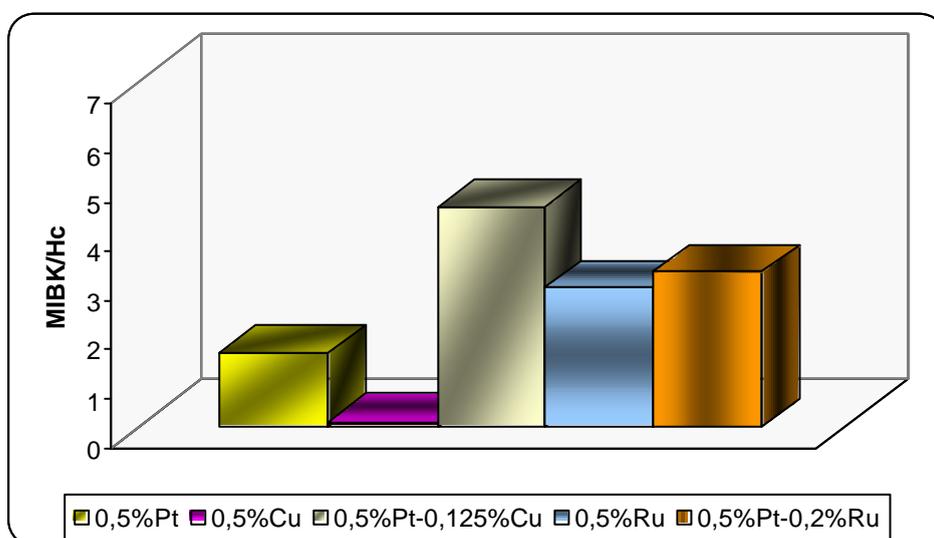


Figura 67 - Relación MIBK/Hc a isoconversión igual a 10% para catalizadores consecutivos soportados sobre zeolita HY

En las Figuras 66 y 67 puede apreciarse que el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (s) es el más selectivo hacia la formación de MIBK, al igual que su homólogo soportado sobre HZSM-5, debido a que la relación MIBK/Hc es mayor.

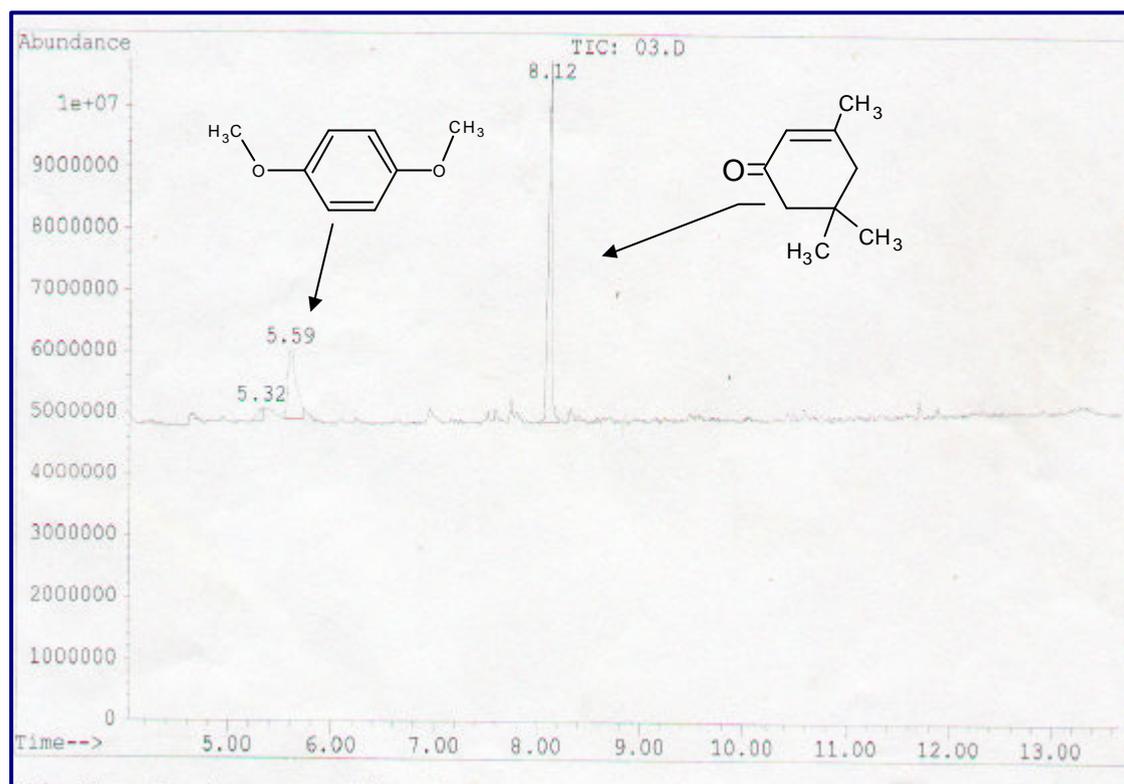
Realizando una comparación entre los catalizadores bimetálicos soportados sobre la zeolita HZSM-5 y la HY, se observa que en los sólidos preparados tanto de forma simultánea como consecutiva se mantiene el mismo comportamiento, es decir que los catalizadores 0,5%Pt-0,125%Cu (s) presentan una mayor selectividad hacia la producción de MIBK (Figuras 64 y 66) sobre ambos soportes, y los catalizadores 0,5%Pt-0,2%Ru (c) son los que presentan mayor selectividad hacia el mismo producto mencionado sin importar el soporte (Figuras 65 y 67).

V.5 RECUPERACIÓN Y ANÁLISIS DEL COQUE DEPOSITADO EN LOS CATALIZADORES 0,5%Pt/HZSM-5 Y 0,5%Pt/HY

El análisis de coque fue realizado para estudiar como afecta la estructura del soporte en la naturaleza de los residuos carbonosos, tomando como muestra los catalizadores 0,5% Pt/HZSM-5 y 0,5% Pt/HY después de haber sido utilizados en la reacción de transformación de acetona a condiciones estándar, luego de que estos sólidos fueron desactivados durante 80 minutos de reacción. Esta pérdida de actividad está íntimamente relacionada con las sustancias formadas y retenidas en su estructura interna y con el tiempo de reacción. Una vez obtenidos los residuos carbonosos retenidos en los sólidos, se procedió a extraer los compuestos orgánicos presentes en ambos catalizadores, lo cual se efectuó a través de la técnica desarrollada por Magnoux et al. (92). Se encuentra que para el 0,5% Pt/HZSM-5 el coque es completamente soluble en diclorometano (solvente empleado), mientras que para el 0,5% Pt/HY el coque encontrado está constituido por residuos carbonosos solubles e insolubles en el solvente mencionado, resultados que parecen completamente lógicos, dado el mayor volumen en torno a los sitios activos que posee el soporte HY. En la Figura 7-7 del Apéndice No 7 se muestra el esquema empleado en el análisis de coque.

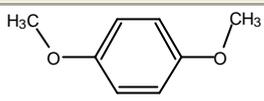
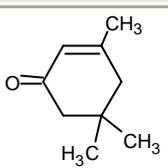
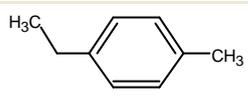
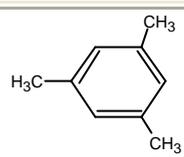
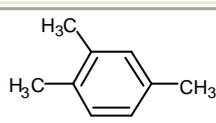
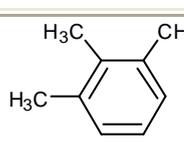
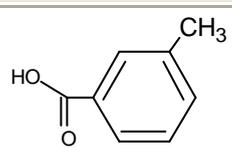
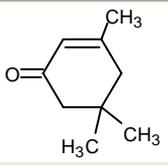
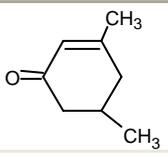
La Figura 68 muestra los espectros de masa obtenidos por la técnica del acoplamiento Cromatografía de Gases – Espectroscopia de Masas (GCMS) para el análisis del coque soluble presente en ambos catalizadores, una vez utilizados en la reacción de transformación de acetona durante 80 minutos y bajo condiciones estándar. En la Tabla XXV se presentan los nombres, fórmula estructural y porcentaje másico de cada uno de estos compuestos. Como puede observarse, el principal componente del coque en el catalizador 0,5Pt/HZSM-5, es la isofurona, sustancia que se encuentra presente en aproximadamente un 68%, lo cual puede explicarse por la presencia de sitios ácidos de una elevada fuerza, que son capaces de catalizar las reacciones de aldolización entre el MO y la acetona o

la MIBK y la acetona, los cuales constituyen dos vías perfectamente factibles para formar esta sustancia (isofurona), compuesto que queda retenido en la estructura interna del sólido HMFI, dada su baja volatilidad y también por poseer un diámetro cinético del orden de 6,3 Å, lo que le impide materialmente salir por los poros del orden de 5,8 Å que son los que están presentes en este sólido.

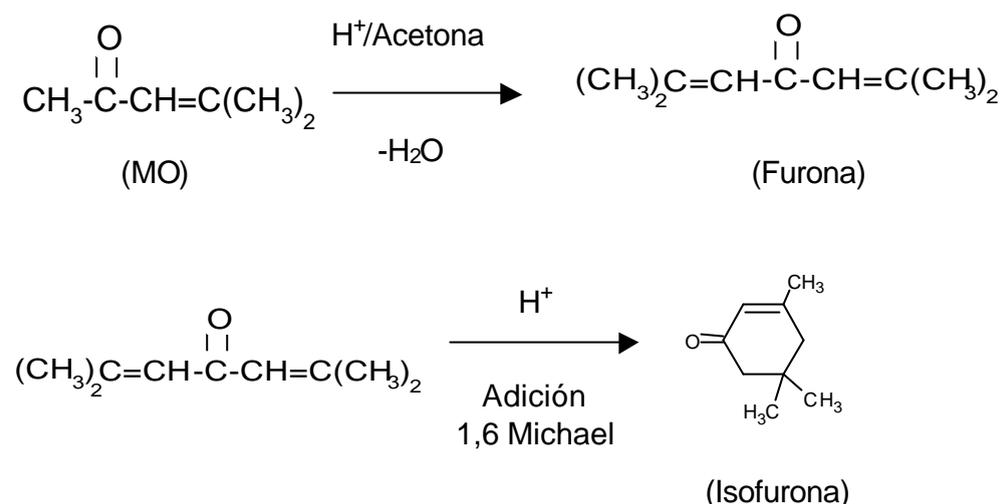


(a)

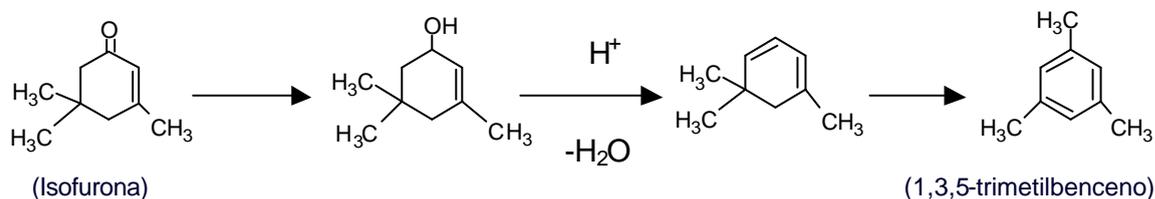
Tabla XXIV – Productos obtenidos en el análisis de coque

CATALIZADOR	COMPUESTO FORMADO	FÓRMULA ESTRUCTURAL	PORCENTAJE MÁSIICO (W) [%]
Pt/HZSM-5	1,4-dimetoxibenceno		29,04
Pt/HZSM-5	3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona (Isofurona)		67,53
Pt/HY	1-etil-4-metilbenceno		2,97
Pt/HY	1,3,5-trimetilbenceno		4,22
Pt/HY	1,2,4-trimetilbenceno		11,62
Pt/HY	1,2,3-trimetilbenceno		7,94
Pt/HY	4-metil-3-penten-2-ona (MO)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	6,21
Pt/HY	3-metilbenzaldehído		4,27
Pt/HY	3,5,5-trimetil-2-ciclohexenona (Isofurona)		41,64
Pt/HY	3,5-dimetil-2-ciclohexenona		5,35

El esquema de reacción de formación de la isofurona es presentado a continuación:



Por otro lado, y como se mencionó anteriormente, el coque obtenido con el catalizador 0,5%Pt/HY es tanto soluble como insoluble en el diclorometano. La fracción de coque soluble se encuentra igualmente constituida por la isofurona la cual puede quedar retenida por su baja volatilidad y por su fuerte adsorción sobre los centros ácidos activos del catalizador. Al tratarse de una zeolita de poro grande, el espacio disponible en la estructura cristalina permite que el coque soluble continúe reaccionando para dar lugar a compuestos más voluminosos del tipo trimetilbencenos, tal como se muestra en el siguiente esquema:



Mediante transposiciones de los grupos metilos del 1,3,5-trimetilbenceno se obtienen sus isómeros 1,2,3-trimetilbenceno y 1,2,4-trimetilbenceno. Adicionalmente, la poca producción de óxido de mesitilo y la alta cantidad de isofurona (41,64%) indicaría, en este caso, que ambos esquemas son válidos.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Seguidamente se enumeran las conclusiones derivadas luego de la realización de la discusión de resultados:

- La técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) permite determinar el estado de oxidación que poseen las especies depositadas en la superficie de los catalizadores evaluados mediante esta técnica.
 - Por medio de la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) es posible inferir sobre la actividad inicial de los catalizadores, así como de interacciones de tipo electrónico entre el metal y el soporte.
 - Los mejores resultados en términos de selectividad hacia el producto de interés son obtenidos a partir del método simultáneo, principalmente del catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/HZSM-5 (s).
 - La introducción de un segundo metal como el cobre sobre el platino, conduce a la obtención de catalizadores más selectivos hacia la producción de MIBK.
 - El tamaño de poro del soporte influye considerablemente en los productos obtenidos, tanto en la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano, así como en la transformación de acetona.
 - El coque depositado, durante la transformación de acetona, bajo condiciones estándar, en el catalizador 0,5%Pt/HZSM-5 es totalmente soluble en diclorometano, mientras que el depositado sobre el catalizador 0,5%Pt /HY es tanto soluble como insoluble en dicho solvente, lo cual está relacionado a la formación sobre este último catalizador, de sustancias retenidas de mayor volumen y peso molecular.
-

-
- Básicamente la desactivación que sufren los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM-5, es ocasionada por el bloqueo del sistema poroso, generado fundamentalmente en la intersección de canales.
-

Del estudio y análisis de este trabajo se plantean algunas recomendaciones que pueden ser tomadas en consideración en futuras investigaciones:

- Ampliar el estudio del sistema Pt-Ru/HZSM-5 consecutivo, variando tanto el porcentaje de metal impregnado como el orden de introducción de los metales, es decir, primero introduciendo el rutenio y luego el platino, para así poder determinar algún cambio en términos de actividad y selectividad.
 - Estudiar el sistema Ru-Cu/HZSM-5, introduciendo la fase metálica de manera simultánea, así como de manera consecutiva, con la finalidad de promover la actividad hidrogenante del cobre debido a la introducción del rutenio.
 - Aumentar la temperatura de calcinación en atmósfera de aire seco de los catalizadores Ru/HZSM-5 y Ru/HY, de manera de determinar si existe cambio en su actividad inicial.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **CYTED**. Tamices Moleculares. 1^{er} curso iberoamericano. Ediciones Técnicas INTEVEP. (1993).
 2. **HOELDERICH, W. F.** *Stud. Surf. Sci.Catal.* 41(1988) 83.
 3. **RIVAS, I. y BELANDRIA, F.** Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt, Pd/Zeolita. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2000).
 4. **CHEN, P. V., CHU, S. J., CHANG, N. S., CHUANG, T. K ., y CHEN L. Y.** *Stud. In.Surf.Sci. Catal.*, 46 (1989) 231.
 5. **MELO, L.** Transformation selective de l'acétoña en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/HZSM-5. Tesis de Doctorado, Universidad de Poitiers, Francia. (1994).
 6. **MELO, L., VELÁSQUEZ, D; LLANOS, A; GARCÍA, L; GIANNETTO, G; GUISET, M Y MAGNOUX, P.** *Catalysis Letters.* 78(1-4) (2002) 57.
 7. <http://www.ilservin@rtn.uson.mx>.
 8. **SMITH, J. V.** Zeolites. 4 (4). (1984) 309.
 9. **ROLANDO, R.** Física Química de las Zeolitas. Cenic-mes. La Habana. (1988).
 10. **VELÁSQUEZ, D.** Transformación de acetona a metil-isobutil-cetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/H-ZSM-5. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
 11. **GIANNETTO, G. P.** Zeolitas: Características Propiedades y Aplicaciones Industriales. 2^{da} edición. Editorial Innovación Tecnológica. 351p.Caracas. (2000).
 12. **CAYAMA, D. y ESCOBAR, K.** Transformación de acetona en metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt/HY y Pt/HZSM-5 en fase líquida. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1999).
 13. **CAULLET, P.** Tesis Doctoral, Universidad de Haute Alsace, Mulhouse, (1983).
 14. **GUTH, J.L. Y P. CAULLET, J.** *Chim. Phys.* 83 (3) (1986) 155.
 15. **SKOOG, D. A. y WEST, D. M.** Análisis Instrumental. Editorial McGraw-Hill. México. (1989).
-

16. **DELGADO, J. M.** Taller Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de Rayos-X. ULA. Artes Gráficas PDVSA-INTEVEP. Mérida. (2000).
 17. **TREYBAL, R.** Operaciones de Transferencia de Masa. Editorial McGraw-Hill. México. (1980).
 18. **YUNES, S.** El uso de diferentes técnicas en la caracterización textural de los sólidos. Adsorción de gases y porosimetría de mercurio. CYTED. Taller "Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes". ULA. Artes Gráficas PDVSA-Intevep. Mérida. (2000).
 19. **FERNÁNDEZ, R y MIRANDA, R.** Síntesis y caracterización de metaloaluminosilicatos con estructura tipo MFI en ausencia de cationes inorgánicos. TEG. Facultad de Ciencias. (1994)
 20. **SKOOG, D. A., y WEST, D. M** Introducción a la química analítica. Editorial Reverté. México. (1974).
 21. **ROLANDO, R.** Adsorción Física de Gases. Ministerio de Educación Superior. La Habana (1987).
 22. <http://www.uksaf.org/tech/xps.html>.
 23. <http://www.uksaf.org/tech/cha.html>.
 24. <http://www.uksaf.org/tech/uhv.html>.
 25. **BARR, T.L.** *Appl. Surf. Sci.*, 15 (1983) 1.
 26. **OKAMOTO, Y., OGAWA, M., MAEZAWA y IMANAKA, T. J. Catal.** 112 (1988) 427.
 27. **LINARES, C.F. y GOLDWASSER, M.R.** *Revista Sociedad Venezolana de Catálisis.* 12 (1998) 8.
 28. **ZAVOISKY, E. J. Phys. USSR,** (1945) 9,211,245,447.
 29. **MCMILLAN, J. A.** Paramagnetismo electrónico. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington. (1975).
 30. **MELO, L., LLANOS, A., MEDIAVILLA, M and MORONTA, D. J. Molec.Cat. A: Chemical** 177 (2002) 281.
 31. <http://www.telecable.es/personales/albatros1/quimica/industria/acevin.htm>.
-

32. MEITZNER, G., and SINFELT, J. H *Catalysis Letters*. 30 (1995) 1.
 33. ANDERSON, J. R. y PRATT, K.C. Introduction to Characterization and Testing of Catalysts. Sydney. Academic Press (1985).
 34. CUSUMANO, J., DALLA R. y LEVY, R. *Catalysis in coal conversión*. 20 (1978) 6.
 35. DEVINEY, M. *Catalyst Characterization Science*. (1985).
 36. MARCANO, D Y CORTÉS, L. Química Orgánica. Edt. Reverté, S.A. (1982).
 37. CORMA, A., MARTÍN-ARANDA, R.M Y SÁNCHEZ, F. *J. Catal.* 126 (1990) 192.
 38. CORMA, A., FORNÉS, V., MARTÍN-ARANDA, R.M., GARCÍA, H y PRIMO, J. *Appl. Catal.* 59 (1990) 237.
 39. CORMA, A., MARTÍN-ARANDA, R.M Y SÁNCHEZ, F. *Stud. SurfSci. Catal.* 59 (1991) 503.
 40. CORMA, A y MARTÍN-ARANDA, R.M. *J. Catal.* 130 (1991) 130.
 41. MELO, L Estudio de la transformación de la acetona en metilisobutilcetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt-HZSM-5. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).
 42. ALVAREZ, F. Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes. *Catalysis Today*. 1 (1987) 415.
 43. PERRY, H and GREEN, D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Seventh Edition. McGraw Hill. New York. (1997).
 44. **DICTIONARY OF CHEMICALS, DRUGS AND BIOLOGICALS.** Eleventh Edition. Published by Merck & Co., New Jersey. USA. (1989).
 45. KIRK-OTMER. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Edition. Vol. 14. Editor Mary Howe-Grant. México. (1998).
 46. *MIBK Direct Conversion of Acetone over Heterogeneous Catalyst-Sumitomo*, Process Evaluation Research Planning (PERP), Topical Reports, Vol. III, Chem Systems Inc., Tarrytown, NY, (1988).
 47. *Hydrocarbon Proc.*, 205 (Nov. 1969).
 48. SCHMITT, K and co-workers (to Scholven-Chemie AG). U.S. Pat. 3,362,822 (Jan. 2, 1968).
-

49. **PIRVULESCU, A., PANAITESCU, M and BOATA, T.** *Riv. Chim.* 12, (1961) 377.
 50. **TAYAGI, K and MANABE, K.** (to Sumitomo Chemical Co. Ltd.). *Jpn. Kokai.* 72 15,808 (May 11, 1972).
 51. U.S. Pat. 3,480,659 (Nov. 25, 1969), (to Shell Oil).
 52. **SCHMITT, K.** *Chem. Ind.* (Dusseldorf) 18, 4, 204 (1966).
 53. **SCHMITT, K and co-workers** (to Veba-Chemie AG). U.S. Pat. 3,953,517 (Apr. 27, 1976).
 54. Austrian Pat. 283,298 (July 27, 1970), (to Veba-Chemie AG).
 55. Brit. Pat. 227,977 (Apr. 15, 1971), (to Scholven Chemie).
 56. **WOLLNER, J and NEIER, W** (to Rheinpreussen). U.S. Pat. 3,574,763 (Apr. 13, 1971).
 57. **GIEHRING, H** (to Rheinpreussen). DE Pat. 1,238,453 (Nov. 9, 1967).
 58. **WOLLNER, J and ENGELHART, F** (to Rheinpreussen). DE Pat. 1,193,931 (June. 30, 1963).
 59. *Chem. Ind.* (Dusseldorf), 632 (Oct. 1981).
 60. *Hydrocarbon Proc.*, 52 (Dec. 1985).
 61. **ONOUE and co-workers.** *Chem Tech.* 36 (Jan. 1977).
 62. **WATANABE, Y and co-workers.** *J.Catal.* 40 (1975)76.
 63. **WATANABE, Y and co-workers.** *Bull. Cheml. Soc. Jpn.* 47 (1974)12,29,22.
 64. *Jpn. Pat.* 74006994 (Feb.18, 1971), (to Tokoyama Soda).
 65. U.S Pat. 3,946,079 (Nov. 23, 1976), (to Tokoyama Soda).
 66. **TANABE, K** (to Sumitomo Chemical Co. Ltd.). *Jpn.Pat.* 61 78,745 (Apr. 22, 1986), *ChemTech*, 628 (Oct. 1991).
 67. *Eur.Pat.* 271, 182 (June 15, 1988), (to Sumitomo Chemical Co. Ltd.).
 68. *Jpn.Pat.* 03 93,743 (Apr. 18, 1991), (to Sumitomo Chemical Co. Ltd.).
 69. *Jpn.Pat.* 63 68,538 (Mar. 28, 1988), (to Mitsubishi Chem. Co. Ltd.).
-

70. Brit. Pat. 1,226,029 (Mar. 24, 1971), (to British Petroleum Chemical Ltd.).
71. Neth. Pat. Appl. 69,03635 (Mar. 11, 1969), (to Shell).
72. Neth. Pat. Appl. 70, 14622 (Oct. 5, 1976), (to Shell).
73. **VORONOV and co-workers**, USSR Klim. Provost (Moscow) 8, 477 (1986).
74. **SMITH , E. F**, (to Commercial Solvents). U.S. Pat. 2,499,172 (Feb. 28, 1950).
75. Brit. Pat. 1,015,003 (Dec. 31, 1965), (to Distillers).
76. Jpn. Pat. 46 2,009 (Jan, 19, 1971), (to Showa Denko).
77. **KHANONOV, T.M. and co-workers**. USSR Pat. 445,263 (Mar. 25, 1978).
78. **KIYOURA, T. and co-workers** (to Mitsui-Toatsu Chemical Co.). Jpn. Pat. 52 35,646 (Sep. 10, 1977).
79. **MELO, L. MAGNOUX, P., y GUISET, M.** Determinación de las condiciones óptimas de reacción en la transformación de la MIBK. XIII Encuentro Nacional de Catálisis. (1994).
80. **MELO, L., GIANNETTO, G., CARDOZO, L., LLANOS, A., GARCÍA, L., MAGNOUX, P., GUISET, M. and ALVAREZ, F.** *Catal. Lett.* 60 (1999) 217.
81. **MONTES, A., y GIANNETTO, G.** Caracterización de zeolitas a través de reacciones modelo. CYTED. Taller Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. ULA. Artes Gráficas PDVSA-Intevp. Mérida. (2000).
82. **ALARCÓN W., y DÍAZ, A.** Preparación de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/(HZSM-5 y Al₂O₃) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
83. **SABATIER. P., and SENDERENS, J. B**, *Comp. rend.*, 137 (1900). 1025.
84. **WATSON, A.** *Oil Gas J.*, 8(11) (1976) 179.
85. **MAXTED, E. B.** *Adv. Catal.*, 3 (1951) 129
86. **MAXWELL, I.** *Adv. Catal.*, 31 (1982) 1 .
87. **POUNG, T.T., MASSARDIER, J., and GALLEZOT, P.** *J. catal.*, 102 (1886) 456.
-

88. **GERMAIN, J. E.** Conversión catalítica de hidrocarburos. Ed. Trillas, México. (1980).
89. **MARZUKA, S.** Efectos de aditivos sobre la hidrogenación catalítica en fase líquida de la fracción C-6: Estudio de Variables. Tesis Doctoral, Barcelona España (1985).
90. **RUGGIERO, J.** Hidrogenación selectiva de compuestos nitrogenados sobre catalizadores sulfurados. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Venezuela (1997).
91. **FERNÁNDEZ, F.** Estudio de influencia de las condiciones de preparación de catalizadores de Ru/Zeolita-Y y Ru/Al₂O₃ en reacciones de hidrotratamiento. Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería. (2001).
92. **ROHAN, D., CANAFF, C., MAGNOUX, P and GUISET, M.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 129 (1998).
93. **ROLLMAN y VOLYOCSYK.** *Inorg Synth.* 61, 22 (1983).
94. **BOURDAT, H and HWUANG, H.S.** *J. Catal.* 136 (1992) 43.
95. **SHULZ, H., SHOM, M and RAHMAN, N** *Stud. In Surf. Sci. and Catal.*, 42 (1986) 201.
96. **GIANNETTO, G., PEROT, G and GUISET, M** *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 481.
97. **GÓMEZ, C.** Transformación de acetona en MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HZSM-5. Trabajo Especial de Grado. UCV. Facultad de Ingeniería. (1997).
98. **MELO, L., MAGNOUX, P., GIANNETTO, G., ALVAREZ, F., and GUISET, M.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 124 (1997) 155.
-

APÉNDICES

Tabla 1-b
Clasificación de las zeolitas según Breck

Grupos	Zeolitas	
Grupo 1 USE S4R/4/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Analcina ▪ Harmoton ▪ Philipsita ▪ Gismondina 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Zeolita P ▪ Paulingita ▪ Laumonita ▪ Yugawaralita
Grupo 2 USE S6R/6/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Heroinita ▪ Offretita ▪ Zeolita T ▪ Levinita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Zeolita omega ▪ Hidrosdalita ▪ Losod
Grupo 3 USE D4R/4-4/	Zeolita A ZK-4	
Grupo 4 USE S6R/6-61/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fanjasita ▪ Zeolita X ▪ Zeolita Y ▪ Chabazita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Gmelinita ▪ ZK-5 ▪ Zeolita L
Grupo 5 USE /4-1/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Natrolita ▪ Scolecita ▪ Mezolita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Thomsinita ▪ Gonnardita ▪ Edintronita
Grupo 6 USE /5-1/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mordenita ▪ Dakiardita ▪ Ferrierita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Epistilbita ▪ Bikialita
Grupo 7 USE /4-4-1/	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Heulandita ▪ Clinoptilolita 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estilbita ▪ Brewsterita

Tabla 1-c
Clasificación de las zeolitas según Barrer

Grupos	Zeolitas	
Grupo de la Analcina	Analcina Warakita Leucita	Pollucita Viseita Kehoeita
Grupo de la Natrolita	Natrolita Scolecita Mesolita Thomsonita	Gonnardita Edingtonita Metanatlrolita
Grupo de la Heulandita	Heulandita Clinoptilolita Brewsterita	Stilbita Stellerita Barrerita
Grupo de la Philipsita	Philipsita Harmoton Gismondina	Zeolita P Garronita Yugawaralita
Grupo de la Mordenita	Mordenita Ferrierita Dachiardita	Epistilbita Bikiatita
Grupo de la Chabazita	Chabazita Gmelinita Erionita Ofertita Levynita	Mazzita Zeolita L Hidrato de sodalita Hidrato de cancrinita Losod
Grupo de la Faujasita	Faujasita (zeolita X e Y) ZSM-3 Paulingita	Zeolita A Rho ZK-5

Tabla 1-d
Clasificación Genética de las Zeolitas

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

Tabla 1-e
Procesos Industriales Basados en la Selectividad de Forma de la Zeolita ZSM-5

Proceso	Tipo de selectividad	Objetivo	Principal característica del proceso
M- forming	Reactante	<ul style="list-style-type: none"> - Altos rendimientos. - Aumento del octanaje de la gasolina. - Incremento en la calidad de diversas fracciones de combustible. 	<ul style="list-style-type: none"> - Craqueo selectivo de parafinas lineales y monorramificadas. - Alquilación de aromáticos por fragmentos del craqueo.
Desparafinado	Reactante	<ul style="list-style-type: none"> - Obtención de combustibles livianos a partir de fracciones pesadas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Craqueo de n- y monometil parafinas de alto peso molecular.
Isomerización de xilenos	<ul style="list-style-type: none"> - Restricción Edo. Transición. - Producto 	<ul style="list-style-type: none"> - Producción selectiva de p-xileno. 	<ul style="list-style-type: none"> - Alto rendimiento - Largo ciclo de vida.
Desproporción de tolueno, mutilación	Producto	<ul style="list-style-type: none"> - Fabricación de benceno y xilenos a partir de tolueno. 	<ul style="list-style-type: none"> - Eliminación de reacciones colaterales.
Metanol a Gasolina	<ul style="list-style-type: none"> - Restricción Edo. Transición. - Producto 	<ul style="list-style-type: none"> - Conversión de metanol (obtenido a partir de carbón o gas natural) a gasolina de alto octanaje). 	<ul style="list-style-type: none"> - Síntesis de hidrocarburos restringida al rango de gasolina (C₄ a C₁₀), incluyendo aromáticos.

Apéndice No. 2 - Características de las Zeolitas

Tabla 2-a
Composición, estructura, densidad, volumen libre y sistemas de canales de las zeolitas

Zeolita	Celda Unitaria	Tipo de red	Densidad [g/cc]	Volumen Libre [cc/cc]
Mazzita	$K_2Mg_2Ca_{1,5}Al_9Si_{27}O_{72} \cdot 28H_2O$	Hexagonal		0,37
ZSM-11	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$	Tetragonal		
Merlionita	$K_5Ca_2Al_9Si_{23}O_{64} \cdot 24H_2O$	Ortorrónica (Immm)		0,33
ZSM-5	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$	Ortorrónica (Pnma)		0,1
Mordenita	$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$	Ortorrónica (Cmcm)	1,7	0,26
Natrolita	$Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16H_2O$	Ortorrónica (Fdd2)	1,76	0,21
Ofertita	$Ca_3Al_6Si_{12}O_{36} \cdot 18H_2O$	Hexagonal	1,55	0,40
Paulingita	$(K_2Ca_1Na_2)_{72}Al_{152}Si_{520} \cdot 700H_2O$	Cúbica (Im3m)	1,54	0,48
Philipsita	$(K_2Ca)_3Al_6Si_{10}O_{32} \cdot 12H_2O$	Monoclínica P21/m	1,58	0,30
Stibita	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{52}O_{144} \cdot 56H_2O$	Monoclínica C2/m	1,64	0,38
Tomsonita	$Na_4Ca_8Al_{20}Si_{20}O_{80} \cdot 24H_2O$	Ortorrónica (Pnn2)	1,76	0,32

Tabla 2-b
Composición, estructura, densidad, volumen libre y sistemas de canales de las zeolitas

Zeolita	Apertura [Å]	Dirección	Parámetros de Red [Å]		
			a	b	c
Mazzita	3,6x2,6	II (001)	a = 18,39	-	c = 13,4
ZSM-11	5,1x5,5	II (100)	a = 20,1	-	c = 13,4
Merlionita	4,3	II (010)	a = 14,1	b = 14,3	c = 10
ZSM-5	5,4x5,6	II (010)	a = 20,1	b = 19,9	c = 13,4
Mordenita	6,7x7,0	II (001)	a = 18,13	b = 20,49	c = 7,52
Natrolita	2,6x3,9	II (101)	a = 18,3	b = 18,63	c = 6,6
Ofertita	3,6x5,2	^ (0001)	a = 13,29	-	c = 7,58
Paulingita	3,9	<100>	a = 35,1	-	-
Philipsita	4,2x4,4	II (100)	a = 9,87	b = 14,3	c = 8,67
Stibita	4,1x6,2	II (100)	a = 13,6	b = 18,2	c = 11,27
Tomsonita	2,6x3,9	II (100)	a = 13,19	b = 13,32	c = 13,2

Apéndice No. 3 - Síntesis de la zeolita ZSM-5 método de Guth y Caullet

Procedimiento propuesto por Guth y Caullet⁽¹⁴⁾ para la obtención de la zeolita ZSM-5.

Se preparan tres soluciones:

1. Solución A, diluyendo 150 g de una solución coloidal al 40% de sílice en 250 g de agua.
2. Solución B, disolviendo 2,13 g de aluminato de sodio (de composición $\text{Al}_2\text{O}_3 = 57,4\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 37,1\%$; $\text{H}_2\text{O} = 4,8\%$) y 21,5 g de hidróxido de sodio en 150 g de agua caliente.
3. Solución C, disolviendo 26,6 g de bromuro de tetrapropilamonio en 310 g de agua, a la cual previamente se le deben haber agregado 20 g de ácido sulfúrico al 98%.

Las soluciones B y C son agregadas simultáneamente bajo fuerte agitación a la solución A. La composición molar del gel formado es la siguiente:



El gel de síntesis es calentado, sin agitación, a 95°C durante 10-14 días. La cristalización es seguida, nuevamente, realizando espectros de difracción a muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción. El producto final, la zeolita ZSM-5, tendrá la siguiente composición molar:



El rendimiento de la reacción, respecto a la sílice agregada, es del orden de 80-90%. El producto calcinado debe adsorber 11% de su peso en n-hexano. (Ver Figura 3-1).

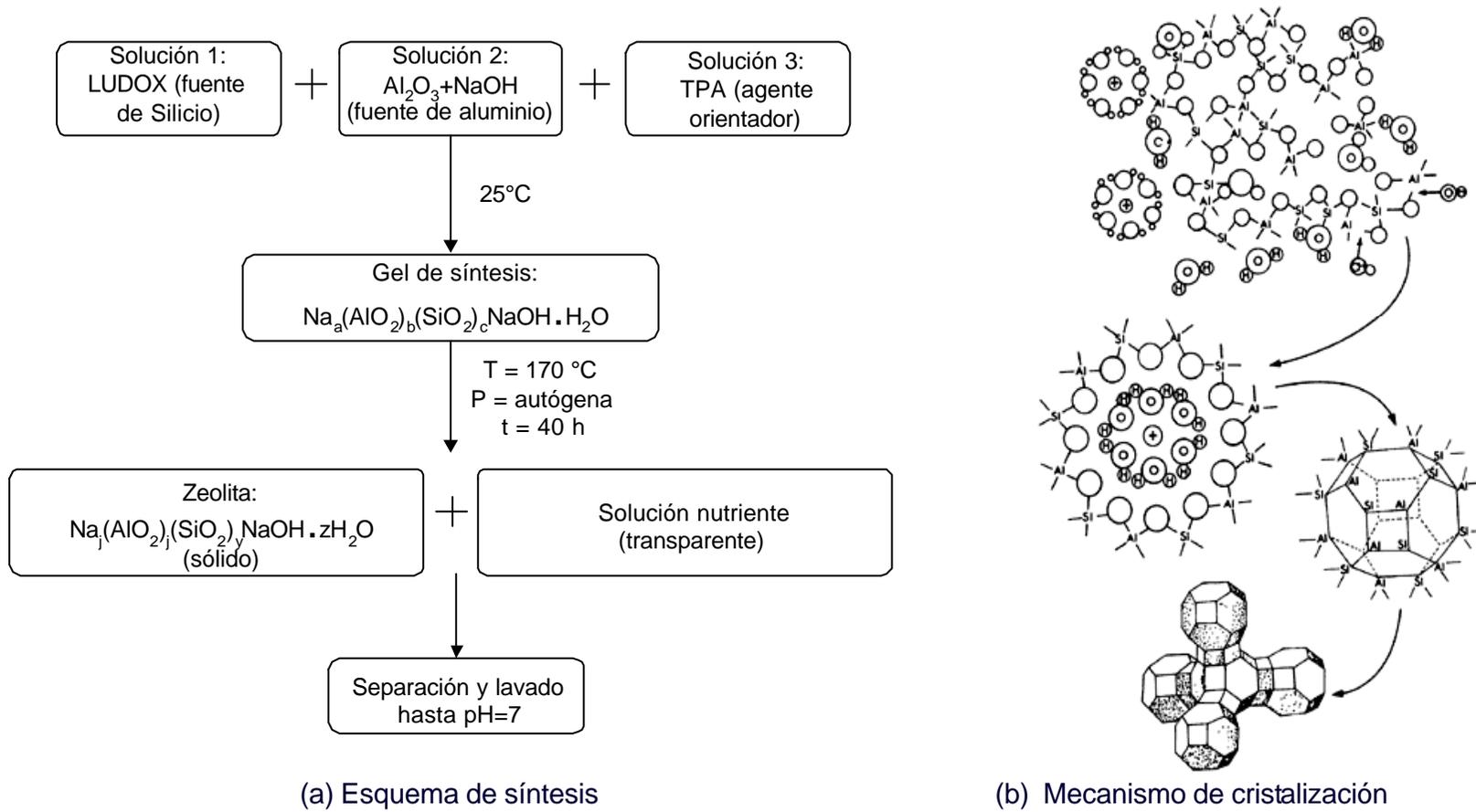


Figura 3-1 Síntesis de una zeolita

Apéndice No. 4 - Cálculo de la Cantidad de Sal y del Volumen de Agua para la Impregnación de los Catalizadores

De acuerdo al porcentaje de metal que se desea introducir y de la masa de los soportes disponibles, la cantidad de sal requerida para la impregnación se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$m_{\text{sal}} = \left(\frac{\% \text{metal} * m_z}{100\% - \% \text{metal}} \right) * \left(\frac{PM_{\text{sal}}}{PM_{\text{metal}}} \right)$$

La cantidad de agua que se debe agregar es calculada mediante la siguiente expresión:

$$V = \frac{\left(\frac{\% \text{metal} * m_z}{100\% - \% \text{metal}} \right)}{400} * 1000$$

Apéndice No. 5 - Caracterización de los Catalizadores Bifuncionales Mediante la Reacción Modelo: Hidrogenación de Tolueno

Tabla 5-a

Condiciones del cromatógrafo para la reacción de Hidrogenación de tolueno

Presión en la línea [psi]	N ₂ = 40 H ₂ = 20 Aire = 40
Presión en la cabeza de la columna [psi]	12
Flujo total [ml/s]	3,12
Flujo de purga [ml/s]	0,13
Temperatura del horno [°C]	100
Temperatura máxima del horno [°C]	250
Temperatura del Inyector B [°C]	100
Temperatura del Detector B [°C]	200
Tiempo de equilibrio	0,2
INTEGRADOR	
ZERO	3
Atenuación (ATT 2 [↑])	5
Velocidad del papel (CHT SP)	1
Área rechazada (AR REJ)	1200
Ancho del pico (PK Wo)	0,05
THRSH	3

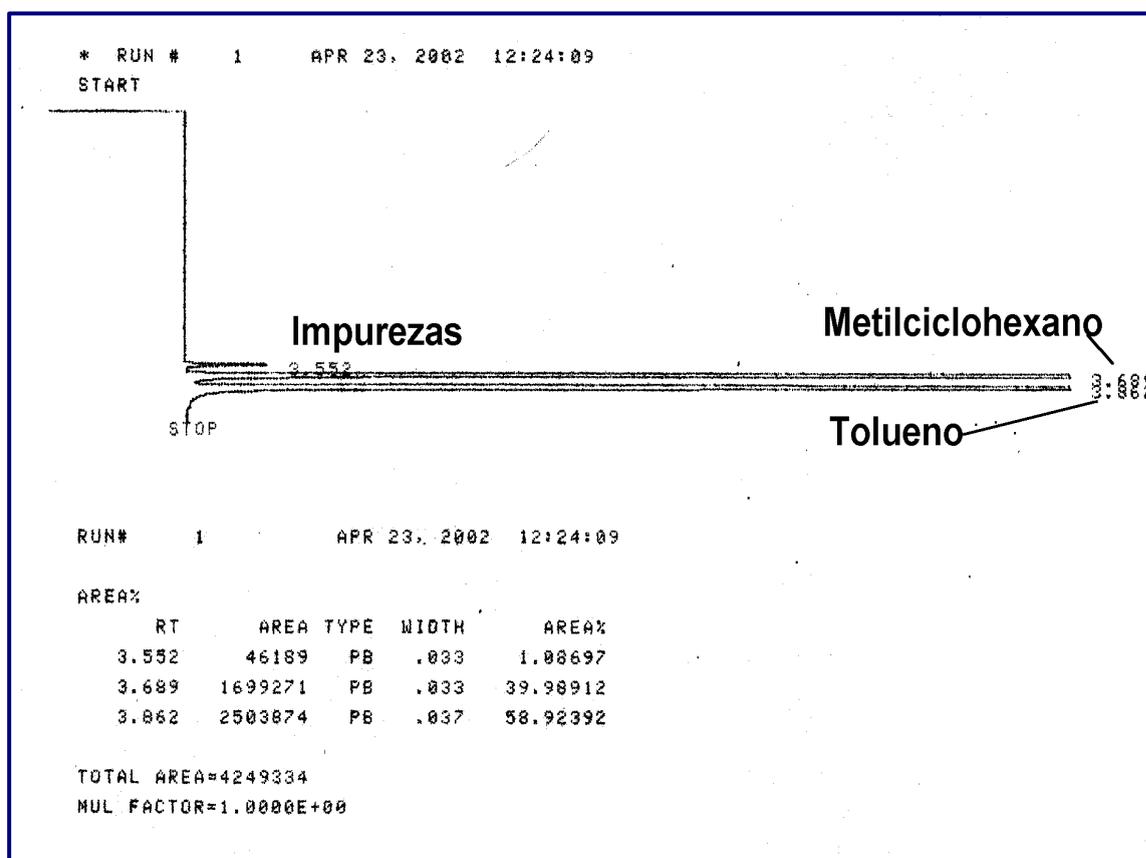


Figura 5-1 - Cromatograma característico de la reacción de Hidrogenación de tolueno sobre 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (S)

Cálculo de la actividad hidrogenante inicial

Una vez realizada la reacción de hidrogenación de tolueno para caracterizar los catalizadores bifuncionales preparados, se determinó la actividad hidrogenante inicial para cada uno ellos. La actividad hidrogenante inicial se define como:

$$Ah_o = \frac{X_o * F}{m}$$

Donde:

X_o: conversión inicial de tolueno [adim]

F: flujo molar de tolueno [mol/h]

m: masa de catalizador [g]

Cálculo de la conversión inicial de tolueno:

La conversión inicial es obtenida realizando una extrapolación a tiempo cero de los valores correspondientes a la conversión versus el tiempo de reacción. Esta extrapolación consiste en obtener la línea de tendencia que mejor se ajuste para cada reacción y evaluarla en un tiempo igual a cero. Los valores obtenidos para cada catalizador se presentan en la Tabla 5-b.

Tabla 5-b

Conversión inicial para catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados sobre zeolitas HZSM-5 y HY

Catalizador	Xo
Pt/HZSM-5	$8,51 \times 10^{-3}$
Cu/HZSM-5	0
Ru/HZSM-5	0,135
Pt-Cu/HZSM-5 (S)	$4,39 \times 10^{-3}$
Pt-Cu/HZSM-5 (C)	$8,06 \times 10^{-4}$
Pt-Ru/HZSM-5 (S)	0,497
Pt-Ru/HZSM-5 (C)	$9,18 \times 10^{-4}$
Pt/HY	19,20
Cu/HY	$3,7 \times 10^{-3}$
Ru/HY	$2,48 \times 10^{-2}$
Pt-Cu/HY (S)	$3,74 \times 10^{-2}$
Pt-Cu/HY (C)	$4,78 \times 10^{-3}$
Pt-Ru/HY (S)	0,291
Pt-Ru/HY (C)	$6,5351 \times 10^{-2}$

S: simultáneo; C: consecutivo

✓ Cálculo del flujo molar de tolueno

El flujo molar de tolueno utilizado para determinar la actividad hidrogenante inicial se calculó mediante la siguiente expresión:

$$F = \frac{WHSV * m}{PM}$$

Donde:

F: flujo molar de tolueno [mol/h]

WHSV: tiempo espacial [$21,5 \text{ h}^{-1}$]

m: masa de catalizador [0,1g]

PM: peso molecular del tolueno [92,14 g/gmol]

Sustituyendo estos valores en la expresión anterior queda:

$$F = \frac{21,5 \text{ h}^{-1} * 0,1 \text{ g}}{92,14 \text{ g / gmol}} * 1000 \frac{\text{mmol}}{\text{gmol}} = 23,3 \text{ mmol / h}$$

Entonces la actividad hidrogenante inicial tomando como ejemplo el catalizador 0,5%Ru/HZSM-5 es igual a:

$$A_{ho} = \frac{0,135 * 23,3 \text{ mmol / h}}{0,1 \text{ g}} = 31,5 \text{ mmol / g} \cdot \text{h}$$

Donde:

A_{ho} : actividad hidrogenante inicial [mmol/g·h]

Número de sitios ácidos teóricos

El número de sitios ácidos teóricos se calculó para ambos soportes mediante la siguiente expresión:

$$nA\left[\frac{\text{sitios}}{\text{g}}\right] = \frac{\text{moles de aluminio} * N^{\circ} \text{ avogadro}}{\text{PM de la malla}}$$

- Zeolita ZSM-5

$$nA\left[\frac{\text{sitios}}{\text{g}}\right] = \frac{4,57 \text{ moles} * 6,02 \times 10^{23}}{5768 \text{ g/gmol}} = 4,77 \times 10^{20}$$

- Zeolita Y

$$nA\left[\frac{\text{sitios}}{\text{g}}\right] = \frac{48 * 6,02 \times 10^{23}}{11529 \text{ g/gmol}} = 25,064 \times 10^{20}$$

Apéndice No. 6 - Caracterización de los Catalizadores Bifuncionales Mediante la Reacción Modelo: Hidrocraqueo de n-heptano

Tabla 6-a

Condiciones del cromatógrafo para la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano

Presión en la línea [psi]	N ₂ = 40 H ₂ = 20 Aire = 40
Presión en la cabeza de la columna [psi]	12
Flujo total [ml/s]	3,12
Flujo de purga [ml/s]	0,13
Temperatura del horno [°C]	35
Temperatura máxima del horno [°C]	250
Temperatura del Inyector B [°C]	150
Temperatura del Detector B [°C]	200
Tiempo de equilibrio	0,2
INTEGRADOR	
ZERO	3
Atenuación (ATT 2↑)	5
Velocidad del papel (CHT SP)	2
Área rechazada (AR REJ)	1200
Ancho del pico (PK Wo)	0,05
THRSH	3

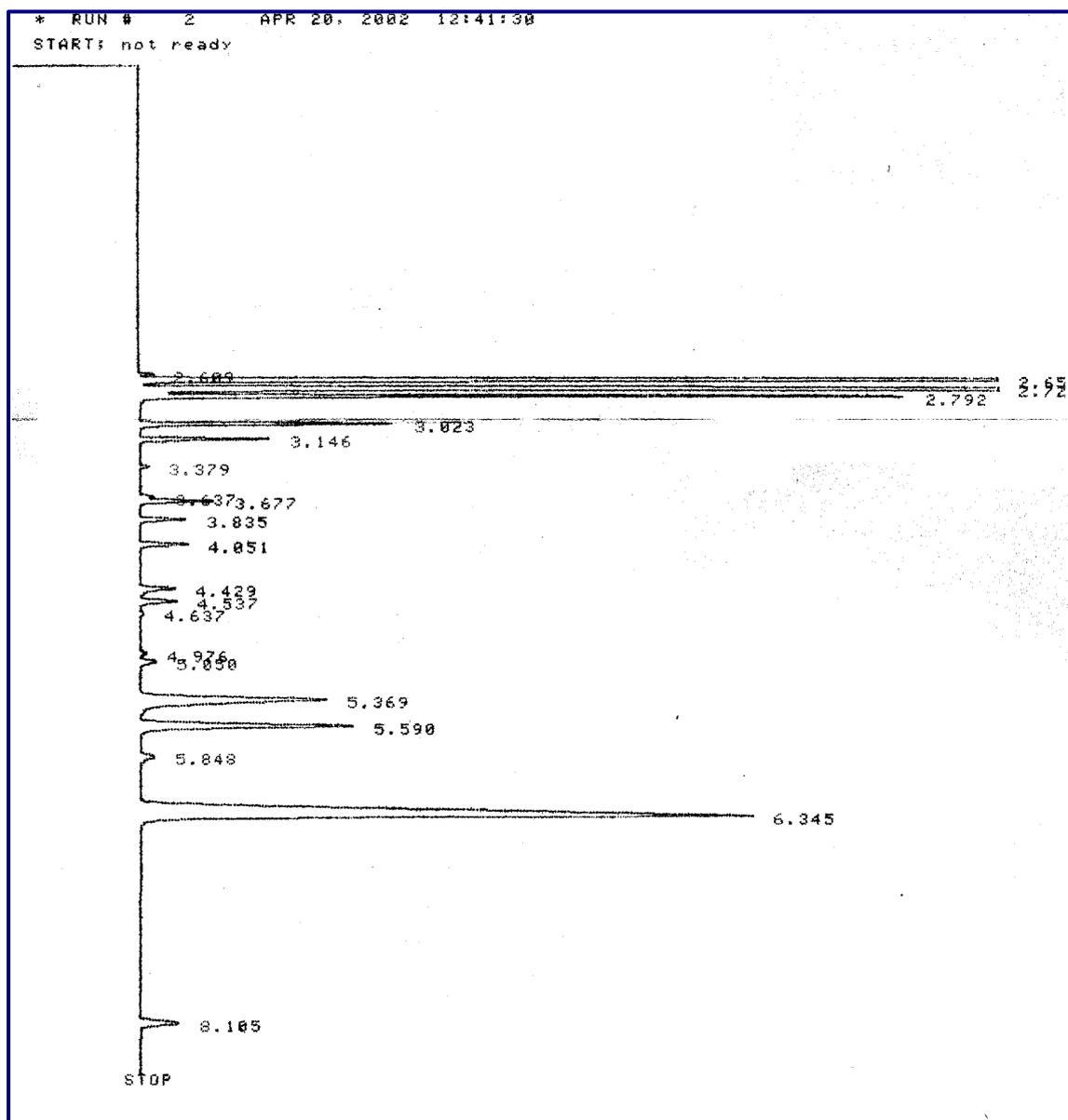


Figura 6-1 - Cromatograma característico de la reacción de Hidrocraqueo de n-heptano sobre 0,5%Pt/HY

Apéndice No. 7 - Transformación de Acetona a MIBK sobre Catalizadores Bifuncionales

Tabla 7-a

Condiciones del cromatógrafo para la reacción de Transformación de acetona a MIBK

HORNO	
Temperatura [°C]	35
DETECTOR	
Calentador [°C]	250
Flujo de H ₂ [ml/min]	48
Flujo de aire [ml/min]	200
Llama	On
ENTRADA	
Calentador [°C]	250
Presión [psi]	4,9
Flujo total [ml/min]	111

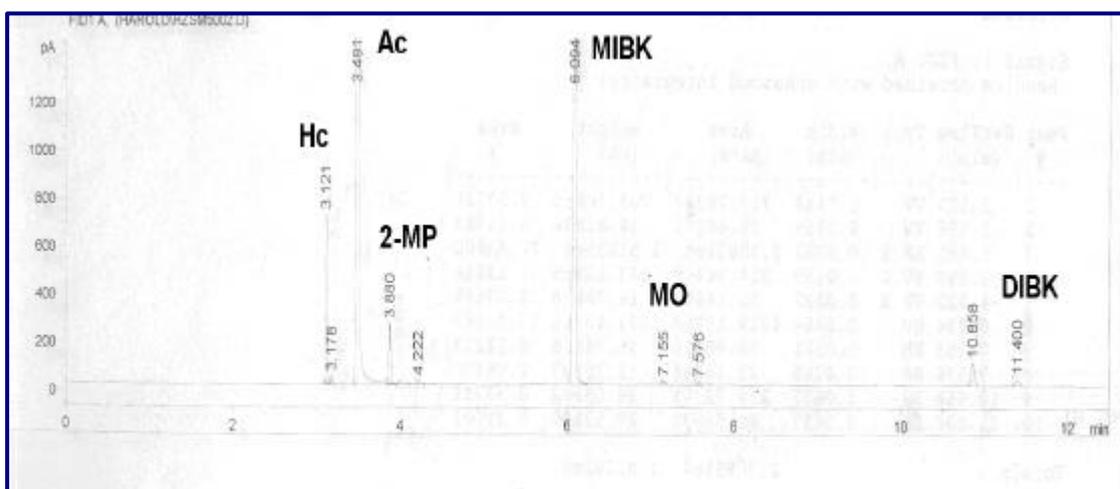


Figura 7-1 - Cromatograma característico de la reacción de Transformación de acetona a MIBK sobre 0,5%Pt-0,2%Ru/HZSM-5 (S)

Cálculo de la actividad residual

El cálculo de la actividad residual se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$A_R = \frac{A_t}{A_0}$$

Donde:

A_R : Actividad residual [adim]

A_t : Actividad catalítica después de transcurrido un cierto tiempo de reacción ($t = 80$ min a las mismas condiciones de la reacción) [mmol/(g·h)]

A_0 : Actividad catalítica inicial extrapolada a un tiempo igual a cero (calculada de igual forma que para la reacción modelo de Hidrogenación de tolueno) [mmol/(g·h)]

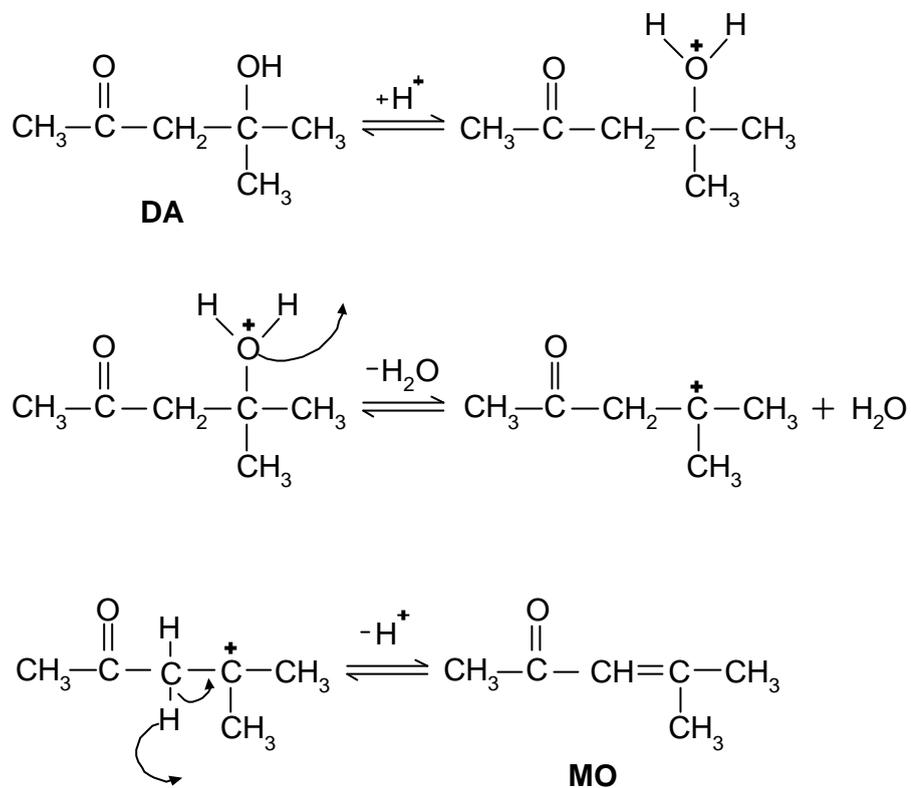


Figura 7-2 – Mecanismo de formación del óxido de mesitilo a partir de la diacetonaalcohol

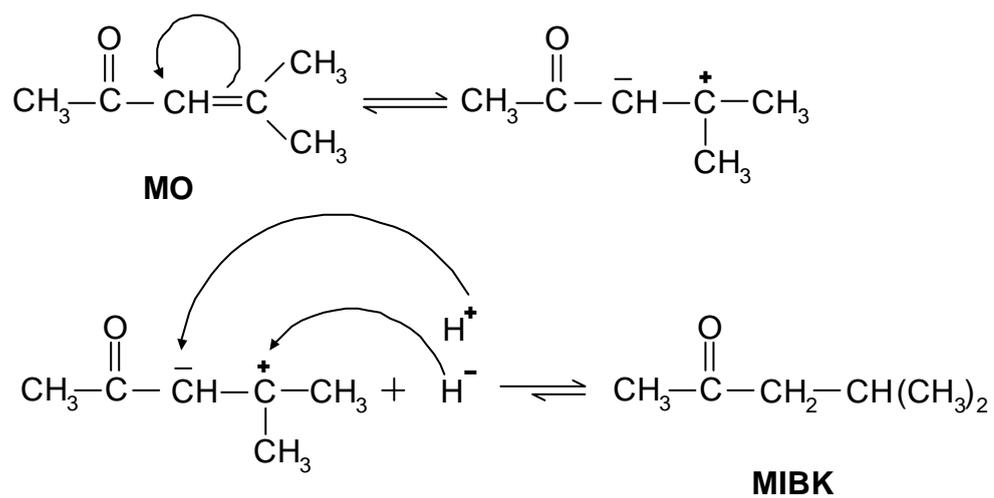


Figura 7-3 – Mecanismo de formación de la MIBK a partir del óxido de mesitilo

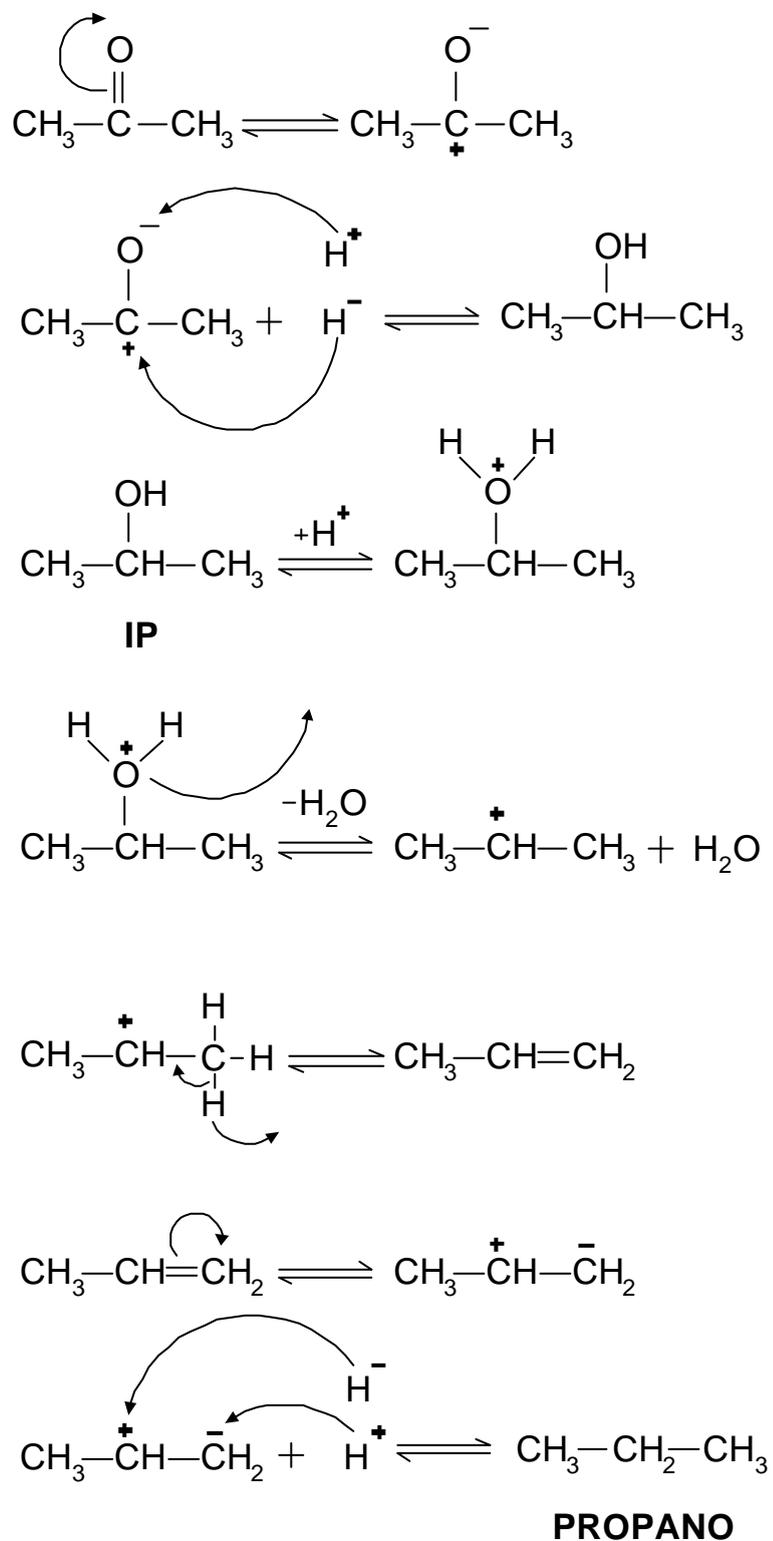


Figura 7-4 – Mecanismo de formación de hidrocarburos a partir de la acetona

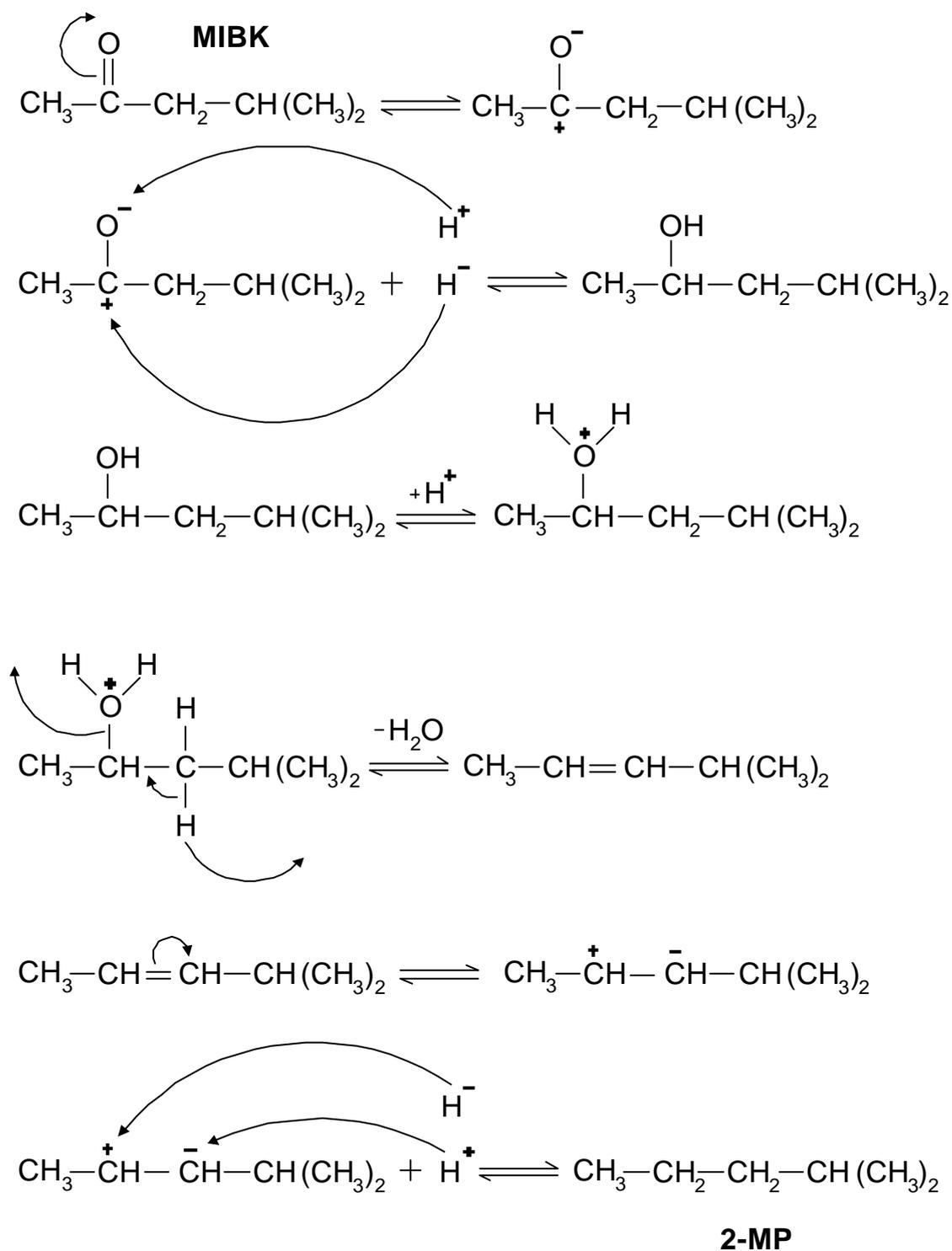


Figura 7-5 – Mecanismo de formación del 2-metilpentano a partir de la MIBK

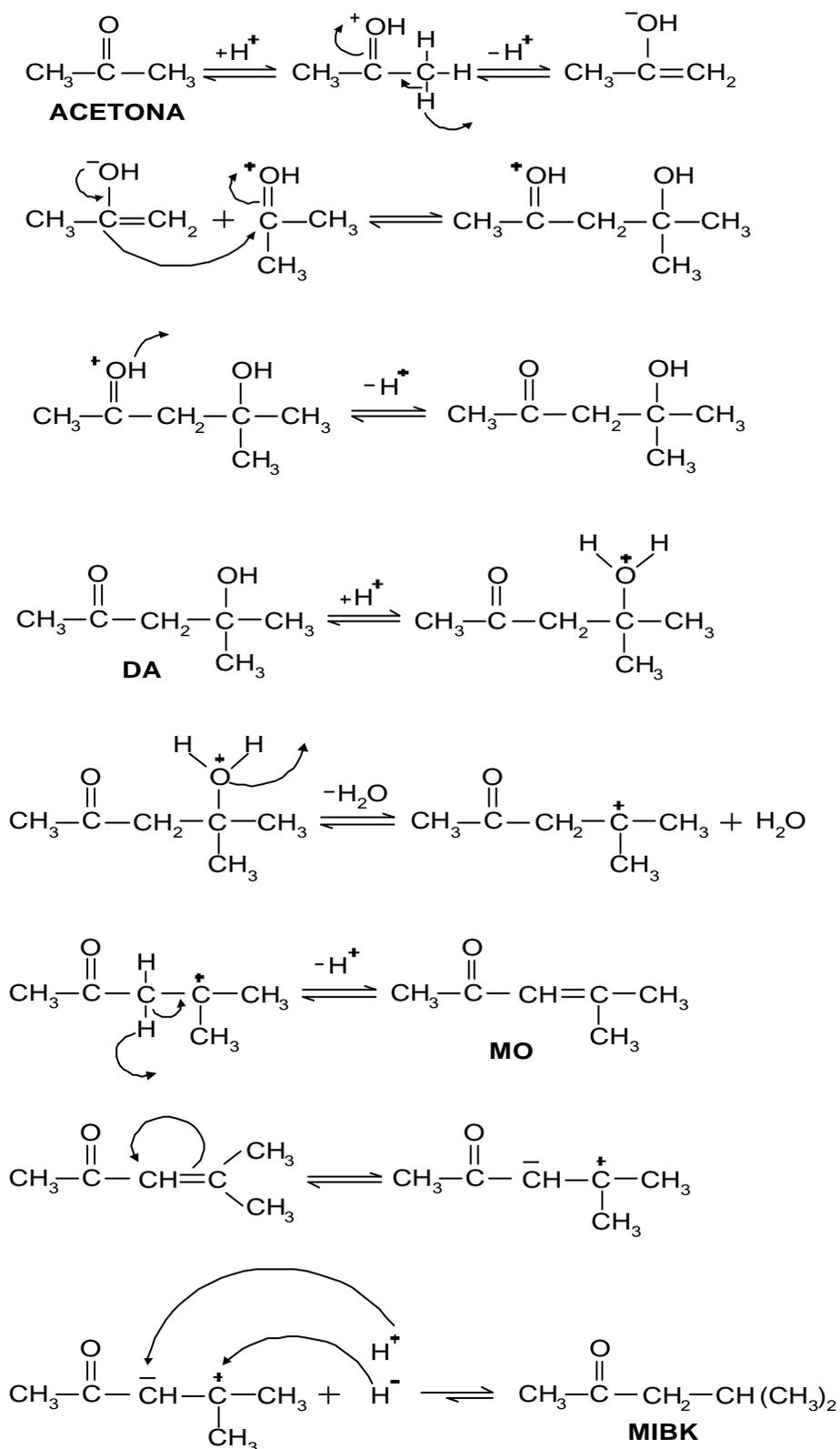


Figura 7-6 – Mecanismo de formación de la MIBK

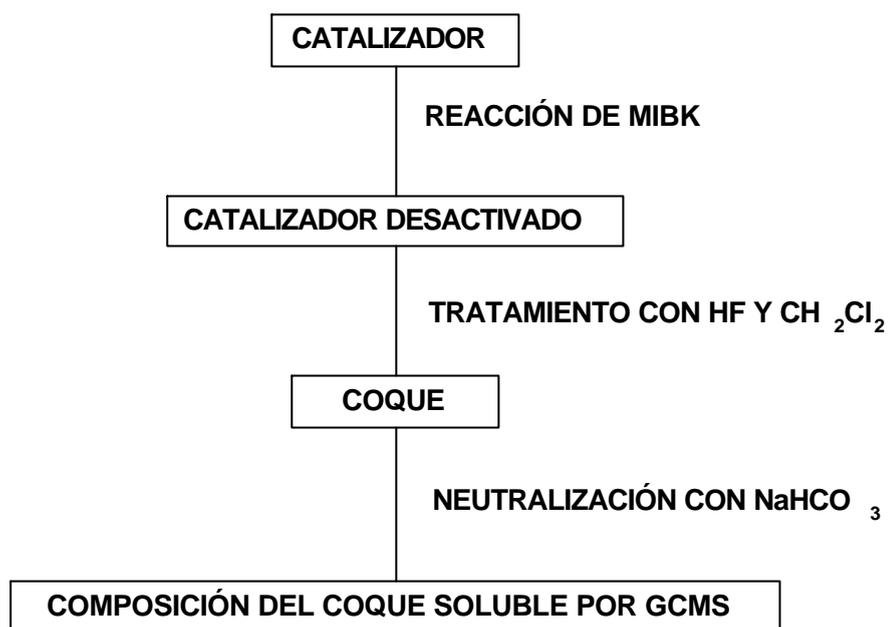


Figura 7-7 – Análisis de coque

Apéndice No. 8 – Determinación de la dispersión de la fase metálica por medio de MET

A partir de las micrografías obtenidas por MET, se determinó el tamaño promedio de partícula según la siguiente ecuación:

$$\bar{d} = \frac{\sum (N_i * d_i^3)}{\sum N_i * d_i^2}$$

Donde:

\bar{d} : Diámetro promedio de partícula [nm]

d_i : Diámetro de partícula [nm]

N : Número de partículas de Tamaño d_i [adim]

El diámetro promedio de partícula permite obtener una estimación de la dispersión de las fases metálicas mediante la siguiente expresión (94):

$$D = \left(\frac{1}{\bar{d}} \right) * 100$$

Donde:

D : Dispersión [%]
