

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES M/H-ZSM5 Y M/H-Y UTILIZANDO RADIACIÓN POR MICROONDAS.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs. Morales G. Husley J.,  
Rueda S. Elda M.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2007

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES M/H-ZSM5 Y M/H-Y UTILIZANDO RADIACIÓN POR MICROONDAS.**

TUTOR: Dr. Joaquín Brito

TUTOR: MsC. Marta Mediavilla

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los Brs Morales G. Husley J.,  
Rueda S. Elda M.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico.

Caracas, 2007

Caracas, 31 de Mayo de 2007

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Husley J. Morales G. y Elda M. Rueda S., titulado:

**“Síntesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas”**

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 Melo  
Jurado

Prof. Delfín Moronta  
Jurado

Dr. Joaquín Brito  
Tutor

Prof. Marta Mediavilla  
Tutor



Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química  
Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transporte  
Tel.: (58) 0212-6053175 Fax: (58) 0212- 6053178

## ACTA

### MENCIÓN HONORÍFICA

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela para examinar el Trabajo Especial de Grado (TEG) presentado por los bachilleres **Morales G. Husley J.** de cédula de identidad N° 14.533.557 y **Rueda S. Elda M.** de cédula de identidad N° 81.991.467 intitulado “**Síntesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas**” a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de **Ingeniero Químico**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, se fijó el día Jueves 31 de Mayo de 2007, a las 11:00 a.m., para que los autores lo defendieran en forma pública, lo que éstos hicieron en la Sala de Conferencias del Departamento de Química Aplicada de esta Facultad, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondieron satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el Jurado, todo de conformidad a lo dispuesto en el reglamento vigente de TEG de la Escuela de Química.

2.- Finalizada la defensa pública del TEG, el Jurado decidió aprobar por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el actual reglamento de TEG. Para dar este veredicto el jurado consideró que el trabajo en cuestión representa un aporte original en la síntesis y evaluación de los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5, Pt/H-Y y Pd/H-Y, utilizando radiación de microondas con lo cual se logra optimizar los tiempos de síntesis obteniendo partículas metálicas uniformes y con excelente dispersión.

Por otra parte se hace constar, que dado el singular valor de los resultados obtenidos, el jurado acordó conferir **MENCIÓN HONORÍFICA** a dicho trabajo.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, en Caracas a los treinta y un días del mes de Mayo del dos mil siete.

Prof. Luis Melo  
Jurado

Prof. Delfín Moronta  
Jurado

Prof(a). Marta Mediavilla  
Tutor

Dr. Joaquín Brito  
Tutor

## DEDICATORIA

La vida es la herencia que uno cultiva en cada ser, que con el paso del tiempo al desarrollarla crece en cada fruto, hoy en día yo soy el fruto de ese ser que me dejó de herencia el conocimiento y lo que soy...

Gracias Mamita linda donde quieras que estés, en cualquier lugar de ese lindo cielo donde dios te llevo. TE EXTRAÑO MUCHO

Elda Maria.

A mis padres que tanto se esforzaron para que yo pudiera llegar a ser un profesional. A mis hermanos que nunca dudaron en brindarme toda su ayuda.

Husley Morales.

---

## AGRADECIMIENTOS

### **I. Agradecimientos Generales**

Le agradecemos a la Universidad Central de Venezuela, por ayudarnos en nuestro crecimiento humano y académico

Prof. Marta Mediavilla y Doctor Joaquín Brito gracias por ser nuestros tutores y ayudarnos en la elaboración de este trabajo especial de grado.

Profesores Delfin Moronta y Luis Melo, gracias por tener la ardua labor de ser nuestro jurado.

---

Especial agradecimiento a las instituciones y a aquellas personas que mencionamos a continuación por su colaboración y ayuda prestada en la realización del presente trabajo:

- Proyecto de Grupo del CDCH N° PG08.00.6076.2005
- Laboratorio de Paramagnetismo de la Facultad de Ciencias de la U.C.V., a cargo del Prof. Delfín Moronta
- Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C), en conjunto con el Dr. Joaquín Brito
- Universidad del Zulia, en conjunto con el Prof. Roger Solano
- Prof. Franklin Martínez de la Escuela de Ingeniería Eléctrica
- Prof. Humberto Kum de la Escuela de Ingeniería Química
- Taller de Vidrio a cargo del Sr. Armando
- Departamento de seguridad.
- Centro de Química Analítica a cargo del Prof. Gustavo Pérez.
- Alfredo de la Escuela de Mecánica.

Elda Rueda y Husley Morales

---

## II. Agradecimientos Por Parte de Elda Rueda

En primer lugar, agradezco a la Universidad Central de Venezuela, por cultivar en mí el conocimiento y por darme la oportunidad de ser UCEVISTA. Mil Gracias!!

A mi tutora, Prof. Marta gracias por ayudarnos en este trabajo y por ser como es MIL GRACIAS y al Doctor Joaquín Brito gracias por su ayuda.

Le agradezco al Prof. Defin Moronta, al Prof. Luis Melo y al Lic. Cesar por su valiosa colaboración en este trabajo.

Le agradezco a Dios y a la Virgen por acompañarme en todo este tiempo, en las buenas y en las malas, y por enviarme a todas aquellas personas que por alguna razón me tendieron su mano cuando más necesite. GRACIAS.

Le agradezco a yerichana por darme la vida, la educación y lo que hoy en día soy, y a pesar que hoy no estas con nosotras siempre te tengo en mi corazón y en mi recuerdo. TE QUIERO Y TE EXTRAÑO MUCHO MAMI.

A mis hermanas Elvia Isabel (Chonita), Eva Liliana (Chimo), Daisy Rocio (Margarita) y a mi hermanito Orlando José (Nano) por estar allí, apoyándome y a pesar de ser todos tan diferentes y tener sus problemas siempre se que van a estar cuando yo los necesite. LOS QUIERO MUCHO.

A mis sobrinas Ana (Boo), Rosneily, Roxana y a mi ahijada Brenda, les doy las gracias por nacer y por ser como son, espero ser lo mejor para ustedes. A Charo y a Audey gracias les doy por ser mis hermanas putativas.

---



A mis bellos y preciosos ángeles, Sr. Balmore Rojas y Sr. Antonio Prieto son lo más bonito que dios me ha dado, gracias por sus concejos y por ayudarme sin ustedes no lo hubiese logrado. GRACIAS!! SON LOS ABUELOS QUE YO NO TUVE.

A mi jefa (Sra. Rosa), mil gracias le doy por lo bonita y especial que ha sido conmigo de verdad mi mamá me la mandó para que me jalara las orejas cada vez que fuera posible, a mi jefe (Sr. Max) gracias le doy por ayudarme así yo joda mucho!, a Kira y Gabriel por ser como de mi familia y a la Sra. Felicidad gracias por quererme yo también los quiero. JEFA GRACIAS POR SER TAN BUENA MAMÁ.

A la Sra. Carmen le doy las gracias por aceptarme en su tienda y por ser lo especial que es, al Sr. Mario y a sus hijos realmente GRACIAS.

A mis amigas de la uni Cherry, Ambar y Tais GRACIAS POR SER MIS AMIGAS. Y a mis amigas de la resid Janine, Yely, Andre, Susana, Sara, Philly, Jeidy, Juliad, Aure, Mau, a mi hija putativa la Pelo, a mi comadre Neigle y a mis amigos Alexis, Omar, Juan Carlos, Danielito, Cesar, William, Juan Manuel y Giovanni. Y a mis amigas de ayer, hoy y siempre las morochas (Angie y Anry), Ninoska, Ana y Janeth. GRACIAS!!

A mis amigas Gauriz (Candy) y la Sra. Rosa Fermo, Gracias por acompañarme noche a noche y escuchar mis travesías. Muchas Gracias.

A mis vecinos del C.C. El Recreo, (Jhonny, José Luis, Miguel, Jorge, Alejandro, Julio y la Enana (3point) gracias a ustedes por ayudarme, a la Sra. Mary, la Sra. Amelia, la Sra. Ana, la Sra. Carolina, Luis Carlos, Esmirna y Olga realmente gracias por ser como son!. A mis compañeras de trabajo gracias por ayudarme!!

---

A mi compañero de tesis le doy infinitamente las gracias por ser como es y por ayudarme en este nuestro Trabajo Especial de Grado, GRACIAS HUSLEY por ser tan comprensivo y por ayudarme, Gracias realmente eres un buen amigo y te deseo lo mejor siempre...

A mis compañeros del laboratorio, Fernando, Francisco, Marianis, Gabriela, José, Mary, Frank, a la Prof. Ángela y al Prof. Kum gracias por estar allí!!

Gracias mi gordo, por estar siempre a pesar del tiempo y la distancia, mil gracias TQM.

ELDA

### **III. Agradecimientos Por Parte de Husley Morales**

En primer lugar mi más grande agradecimiento a *Dios Todopoderoso*, sin el nada es posible y todo es alegría.

A mis padres por el apoyo irrestricto y desinteresado que me han dado a lo largo de mi vida y particularmente durante el desarrollo de este trabajo especial de grado.

A mis hermanos por todo el apoyo que me brindaron, siempre estuvieron allí cuando los necesite.

Gracias al Programa Samuel Robinson por haberme abierto la puertas de la Universidad Central de Venezuela.

---

Al Estado Venezolano, que desde el subsidio del pasaje estudiantil hasta el presupuesto para las universidades publicas, garantiza la educación gratuita que es una pieza fundamental en la formación de venezolanos profesionales.

A mis tutores Marta Mediavilla y Joaquín Brito por su invaluable colaboración en la realización de este trabajo especial de grado

A los jurados Luis Melo y Delfín Moronta por haber dedicado su tiempo y conocimiento en la evaluación de este trabajo.

A Elda Rueda por haber sido mi compañera de tesis en las buenas y en las malas.

A los profesores y a mis compañeros de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, son tantos que no hay espacio suficiente para nombrarlos uno por uno.

*HUSLEY*

---

**Morales G., Husley J.  
Rueda S., Elda M.**

**SÍNTESIS DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES M/H-ZSM5 Y M/H-Y  
UTILIZANDO RADIACIÓN POR MICROONDAS.**

**Tutores: Dr. Joaquín Brito. , MsC. Marta Mediavilla. Tesis. Caracas, U. C. V.  
Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química. Año 2007, 201 p.**

**Palabras Claves:** Zeolitas, Catálisis, Catalizadores Bifuncionales, Proceso Poliol, Microondas, Agentes Orientadores, Tolueno.

**Resumen.** Las zeolitas son sólidos excepcionales que poseen estructuras cristalinas definidas y presentan características fisicoquímicas que les permiten ser usados como catalizadores, tamices moleculares e intercambiadores iónicos en el campo petroquímico y en la química fina. Estos materiales son generalmente preparados mediante el método hidrotérmico, empleando largos tiempos de síntesis que van desde unas horas hasta varios días. No obstante, desde hace aproximadamente una década se ha introducido una nueva y eficiente técnica de calentamiento que permite sintetizar estos sólidos en tiempos considerablemente cortos, esta es la técnica de calentamiento por microondas.

Los materiales zeolíticos pueden a su vez ser aprovechados en la preparación de catalizadores bifuncionales, los cuales son de gran importancia en áreas como la refinación y la química fina. Estos sólidos han sido tradicionalmente sintetizados por procedimientos convencionales como por ejemplo el método de intercambio-impregnación. Sin embargo, más recientemente se han desarrollado un conjunto de métodos no convencionales entre los cuales se encuentra el proceso poliol con calentamiento por microondas que posee entre sus principales ventajas la preparación de catalizadores bifuncionales en tiempos bastante cortos.

Por lo anteriormente expuesto, en este Trabajo Especial de Grado se pretende preparar un conjunto de catalizadores bifuncionales del tipo metal/soporte por las técnicas de intercambio-impregnación y proceso poliol para así poder establecer comparaciones entre ambos métodos.

En primer lugar se sintetizó mediante el método hidrotérmico el soporte H-ZSM-5 (con relación Si/Al de 21, 71 y 96) y se caracterizó con las técnicas: DRX, ASE, AQE, IR, SEM y TGA, encontrándose que las características fisicoquímicas de los sólidos obtenidos están en total concordancia con lo reportado en la literatura.

Luego, se sintetizó la zeolita ZSM-5 por irradiación de microondas y sin el uso de agente orientador. Los resultados de difracción de rayos X mostraron que la zeolita sintetizada por esta vía posee una fase amorfa, hecho que se atribuyó a la disolución de los cristales por efecto del NaOH en presencia de la energía de las microondas o a la formación de cristales de tamaño nanométrico, además, al disminuir el tiempo de irradiación, la zeolita resultó ser más cristalina. La síntesis de la zeolita ZSM-5 por la vía no convencional se hizo en 15-30 minutos y sin el uso de agente orientador, mientras que por el método hidrotérmico la síntesis se hizo en 48 horas y con el empleo del costoso y contaminante agente orientador.

Posteriormente, se soportó platino y paladio en los sólidos ZSM-5 sintetizados por calentamiento hidrotérmico y en una zeolita comercial H-Y (Si/Al = 3) utilizando la técnica de intercambio-impregnación y el proceso poliol con calentamiento por microondas. La caracterización de los catalizadores fue realizada empleando las técnicas: DRX, ASE, AQE y TPR. Con estos análisis se encontró que el proceso poliol permite preparar catalizadores bifuncionales con características fisicoquímicas similares a los obtenidos con el método convencional de intercambio-impregnación, no obstante, en el proceso poliol con calentamiento por microondas el tiempo de síntesis fue apenas de 30 minutos, mientras que en el método convencional se necesitaron 24 horas. En cuanto a los análisis de TPR realizados a los catalizadores obtenidos mediante el proceso poliol, estos mostraron picos en el intervalo 250-300 °C y fueron atribuidos a la presencia de especies Pt<sup>2+</sup>.

Por su parte, los resultados de la reacción de hidrogenación de tolueno arrojaron que la actividad de los catalizadores obtenidos por el proceso poliol con calentamiento por microondas depende de la potencia y del tiempo de irradiación. En tal sentido, se encontró que para un tiempo fijo de irradiación, un incremento en la potencia conlleva a un aumento en la actividad catalítica hacia la reacción de hidrogenación de tolueno. De manera similar, para una potencia fija de irradiación, un aumento en el tiempo produce un aumento en la actividad catalítica hacia dicha reacción. Al comparar los dos métodos de preparación, los catalizadores sintetizados por el proceso poliol resultaron ser más activos hacia la reacción de hidrogenación que los obtenidos por la metodología convencional. Además, con el proceso poliol no fue necesario calcinar los catalizadores para su activación mientras que en el caso del método de intercambio-impregnación si fue necesario. Algunos otros aspectos observados con la reacción de hidrogenación fueron los siguientes: la actividad catalítica despreciable de los catalizadores de paladio, hecho que ya ha sido reportado en trabajos previos. Mientras menor es la relación Si/Al del soporte, mayor es la actividad catalítica hacia la reacción de hidrogenación.

## ÍNDICE

<b>INDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>vii</b>
<b>INDICE DE TABLAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b><i>CAPITULO I.....</i></b>	<b>16</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>17</b>
<b>PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....</b>	<b>22</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>24</b>
1.1 Objetivo General.....	24
1.2 Objetivos Específicos.....	25
<b><i>CAPITULO II.....</i></b>	<b>27</b>
<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>28</b>
<b>2.1 Zeolitas: Generalidades.....</b>	<b>28</b>
2.1.1 Definición.....	28
2.1.2 Estructura.....	30

---

---

2.1.3 Propiedades generales.....	32
2.1.4 Clasificación.....	33
2.1.4.1 De acuerdo al tamaño de los poros.....	33
2.1.4.2 De acuerdo a la relación Si/Al.....	34
2.1.5 Aplicaciones de las zeolitas en la industria.....	34
<b>2.2 Propiedades Catalíticas.....</b>	<b>36</b>
2.2.1 Actividad.....	37
2.2.2 Selectividad.....	38
2.2.2.1 Selectividad geométrica o de forma.....	38
2.2.2.2 Selectividad energética o electrostática.....	40
2.2.3 Estabilidad.....	41
<b>2.3 Síntesis de Zeolitas.....</b>	<b>42</b>
2.3.1 Generalidades.....	42
2.3.2 Cinética de la síntesis.....	43
2.3.3 Uso de agentes orientadores.....	45
<b>2.4 Zeolita ZSM- 5.....</b>	<b>46</b>
2.4.1 Definición.....	46
2.4.2 Estructura.....	46
<b>2.5 Zeolita Y.....</b>	<b>48</b>
2.5.1 Definición.....	48
2.5.2 Estructura.....	48
<b>2.6 Tratamientos Fisicoquímicos.....</b>	<b>552</b>
2.6.1 Intercambio catiónico.....	52
2.6.2 Desaluminación.....	52
2.6.2.1 Desaluminación por intercambio.....	53
2.6.2.2 Desaluminación por remoción.....	53
<b>2.7 Síntesis por microondas.....</b>	<b>54</b>
2.7.1 Microondas.....	54
2.7.2 Interacción de la materia con las microondas.....	54
2.7.2.1 Mecanismo de polarización dipolar.....	55
2.7.2.2 Mecanismo de conducción.....	56
2.7.2.3 Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación.....	57
2.7.3 Funcionamiento de los hornos de microonda.....	59
2.7.4 Síntesis de materiales porosos vía microonda.....	60
2.7.5 Comparación entre la técnica de calentamiento con microondas y el calentamiento convencional o clásico.....	62
2.7.6 Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional.....	64
<b>2.8 Catalizadores Bifuncionales.....</b>	<b>65</b>
2.8.1 Definición.....	66
2.8.2 Aplicaciones.....	67

---

---

2.8.3 Introducción del metal en el soporte por el método convencional.....	67
2.8.3.1 Intercambio iónico.....	67
2.8.3.2 Intercambio iónico por competición.....	68
2.8.3.3 Impregnación.....	69
2.8.3.4 Intercambio - Impregnación.....	69
2.8.3.5 Síntesis directa.....	70
2.8.4 Activación del catalizador bifuncional.....	70
<b>2.9 Preparación de materiales del tipo metal/soporte por métodos no convencionales.</b>	<b>72</b>
2.9.1 Método de microemulsión.....	73
2.9.2 Método de reducción con hidrogeno en solución.....	74
2.9.3 Proceso poliol con calentamiento por microondas.....	75
2.9.4 Proposición de un nuevo método de preparación de catalizadores del tipo metal-zeolita.....	77
<b>2.10 Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>78</b>
2.10.1 Difracción de rayos x.....	78
2.10.2 Adsorción física de nitrógeno.....	79
2.10.3 Análisis químico elemental por absorción atómica.....	84
2.10.4 Análisis termogravimétrico (TGA).....	85
2.10.5 Espectroscopia infrarroja.....	86
2.10.6 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (MEB).....	88
2.10.7 Reducción a temperatura programada(TPR).....	89
2.10.8 Caracterización de catalizadores bifuncionales basadas en reacciones modelo.....	90
2.10.8.1 Hidrogenación de tolueno.....	90
<b>CAPITULO III.....</b>	<b>93</b>
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>94</b>
<b>3.1 Preparación y caracterización del soporte zeolítico.....</b>	<b>94</b>
3.1.1 Síntesis de la zeolita Na-ZSM5 por la vía convencional de acuerdo al método propuesto por Guth y Caullet.....	94
3.1.2 Síntesis de la zeolita Na-Y por el método convencional.....	96
3.1.3 Síntesis de la zeolita Na-ZSM-5 por el método de microondas.....	97
3.1.3.1 Relación Si/Al = 20.....	97
3.1.3.2 Relación Si/Al = 80.....	98
<b>3.2 Calcinación de los sólidos zeolíticos Na-ZSM5 e Na-Y.....</b>	<b>99</b>
3.2.1 Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico.....	99
3.2.2 Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de microondas.....	101
<b>3.3 Intercambio iónico.....</b>	<b>101</b>
<b>3.4 Calcinación del sólido intercambiado iónicamente.....</b>	<b>101</b>
<b>3.5 Preparación de los catalizadores bifuncionales.....</b>	<b>102</b>



3.5.1 Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y con contenidos de fase metálica de 1,00% en platino y 0,55% en paladio por el método de intercambio-impregnación.....	102
3.5.1.1 Incorporación de los metales en el soporte.....	102
3.5.1.2 Activación de los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y.....	103
3.5.1.3 Calcinación de los catalizadores Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y Pd/H-Y.....	104
3.5.1.3.1 Catalizadores de Pt/ZSM5 y Pt/Y.....	104
3.5.1.3.2 Catalizadores de Pd/ZSM5 y Pd/Y.....	104
3.5.1.4 Reducción de los catalizadores.....	105
3.5.2 Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y, con contenidos de fase metálica de 0,1%, 0,50% y 1,00% en platino y 0,55% en paladio utilizando el proceso poliol por calentamiento por microondas.....	105
<b>3.6 Caracterización de las zeolitas y de los catalizadores Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y, con contenidos de fase metálica de 0,1%, 0,50% y 1,00% en platino y 0,55% en paladio preparados por ambos métodos.....</b>	<b>107</b>
3.6.1 Difracción de rayos X.....	107
3.6.2 Adsorción física de nitrógeno.....	108
3.6.3 Análisis químico elemental.....	109
3.6.4 Espectroscopia infrarroja.....	110
3.6.5 Microscopia Electrónica de Barrido.....	110
3.6.6 Análisis termogravimétrico.....	111
3.6.7 Temperatura programada reducida (TPR).....	111
<b>3.7 Reacciones modelo.....</b>	<b>111</b>
3.7.1 Reacción de hidrogenación de tolueno.....	111
<b>CAPITULO IV.....</b>	<b>114</b>
<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</b>	<b>115</b>
<b>4.1 Caracterización fisicoquímica de los soportes zeolíticos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico.....</b>	<b>115</b>
<b>4.1.1 Zeolita H-ZSM5.....</b>	<b>115</b>
4.1.1.1 Difracción de rayos X.....	115
4.1.1.2 Análisis químico elemental por absorción atómica y Adsorción física de nitrógeno a -196 °C.....	118
4.1.1.3 Espectroscopia infrarroja.....	119
4.1.1.4 Microscopia electrónica de barrido.....	122
4.1.1.5 Análisis termogravimétrico.....	123
<b>4.1.2 Zeolita H-Y.....</b>	<b>126</b>
4.1.2.1 Difracción de rayos X.....	126
4.1.2.2 Análisis químico elemental por absorción atómica y Adsorción física de nitrógeno a -196 °C.....	127
4.1.2.3 Espectroscopia infrarroja.....	127

<b>4.2 Caracterización fisicoquímica de los soportes zeolíticos sintetizados por microondas.....</b>	<b>130</b>
4.2.1 Difracción de rayos X.....	130
4.2.2 Análisis químico elemental por absorción atómica y Adsorción física de nitrógeno a -196 °C .....	134
4.2.3 Espectroscopia infrarroja.....	134
4.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido.....	137
<b>4.3 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores bifuncionales sintetizados por el método sintetizados por el método de intercambio-impregnación y por el método de microondas.....</b>	<b>140</b>
<b>4.3.1 Catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita ZSM5.....</b>	<b>140</b>
4.3.1.1 Difracción de rayos X.....	140
4.3.1.1.1 <i>Catalizadores de Platino (Pt)</i> .....	140
4.3.1.1.2 <i>Catalizadores de Paladio (Pd)</i> .....	141
4.3.1.2 Análisis químico elemental por absorción atómica.....	143
4.3.1.2.1 <i>Catalizadores de Platino (Pt)</i> .....	143
4.3.1.2.1.1 Catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) .....	143
4.3.1.2.1.2 Catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 de distintas relaciones Si/Al.....	144
4.3.1.2.2 <i>Catalizadores de Paladio (Pd)</i> .....	146
4.3.1.2.2.1 Catalizador 0,55%Pd/H-[Al]ZSM5 de distintas relaciones Si/Al.....	146
4.3.1.3 Adsorción física de nitrógeno a -196 °C.....	147
4.3.1.3.1 <i>Catalizadores de Platino (Pt)</i> .....	147
4.3.1.3.2 <i>Catalizadores de Paladio (Pd)</i> .....	148
<b>4.3.2 Catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita Y.....</b>	<b>149</b>
4.3.2.1 Difracción de rayos X.....	149
4.3.2.1.1 <i>Catalizadores de Platino (Pt)</i> .....	149
4.3.2.2 Análisis químico elemental por absorción atómica.....	150
4.3.2.2.1 Catalizador 1% Pt/H-Y de relación Si/Al = 3.....	150
4.3.2.2.2 Catalizadores de Paladio (Pd) con contenido de fase metálica estimado de 0,55% correspondiente al igual número de átomos de platino al 1,00%.....	151
4.3.2.2.2.1 Catalizador 0,55% Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizado por ambos métodos.....	151
4.3.2.3 Adsorción física de nitrógeno a -196 °C.....	152
4.3.2.3.1 Catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) .....	152
4.3.2.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	152
<b>4.4 Reacción Modelo.....</b>	<b>155</b>
<b>4.4.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno.....</b>	<b>155</b>
4.4.1.1 Efecto de la Potencia de irradiación.....	156
4.4.1.2 Efecto del tiempo de irradiación.....	159
4.4.1.3 Efecto del porcentaje de fase metálica.....	164
4.4.1.4 Efecto de la calcinación.....	166
4.4.1.5 Efecto del tipo de metal soportado.....	168
4.4.1.6 Efecto de la relación Si/Al.....	169

---

---

4.4.1.7 Efecto del tipo de estructura donde se soporta la fase metálica.....	171
4.4.1.8 Comparación entre el catalizador preparado por el proceso poliol vía microondas y el catalizador preparado por el método convencional de intercambio-impregnación.....	173
4.4.1.9 Catalizador preparado mediante una modificación del proceso poliol.....	176
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>178</b>
<b>RECOMENDACIONES.....</b>	<b>180</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>182</b>
<b>CAPITULO V.....</b>	<b>190</b>
<b>APENDICE.....</b>	<b>191</b>

## INDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA N° 1.</b> Estructura de las zeolitas: (a) Detalle del tetraedro, (b) Unidad molecular $TO_4$ , (c) Formación de la estructura cristalina tridimensional	<b>29</b>
<b>FIGURA N° 2.</b> Estructura formada por celdas unitarias en las zeolitas más comunes	<b>31</b>
<b>FIGURA N° 3.</b> El tratamiento a altas temperaturas genera centros ácidos de Lewis	<b>33</b>
<b>FIGURA N° 4.</b> Comparación estructural de los centros ácidos de Bronsted y Lewis	<b>33</b>
<b>FIGURA N° 5.</b> Ejemplo del efecto de tamiz molecular	<b>39</b>
<b>FIGURA N° 6.</b> Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición	<b>40</b>

---

<b>FIGURA N° 7.</b> Síntesis de Zeolitas	<b>42</b>
<b>FIGURA N° 8.</b> Cristalización de las zeolitas a partir del gel de síntesis	<b>43</b>
<b>FIGURA N° 9.</b> Cristalización típica de la síntesis hidrotermal de las zeolitas. Velocidad de crecimiento de los cristales (curva a), cinética de nucleación (curva b), cantidad total de cristales formados (curva c).	<b>44</b>
<b>FIGURA N° 10.</b> Formación de las cadenas (b) a partir de las unidades de 8 ciclos de cinco tetraedros (a) en la zeolita ZSM-5	<b>47</b>
<b>FIGURA N° 11.</b> Sistema poroso de la zeolita ZSM-5	<b>48</b>
<b>FIGURA N° 12.</b> Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita	<b>49</b>
<b>FIGURA N° 13.</b> Estructura de la zeolita “Y”	<b>50</b>
<b>FIGURA N° 14.</b> Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar	<b>55</b>
<b>FIGURA N° 15.</b> Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico	<b>56</b>
<b>FIGURA N° 16.</b> Componentes de un horno de microondas	<b>59</b>
<b>FIGURA N° 17.</b> Comparación entre los sistemas de calentamiento por microondas y convencional	<b>63</b>
<b>FIGURA N° 18.</b> Comparación del consumo energético durante la síntesis para diferentes métodos de calentamiento	<b>65</b>
<b>FIGURA N° 19.</b> Adsorción molecular	<b>80</b>
<b>FIGURA N° 20.</b> Isotherma Tipo I	<b>81</b>
<b>FIGURA N° 21.</b> Clasificación de las isotermas de absorción según Brunauer	<b>82</b>
<b>FIGURA N° 22.</b> Isotherma de adsorción de la zeolita “Y” desalucinada	<b>84</b>
<b>FIGURA N° 23.</b> Reacción de hidrogenación de Tolueno.	<b>91</b>
<b>FIGURA N° 24.</b> Esquema de calcinación	<b>100</b>
<b>FIGURA N° 25.</b> Esquema de calcinación	<b>100</b>
<b>FIGURA N° 26.</b> Esquema de calcinación	<b>102</b>
<b>FIGURA N° 27.</b> Esquema de calcinación para catalizadores con platino	<b>104</b>
<b>FIGURA N° 28.</b> Esquema de calcinación para catalizadores con paladio	<b>105</b>

---

---

<b>FIGURA N° 29.</b> Equipo de Absorción Física de Nitrógeno.	<b>109</b>
<b>FIGURA N° 30.</b> Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente	<b>110</b>
<b>FIGURA N° 31.</b> Equipo utilizado en las reacciones de hidrogenación de tolueno.	<b>113</b>
<b>FIGURA N° 32.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 20	<b>116</b>
<b>FIGURA N° 33.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 60	<b>117</b>
<b>FIGURA N° 34.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 80	<b>117</b>
<b>FIGURA N° 35.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $2000\text{ cm}^{-1}$ para H-ZSM5 de relación Si/Al = 22.	<b>120</b>
<b>FIGURA N° 36.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $2000\text{ cm}^{-1}$ para H-ZSM5 de relación Si/Al = 71.	<b>120</b>
<b>FIGURA N° 37.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $2000\text{ cm}^{-1}$ para H-ZSM5 de relación Si/Al = 96.	<b>121</b>
<b>FIGURA N° 38.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 de relación Si/Al = 22 de magnificación 20000.	<b>122</b>
<b>FIGURA N° 39.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita H-ZSM5 de relación Si/Al = 71 de magnificación 20000.	<b>123</b>
<b>FIGURA N° 40.</b> Análisis termogravimétrico de la zeolita ZSM5 a diferentes relaciones Si/Al	<b>124</b>
<b>FIGURA N° 41.</b> Difractograma de rayos X del sólido obtenido.	<b>126</b>
<b>FIGURA N° 42.</b> Difractograma de rayos de una zeolita Na-Y patrón	<b>126</b>
<b>FIGURA N° 43.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{ cm}^{-1}$ para el sólido obtenido.	<b>128</b>
<b>FIGURA N° 44.</b> Difractograma de rayos de una zeolita Na-P patrón.	<b>129</b>
<b>FIGURA N° 45.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5(Si/Al = 20) sin calcinar	<b>131</b>

---

---

<b>FIGURA N° 46.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5(80) sin calcinar	<b>131</b>
<b>FIGURA N° 47.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al teórico = 20) calcinada	<b>132</b>
<b>FIGURA N° 48.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{ cm}^{-1}$ para Na-ZSM5(Si/Al=31) sin calcinar	<b>135</b>
<b>Figura N° 49.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{ cm}^{-1}$ para Na-ZSM5(Si/Al=31) calcinada.	<b>135</b>
<b>Figura N° 50.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{ cm}^{-1}$ para Na-ZSM5(Si/Al=80) calcinada.	<b>136</b>
<b>Figura N° 51.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 sin agente orientador de relación Si/Al = 31 sintetizada por microondas, la magnificación es 50000.	<b>137</b>
<b>Figura N° 52.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 de relación Si/Al = 22 sintetizada con agente orientador y por calentamiento hidrotérmico, la magnificación es 50000.	<b>138</b>
<b>Figura N° 53.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al = 31) sin agente orientador, sintetizada por microondas, la magnificación es 20000.	<b>139</b>
<b>Figura N° 54.</b> Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente).	<b>141</b>
<b>Figura N° 55.</b> Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 0,55%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), sintetizado por el método de intercambio-impregnación.	<b>142</b>
<b>Figura N° 56.</b> Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 0,55%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), sintetizado por el método poliol (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente).	<b>142</b>
<b>Figura N° 57.</b> Esquema del funcionamiento del Proceso poliol con calentamiento por microondas	<b>145</b>

---

---

<b>Figura N° 58.</b> Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizado por el proceso poliol, los parámetros de irradiación son 358W y por 60 seg	<b>149</b>
<b>Figura N° 59.</b> Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3), sintetizado por el método de intercambio-impregnación.	<b>150</b>
<b>Figura N° 60.</b> Curvas de TPR para los catalizadores de los casos (a), (b), (c) y (d).	<b>153</b>
<b>Figura N° 61.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (a) y (b)	<b>156</b>
<b>Figura N° 62.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (c) y (d)	<b>158</b>
<b>Figura N° 63.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 25.	<b>160</b>
<b>Figura N° 64.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(c) y (d)	<b>162</b>
<b>Figura N° 65.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a), (b) y (e).	<b>163</b>
<b>Figura N° 66.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c) reportados en la tabla N° 27.	<b>165</b>
<b>Figura N° 67.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 29.	<b>167</b>
<b>Figura N° 68.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 31	<b>168</b>
<b>Figura N° 69.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c) reportados en la tabla N° 32	<b>170</b>
<b>Figura N° 70.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 34.	<b>172</b>
<b>Figura N° 71.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 36.	<b>174</b>

---



---

<b>Figura N° 72.</b> Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 38.	<b>175</b>
<b>Figura N° 73.</b> Difractograma de rayos X de la zeolita H-Y ya sintetizada de relación Si/Al = 3.	<b>197</b>
<b>Figura N° 74.</b> Espectro Infrarrojo en la región entre $400\text{ cm}^{-1}$ y $4000\text{ cm}^{-1}$ para H-Y sintetizada de relación Si/Al = 3.	<b>198</b>
<b>Figura N° 75.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 1000.	<b>198</b>
<b>Figura N° 76.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 5000.	<b>199</b>
<b>Figura N° 77.</b> Microscopia electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 20000.	<b>199</b>
<b>Figura N° 78.</b> Análisis termogravimétrico de la zeolita Y ya sintetizada.	<b>200</b>

## INDICE DE TABLAS

<b>TABLA N° 1.</b> Características generales de las zeolitas	30
<b>TABLA N° 2.</b> Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros	34
<b>TABLA N° 3.</b> Clasificación de las zeolitas de acuerdo a la relación Si/Al	34
<b>TABLA N° 4.</b> Aplicación industrial de las zeolitas	36
<b>TABLA N° 5.</b> Factor de disipación para algunos materiales	58
<b>TABLA N° 6.</b> Interacción de las microondas con diversos materiales	59
<b>TABLA N° 7.</b> Microondas vs. Calefacción clásica	64
<b>TABLA N° 8.</b> Catalizadores empleados en hidrogenación	92
<b>TABLA N° 9.</b> Resultados obtenidos de los análisis químicos y del área superficial específica realizados a los soportes sintetizados.	118
<b>TABLA N° 10.</b> Perdida de agua de la zeolita H-ZSM5 para distintas	125

---

relaciones Si/Al.	
<b>TABLA N° 11.</b> Resultados obtenidos del análisis químico y del área superficial específica realizado a la zeolita P	127
<b>TABLA N° 12.</b> Resultados del análisis químico y área superficial específica para el soporte Na-ZSM-5 sintetizado por microondas	134
<b>TABLA N° 13.</b> Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22).	143
<b>TABLA N° 14.</b> Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 de diferentes relaciones Si/Al, (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente)	144
<b>TABLA N° 15.</b> Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pd/H-ZSM5 de diferentes relaciones Si/Al.	146
<b>TABLA N° 16.</b> Valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-ZSM5 preparados por el método de intercambio-impregnación y por el método de microondas.	147
<b>TABLA N° 17.</b> Valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	148
<b>TABLA N° 18.</b> Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3).	151
<b>TABLA N° 19.</b> Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizados por ambos métodos.	151
<b>TABLA N° 20.</b> Valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizados por ambos métodos.	152
<b>TABLA N° 21.</b> Catalizadores empleados en la evaluación de la potencia de irradiación.	156
<b>TABLA N° 22.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos (a) y (b)	157
<b>TABLA N° 23.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos (c) y (d)	159
<b>TABLA N° 24.</b> Catalizadores empleados en el estudio del tiempo de irradiación	160

---

---

<b>TABLA N° 25.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)	161
<b>TABLA N° 26.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(c) y (d)	162
<b>TABLA N° 27.</b> Catalizadores empleados en la evaluación del porcentaje de fase metálica	164
<b>TABLA N° 28.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c)	165
<b>TABLA N° 29.</b> Catalizadores empleados en la evaluación del tratamiento de calcinación	166
<b>TABLA N° 30.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)	167
<b>TABLA N° 31.</b> Catalizadores usados en el estudio del tipo de metal soportado.	168
<b>TABLA N° 32.</b> Catalizadores empleados en la evaluación de la relación Si/Al.	169
<b>TABLA N° 33.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c)	170
<b>TABLA N° 34.</b> Catalizadores utilizados en la evaluación del tipo de soporte de la fase metálica.	171
<b>TABLA N° 35.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)	172
<b>TABLA N° 36.</b> Catalizadores empleados en la evaluación del tipo de método de preparación.	173
<b>TABLA N° 37.</b> Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)	174
<b>TABLA N° 38.</b> Catalizadores empleados en la evaluación del tipo de método de preparación. En esta ocasión el soporte es la zeolita Y	175
<b>TABLA N° 39.</b> Resultados obtenidos del análisis químico y del área superficial específica realizado al soporte H-Y	197
<b>TABLA N° 40.</b> Variación del porcentaje en peso de la zeolita H-Y.	200

---

## CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

Gracias a sus propiedades catalíticas y de tamiz molecular, los materiales zeolíticos poseen una serie de aplicaciones industriales de gran interés, que van desde simples procesos de secado hasta reacciones químicas complejas <sup>(1)</sup>. El método hidrotérmico, conocido también como convencional, es el que generalmente se aplica para obtener estos sólidos, empleando reactores autoclaves y hornos convencionales como fuente de calentamiento. En este método las zeolitas se sintetizan en periodos de tiempo que pueden ir desde unas horas hasta varios días, dependiendo del tipo de zeolita, de la composición de los reactivos y de la temperatura de reacción. Además, frecuentemente se necesitan bajas temperaturas de reacción para evitar la formación de productos cristalinos secundarios no deseados, lo cual se logra a expensas de largos tiempos de síntesis

En la búsqueda de métodos alternativos de síntesis, investigaciones recientes <sup>(2,3)</sup> han demostrado que el calentamiento con microondas reduce considerablemente los tiempos de síntesis, además de ser un método eficiente y económico; poniendo en evidencia las ventajas de esta técnica de calentamiento sobre la técnica convencional. Esta novedosa forma de calentamiento ha sido empleada exitosamente en la preparación de diferentes materiales zeolíticos. Por ejemplo, Arafat <sup>(3)</sup> sintetizó la zeolita ZSM-5 en 30 minutos, cuando se requieren varios días con la técnica convencional. Adicionalmente, en los últimos años se han desarrollado nuevas metodologías de síntesis que permiten obtener la zeolita ZSM-5 sin el uso de agente orientador.

Por su parte, los procesos de refinación y petroquímica han estado sometidos a importantes cambios en los últimos 50 años desde la aparición de los catalizadores zeolíticos. Debido a que los silicoaluminatos amorfos eran sólidos que del total de su masa solo una proporción muy pequeña era catalíticamente activa, estos fueron sustituidos por catalizadores a base de zeolitas <sup>(4)</sup>. En diversos procesos químicos se emplean catalizadores que presentan dos funciones, una hidrogenante y/o deshidrogenante y una ácida y/o básica, los cuales tienen importantes aplicaciones a nivel industrial como por ejemplo en la catálisis heterogénea en reacciones de hidrogenación en fase gaseosa. Para sistemas del tipo metal soportados, recientemente se han desarrollado novedosos métodos de síntesis <sup>(5-8)</sup>, uno de ellos es conocido con el nombre de “proceso poliol con calentamiento por microondas”, el cual es simple, rápido, y económico dando como resultado partículas metálicas que poseen entre sus principales características su alta uniformidad y excelente dispersión.

En concordancia con las ideas expuestas anteriormente, en este Trabajo Especial de Grado está contemplada la síntesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y a través del método de intercambio-impregnación y mediante el

---

proceso poliol con irradiación de microondas, lo que permitirá verificar la efectividad del método por microondas en la preparación de los catalizadores bifuncionales planteados.



## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, los tamices moleculares y especialmente las zeolitas encuentran cada vez más aplicaciones en una diversidad de áreas <sup>(9)</sup>. Estos sólidos son usualmente sintetizados por tratamiento hidrotérmico del gel precursor utilizando fuentes de calentamiento convencional como por ejemplo hornos, en periodos de tiempo que van desde horas hasta días, dependiendo del tipo de zeolita.

En tal sentido, estudios recientes han demostrado que el uso de la radiación de microondas en la síntesis de zeolitas ofrece ventajas sobre la síntesis convencional que conllevan a una reducción significativa de los tiempos de síntesis y en el consumo de energía, esto desde luego se traduce en ventajas económicas <sup>(10)</sup>.

Por su parte, zeolitas como la ZSM-5 se sintetizan empleando sustancias que se comportan como agente orientador de la estructura zeolítica <sup>(8)</sup>. Una de estas sustancias es el bromuro de tetrapropil amonio, la cual tiene como desventajas su elevado costo y su comportamiento como contaminante medioambiental. Es por esto que en la actualidad se han estado desarrollando métodos con los cuales se puede sintetizar la zeolita ZSM-5 sin el uso de agente orientador <sup>(11)</sup>.

En cuanto a catalizadores bifuncionales se refiere, estos son generalmente preparados por técnicas convencionales tales como el método de intercambio – impregnación, en dicho método el tiempo de síntesis es de por lo menos 24h. <sup>(12)</sup> Sin embargo, más recientemente se ha estado desarrollando un novedoso método conocido con el nombre de proceso polioliol con calentamiento por microondas que permite sintetizar nanopartículas metálicas, las cuales luego pueden ser soportadas para obtener catalizadores bifuncionales en cuestión de minutos. Más aún con dicho método se obtienen nanopartículas metálicas de tamaño uniforme y con una excelente dispersión <sup>(4)</sup>

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, en este trabajo especial de grado se plantea preparar zeolitas por la técnica de calentamiento con microondas y por el método hidrotérmico a fin de establecer comparaciones. Por su parte, también esta planteado la preparación de una serie de catalizadores bifuncionales por el proceso polioliol y mediante el método convencional de intercambio – impregnación con el objeto de contrastar ambas técnicas.

## **OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Preparar una serie de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y utilizando el método de microondas y realizar estudios comparativos con respecto a una serie de sólidos del mismo tipo sintetizados por el método convencional.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Preparación de una serie de zeolitas ZSM5 con diferentes composiciones de gel de síntesis, utilizando el método por microondas y por calentamiento hidrotérmico.
  2. Preparación de la zeolita Y con relación de gel de síntesis igual a 3, utilizando el método por calentamiento hidrotérmico.
  3. Caracterización fisicoquímica de los sólidos preparados a través de las siguientes técnicas:
    - Difracción de rayos X.
    - Adsorción física de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
    - Análisis químico elemental.
    - Microscopía electrónica de barrido.
    - Análisis termogravimétrico.
    - Espectroscopia Infrarroja.
  4. Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/HY, Pd/HY, con contenidos de fase metálica de 1,00% en platino y 0,55% en paladio (correspondiente a igual número de átomos de platino para los casos de 1,00% respectivamente) utilizando el método convencional de intercambio-impregnación.
  5. Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y, con contenidos de fase metálica de 0,1%, 0,50%; y 1,00% en platino y 0,55% en paladio utilizando el método por microondas.
-

6. Caracterización de los catalizadores bifuncionales anteriormente preparados por ambos métodos, mediante:
  - Difracción de rayos X.
  - Análisis químico elemental.
  - Adsorción física de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - Reducción a temperatura programada
  - Reacción modelo de hidrogenación de tolueno.
  
7. Establecer comparaciones entre cada uno de los sólidos preparados por ambos métodos con el fin de verificar la efectividad del método por microondas en la preparación de los catalizadores del tipo Metal/Zeolita planteados en este proyecto.

## CAPÍTULO II

## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### **2.1 ZEOLITAS: GENERALIDADES**

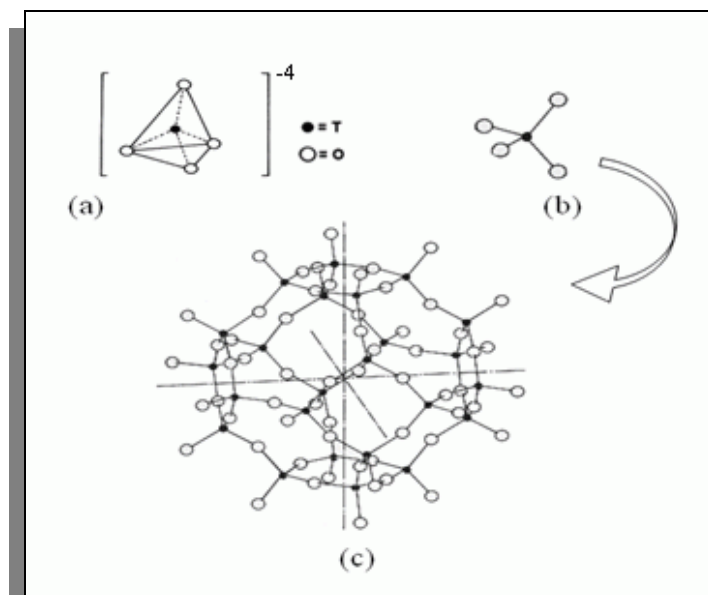
#### **2.1.1 Definición**

A lo largo de muchos años las zeolitas han sido aplicadas exitosamente como intercambiadores catiónicos, en el ablandamiento de agua y también como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes dimensiones y formas. En la actualidad los estudios se han centrado en su capacidad para actuar como cataliza-

dores en una amplia gama de reacciones y ahora se utilizan extensamente en la industria para este propósito.

Su nombre proviene de su capacidad para perder agua por calentamiento; el mineralogista sueco Cronstedt observó que al calentarlas burbujaban, y las denominó zeolitas por las palabras griegas zeo, hervir, y lithos, piedra. Se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas naturales, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas <sup>(7)</sup>.

Estos materiales presentan estructuras cristalinas en forma de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, entre otros) enlazados entre sí a través de átomos de oxígeno (ver Figura N° 1). La estructura posee canales y cavidades a escala molecular en los cuales se encuentran los cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbentes y sales.



**Figura N° 1.** Estructura de las zeolitas: (a) Detalle del tetraedro, (b) Unidad molecular  $TO_4$ , (c) Formación de la estructura cristalina tridimensional



Por tratarse de una estructura microporosa, las zeolitas presentan una superficie interna extremadamente grande en comparación con su superficie externa. La microporosidad de estos sólidos también permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que los rodea <sup>(8)</sup>. Esta transferencia se ve limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán entrar o salir del espacio intracrystalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean menores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

En la Tabla N° 1 se presentan las características generales de las zeolitas, estas dependen básicamente de la estructura y de la composición de cada sólido.

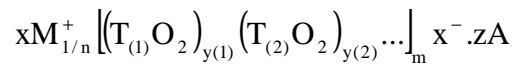
**Tabla N° 1.** Características generales de las zeolitas <sup>(8)</sup>

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

### 2.1.2 Estructura

Para las zeolitas no es tan fácil concebir la construcción de una estructura espacial continua a través de una simple combinación de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y (AlO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>. Por esto, la formación de las mismas se visualiza mas fácilmente a través de la existencia, en el gel de síntesis, de “unidades secundarias de construcción” originadas por la unión de tetraedros. La simple combinación de estas especies, conducirá a las diferentes estructuras cristalinas de las zeolitas.

La formula química de la celda unitaria puede escribirse <sup>(8)</sup>:



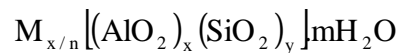
Donde:

M: catión de valencia n ( $x > 0$ )

T:  $T_{(1)}, T_{(2)}, \dots$ : elementos del esqueleto cristalino

A: agua, moléculas diversas, pares iónicos ( $z > 0$ )

En las zeolitas más comunes, T representa los elementos silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros  $(AlO_4)^-$  inducen cargas negativas en la estructura las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables. Estos cationes junto con las moléculas de agua ocupan el espacio intracrystalino de estos silicoaluminatos (ver Figura N° 2), la formula química para una celda unitaria puede escribirse:



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

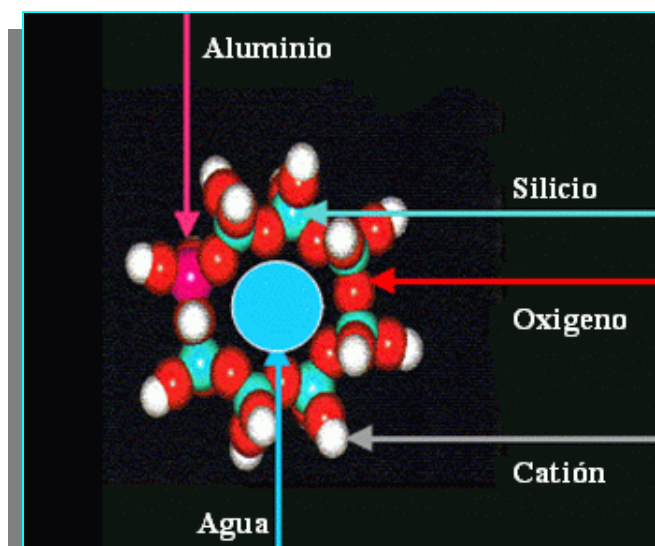


Figura N° 2. Estructura formada por celdas unitarias en las zeolitas más comunes

La presencia de iones aluminio trivalentes (sustituyendo silicio tetravalente en los tetraedros) origina un desequilibrio en la estructura caracterizado por un exceso de cargas negativas. Para compensar este exceso de cargas negativas, las zeolitas incorporan en sus estructuras cationes tipo  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . Estos cationes son fácilmente intercambiables, lo que le confiere a estos materiales una elevada capacidad de intercambio catiónico <sup>(13)</sup>.

### 2.1.3 Propiedades Generales

De manera general, las propiedades de las zeolitas son las siguientes <sup>(8), (14), (15)</sup>.

- Capacidad de adsorción: Los usos de las zeolitas como adsorbentes selectivos están en función tanto del tamaño de los canales, variando este entre 2.2 Å y 12.5 Å, como por la relación carga/radio del catión de intercambio.
- Capacidad de intercambio iónico: Los cationes presentes en las zeolitas se pueden intercambiar por otros, modificando así sus propiedades estructurales; la capacidad de intercambio aumenta con el contenido de aluminio.
- Propiedades ácidas: La actividad de estos materiales como catalizadores viene determinada por el número de cargas existentes en la red, de esta manera cada átomo de aluminio en la red da lugar a un centro ácido. En general esta acidez depende tanto del tipo de estructura como de la composición de la red, y se estudia con los modelos de Lewis y Bronsted. El tratamiento de las zeolitas a temperaturas elevadas provoca una deshidroxilación, originándose centros ácidos de Lewis (Figura N° 3). La diferencia entre los tipos de centros ácidos

mencionados anteriormente es su disposición espacial, de modo que los centros de Bronsted están situados en la parte exterior de la estructura mientras que los centros de Lewis están en el interior (Figura N° 4).

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

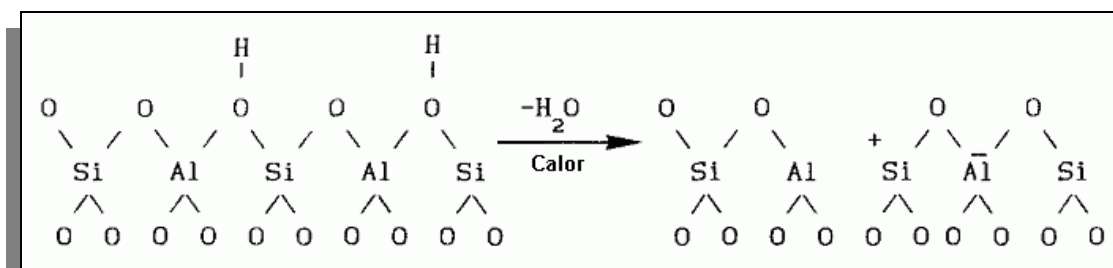


Figura N° 3. El tratamiento a altas temperaturas genera centros ácidos de Lewis

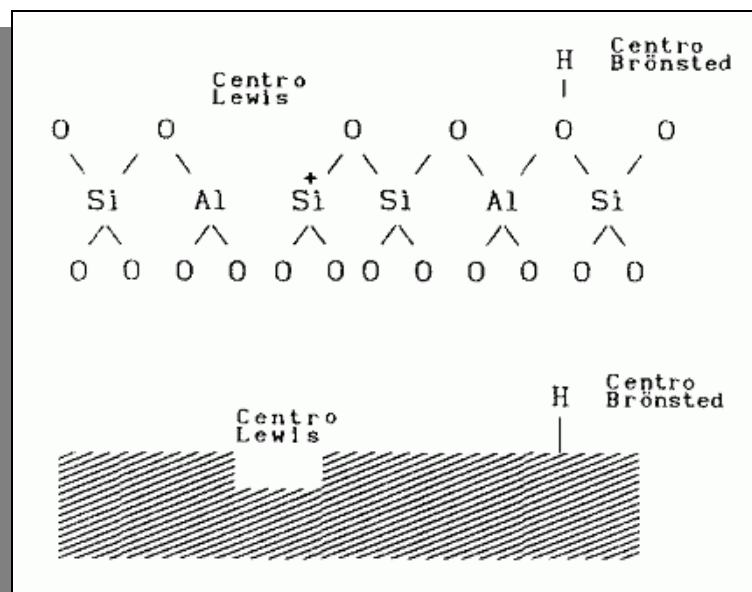


Figura N° 4. Comparación estructural de los centros ácidos de Bronsted y Lewis

### 2.1.4 Clasificación

Dependiendo de sus características y propiedades, las zeolitas pueden clasificarse de varias maneras, aquí se estudiarán las más importantes:

#### 2.1.4.1 De acuerdo al tamaño de los poros

Al tomar en cuenta la cantidad de átomos de oxígeno que forman los anillos a través de los cuales se ingresa al espacio intracrystalino, las zeolitas se pueden clasificar tal y como se muestra en la Tabla N° 2.

**Tabla N° 2.** Clasificación de las zeolitas de acuerdo al tamaño de los poros <sup>(8)</sup>

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

#### 2.1.4.2 De acuerdo a la relación Si/Al

Dependiendo de los valores que tome la relación Si/Al, las zeolitas se clasifican como se muestra en la siguiente tabla:

**Tabla N° 3.** Clasificación de las zeolitas de acuerdo a la relación Si/Al

<b>Contenido de Silicio</b>	<b>Relación Si/Al</b>	<b>Ejemplos</b>
Bajo	$1.0 < \text{Si/Al} < 2.5$	A y X
Intermedio	$2.5 < \text{Si/Al} < 10.0$	Erionita, Mordenita, Y, L
Alto	$10.0 < \text{Si/Al} < \infty$	ZSM-5, ZSM-11
Silicíficas	$\infty$	Silicalita

### 2.1.5 Aplicaciones de las zeolitas en la industria.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales <sup>(1)</sup>. A continuación se presentan las aplicaciones más importantes <sup>(8),(17)</sup>:

- Como intercambiadores iónicos: la capacidad de intercambio que poseen estos materiales es aprovechada en procesos diversos como el ablandamiento de agua y la recolección de desechos radioactivos.
- Como adsorbentes: las aplicaciones de las zeolitas como adsorbentes viene determinadas por la cantidad de poros y el diámetro de los mismos, de esta manera son utilizadas en procesos de separación y purificación.
- Como catalizadores o soporte de catalizadores: numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina usan catalizadores a base de zeolitas.
- Estos usos están basados en la gran acidez y la estructura cristalina que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica.
- Otros usos: existen otras aplicaciones de las zeolitas, algunas de ellas son la alimentación de animales, tratamiento de suelos y control de malos olores.

En la tabla N° 4 se resumen las aplicaciones de estos materiales:

---

**Tabla N° 4.** Aplicación industrial de las zeolitas <sup>(8)</sup>

<b>Adsorción</b>	
<b>Purificación</b>	<b>Separación</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Endulzamiento de gases(eliminación del azufre del gas natural)</li> <li>• Purificación de gases industriales (adsorción de CO<sub>2</sub> y agua)</li> <li>• Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub> provenientes de la combustión de la gasolina)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parafinas lineales y ramificadas</li> <li>• Xilenos</li> <li>• Olefinas</li> </ul>
<b>Intercambio Iónico</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca<sup>+2</sup> y Mg<sup>+2</sup>).</li> <li>• Eliminación de iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de aguas servidas</li> <li>• Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.</li> <li>• Recolección de desechos radioactivos(Cs<sup>+</sup> y Sr<sup>2+</sup>)</li> </ul>	
<b>Catalizadores y Soporte de Catalizadores</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Craqueo catalítico.</li> <li>• Hidrocraqueo e Hidroisomerización.</li> <li>• Transformación de metanol en gasolina.</li> <li>• Alquilación, Isomerización de aromáticos C8 y Polimerización</li> <li>• Síntesis orgánica y química inorgánica</li> </ul>	

## 2.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS

En las zeolitas se destacan dos aspectos de suma importancia: sus propiedades ácidas y sus propiedades de tamices moleculares, estas hacen que las zeolitas sean usadas como catalizadores. Debido a la presencia de sitios ácidos, las aplicaciones de las zeolitas como catalizadores son numerosas, algunas de ellas son por ejemplo, en el

caso de la petroquímica, conversión de hidrocarburos, craqueo, hidrogenación, conversión de metanol a gasolinas, etc. <sup>(14)</sup>.

Las zeolitas también pueden actuar como catalizadores básicos, ya que los átomos de oxígeno de la red son bases de Lewis, la densidad de carga de estos átomos de oxígeno depende de la estructura y de la composición química. Ejemplos de reacciones catalizadas por bases, que se dan favorablemente en zeolitas, son la deshidrogenación de i-propanol a acetona y la alquilación de la cadena del tolueno con metanol <sup>(14)</sup>.

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

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

### **2.2.1 Actividad**

La actividad es una de las características más importantes y se define como la capacidad de acelerar, en mayor o menor medida, una determinada reacción <sup>(19)</sup>. Esta actividad se debe a <sup>(15)</sup>:

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



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

### 2.2.2 Selectividad

La disposición de los tetraedros  $TO_4$  que conforman la red tridimensional de las zeolitas da lugar a las distintas estructuras de estas, cuya característica común más importante es la existencia de canales y cavidades de dimensiones y geometrías específicas de cada estructura. La entrada a los canales y cavidades es a través de los anillos  $[T-O]_n$  conocidos como ventanas, donde  $n$  es el número de tetraedros de la ventana. Estas cavidades y canales, limitan el tamaño de las moléculas que pueden acceder a los canales y cavidades <sup>(14)</sup>.

Este tipo de estructura microporosa le otorga a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. A continuación se presentan los dos tipos de selectividad que existen:

#### 2.2.2.1 Selectividad geométrica o de forma

Este tipo de selectividad está en función de las dimensiones de los poros y de las moléculas que vayan a penetrar el espacio intracrystalino. Esto quiere decir que el hecho de que el diámetro de los poros y de los canales tenga un tamaño cercano al de las moléculas que quieran ingresar, hace que las zeolitas se comporten como tamices moleculares<sup>(18)</sup>.

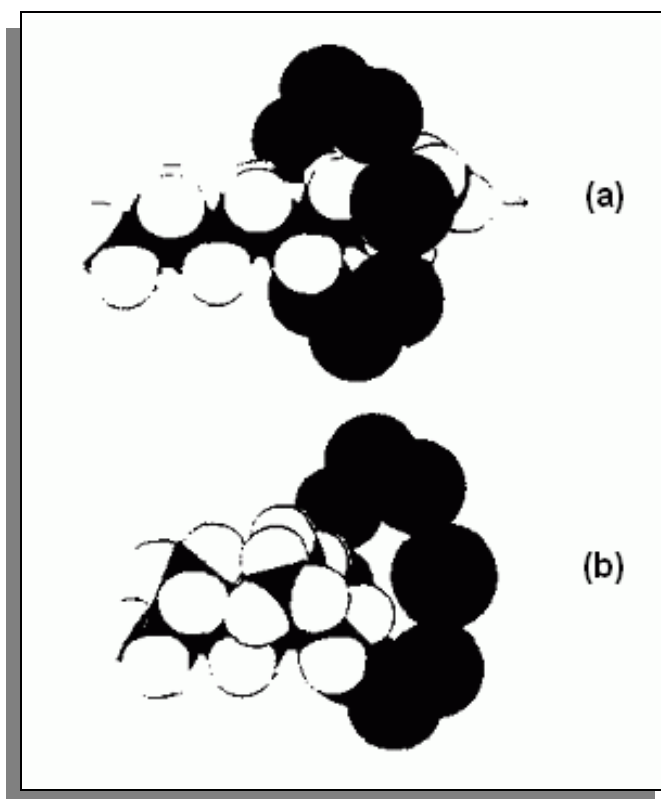


Figura N° 5. Ejemplo del efecto de tamiz molecular

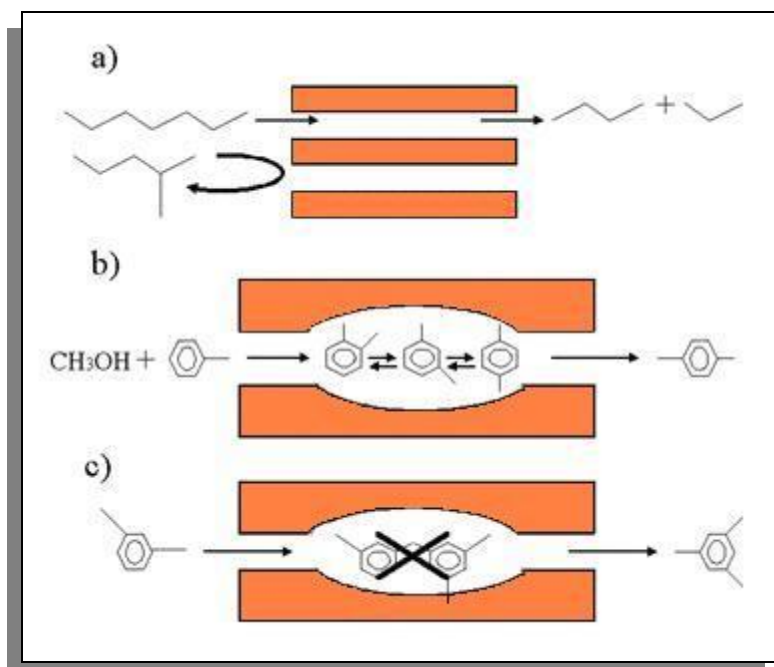
De manera general se puede afirmar que la selectividad geométrica ocurre cuando la difusividad de una molécula en una zeolita es por lo menos de uno a dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia <sup>(8)</sup>.

Existen tres tipos diferentes de selectividad geométrica <sup>(15)</sup>:

- a) Selectividad hacia los reactivos: Es la que está relacionada con el hecho de que a ciertas moléculas de reactivos les es imposible acceder a los sitios activos de la zeolita. Este fenómeno sucede cuando los diámetros cinéticos de las moléculas de reactivos son muy grandes en relación con el diámetro de los poros de la zeolita. Esto se ilustra en la Figura N° 6a, donde se

observa que una molécula lineal puede ingresar a los poros, mientras que para una molécula ramificada no.

- b) Selectividad hacia los productos: En este tipo de selectividad el diámetro de las moléculas de los productos es un factor crítico para que estas puedan abandonar el interior de las zeolitas. Si el diámetro cinético de las moléculas es mayor al de los poros de la zeolita, dichas moléculas saldrán con dificultad o no saldrán. Un ejemplo de esto se aprecia en la Figura N° 6b, en el cual se obtiene de manera preferencial el p-xileno de los isómeros del xileno.
  
- c) Selectividad hacia los estados de transición: Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio existente en la cercanía de los centros activos, en la Figura N° 6c muestra un ejemplo de esto.



**Figura N° 6.** Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición

### 2.2.2.2 Selectividad energética o electrostática

Este tipo de selectividad es la consecuencia de las fuerzas de interacción entre la estructura de la zeolita y las fuerzas de las moléculas que ingresan al espacio intracristalino. Dicha selectividad es la causante de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas. Variables como la composición del sólido (relación Si/Al) y la naturaleza del catión de compensación, rigen la selectividad energética <sup>(15)</sup>, y para el caso particular de la catálisis, esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los centros ácidos y de los gradientes de campo eléctrico en el interior de las cavidades de la zeolita.

### 2.2.3 Estabilidad

La estabilidad de un catalizador se relaciona directamente con su vida útil, la cual debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados. Si bien en

las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad casi todos éstos sobrepasan largamente este mínimo de vida útil, se requiere de una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente <sup>(4)</sup>.

El fenómeno de la desactivación está íntimamente ligado a la estabilidad del catalizador. Las principales causas de desactivación son <sup>(20)</sup>:

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

### **2.3 SINTESIS DE ZEOLITAS**

A continuación se estudia la vía de obtención hidrotérmica o convencional de las zeolitas.

### 2.3.1 Generalidades

Las zeolitas son usualmente sintetizadas bajo condiciones hidrotermales a temperaturas que por lo general van desde 80 a 300 °C. La síntesis se realiza a partir de tres soluciones acuosas típicas: hidróxido de sodio (NaOH), aluminato de sodio ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) y silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Se mezcla el hidróxido de sodio con el aluminato de sodio, luego se añade lentamente la solución de silicato de sodio, con lo cual se empezará a formar una solución viscosa de aspecto turbio conocida como gel<sup>(4)</sup>, esto se muestra en la figura N° 7.

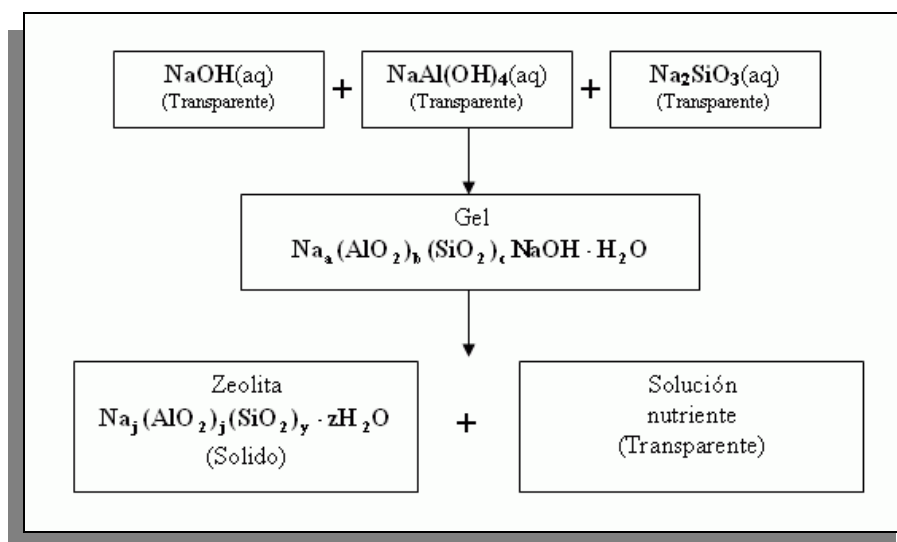


Figura N° 7. Síntesis de zeolitas

Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan progresivamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal (ver Figura N° 8), lo cual es consecuencia de la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos presentes en la mezcla reactiva.

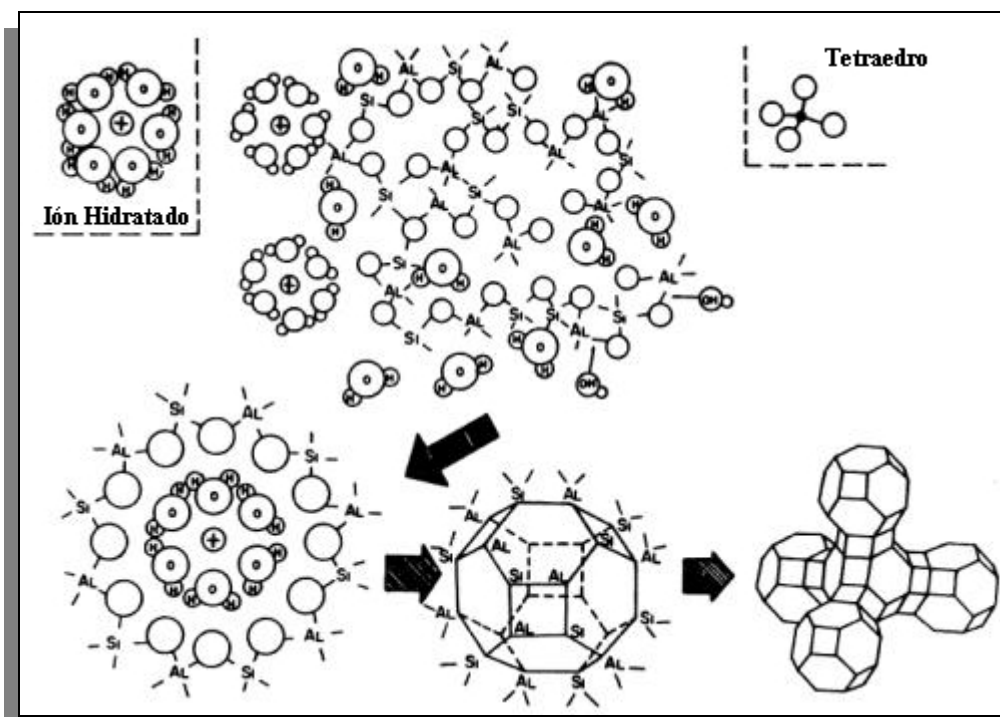


Figura N° 8. Cristalización de las zeolitas a partir del gel de síntesis

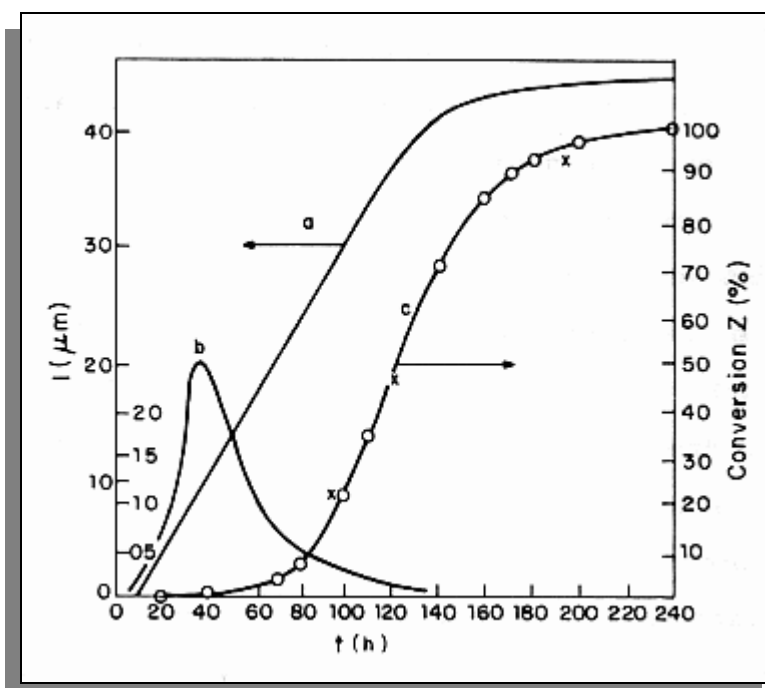
### 2.3.2 Cinética de la síntesis

Estos materiales cristalizan en condiciones de no equilibrio, es decir, a partir de fases metaestables, el tipo de estructura zeolítica que cristaliza a partir de la mezcla de reacción viene determinada por la naturaleza de los materiales de partida, los factores que afectan la nucleación y el tiempo de cristalización. De acuerdo a la regla de Ostwald de las transformaciones sucesivas, aparece en primer lugar una fase metaestable, de gran simplicidad estructural y con un elevado desorden, que luego será sustituida por fases de mayor complejidad y orden. <sup>(14)</sup>

El crecimiento de los cristales requiere en primer lugar la formación de un núcleo, lo que representa la etapa de nucleación. El crecimiento del cristal se da cuando el núcleo alcanza un determinado tamaño crítico. Tanto el proceso de

nucleación como el proceso de crecimiento del cristal son altamente sensibles a las condiciones de síntesis.

En el proceso de cristalización existe un cierto período de tiempo en el cual la nucleación y el crecimiento de los cristales son simultáneos y competitivos, ya que ambos consumen las especies químicas nutrientes existentes en la mezcla de reacción. Así a medida que los cristales crecen, disminuyen las especies precursoras disponibles para la nucleación. De este modo, la velocidad de nucleación alcanza un valor máximo y posteriormente disminuye (Figura N° 9).



**Figura N° 9.** Cristalización típica de la síntesis hidrotermal de las zeolitas. Velocidad de crecimiento de los cristales (curva a), cinética de nucleación (curva b), cantidad total de cristales formados (curva c).

La competencia entre los procesos de nucleación y crecimiento controla la distribución final del tamaño del cristal. Todo lo dicho anteriormente permite afirmar que paralelamente a la termodinámica, en la síntesis hidrotermal de zeolitas hay que



tener en cuenta la cinética, ya que de ella depende la naturaleza de estos materiales<sup>(14)</sup>.

Desafortunadamente, es bastante común ver en la literatura científica como se menciona que la síntesis hidrotérmica todavía está en una etapa empírica, o no bien entendida, o aún dentro de una especie de misterio químico. Hay también una tendencia a evocar explicaciones especiales para algunos de los fenómenos observados, como si estos estuvieran de alguna manera fuera de la ortodoxia clásica, lo cual es engañoso. Aunque todavía no tenemos una comprensión completa y detallada de esta área de la ciencia, gran parte está ya establecida con un buen grado de certeza<sup>(21)</sup>.

La síntesis hidrotérmica es un proceso polifásico de reacción y cristalización, que involucra comúnmente por lo menos una fase líquida y dos fases sólidas, una amorfa y otra cristalina. Aunque la complejidad del sistema subraya la necesidad de una observación cuidadosa y análisis, no debe ser necesario invocar explicaciones más allá de las proporcionadas por las leyes físicas tradicionales<sup>(21)</sup>.

### 2.3.3 Uso de agentes orientadores

Muchas zeolitas se pueden sintetizar usando solo reactivos inorgánicos, hasta 1961 zeolitas tales como la X, Y, y A fueron sintetizadas de esta manera. Sin embargo, en los años 60 se fue incrementando el uso de agentes orientadores orgánicos, particularmente las sales cuaternarias de amonio. A menudo se les llama “plantilla” a dichos compuestos debido a que la estructura de las zeolitas pareciera formarse alrededor de ellos, en algunos casos encapsulándolos de manera muy ajustada entre los grupos orgánicos y las paredes porosas.

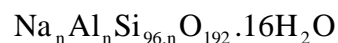
Al usar agentes orientadores en la síntesis se presenta el fenómeno de impedimento estérico. Así, para agentes tales como las sales cuaternarias de amonio, las especies orgánicas en la mezcla de reacción imponen una restricción en la densidad de carga de la estructura de la zeolita; dando como resultado productos de alta relación Si/Al <sup>(21)</sup>.

La mayoría de las zeolitas ricas en silicio (como por ejemplo la ZSM-5) son sintetizadas usando esos agentes, los cuales deben ser removidos de la estructura (usualmente por calcinación) para producir materiales porosos que puedan ser usados en procesos de adsorción y catálisis

## 2.4 ZEOLITA ZSM-5

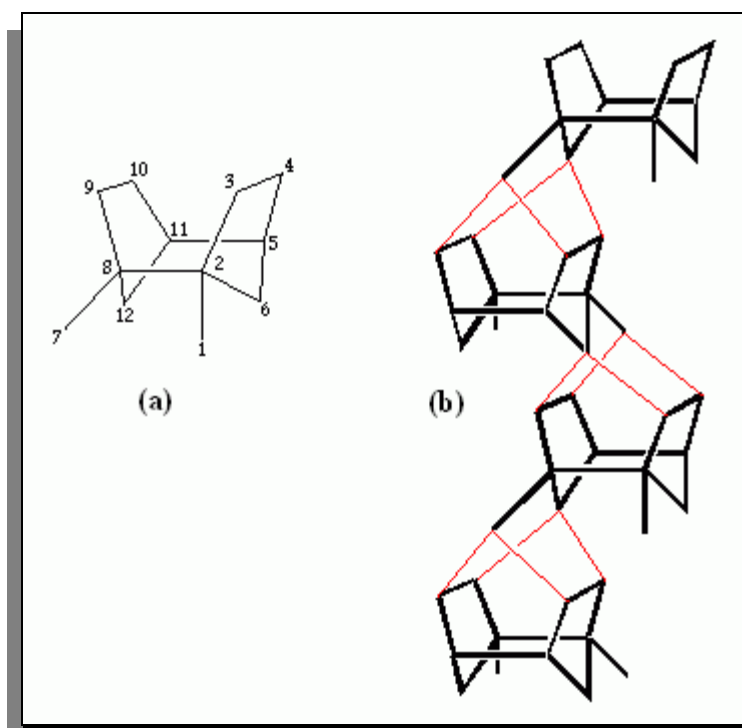
### 2.4.1 Definición

En la búsqueda de estructuras con alto contenido de silicio, los investigadores de la compañía Mobil Oil crearon materiales tales como la zeolita Beta, la ZSM-5 y la ZSM-11. La zeolita ZSM-5 (Zeolita Socony Mobil) forma parte de la familia pentasil, la cual se caracteriza por tener un alto contenido en silicio (fracción Si/Al entre 15 e infinito). Estas zeolitas entran en la clasificación estructural de Meier, perteneciendo al grupo C<sub>5</sub>-T<sub>1</sub> (ver Tabla N° 4), la formula empírica para cada celda unitaria es la siguiente <sup>(15)</sup>:



### 2.4.2 Estructura

A partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros se construye la estructura de la zeolita ZSM-5 (Figura N° 10a). La conexión de estas unidades produce cadenas (Figura N° 10b), las cuales al combinarse forman láminas características de las zeolitas pentasil. Al combinar estas láminas se forma la estructura tridimensional de la zeolita.



**Figura N° 10.** Formación de las cadenas (b) a partir de las unidades de 8 ciclos de cinco tetraedros (a) en la zeolita ZSM-5

Esta zeolita presenta simetría ortorrómbica y dependiendo de la relación Si/Al, tendrá los parámetros de celda unitaria que a continuación se muestran:

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

La estructura posee dos canales elípticos de acceso que se entrecruzan, ambos están formados por anillos de diez átomos de oxígeno de diámetro próximo a los  $6\text{\AA}$ , uno de los canales es rectilíneo mientras que el otro es sinusoidal, esto se muestra en las siguientes figuras:

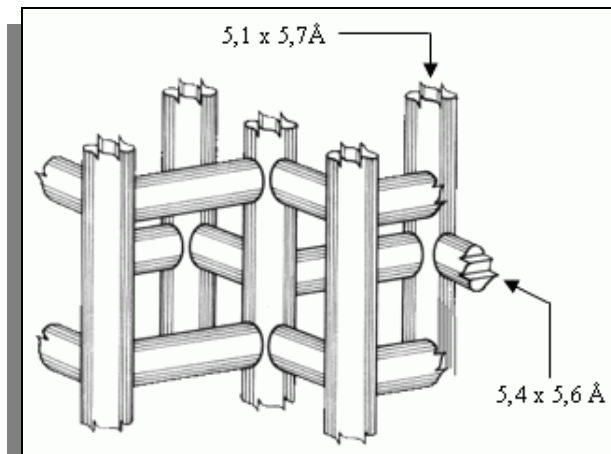


Figura N° 11. Sistema poroso de la zeolita ZSM-5

Esta zeolita tiene amplias posibilidades de ser usada en la industria petrolera, petroquímica y de química fina, debido a su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez.

## 2.5 ZEOLITA Y

### 2.5.1 DEFINICIÓN

Esta zeolita topológicamente presenta una estructura cristalina con una relación Si/Al intrarreticular superior a 1.5. Estas zeolitas pertenecen al sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica, presentan parámetros de celda que varían entre 25.0 y 24.18, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina. Esto hace que presenten 192 tetraedros por celda unitaria.

### 2.5.2 ESTRUCTURA

La zeolita “Y” posee una estructura similar a la del mineral faujasita, mineral que existe en la naturaleza.

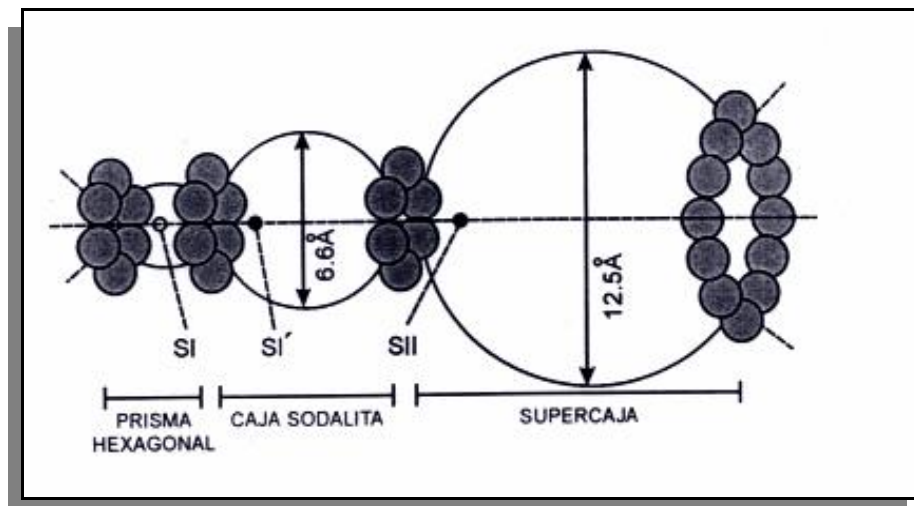
La característica estructural más importante de las zeolitas, que puede ser aprovechada para varias aplicaciones, es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante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

La faujasita tiene una ventana de anillo de 12 con un diámetro de 740pm y conduce al interior de una jaula a con un diámetro de 1180pm.

Su estructura cristalina puede describirse a través de la unión de dobles anillos de seis tetraedros,  $C_6-C_6$ , el bloque básico de construcción de la faujasita es un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros, mejor conocido como caja  $\beta$  o caja sodalita. Esta consiste en el ordenamiento octaédrico de los tetraedros de  $(AlO_4)^-$  y de  $(SiO_4)$ . Las moléculas como agua, hidrogeno y el helio pueden entrar a la caja sodalítica.

La unión de estos  $C_6-C_6$ , con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas  $\beta$  forman, un poliedro el cual encierra una gran cavidad, la super caja  $d$ , pero ahora con un diámetro interno igual 12.4 Å y a la cual se accede a

través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8 Å. (Figura N° 12).



**Figura N° 12.** Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita

La combinación de las super cajas *d* entre sí y con las cajas sodalitas origina la estructura final o superestructura de la zeolita, la cual se obtiene por un ordenamiento tetraédrico de las unidades sodalitas. (Figura N° 13). La misma presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

- Un sistema formado por la unión de super cajas *d*, y al cual se accede por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a 7.8 Å.
- Un sistema de canales formados por la conexión alternada de cajas sodalitas y super cajas *d*, al cual se accede por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro igual a 2.2 Å.

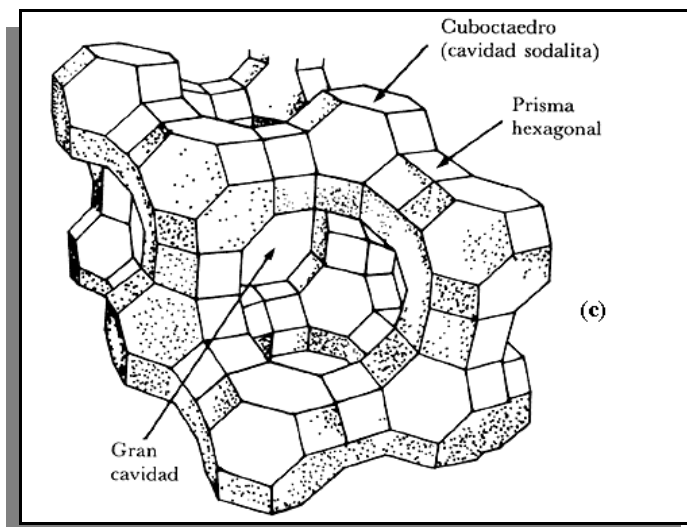


Figura N° 13. Estructura de la zeolita "Y"

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

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

Así como la estructura de la zeolita está bien determinada, también lo está la posición que los cationes ocupan dentro de la estructura. Con respecto a los cationes se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue 4 posiciones diferentes:

- los sitios S(I) localizados en el centro de los prismas hexagonales que conectan las cajas  $\beta$ . (16 sitios S(I) por malla y son accesible solo a iones y moléculas que pasan por la entrada),
- los sitios S( $\Gamma$ ) situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios S( $\Gamma$ ) por malla, 4 por caja sodalita)
- los sitios S(II) situados en el mismo eje que los precedentes pero localizados en la super cajas, sobre los anillos de seis miembros, en las uniones de las caras hexagonales del octaedro truncado (32 sitios S(II) por malla),
- los sitios S( $\Gamma'$ ) simétricos a los precedentes, en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas, y localizados al interior de las caras sodalitas (32 sitios S( $\Gamma'$ ) por malla).
- Los sitios S(III) localizados en las paredes de los canales (48 sitios S(III) por malla).<sup>(16)</sup>

## 2.6 TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS (MODIFICACIONES)

Con la finalidad de obtener las propiedades fisicoquímicas deseadas y aumentar la vida útil, las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos, los más importantes se presentan a continuación:



### 2.6.1 Intercambio Catiónico

La importancia de la capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes, radica en que de esta manera se pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos), su estabilidad térmica y sus propiedades catalíticas. El grado de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes <sup>(1)</sup>.

Las zeolitas en forma sódica o potásica son inactivas en reacciones de catálisis ácida, mientras que las zeolitas protónicas poseen gran actividad catalítica. La forma protónica puede obtenerse gracias a que las estructuras de las zeolitas son extremadamente abiertas y permiten el ataque por ácidos de sus átomos de aluminio <sup>(15)</sup>. Otra manera de proveer la actividad catalítica es mediante el intercambio con cationes multivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , ...).

### 2.6.2 Desaluminación

Este tratamiento consiste en remover, total o parcialmente, los átomos de aluminio de la estructura cristalina sin afectar considerablemente el grado de cristalinidad del sólido. El beneficio que trae desaluminar y por tanto aumentar la relación Si/Al en una zeolita, es la resistencia que adquiere la estructura de estos materiales a condiciones térmicas e hidrotérmicas a altas temperaturas. Entre los métodos de desaluminación se encuentran <sup>(8)</sup>:

### 2.6.2.1 Desaluminación por intercambio

Consiste en reemplazar los átomos de aluminio que se encuentran dentro de la estructura cristalina por átomos de silicio provenientes de un agente externo ( $\text{SiCl}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6, \dots$ ). Este método no modifica la porosidad ni la cristalinidad de la zeolita, los dos métodos más usados se presentan a continuación:

- Desaluminación por  $\text{SiCl}_4$ : Esta técnica consiste en deshidratar la zeolita y luego hacerla reaccionar con  $\text{SiCl}_4$ . El contenido en aluminio de la zeolita obtenida es controlado esencialmente por el tiempo de reacción. Solo puede aplicarse a zeolitas de poro grande en las cuales puede penetrar el  $\text{SiCl}_4$ .
- Desaluminación por  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ : En este método se hace reaccionar la zeolita con una solución acuosa de hexafluorosilicato a temperaturas relativamente bajas. Los fluorosilicatos en solución acuosa se hidrolizan permitiendo la formación de iones fluoruros y especies monoméricas de hidróxido de silicio, dichos iones fluoruros son los responsables de la desaluminación, mientras que las especies monoméricas de hidróxido de silicio son las causantes del enriquecimiento en silicio.

### 2.6.2.2 Desaluminación por remoción

En este caso las vacancias, creadas por la remoción de aluminios son llenadas por átomos de silicio que probablemente provienen de un proceso de recristalización, simultáneo a la desaluminación, bien sea de sílice ocluida o superficial. Entre las técnicas más comunes se encuentran la desaluminación con vapor de agua, con ácidos

---

y con compuestos volátiles ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,...). Este método generalmente produce modificaciones en la porosidad y cristalinidad del sólido.

Además de los aspectos considerados hasta este momento, también es posible modificar la acidez de materiales zeolíticos introduciendo elementos distintos de Si y Al, como pueden ser Ge, P, B, Fe, Ga, etc., dando lugar a los denominados zeotipos.

## 2.7 SÍNTESIS POR MICROONDAS

### 2.7.1 Microondas

Las microondas son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas entre 1mm y 1m que corresponden a frecuencias entre 300MHz y 300GHz. Gran parte del espectro de microondas es usado en telecomunicaciones y solo un número restringido de frecuencias son usadas para otras aplicaciones. Para el calentamiento con microondas se emplean cuatro valores de frecuencias, una de ellas es 2.45GHz y es la que corresponde a los hornos de microondas domésticos<sup>(23)</sup>.

En el campo de la química, las microondas representan una técnica alternativa de calentamiento en las reacciones. La calefacción dieléctrica con microondas utiliza la posibilidad de algunos sólidos y líquidos de transformar la energía electromagnética en calor. Este modo de conversión de energía tiene muchos atractivos en la química ya que su magnitud depende de las propiedades dieléctricas de las moléculas por lo que se considera una calefacción selectiva<sup>(23)</sup>.

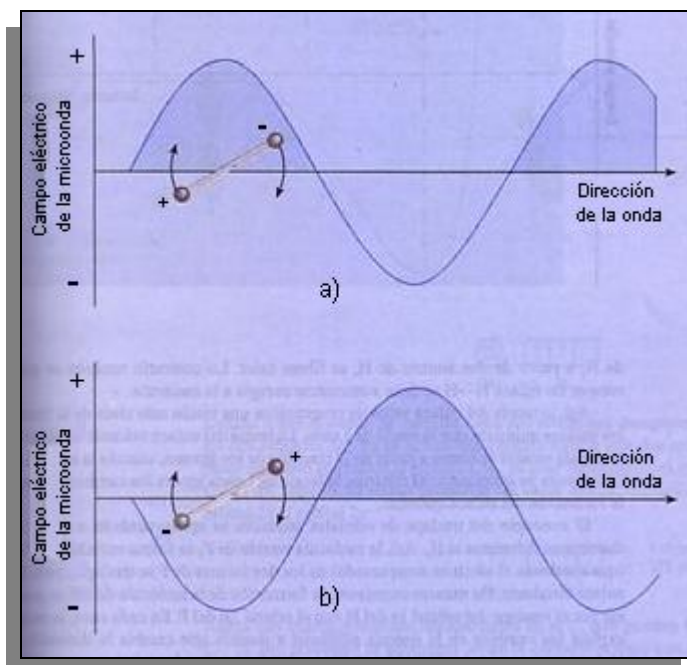
## 2.7.2 Interacción de la materia con las microondas

Tal como en todas las radiaciones electromagnéticas, la radiación de microondas puede ser dividida en un componente eléctrico y un componente magnético, el efecto térmico en todos los tipos de materiales que puedan interactuar con las microondas es causado principalmente por el componente eléctrico y se efectúa a través de dos importantes mecanismos, los cuales se describen a continuación.

### 2.7.2.1 Mecanismo de polarización dipolar<sup>(24,25)</sup>

Una de las formas de interacción del componente eléctrico con la materia es el mecanismo de polarización dipolar. Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas, esta debe poseer un momento dipolar, como por ejemplo la molécula de agua. Si la frecuencia de la radiación y la frecuencia de la rotación molecular son iguales, se puede transferir energía desde las microondas hacia las moléculas polares. Como resultado, las moléculas giran con mayor rapidez. La fricción que se origina por la rápida rotación de las moléculas provoca el calentamiento. La frecuencia de 2.45 GHz es particularmente apropiada para aumentar la energía rotacional de las moléculas de agua.

En el siguiente diagrama se describe como ocurre la interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar.



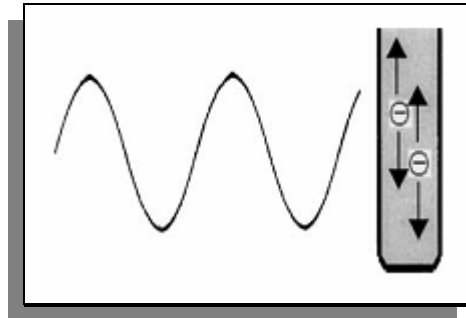
**Figura N° 14.** Interacción entre el componente eléctrico de las microondas y una molécula polar

En a), el extremo negativo del dipolo sigue la propagación de la onda (la región positiva) y gira en la dirección de las manecillas del reloj. b) Si, después de que la molécula ha girado a la nueva posición la radiación también se mueve a lo largo de su siguiente ciclo, el extremo positivo del dipolo se moverá hacia la región negativa de la onda mientras que el extremo negativo es repelido. De esta forma la molécula gira más rápido. Esta interacción no ocurre en las moléculas no polares.

### 2.7.2.2 Mecanismo de conducción <sup>(24, 25)</sup>

La segunda forma de interacción que experimenta el componente eléctrico con la materia se conoce como mecanismo de conducción. Si una solución que contiene iones es irradiada con microondas, las especies iónicas se moverán a través de la solución bajo la influencia del componente eléctrico, la velocidad de las colisiones

aumentará y la energía cinética se transformará en calor. Este fenómeno se representa en la próxima figura.



**Figura N° 15.** Las partículas cargadas en la solución siguen al campo eléctrico

Una situación que ejemplifica el mecanismo de conducción es el calentamiento del agua con microondas. Si dos muestras de agua destilada y agua del grifo (la cual contiene iones) se calientan con microondas a una misma potencia de irradiación y por un mismo periodo de tiempo, la temperatura final será mayor en la muestra de agua del grifo. En este caso, el calor generado por el mecanismo de conducción debido a la presencia de iones se suma al calor producido a través del mecanismo dipolar, resultando en una temperatura final más alta en el agua que contiene iones.

### 2.7.2.3 Influencia de la constante dieléctrica y el factor de disipación <sup>(22)</sup>

La manera como los diferentes materiales interaccionan con las microondas viene determinada por sus constantes dieléctricas. La constante dieléctrica compleja  $\epsilon$  se expresa como:

$$\epsilon = \epsilon' - \epsilon''$$

en la cual  $\epsilon'$  representa el componente real y  $\epsilon''$  representa el componente imaginario.

El componente real  $\epsilon'$ , o constante dieléctrica relativa, representa el grado en el cual un campo eléctrico puede acumularse dentro de un material. El componente imaginario  $\epsilon''$ , o pérdida dieléctrica, es una medida de cuánto de ese campo será convertido en calor. El ángulo de pérdida  $d$  es la diferencia de fase entre el campo eléctrico y la polarización del material. El ángulo de pérdida suele expresarse en forma de tangente y se le conoce como factor disipación:

$$\text{Tand} = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$$

El factor de disipación, o  $\text{Tand}$ , es una medida de la capacidad que tiene un material para transformar la energía electromagnética en calor, cuanto más alto es el factor de disipación, mejor es la transformación de la energía de las microonda en calor. En la tabla N° 5 se muestran los valores de este factor para algunos materiales:

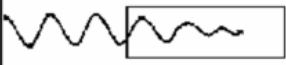
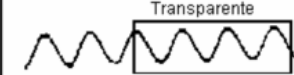


**Tabla N° 5.** Factor de disipación para algunos materiales <sup>(22)</sup>

<b>Material</b>	<b>Factor de Disipación x 10<sup>-4</sup></b> <b>(adimensional)</b>
Teflón	2,1*10 <sup>-4</sup>
Cristal	4,0*10 <sup>-4</sup>
Benceno	14*10 <sup>-4</sup>
Hielo	9*10 <sup>-4</sup>
Agua	0.157
NaCl 0.1M	0.240
NaCl 0.5M	0.625
Metanol	0.640
Etanol	0.250

En esta tabla se ve claramente que el agua tiene una gran capacidad para transformar la energía de las microondas en calor. Los materiales que no son calentados por microondas son, por ejemplo, cristal y teflón.

Si el material es un dieléctrico dipolar, la absorción de la radiación es máxima. Si son conductores del calor, disipan muy rápido la energía y por tanto, no permiten que haya calentamiento interno. En los conductores metálicos los electrones se mueven libremente en respuesta al campo externo, generando un campo propio, de ahí que reflejen las microondas, por lo que no se calientan tampoco. En los aislantes, los electrones no se mueven libremente, pero la reorientación electrónica ó distorsión de los dipolos inducidos o permanentes pueden llevar al calentamiento. Los materiales cerámicos de naturaleza dieléctrica (aislantes eléctricos) son transparentes a las microondas a temperatura ambiente, pero por encima de una temperatura crítica, estos materiales comienzan a absorber la misma de manera más eficiente. Hay, además, otros materiales cerámicos capaces de interactuar con las microondas a temperatura ambiente. En la Tabla N° 6 puede verse de modo general cómo es la interacción de las microondas con los distintos materiales <sup>(26)</sup>.

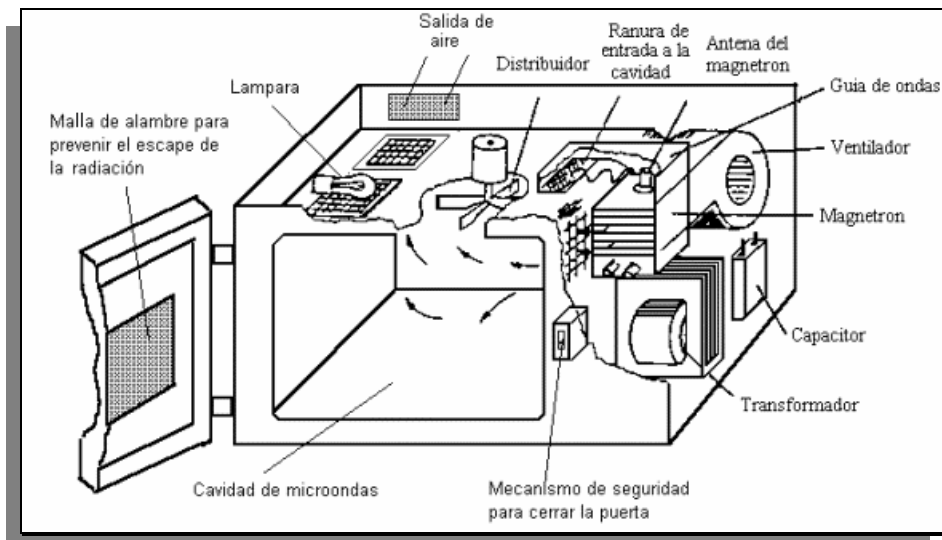
**Tabla N° 6.** Interacción de las microondas con diversos materiales <sup>(26)</sup>.

	Tipo de material	Penetración
	Dielectrico de cargas poco ligadas o muy polar	Parcial o total
	Dielectrico de cargas muy ligadas o poco polar AISLANTE	Total
	Matriz Dielectrico de cargas muy ligadas poco polar Fibras, partículas, aditivos. Dielectrico de cargas poco ligadas, polar	Parcial o total
	Conductor	Ninguna (reflexión)



### 2.7.3 Funcionamiento de los hornos de microondas <sup>(27)</sup>

Los componentes principales del horno de microondas son el magnetrón y la guía de ondas. En la Figura N° 16 puede verse el esquema de un horno doméstico de microondas.



**Figura N° 16.** Componentes de un horno de microondas

El magnetrón es un diodo termoiónico que tiene un ánodo y un cátodo calentados directamente. Cuando el cátodo se calienta, los electrones se liberan y son atraídos hacia el ánodo que está compuesto de un número impar de pequeñas cavidades. Cada una de esas cavidades se comporta como un circuito sintonizado. El espacio entre ellas se comporta como un capacitor. Por tanto, el ánodo es una serie de circuitos que se sintonizan para oscilar a una frecuencia específica.

Se induce axialmente un campo magnético muy fuerte a través del arreglo del ánodo que tiene el efecto de curvar la trayectoria de los electrones mientras viajan

del cátodo al ánodo. Al paso de los electrones a través de los espacios de las cavidades se induce una carga pequeña en el circuito sintonizado. Este proceso de oscilación continúa hasta que esta alcanza una gran amplitud y es extraída del ánodo por medio de una antena. Así, por ejemplo, de los 1200 W de potencia de línea empleados en un magnetrón, unos 600 W son convertidos en energía electromagnética. El resto se convierte en calor que debe ser disipado con aire o mediante un circuito de enfriamiento por agua en el magnetrón.

La guía de ondas es un canal de sección rectangular construido con metal laminado. Sus paredes reflectoras permiten la transmisión de las microondas desde el magnetrón hasta la cavidad del horno. Las paredes reflectoras de la cavidad de microondas son necesarias para prevenir fugas de la radiación y para incrementar la eficiencia del horno.

#### **2.7.4 Síntesis de materiales porosos vía microondas**

Después de que se conocieron las primeras aplicaciones del calentamiento dieléctrico con microondas en la síntesis de zeolitas, este método se ha utilizado cada vez más en la síntesis de materiales porosos. Esta técnica tiene un gran potencial para una síntesis adecuada, produciendo generalmente productos de alta cristalinidad <sup>(21)</sup>. Estudios recientes han demostrado que el uso de dicha radiación conlleva a una reducción significativa de los tiempos de cristalización, lo cual se debe a la relativamente rápida disolución del gel por el efecto de las microondas <sup>(3)</sup>. Además este es un sistema de calentamiento eficiente y económico.

Los beneficios que posee el calentamiento por microondas se han comprobado al preparar diferentes tipos de zeolitas. En tal sentido, Arafat en sus estudios ha encontrado que <sup>(3)</sup>:

Zeolita Y: Esta zeolita se sintetizó en 10 minutos con 30 segundos, mientras que se requieren de 10 a 50 horas para realizar la síntesis por el método convencional. El calentamiento con microondas consistió en 30 segundos a 120 °C (etapa de nucleación) seguido por 10 minutos a 100 °C (etapa de crecimiento de los cristales), obteniéndose un producto con cristales de tamaño uniforme.

Otras fases cristalinas tales como la zeolita P, la cual se forma frecuentemente con el calentamiento convencional, no se produjo con el calentamiento por microondas, lo que quiere decir que esta técnica de calentamiento es más selectiva. Por otra parte, la zeolita Y obtenida presentó relaciones Si/Al con valores hasta 5, permitiendo un rango más amplio en comparación con la técnica de calentamiento convencional.

Zeolita ZSM-5: Esta zeolita se sintetizó en 31 minutos, cuando con la técnica convencional se necesitan varios días, dependiendo de la metodología de síntesis usada. El perfil de calentamiento con microondas consistió en un calentamiento por un minuto a 160 °C seguido por 30 minutos a 140 °C. De acuerdo con la metodología de síntesis de Jansen et al<sup>(22)</sup>, la mezcla de reacción requiere 24 horas para la formación de la primeras esferas de hidratación en el gel a 180°C. Con la técnica de microondas las primeras esferas en el gel se observaron por microscopia electrónica después de un calentamiento por 15 minutos a 140°C. Con la radiación de microondas, la disolución del gel y la degradación del agente orientador son aceleradas, lo cual resulta en la rápida formación de estas esferas así como de la zeolita.

El calentamiento vía microondas ha sido empleado exitosamente en la preparación de otros materiales zeolíticos tales como la zeolita A, aluminofosfatos del tipo AIPO-5, silicoaluminofosfatos SAPO-5/SAPO-34 y materiales mesoporosos tales como MCM-41, SBA-15 y SBA-16. Para sistemas del tipo metal soportado se

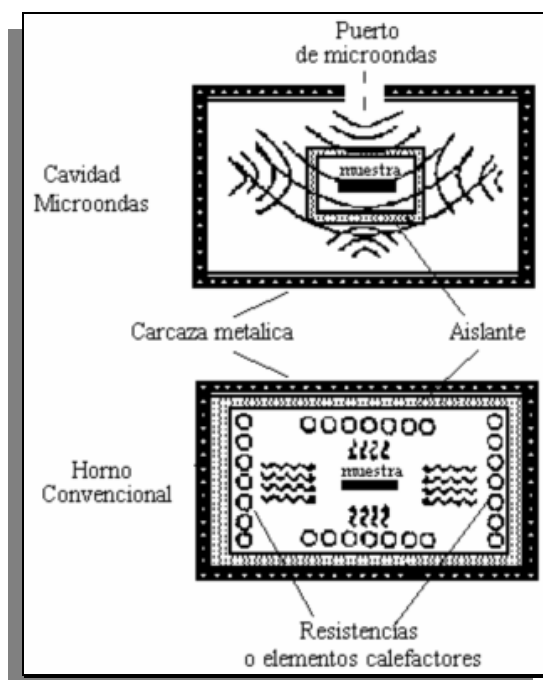
---

ha comprobado recientemente que la síntesis vía microondas en estos casos es simple, rápida y económica dando como resultado partículas metálicas que poseen entre sus principales características su alta uniformidad <sup>(5)</sup>.

### **2.7.5 Comparación entre la técnica de calentamiento con microondas y el calentamiento convencional o clásico** <sup>(23, 26)</sup>

En el sistema de calefacción convencional o clásico, el calentamiento se produce desde el exterior de la muestra hacia el interior por conducción, produciéndose una “cadena” de pérdidas energéticas, mientras que en la irradiación con microondas, el calentamiento se produce en toda la masa de muestra debido a la excitación de los dipolos en cualquier porción de la muestra. Es por ello que los procesos que se efectúan en hornos de microondas son mucho más rápidos y de menor consumo energético que los que se realizan en un horno convencional.

En la Figura N° 17 puede compararse el sistema de calentamiento por microondas con el sistema de calefacción convencional o clásico.



**Figura N° 17.** Comparación entre los sistemas de calentamiento por microondas y convencional

La radiación microondas se ha utilizado con éxito en Química. El efecto más conocido de la radiación es la extraordinaria aceleración que se produce en determinadas reacciones con la consecuente reducción de los tiempos de reacción, que en muchos casos no puede conseguirse mediante calefacción clásica.

¿Por qué las radiaciones de microondas aceleran las reacciones químicas?, esta ha sido una de las principales preguntas desde que se introdujo la técnica de calentamiento con microondas en la síntesis de compuestos químicos. La velocidad de reacción puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = Ae^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

El factor preexponencial A describe la movilidad molecular y depende de la frecuencia de las vibraciones de las moléculas en la interfase de la reacción. Hemos descrito previamente que las microondas inducen e incrementan las vibraciones

moleculares. Por esto, algunos autores han propuesto que dichas vibraciones hacen que el factor preexponencial se incremente y en consecuencia aumente la velocidad de la reacción. Sin embargo, otros autores han propuesto que la radiación de microondas produce una alteración en el factor exponencial al afectar la energía de activación  $\Delta G$  <sup>(28)</sup>.

Con esto se pone de manifiesto que existen notables diferencias entre la calefacción con microondas y la calefacción clásica, que se pueden ver en el siguiente cuadro resumen.

**Tabla N° 7.** Microondas vs. Calefacción clásica <sup>(23)</sup>

<b>Microondas</b>	<b>Calefacción clásica</b>
Acoplamiento energético	Conducción/convección
Calefacción a nivel molecular	Calefacción superficial
Rápida	Lenta
Selectiva	No selectiva
Dependiente de las propiedades del material	Menos dependiente de las propiedades del material
Control “inteligente”	Control de temperatura superficial
Tecnología emergente	Tecnología establecida
Menor consumo energético	Mayor consumo energético

### **2.7.6 Ventajas de la síntesis vía microondas sobre la síntesis convencional** <sup>(27, 28)</sup>

Las microondas son radiaciones no ionizantes, que no modifican la estructura electrónica del material, por lo que el resultado de su interacción es de origen térmico o de conversión de una forma de energía en otra. Sus características ofrecen

posibilidades en la síntesis de compuestos químicos que no se logran con las fuentes convencionales de calentamiento. Entre ellas están:

Penetración de la radiación

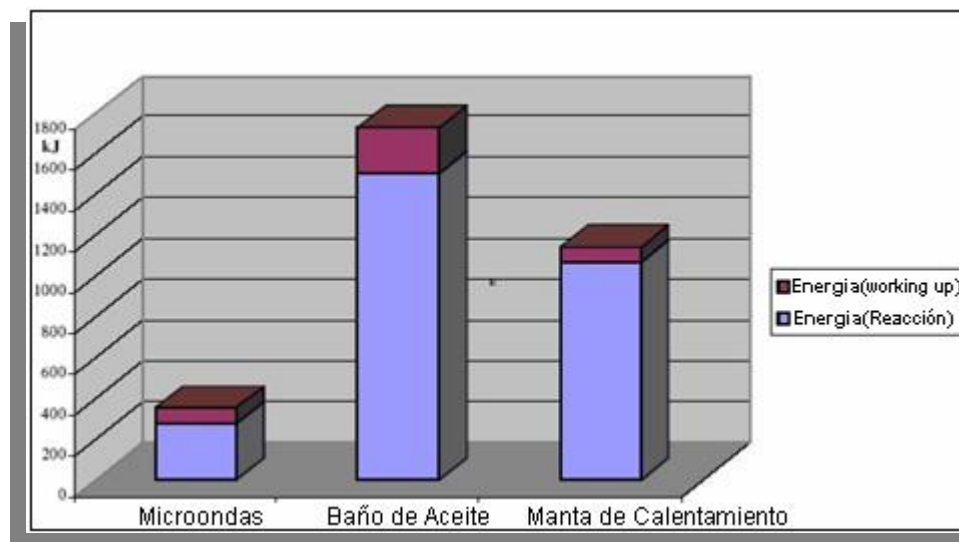
Distribución de campo controlable

Calentamiento rápido

Calentamiento selectivo del material a través de una absorción diferenciada

Reacciones autolimitadas

Un aspecto adicional es el consumo energético de las reacciones. El siguiente diagrama muestra que el balance es claramente favorable a las reacciones inducidas por microondas. Este hecho es especialmente importante en estos momentos en que la falta de recursos empieza a preocupar a nivel mundial.



**Figura N° 18.** Comparación del consumo energético durante la síntesis para diferentes métodos de calentamiento <sup>(23)</sup>

## 2.8 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

Cada día a nivel mundial es mayor la importancia que adquieren las zeolitas como catalizadores, más aún los catalizadores bifuncionales, conformados por metales sobre un soporte zeolítico. La aplicación de dichos sólidos, a nivel industrial, cada vez es más extensa, son ampliamente utilizados en la producción de compuestos de origen petroquímicos, como por ejemplo la metil-isobutil-cetona (MIBK), este compuesto es una de las cetonas más importantes a nivel industrial, ya que es materia prima en la fabricación de pinturas, lacas, barnices, revestimientos protectores, nitrocelulosas y otras resinas sintéticas.

### 2.8.1 Definición

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

Los metales de transición soportados sobre las zeolitas sirven como catalizadores de numerosas reacciones<sup>(30)</sup>. Diversos estudios del tipo espectrofotométrico, han permitido corroborar que los grupos hidróxilos son los sitios ácidos activos para un gran número de reacciones químicas de interés. Así mismo, se ha determinado que la naturaleza y fuerza de estos sitios esta influenciada por algunos parámetros que son inherentes al sólido, tales como la naturaleza de los cationes de compensación, grado de intercambio de estos cationes en la estructura zeolítica, contenido de aluminio en la matriz y la temperatura de calcinación a la cuál ha sido sometido el sólido.



La función hidro-deshidrogenante de los catalizadores bifuncionales metal zeolita, es ejercida por los centros metálicos activos; sin embargo, es importante disponer de información acerca de ciertos parámetros que contribuyen a la caracterización de estos catalizadores tales como:

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

La mayoría de estos catalizadores, pueden ser preparados de diversas formas, la elección de algún método dependerá de que pueda proporcionarle las funciones catalíticas deseadas (actividad, selectividad y estabilidad) que permitan conducir las transformaciones químicas de los reactivos hacia los productos deseados<sup>(30)</sup>.

### **2.8.2 Aplicaciones.**

Los usos más comunes de los catalizadores bifuncionales incluyen:

- a.- Eliminación de heteroelementos (hidrotratamiento)
- b.- Ruptura de enlaces simples C – C (hidrocraqueo, reformado, desaparafinado,...)
- c.- Isomerización o rearreglo (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte C8,...)

d.- Deshidrociclogomerización (aromatización de parafinas)

### 2.8.3 Introducción del metal en el soporte por el método convencional.

Existen distintas formas de introducir el complejo metálico en un sólido como soporte, los procedimientos mas frecuentemente utilizados para ello son los siguientes<sup>(31)</sup>:

- Intercambio Iónico.
- Intercambio iónico por competición.
- Impregnación.
- Intercambio-impregnación.
- Síntesis directa.

#### 2.8.3.1 Intercambio Iónico

Esta técnica consiste en colocar en contacto el soporte zeolítico en forma protónica o amoniacal con una solución del complejo precursor empleado normalmente, bajo la forma de complejo amino, manteniendo el sistema bajo agitación continua por un tiempo prolongado. Este proceso requiere controlar el pH para evitar que la sal metálica pueda hidrolizar y así prevenir un colapso de la estructura zeolítica.<sup>(31)</sup>

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

Hay que recalcar que una dispersión uniforme de la fase metálica sobre el soporte, depende de la temperatura de calcinación del sólido y no del proceso de intercambio iónico, debido a que ésta contribuye considerablemente a los procesos de sintetización de las fases soportadas.

### **2.8.3.2 Intercambio Iónico por Competición.**

El intercambio por competición consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo amino, en presencia de un ión competidor,  $\text{NH}_4^+$ ; este produce un aumento en la concentración de los iones metálicos de la solución, y facilita el proceso de migración del ión precursor hacia el interior del grano del sólido.

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

Es importante destacar, que esta técnica no garantiza una buena distribución macroscópica homogénea, debido a que los iones complejos  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  tienden a intercambiarse preferentemente en la periferia de los granos de la zeolita, sobre todo si la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión<sup>(32)</sup>.

### **2.8.3.3 Impregnación.**

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

De esta manera se garantiza una cantidad de solución suficiente para llenar los poros de la zeolita, permitiendo la introducción de los precursores metálicos al

interior del sólido, donde ocurre un intercambio iónico de los cationes compensadores de carga de la zeolita. Por medio de este método, se permite que la cantidad de ingrediente activo que es incorporado al interior del soporte sea controlada, y sin existir limitación máxima de carga. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme, y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo.<sup>(30)</sup>

#### **2.8.3.4 Intercambio-impregnación.**

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

Entre los factores que influyen en los resultados al emplear esta técnica, se encuentra el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de la impregnación y la cantidad de metal depositado. El adecuado control de cada uno de ellos será determinante en los resultados a obtener<sup>(33)</sup>.

#### **2.8.3.5 Síntesis Directa.**

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

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

#### **2.8.4 Activación del catalizador bifuncional.**

El proceso de activación es una etapa importante en la preparación de este tipo de catalizadores, dado que define en gran parte las propiedades catalíticas del mismo, produciendo cambios en el tamaño del cristal y el grado de interacción entre los dos metales.

Dicho proceso a la vez, involucra dos etapas: una etapa de calcinación, la cual es previa a la etapa de reducción. Ambas deben ser muy bien controladas ya que de esta manera se asegura una fase metálica altamente dispersa.

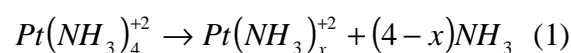
Las condiciones de activación deben ser escogidas de forma tal, que se evite la migración y la sinterización del metal, pero al mismo tiempo que permitan su completa reducción, ya que es el metal en estado de oxidación cero la especie activa, en la hidro-deshidrogenación. La máxima dispersión de la fase metálica se alcanza a la mínima temperatura necesaria para descomponer completamente el complejo utilizado.

En el caso de catalizadores de platino/zeolita, se ha encontrado que el factor determinante para su buena dispersión es la temperatura óptima de calcinación. Numerosos trabajos han definido que la mayor dispersión se logra a 300°C y en condiciones (altura del lecho, flujo de aire seco, velocidad de incremento de

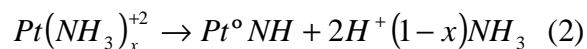
temperatura), tales que el agua y el amoniaco desorbidos tengan muy poco contacto con el catalizador.

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

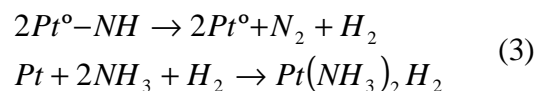
1.- Descomposición del complejo tetraamino.



2.- Descomposición del complejo de amina



3.- Auto reducción de los iones  $\text{Pt}^{+2}$



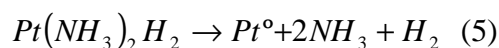
Nótese que a través de las reacciones descritas por las ecuaciones (1) y (2) la descomposición del complejo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  regenera los sitios protónicos que habían sido eliminados al intercambiarse el complejo de platino.

Por debajo de la temperatura optima (300°C) una parte importante del complejo no es descompuesta, por lo que un tratamiento bajo en H<sub>2</sub> provoca la formación de hidruros inestables, que conduce a la sinterización del metal. Este fenómeno puede observarse a través de las reacciones químicas involucradas en el proceso:

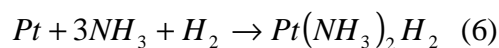
1.- Formación Transitoria de un Hidruro Neutro.



2.- Reducción del Platino



Cuando la temperatura de calcinación es superior a 300°C, la dispersión disminuye debido a la rápida formación de hidruros inestables y móviles, producidos mediante la reacción del platino metálico (ecuación N° 6) con el amoniaco y el hidrogeno formado por la rápida descomposición del complejo [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+2</sup>.



Por estas razones, es recomendable efectuar la calcinación con incremento de temperatura controlada y bajo un fuerte flujo de aire seco, puesto que se ha comprobado que conduce a una excelente dispersión de platino sobre la zeolita del tipo ZSM5, adicionalmente es importante destacar que aumentos muy violentos de temperatura originarían la migración de especies del interior a la corona del catalizador formando aglomerados<sup>(33)</sup>.

## **2.9 PREPARACIÓN DE MATERIALES DEL TIPO METAL/SOPORTE POR MÉTODOS NO CONVENCIONALES**

Los materiales basados en partículas metálicas son únicos y han cobrado un considerable interés gracias a sus potenciales aplicaciones en catálisis, electrocatálisis, electrónica, microelectrónica y dispositivos magnéticos <sup>(34)</sup>.

Hay dos aspectos importantes que deben ser considerados en la preparación de estos materiales. Uno de ellos es las características de las partículas (es decir, su tamaño, forma y dispersión), lo cual incide directamente en la actividad catalítica. El otro es el consumo energético y el tiempo empleado en sintetizarlos, lo cual determina la viabilidad económica del método de preparación desde el punto de vista industrial.

Dichos aspectos han conducido al desarrollo de novedosos y avanzados métodos tales como la reducción fotolítica, reducción radiolítica, método sonoquímico, técnica de microemulsión, reducción con hidrogeno en solución y el proceso poliol <sup>(35)</sup>.

En algunos de estos métodos se emplean sustancias que son capaces de controlar el tamaño y la dispersión de las partículas. Además se introduce la técnica de calentamiento por microondas lo cual se traduce en un ahorro de energía y tiempos de reacción verdaderamente cortos <sup>(36)</sup>.

A continuación se describen algunos de los métodos más importantes:

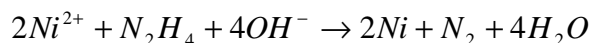
### **2.9.1 Método de microemulsión <sup>(35)</sup>**

---



Una de las novedosas técnicas para obtener materiales que contienen partículas metálicas es el método de microemulsión. Dicho método fue desarrollado por S. Wu y D. Chen y ha sido probado en la síntesis de nanopartículas de metal usando hidracina como agente reductor. En el trabajo publicado por estos autores usan como ejemplo el níquel

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



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

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

### 2.9.2 Método de reducción con hidrogeno en solución <sup>(34)</sup>

Otro método innovador es el de reducción con hidrogeno en solución, este ha sido desarrollado por Z. Tang y D. Geng y es de gran interés ya que permite la síntesis de nanopartículas metálicas con fácil control del tamaño y morfología de las mismas. Estos autores eligieron como ejemplo al platino para exponer lo sencillo que es este método para la síntesis de nanoestructuras de diferentes morfologías con una buena dispersión.

El platino juega un rol importante en muchas aplicaciones debido a sus extraordinarias propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, este metal se usa en la oxidación de CO a baja temperatura, en el craqueo de hidrocarburos, y en celdas de combustible de metanol. Todas estas aplicaciones requieren el uso del platino con un tamaño adecuado de partículas y una buena dispersión

Este método consiste en mezclar una cierta cantidad de la sal precursora del metal (en este caso ácido cloroplatínico,  $H_2PtCl_6$ ) con polivinilpirrolidina (PVP) en un beaker. Después la solución es tratada con nitrógeno gaseoso por 15 minutos y seguidamente se trata vigorosamente con un flujo de hidrogeno por una hora. Finalmente, el beaker es sellado y se deja toda una noche a temperatura ambiente.

Los espectros de absorción en la región UV-Vis a 258nm demostraron que la especie Pt(IV) fue reducida a  $Pt^{(0)}$ . La PVP actúa como un agente protector de las nanopartículas metálicas y la morfología de las mismas depende de la relación molar  $H_2PtCl_6$ / PVP.

La reducción con hidrogeno en solución también resultó ser un éxito en la preparación de nanopartículas de níquel, es un método económico y se realiza a

---

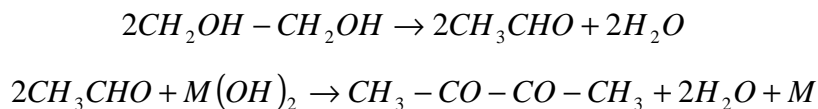
temperatura ambiente (por lo cual no se necesitan fuentes de energía). Esta técnica puede ser extendida para preparar nanopartículas de otros tipos de metal.

### 2.9.3 Proceso poliol con calentamiento por microondas

El proceso poliol es una de las recientes innovaciones para preparar materiales basados en partículas metálicas usando líquidos polioles tales como el etilenglicol. Cuando se usa la irradiación por microondas como fuente de calentamiento en el proceso poliol, el método es conocido como “Proceso poliol con calentamiento por microondas” y con el se logran obtener nanopartículas de metales (por ejemplo Pt, Au, Ag y Pd) en tiempos bastante cortos <sup>(6)</sup>.

El proceso poliol con calentamiento por microondas consiste en mezclar la sal precursora del metal (por ej. ácido cloroplatínico para el platino o nitrato de plata para la plata) con etilenglicol y una solución KOH. Luego esta mezcla es irradiada con microondas por un determinado periodo de tiempo <sup>(6, 37)</sup>.

Los valores de la constante dieléctrica (41.4 a 25°C) y el factor de disipación son altos para el etilenglicol, y por lo tanto ocurre un calentamiento rápido cuando se usan microondas. Además de los dipolos que posee esta sustancia, los iones presentes en la mezcla de síntesis también interactúan con las microondas, lo cual incrementa el calentamiento. En algunos casos se usa un agente estabilizador (como por ej. PVP) para regular el crecimiento de las partículas y evitar la aglomeración de las mismas <sup>(6)</sup>. El etilenglicol actúa como agente reductor siguiendo el siguiente mecanismo general <sup>(6)</sup>:



donde M es el metal.

El proceso poliol con irradiación por microondas también puede realizarse en presencia de un material que sirva de soporte para las partículas metálicas. Por ejemplo, W.X.Chen <sup>(36)</sup> sintetizó nanopartículas de platino soportadas sobre nanotubos de carbón para la electrooxidación de metanol. Este trabajo consistió en mezclar una cantidad de ácido cloroplatínico en un determinado volumen de etilenglicol y KOH. A esta mezcla se agregó una cantidad de nanotubos de carbón y fue sometida a ultrasonido. La mezcla resultante se calentó con microondas a una temperatura de 170°C en tan solo 50 segundos. Además de servir de soporte, los nanotubos de carbón se comportaron como un estabilizador e impidieron la aglomeración del platino, obteniéndose un material con nanopartículas de tamaño uniforme y monodispersadas.

Otros autores han usado este método con éxito, por ejemplo, J.Y. Lee <sup>(37)</sup> sintetizó catalizadores de platino soportados sobre carbón XC-72 para aplicaciones en celdas de combustible. Por su parte, A. Miyazaki <sup>(38)</sup> preparó catalizadores de rutenio soportados sobre alúmina, presentando gran actividad catalítica en la síntesis de amoníaco.

El proceso poliol vía microondas ha demostrado ser un método efectivo para la preparación de nanopartículas de metales, es simple, rápido, energéticamente eficiente y se puede convertir en un método general para preparar otras clases de materiales del tipo metal/soporte <sup>(36)</sup>.

En definitiva, las técnicas no convencionales son sencillas, rápidas, disminuyen considerablemente el consumo de energía y promueven la formación de materiales con tamaños de partículas metálicas uniformes.

---

#### **2.9.4 Proposición de un nuevo método de preparación de catalizadores del tipo metal-zeolita.**

Hemos visto que es posible sintetizar partículas metálicas mediante novedosos métodos. Además, estas partículas se han introducido sobre soportes tales como carbón XC-72, nanotubos de carbono, alúmina, y óxidos de Ce-Zr. <sup>(39)</sup> Si embargo, aun no se ha reportado la síntesis de nanopartículas metálicas soportadas sobre zeolitas usando el proceso poliol con calentamiento por microondas.

En tal sentido, en este trabajo se pretende sintetizar catalizadores bifuncionales monometálicos soportados sobre zeolitas. El método propuesto consiste en usar una técnica similar al proceso poliol con calentamiento por microondas pero con la diferencia de que en vez de usar sustancias como la PVP, se usarán zeolitas. Estas tendrán dos funciones: una como agente estabilizante de las partículas metálicas y la otra como soporte de la fase metálica de los catalizadores. Esto representa el aporte principal de este trabajo especial de grado.

A continuación se presentan las ventajas que pretende ofrecer este método:

1. Síntesis Rápida: Mientras que técnicas convencionales como el método intercambio-impregnación requieren de tiempos de síntesis de muchas horas, el método propuesto necesitaría de unos pocos minutos gracias al rápido calentamiento con microondas.
2. Ahorro de energía e insumos: La reducción con etilenglicol permite obtener las especies metálicas en forma cero valente y por lo tanto no

sería necesario el consumo de energía y aire que representa la etapa de calcinación de los métodos tradicionales.

3. Características de las partículas: El calentamiento con microondas es uniforme y permite un medio homogéneo en la síntesis, además la zeolita puede actuar como un estabilizador y por lo tanto se podrían obtener partículas uniformes y con excelente dispersión.

## 2.10 TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 2.10.1 Difracción de Rayos X

Röntgen en 1895 descubre los rayos X estos comienzan a ser utilizados sin saber muy bien lo que eran (radiografías de cuerpos opacos). En 1912 Von Laue descubre que los cristales difractan los rayos X y según la forma de difractar permitiría identificar la estructura del cristal y la fase cristalina.<sup>(40)</sup> En la actualidad se utiliza esta técnica para la determinación de estructuras, análisis químico, estudio de equilibrio de fase, medidas del tamaño de partículas y para la determinación y orientación de un cristal o la orientación de un grupo agregado policristalino.

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

Una alineación de haces de rayos x monocromáticos son difractados en varias direcciones; cuando éstos chocan sobre un cristal giratorio o con un polvo de distribución aleatoria de los cristales, el cristal tridimensional actúa como una rejilla

de difracción de esta radiación. El estado de difracción (interferencia constructiva) ocurre solo cuando estos haces están dispersos desde diferentes regiones del cristal en una dirección específica<sup>(41)</sup>.

Esta condición es descrita por la ecuación de Bragg<sup>(41)</sup>

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

donde:

n = orden de difracción.

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

d = distancia entre los planos de reflexión.

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

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

La ley de Bragg nos permite correlacionar la longitud de onda emitida ( $\lambda$ ) con el espacio interplanar (d), lo cual nos permite caracterizar los sólidos bajo estudio. Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos x característicos, que pueden ser utilizados tanto cualitativos, para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas, como cuantitativamente, para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad, así como los parámetros de la celda unitaria.<sup>(41)</sup>

### 2.10.2 Adsorción Física de Nitrógeno

El fenómeno por el cual moléculas de un gas se fijan sobre la superficie de un sólido es conocido como adsorción física de gases. Este método de caracterización ha sido ampliamente utilizado para estimar el grado de cristalinidad y el área superficial

---

de los sólidos analizados. El adsorbato mas frecuentemente utilizado es el nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C).

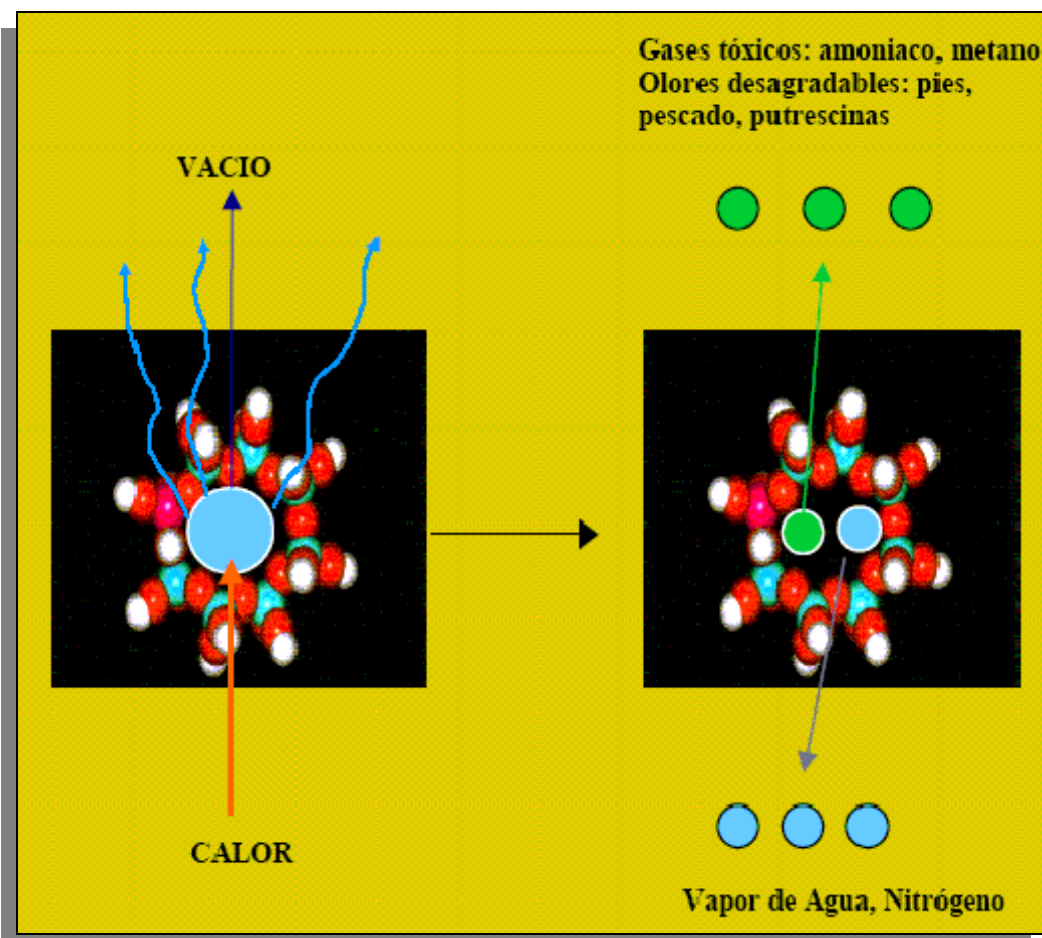


Figura. N° 19. Adsorción molecular



La determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas es realizada mediante dos métodos: el método volumétrico en el cual el volumen del gas adsorbido es determinado manométricamente y el método gravimétrico en el que se determina la masa del gas adsorbido mediante el uso de una microbalanza.<sup>(8)</sup>

Los estudios de la adsorción física de gases, como técnica utilizada ampliamente para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos, se realiza utilizando modelos que permiten estudiar y describir el proceso de la adsorción sobre superficies. Estos modelos son: el modelo de Langmuir, el modelo de Brunauer Emmett y Teller, entre otros.<sup>(40)</sup>

El modelo de Langmuir, corresponde a una isoterma de adsorción de Langmuir o isoterma tipo I, (figura N° 20). En este modelo la adsorción se incrementa rápidamente hasta alcanzar un valor constante para presiones relativas bajas ( $P/P^0 \leq 0,15$ ) correspondiendo a una absorción de multicapa. El valor límite de absorción se corresponde con el llenado completo de los microporos.

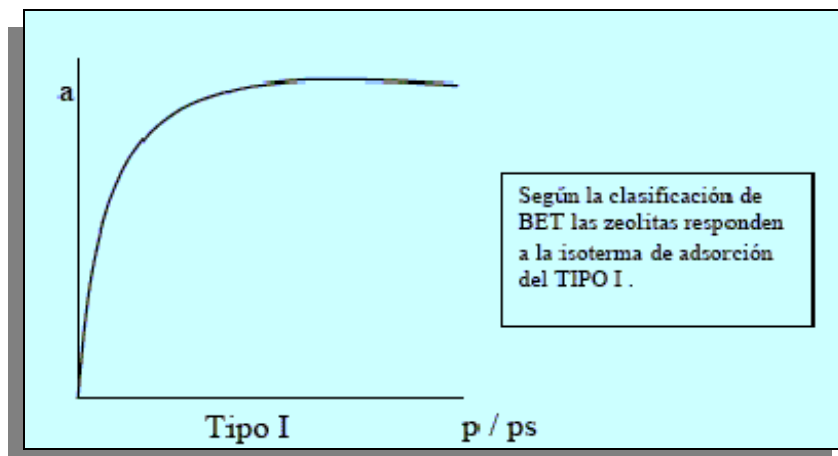
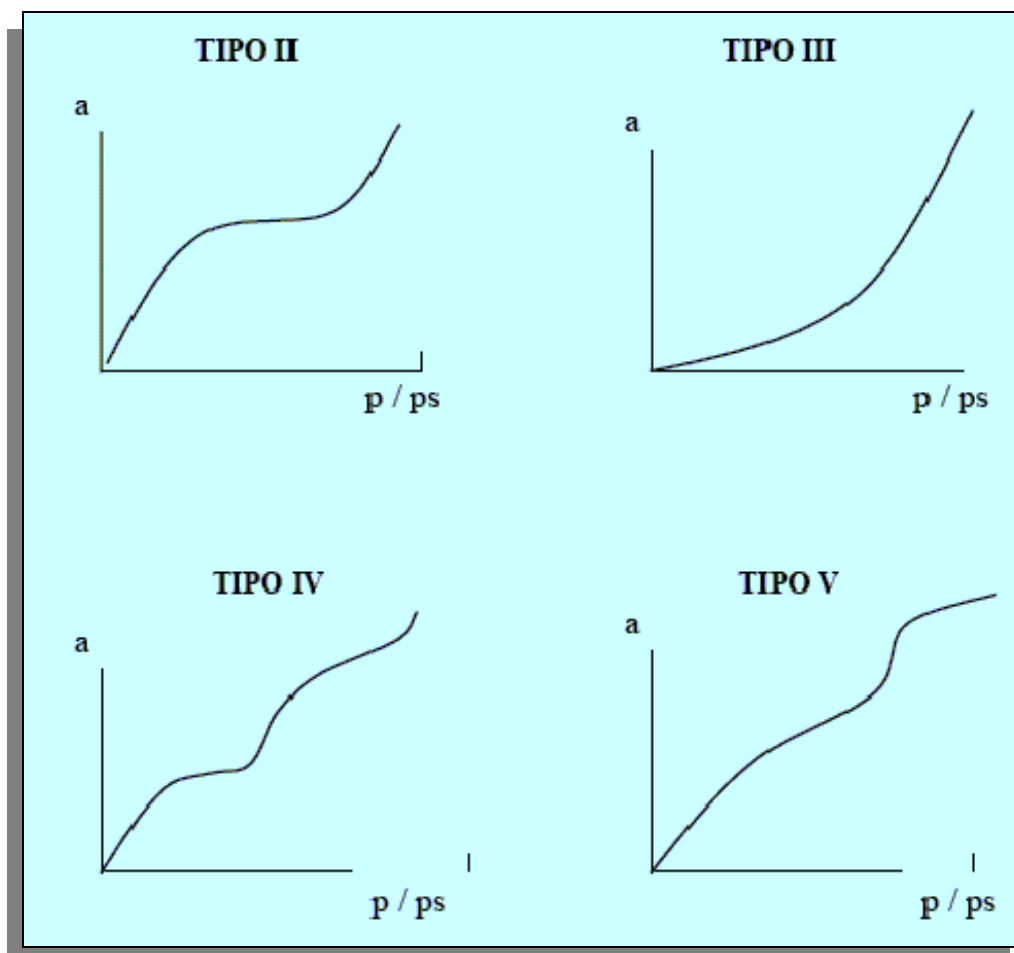


Figura N° 20. Isoterma Tipo I



**Figura N° 21.** Clasificación de las isothermas de absorción según Brunauer.

La relación entre la masa de  $N_2$  adsorbida en los microporos de la zeolita estudiada y la absorbida en la muestra patrón, proporciona el grado de cristalinidad de la muestra estudiada.<sup>(8)</sup>

El modelo de Brunauer-Emmett-Teller de estimación de la superficie específica (Brunauer y col,1938) se basa en el calculo del número de moléculas de adsorbato, en este caso de nitrógeno, adsorbidas en monocapa, es decir, el número de moléculas necesario para cubrir la pared del sólido con una única capa.

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

$$\frac{P}{n^a(P^o-P)} = \frac{1}{n^a_m C} + \frac{(C-1)P}{n^a_m C P^o} \quad (2)$$

donde:

$n^a$  : es la cantidad de moléculas adsorbidas a la presión relativa  $P/P^o$ .

$n^a_m$  : es la capacidad de la monocapa (cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa completa de moléculas del mismo).

$C$  : es una constante relacionada exponencialmente con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida.

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

$$\begin{aligned} AS(BET) &= na \\ m \cdot NA \cdot am & \quad (3) \\ aS(BET) &= as(BET)/m \end{aligned}$$

donde  $AS(BET)$  y  $aS(BET)$  son las áreas superficiales total y específica del absorbente, respectivamente,  $m$  es la masa del mismo y  $NA$  es el número de avogadro<sup>(17)</sup>.

En las zeolitas desaluminadas la pérdida de cristalinidad está asociada a una destrucción de la microporosidad, y a la formación de meso y macroporos, lo cual

produce una fuerte disminución en la capacidad de adsorción para valores de  $p/p_0$  cercanos a cero (figura N° 22)<sup>(8)</sup>.

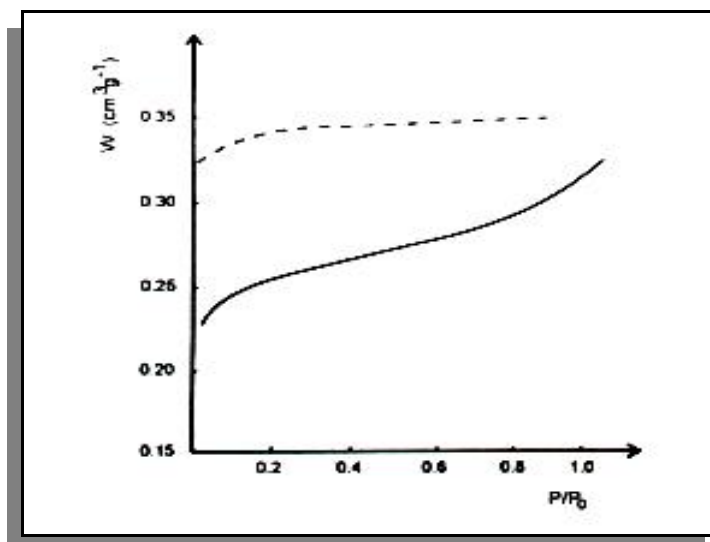


Figura N° 22. Isotherma de adsorción de la zeolita “Y” desalucinada.

### 2.10.3 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica.

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del Sistema Periódico. La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cuantitativos y cualitativos.

La Espectroscopia es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas. Estos fenómenos están asociados con cambios en los estados de energía de las diferentes especies. Por consiguiente, dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la espectroscopia puede utilizarse para identificarlas. La espectroscopia constituye la base del análisis espectroquímico, en el que la interacción de la radiación electromagnética con la materia se utiliza para

obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra. Dentro del análisis espectroquímico, la espectroscopia atómica estudia la absorción y emisión de la radiación por especies atómicas, iónicas y moleculares libres. Estas especies son generadas y examinadas en un medio gaseoso de alta energía, que constituye una fuente de vaporización-atomización-ionización-excitación<sup>(42)</sup>.

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) se basa en el principio que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una longitud de onda característica. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. AAS es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente. Por tanto sus campos de aplicación son muy diversos<sup>(40)</sup>.

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera<sup>(42)</sup>:

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad (4)$$

donde:

A = absorbancia.

$\epsilon$  = coeficiente de absortividad molar.

b = espesor de la celda (cm).

c = concentración (g/l).

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

#### **2.10.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La termogravimetría es un análisis térmico que informa sobre la evolución del peso de una muestra sólida de forma continua y cuantitativa, mientras la temperatura varía o se mantiene constante de forma controlada.

Un análisis térmico implica medir una propiedad física que pueda expresarse en función de la temperatura y que se desarrolla en condiciones controladas de temperatura. En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra inmersa en una atmósfera controlada, mientras se sigue un programa de aumento de la temperatura de la muestra con el tiempo, normalmente de forma lineal.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es relativamente limitada en comparación a otros métodos térmicos, puesto que en el análisis termogravimétrico una variación de la temperatura tiene que causar un cambio en la masa de la muestra. Por tanto, estos métodos están limitados en su mayor parte a reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos físicos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

#### **2.10.5 Espectroscopia Infrarroja**

Aunque había sido utilizada previamente en el estudio de algunas zeolitas no fue sino a partir de 1971 con la aparición de la correlación FKS propuesta por Flaningen

---

y col.<sup>(42)</sup> que la espectroscopia infrarroja se generaliza como técnica de caracterización de la estructura de zeolitas.

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

De acuerdo a la correlación de FKS las vibraciones estructurales se pueden clasificar en:

Vibraciones internas de los tetraedros  $TO_4$  o unidades primarias de construcción de la estructura zeolítica, que son insensibles a las modificaciones estructurales.

Vibraciones principalmente relacionadas a enlaces entre tetraedros las cuales son sensibles a la topología estructural y a la presencia de clusters de tetraedros simétricos. Es importante enfatizar que no se asignan vibraciones individuales para los  $SiO_4$  y  $AlO_4^-$ . Las vibraciones se les asignan a los grupos  $TO_4$  y a los enlaces T-O de tal manera que las frecuencias de vibración representan un promedio de la composición Si-Al y de las características del enlace del átomo central T.

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

a) Modificaciones estructurales: la retención de la intensidad de las bandas de estructura sensibles a los cambios en la composición química refleja la conservación

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

Kusavov y col.<sup>(42)</sup> sugiere que tanto la posición como las intensidades de las bandas de vibración ubicadas entre 580 y 790  $\text{cm}^{-1}$ , puedan servir de criterio para la determinación del grado de cristalinidad y de la posición de los cationes, siendo la banda más sensible la ubicada a 580  $\text{cm}^{-1}$ .

b) Relación Si/Al intrarecticular: los desplazamientos de las frecuencias de vibración estructural con la relación Si/Al han sido reportados por un gran número de autores, tanto en zeolitas sintéticas como en zeolitas modificadas por tratamientos térmicos o químicos. Las frecuencias de vibración disminuyen linealmente al aumentar la fracción de aluminio intrarecticular; esta relación lineal es fuertemente dependiente del tipo de vibración<sup>(42)</sup>.

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

En conclusión, la técnica de caracterización por espectroscopia infrarroja permite estimar la pureza y cristalinidad de la zeolita. Particularmente para zeolitas formadas por anillos de cinco miembros se refleja una banda a 550  $\text{cm}^{-1}$ . En cuanto a la pureza, se determina a partir de la relación de la densidad óptica de las bandas de



550 y 450  $\text{cm}^{-1}$ , reflejando la impureza más importante de estos sólidos, que es la sílica amorfa en la banda de 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.10.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

La microscopia electrónica se ha utilizado para obtener información acerca de la morfología, distribución de tamaño de los cristales y composición de las muestras sintetizadas.

El principal aporte de una microsonda electrónica es la capacidad para barrer con un haz electrónico, de una manera controlada sobre un área preseleccionada en la muestra, cuya prioridad radica en la capacidad de análisis químico, con lo que se puede definir como un método de análisis químico no destructivo que permite conocer la composición química de partículas diminutas en la superficie de muestras sólidas, con una resolución espacial de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ .

Este análisis permite determinar los elementos presentes en una fase, analizar sus variaciones en una y dos direcciones, establecer relaciones de elementos entre sí, afinidad de un elemento presente dentro de una misma fase, etc.<sup>(17)</sup>

Para realizar el análisis se hace uso de un microscopio electrónico de barrido, el cual está constituido por un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas. La interacción del haz de electrones acelerado sobre la muestra lleva consigo la producción de fenómenos muy diversos: electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal tanto de los electrones secundarios como de los retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada.<sup>(14)</sup>

### 2.10.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR).

La Reducción a Temperatura Programada (TPR) permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxídico que es atravesado por un gas reductor (usualmente hidrógeno diluido en un gas inerte) mientras es calentado continuamente. El progreso de la reducción se mide por la disminución en la proporción de  $H_2$  en la mezcla que sale del reactor<sup>(48)</sup>.

Esta técnica es muy útil y es usada principalmente para investigación y caracterización de catalizadores metálicos. El esquema estándar del equipo comúnmente usado es el siguiente: se reduce el catalizador pasando a través de él una cantidad fija de una mezcla (5%  $H_2/Ar$ ) (donde el metal es activado a su forma oxidada o reducida) contenida en un reactor, el cual se encuentra en una línea de calentamiento. La cantidad de hidrogeno consumido durante la reacción es medido por un detector TCD.

La mezcla de gases pasa a través de un intercambiador antes de pasar por el detector TCD, luego se inyecta a través de una válvula de muestra una cantidad conocida de hidrogeno. Los cambios en las concentraciones de hidrógeno y la temperatura con los tiempos son registrados: en un perfil típico de TPR donde se muestran uno o más picos por cada proceso de reducción diferente. El agua removida u otros productos de la reducción se calibran constantemente.

Los análisis de TPR proporcionan información muy útil para decidir las condiciones de reducción apropiadas del oxido precursor del metal y reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, los estados de oxidación y las interacciones con el soporte. En los laboratorios industriales los TPR son usados en el mecanismo de control de calidad para determinar la eficacia del procedimiento de preparación<sup>(43)</sup>.

## 2.10.8 Caracterización de catalizadores bifuncionales basada en reacciones modelo

### 2.10.8.1 Hidrogenación de Tolueno.

La hidrogenación de tolueno es un método convencional el cual es utilizado para eliminar o reducir los hidrocarburos aromáticos de los derivados del petróleo como kerosén, destilados medios, solventes parafínicos, etc. Los catalizadores de Pt, Pd o Ni soportados son muy activos hacia la hidrogenación a temperaturas moderadas<sup>(44)</sup>.

La hidrogenación procede a una velocidad despreciable en ausencia de un catalizador, aun a temperaturas elevadas, a pesar de ser una reacción exotérmica, por lo que el proceso no catalizado debe tener una energía de activación muy alta. La función del catalizador es reducir la energía de activación ( $E_{act}$ ), de modo que la reacción pueda proceder rápidamente a temperaturas cercanas al ambiente. Por supuesto, el catalizador no afecta al cambio neto de energía del proceso total: sólo rebaja la colina energética entre los reactivos y los productos.

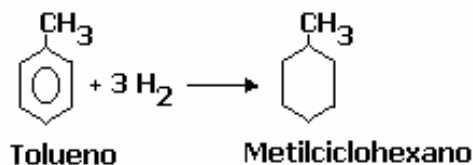
Un catalizador rebaja la  $E_{act}$ , permitiendo que la reacción proceda de un modo distinto, es decir, por medio de un mecanismo diferente. En este caso, los reactivos se adsorben en la enorme superficie del metal sólido dividido finamente, o se unen temporalmente a un ión metálico soluble. En estas condiciones, la reacción es muy distinta a la que tendría lugar en ausencia de un catalizador. Se cree, por ejemplo, que la superficie catalítica debilita o rompe el enlace  $\pi$  del alqueno antes de la reacción con el hidrógeno. En la hidrogenación homogénea, el complejo del ión metálico

rompe el enlace hidrógeno-hidrógeno y transfiere estos átomos, de uno en uno, al doble enlace.

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

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

Estudios recientes en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno sobre diferentes metales del grupo VIII, reflejan un incremento en la relación de las constantes de adsorción de tolueno a benceno en la forma  $\text{Pd} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ir}^{(44)}$ . La reacción típica de hidrogenación de Tolueno es la siguiente:



**Figura. N° 23.** Reacción de hidrogenación de Tolueno.

Reacción esta altamente exotérmica, liberando 48.95 Kcal. por cada mol de compuestos aromático convertido.

En estudios anteriores de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt / H-ZSM-5 y Pt / H-Y, se encontró que existe una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de moles accesibles en dichos sólidos<sup>(29)</sup>, razón por la cual hemos escogido esta transformación para evaluar de la manera más similar al proceso que estudiaremos, la actividad de la fase soportada sobre las zeolitas que se usarán.

El mejoramiento de los catalizadores de hidrogenación pasa por desarrollar catalizadores selectivos y que sean resistentes al envenenamiento y a los depósitos carbonosos. Se han probado catalizadores bimetálicos que permiten mejorar la selectividad y mantener la vida útil del catalizador.

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

**Tabla N° 8.** Catalizadores empleados en hidrogenación

<b>Tipo de Catalizador</b>	<b>Descripción</b>
Catalizadores soportados	Ni Pd sobre alumina o silica Sulfuro de Ni-Mo/ $Al_2O_3$ Sulfuro de Ni-W/ $Al_2O_3$
Catalizadores másicos	Ni aglomerado en pastillas Ni/Raney
Catalizadores solubles	Compuestos de Ni + reductor organometálico

## CAPÍTULO III

## METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se presenta la metodología que se empleó en la síntesis de las zeolitas ZSM5 y Y.

### 3.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO

#### 3.1.1 Síntesis de la zeolita Na-ZSM5 por la vía convencional de acuerdo al método propuesto por Guth y Caullet<sup>(45)</sup>.

Para relaciones estimadas de Si/Al = 20, 60, 80.

A.- Se prepararon tres soluciones:

*Solución S<sub>1</sub>:*

Diluyendo una cantidad determinada (gramos) de solución coloidal al 40% de sílice en un volumen dado de agua.

*Solución S<sub>2</sub>:*

Constituida por una cantidad determinada (gramos) de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al = 25,7% y Na = 21,6%) mezclada con una cantidad determinada de NaOH disuelto en agua.

*Solución S<sub>3</sub>:*

Disolviendo una cantidad determinada de bromuro de tetrapropilamonio en agua que contiene ácido sulfúrico al 98%.



B.- Se procedió a agregar simultáneamente las soluciones S2 y S3 en la solución S1, agitando de manera continúa hasta obtener una mezcla homogénea denominada gel de síntesis.

C.- Se colocó el gel formado en un reactor (autoclave) con revestimiento interno de teflón sin agitación a una temperatura de 170°C durante 48 horas.

D.- El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro.

E.- Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 horas.

De esta manera se prepararon los tres sólidos zeolíticos ZSM-5 con diferentes relaciones Si/Al.

### 3.1.2 Síntesis de la zeolita Na-Y por el método convencional<sup>(8)</sup>

Para relación estimada de Si/Al = 3.

A.- Se prepararon dos soluciones:

*Solución S<sub>1</sub>:*

Constituida por una cantidad determinada (gramos) de aluminato de sodio (cuya composición es Al = 25,7% y Na = 21,6%) y una cantidad determinada de hidróxido de sodio disuelto en agua caliente.

---

*Solución S<sub>2</sub>:*

Diluyendo una cantidad determinada (gramos) de solución coloidal al 40% de sílice en un volumen dado de agua.

B.- Una vez enfriada la solución S<sub>1</sub> es agregada bajo fuerte agitación a la solución S<sub>2</sub>.

C.- El gel formado se dejó envejecer durante 3 días a temperatura ambiente (25°C).

D.- Se colocó el gel en un reactor (autoclave) con revestimiento interno de teflón a una temperatura de 95°C, sin agitación durante 10 días.

E.- El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua des-ionizada hasta pH neutro.

F.- Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 60°C por 24 horas.

### **3.1.3 Síntesis de la zeolita Na-ZSM5 por el método de microondas<sup>(45, 3)</sup>.**

Para relaciones estimadas de Si/Al = 20 y 80.

#### **3.1.3.1 Relación Si/Al = 20**

A.- Se preparó una solución S<sub>1</sub>:

*Solución S<sub>1</sub>:*

---

Constituida por una cantidad determinada (gramos) de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al = 25,7% y Na = 21,6%) disuelto en agua desionizada.

B.- Se disolvió la solución  $S_1$  con una cantidad determinada (gramos) de solución coloidal al 40% de sílice en un volumen dado de agua desionizada y adicionalmente una cantidad determinada de hidróxido de sodio (NaOH).

C.- El gel formado fue agitado de manera continua por 12 horas a temperatura ambiente (25°C) hasta obtener una mezcla homogénea denominada gel de síntesis.

D.- Una vez preparado el gel, se colocó en un reactor de teflón y fue introducido dentro de la cavidad de un microondas convencional modificado electrónicamente para control de temperatura. Luego se sometió a un proceso de calentamiento en dos etapas. La primera etapa consistió en un calentamiento a 160 °C durante un minuto. Luego se esperó a que la temperatura descendiera hasta 140 °C y en este valor se mantuvo durante 30 minutos, esto representó la segunda etapa del calentamiento.

E.- El sólido se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro.

F.- Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 horas.

### **3.1.3.2 Relación Si/Al = 80**

A.- Se preparó una solución  $S_1$ :

---

*Solución S<sub>1</sub>:*

Constituida por una cantidad determinada (gramos) de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al = 25,7% y Na = 21,6%) disuelto en agua desionizada.

B.- Se disolvió la solución S<sub>1</sub> con una cantidad determinada (gramos) de solución coloidal al 40% de sílice en un volumen dado de agua des ionizada y adicionalmente una cantidad determinada de hidróxido de sodio (NaOH).

C.- El gel formado fue agitado de manera continua por 12 horas a temperatura ambiente (25°C) hasta obtener una mezcla homogénea denominada gel de síntesis.

D.- Una vez preparado el gel, se colocó en un reactor de teflón y fue introducido dentro de la cavidad de un microondas convencional modificado electrónicamente para control de temperatura. Luego se sometió a un proceso de calentamiento en dos etapas. La primera etapa consistió en un calentamiento a 160 °C durante un minuto. Luego se esperó a que la temperatura descendiera hasta 140 °C y en este valor se mantuvo durante 15 minutos, esto representó la segunda etapa del calentamiento.

E.- El sólido se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro.

F.- Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100°C por 24 horas.

**3.2 Calcinación de los sólidos zeolíticos Na-ZSM5 e Na-Y, anteriormente sintetizados.**

---

### 3.2.1 Calcínación de los sólidos sintetizados por el método de calentamiento hidrotérmico.

La Zeolita ZSM-5, se sometió a un proceso de calcínación bajo flujo de nitrógeno y aire seco, con la finalidad de eliminar el agente orientador de la estructura. Inicialmente se calcinó una cantidad determinada del sólido obtenido bajo un flujo de nitrógeno de 1 ml/s con un incremento en la temperatura de 1°C/min hasta alcanzar 200° C, temperatura en la que permaneció por una hora (1h), luego se incrementó nuevamente la temperatura (1°C/min) hasta alcanzar 370° C valor en el cual permaneció durante tres horas (3h), transcurrido ese tiempo se llevó el sólido a una temperatura de 520° C, manteniendo el flujo de nitrógeno durante una hora (1h). Posteriormente, se cambió el flujo de nitrógeno por aire seco a razón de 1 ml/s manteniendo la temperatura en 520° C por doce horas (12h). El sólido fue enfriado hasta la temperatura ambiente permitiendo el paso del flujo de aire seco a través de él. (Figura N° 24)

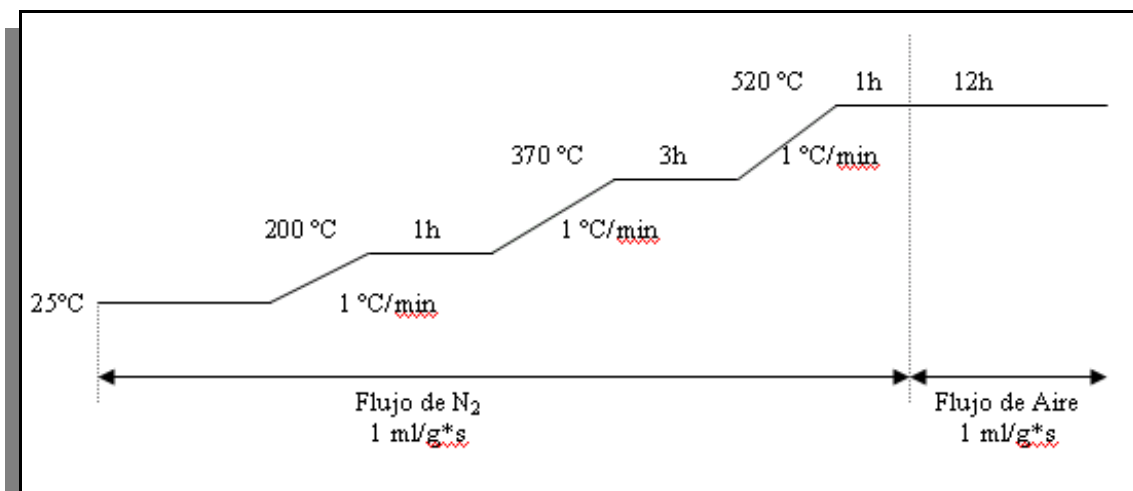


Figura N° 24. Esquema de calcinación

En cambio la zeolita Y, se sometió a un proceso de calcinación bajo flujo de aire seco de 1 ml/s con un incremento en la temperatura de 1°C/min hasta alcanzar 200° C, temperatura en la que permaneció por una hora (1h), luego se incrementó nuevamente la temperatura (1°C/min) hasta alcanzar 370° C valor en el cual permaneció durante tres horas (3h), transcurrido ese tiempo se llevó el sólido a una temperatura de 520° C, manteniendo el flujo de aire durante trece horas (13h). (Figura N° 25)

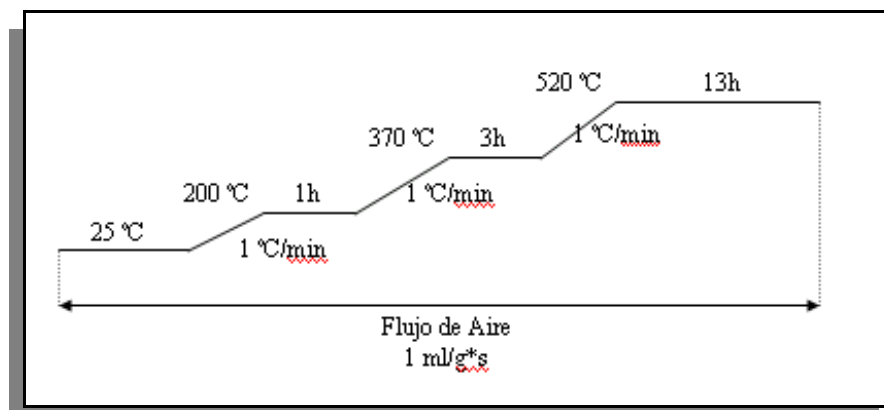


Figura N° 25. Esquema de calcinación

### 3.2.2 Calcinación de los sólidos sintetizados por el método de microondas.

El sólido obtenido se calcinó bajo un flujo de aire de 1 ml/s, siguiendo el mismo esquema utilizado en la calcinación de la zeolita Na-Y sintetizada por el método de calentamiento hidrotérmico. Esto se hace con la finalidad de eliminar la mayor cantidad de agua ocluida en la estructura. (Figura N° 25)

### 3.3 Intercambio Iónico

En este proceso, el sólido sintetizado fue llevado de su forma sódica a su forma amoniacal a través del siguiente procedimiento:

A.- Se agregaron 50ml de una solución de 2M de acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ), por cada gramo de soporte sintetizado.

B.- La suspensión (acetato de amonio + catalizador) así obtenida se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

C.- Luego el sólido obtenido se filtró y lavó con abundante agua destilada para eliminar los restos de la solución amoniacal.

D.- Finalmente el sólido obtenido se secó en la estufa a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  por 12 horas.

### **3.4 Calcinación de los sólidos intercambiados iónicamente.**

Al obtener el sólido intercambiado presente en forma amoniacal, se realizó un segundo tratamiento térmico (calcinación), siguiendo el mismo esquema utilizado en la primera calcinación, utilizando para ello, un flujo de aire de  $1 \text{ ml/g*s}$  durante toda la calcinación. Esto se hace con la finalidad de llevarlo a su forma protónica, eliminando el amoníaco producido por la descomposición del ión amonio ( $\text{NH}_4$ )<sup>+</sup>. (Figura N° 26)

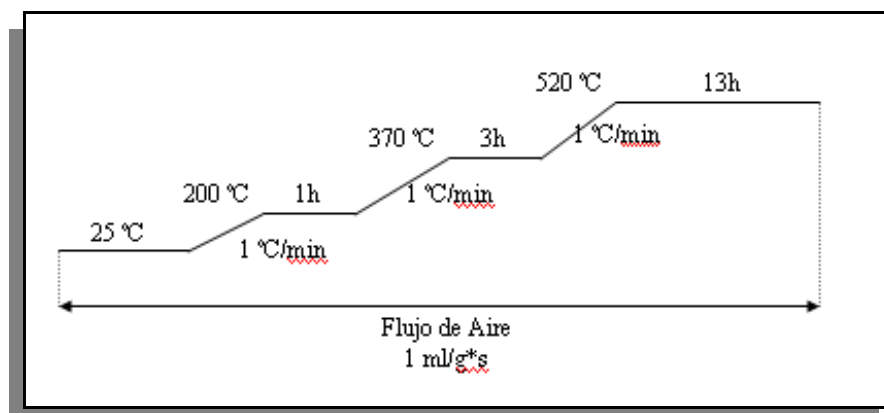


Figura N° 26. Esquema de calcinación

### 3.5 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

**3.5.1 Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y con contenidos de fase metálica de 1,00% en platino y 0,55% en paladio por el método de intercambio-impregnación.**

**3.5.1.1 Incorporación de los metales en el soporte por el método intercambio – impregnación.**

A través de este método se incorporaron las fases metálicas en la matriz zeolítica, usando distintas sales complejas como precursoras del metal que se desea introducir. Para el caso del platino se utilizó como sal precursora cloruro de tetraaminoplatino (II) o complejo Keller  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  y para el paladio la sal precursora cloruro de tetraaminopaladio (II)  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ <sup>(27)</sup>.

El proceso intercambio – impregnación consistió en:



A.- Disolver la masa del complejo precursor en agua destilada para formar una solución que contenga una concentración del metal próxima a 400ppm.

B.- Luego se añadió la zeolita.

C.- Seguidamente se reguló el pH del medio (7 para impregnar platino (Pt) y 10 para paladio (Pd)) agregando una solución de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (al 1M para Pt y 4M para Pd) y se mantuvo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

D.- Luego se evaporó a sequedad, calentando muy lentamente a  $60^\circ\text{C}$ .

E.- El sólido obtenido se colocó en la estufa por un periodo de 24 horas, a una temperatura no mayor de  $100^\circ\text{C}$  con el fin de asegurar que el sólido este completamente seco.

Es importante destacar que la zeolita Y utilizada en la preparación de los catalizadores bifuncionales es una zeolita comercial cuyas características fisicoquímicas se pueden observar en el capítulo V (apéndice 5.4)

### **3.5.1.2 Activación de los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y**

Una vez preparados los catalizadores, éstos deben ser activados, para lo cual se hace necesario reducir al platino y el paladio al estado metálico. Dicha activación, se realizó a través del tratamiento térmico siguiente: bajo flujo de aire seco (calcinación) y luego una reducción bajo flujo de hidrógeno exento de humedad.

### 3.5.1.3 Calcinación de los catalizadores Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y.

#### 3.5.1.3.1 Catalizadores de Pt/ZSM5 y Pt/Y:

A.- Para calcinar un (1) gramo de sólido, en un reactor de vidrio, se hizo pasar aire seco a razón de 5.55 ml/g\*s y se elevó la temperatura hasta 150°C a una velocidad de 1°C/min manteniéndose durante dos (2) horas.

B.- Luego se incrementó a 300°C (a 1°C/min) y se mantuvo este valor por un período de seis horas (6h). (Figura N° 27)

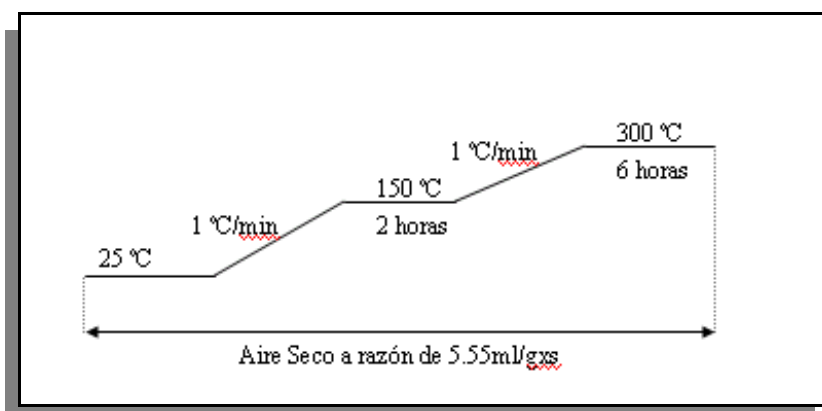


Figura N° 27. Esquema de calcinación para catalizadores con platino.

#### 3.5.1.3.2 Catalizadores de Pd/ZSM5 y Pd/Y:

A.- De manera similar, para calcinar un (1) gramo de catalizador, se inyectó aire seco a razón de 5.55 ml/g\*s, elevando la temperatura desde la ambiente hasta 200°C a una velocidad de 1°C/min manteniéndose durante dos (2) horas.

B.- Finalmente, se incrementó hasta 500°C (a 1°C/min) y se mantuvo este valor por un período de seis horas (6h).(figura N° 28)

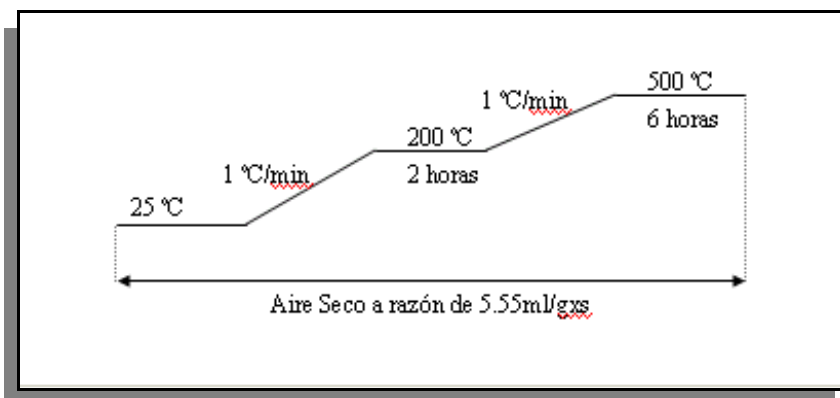


Figura N° 28. Esquema de calcinación para catalizadores con paladio.

#### 3.5.1.4 Reducción de los catalizadores.

La etapa de reducción para 100 mg de catalizador se realizó de la siguiente manera:

A.- Se elevó la temperatura del horno desde temperatura ambiente hasta 500° C con una velocidad de 1° C/min y un flujo de hidrógeno a través del catalizador de 5.55 ml/s

B.- Luego se mantuvo en 500°C por seis (6) horas.

**3.5.2 Preparación de los catalizadores del tipo Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y, con contenidos de fase metálica de 0,1%, 0,50% y 1,00% en platino y 0,55% en paladio utilizando el proceso poliol por calentamiento por microondas<sup>(32)</sup>.**

Este método consistió en:

A.- Disolver la masa del complejo metálico precursor en un volumen determinado de etilenglicol (15ml) y agregar un volumen determinado de una solución de NaOH 1 M con la finalidad de regular el pH (pH = 8).

B.- La solución fue colocada dentro de la cavidad de un horno de microondas SAMSUNG MW1050 y fue irradiada a una potencia de 190W y 358W, variando el tiempo a 30 segundos y a 60 segundos.

C.- Luego, a la solución resultante se le añadió una masa determinada del sólido zeolítico sintetizado, y esta suspensión fue colocada en un baño ultrasónico por espacio de 30 minutos.

D.-Seguidamente se evaporó a sequedad, calentando muy lentamente.

E.- El sólido obtenido se colocó en la estufa por un período de veinticuatro horas (24h), a una temperatura no mayor de 100°C, con el fin de asegurar que el sólido quede completamente seco.

Con la finalidad de establecer comparaciones con el método convencional, adicionalmente se preparó un catalizador de la siguiente manera:

A.- Se disolvió la masa del complejo metálico precursor en un volumen determinado de etilenglicol (15ml) y se agregó un volumen determinado de una solución de NH<sub>4</sub>OH 1 M.

---

B.- A la solución resultante se le añadió una masa determinada del sólido zeolítico sintetizado, y esta suspensión fue colocada en un ultrasonido por espacio de 30 minutos.

C.- La suspensión fue colocada dentro de la cavidad de un microondas SAMSUNG MW1050 y fue irradiada a una potencia del 358W, a un tiempo de 60 segundos.

D.- Seguidamente se evaporó a sequedad, calentando muy lentamente.

E.- El sólido obtenido se colocó en la estufa por un período de veinticuatro horas (24h), a una temperatura no mayor de 100°C, con el fin de asegurar que el sólido quede completamente seco.

### **3.6 Caracterización de las zeolitas y de los catalizadores Pt/H-ZSM5, Pd/H-ZSM5 y Pt/H-Y, Pd/H-Y, con contenidos de fase metálica de 0,1%, 0,50% y 1,00% en platino y 0,55% en paladio preparados por ambos métodos.**

Las caracterizaciones de las zeolitas y de los catalizadores preparados por ambos métodos, se realizaron a través de las técnicas que se especifican a continuación:

#### **3.6.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

Esta técnica ha sido empleada con el fin de identificar los sólidos zeolíticos con ayuda de los difractogramas correspondientes a la zeolita patrón. Adicionalmente esta técnica fue realizada a los sólidos sintetizados, con el objetivo de verificar que la estructura no sufriera modificaciones durante la preparación de los catalizadores del

---

tipo Pt/ZSM5, Pd/ZSM5 y Pt/Y, Pd/Y, con diferentes contenidos de fase metálica. El uso de esta técnica permite determinar la cristalinidad y descartar la presencia de impurezas.

Este análisis fue realizado utilizando el método del polvo, en el cual el sólido es finamente triturado en un mortero y colocado en un portamuestra, para luego hacerlo interaccionar con la radiación  $K\alpha$  del ánodo de cobre. Los resultados así obtenidos serán comparados con difractogramas patrones reportados en la literatura. Esta evaluación se realizó en el Laboratorio de Difracción de Rayos X del Centro de Ingeniería I, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), empleando para ello un difractómetro Siemens D-5005.

### **3.6.2 Adsorción Física de Nitrógeno (ASE).**

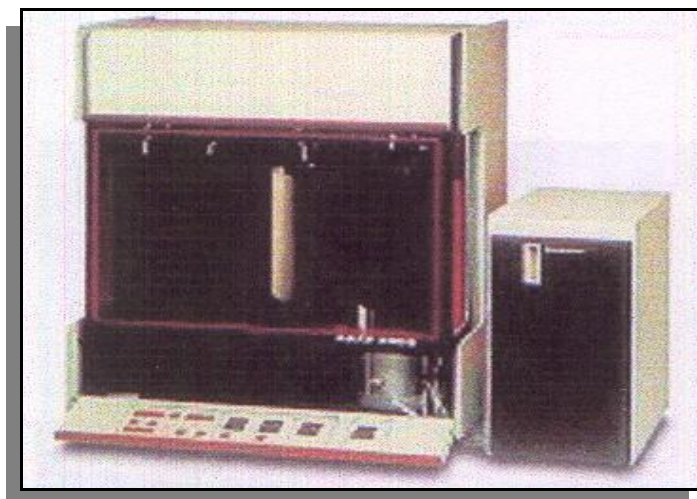
El conocimiento del área superficial específica (ASE) es un parámetro determinante a la hora de evaluar la eficacia del soporte, ya que proporciona información acerca de un posible bloqueo de la porosidad. Con esta técnica se pudo verificar, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón, si los sólidos poseen o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno.

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

Este análisis se realizó por el método BET a la temperatura del nitrógeno líquido y el equipo empleado fue el analizador de área superficial Marca Micromeritics, Modelo 2010 (Figura N° 29), ubicado en el Laboratorio de

---

Fisicoquímica de Superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).



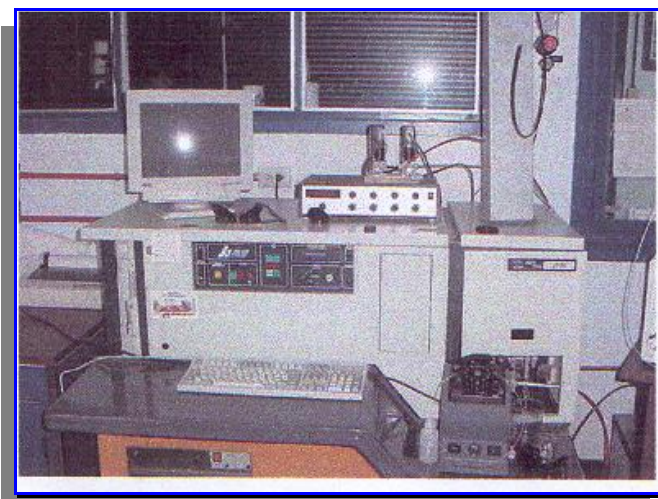
**Figura N° 29.** Equipo de Absorción Física de Nitrógeno.

### 3.6.3 Análisis Químico Elemental.

A través de este análisis se estimó el porcentaje de los elementos: Al, Si y Na presentes en los sólidos. Con las magnitudes obtenidas de los elementos, se calculó la relación Si/Al a fin de corroborar si la misma corresponde con la relación Si/Al planteada en la síntesis. Este método de análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica con plasma acoplado inductivamente (para la determinación de Al y Si) y Espectroscopia de Emisión Atómica con llama (para el Na).

Esta técnica fue utilizada en los catalizadores con la finalidad de determinar la composición porcentual real de la fase metálica dispersa (Pt y Pd) presentes en la zeolita.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente Marca JOBIN YVON Modelo JY-24 (Figura N° 30), ubicado en el Laboratorio de Geoplasma del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.



**Figura N° 30.** Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

#### 3.6.4 Espectroscopia Infrarroja

Las muestras estudiadas fueron tomadas a temperatura ambiente y preparada por medio de la técnica del pastillaje con Bromuro de Potasio (KBr), mezclando 3% en peso de zeolita con 97% en peso de KBr, finamente pulverizado y secado en estufa durante 16 horas a 120°C. El equipo empleado se encuentra ubicado en el Servicio de Análisis Instrumental del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.).



### 3.6.5 Microscopia Electrónica de Barrido.

Esta técnica permitió la determinación del tamaño y morfología de los granos formados en los sólidos zeolíticos. Las muestras fueron sometidas a un recubrimiento con platino y paladio irradiado, luego fueron llevadas a un proceso de vacío utilizando un equipo marca HITACHI E102 Ion Sputter por 30min., con el fin de generar una muestra con características conductivas. Una vez realizado este tratamiento las mismas fueron estudiadas con el microscopio electrónico de barrido S-2400 HITACHI Scannig Electron Microscope. El equipo utilizado se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia Electrónica de la Escuela de Metalurgia en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.).

### 3.6.6 Análisis Termogravimétrico

En este análisis se determinó la estabilidad térmica de los sólidos zeolíticos sintetizados por ambos métodos. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Instrumental de la Escuela de Metalurgia de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela (U.C.V.), utilizando para ello, aproximadamente 20 mg de muestra que fueron calentados en un flujo de aire desde temperatura ambiente hasta 800 °C a una velocidad de calentamiento de 1° C/min.

### 3.6.7 Temperatura Programada Reducida (TPR).

Se realizó un TPR a los catalizadores preparados con la finalidad de determinar la temperatura y el grado de reducción de los metales empleados en su preparación. Se tomó 100 mg de muestra que fue sometida a un proceso de secado a 150°C (10°C/min) por 1 h en flujo de nitrógeno (30 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>). Luego, se dejó enfriar hasta

temperatura ambiente. Posteriormente, la muestra se sometió a un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 600°C (10°C/min) en flujo de 5% H<sub>2</sub>/Ar. Finalmente se registró el consumo de hidrógeno en un detector de conductividad térmica (TCD). La línea es la misma que la de amoníaco

### **3.7 Reacción Modelo.**

#### **3.7.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno.**

Esta reacción se llevó a cabo, con el fin de evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores del tipo Pt/ZSM5, Pd/ZSM5 y Pt/Y, Pd/Y, con contenidos de fase metálica de 0,10%, 0,50% y 1,00% en platino y 0,55% y 0,27% en paladio (correspondiente a igual número de átomos de platino) preparados por ambos métodos

La reacción se realizó a 110°C, a presión atmosférica y con una relación molar de H<sub>2</sub>/Tolueno igual a 4. En la misma se empleó un peso de catalizador de 100mg y la velocidad espacial fue de 21,5 h<sup>-1</sup>.

Para llevar a cabo la reacción se procedió de la siguiente manera:

Se empleó un reactor tubular de vidrio que posee un espiral de precalentamiento, el mismo asegura que el reactivo (tolueno) llegue en forma gaseosa al lecho catalítico. Este reactor a su vez estuvo contenido dentro de un horno tubular, cuya temperatura del horno fue medida por una termocupla y regulada por un controlador de temperatura PID para mantener las condiciones térmicas de la reacción antes mencionada.

---

Los productos de la reacción pasaron a través de la tubería termostatazada mediante una manta de calentamiento y fueron recogidos en una trampa de efluentes o alimentados a un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar de 30 metros de longitud, 0,25mm de diámetro nominal y una composición de 5% fenil metil siloxano. Dicho cromatógrafo se encontraba conectado a una computadora que contiene un programa denominado Instrument on line que funciona como un integrador y realizó el reporte del análisis cromatográfico. (Figura N° 31)

Esta reacción se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.C.V.



**Figura N° 31.** Equipo utilizado en las reacciones de hidrogenación de tolueno.

## CAPÍTULO IV

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En este capítulo del Trabajo Especial de Grado se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de todas las experiencias realizadas.

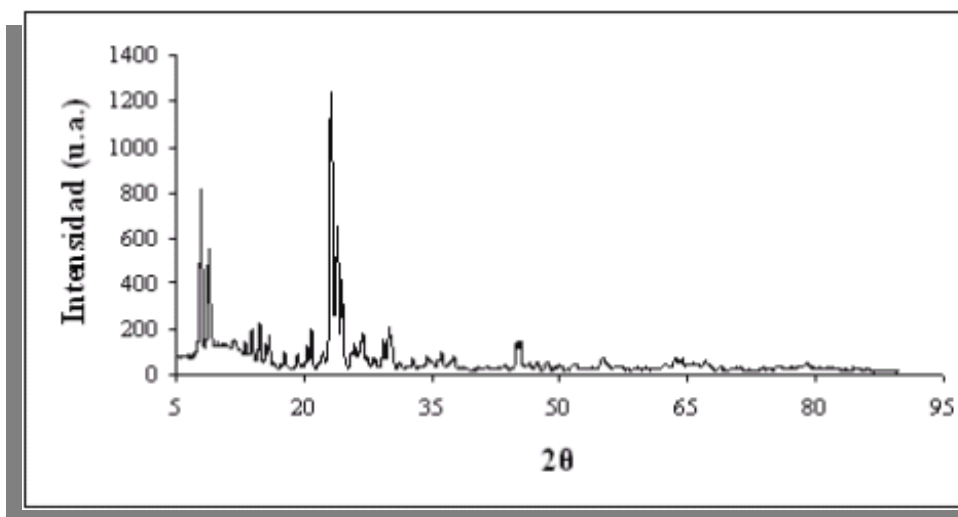
## **4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE CALENTAMIENTO HIDROTERMICO.**

### **4.1.1 Zeolita H-ZSM5**

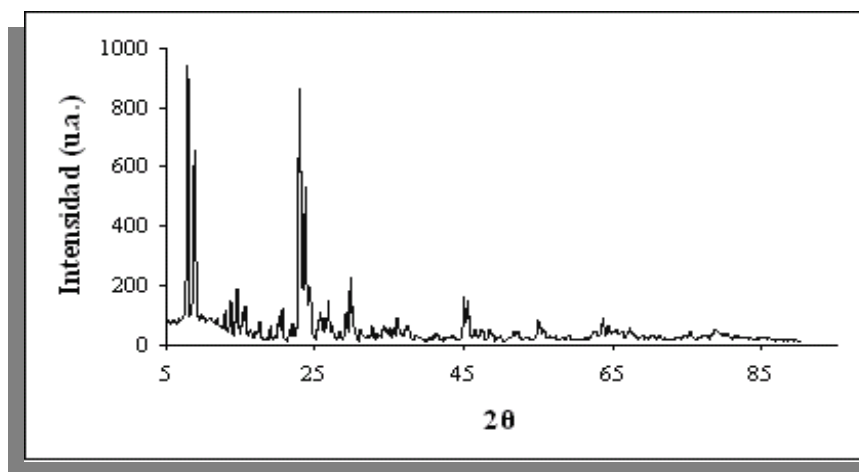
#### **4.1.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

El análisis por difracción de rayos X es una de las técnicas fundamentales para la determinación de las estructuras cristalinas. Esta permite identificar la zeolita sintetizada con apoyo de los difractogramas correspondientes a las zeolitas patrones<sup>(33)</sup>.

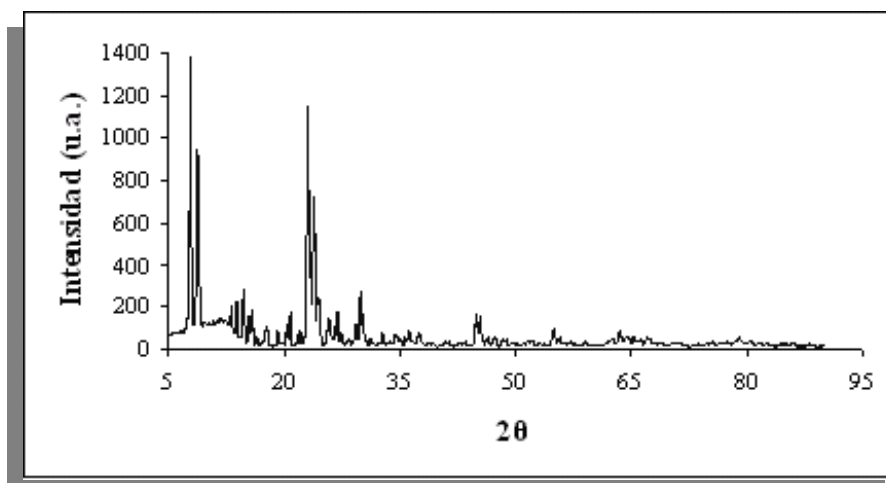
En las Figuras N° 32, 33 y 34 se presentan los difractogramas de la zeolitas H-ZSM5 de relaciones estimadas de Si/Al = 20, 60 y 80, donde se puede observar que los sólidos sintetizados, presentan un difractograma con picos característicos de las zeolitas tipo MFI<sup>(46)</sup>, con un alto grado de orden estructural, lo cual queda evidenciado por la clara definición de la señales y la presencia de una línea base plana.



**Figura N° 32.** Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 20



**Figura N° 33.** Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 60



**Figura N° 34.** Difractograma de rayos X de la zeolita H-ZSM5 con relación estimada de Si/Al = 80

También se puede visualizar en estas figuras un aumento en la intensidad de los picos de difracción a medida que la relación Si/Al se incrementa. Este fenómeno es indicativo de un mayor orden estructural como consecuencia de una contracción más ordenada de la estructura cristalina, la cual es ocasionada por la sustitución de aluminio por silicio en las posiciones tetraédricas; lo que reduce la distancia promedio de enlace T-O-T<sup>(47)</sup>.

#### **4.1.1.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica y Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.**

La técnica de análisis químico por absorción atómica con plasma acoplado inductivamente se utilizó para la determinación de la composición porcentual de las muestras en estudio. Además, se utilizó la técnica de adsorción física de nitrógeno a -196°C para determinar el área superficial específica de los diferentes sólidos.

En la tabla N° 9 se presentan los resultados obtenidos de los análisis químicos y del área superficial específica de los soportes sintetizados.



**Tabla N° 9.** Resultados obtenidos de los análisis químicos y del área superficial específica realizados a los soportes sintetizados.

<b>Soporte</b>	<b>% Si</b>	<b>% Al</b>	<b>Si/Al<sub>Teor.</sub></b>	<b>Si/Al<sub>Exp.</sub></b>	<b>ASE (m<sup>2</sup>/g)</b>
<b>H-ZSM5</b>	25±1	1.12±0.02	20	22	418
<b>H-ZSM5</b>	28±1	0.38±0.02	60	71	413
<b>H-ZSM5</b>	29±3	0.29±0.02	80	96	357

En la tabla N° 9 se aprecia que la relación Si/Al experimental es mayor a la teórica, lo cual ocurre normalmente cuando se usa como agente orientador el catión orgánico TPA<sup>+</sup> en la síntesis de silicoaluminatos<sup>(49)</sup>, haciéndose más evidente cuando la relación Si/Al es elevada. El reemplazo de cationes minerales por cationes orgánicos muy voluminosos conlleva a zeolitas ricas en silicio, lo cual es debido a que un incremento en el volumen hace a los cationes menos aptos para compensar numerosas cargas negativas. Esto facilita la sustitución de Si por Al en la estructura<sup>(15)</sup>.

Por su parte, el valor obtenido del área superficial específica para cada uno de los sólidos son muy cercanos a los valores reportados en la literatura<sup>(47)</sup>, lo que permite deducir que esta zeolita presenta una estructura con porosidad abierta hacia las moléculas de nitrógeno y confirma la cristalinidad del sólido. Aunque el valor del área de la zeolita de relación Si/Al = 96 resultó ser menor en comparación con las otras dos zeolitas, debe tenerse en cuenta que el error asociado al método empleado para la determinación del área superficial es de ±50 m<sup>2</sup>/g, razón por la cual dicho resultado está dentro del rango de valores de área superficial de este tipo de sólidos.

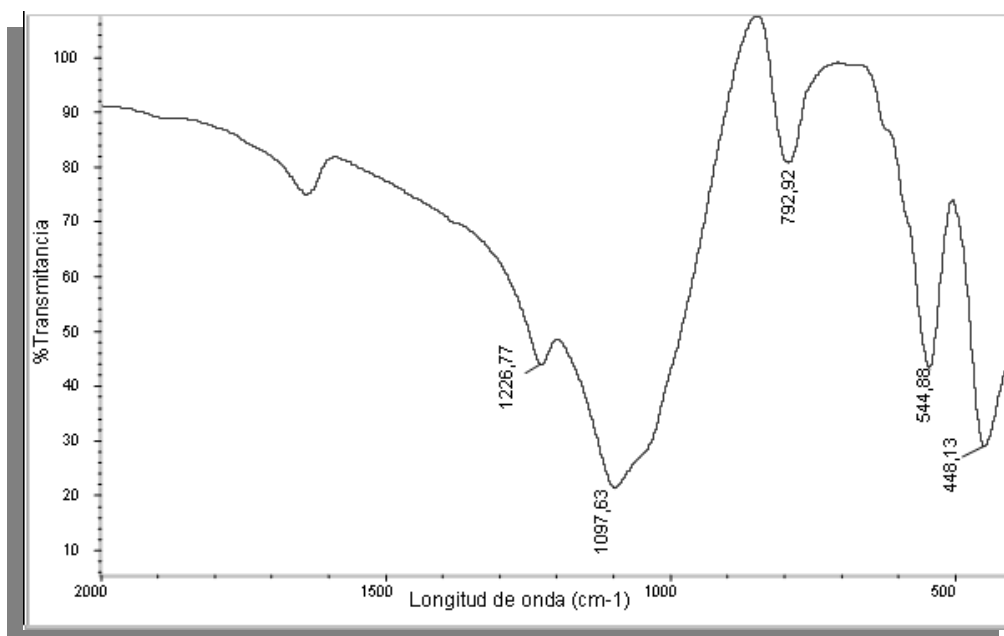
Estos resultados junto con el obtenido por la técnica de difracción de rayos X permiten afirmar que los sólidos sintetizados son zeolitas ZSM5 y además son

materiales adecuados para ser utilizados como soporte de las fases metálicas de platino y paladio para la preparación de los catalizadores bifuncionales.

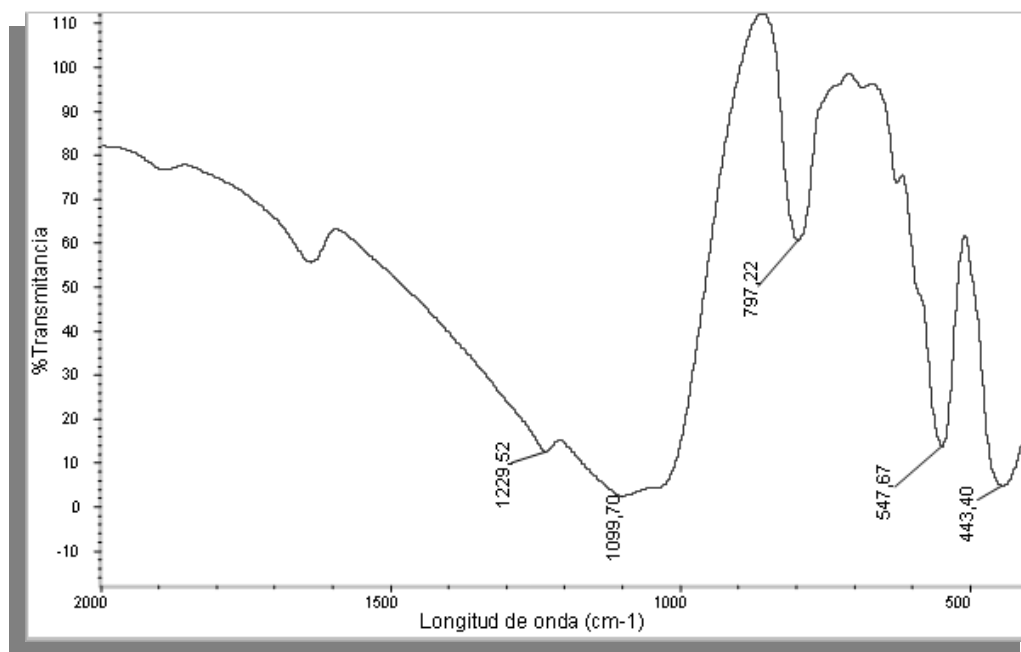
#### **4.1.1.3 Espectroscopia Infrarroja.**

Con esta técnica es posible complementar los resultados obtenidos por difracción de rayos-X. Las bandas de vibración en la región del infrarrojo para la estructura zeolítica, específicamente para las estructuras del tipo MFI, generalmente aparecen entre  $1250\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  <sup>(50)</sup>.

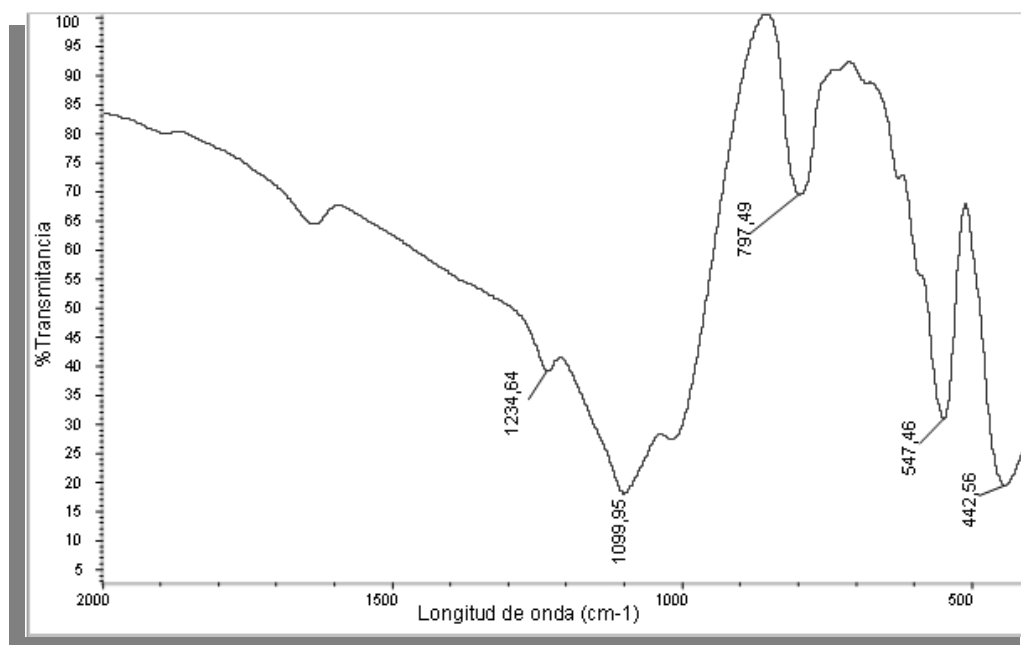
Las figuras N° 35, 36 y 37 muestran los espectros infrarrojos correspondientes a las zeolitas H-ZSM5 sintetizadas con diferentes relaciones Si/Al.



**Figura N° 35.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  para H-ZSM5 de relación Si/Al = 22.



**Figura N° 36.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  para H-ZSM5 de relación Si/Al = 71.



**Figura N° 37.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$  para H-ZSM5 de relación Si/Al = 96.

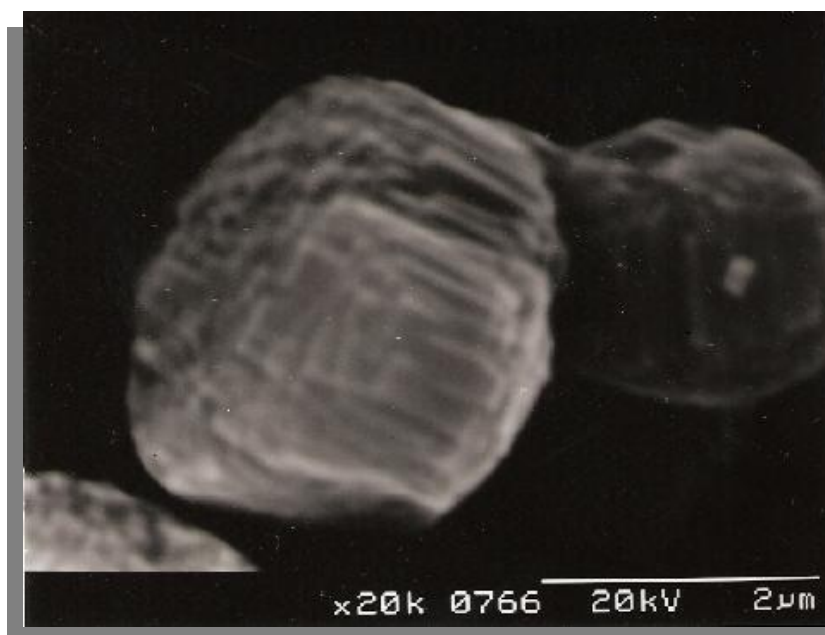
En los gráficos anteriores podemos observar las cinco bandas características de una estructura zeolítica que corresponden a: Estiramiento asimétrico T-O-T ( $1250\text{--}980\text{ cm}^{-1}$ ); estiramiento simétrico T-O-T ( $870\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ ); vibración de doble anillo de cinco miembros ( $550\text{--}627\text{ cm}^{-1}$ ) y el balanceo T-O ( $450\text{ cm}^{-1}$ ), con lo cual queda demostrado que los sólidos objeto de estudio poseen una estructura tipo MFI<sup>(50)</sup>. Además, estos resultados están en concordancia con los obtenidos por difracción de rayos X.

Adicionalmente, se observa que la banda correspondiente a la vibración de doble anillo de cinco miembros se desplaza hacia valores mayores a medida que disminuye el contenido de aluminio, es así como la banda que aparece en  $544\text{ cm}^{-1}$  en el sólido H-ZSM5 con la relación Si/Al = 22, se desplaza hasta llegar a  $547\text{ cm}^{-1}$  en el sólido H-ZSM5 con la relación Si/Al = 96. Este desplazamiento de la frecuencia hacia valores mayores a medida que disminuye el contenido de aluminio, puede deberse a la disminución de los enlaces T-O<sup>(47)</sup>.

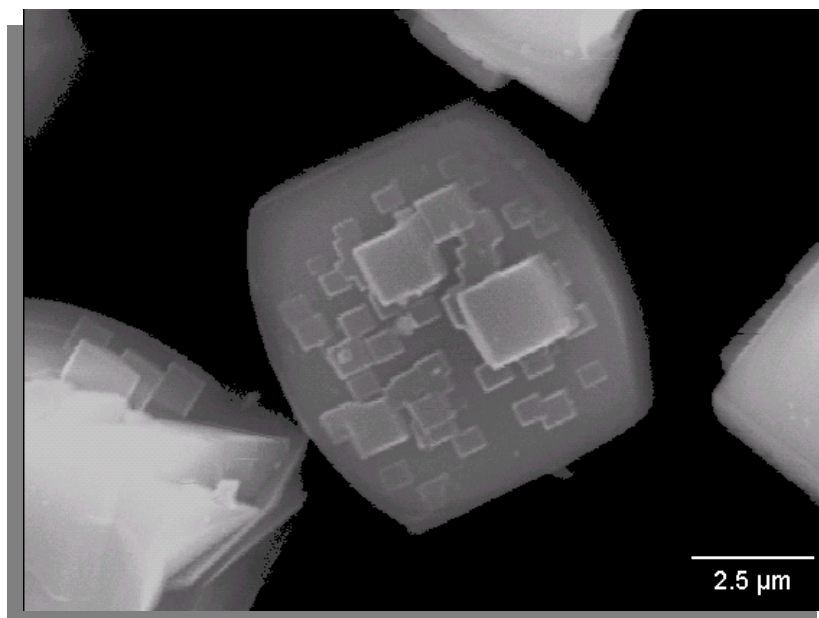
#### 4.1.1.4 Microscopía Electrónica de Barrido.

Los sólidos zeolíticos anteriores también se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) con la finalidad de determinar el tamaño y morfología de sus cristales.

A continuación se presentan las microscopías electrónicas de barrido correspondientes a la zeolita H-ZSM5 de relaciones Si/Al = 22 y 71.



**Figura N° 38.** Microscopía electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 de relación Si/Al = 22 de magnificación 20000.



**Figura N° 39.** Microscopía electrónica de barrido de la zeolita H-ZSM5 de relación Si/Al = 71 de magnificación 20000.

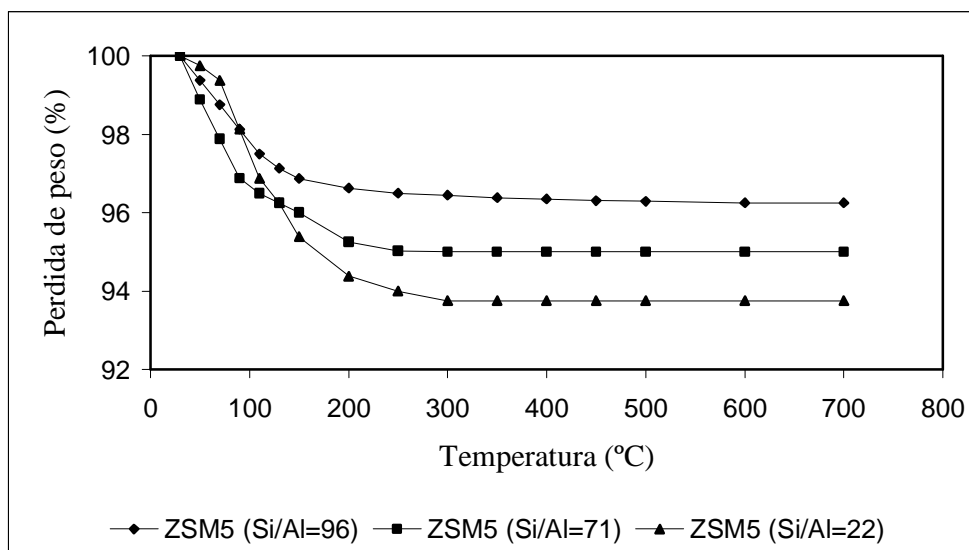
En las figuras N° 38 y 39 se muestran a escala los cristales de los soportes zeolíticos, presentando una estructura tridimensional de simetría ortorrómbica característica de los cristales de este tipo de sólidos sintetizados por el método hidrotérmico <sup>(15)</sup>. Para la zeolita con relación Si/Al = 22 se observan cristales con 3,2μm de largo y 1,8 μm de ancho, mientras que para la zeolita con relación Si/Al = 71 se aprecian cristales con 7,1μm de largo y 5μm de ancho.

Es interesante notar que las dimensiones del cristal aumentan al incrementar el valor de la relación Si/Al. Esto se debe probablemente a un mayor grado de orden estructural para el sólido de mayor relación Si/Al como consecuencia de la sustitución de aluminio por silicio en dicho sólido <sup>(47)</sup>.

#### 4.1.1.5 Análisis Termogravimétrico.

El estudio de las curvas de análisis termogravimétrico permite obtener información acerca del cambio de peso asociado a cambios en la temperatura y la estabilidad térmica del material analizado. En el caso particular de la zeolita ZSM5, esta técnica de caracterización es útil para detectar o descartar la presencia de agente orientador en la estructura del sólido.

La figura N° 40, muestra la variación de la pérdida de peso de las zeolitas H-ZSM5 a distintas relaciones Si/Al en función de la temperatura.



**Figura N° 40.** Análisis termogravimétrico de la zeolita ZSM5 a diferentes relaciones Si/Al

La forma de los termogramas está directamente relacionada con el tipo de compuestos presentes en la estructura de la zeolita estudiada. De manera general, para la zeolita ZSM5 la pérdida de agua es atribuida a la variación de la curva en un rango de temperatura desde la temperatura ambiente hasta 300°C, mientras que una segunda

variación de la curva entre 300°C y 600°C se atribuye a la pérdida de cationes de TPA (agente orientador) <sup>(51)</sup>.

En la figura anterior se observa que las curvas presentan variación solamente en el rango de 25 °C - 300 °C, esta variación se atribuye a la pérdida de agua. A partir de los 300 °C se aprecia que todas las curvas se convierten en líneas horizontales constantes (es decir, no hay pérdida de peso), esto quiere decir que las zeolitas estudiadas no poseen agente orientador y permite afirmar que el proceso de calcinación fue exitoso.

En la tabla N° 10 se muestra la cantidad de pérdida de agua de cada soporte para diferentes relaciones Si/Al, estos valores se calcularon a partir de los termogramas presentados en la figura anterior.

**Tabla N° 10.** Pérdida de agua de la zeolita H-ZSM5 para distintas relaciones Si/Al.

MUESTRA	% PESO
H-ZSM5(Si/Al =22)	6,25
H-ZSM5(Si/Al =71)	3,75
H-ZSM5(Si/Al =96)	2,50

En la tabla anterior se observa que a mayor relación Si/Al, el porcentaje de pérdida de agua disminuye. Esto se debe a que mientras mayor es la relación Si/Al, aumenta el carácter hidrofóbico de la zeolita <sup>(8)</sup> y en consecuencia esta posee menor cantidad de agua fisisorbida dentro de su estructura.

Los resultados de las diferentes caracterizaciones muestran que las zeolitas ZSM5 sintetizadas mediante el método hidrotérmico presentan las características fisicoquímicas necesarias para ser empleados en la preparación de catalizadores

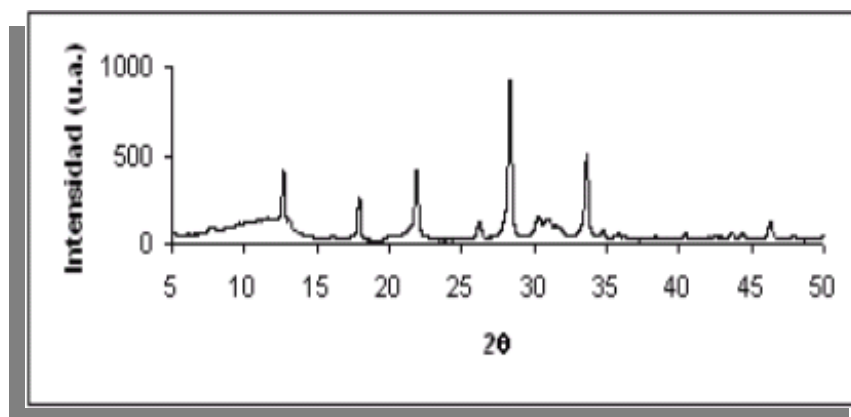


bifuncionales, es decir, poseen la estructura deseada, presentan una adecuada área superficial, poseen la composición química esperada y son térmicamente estables. Más aún, los resultados tienen una total correspondencia entre si y coinciden con lo reportado en la bibliografía <sup>(15)</sup>. Lo dicho anteriormente permite afirmar que la preparación de los sólidos ZSM5 con diferentes relaciones Si/Al mediante la metodología convencional fue exitosa.

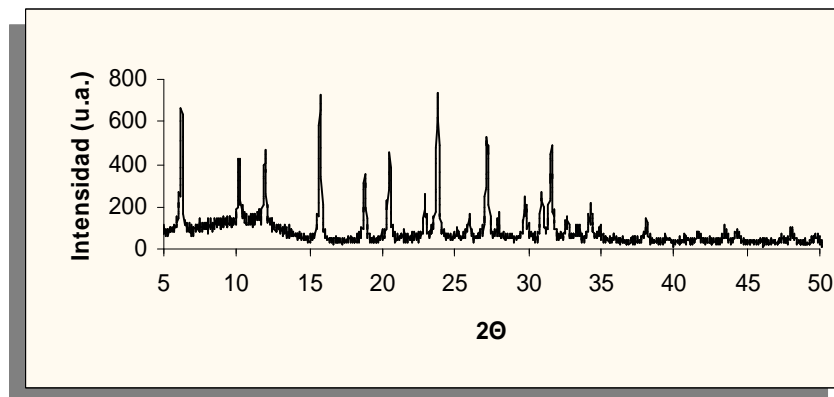
#### 4.1.2 Zeolita Na-Y.

##### 4.1.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En las figuras N° 41 y 42 se muestran los difractogramas del sólido obtenido y de una zeolita Na-Y patrón respectivamente.



**Figura N° 41.** Difractograma de rayos X del sólido obtenido.



**Figura N° 42.** Difractograma de rayos X de una zeolita Na-Y patrón.

Al comparar ambos difractogramas vemos que los picos no coinciden, por lo que se deduce que el sólido obtenido no es zeolita Y.

#### 4.1.2.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica y Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.

Los resultados obtenidos sobre el análisis químico realizado a la zeolita sintetizada se reportan en la tabla N° 11.

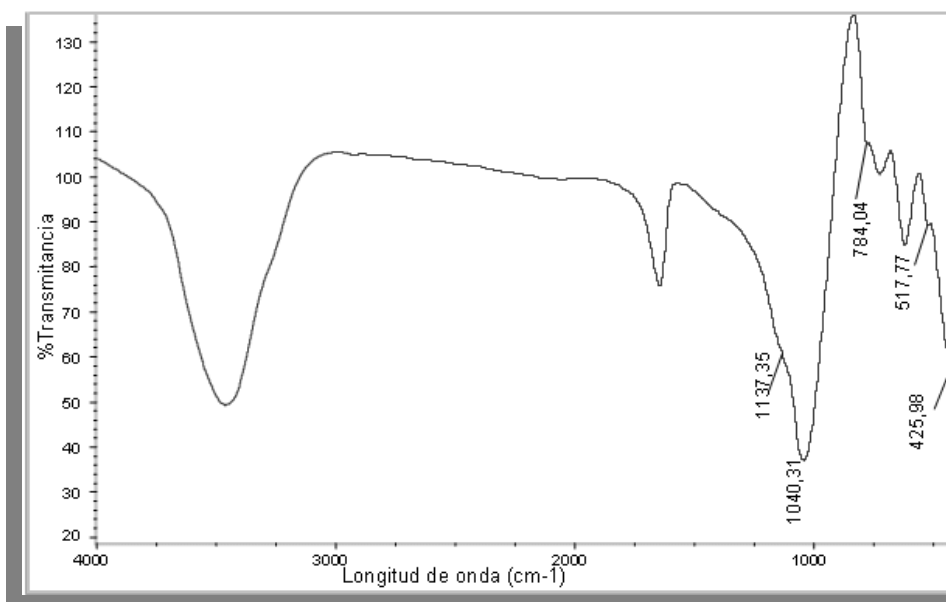
**Tabla N° 11.** Resultados obtenidos del análisis químico y del área superficial específica realizado a la zeolita sintetizada

Muestra	% Si	% Al	Si/Al <sub>teor.</sub>	Si/Al <sub>Exp.</sub>	ASE (m <sup>2</sup> /g)
Na-Y	26.00±	8.10±	3	3.08	446

En la tabla anterior se observa que la relación Si/Al experimental es muy cercana a la teórica. Por su parte, el valor del área superficial es menor en comparación con el de una zeolita Y, el cual es de 700 m<sup>2</sup>/g<sup>(48)</sup>.

### 4.1.2.3 Espectroscopia Infrarroja.

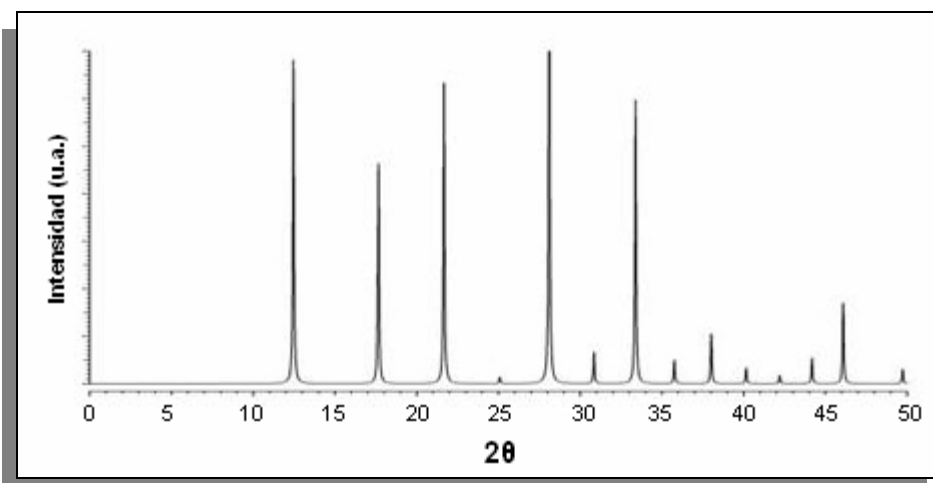
Con la finalidad de seguir evaluando la zeolita obtenida, se presenta a continuación el resultado de la espectroscopia infrarroja.



**Figura N° 43.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  para el sólido obtenido.

Este espectro no posee las bandas características de la zeolita Y, dos de las cuales son  $570\text{ cm}^{-1}$  (banda asociada a la estructura FAU) y  $470\text{ cm}^{-1}$  (balanceo T-O)<sup>(50)</sup>. Esto se corresponde con los resultados obtenidos por DRX, es decir, el sólido obtenido no es zeolita Y.

Es bien conocido el hecho de que en la preparación de la zeolita Y el producto resultante puede ser en muchas ocasiones la zeolita P (que puede ser la especie P1 o la P2)<sup>(15)</sup>, es por ello que a continuación se muestra el difractograma patrón de la zeolita Na-P1.



**Figura N° 44.** Difractograma de rayos de una zeolita Na-P1 patrón.

Al comparar este difractograma con el de de la figura N° 41, se concluye que el sólido sintetizado ha resultado ser la zeolita Na-P1. Este resultado no es extraño, ya que es común la obtención de otras fases cristalinas tales como la zeolita P cuando se emplea el método hidrotérmico para sintetizar la zeolita Y <sup>(3)</sup>.

La síntesis de la zeolita Y se realizó en base a lo reportado por Gianetto G. <sup>(15)</sup>, donde se establece que la síntesis se realiza a 95°C por un período de tiempo de 8 a 15 días. En nuestro caso la síntesis se realizó en 10 días, probablemente este tiempo de reacción no es el más favorable para la formación de la zeolita Y. Trabajos posteriores son necesarios para deducir cual es el tiempo de reacción adecuado para obtener la zeolita Y y evitar la formación de la zeolita Na-P1.

## **4.2 CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS SINTETIZADOS POR MICROONDAS.**

Tal y como se mencionó en la revisión bibliográfica, las microondas representan una técnica alternativa de calentamiento en el campo de la química. En

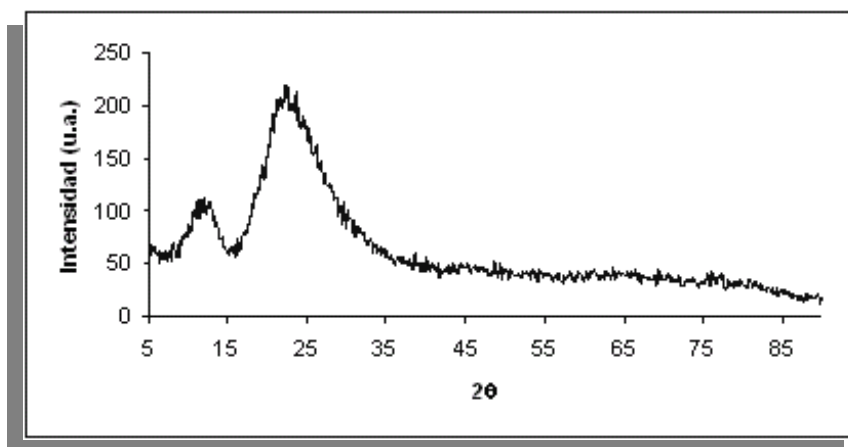
esta sección se pretende demostrar que las microondas pueden ser empleadas para sintetizar zeolitas en tiempos bastantes cortos.

Por su parte, la zeolita ZSM5 es generalmente sintetizada en la presencia de compuestos orgánicos (como por ej. el bromuro de terapropil amonio) que actúan como agente orientador de la estructura <sup>(15)</sup>. Sin embargo, más recientemente se han estado desarrollando nuevas metodologías para la síntesis de la zeolita ZSM5 sin el uso de agente orientador <sup>(11)</sup>. El uso del bromuro de tetrapropil amonio tiene como desventaja su elevado costo y además se comporta como un contaminante medioambiental <sup>(11)</sup>. Inconvenientes como estos justifican la síntesis de la zeolita ZSM5 en ausencia de agente orientador.

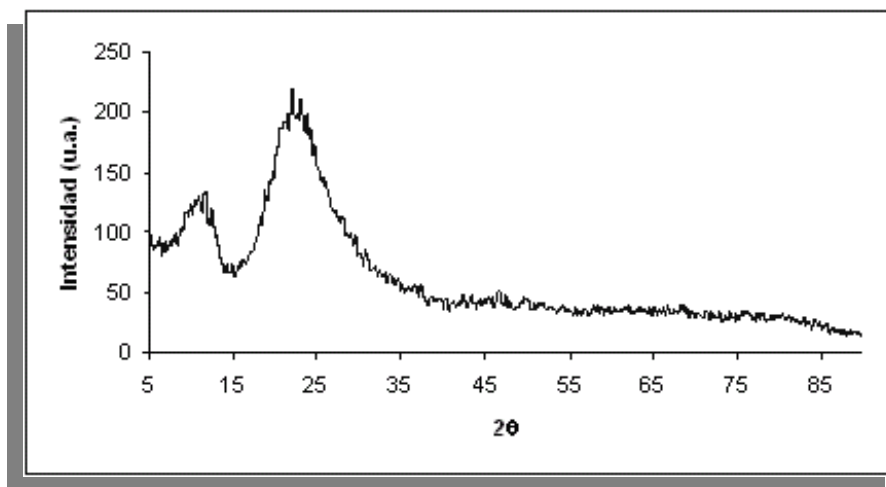
A continuación se discuten los resultados obtenidos para la zeolita Na-ZSM5 (con una relación Si/Al estimada de 20 y 80) sin el uso de bromuro de tetrapropil amonio y empleando la técnica de calentamiento por microondas.

#### **4.2.1 Difracción de rayos X**

Con la finalidad de investigar si los sólidos sintetizados mediante el método explicado anteriormente corresponden a la zeolita ZSM-5, las muestras obtenidas se analizaron con la técnica de DRX. En las siguientes figuras se muestran los difractogramas obtenidos para las zeolitas Na-ZSM5(20) y Na-ZSM5(80), las cuales una vez sintetizadas, solo fueron lavadas y filtradas.

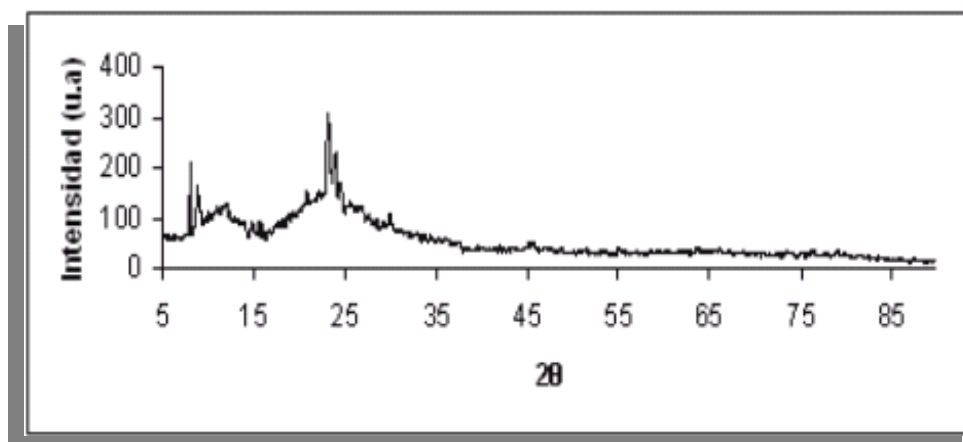


**Figura N° 45.** Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5(Si/Al = 20) sin calcinar



**Figura N° 46.** Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5(80) sin calcinar

En las figuras anteriores se observa que los difractogramas no poseen señales bien definidas, sin embargo las señales que están entre  $5^\circ$  y  $10^\circ$  y entre  $20^\circ$  y  $25^\circ$  tienden a parecerse a las de una zeolita ZSM5. El hecho de que estos difractogramas no posean señales bien definidas puede deberse a que la estructura aún no está bien formada. Es por esto que las zeolitas preparadas fueron calcinadas, sus difractogramas se presentan a continuación.



**Figura N° 47.** Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al teórico = 20) calcinada

En la figura anterior se observa que el sólido sintetizado luego de ser calcinado, presenta un difractograma con picos característicos a las zeolitas tipo MFI<sup>(15)</sup>, lo cual es evidencia de que se obtuvo la zeolita deseada. Se cree que probablemente el proceso de calcinación suministró energía adicional a la del calentamiento con microondas, ayudando en la formación de la estructura de la zeolita.

Sin embargo, en este gráfico se observa que la línea base no es plana, lo cual probablemente significa que el sólido sintetizado aún posee una fase amorfa. Debe aclararse que esta síntesis se hizo de acuerdo a lo reportado por Cheng Y.<sup>(11)</sup>, quien preparó la zeolita ZSM5 sin agente orientador y empleando calentamiento convencional a 180 °C por 24 horas. No obstante, nuestra síntesis se realizó con un tratamiento térmico diferente, ya que se empleó radiación de microondas y el calentamiento se aplicó en dos etapas (160 °C por un minuto seguido de 140 °C por 30 minutos), este proceso de calentamiento se tomó en base a lo reportado por Arafat<sup>(3)</sup>.

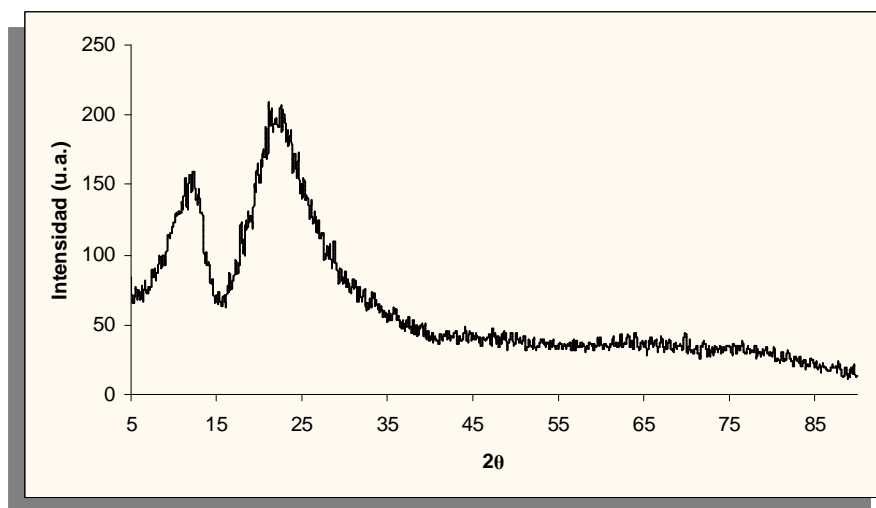
De acuerdo a lo explicado anteriormente, se cree que la fase amorfa observada en la figura N° 47 se debe a que los parámetros empleados en la segunda etapa de calentamiento no son los óptimos para la síntesis. El hecho de que la síntesis se haga sin una sustancia que oriente la estructura, podría implicar que en la segunda etapa de calentamiento se necesite una temperatura de reacción más alta o un período de tiempo más largo para permitir la formación completa de los cristales de la zeolita.

Por su parte, Arafat <sup>(3)</sup> demostró que una alta concentración de NaOH en el gel de reacción conlleva a la disolución de los cristales de la zeolita ZSM5 bajo la acción de las microondas, lo cual implica la formación de una fase amorfa. En nuestro caso, el gel de síntesis presentó una composición molar de  $9\text{NaOH} : 18\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ , la cual es relativamente alta en NaOH. Probablemente esta alta concentración de NaOH en presencia de las microondas también puede estar relacionada con la fase amorfa observada en la zeolita Na-ZSM5(Si/Al = 20) sintetizada.

Otra posible explicación a lo observado en el difractograma de la figura anterior es que la distribución de tamaño de los cristales de la zeolita sea amplio, incluyendo cristales de tamaño nanométrico. Sin embargo, son necesarios estudios posteriores para demostrar esto.

En la próxima figura se muestra el difractograma para la zeolita ZSM-5 (Si/Al=80) calcinada





**Figura N° 48.** Difractograma de rayos X de la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al teórico = 80) calcinada

En este caso se observa que a pesar de que la zeolita ZSM-5 (Si/Al=80) calcinada fue calcinada, el difractograma sigue presentando señales poco definidas. Debe recordarse que para esta zeolita el tiempo de la segunda etapa de calentamiento fue de 15 minutos mientras que para el caso de la zeolita ZSM-5 (Si/Al=20) el tiempo fue de 30 minutos. Es posible que la zeolita sintetizada a 15 minutos no haya tenido suficiente tiempo para que se formara su estructura, adicionalmente, no se descarta la posibilidad de este sólido también haya sufrido la disolución de sus cristales que puede causar el NaOH a altas concentraciones en presencia de las microondas. .

A pesar de esta fase amorfa, el resultado experimental es bueno ya que se ha logrado sintetizar la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al=20) sin el uso del costoso y contaminante agente orientador, además la síntesis con microondas tan solo duró 30 minutos, mientras que se necesitan de 48 horas a 14 días usando el calentamiento convencional <sup>(15)</sup>. Cabe destacar que ya se han reportado trabajos sobre materiales zeolíticos parcialmente amorfos. En tal sentido, C. Nicolaidis <sup>(52)</sup> demostró que al usar temperaturas de reacción bajas, se puede obtener la zeolita ZSM5 parcialmente amorfa. Dicho sólido fue sometido a estudios catalíticos, encontrándose que ofrece

mayor rendimiento, selectividad y estabilidad hacia la reacción de isomerización de 1-buteno en comparación con la zeolita ZSM5 altamente cristalina; esto es una clara evidencia de que este tipo de materiales semiamorfos pueden ser empleados satisfactoriamente en la catálisis.

#### 4.2.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica y Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.

A continuación se muestran los resultados correspondientes al análisis químico y el área superficial específica de la zeolita Na-ZSM5 sintetizada por el método de microondas.

**Tabla N° 12.** Resultados del análisis químico y área superficial específica para el soporte Na-ZSM5 sintetizado por microondas

Muestra	% Si	% Al	Si/Al <sub>Teor.</sub>	Si/Al <sub>Exp.</sub>	ASE (m <sup>2</sup> /g)
Na-ZSM5	39.0±0.3	1.2±0.1	20	31	92
	-	-	80	-	74

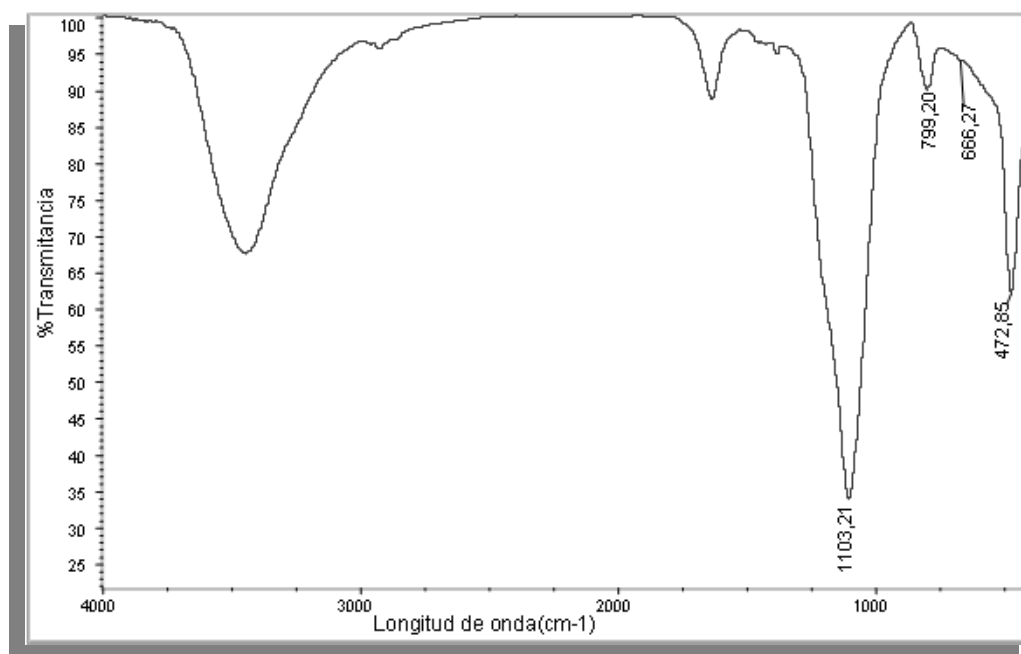
En la tabla N° 12 se observa que la relación Si/Al experimental es mayor que la teórica, lo cual quiere decir que el aluminio no se incorporó totalmente a la estructura de la zeolita. Esto probablemente se debe a que parte del aluminio que se incorporó a la estructura se disolvió por causa de la alta concentración de NaOH o que el calentamiento no fue suficiente para incorporar completamente el aluminio a la estructura.

En la tabla anterior también se observa que los valores del área superficial específica de las zeolitas obtenidas son bajos en comparación con las que se obtuvieron para los sólidos ZSM5 sintetizados por la vía convencional (ver tabla N°

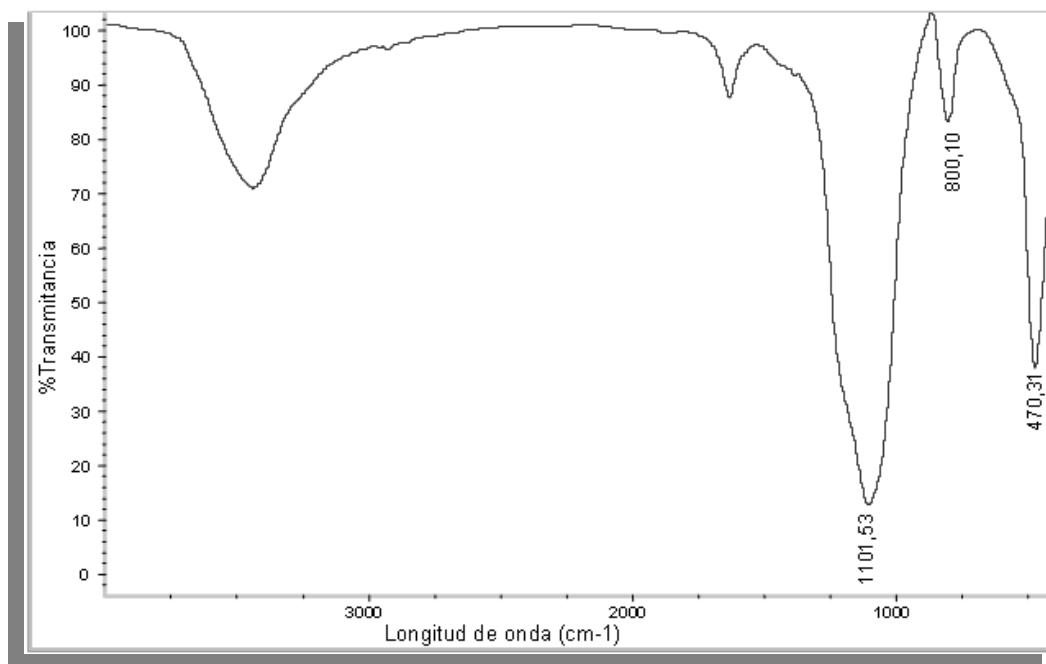
9). Esto se debe posiblemente a la fase amorfa presente en la zeolita sintetizada por microondas <sup>(53)</sup>.

### 4.2.3 Espectroscopia Infrarroja.

Continuando con el análisis, ahora se presentan los espectros infrarrojos obtenidos para las zeolitas estudiadas en esta sección.



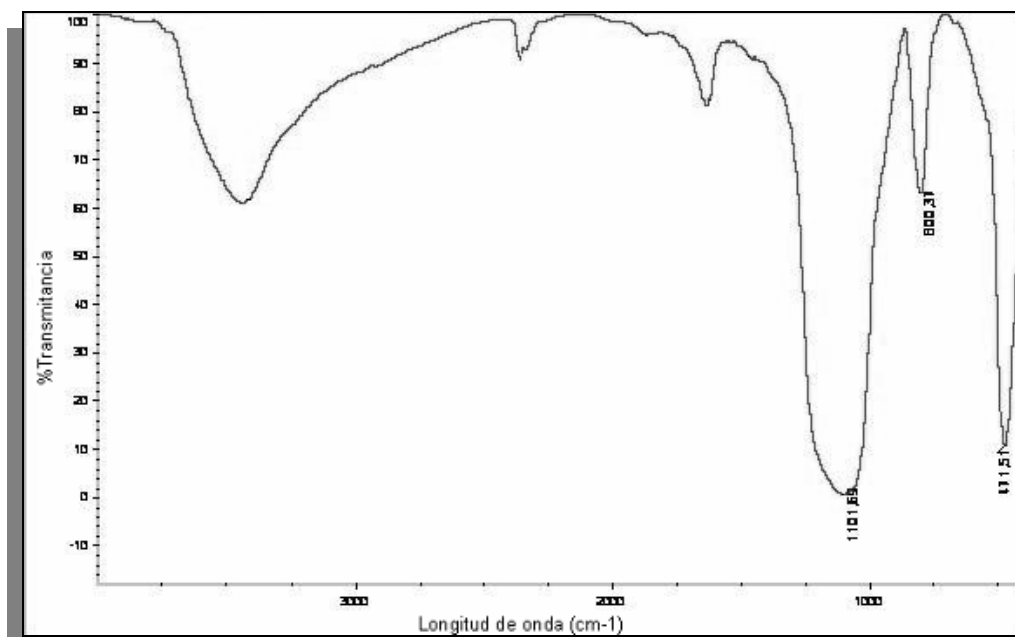
**Figura N° 49.** Espectro Infrarrojo en la región entre 400 cm<sup>-1</sup> y 4000 cm<sup>-1</sup> para Na-ZSM5(Si/Al=31) sin calcinar.



**Figura N° 50.** Espectro Infrarrojo en la región entre 400  $\text{cm}^{-1}$  y 4000  $\text{cm}^{-1}$  para Na-ZSM5(Si/Al=31) calcinada.

En estos espectros se observan algunas de las señales características de una zeolita ZSM5: estiramiento asimétrico T-O-T ( $1103\text{cm}^{-1}$  y  $1101\text{cm}^{-1}$  para las figuras N° 49 y 50 respectivamente), estiramiento simétrico T-O-T ( $799\text{cm}^{-1}$  y  $800\text{cm}^{-1}$ ) y el balanceo T-O ( $472\text{cm}^{-1}$  y  $470\text{cm}^{-1}$ ). Sin embargo, no aparecen el resto de las bandas características: la vibración de doble anillo de cinco miembros ( $550\text{-}627\text{cm}^{-1}$ ) y una señal de aproximadamente  $1225\text{cm}^{-1}$  que forma parte de la banda del estiramiento asimétrico. El hecho de que no aparezcan todas las bandas características probablemente significa que la estructura de la zeolita no está completamente formada, tal y como se concluyó con los análisis de DRX.

La siguiente figura es el espectro infrarrojo perteneciente a la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al=80) calcinada.



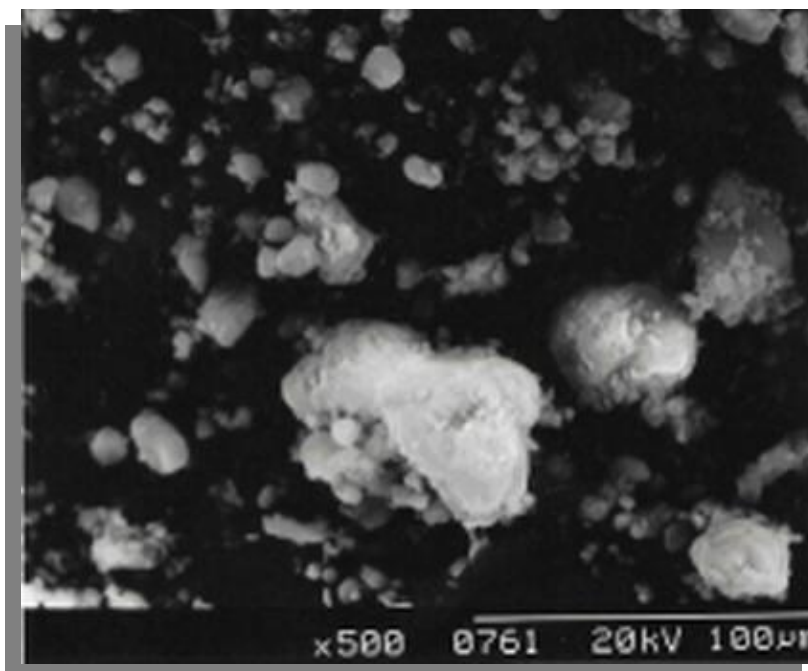
**Figura N° 51.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  para Na-ZSM5(Si/Al=80) calcinada.

Como puede observarse en la figura anterior, el espectro infrarrojo de esta zeolita también carece de la banda de la vibración de doble anillo de cinco miembros y de la banda del estiramiento asimétrico, el razonamiento en este caso es análogo al del caso anterior, es decir, la estructura del sólido no está completamente formada.

#### 4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Con el fin de estimar el tamaño y la morfología de la zeolita sintetizada por microondas, se muestran a continuación las microscopias electrónicas de barrido:

En las figuras N° 52 y 53 se presentan las microscopias electrónicas de barrido para las zeolitas Na-ZSM5 sintetizadas por microondas y por el método de calentamiento hidrotérmico.



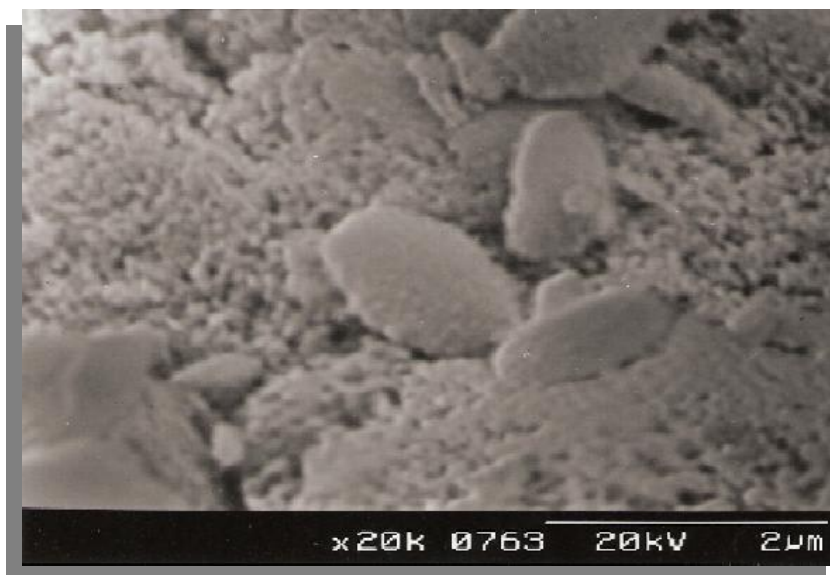
**Figura N° 52.** Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 sin agente orientador de relación Si/Al = 31 sintetizada por microondas, la magnificación es 50000.



**Figura N° 53.** Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 de relación Si/Al = 22 sintetizada con agente orientador y por calentamiento hidrotérmico, la magnificación es 50000.

En la figura N° 52 se observan partículas pequeñas bien dispersas y algunas pocas acumuladas, esta zeolita fue sintetizada por el método de calentamiento con microondas. Con respecto a la zeolita sintetizada por el método hidrotérmico (figura N° 53), esta presenta partículas más aglomeradas debido la presencia de agua ocluida en su estructura, esto es consecuencia de su mayor carácter hidrofílico (menor relación Si/Al) en comparación con la zeolita preparada por irradiación de microondas.

Seguidamente se muestra la microscopia electrónica de barrido para la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al=31) sintetizada por microondas y a una amplificación diferente.



**Figura N° 54.** Microscopia electrónica de barrido de la zeolita Na-ZSM5 (Si/Al = 31) sin agente orientador, sintetizada por microondas, la magnificación es 20000.

En esta microscopia se observan cristales con aproximadamente  $1,5\mu\text{m}$  de largo y de  $0,9\mu\text{m}$  ancho. Estos cristales son más pequeños en comparación con las zeolitas sintetizadas por la metodología convencional (ver figuras N° 38 y 39), este

fenómeno ya ha sido observado cuando se sintetizan zeolitas con calentamiento por microondas <sup>(54)</sup>

En la figura N° 54 también es posible apreciar que los cristales presentan una morfología elipsoidal mientras que con el método hidrotérmico los cristales son ortorrómbicos (ver figuras N° 38 y 39), esta diferencia en la morfología aún no está bien entendida. Sin embargo, se cree que la forma elipsoidal es causada por la colisión de los núcleos al comienzo de la formación del cristal debido a la energía de las microondas <sup>(54)</sup>.

Con los resultados obtenidos en esta sección queda demostrado que es posible la síntesis de la zeolita ZSM5 parcialmente cristalina sin agente orientador y conjuntamente con calentamiento por microondas, lo cual aún no ha sido reportado en la literatura. Como pudo verse, los tiempos de síntesis son tan cortos que la preparación del sólido Na-ZSM5 (Si/Al=20) duró tan solo 30 minutos, lo cual representa un ahorro de tiempo del 98,95% en comparación con el método hidrotérmico. Finalmente, vale la pena destacar que los resultados e interpretaciones que se han presentado en esta sección forman parte de estudios preliminares y pueden ser optimizados en trabajos posteriores, después de todo, la técnica de calentamiento por microondas es un método joven y aún no está bien comprendido <sup>(24)</sup>.

### **4.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES SINTETIZADOS POR EL MÉTODO DE INTERCAMBIO - IMPREGNACIÓN Y POR EL MÉTODO DE MICROONDAS.**

Los catalizadores que se presentan a continuación fueron soportados sobre la zeolita ZSM-5 sintetizada a diferentes relaciones Si/Al y sobre una zeolita Y comercial.

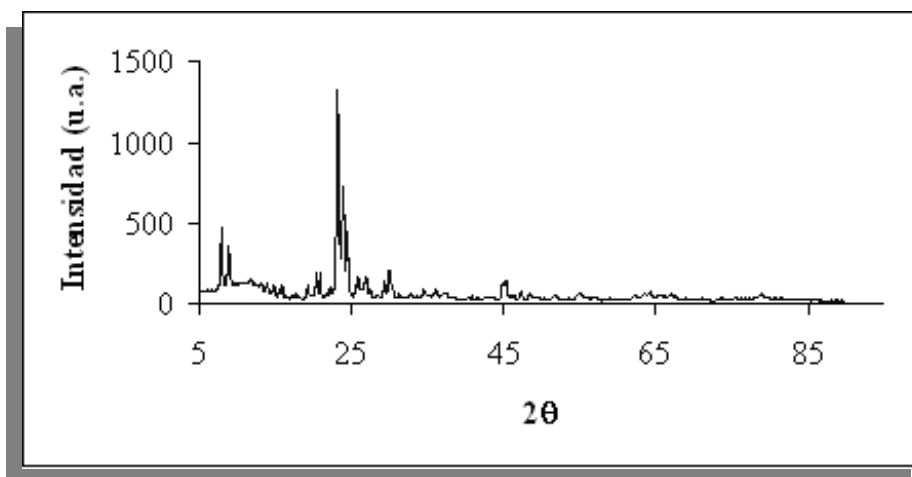


### 4.3.1 Catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita ZSM5

#### 4.3.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

##### 4.3.1.1.1 Catalizadores de Platino (Pt)

Seguidamente se presenta el difractograma correspondiente al catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), sintetizado por el proceso poliol con calentamiento por microondas a una potencia de irradiación de 358W y por un período de tiempo de 60 segundos.



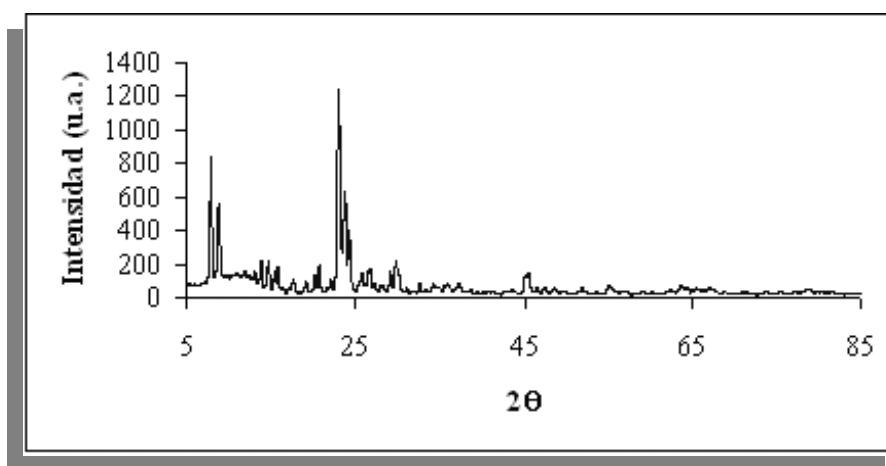
**Figura N° 55.** Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente).

En esta figura se puede apreciar que luego de la introducción de la fase metálica al soporte zeolítico, el difractograma sigue presentando las señales características de una zeolita ZSM5, esto quiere decir, que la incorporación de las

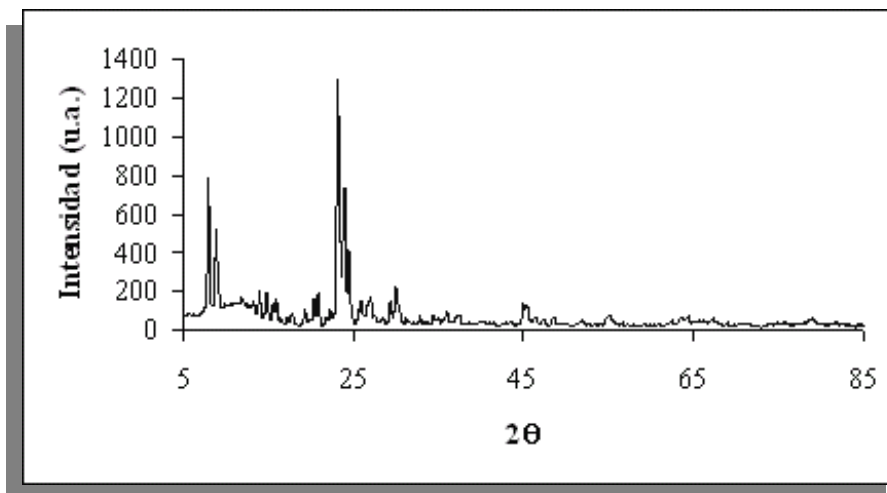
partículas metálicas mediante el método poliol no afecta la estructura cristalina del soporte.

#### 4.3.1.1.2 Catalizadores de Paladio (Pd)

Las figuras N° 56 y 57 presentan los difractogramas de rayos X correspondientes a los catalizadores de paladio soportados sobre la zeolita H-ZSM5 sintetizados por el método de intercambio-impregnación y por el método de microondas respectivamente.



**Figura N° 56.** Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 0,55%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), sintetizado por el método de intercambio-impregnación.



**Figura N° 57.** Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 0,55% Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22), sintetizado por el método poliol (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente).

Los difractogramas de las figuras N° 56 y 57 muestran una clara similitud entre si, por lo tanto se deduce que mediante el proceso poliol se pueden obtener catalizadores bifuncionales que desde el punto de vista estructural son similares a los que se obtienen por el método de intercambio-impregnación. Sin embargo ambos métodos presentaron una gran diferencia respecto al tiempo de síntesis, mientras que con el método de intercambio-impregnación se necesitó de 24 horas de preparación, con el proceso poliol por irradiación microondas la síntesis apenas duró 30 minutos, lo cual se traduce en un ahorro de tiempo del 98%.

#### 4.3.1.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica.

A través de esta técnica de caracterización se determinaron los porcentajes reales de las diferentes fases metálicas (Platino y Paladio) presentes en los catalizadores bifuncionales preparados por ambos métodos. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

### 4.3.1.2.1 Catalizadores de Platino (Pt)

#### 4.3.1.2.1.1 Catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)

En la tabla N° 13 se observan los valores del porcentaje de fase metálica para los diferentes catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) sintetizados por el proceso poliol y por el método de intercambio-impregnación, el porcentaje de fase metálica teórico es del 1%.

**Tabla N° 13.** Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22).

Catalizadores	Potencia (W)	Tiempo (seg.)	Pt %(p/p)
Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	358	60	1.17±0.02
Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		30	1.15±0.03
Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	190	60	1.04±0.03
Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		30	0.70±0.01
Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Convencional		0.75±0.03

En la tabla anterior se observa que todos los valores para el porcentaje de platino son cercanos al teórico, la pequeña diferencia entre los resultados obtenidos y el valor teórico se debe a los errores experimentales tanto en la preparación como en la caracterización.

Adicionalmente se deduce que el método poliol es efectivo para soportar una fase metálica con el porcentaje deseado, además, la variación de la potencia y el tiempo de irradiación no afectan el contenido de metal en la zeolita.

#### 4.3.1.2.1.2 Catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 de distintas relaciones Si/Al.

En la siguiente tabla, se muestran los diferentes valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores de platino a distintas relaciones Si/Al sintetizados por el proceso poliol (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente), el porcentaje de platino teórico es de 1%.

**Tabla N° 14** Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 de diferentes relaciones Si/Al, (potencia y tiempo de irradiación: 358W y 60seg respectivamente)

Catalizadores	Pt %(p/p)
Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	1.17±0.02
Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 71)	0.90±0.04
Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 96)	0.83±0.01

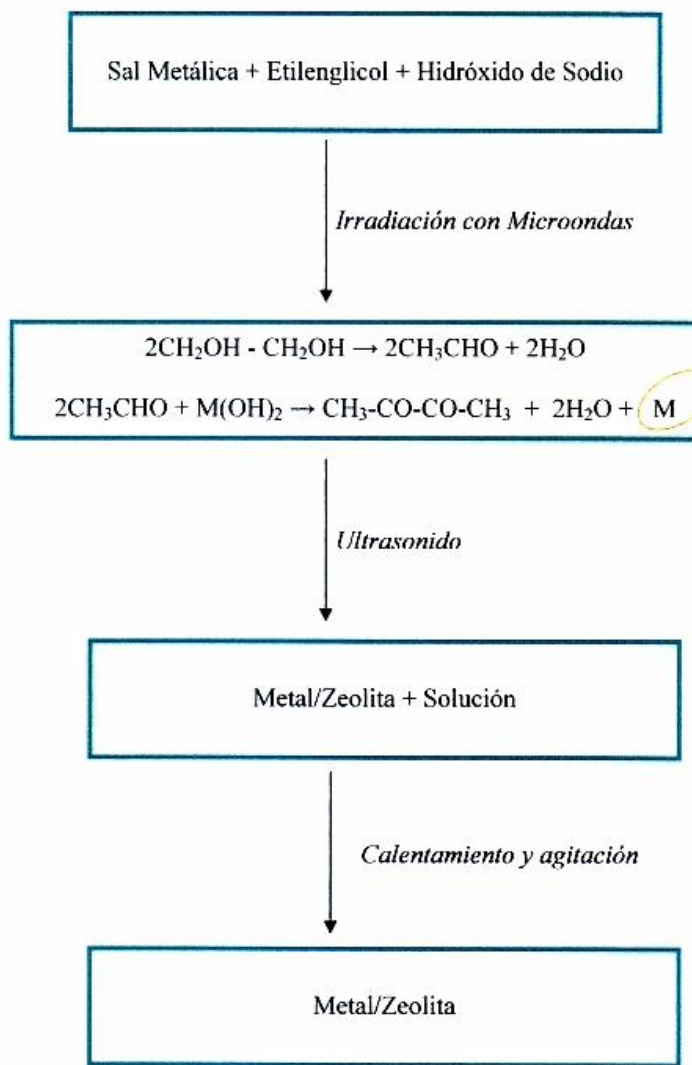
En esta tabla se observa que la cantidad de platino soportado con el proceso poliol con irradiación por microondas es cercana a la teórica, independientemente de la relación Si/Al. Esto se debe a que el soporte zeolítico no está en contacto con las partículas metálicas durante la formación de las mismas. Para entender esto mejor veamos en el siguiente esquema cómo funciona el proceso poliol

**Paso 1**  
Los reactivos son mezclados

**Paso 2**  
La mezcla es calentada con microondas y ocurre la reacción química. El etilenglicol se descompone en acetaldehído y reacciona con la sal metálica para producir las partículas metálicas (M) reducidas. *Esta etapa es independiente del soporte zeolítico*

**Paso 3**  
La solución resultante en el paso 2 se mezcla con la zeolita y es tratada con ultrasonido para introducir la cantidad de metal producido en la matriz de la misma

**Paso 4**  
La solución resultante en el paso 3 es calentada y agitada hasta su evaporación. En esta etapa se impregnan sobre la zeolita las partículas metálicas que no hayan podido ser introducidas en la etapa anterior



**Figura N° 58.** Esquema del funcionamiento del Proceso polioliol con calentamiento por microondas

### 4.3.1.2.2 Catalizadores de Paladio (Pd)

#### 4.3.1.2.2.1 Catalizador 0,55%Pd/H-[Al]ZSM5 de distintas relaciones Si/Al.

Para el caso de los catalizadores de paladio, hay que destacar que el porcentaje teórico es de 0,55%, este porcentaje corresponde a un igual número de átomos de platino al 1,00%.

En la tabla N° 15 se presentan los valores obtenidos del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pd/H-[Al]ZSM5 sintetizados por el método de intercambio-impregnación y por el proceso poliol.

**Tabla N° 15** Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pd/H-ZSM5 de diferentes relaciones Si/Al.

Catalizadores	Potencia (W)	Tiempo (seg)	Pd %(p/p)
Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 22)	358	60	0.47±0.04
Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 96)			0.42±0.02
Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 22)	Convencional		0.45±0.01

Los resultados mostrados en la tabla anterior coinciden con lo observado en el caso de los catalizadores de platino, es decir, los porcentajes de fase metálica experimentales son cercanos a los teóricos, la cantidad de metal soportado es similar para ambos métodos, y es independiente de la relación Si/Al y de la potencia y tiempo de irradiación

### 4.3.1.3 Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.

El propósito de esta técnica es verificar que los catalizadores preparados no presenten porosidad bloqueada hacia las moléculas de nitrógeno.

#### 4.3.1.3.1 Catalizadores de Platino (Pt)

La tabla N° 16 presenta los valores del área superficial específica para diferentes catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5 preparados por ambos métodos

**Tabla N° 16.** Valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-ZSM5 preparados por el método de intercambio-impregnación y por el método de microondas

Muestra	Potencia (W)	Tiempo (seg)	ASE (m <sup>2</sup> /g)
1.17% Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	358	60	356
0.90% Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 71)			265
1.04% Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	190		251
0.75% Pt/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	Convencional		386

En esta tabla se observa que todos los catalizadores sintetizados por el proceso polioliol presentan áreas más bajas en comparación con el área del soporte original ( $\approx 400 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Esto se debe probablemente a la presencia de etilenglicol ocluido en los poros de la zeolita, si bien esta sustancia es evaporada en la etapa de secado del catalizador a 90°C, se debe tener en cuenta que el punto de ebullición del etilenglicol es 200 °C, por lo tanto su evaporación a 90°C es incompleta y buena parte de dicha sustancia permanece en el catalizador.

No obstante, *esto no representa problema alguno* ya que cuando estos catalizadores son sometidos al proceso de reducción (6 horas a 500 °C en flujo



continuo de hidrogeno), todo el etilenglicol debe ser evaporado y por lo tanto expulsado del interior del sólido. Una evidencia de esto es la alta actividad catalítica que presentan estos catalizadores preparados por el método poliol, lo cual será estudiado más adelante.

Por su parte, en la tabla anterior se observa que al disminuir la potencia de irradiación, el área del catalizador disminuye. Sin embargo no hay alguna explicación con la que se pueda asegurar que la potencia de irradiación afecta al área superficial del sólido, de hecho, en la literatura aún no hay algo reportado al respecto. Es por esto que la hipótesis del etilenglicol ocluido es la más lógica para explicar la disminución del área.

#### 4.3.1.3.2 Catalizadores de Paladio (Pd)

En la tabla N° 17 se reportan los valores del área superficial específica para los catalizadores de Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 22) preparados por ambos métodos

**Tabla N° 17.** Valores del área superficial específica para los catalizadores Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)

Muestra	Potencia (W)	Tiempo (seg)	ASE (m <sup>2</sup> /g)
0.47% Pd/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	358	60	300
0.45% Pd/H-ZSM5 (Si/Al = 22)	convencional		367

Al igual que en los casos anteriores, en esta tabla se observa que el área del catalizador preparado por el proceso poliol es menor a la del área original del soporte. En el caso del catalizador preparado por la metodología convencional, este presenta un área cercana a la del soporte original.

En definitiva, el proceso poliol con irradiación de microondas también permite incorporar la fase metálica sin afectar la estructura cristalina del soporte. La disminución observada en el área superficial es tan solo un bloqueo temporal causado por el etilenglicol y como se menciona anteriormente, el etilenglicol es eliminado en la etapa de reducción del catalizador, esto puede ser verificado en trabajos posteriores haciendo análisis de área superficial específica a los catalizadores sometidos al proceso de reducción.

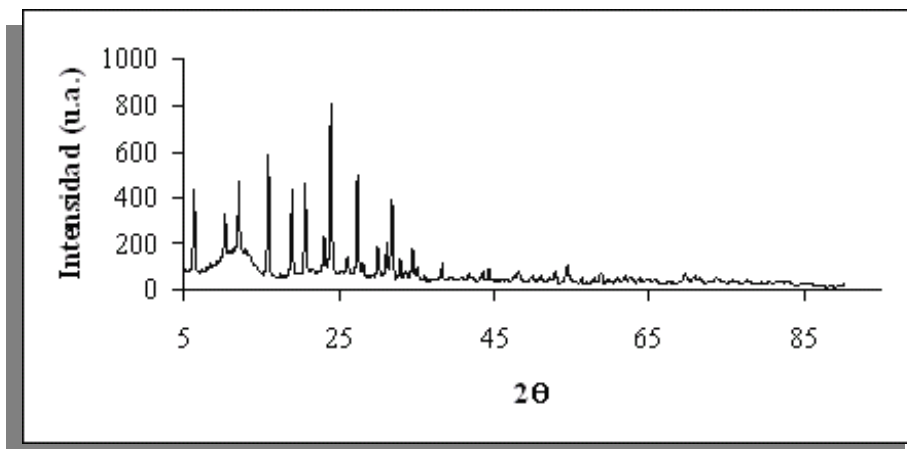
### **4.3.2 Catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita Y**

Vale la pena destacar que la zeolita Y usada como soporte de los catalizadores es una zeolita comercial, fue suministrada por el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, las características fisicoquímicas de dicho sólido se muestran en el apéndice de este trabajo especial de grado.

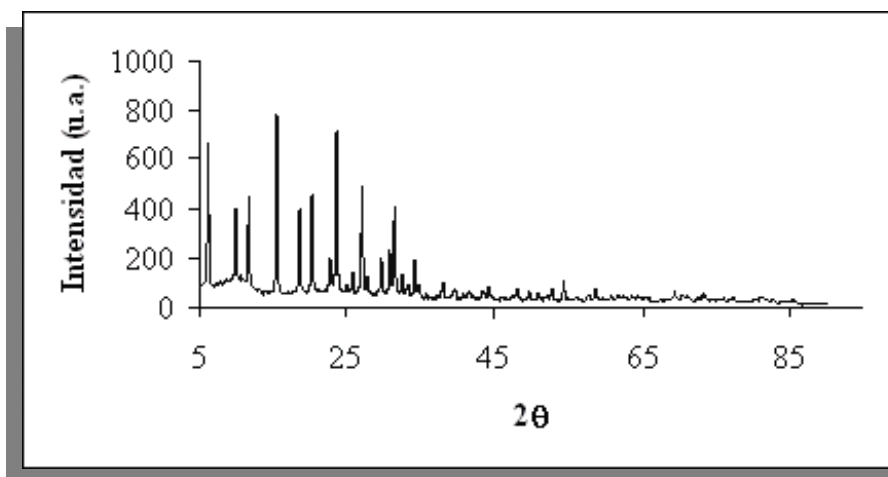
#### **4.3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).**

##### **4.3.2.1.1 Catalizadores de Platino (Pt)**

Las figuras N° 59 y 60 muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores de platino soportados sobre la zeolita H-Y, sintetizados por el proceso poliol y por el método de intercambio-impregnación.



**Figura N° 59.** Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizado por el proceso polirol, los parámetros de irradiación son 358W y por 60 seg.



**Figura N° 60.** Difractograma de rayos X del catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3), sintetizado por el método de intercambio-impregnación.

En las figuras anteriores se observan difractogramas con señales bien definidas y son semejantes al difractograma de la zeolita Y patrón (ver apéndice, figura N° 74). Esto corrobora los resultados obtenidos con los catalizadores soportados sobre ZSM5, es decir, la introducción de la fase metálica mediante el proceso polirol no afecta la estructura cristalina del soporte.

### 4.3.2.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica

#### 4.3.2.2.1 Catalizador 1% Pt/H-Y de relación Si/Al = 3.

En la tabla N° 18 se presenta el porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) usando el método de preparación convencional (intercambio-impregnación) y el método no convencional (proceso poliol), el valor del porcentaje teórico es 1%.

**Tabla N° 18** Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3).

Catalizadores	Potencia (W)	Tiempo (seg)	Pt %(p/p)
Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	358	60	0.78±0.01
Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Convencional		0.75±0.01

Los catalizadores preparados por ambos métodos muestran valores del porcentaje de fase metálica cercanos a los valores esperados, con esto se verifica que la metodología no convencional ofrece resultados satisfactorios y sin importar el tipo de soporte zeolítico.

**4.3.2.2.2 Catalizadores de Paladio (Pd) con contenido de fase metálica estimado de 0,55% correspondiente al igual número de átomos de platino al 1,00% .**

**4.3.2.2.2.1 Catalizador 0,55% Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizado por ambos métodos.**

La tabla N° 19 muestra el porcentaje de fase metálica para los catalizadores de paladio soportados sobre la zeolita H-Y sintetizados por ambos métodos, el porcentaje teórico es de 0,55%.

**Tabla N° 19** Valores del porcentaje de fase metálica para los catalizadores Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizados por ambos métodos.

Catalizadores	Potencia (W)	Tiempo (seg)	Pd %(p/p)
Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3)	358	60	0.42±0.02
Pd/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Convencional		0.49±0.02

En esta tabla se observa una vez más que el porcentaje de fase metálica para ambos métodos es cercano al valor esperado.

#### 4.3.2.3 Adsorción Física de Nitrógeno a -196 °C.

##### 4.3.2.3.1 Catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3).

La tabla N° 20 muestra los valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3), sintetizados por el método de intercambio-impregnación y por el método poliol.

**Tabla N° 20** Valores del área superficial específica para los catalizadores Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3) sintetizados por ambos métodos.

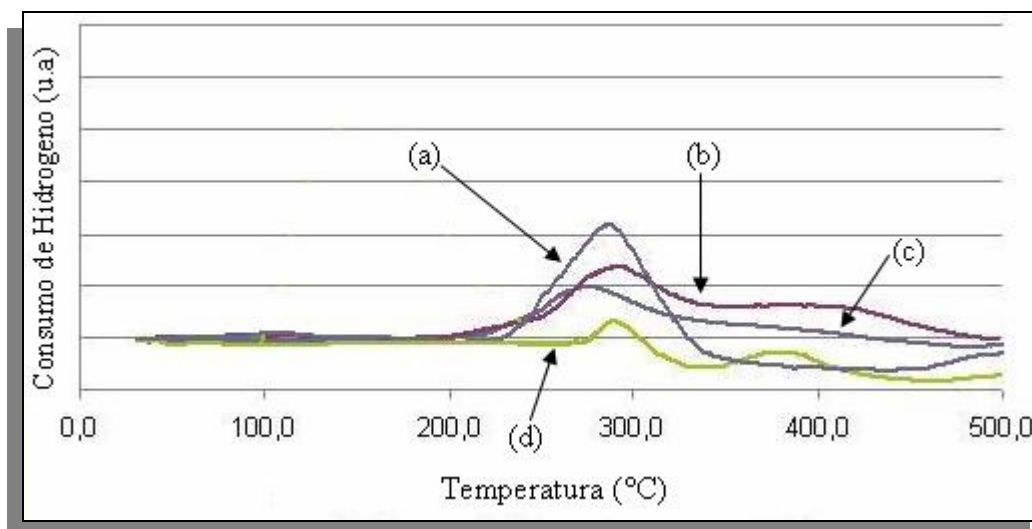
Muestra	Potencia (W)	Tiempo (seg)	ASE (m <sup>2</sup> /g)
0.78% Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	358	60	536
0.75% Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Convencional		632

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos para el caso de los catalizadores soportados sobre ZSM5, es decir el área superficial para el caso del catalizador preparado por el proceso poliol ha disminuido mientras que en el caso de la metodología convencional, el área es cercana a la del soporte original (ver apéndice, tabla N° 39)

#### 4.3.2.4 Reducción a Temperatura Programada

A continuación se muestran los resultados de la prueba de caracterización de TPR, la cual fue realizada con el fin de estudiar el estado de las partículas metálicas y el grado de reducción de los catalizadores preparados.

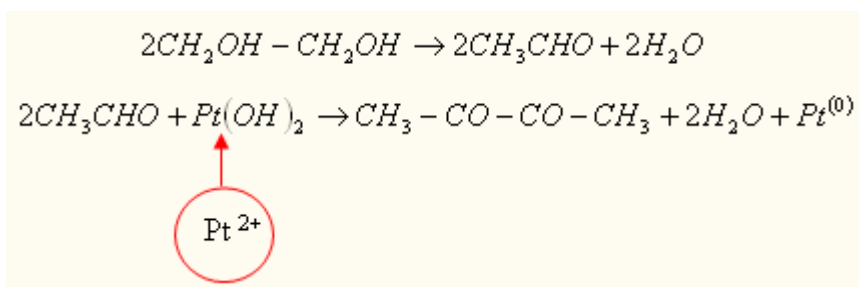
La próxima figura contiene las curvas de TPR para los catalizadores: (a) 1.15%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22, 358W, 30seg), (b) 1.04%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22, 190W, 60seg ), (c) 0,78%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3, 358W, 60seg ) y (d) 0.90%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=71, 358W, 60seg).



**Figura N° 61.** Curvas de TPR para los catalizadores de los casos (a), (b), (c) y (d).

En la figura anterior se observa que todos los picos aparecen en el rango de temperatura 250-300 °C, de acuerdo a lo reportado en la literatura <sup>(55; 48)</sup>, estos picos corresponden a la especie Pt<sup>2+</sup>. Puesto que no se observan picos en el intervalo 80-180 °C, se descarta la presencia de las especies PtO y PtO<sub>2</sub> <sup>(55)</sup>.

La presencia de estas especies Pt<sup>2+</sup> se debe probablemente a que en el proceso poliol el platino solo esta vinculado a dos especies: una es el platino reducido Pt<sup>(0)</sup> y la otra es el platino Pt<sup>2+</sup> asociado a la fracción de la sal metálica que no reaccionó, esto se ve con mayor claridad en la reacción asociada al proceso poliol:



El hecho de que las especies PtO y PtO<sub>2</sub> no estén presentes en estos catalizadores se atribuye a que los mismos, fundamentalmente, no han reaccionado con oxígeno debido a dos razones:

1. Como se ha mencionado con anterioridad, las partículas metálicas en el proceso poliol se forman en presencia de un solvente orgánico (etilenglicol) y no en un medio acuoso (como en el caso del método intercambio-impregnación)
2. Los catalizadores preparados por el proceso poliol no necesitan ser calcinados con aire para su activación (esto será explicado más detalladamente en la sección 4.4 de este trabajo especial de grado)

Por su parte, el pico observado a aproximadamente 380°C para el caso del catalizador 0.90%Pt/H-[Al]ZSM5(Si/Al=71) (caso d) puede ser atribuido posiblemente a especies de Pt<sup>2+</sup> localizados en sitios del soporte con una alta densidad de carga negativa, donde pueden presentarse interacciones con los iones de la zeolita, lo que hace que la reducibilidad de estas especies se dificulte más en comparación con aquellas que se encuentran en sitios más accesibles<sup>(48)</sup>.

Adicionalmente, en los gráficos de TPR se observa que los catalizadores presentan diferencias en el consumo de hidrogeno, es decir la cantidad de platino reducible es diferente en cada tipo de catalizador. Estas diferencias están relacionadas con los parámetros con que fueron preparados estos sólidos (potencia y tiempo de irradiación, relación Si/Al, tipo de soporte zeolítico), incidiendo directamente sobre sus propiedades catalíticas. Esto se estudiara ampliamente en la siguiente sección

#### **4.4 REACCIÓN MODELO.**

##### **4.4.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno.**

La caracterización físico-química de los catalizadores bifuncionales, ha sido complementada con evaluaciones catalíticas apoyadas en la reacción modelo de hidrogenación de tolueno a las condiciones descritas en la parte experimental.

La reacción de hidrogenación es una forma particular de reducción en la cual el hidrógeno se adiciona a una insaturación de la sustancia en estudio. Este tipo de reacción es de gran interés en el campo de la química fina y usualmente involucra la hidrogenación catalítica selectiva de grupos carbonilos en presencia de grupos olefínicos. Mediante esta reacción se evaluó la actividad hidrogenante de los



catalizadores bifuncionales sintetizados, la cual es dependiente del número de centros metálicos accesibles y activos presentes en cada una de las muestras <sup>(56)</sup>.

Tal y como se mencionó en la sección experimental, se sintetizaron un conjunto de catalizadores bifuncionales usando el proceso poliol con calentamiento por microondas variando parámetros tales como las potencias y tiempos de irradiación, el porcentaje de fase metálica, la relación Si/Al, el tipo de metal soportado y el tipo de soporte zeolítico. Con el apoyo de la reacción de hidrogenación de tolueno, se hace a continuación un estudio de la influencia que tienen dichos parámetros en la actividad catalítica de los diferentes sólidos sintetizados, además se establecen comparaciones entre el proceso poliol y el método convencional de intercambio-impregnación.

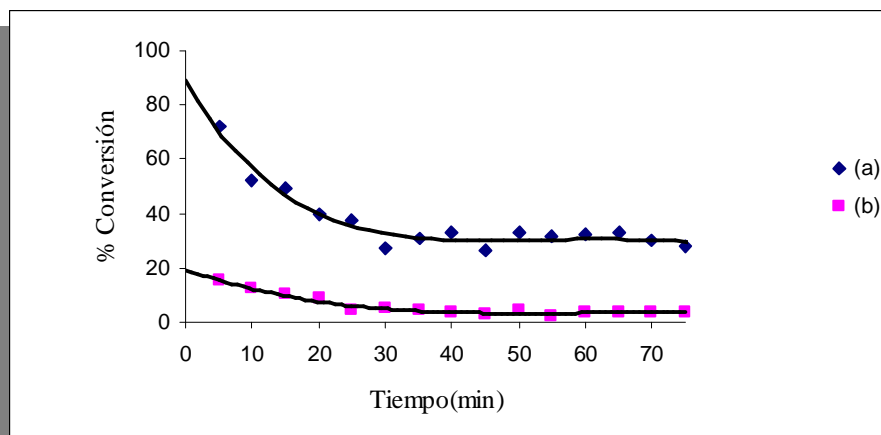
#### 4.4.1.1 Efecto de la Potencia de irradiación

Con la finalidad de estudiar el efecto de la potencia de irradiación en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron un conjunto de catalizadores bifuncionales variando la potencia de irradiación a 358W y 190W y manteniendo los tiempos fijos a 60 segundos o 30 segundos según el caso, estos catalizadores se presentan en la siguiente tabla

**Tabla N° 21.** Catalizadores empleados en la evaluación de la potencia de irradiación.

<b>Caso</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Tiempo de Irradiación (seg)</b>	<b>Potencia de Irradiación (W)</b>
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	60	358
b	1.04%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		190
c	1.15%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	30	358
d	0.70%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		190

En la figura N° 62 se presenta el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno, empleando los catalizadores de los casos (a) y (b) de la tabla anterior.



**Figura N° 62.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (a) y (b)

En la figura anterior se observa claramente que el catalizador sintetizado a una mayor potencia de irradiación (358W) posee valores de conversión más altos en comparación con el catalizador preparado a una menor potencia de irradiación (190W). A partir de las conversiones iniciales de la figura N° 62 se calcularon las actividades iniciales, estas se muestran a continuación

**Tabla N° 22.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos (a) y (b)

Caso	Actividad Inicial(mmol/g*h)
a	207,5
b	45,2

A partir de los valores de la tabla anterior se determinó que la actividad inicial del catalizador sintetizado a 358W (caso a) es 4,5 veces mayor que la del catalizador sintetizado 190W (caso b).

La potencia de irradiación afecta directamente la temperatura del medio irradiado, de manera que mayores potencias de irradiación conducen a mayores rangos de temperatura. De hecho, en el caso (a) la solución de síntesis presentó un mayor rango de temperatura (de 25° a 150°C) en comparación con el caso (b) (de 25°C a 80°C).

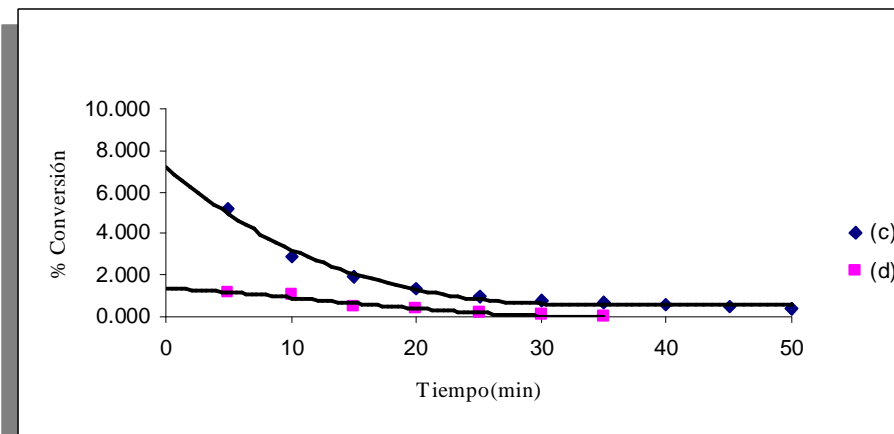
De lo reportado en la bibliografía <sup>(57)</sup>, se sabe que la actividad hacia la reacción de hidrogenación de los sólidos con fase metálica soportada aumenta con la disminución del tamaño de partícula. Por su parte, Xiapoping Yan y colaboradores <sup>(58)</sup> demostraron que el tamaño de las partículas metálicas en el proceso poliol depende de la temperatura de reacción, de modo que mayores temperaturas de reacción conducen a partículas metálicas de menor tamaño. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se cree que en el caso (a) (mayor potencia y temperatura de síntesis) el catalizador sintetizado presenta partículas de menor tamaño en comparación con el caso (b) (menor potencia y temperatura de síntesis), esto explica porqué en el caso (a) el catalizador es más activo que en el caso (b). A pesar de que estos catalizadores no poseen una caracterización con la cual se haya evaluado su dispersión, no se descarta la posibilidad de que en el catalizador del caso (a) las partículas metálicas estén mejor dispersas que en el caso (b).

Adicionalmente, en la figura N° 61 se observa que el catalizador sintetizado a una mayor potencia (caso a) se desactiva menos rápido en comparación con el sintetizado a una menor potencia (caso b). Para este fenómeno no se tiene una explicación, de hecho, aún no hay trabajos reportados en la literatura donde se estudie la relación que hay entre la potencia de irradiación y la estabilidad del catalizador. Vale la pena destacar que el catalizador del caso (a) se preparó en tres ocasiones diferentes y cuando este fue evaluado con la reacción de hidrogenación de tolueno,

---

presentó porcentajes de conversión muy similares entre si (el % de error estuvo entre el 2% y 3%), esto quiere decir que la alta estabilidad que se observó en dicho catalizador es reproducible. Por su parte, el catalizador del caso (a) fue evaluado con la reacción de hidrogenación de tolueno a tiempos prolongados (hasta 160 minutos), con lo cual se pudo observar que dicho catalizador era estable incluso a largos tiempos de reacción.

En la figura N° 63 se muestra el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno empleando los catalizadores de los casos (c) y (d) reportados en la tabla N° 21.



**Figura N° 63.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (c) y (d)

En la figura anterior se aprecia que en el caso (c) (síntesis a 358W), el catalizador presenta mayores porcentajes de conversión que en el caso (d) (síntesis a 190W). Las actividades iniciales para estos catalizadores se muestran a continuación.

**Tabla N° 23.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos (c) y (d)

Caso	Actividad Inicial(mmol/g*h)
c	16,8
d	3,2

Con los valores de la tabla anterior se calculó que la actividad inicial del catalizador sintetizado a 358W (caso c) es 5 veces mayor que la del catalizador sintetizado 190W (caso d).

De manera similar a los casos (a) y (b), en el caso (c) la solución de síntesis presentó un mayor rango de temperatura (de 25°C a 115°C) en comparación con el caso (d) (de 25°C a 60°C). De acuerdo a lo discutido anteriormente, se cree que en el caso (c) el catalizador bifuncional posee un menor tamaño de partícula y por lo tanto es más activo que el catalizador correspondiente al caso (d). Con esto se corrobora los resultados de los casos (a) y (b), es decir, el catalizador sintetizado a una mayor potencia de irradiación, posee una actividad más alta.

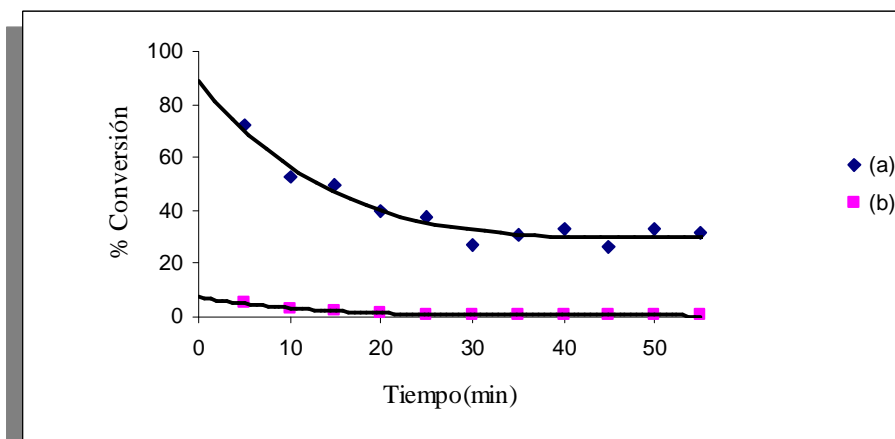
#### **4.4.1.2 Efecto del tiempo de irradiación**

Para estudiar el efecto del tiempo de irradiación en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron un conjunto de catalizadores bifuncionales variando el tiempo de irradiación a 30 y 60 segundos y manteniendo las potencias fijas a 358W ó 190W según el caso, (adicionalmente se preparo un catalizador con un tiempo de irradiación de 90 segundos y a una potencia de 358W, con el objeto de investigar si existe un tiempo de irradiación límite a esa potencia), estos catalizadores se presentan en la siguiente tabla

**Tabla N° 24.** Catalizadores empleados en el estudio del tiempo de irradiación

Caso	Catalizador	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	358	60
b	1.15%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		30
c	1.04%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	190	60
d	0.70%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)		30
e	1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	358	90

En la figura N° 63 se presenta el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno empleando los catalizadores de los casos (a) y (b) pertenecientes a la tabla N° 24.

**Figura N° 64.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (a) y (b) reportados en la tabla N° 25.

En la figura anterior se observa claramente que el catalizador sintetizado con 60 segundos de irradiación posee mayores porcentajes de conversión en comparación con el catalizador sintetizado a 30 segundos de irradiación. A partir de las

conversiones iniciales de la figura N° 64 se calcularon las actividades iniciales, estas se muestran a continuación

**Tabla N° 25.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)

<b>Caso</b>	<b>Actividad Inicial(mmol/g*h)</b>
a	207,5
b	16,8

A partir de los valores de la tabla anterior se determinó que la actividad inicial del catalizador sintetizado a 60 segundos (caso a) es 12 veces mayor que la del catalizador sintetizado a 30 segundos (caso b).

Puesto que el horno de microondas empleado no posee control de temperatura, es evidente que en el que caso (a) (mayor tiempo de irradiación) se alcanzan mayores rangos de temperatura. De hecho, experimentalmente se observó que en el caso (a) la solución de síntesis presentó un mayor rango de temperatura (de 25° a 150°C) en comparación con el caso (b) (de 25°C a 115°C). De lo discutido en el caso del efecto de la potencia de irradiación (ver sección 4.4.1.2), sabemos que a mayores temperaturas de irradiación se obtienen partículas de menor tamaño y en consecuencia mayor actividad catalítica. Por esto, probablemente en el caso (a) (60 segundos de irradiación) el catalizador posee un menor tamaño de partículas y por tanto una mayor actividad catalítica en comparación con el caso (b) (30 segundos de irradiación).

Por su parte, en el catalizador del caso (b) deben haberse formado menos cantidad de partículas metálicas reducidas ya que el tiempo de reacción fue menor que en el caso del catalizador en (a). Esto coincide con lo observado en las curvas de TPR (ver figura N° 60), ya que este catalizador preparado a menor tiempo de

irradiación fue el que presentó un mayor consumo de hidrogeno, es decir, este sólido presentó una menor cantidad de platino reducido. Desde luego, el catalizador con menos cantidad de platino reducido es catalíticamente menos activo y esto es justamente lo que se observa en la figura anterior.

Al comparar la figura N° 64 con la figura N° 62 queda claro que el efecto del tiempo es más pronunciado que el efecto de la potencia sobre la conversión (y por ende en la actividad) de los catalizadores bifuncionales hacia la reacción de hidrogenación de tolueno.

En la figura N° 65 se presenta el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno empleando los catalizadores de los casos (c) y (d) reportados en la tabla N° 24.

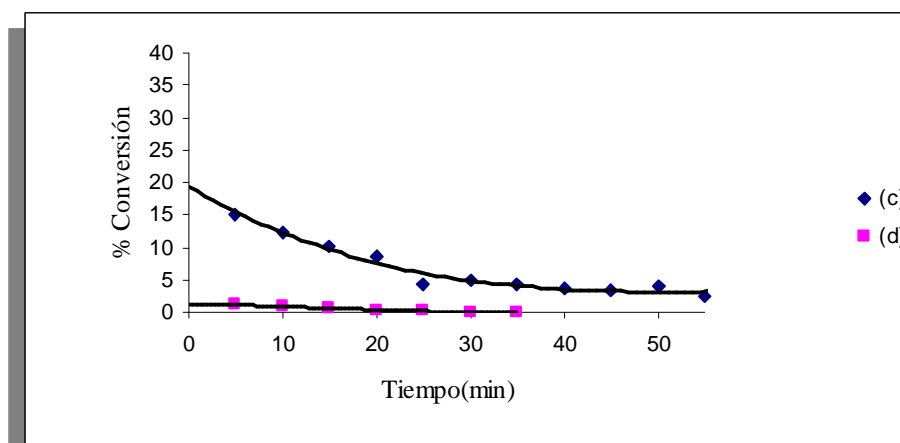


Figura N° 65. Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(c) y (d)

En la figura anterior se aprecia que en el caso (c) (60 segundos de irradiación) el catalizador presenta un mayor porcentaje de conversión que en el caso (d) (30 segundos de irradiación). Las actividades iniciales para estos catalizadores se muestran a continuación

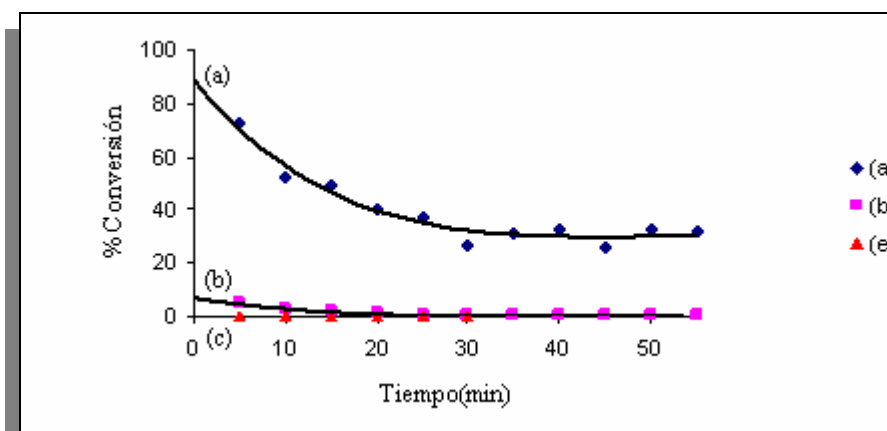


**Tabla N° 26.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(c) y (d)

Caso	Actividad Inicial(mmol/g*h)
c	45,2
d	3,2

Con los valores de la tabla anterior se calculó que la actividad inicial del catalizador sintetizado a 60 segundos (caso c) es 14 veces mayor que la del catalizador sintetizado a 30 segundos (caso d). Esto concuerda con los resultados de los casos (a) y (b) de la figura N° 64, es decir, el catalizador sintetizado a un mayor tiempo de irradiación posee una actividad más alta.

Con el objeto de investigar si existe un tiempo de irradiación límite a la mayor potencia empleada en este trabajo (358W), se sintetizó un catalizador con un tiempo de irradiación de 90 segundos (caso (e) reportado en la tabla N° 22). En la figura N° 65 se presenta el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno empleando el catalizador del caso (e), además se establece una comparación con los catalizadores sintetizados por períodos de tiempo de 60 y 30 segundos a una potencia de 358W (casos (a) y (b) reportados en la tabla N° 22).

**Figura N° 66.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a), (b) y (e).

En la figura N° 66 se aprecia que el catalizador sintetizado a 90 segundos de irradiación (caso e) presenta valores de conversión despreciables. Esto se debe probablemente al hecho de que para una potencia fija debe existir un tiempo límite de irradiación, de manera tal que al sintetizar un catalizador con un tiempo de irradiación superior a dicho tiempo límite, la actividad del catalizador comienza disminuir. Este tiempo límite está relacionado con el hecho de que el etilenglicol además de ser una sustancia reductora, gracias a su viscosidad también se comporta como un agente regulador del tamaño de las partículas metálicas <sup>(35)</sup>. Para el tiempo de irradiación de 90 segundos la temperatura de síntesis fue de aproximadamente 200 °C (temperatura de ebullición del etilenglicol). Por esto, se cree que a esa temperatura la viscosidad del etilenglicol debe haber disminuido significativamente de manera que las partículas metálicas se sinterizaron y por ende el catalizador sintetizado no presentó actividad.

De la figura N° 66 se puede inferir que para una potencia fija de 358W, este tiempo límite debe estar cercano a los 60 segundos, ya que el catalizador preparado a este tiempo de irradiación presenta una conversión de aproximadamente 90%, la cual es muy difícil de superar por más que se incremente el tiempo de irradiación.

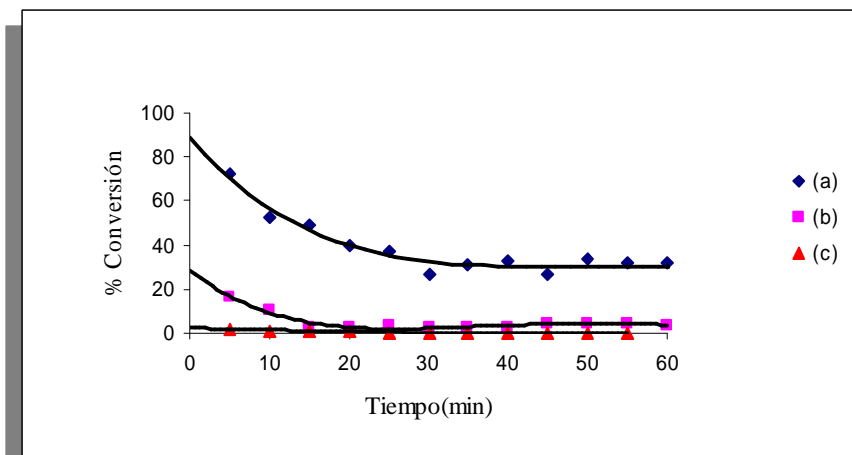
#### **4.4.1.3 Efecto del porcentaje de fase metálica**

Para analizar el efecto del porcentaje de fase metálica en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron tres catalizadores bifuncionales con porcentajes de platino de 0.1%, 0.5% y 1.17%, todos a un tiempo de irradiación de 60 segundos y a una potencia 358W (estos valores han sido los más favorables para la síntesis de los catalizadores presentados con anterioridad). Los catalizadores se presentan en la siguiente tabla

**Tabla N° 27.** Catalizadores empleados en la evaluación del porcentaje de fase metálica

Caso	Catalizador	Porcentaje de Fase Metálica (%)	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	1.17	358	60
b	0.50%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	0.50		
c	0.10%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	0.10		

En la figura N° 67 se presenta el gráfico de conversión Vs. tiempo de reacción para la reacción de hidrogenación de tolueno empleando los catalizadores de los casos (a), (b) y (c) reportados en la tabla anterior.



**Figura N° 67.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c) reportados en la tabla N° 27.

En la figura N° 66 se aprecia que mientras mayor es el contenido de fase metálica, mayor es la conversión. A partir de las conversiones iniciales de la figura anterior se calcularon las actividades iniciales, estas se muestran a continuación

**Tabla N° 28.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c)

<b>Caso</b>	<b>Actividad Inicial(mmol/g*h)</b>
a (1,17% Pt)	207,5
b (0,50% Pt)	66,7
c (0,10% Pt)	5,6

En la tabla anterior se aprecia claramente que el catalizador con mayor contenido de fase metálica es el más activo. Es evidente que mientras mayor sea el porcentaje de fase metálica del catalizador sintetizado, mayor será la densidad de sitios metálicos sobre los cuales podrá llevarse a cabo la reacción, lo cual resulta en una mayor actividad hidrogenante.

#### 4.4.1.4 Efecto de la calcinación

Los catalizadores preparados por métodos convencionales generalmente deben ser calcinados para eliminar el amoniaco que acompaña al metal en la sal precursora ( $M(NH_3)_4Cl_2$ , donde M es el metal). Sin embargo, de acuerdo a lo reportado en la bibliografía<sup>(59)</sup>, en el caso de la síntesis de catalizadores bifuncionales empleando el proceso poliol con calentamiento por microondas, se producen las nanopartículas metálicas puras y luego estas se fijan al soporte; hecho por el cual es lógico inferir que la etapa de calcinación no es necesaria en este método

Para demostrar lo dicho anteriormente, se sintetizaron dos catalizadores, ambos a una potencia de irradiación de 358W y por un periodo de 60 segundos, ambos fueron reducidos en atmósfera de hidrogeno pero solo uno de ellos fue sometido al proceso de calcinación. En la próxima tabla se muestran estos catalizadores.

Tabla N° 29. Catalizadores empleados en la evaluación del tratamiento de calcinación

Caso	Catalizador	Calcinación	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Sin Calcinar	358	60
b	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Calcinado		

Ambos catalizadores se evaluaron mediante la reacción de hidrogenación de tolueno, en la siguiente figura se muestra el gráfico de porcentaje de conversión Vs. tiempo para dicha reacción.

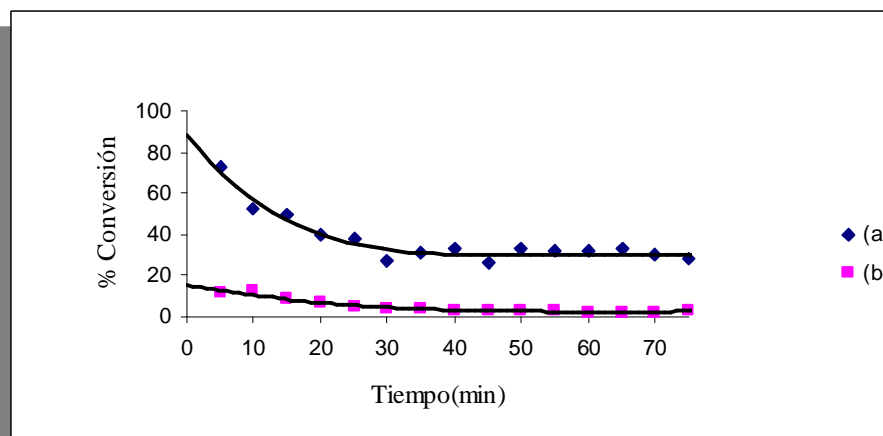


Figura N° 68. Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (a) y (b) reportados en la tabla N° 29.

En la figura N° 68 se aprecia claramente que el catalizador sometido al proceso de calcinación perdió considerablemente la capacidad de hidrogenación en comparación con el que no fue calcinado. Las actividades iniciales para estos catalizadores se muestran a continuación.

**Tabla N° 30.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)

Caso	Actividad Inicial(mmol/g*h)
a (Sin calcinar)	207,5
b (Con calcinación)	35,7

Con los valores de la tabla anterior se determinó que la actividad inicial del catalizador calcinado disminuyó en 82,8% con relación al catalizador no calcinado. Esto es probablemente debido a que en el catalizador calcinado ocurrió el fenómeno de sinterización o se formaron especies PtO que están interaccionando fuertemente con el soporte y por lo tanto son difíciles de reducir <sup>(48)</sup>. Estos resultados permiten afirmar sin duda alguna que los catalizadores preparados por el proceso poliol con calentamiento por microondas no necesitan ser calcinados, lo cual se traduce en un verdadero ahorro de energía, tiempo e insumos.

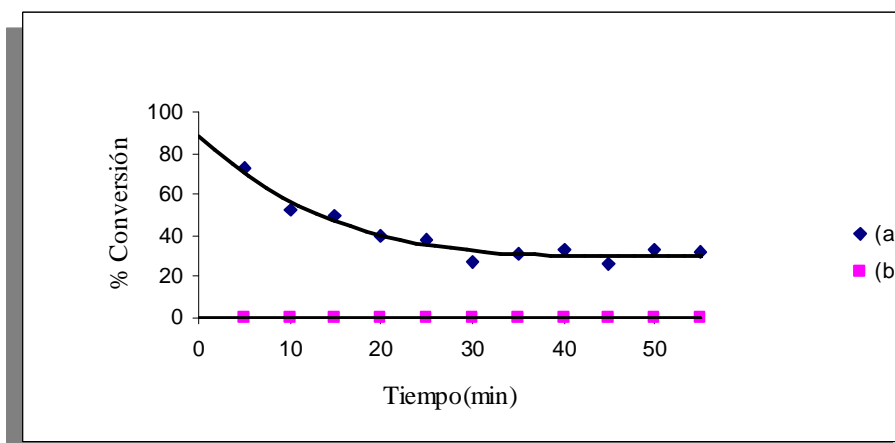
#### 4.4.1.5 Efecto del tipo de metal soportado

Con el objeto de estudiar la influencia que tiene el tipo de metal en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron catalizadores con fases metálicas de platino y paladio, ambos a una potencia de irradiación de 358W y por un periodo de 60 segundos. La siguiente tabla muestra dichos catalizadores

**Tabla N° 31.** Catalizadores usados en el estudio del tipo de metal soportado.

Caso	Catalizador	Fase Metálica	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Platino	358	60
b	0.47%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Paladio		

Estos catalizadores bifuncionales con diferentes metales soportados se evaluaron mediante la reacción de hidrogenación de tolueno, en la siguiente figura se muestra el gráfico de porcentaje de conversión Vs. tiempo para dicha reacción.



**Figura N° 69.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 31.

En la figura anterior se observa que los valores de conversión para el catalizador de paladio son despreciables, mientras que en el caso del catalizador de platino ocurre lo contrario. Este comportamiento para el caso del catalizador de paladio ha sido observado en trabajos previos realizados por otros investigadores<sup>(60)</sup>, además ya se ha reportado en la literatura la incapacidad del paladio para hidrogenar los dobles enlaces olefínicos que forman parte del anillo aromático<sup>(61)</sup>, fenómeno que no se observa con los catalizadores con platino.

#### 4.4.1.6 Efecto de la relación Si/Al

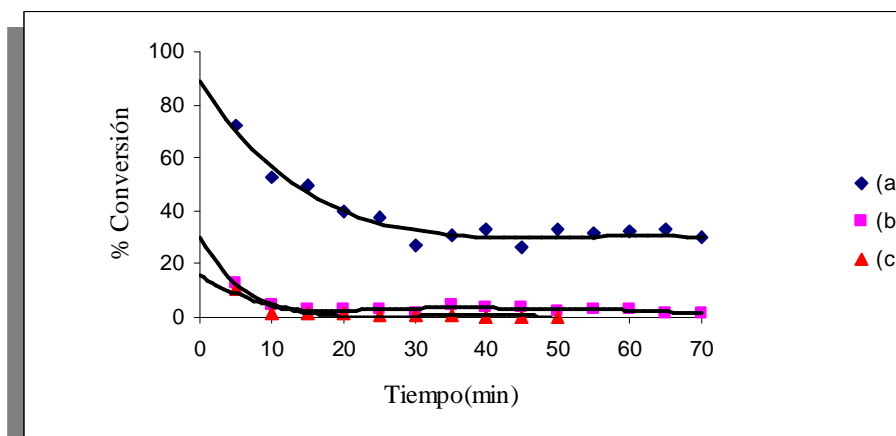
Para analizar el efecto de la relación Si/Al en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron catalizadores con relaciones Si/Al de 22, 71 y 96 a una potencia de irradiación de 358W y por un

periodo de tiempo de 60 segundos. Estos catalizadores bifuncionales se muestran a continuación:

**Tabla N° 32.** Catalizadores empleados en la evaluación de la relación Si/Al.

Caso	Catalizador	Relación Si/Al	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17% Pt/H-[Al]ZSM5	22	358	60
b	0.90% Pt/H-[Al]ZSM5	71		
c	0.83% Pt/H-[Al]ZSM5	96		

En la siguiente figura se observa el gráfico de conversión Vs. tiempo para la reacción de hidrogenación de tolueno usando estos catalizadores.



**Figura N° 70.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos (a), (b) y (c) reportados en la tabla N° 32.

En el gráfico anterior se observa que mientras menor es la relación Si/Al (es decir, mayor acidez), mayor es el porcentaje de conversión. A partir de las conversiones iniciales de la figura anterior se calcularon las actividades iniciales, estas se muestran a continuación



**Tabla N° 33.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a), (b) y (c)

<b>Caso</b>	<b>Actividad Inicial(mmol/g*h)</b>
a (Si/Al = 22)	207,5
b (Si/Al = 71)	71,3
c (Si/Al = 96)	36,7

En la tabla anterior se aprecia que a medida que disminuye la relación Si/Al, aumenta la actividad catalítica inicial. Estudios recientes <sup>(62)</sup> han demostrado que en el caso de la catálisis bifuncional, la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación de tolueno no solo depende del número y naturaleza de los sitios metálicos sino también de la acidez del soporte.

En dichos estudios se ha encontrado que los sitios ácidos del soporte pueden adsorber compuestos aromáticos, de manera que el hidrogeno adsorbido en los sitios metálicos es transportado hacia los sitios ácidos para reaccionar con los compuestos aromáticos adsorbidos, este fenómeno es conocido con el nombre de Spillover <sup>(62)</sup> y contribuye en la actividad hidrogenante del catalizador bifuncional. Además dicho fenómeno se incrementa cuando más cercanos están entre si entre los sitios ácidos y los sitios metálicos y mientras mas ácido sea el soporte <sup>(62)</sup>.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se cree que al ser más ácido el soporte del catalizador que tiene la menor relación Si/Al (caso (a)), dicho catalizador es el que tiene los sitios ácidos mas cercanos a los sitios metálicos, de manera que se presenta el fenómeno Spillover en mayor grado. En consecuencia este catalizador posee la mayor actividad hacia la reacción de hidrogenación de tolueno en comparación con los catalizadores de los casos (b) y (c).

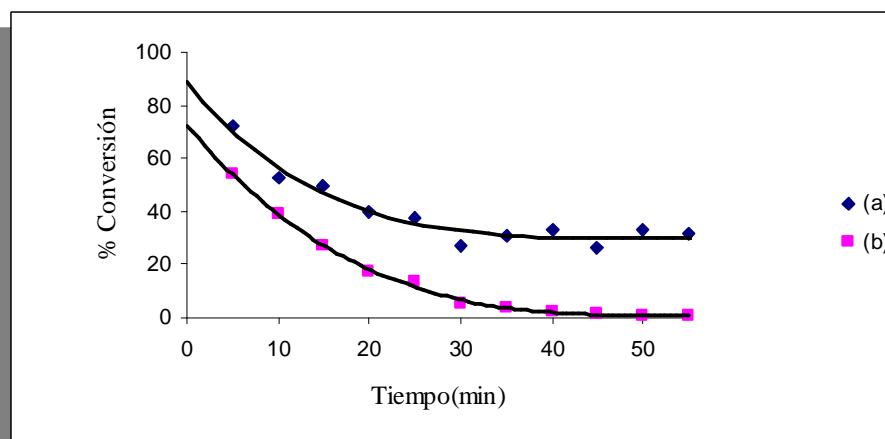
#### 4.4.1.7 Efecto del tipo de estructura donde se soporta la fase metálica

La estructura donde se soporta la fase metálica afecta la actividad catalítica debido a factores como por ejemplo la geometría o la acidez<sup>(15)</sup>. Con la finalidad de estudiar el efecto del soporte zeolítico en la actividad de los catalizadores hacia la reacción de hidrogenación de tolueno, se sintetizaron catalizadores bifuncionales soportados sobre las zeolitas ZSM5 e Y, ambos a una potencia de irradiación de 358W y por un periodo de 60 segundos, estos se muestran a continuación:

**Tabla N° 34.** Catalizadores utilizados en la evaluación del tipo de soporte de la fase metálica.

Caso	Catalizador	Soporte Zeolítico	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	ZSM-5	358	60
b	0,78%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Y		

En la próxima figura se observa el gráfico de conversión Vs. tiempo para la reacción de hidrogenación de tolueno usando estos catalizadores.



**Figura N° 71.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 34.

En la figura anterior se aprecia que el catalizador soportado sobre la zeolita ZSM5 presenta mayores porcentajes de conversión en comparación con el catalizador soportado sobre la zeolita Y. Las actividades iniciales para estos catalizadores se muestran a continuación.

**Tabla N° 35.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)

<b>Caso</b>	<b>Actividad Inicial(mmol/g*h)</b>
a (Zeolita ZSM5)	207,5
b (Zeolita Y)	170,0

Con los valores de la tabla anterior se determinó que la actividad inicial del catalizador del caso (a) es 1,22 veces mayor en comparación con la del caso (b). Esto se debe probablemente a que la fuerza de los sitios ácidos es mayor en el soporte ZSM-5. No se descarta la posibilidad de que la fase metálica del catalizador del caso (a) este mejor dispersa en comparación con el caso (b). La desactivación en el caso (b) puede atribuirse al envenenamiento de los centros activos que sufren los catalizadores con soporte Y <sup>(63)</sup>.

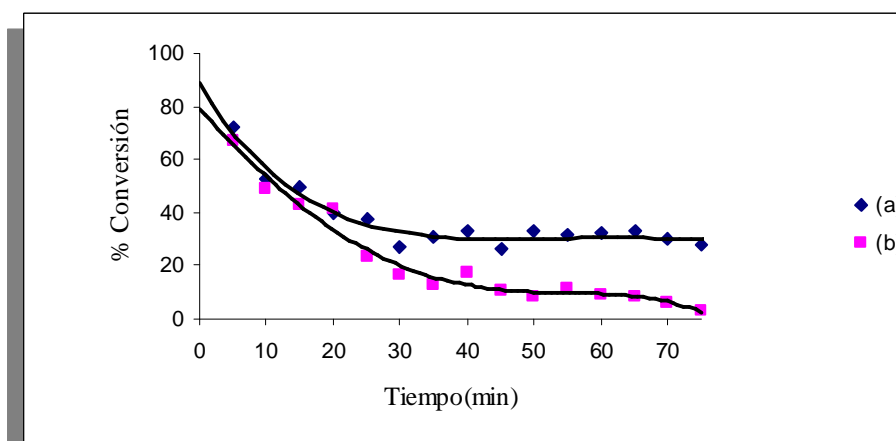
#### **4.4.1.8 Comparación entre el catalizador preparado por el proceso poliol vía microondas y el catalizador preparado por el método convencional de intercambio-impregnación.**

Con el objeto de establecer comparaciones entre las metodologías de síntesis convencional y no convencional, se prepararon dos catalizadores bifuncionales, uno de ellos se sintetizó por el método de intercambio-impregnación, mientras que el otro se sintetizó por el novedoso método poliol vía microondas a una potencia de irradiación de 358W y por un periodo de 60 segundos. En la siguiente tabla se muestran estos catalizadores

**Tabla N° 36.** Catalizadores empleados en la evaluación del tipo de método de preparación.

Caso	Catalizador	Método de Preparación	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
A	1.17%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Proceso poliol	358	60
B	0.75%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22)	Intercambio - Impregnación	-	-

Estos catalizadores bifuncionales preparados por diferentes métodos se evaluaron mediante la reacción de hidrogenación de tolueno, en la siguiente figura se muestra el gráfico de porcentaje de conversión Vs. tiempo para dicha reacción.

**Figura N° 72.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 36.

En la figura anterior se aprecia que los valores de conversión para el catalizador preparado por el proceso poliol vía microondas son mayores que para el

caso del catalizador preparado por el método de intercambio impregnación. Las actividades iniciales para estos catalizadores se muestran a continuación.

**Tabla N° 37.** Actividad inicial para los catalizadores de los casos(a) y (b)

<b>Caso</b>	<b>Actividad Inicial(mmol/g*h)</b>
a (Proceso poliol)	207,5
b (Intercambio-Impregnación)	184,2

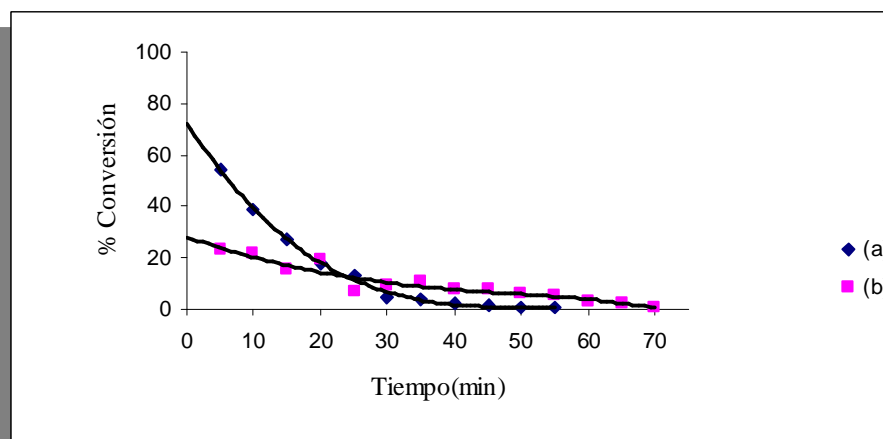
En la tabla anterior se observa que la actividad inicial del catalizador del caso (a) es mayor en comparación con la del caso (b). El hecho de que el catalizador sintetizado por la metodología no convencional sea mas activo se debe probablemente a que el proceso poliol permite sintetizar catalizadores con partículas de menor tamaño, más uniformes y con una mejor dispersión en comparación con los catalizadores sintetizados vía convencional, tal y como se ha demostrado en la literatura <sup>(64, 65, 6)</sup>.

Adicionalmente, se prepararon dos catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita Y, uno de ellos se sintetizo por el método de intercambio- impregnación, mientras que el otro se sintetizó por el método poliol vía microondas a una potencia de irradiación del 358W y por un periodo de 60 segundos. A continuación se muestran dichos catalizadores.

**Tabla N° 38.** Catalizadores empleados en la evaluación del tipo de método de preparación. En esta ocasión el soporte es la zeolita Y

Caso	Catalizador	Método de Preparación	Potencia de Irradiación (W)	Tiempo de Irradiación (seg)
a	0.78% Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Proceso poliol	358	60
b	0.75% Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3)	Intercambio - Impregnación	-	-

En la siguiente figura se observa el gráfico de conversión Vs. tiempo para la reacción de hidrogenación de tolueno usando dichos catalizadores.



**Figura N° 73.** Gráfico de conversión Vs. tiempo para los catalizadores de los casos(a) y (b) reportados en la tabla N° 38.

En la figura anterior se observa que el resultado es similar que para el caso de los catalizadores soportados sobre zeolita ZSM5, de manera que catalizador preparado por el proceso poliol presenta porcentajes de conversión más altos que el preparado por el método de intercambio-impregnación. La explicación a esto es la misma que para el caso anterior.

#### 4.4.1.9 Catalizador preparado mediante una modificación del proceso polioliol

Tal y como se mencionó en la sección de la metodología experimental (Ver 3.5.2), se preparó un catalizador de acuerdo a una modificación del proceso polioliol. Dicha modificación se hizo con la intención de establecer comparaciones entre los mecanismos de síntesis del método de intercambio-impregnación y el proceso polioliol. La modificación consiste en alterar el orden en la metodología del proceso polioliol de manera que este sea análogo a la técnica de intercambio-impregnación. Por lo tanto, el proceso polioliol modificado quedaría como sigue:

- Se prepara una solución S1 mezclando la sal precursora del metal con un volumen determinado de etilenglicol, luego se agrega cierta cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (en el proceso polioliol original se agrega  $\text{NaOH}$  en vez de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
- Se prepara una solución S2 mezclando la solución S1 con el soporte zeolítico
- La solución S2 es tratada con ultrasonido para incorporar los reactivos en el interior de la zeolita.
- Luego la solución S2 es irradiada con microondas para así obtener las nanopartículas metálicas dentro de la estructura de la zeolita.
- Finalmente la solución resultante es calentada hasta su sequedad, de manera que las nanopartículas que no se introdujeron dentro de la zeolita queden impregnadas en la superficie de la misma.

Siguiendo el procedimiento anteriormente descrito se prepararon los catalizadores: 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) y 1%Pt/H-[Al]Y (Si/Al=3), ambos con una potencia de irradiación de 358W y por un período de tiempo de 60 segundos (ya que estos parámetros de irradiación han resultado ser los mejores para la síntesis).

Estos catalizadores fueron examinados con la reacción de hidrogenación de tolueno, encontrándose que ambos presentaron porcentajes de conversión despreciables. Esto se debe probablemente a que los parámetros de irradiación usados no son los óptimos para el método poliol modificado. De hecho, durante la preparación de estos catalizadores no se observaron cambios en el color de la solución de síntesis (lo cual si ocurre con el método poliol sin modificar), esto podría significar que no se produjo una reacción química, es decir, no se obtuvieron las nanopartículas de platino reducido.

Por su parte, el  $\text{NH}_4\text{OH}$  es una base más débil que el  $\text{NaOH}$ , por esto, se cree que esta sustancia tiene menor capacidad de producir platino reducido durante la síntesis. Debe tenerse en cuenta que el proceso poliol modificado no está reportado en la literatura, razón por la cual no se puede dar una explicación más extensa acerca de los resultados obtenidos, para una mejor comprensión de dicho método son necesarios estudios posteriores.



## CONCLUSIONES

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

1. Las características fisicoquímicas de la zeolita ZSM-5 sintetizada por la metodología convencional resultaron estar en total concordancia con lo reportado en la literatura.

2. Es posible sintetizar la zeolita ZSM-5 parcialmente cristalina sin el uso del costoso y contaminante agente orientador. Dicha síntesis ofrece un ahorro de tiempo del 99,5% en comparación con la metodología convencional.
3. El proceso polioliol permite sintetizar catalizadores bifuncionales con un ahorro de tiempo del 98% en comparación con el método convencional de intercambio-impregnación.
4. La potencia y el tiempo de irradiación afectan directamente la actividad catalítica del catalizador preparado mediante el método polioliol.
5. En el proceso polioliol, el efecto del tiempo de irradiación sobre la actividad de los catalizadores es más marcado que el efecto de la potencia de irradiación.
6. Los catalizadores bifuncionales obtenidos mediante el proceso polioliol poseen la ventaja de que no necesitan ser calcinados para su uso en la catálisis.
7. A medida que disminuye la relación Si/Al del soporte de los catalizadores bifuncionales, aumenta la actividad catalítica.

## RECOMENDACIONES

1. Optimizar los parámetros de síntesis de la zeolita ZSM-5 sin agente orientador y con calentamiento por microondas con el fin de obtener la zeolita sin fase amorfa.
2. Realizar estudios catalíticos a la zeolita ZSM-5 con fase amorfa para comprobar y estudiar lo reportado en la literatura: “este tipo de novedosos sólidos puede ser aprovechado satisfactoriamente en el área de la catálisis en cierto tipo de reacciones”.

3. Caracterizar mediante TEM y XPS al catalizador 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) sintetizado a una potencia de 358W y por un periodo de 90 segundos con la finalidad de averiguar si su despreciable actividad se debe al fenómeno de sinterización
4. Realizar estudios de TEM y XPS al catalizador 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) sometido al tratamiento de calcinación con el objeto de indagar si su baja actividad es debida al fenómeno de sinterización.
5. Caracterizar los catalizadores sintetizados por el proceso poliol mediante las técnicas de TEM con el fin de evaluar la dispersión y el tamaño de las partículas metálicas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. GÓMEZ, J. “Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, (2001).
2. NEWALKAR, B., Komarneni, S., Katsuki, H. Chem Commun. (2000) 2389.
3. ARAFAT, A., Jansen, J., Ebaid, A., Van Bekkum, H. Zeolites, 13 (1993)162.
4. BOSCH, P., Schifter, I. “La Zeolita. Una Piedra Que Hierve”. Editorial La Ciencia Para Todos. 2ª edición. México, (1997).

- 
5. LIU, H., Weixia, T. Chem. Mater . 12 (2000) 564.
  6. KOMARNENI, S., Newalkar, B., Katsuki, H., Bhalla, A. Langmuir, 18(2002)5959.
  7. CABOT, F. “Ensayo Sobre Zeolitas”. Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica. UNED. España, (2000)
  8. GIANETTO, G. “Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales” Editorial Innovación Tecnológica. Caracas, (1990)
  9. M. Ramakrishna, G. Kamalakar, S. Kulkarni, Catalysis Communications, 3 (2002)399.
  10. ZHAO, J., Wang, P., Liu, R. Journal of Power Sources. 160 (2006) 563-569.
  11. CHENG, Y., Wang, L., Li, J. Materials Letters 59 (2005) 3427-3430
  12. WANG, H., Dong, R., Chang, H., Liu, C. Materials Letters 61 (2007) 830-833
  13. PALMEROLA, N. “Valorización de Cenizas Volantes Para la Síntesis de zeolitas Mediante Extracción de Sílice y Conversión Directa. Aplicaciones Ambientales”. Tesis de Grado. Universidad Politécnica de Cataluña. España, (2002)
  14. FRANCO, M. “Síntesis de Tamices Moleculares de Poro Grande: Zeolitas y Zeotipos”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, (1993)
-

- 
15. GIANETTO, G., Montes, A. y Rodríguez, G. “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería. 2ª edición, (2000).
  16. BRECK, D.W., J.Chem. Educ.,48 (1964) 678.
  17. NAZARENO, J. “Gestión del Movimiento de Tierras y Aprovechamiento de las Zeolitas Naturales Existentes en el Parque Tecnológico del Campus-Epsol”. Tesis de Grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Ecuador, (2002)
  18. VALVERDE, J. “Alquilación de Tolueno con Metanol Mediante Catalizadores de Zeolita ZSM-5 Modificados”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España, (1991).
  19. GONZÁLEZ, J. “Hidroisomerización de n-octano sobre catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo Pt/HY, Pt/HBeta y Pt-Cu/HY. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV (1999).
  20. FUENTES, S., Díaz, G. “Catalizadores, ¿La Piedra Filosofal del siglo XX?”. Editorial La Ciencia Para Todos. 2ª edición. México, (1997).
  21. CUNDY, C., Cox, P. Chem. Rev. 103. (2003) 663
  22. JANSEN, K. “Verified Syntheses of Zeolitic Materials”. 2ª edición revisada. Laboratorio de Química Orgánica Aplicada y Catálisis. Universidad de Tecnología de Deift. Los Países Bajos.
  23. DIAZ, A. “Fuentes de energía alternativas: microondas y ultrasonido en síntesis orgánica”. Universidad de Castilla - La Mancha  
<http://www.unia.es/nuevoinfacademica/visualizarfileadjunto.asp?ID=1605>
-

- 
24. LIDSTROM, P., Tierney, J., Tetrahedron (2001) 9225-9283.
  25. CHANG, R. "Química". Mc. Graw Hill. México, (1999)
  26. ARIAS, A, "Métodos de síntesis orgánica". Universidad de la Habana".  
[http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/Aimee/sintesis\\_inor\\_web/conf\\_9.htm](http://www.fq.uh.cu/dpto/qi/Aimee/sintesis_inor_web/conf_9.htm)
  27. ROJAS, J., "Preparación y usos de los líquidos iónicos en reacciones de síntesis orgánicas empleando radiación de microondas". Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2006).
  28. ANDO, T., J.Chem.Soc., Chem.Commun.(1984)439
  29. GIANNETTO G. "Catalizadores bifuncionales a base de zeolita, CYTED. Tamices moleculares". 1er Curso Iberoamericano, p.44 (1993).
  30. MELO, L., "Estudio de la Transformación de la acetona a Metil Isobutil Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5". Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).
  31. ALARCÓN, W. Díaz, A., "Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/(H-ZSM-5 y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida". Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
  32. GIANNETTO G. "Hydroisomérisation et Hydrocraquage du n – Heptane sur Catalyseurs Platine – Zéolithes: Facteurs Determinant L'Activité et la Sélectivité". Tesis Doctoral Universidad de Poitiers. Francia.(1975)
-



- 
33. DÍAZ Y. “Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZSM-5”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2002).
  34. TANG, Z., Geng, D. Mater Lett. 59 (2005) 1567.
  35. WU, S., Chen, D. Journal of Colloid Interface Science. 259 (2003) 282-286.
  36. CHEN, W., Zhao, J. Mater Cheml. and Phys. 91 (2005) 124.
  37. Z.L.LIU, J.Y. Lee, M. Ham, W.X. Chem .L.M. Gan, J. Mater Chem. 2002, 12, 2453.
  38. MIYAZAKI, A., Balint. I. J. Catal 204. (2001) 364.
  39. BONET, F., Grugeon. S. Solid St Sci. 4 (2002) 665.
  40. YUNES S. “Caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes”. CYTED, Mérida. Venezuela, p. 54 (2000).
  41. VITALE G. “Difracción de rayos X de muestras en polvo en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores”. Isla de Margarita. Venezuela, (2002).
  42. SKOOG, D. y WEST, D., “Análisis Instrumental”. Nueva Editorial Interamericana. 2ª Ed. México, (1994).
  43. PINNA F./ Catálisis Today 41 (1998) 129-137.
-

- 
44. WATSON, A., "Oil Gas J.", 8 (1976), 179.
  45. GUTH, J.L., CAULLET, P., J. Chim. Phys., 83 (1986) 103.
  46. TREACY, M. y Higgins, J. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, (2001).
  47. MEDIAVILLA M. "Síntesis y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H[Ga]ZSM5 con diferente relación de silicio – galio. Trabajo de Ascenso a Profesor Asistente. Facultad de Ingeniería UCV (2005).
  48. BORGES P., Díaz K., Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetalitos del tipo Pt-Cu/H-Zeolita en la transformación de acetona. Trabajo Especial de Grado. U. C. V. (2003).
  49. KIM, S., Noh, S., Park, J., Kim, W. Microporous and Mesoporous Materials 92 (2006) 181-188
  50. H. ROBSON. Microporous Materials 22 (1998) 495.
  51. Applies Catálisis A: General 252 (2003) 149-162.
  52. NICOLAIDES, C. Applied Catalysis A: General 185 (1999) 211-217.
  53. LIU, X., Yan, Z., Wang, H. Journal of Gas Chemistry. 12(2003) 63-70
-

- 
54. SOMANI, O., Choudhari, A., Rao, B., Mirajkar, S. *Materials Chemistry and Physics* 82 (2003) 538-545.
55. Jimenez, C. et al. *Applied Catalysis A: General* 249 (2003)175-185.
56. IRIARTE Ch., Villegas T., “Influencia del contenido de sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 en la reacción de transformación de acetona a metilisobutilcetona”. Trabajo Especial de Grado. U.C.V. (2006).
57. LIU, Z., Guo, B., Hong, L. *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 83-90
58. XIAOPING, Y., Hanfan, L. *J. Mater. Chem*, 2001, 11, 3387-3391.
59. SUN, J., Jing, Y., Jia, Y., Tillard, M. *Materials Letters* 59 (2005) 3933-3936
60. CHUPIN, J., Guisnet, M., et al. *Appl Catal A: General.*, (2001), 206, 43-56.
61. GUCZI, L. *New Frontiers un catalisis. Número 75-B. Editorial Elsevier.*
62. CHUPIN, J., Gnep, N., Lacombe, S., Guisnet, M. *Applied Catálisis A: General* 206 (2001) 43-56.
63. BELANDRIA F., Rivas I., “Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt,Pd/zeolita”. Trabajo Especial de Grado. U. C. V. (2000).
-

64. WEIXIA, T., Hanfan, L. Chem. Mater. 2000,12, 564-567.

65. PATEL, K., Kapoor, S. J. Chem. Sci., Vol. 117, No. 1, January, pp. 53-60.

## CAPÍTULO V

## APENDICES

### 5.1 SINTESIS DE LA ZEOLITA H-ZSM5

#### 5.1.1 Síntesis de la Zeolita ZSM-5 de acuerdo al método de Guth y Caullet

- Se preparó una solución  $S_1$  de sílice coloidal Ludox AS – 40. Para ello se procedió a pesar 75 g SiO<sub>2</sub> al 40 %, y agregar 125 g de agua destilada

$$(75\text{ g}) * 0,4 = 30\text{ g de SiO}_2 \quad (1)$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{30\text{ g}}{60\text{ g/mol}} = 0,5\text{ mol SiO}_2 = n_{\text{Si}} \quad (2)$$

- Se preparó una solución S<sub>2</sub>, disolviendo 2,5967 g de aluminato de sodio en polvo (con una composición en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 49,1% en peso) y 10,75 g de NaOH en 150 ml de agua destilada, para obtener una relación Si/Al = 20 en el gel de síntesis.

$$\frac{Si}{Al} = 20 \Rightarrow \frac{0,5}{Al} = 20 \Rightarrow Al = \frac{0,5}{20} = 0,025mol \quad (3)$$

$$n_{Al_2O_3} = \frac{n_{Al}}{2} = \frac{0,025}{2} = 0,0125mol \quad (4)$$

$$m_{Al_2O_3} = 1,275g \quad (5)$$

Para obtener la relación deseada se requiere de la mezcla de aluminato de sodio

$$m_{ALUMINATO} = \frac{1,275g}{0,491} = 2,5967g \quad (6)$$

Para obtener las relaciones Si/Al de 60 y 80 el procedimiento es análogo al anterior

- Se preparó una tercera solución S<sub>3</sub> disolviendo 13.3 g de bromuro de tetrapropilamonio, 10 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 98% en 155 g de agua.

$$V_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{r_{H_2SO_4}} \Rightarrow \frac{10g}{1,84g/mol} = 5,43ml \quad (7)$$

### 5.1.2 Síntesis de la Zeolita ZSM-5 sin agente orientador

- Se pesaron 132,17 g de sílice coloidal Ludox AS – 40 (SiO<sub>2</sub> al 40 %)

$$(132,17 \text{ g}) * 0,4 = 52,87 \text{ g de SiO}_2 \quad (8)$$

$$n_{\text{SiO}_2} = \frac{52,87 \text{ g}}{60 \text{ g/mol}} = 0,88 \text{ mol SiO}_2 = n_{\text{Si}} \quad (9)$$

- Se preparó una solución S<sub>1</sub>, disolviendo 4,59 g de aluminato de sodio en polvo (con una composición en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 49,1% en peso) en 67,5 ml de agua desionizada, para obtener una relación Si/Al = 20 en el gel de síntesis.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 20 \Rightarrow \frac{0,88}{\text{Al}} = 20 \Rightarrow \text{Al} = \frac{0,88}{20} = 0,044 \text{ mol} \quad (10)$$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{Al}}}{2} = \frac{0,044}{2} = 0,022 \text{ mol} \quad (11)$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2,25 \text{ g} \quad (12)$$

Para obtener la relación deseada se requiere de la mezcla de aluminato de sodio

$$m_{\text{ALUMINATO}} = \frac{2,25 \text{ g}}{0,491} = 4,59 \text{ g} \quad (13)$$



- Se preparó una solución S<sub>2</sub> disolviendo 4g de NaOH en 67,5 ml de agua desionizada y adicionalmente 132,7 gramos de sílice coloidal.

## 5.2 CALCULO TIPO DE LA RELACIÓN Si/Al.

Mediante los resultados del análisis químico elemental que se realizaron a los soportes zeolíticos se puede determinar la relación Si/Al de la siguiente manera:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{C(\text{ppm}) * 0,101\text{mg} * 1 \times 10^{-3} (\text{g} / \text{mg})}{0,1\text{lt} * PM(\text{g} / \text{mol})} \quad (14)$$

- Para el Silicio:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{250000 \text{ppm} * 0,101\text{mg} * 1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{mg}}{0,1\text{lt} * 28,06 \text{g} / \text{mol}} = 8,99 \text{mol} / \text{lt} \quad (15)$$

- Para el Al:

$$C(\text{mol} / \text{lt}) = \frac{11200 \text{ppm} * 0,101\text{mg} * 1 \times 10^{-3} \text{g} / \text{mg}}{0,1\text{lt} * 26,98 \text{g} / \text{mol}} = 0,42 \text{mol} / \text{lt} \quad (16)$$

La relación Si/Al para el sólido sintetizado es:

$$Si / Al = \frac{C_{Si} (\text{mol} / \text{lt})}{C_{Al} (\text{mol} / \text{lt})} = \frac{8,99 \text{mol} / \text{lt}}{0,42 \text{mol} / \text{lt}} = 22 \quad (17)$$

### 5.3 CALCULO PARA LA CANTIDAD DE MASA DE SAL PRECURSORA Y DE AGUA DESTILADA PARA AMBOS MÉTODOS.

Para determinar las cantidades de sal que se deben usar en la impregnación y además la cantidad de agua destilada necesaria para garantizar una concentración de 400ppm de metal en la solución, se utiliza las siguientes ecuaciones:

$$m_{sal} = \left( \frac{m_{zeolita} * \%Metal}{100\% - \%Metal} \right) * \left( \frac{M_{sal}}{M_{Metal}} \right) \quad (18)$$

Donde:

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

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

%Metal: porcentaje del metal que se desea soportar

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

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

#### 5.3.1 Calculo tipo para la preparación de los catalizadores de platino.

Para la obtención de catalizadores de platino al 1%

$$m_{sal} = \left( \frac{1,0g * 1\%}{100 - 1\%} \right) * \frac{334,12g / mol}{195,078g / mol} = 0,01730g \quad (19)$$

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

$$V_{H_2O} = \left( \frac{\%Metal * m_{zeolita}}{100\% - \%Metal} \right) * 1000 \quad (20)$$

Donde:

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

$$V_{H_2O} = \left( \frac{1\% * 1,0g}{100 - 1\%} \right) * 1 \times 10^6 = 25,3ml \quad (21)$$

### 5.3.2 Calculo tipo para la preparación del catalizador de paladio.

Para determinar el porcentaje en peso correspondiente al paladio se lleva el porcentaje de platino (1% (p/p)) al equivalente en átomos.

$$N^{\circ} \text{ átomosPt} = \left( \frac{m_{zeolita} * \%Pt}{100\% - \%Pt} \right) * \frac{6,023 * 10^{23} \text{ átomosPt}}{PMPt * 1molPt} \quad (22)$$

$$N^{\circ} \text{ átomosPt} = 3,117 * 10^{19} \text{ átomos} \quad (23)$$

$$N^{\circ} \text{ átomos de Paladio} = N^{\circ} \text{ átomos de Platino} \quad (24)$$

El porcentaje de paladio obtenido fue:

$$\%Pd = \frac{100\% * PMPd * N^{\circ} \text{ átomosPd}}{6,023 * 10^{23} \text{ átomos / mol} * m_{zeolita} + PMPd * N^{\circ} \text{ átomosPd}} \quad (25)$$

$$\% Pd = 0,548\% \quad (26)$$

Se calculó el contenido de sal de paladio para 0,548% de la siguiente manera:

$$m_{salPd} = \left( \frac{1g * 0,548\%}{100\% - 0,548\%} \right) * \frac{245,43g / mol}{106,42g / mol} \quad (27)$$

$$m_{salPd} = 0,0127g \quad (28)$$

## 5.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL SOPORTE ZEOLÍTICO H-Y DE RELACIÓN Si/Al = 3 SINTETIZADO.

### 5.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).

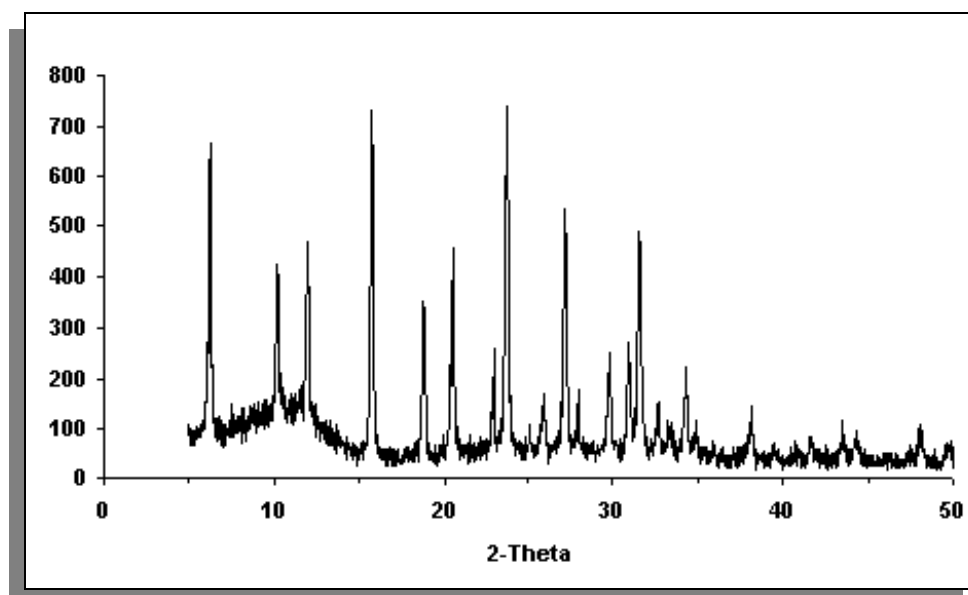


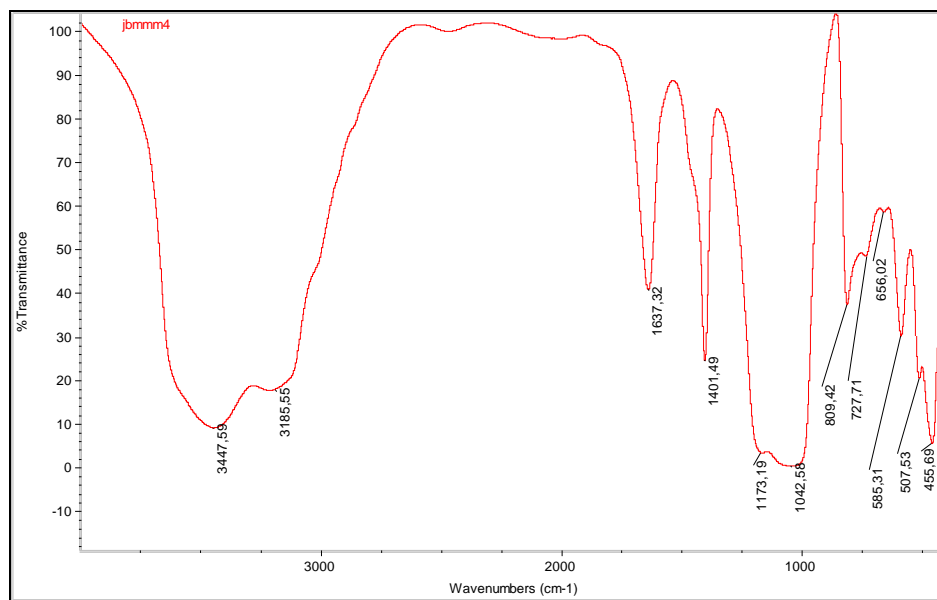
Figura N° 74. Difractograma de rayos X de la zeolita H-Y ya sintetizada de relación Si/Al = 3.

### 5.4.2 Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica y Adsorción Física de Nitrógeno a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla N° 39.** Resultados obtenidos del análisis químico y del área superficial específica realizado al soporte H-Y

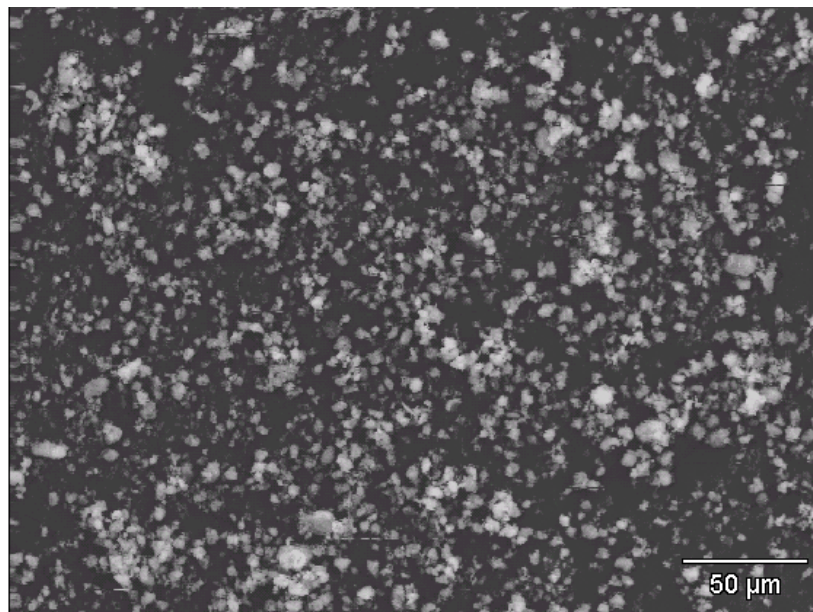
Muestra	% Si	% Al	Si/Al <sub>Exp.</sub>	Si/Al <sub>teórica.</sub>	ASE (m <sup>2</sup> /g)
H-Y	25.4±0.6	7.6±0.4	3.30	3	758

### 5.4.3 Espectroscopia Infrarroja.

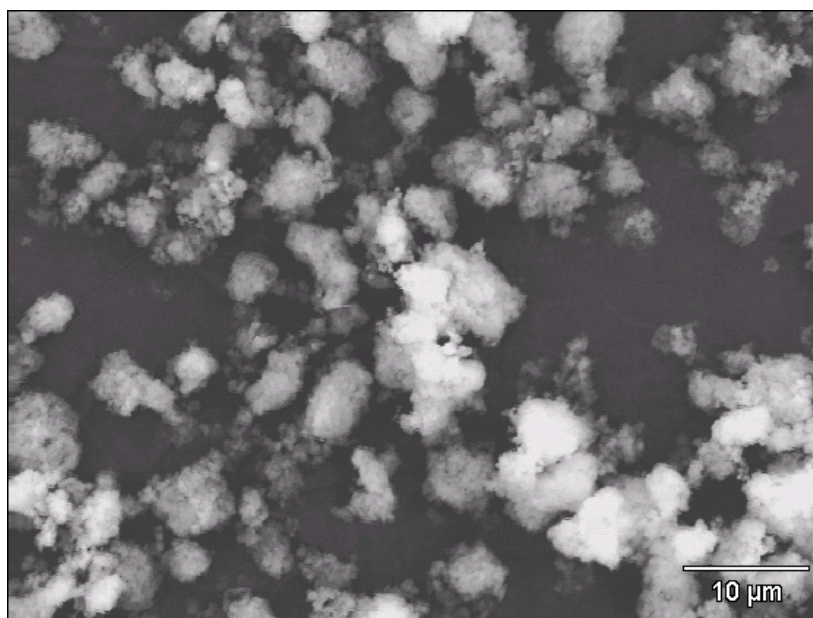


**Figura N° 75.** Espectro Infrarrojo en la región entre  $400\text{ cm}^{-1}$  y  $4000\text{ cm}^{-1}$  para H-Y sintetizada de relación Si/Al = 3.

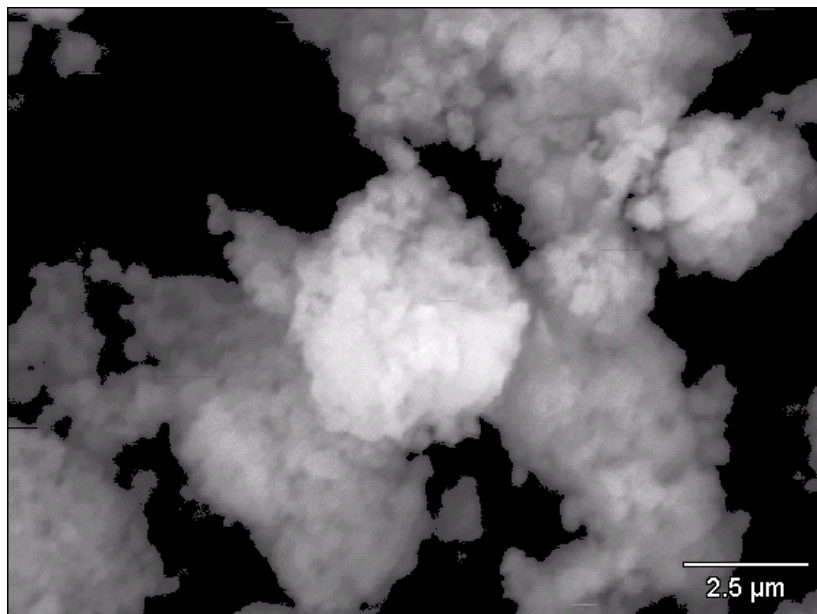
#### 5.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido.



**Figura N° 76.** Microscopía electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 1000.

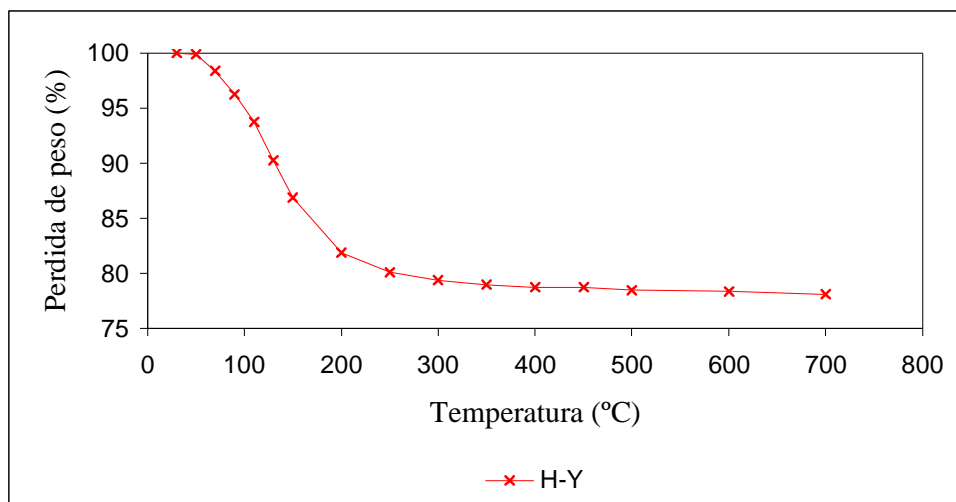


**Figura N° 77.** Microscopía electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 5000.



**Figura N° 78.** Microscopia electrónica de barrido de la zeolita H-Y de relación Si/Al = 3 de magnificación 20000.

#### 5.4.5 Análisis Termogravimétrico.



**Figura N° 79.** Análisis termogravimétrico de la zeolita Y ya sintetizada.

**Tabla N° 40.** Variación del porcentaje en peso de la zeolita H-Y.

MUESTRA	% PESO
H-Y(Si/Al = 3)	21,25

## 5.5 CALCULO DE LA ACTIVIDAD HIDROGENANTE.

### 5.5.1 Cálculo de la actividad inicial

La actividad inicial ( $A_0$ ) de los catalizadores para la reacción de hidrogenación de tolueno, fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$A_0 = \frac{(X_0 / 100) * F}{m_{cat}} \quad (29)$$

Donde:

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

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

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

$X_0$  = conversión inicial.

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

Calculo tipo para el catalizador Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=22) sintetizado por el método de calentamiento por microondas (P=358W; t= 60s)



$$A_o = \frac{(88,65 / 100) * 0,023385 \text{ mol} / \text{h} * 1000 \text{ mmol}}{0,1 \text{ g} * 1 \text{ mol}}$$

$$A_o = 207,5 \frac{\text{mmol}}{\text{g} * \text{h}}$$