

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS BIFUNCIONALES DEL TIPO Pd-Cu/HY A PARTIR DE UNA ZEOLITA “Y” COMERCIAL

Presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico por el
Bachiller:

ARMAS R. Fernando J.

Caracas, Junio de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIMETÁLICOS BIFUNCIONALES DEL TIPO Pd-Cu/HY A PARTIR DE UNA ZEOLITA “Y” COMERCIAL

TUTORES: Prof. Luis Melo
Prof. David Cepeda

Presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela para optar al
Título de Ingeniero Químico por el
Bachiller:
ARMAS R. Fernando J.

Caracas, Junio de 2007

Caracas, Junio 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 el Bachiller Fernando José Armas Reverón, titulado:

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS BIFUNCIONALES DEL TIPO Pd-Cu/HY A
PARTIR DE UNA ZEOLITA “Y” COMERCIAL**

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

Prof. Luis García
(Jurado)

Prof. Marta Mediavilla
(Jurado)

Prof. Luis Melo
(Tutor)

Prof. David Cepeda
(Tutor)

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi familia, porque cada vez que me desanimaba ellos siempre estaban ahí para levantarme el ánimo y decirme que todo lo que sucede, siempre sucede por algo, que tuviera paciencia, que de un momento a otro esto se iba a terminar y que todo iba salir como yo esperaba, y así fue. Un millón de gracias por su apoyo incondicional.

También quiero agradecer a David Cepeda, considero que como tutor no lo pudo hacer mejor, siempre estaba pendiente de uno, aunque a veces te pusiste fastidioso de tanto llamar, pero menos mal que fue así porque sino seguramente todavía estuviera trabajando en esta tesis. Para ti también David un millón de gracias. Tutores como tú, que estabas casi todo el tiempo en el laboratorio pendiente de lo que hacía, inclusive hasta ayudabas con parte del trabajo, creo que son casi imposibles de conseguir. Nuevamente David gracias.

Al Dr. Luis Melo, una persona con gran ética profesional y también por toda la ayuda al momento de culminar este trabajo.

A la prof. Marta Mediavilla, a pesar de que fue jurado de este trabajo considero que fue como un tutor más, ya que cada vez que necesitaba algún tipo de ayuda ella siempre lo hacía con la mejor de las intenciones. Muchas gracias profesora.

Al Dr. Luis García, por toda la ayuda prestada desinteresadamente. Usted es un orgullo para cualquier estudiante de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV. Gracias doctorísimo.

Por supuesto no me puedo olvidar de mis panas, mis hermanos del alma, Miguel y Juan Carlos. Brothers gracias por existir, no saben cuánto me ayudaron con todo su apoyo incondicional cada vez que esta tesis se me hacia interminable. No tengo palabras para describir lo inmensamente agradecido que estoy con ustedes.

A mis amigos de la universidad, Yesenia, Sabrina, Sabrinita, Fabiola, Adrián, Andres y Gianpiero (que ahora están muy lejos), Pedro, Malena, Leonardo (Bruja!!!!), Karina, Victor, Rhené, David, Kathy, Ronald, Alejandro, Jennifer, Mileydi, Mayaya, Rosarmy, Daniela, Fefa, Layling y si me olvido de alguien me disculpan, pero son demasiados. Mi gente, que bueno haberlos conocido, haber compartido con ustedes en esta etapa que ya se acabó. Al fiiiin.

Por último, quiero agradecer a toda mi familia (tíos, tías, mi abuela, primos, mi padrino Ezequiel y mi madrina Charo) y todos aquellos que siempre estuvieron pendiente de cómo iba este trabajo.

iiiiiiA TODOS GRACIAS!!!!!!

Armas R., Fernando J.

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
BIMETÁLICOS BIFUNCIONALES DEL TIPO Pd-Cu/HY A
PARTIR DE UNA ZEOLITA “Y” COMERCIAL**

**Tutores académicos: Prof. Luis Melo y Prof. David Cepeda. Tesis. Caracas, U.C.V.,
Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2006, 136 pp.**

Palabras clave: Catalizadores bifuncionales, Bimetálicos, Zeolitas, Espectroscopia Foteoelectrónica (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Adsorción física de nitrógeno (ASE), Hidrogenación

Resumen. En la última década se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre los sistemas metálicos soportados en estructuras zeolíticas, debido a que dichos sólidos presentan grandes ventajas para ser usados como soporte, entre las cuales se citan: 1) Sus canales y cavidades proveen una estructura idónea para prevenir la formación de grandes partículas metálicas, es decir, presentan un excelente medio para la formación de nanopartículas mono y bimetálicas, 2) presentan un área superficial elevada y una estructura geométrica que permite la entrada, formación y salida de moléculas con diámetros cinéticos inferiores al diámetro de sus canales y cavidades (selectividad geométrica o de forma), y 3) aportan una función ácida que permite catalizar reacciones específicas.

Los catalizadores bifuncionales bimetálicos demuestran ventajas sobre los catalizadores monometálicos, especialmente porque mejoran notablemente la selectividad, estabilidad y conversión hacia los productos de interés, es por ello que los efectos que aporta un segundo metal son muy específicos y dependen, entre otros factores de la naturaleza de los metales dispersos sobre la superficie del soporte, así como de la reacción. Por esta razón se pensó en preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pd-Cu/HY.

Con el fin de cumplir con el objetivo principal del Trabajo Especial de Grado se prepararon los catalizadores a través de la siguiente metodología: 1) Se realizó el proceso de desaluminación del soporte (zeolita Y) siguiendo el método empleado por

Berreggis en su tesis doctoral (1996). Una vez alcanzado un grado de desaluminación lo suficientemente alto ($\text{Si/Al} \approx 12$), se realizaron las caracterizaciones del mismo por medio de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico por Espectroscopía de Absorción Atómica y Adsorción Física de N_2 a -196°C . 2) Posteriormente se incorporaron las fases metálicas (Pd y Cu) en diferentes relaciones atómicas, a fin de cubrir las siguientes fracciones molares de cobre XCu : 0, 0.38, 1.0. El método implementado fue el de intercambio impregnación, empleando como sales precursoras cloruro de tetraaminpaladio (II) hidratado ($[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) y para el Cobre (Cu) el sulfato de cobre penta-hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Dada la naturaleza poco activa de los sólidos hasta ahora obtenidos, se hace necesario someter al catalizador a un proceso de activación, el cual se lleva a cabo en dos etapas: en primer lugar una calcinación bajo corriente de aire seco a 500°C por 6 horas y luego una reducción en atmósfera de hidrógeno seco a 500°C por 6 horas.

Una vez preparados los catalizadores, se caracterizaron por medio de Adsorción Física de N_2 a -196°C , Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción Atómica, Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) y finalmente se consideró evaluarlos por medio de la reacción modelo de Hidrogenación de Tolueno.

De las diferentes técnicas de caracterización realizadas tanto al soporte como a los soportes preparados se concluyó de que por el método de desaluminación por inyección de vapor de agua se llega a una relación $\text{Si/Al} \approx 12$ sin que esto conlleve a cambios significativos en la estructura. En cuanto a los catalizadores bifuncionales soportados sobre zeolita HY desaluminada se puede concluir que según las caracterizaciones realizadas a los mismos, se evidenció por DRX que la impregnación del metal al soporte causa una modificación de la cristalinidad y aparentemente depende del método, mas no depende del tipo de metal. En ambos catalizadores, Pd/HY y Pd-Cu/HY por medio de XPS sólo se registraron especies metálicas de Pd y a su vez, para los catalizadores bimetalicos no se evidenció efecto electrónico alguno. Sin embargo no se puede descartar la presencia de un efecto geométrico.

Por último la evaluación de los sólidos preparados a través de la reacción modelo de Hidrogenación de Tolueno, conlleva a concluir que la adición de un segundo metal genera cambios en la actividad de la reacción que pueden originarse a causa de efectos geométricos.

CONTENIDO	Pág
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
OBJETIVOS.....	4
GENERAL	5
ESPECÍFICOS	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
ASPECTOS GENERALES DE LAS ZEOLITAS	7
1.1. Nociones básicas sobre zeolitas	8
1.2. Estructura	9
1.3. Clasificación.....	10
1.3.1. Según el diámetro de Poro	11
1.3.2. Según su estructura	12
1.3.3. Clasificación Genética según Guth y Caullet ^[12]	13
1.4. Usos.....	16
1.5. Propiedades	16
1.5.1. Selectividad.....	16
1.5.1.1. Selectividad Geométrica o de Forma	17
1.5.1.2. Selectividad de naturaleza energética o electrostática.	18
1.5.2. Actividad.....	19
1.5.3. Estabilidad.....	21
1.6. Zeolita Y	21
1.7. Modificaciones.....	24
1.7.1. Intercambio Iónico	24
1.7.2. Desaluminación.....	25
1.7.2.1. Métodos de desaluminación	27
1.7.2.1.1 Desaluminación por intercambio	28
1.7.2.1.2 Desaluminación por remoción	29

1.7.2.1.3	Ultrrestabilización de zeolitas	29
1.8.	Técnicas de caracterización de las zeolitas	33
1.8.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	34
1.8.2.	Espectroscopia de Absorción Atómica (AA).....	37
1.8.3.	Adsorción Física de Gases	38
1.8.4.	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	40
1.8.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	41
1.8.6.	Hidrogenación de Tolueno.....	41
CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS		43
2.1.	Catalizadores Bifuncionales.....	44
2.1.1	Aplicación de la catálisis bifuncional	45
2.1.2	Catalizadores Bifuncionales a base de zeolitas.....	48
2.2.	Preparación de Catalizadores Bifuncionales.....	49
2.2.1.	Introducción del metal	49
2.2.1.1	Intercambio iónico	50
2.2.1.2	Impregnación	50
2.2.2	Calcinación.....	51
2.3	Catalizadores Bimetálicos.....	52
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL		56
3.1.	Desaluminación de la Zeolita Y por Tratamiento hidrotérmico	57
3.1.1.	Etapa I. Intercambio catiónico de la forma sódica a la forma amoniacal	57
3.1.2	Etapa II. Desaluminación.....	58
3.1.3	Etapa III. Lavado ácido.....	59
3.2.	Introducción de los metales en el soporte	60
3.2.1	Catalizadores Bifuncionales.....	60
3.2.2.	Calcinación y reducción de los catalizadores metálicos soportados.....	62
3.3.	Caracterización de los catalizadores bifuncionales.....	65
3.3.1	Difracción de Rayos X.....	65

ÍNDICE GENERAL

3.3.2	Adsorción Física de Nitrógeno.....	66
3.3.3	Análisis Químico.....	68
3.3.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	69
3.3.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	70
3.3.6	Reacción de Hidrogenación de Tolueno	71
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS		73
4.1.	Caracterización del soporte zeolítico	74
4.1.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	75
4.1.2	Adsorción Física de Nitrógeno.....	82
4.1.3	Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción Atómica.....	83
4.2.	Caracterización de los catalizadores bifuncionales.....	85
4.2.1	Difracción de Rayos X (DRX).....	85
4.2.2	Adsorción Física de Nitrógeno.....	88
4.2.3	Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción Atómica.....	90
4.2.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	91
4.2.5	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	95
4.2.6	Reacción Modelo	99
4.2.5.1	Hidrogenación de Tolueno	100
CONCLUSIONES.....		102
RECOMENDACIONES.....		104
BIBLIOGRAFÍA.....		106
ANEXOS		112

CONTENIDO	Pág
Figura N° 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y silicio	10
Figura N° 2. Unidades de Construcción Secundarias (SBU).....	13
Figura N° 3 (a). Tipos de Selectividad Geométrica.	17
Figura N° 3 (b). Tipos de Selectividad Geométrica.	18
Figura N° 3 (c). Tipos de Selectividad Geométrica.	18
Figura N° 4. Sitios ácidos Bronstedy sitios ácidos Lewis	20
Figura N° 5. Estructura de las Faujasitas	22
Figura N° 6. Posición de los sitios catiónicos y de los átomos de oxígeno O ₁ , O ₂ , O ₃ , O ₄	23
Figura N° 7. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita.....	23
Figura N° 8. Esquema de reacción del tratamiento Hidrotérmico.	26
Figura N° 9. Esquema de reacción del tratamiento ácido	26
Figura N° 10. Zeolita de poro grande debido a la desaluminación de la misma.....	27
Figura N° 11. Esquema del mecanismo de desaluminación por ultraestabilización.....	30
Figura N° 12. Clasificación de las isotermas de adsorción según Braunauer.	37
Figura N° 13. Isoterma de Adsorción de zeolitas Y desaluminadas	38
Figura N° 14. Reacción de Hidrogenación de Tolueno.....	42
Figura N° 15. Esquema reaccional para la transformación de un alcano.....	46
Figura N° 16. Esquema del sistema de intercambio catiónico	57
Figura N° 17. Rampa de calcinación.....	58
Figura N° 18. Esquema del montaje del equipo para la introducción de los metales en el soporte	60
Figura N° 19. Rampa de calcinación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados	62
Figura N° 20. Rampa de calcinación para la reducción de los catalizadores monometálicos y bimetalicos soportados	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 21. Difractómetro de rayos X.....	64
Figura N° 22. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno.....	66
Figura N° 23. Equipo de Absorción atómica	67
Figura N° 24. Espectrometro de masa com ICP empleado en la determinación de los porcentajes de Pd	67
Figura N° 25. Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X.....	68
Figura N° 26. Microscopio Electrónico	69
Figura N° 27. Equipo de reacción, análisis y procesamiento de datos dispuesto para la para de hidrogenación de tolueno	70
Figura N° 28. Difractogramas de la zeolita Y (a) Patrón, (b) Zeolita de partida (NaY)	73
Figura N° 29. Difractogramas de la zeolita Y. (a) Patrón, (b) Zeolita Y calcinada con un tiempo de inyección de vapor de 90 min	74
Figura N° 30. Comparación de ambos difractogramas	75
Figura N° 31. (a) Difractograma del catalizador monometálico de Pd/HY;(b) Difractograma del catalizador bimetalico Pd-Cu (2.0)/HY	80
Figura N° 32. Comparación de ambos difractogramas	81
Figura N° 33. Espectro de XPS en la región de Pd3d para el catalizador Pd/HY calcinado a 500 °C y reducido a 500 °C	85
Figura N° 34. Espectro de XPS en la región de Pd3d para el catalizador Pd-Cu _(0.7) /HY calcinado a 500 °C y reducido a 500 °C	86

CONTENIDO	Pág
Tabla N° 1: Características Generales de las Zeolitas ^[1]	9
Tabla N° 2: Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros.....	11
Tabla N° 3: Clasificación Estructural de las zeolitas según Meier ^[9]	12
Tabla N° 4: Clasificación Genética de las zeolitas ^[3]	14
Tabla N° 4 (cont): Clasificación Genética de las zeolitas ^[3]	15
Tabla N° 5: Valores de $(h^2 + k^2 + l^2)$ para faujasitas	37
Tabla N° 6: Valores de Área Superficial Específica para la zeolita patrón y la zeolita de partida (NaY).....	77
Tabla N° 7: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita NaY	80
Tabla N° 8: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita HY(D) desaluminado por el método Steaming con un tiempo de inyección de vapor de 90 min	81
Tabla N° 9: Comparación entre el área superficial obtenida para el sólido desaluminado y la zeolita en su forma sódica.....	82
Tabla N° 10: Composición porcentual de los elementos presentes tanto en el soporte en su forma sódica (NaY) como en el soporte desaluminado con un tiempo de inyección de vapor de agua de 90 min.	83
Tabla N° 11: Área superficial de los catalizadores bifuncionales.....	89
Tabla N° 12: Fase metálica introducida en el soporte HY(D).....	90
Tabla N° 13: Análisis químico de la zeolita Y.....	113
Tabla N° 14: Relación Si/Al	113
Tabla N° 15: Cantidad de sal precursora a usar.	118
Tabla N° 16: Reseña de las cantidades de sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a pesar.....	119

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A partir de los años 60 las zeolitas han venido paulatinamente sustituyendo a las sílica-aluminas del pool de catalizadores en las reacciones de craqueo catalítico, hasta el punto que hoy en día una gran cantidad de las unidades de procesos existentes a nivel mundial funcionan a base de catalizadores zeolíticos ^[1]. Este reemplazo se debe a que los catalizadores a base de estos sólidos han experimentado un mejor desempeño, ya que mejoran notablemente la selectividad, estabilidad y conversión hacia la formación de productos deseados. Ejemplo de ello son las reacciones de hidroisomerización de alcanos las cuales requieren de un catalizador bifuncional, en donde se deben conjugar equilibradamente una función metálica y una función ácida ^[2]. En este sentido Giannetto ^[1,3] y Guisnet ^[4] indican que debe existir un equilibrio entre estos sitios activos, lo que dependerá de las características tanto del metal como de la morfología de la zeolita.

En referencia a la fase metálica soportada, actualmente las aleaciones de metales han presentado particular interés en los procesos petroquímicos tales como Hydrocracking, Dewaxing, Selectforming y Hysomer. Estos catalizadores bifuncionales y bimetálicos juegan un papel importante en las reacciones donde se necesita ambas funciones ^[5,6].

Por otra parte, Sabatier ^[7] a finales del siglo XIX y principios del siglo XX desarrolló varios trabajos en hidrogenación de ciertos substratos orgánicos e inorgánicos sobre una gran variedad de catalizadores bimetálicos, en donde se encontraban formando aleaciones, sin embargo en algunos catalizadores el metal principal era el Pd. El beneficio obtenido por la aleación de dos metales fue tempranamente reconocido lo cual hizo que se llevaran a cabo una serie de estudios sobre estos sistemas. Desde que se descubrió por primera vez sobre la estabilización de Pt “membranoso” en la oxidación de NH₃ por adición de Pd, se empezaron a realizar mejoras en la catálisis

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

por aleación de metales; estas mejoras han sido utilizadas por la industria de la refinería, como por ejemplo la reformación del catalizador tipo Pt-base promovido en Ir, Re, Ge, Sn entre otros y en la hidrogenación selectiva en petroquímica con promoción de Pd con Sn, Au, Cu, Pb. A partir de los descubrimientos realizados sobre catalizadores metálicos en forma de aleación fue que se empezó a estudiar los efectos de la presencia de un segundo componente metálico en los catalizadores heterogéneos tipo Pd-base.

Por otra parte debido al desarrollo de los catalizadores bimetálicos y los beneficios que han traído a la industria de la refinería y petroquímica, en aras de las ventajas que tienen estos con respecto a otro tipo de catalizadores, resulta necesario desarrollar un estudio para este tipo de sistemas, y adicionalmente un estudio hacia la caracterización de catalizadores bifuncional/bimetálico del tipo metales nobles soportados sobre zeolita (por ejemplo Pd-Cu/HY), para lo cual se partirá de una zeolita Y comercial.

En los últimos años se han venido desarrollando gran cantidad de trabajos con el propósito de estudiar el desenvolvimiento de los catalizadores bimetálicos/bifuncionales, los cuales en su mayoría están diseñados para ser utilizados en los procesos de la industria petroquímica, por lo que se evalúan su actividad, selectividad y características adsorptivas, lo que se realiza hoy por hoy mediante reacciones modelo y técnicas de caracterización superficial (XPS, Adsorción de N₂ a -196°C). En ese sentido, tenemos que el estudio detallado de la fase bimetálica a través de XPS es lo que ha motivado el desarrollo de este proyecto. Por lo tanto, se determinarán las características de los catalizadores bimetálicos en función de estos procesos.

OBJETIVOS

GENERAL

- Preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pd-Cu/HY a partir de una zeolita Y comercial.

ESPECÍFICOS

- Desaluminar a una zeolita Y comercial con una relación Si/Al ≈ 3 , hasta obtener un soporte zeolítico con una relación Si/Al lo suficientemente alta.
- Caracterizar la zeolita desaluminada a través de análisis químico por Absorción Atómica (AA), Adsorción Física de N₂ a -196°C, Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS).
- Preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HY, cubriendo diferentes fracciones atómicas de cobre. (0, 0.38, 1.0)
- Caracterizar los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos preparados anteriormente a través de análisis químico por Absorción Atómica (AA), Adsorción Física de N₂ a -196°C, Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS), y Microscopía de Electrónica Trasmisión (TEM).
- Evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos sintetizados, mediante la reacción modelo de Hidrogenación de tolueno.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO I

ASPECTOS GENERALES DE LAS ZEOLITAS

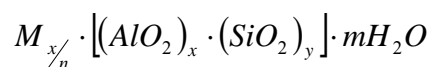
1.1. Nociones básicas sobre zeolitas

El término zeolita fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas: zeo (que ebulle) y lithos (piedra) ^[1,3].

Su estructura cristalina se caracteriza por un retículo fundamental compuesto por grupos tetraédricos de SiO₄ y de AlO₄ entre los cuales se pueden introducir iones metálicos y moléculas de agua. Esta estructura presenta canales y cavidades que confieren a las zeolitas una superficie interna extremadamente grande respecto a su superficie externa, permitiendo la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Sin embargo, dicha transferencia está limitada por el diámetro de los poros ^[1].

Actualmente, el término zeolita engloba un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no sólo aparecen átomos de Si y Al, sino también átomos de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P y Zn ^[1,3].

La fórmula química de la celda unitaria cristalográfica de una zeolita puede escribirse como:



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

La siguiente tabla muestra algunas características de importancia de las zeolitas.

Tabla N° 1: Características Generales de las Zeolitas ^[1]

Diámetro de Poro: 2 a 12 Å
Diámetro de Cavidades: 6 a 12 Å
Superficie interna: varios cientos de m ² /g
Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g
Capacidad de Adsorción: <0.35 cm ³ /g
Estabilidad térmica: desde 200°C hasta más de 1000°C

1.2. Estructura

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos constituidos por una red tridimensional de tetraedros de SiO₄ y AlO₄, donde los átomos metálicos, denominados **sitios T**, se unen entre sí a través de átomos de oxígeno.

La estructura de una zeolita define, en una gran extensión, su posible aplicación industrial tanto en procesos físicos de separación y purificación como en procesos químicos de refinación y petroquímica. Por lo general estos procesos químicos son producto del tamizado molecular que la estructura zeolítica ejerce sobre las distintas moléculas de reactivos y productos que quieren ingresar hacia o difundir desde los canales y cavidades de estos sólidos.

El tipo de estructura es independiente de la composición, de la distribución de los varios posibles átomos T (Si, Al, B, Ga, P, ...), de las dimensiones de la celda unitaria y de la simetría ^[1,3].

La mayoría de las estructuras zeolíticas pueden ser visualizadas como tetraedros unidos mediante una forma geométrica simple, tal como se observa en la figura N° 1. Este poliedro resultante se conoce como cubo octaedro truncado.

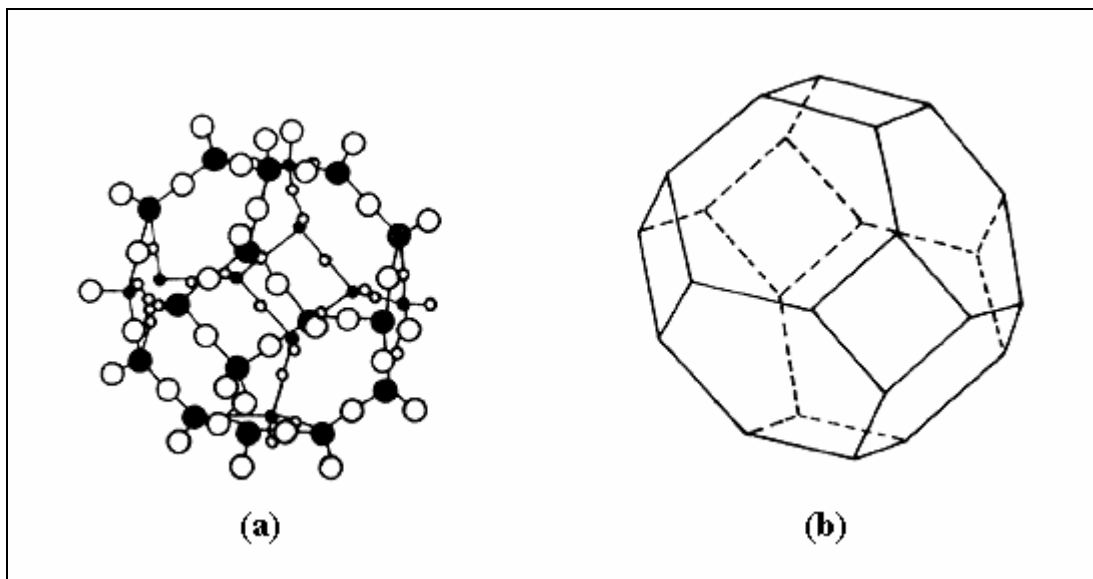


Figura N° 1. Poliedro resultante de la unión de tetraedros de aluminio y silicio.

(a) modelos de esferas, (b) modelo de líneas ^[3].

1.3. Clasificación

Inicialmente las zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, hoy día la clasificación se hace generalmente en función de las características estructurales y de las propiedades físico químicas, aunque todavía estas clasificaciones no están claramente establecidas. Entre las clasificaciones más empleadas se encuentran las siguientes ^[8]:

1.3.1. Según el diámetro de Poro

Esta es una de las clasificaciones más utilizadas ya que el tamaño de poro de las zeolitas determina en gran parte su posible aplicación industrial. En esta se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino ^[1].

La siguiente tabla muestra la clasificación de las zeolitas tomando en cuenta el tamaño de los poros.

Tabla N° 2: Clasificación de las zeolitas según el tamaño de los poros ^[1].

ZEOLITA	ÁTOMOS DE OXIGENO EN LA ABERTURA	DIÁMETRO DE PORO	EJEMPLOS
Poro extragrande	≥ 14	$9 < \theta$	AlPO ₄ -8, VPI5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β, Ω, Mordenita
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Heroinita, A, SAPO-34

Como se observa en la tabla anterior, estos sólidos pueden clasificarse en zeolitas de poro grande, de poro mediano y de poro pequeño, dependiendo de que el acceso al interior de los poros se realice a través de anillos de 12, 10 u 8 átomos de oxígeno.

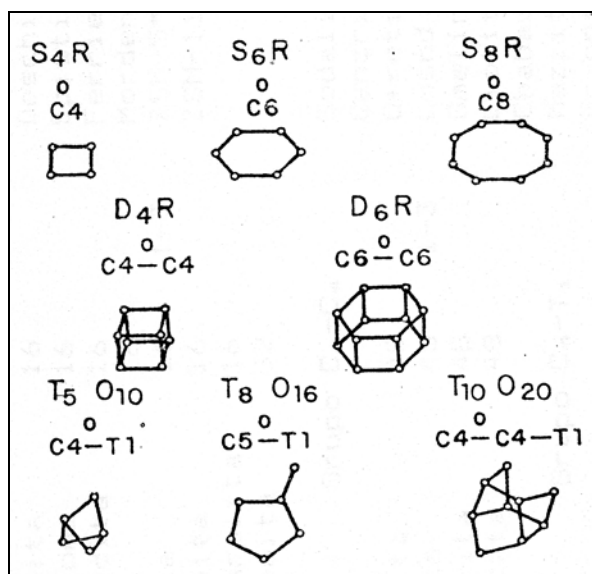


Figura N° 2: Unidades de Construcción Secundarias (SBU) ^[3]

1.3.3. Clasificación Genética según Guth y Caullet ^[12]

Guth y Caullet, basados en estudios relacionados con la síntesis de zeolitas, proponen una clasificación basada en los “módulos genéticos responsables de la formación de estos sólidos”. El módulo genético se define como un conjunto formado por la combinación de ciclos y tetraedros aislados, lo que lleva a la clasificación de las zeolitas en cinco grupos (ver tabla N° 4). En el primer grupo el elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros, en el segundo grupo este elemento genético está asociado a un tetraedro y el tercer grupo está constituido por los módulos genéticos que combinan ciclos de 4 y 6 tetraedros y finalmente el cuarto grupo, donde cada ciclo de cinco tetraedros es combinado a un tetraedro. En el quinto grupo el elemento genético es un ciclo de 6 tetraedros.

Grupo 1: El elemento genético es un ciclo de cuatro tetraedros.

Grupo 2: El elemento genético es un solo tetraedro.

Grupo 3: El elemento genético es una combinación de ciclos de cuatro y seis tetraedros.

Grupo 4: Se combina cada ciclo de cinco tetraedros a un tetraedro.

Grupo 5: El elemento genético es un ciclo de cinco tetraedros.

Tabla N° 4: Clasificación Genética de las zeolitas ^[3].















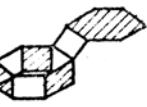
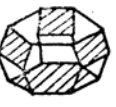




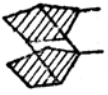






Modulos Geneticos	Tipo Estructural	Modulos Geneticos	Tipo Estructural
GRUPO I ELEMENTO GENETICO C4 			
1 C4 	ABW	2 C4 	LTA
2 C4 	YUG	3 C4 	CHA, FAU, GME, KFI
2 C4 	BRE	4 C4 	MER, RHO
2 C4 	GIS, PHI	n C4 ? 	PAU
GRUPO II ELEMENTOS GENETICOS C4 Y T1 			
1 C4 + 1 T1 	EDI NAT THO	2 C4 + 1 T1 	HEU STI
GRUPO III ELEMENTOS GENETICOS C4 Y C6  			
3 C4 + 1 C6 	OFF ERI FAB LEV	3 C4 + 1 C6 	LTL
		3 C4 + 1 C6 	MAZ

Tabla N° 4 (cont): Clasificación Genética de las zeolitas [3].

Modulos Geneticos	Tipo Estructural	Modulos Geneticos	Tipo Estructural
GRUPO IV ELEMENTOS GENETICOS C5 Y T1			
1 C5 + 1 T1		2 C5 + 1 T1	
2 C5 + 1 T1		2 C5 + 2 T1	
GRUPO V ELEMENTO GENETICO C6			
1 C6		2 C6	
1 O 2 C6			
	AFG CAN LIO LOS SOD ANA		LAU

1.3.4. Clasificación según su relación Si/Al

Las zeolitas también pueden clasificarse de acuerdo a su relación Si/Al como:

- Zeolitas ricas en aluminio, son consideradas todas aquellas que poseen una relación atómica entre $1 \leq \text{Si/Al} \leq 2$.
- Zeolitas con relaciones intermedias, las que poseen una relación Si/Al entre $2 \leq \text{Si/Al} \leq 10$.
- Zeolitas ricas en silicio, cuando su relación Si/Al está entre $10 \leq \text{Si/Al} \leq \infty$.
- Zeolitas sílicas, cuando su relación Si/Al tiende a infinito.

1.4. Usos

Tanto las zeolitas naturales, como las sintéticas son utilizadas en diversos procesos industriales debido a las propiedades físico-químicas que presentan. Entre los usos más frecuentes se presentan los siguientes: ^[1, 3, 5, 6]

- Purificación de gases
- Endulzamiento de gases
- Refinación de petróleo
- Procesos de separación
- Enriquecimiento de aire con oxígeno
- Ablandamiento de aguas industriales y domésticas
- Almacenamiento de desechos radiactivos (Cs^+ y Sr^{+2})
- Como catalizadores y soportes de catalizadores usados en el craqueo catalítico, alquilación, polimerización, hidroisomerización

1.5. Propiedades

Las propiedades de una zeolita se fundamentan esencialmente en su comportamiento bien sea como adsorbente o como catalizador, en este sentido las propiedades como la selectividad, actividad o estabilidad serán tratadas a continuación.

1.5.1. Selectividad

Las zeolitas presentan un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 , unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes tal y como ya fue planteado. Esta combinación origina espacios vacíos (canales y cavidades) dentro de las estructuras, los cuales son accesibles a través de

aberturas o poros de formas y tamaños diferentes. Este tipo de estructura microporosa le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. [3, 5, 6, 14]

1.5.1.1. Selectividad Geométrica o de Forma

El hecho de que las zeolitas presenten tamaño de poro cercano al diámetro de las moléculas orgánicas utilizadas comúnmente como reactivos, les confiere una propiedad muy particular conocida con el nombre de selectividad de forma o selectividad geométrica. La selectividad geométrica puede estar ligada a: [3, 5, 6, 14]

- Dificultad o imposibilidad para ciertas moléculas de reactivos de acceder a los sitios activos intracristalinos de la zeolita (ver figura N° 3a).
- Dificultad o imposibilidad de difusión de ciertas moléculas de producto hacia el exterior de los poros de la zeolita (ver figura N° 3b).
- Dificultad o imposibilidad de formación de intermediarios reaccionales muy voluminosos. Generalmente se manifiesta en reacciones bimoleculares. (ver figura N° 3c)

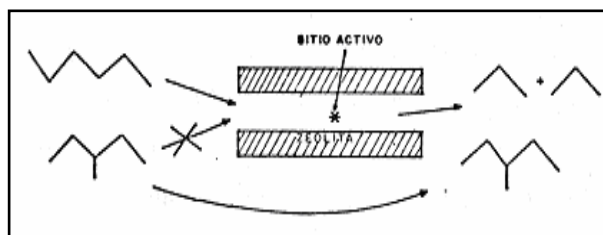


Figura N° 3a: Tipos de Selectividad Geométrica [3]

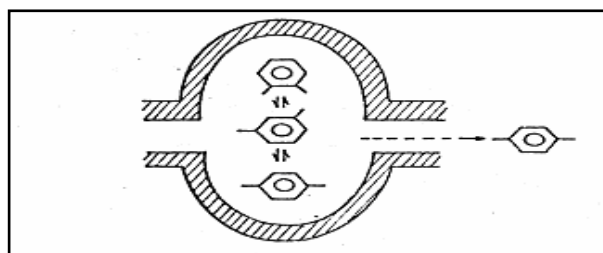


Figura N° 3b: Tipos de Selectividad Geométrica ^[3]

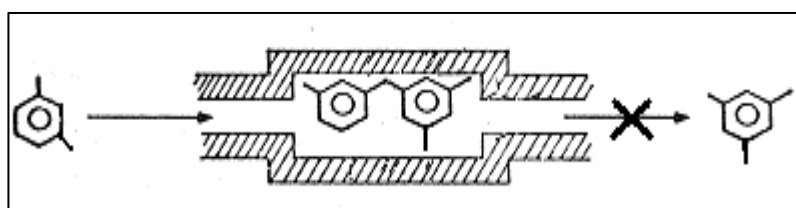


Figura N° 3c: Tipos de Selectividad Geométrica ^[3]

1.5.1.2. Selectividad de naturaleza energética o electroestática.

Esta tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracristalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva tanto de moléculas polares como de las moléculas insaturadas, la misma es la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación. Esta viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.) ^[3, 5, 6, 14].

1.5.2. Actividad

El uso de zeolitas como catalizadores está basado tanto en sus propiedades ácidas como en sus propiedades de tamices moleculares. En ese sentido la elevada actividad que presentan las zeolitas se debe fundamentalmente a: ^[15]

- a) Alta densidad de sitios ácidos.
- b) A la posibilidad de alojar una elevada concentración de reactivos cerca de los centros activos, debido a la condensación capilar dentro de los poros de la estructura zeolítica.
- c) Al fenómeno de polarización de los enlaces entre los átomos de las moléculas de sustrato, originado por los campos eléctricos presentes en los canales y cavidades.

1.5.1.3. Propiedades Ácidas

La actividad catalítica de las zeolitas protonadas o ácidas se atribuye a la presencia de los sitios ácidos, los cuales son generados por las unidades tetraédricas de $[AlO_4]^-$ en el armazón. Los sitios ácidos generados sobre estos sólidos pueden ser de tipo Brönsted o Lewis. Las zeolitas sintetizadas normalmente casi siempre tienen iones Na^+ que neutralizan las cargas del armazón, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilo superficiales: los sitios de Brönsted. Como alternativa, si la zeolita no es estable en disolución ácida, es muy común formar la sal de amonio, NH_4^+ , y luego calentarla para que el amoníaco se desprenda, dejando un protón. Un calentamiento posterior elimina el agua de los sitios Brönsted, quedando un ión de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de par de electrones; este se identifica como sitio ácido de Lewis. Así pues, las superficies de las zeolitas pueden presentar sitios ácidos de Brönsted, Lewis, o ambos, dependiendo de como se prepare la zeolita.

Cabe mencionar que los sitios Brønsted se convierten en sitios Lewis cuando se trata a la zeolita a temperaturas superiores de los 600 °C. Una estructura zeolítica compuesta solo por tetraedros SiO_4 , es eléctricamente neutra, y no posee centros ácidos. Los centros ácidos Brønsted se generan al sustituir isomórficamente el Si_4^+ por cationes metálicos trivalentes, como el Al_3^+ , creándose así una carga negativa en la red que deberá ser compensada por un catión. En las zeolitas sintéticas este catión de compensación es un catión orgánico o alcalino, por lo que en principio la acidez de estos materiales se genera cuando estos cationes son sustituidos por protones. Este protón está unido al átomo de oxígeno conectado a un átomo de silicio y al átomo de aluminio vecino, formando el denominado "grupo hidroxilo puente", centro activo de la zeolita en catálisis ácida^[13]. Como se observa en la figura N° 4.

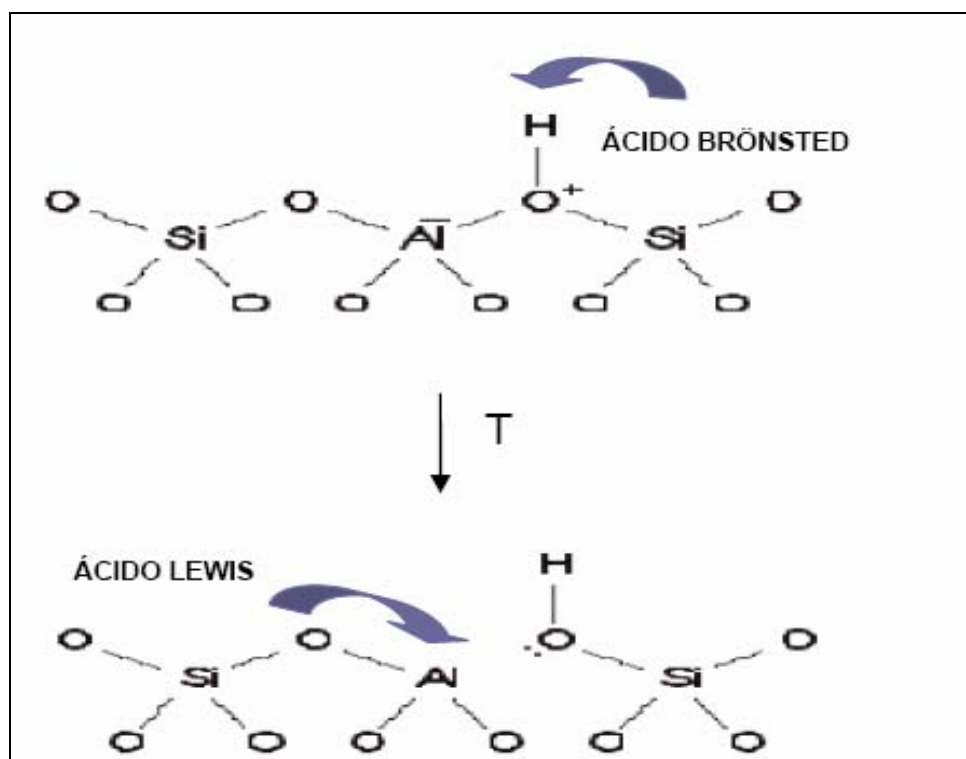


Figura N° 4. Sitios ácidos Bronsted y sitios ácidos Lewis

La naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos son otras características fundamentales en reacciones de catálisis ácida. Propiedades que pueden ser modificadas utilizando diversos tratamientos tales como: intercambio catiónico, desaluminación, realuminación, etc, permitiendo a través de una escogencia apropiada de la zeolita y del tratamiento, obtener catalizadores altamente selectivos para la transformación de un compuesto orgánico dado ^[13]. Además de los factores considerados hasta este momento, también es posible modificar la fuerza de los sitios ácidos 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^[13].

1.5.3. Estabilidad

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener su actividad durante un uso prolongado, sobre todo cuando se utiliza a altas temperaturas; cualquier desactivación de estos sólidos está relacionada fundamentalmente con las transformaciones químicas que ocurren en el seno de la estructura interna del catalizador ^[15].

1.6. Zeolita Y

Dada la amplia gama de sólidos, los cuales se pueden emplear como soportes para constituir la base de los catalizadores bifuncionales, se evalúa cuál de ellos son los más comerciales y entre ellos tenemos que la zeolita Y es la de mayor demanda industrial, por lo tanto la más común y estudiada, por lo que se hace necesario presentar sus características generales.

La zeolita Y presenta básicamente la misma estructura que las faujasitas naturales (ver Figura N° 5). El esqueleto cristalino está formado por la combinación tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- unidos entre sí a través de átomos de oxígeno. Esta zeolita de poro grande permite el acceso a la mayoría de los compuestos orgánicos utilizados como reactivos. La combinación de estos poliedros por sus aberturas dodecagonales da lugar a la estructura de la zeolita ^[1,3,5,6].

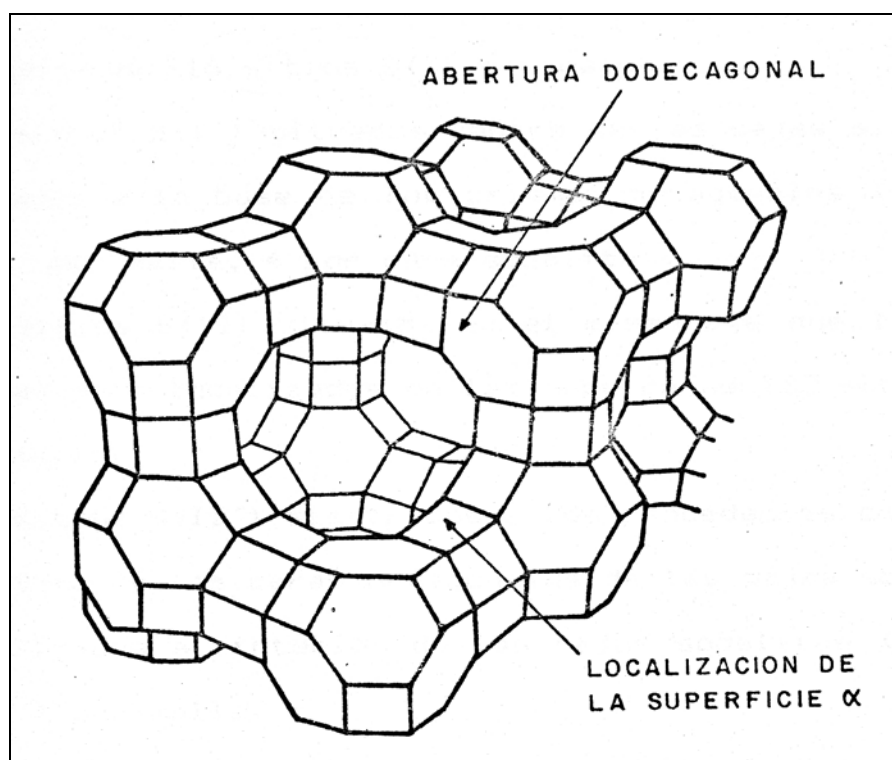


Figura N° 5. Estructura de las Faujasitas

La zeolita Y cristaliza en un sistema cúbico de caras centradas. La celda unitaria está constituida por 16 prismas hexagonales y 8 cavidades sodalitas y presenta por lo tanto 8 supercajas. El parámetro de malla (a_0) puede variar entre 24.80 y 24.18 Å dependiendo de la relación Si/Al. Se han propuesto varias nomenclaturas para designar la localización de los cationes dentro de la estructura.

La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones diferentes para los cationes (ver figura N° 6 y Figura N° 7):

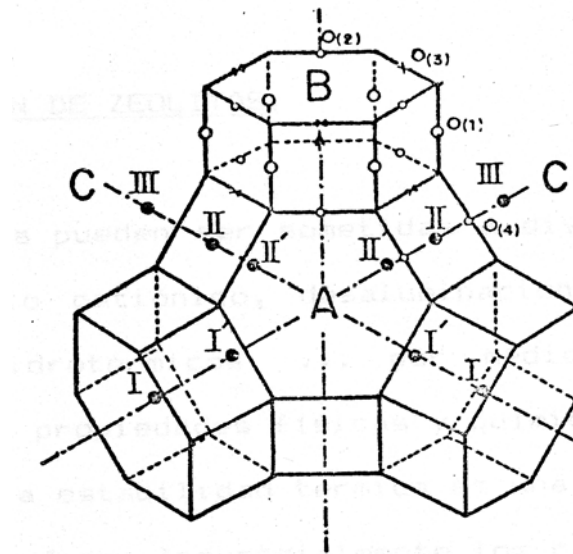


Figura N° 6. Posición de los sitios catiónicos y de los átomos de oxígeno O_1 , O_2 , O_3 , O_4

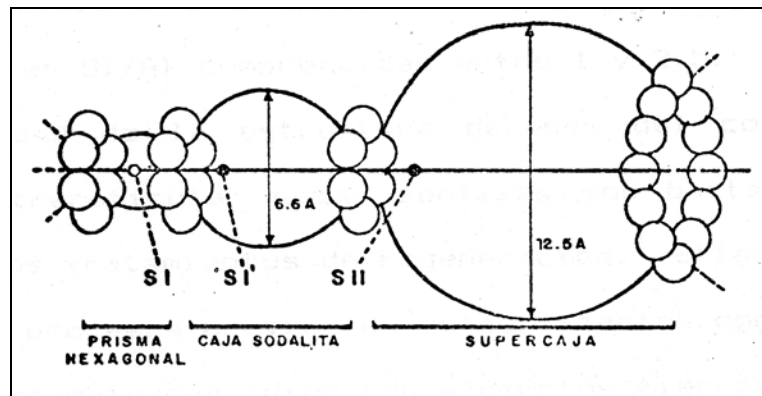


Figura N° 7. Corte pasando por el centro de las diferentes cavidades de una faujasita

- Los sitios SI localizados en el centro de los prismas hexagonales (16 sitios SI por malla).
- Los sitios SI' situados dentro de las cajas sodalitas y cercanos a la base de los prismas hexagonales (32 sitios SI' por malla, 4 por caja sodalita).
- Los sitios SII situados en el mismo eje que los anteriores pero localizados en las supercajas (32 sitios SII por malla)
- Los sitios SII' simétricos a los precedentes en relación al plano de las caras hexagonales de las cajas sodalitas y localizados al interior de las cajas sodalitas (32 sitios SII' por malla).

La figura N° 7 muestra la posición de los sitios sobre el eje ternario pasando por el centro de las diferentes cavidades e indica el diámetro de las cavidades.

1.7. Modificaciones

Las zeolitas pueden ser sometidas a diversos tratamientos: intercambio iónico, desaluminación, realuminación, tratamientos hidrotérmicos, etc., los cuales pueden conferir propiedades físicas y químicas deseadas. El incremento de la estabilidad térmica es una de las modificaciones más deseadas.

1.7.1. Intercambio Iónico

Una de las características más importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y/o K^+ , por otros cationes. Dicho intercambio conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, en la capacidad de adsorción o en su estabilidad térmica [3].

En el caso particular de las zeolitas Y, estas son ampliamente utilizadas en procesos como hydrocracking y FCC debido a sus características únicas. Antes de ser utilizadas en estos procesos, la zeolita en su forma sódica tiene que ser llevada a su forma protónica, el método de transformación más utilizado en la actualidad es el intercambio iónico en una solución de sal de amonio seguida por una calcinación. Además de cambiar el tipo de estructura, el proceso de intercambio iónico (incluida su posterior calcinación) tiene otro efecto el cual es la extracción de Al de la superficie zeolítica ^[3,23].

Muchos procesos industriales (como el hydrocracking y el FCC) requieren la utilización de zeolitas tipo HY con altas relaciones Si/Al y grandes áreas superficiales, debido a que este tipo de zeolitas poseen una alta estabilidad térmica y a su vez tienen unas propiedades de acidez y porosidad muy adecuadas para estas reacciones catalíticas ^[23].

1.7.2. Desaluminación

Esta técnica consiste en remover total o parcialmente los átomos de aluminio del esqueleto cristalino sin afectar apreciablemente el grado de cristalinidad de la zeolita ^[3].

La estructura zeolítica generalmente está cargada con átomos de aluminio negativos, los cuales disminuyen las estabilidades tanto térmicas como ácidas. De aquí, que se han reportado una variedad de procedimientos de desaluminación para preservar la estabilidad de estos sólidos. De estos, los tratamientos hidrotérmicos y ácidos o una combinación de ambos son ventajosos, en el sentido de que altos rangos de desaluminación pueden ser alcanzados por procedimientos relativamente simples. Sin embargo, es conocido que estos tratamientos destruyen parcialmente el esqueleto de la zeolita ^[24].

Kawai y Tsutsumi ^[24] plantean un estudio sobre el desarrollo de los grupos silanoles en la superficie por tratamiento hidrotérmico y ácido de zeolitas tipo faujasita. En este sentido, estos autores explican que cuando una zeolita en su forma amoniacal o protónica es tratada hidrotérmicamente, los aluminios intrareticulares se aíslan, ocasionando un efecto de enrejado el cual consiste de cuatro grupos silanoles conocidos como el nido hidroxilo. Este tratamiento causa que las especies de aluminio permanezcan parcialmente en los poros de la zeolita (ver Figura N° 8). Sin embargo, el tratamiento ácido al igual que el hidrotérmico causan el aislamiento del aluminio intrareticulado, acompañado por el efecto de enrejado y por lo tanto las especies de aluminio no permanecen en los poros. En cambio con el tratamiento hidrotérmico seguido del tratamiento ácido, las especies de aluminio desarrolladas en los poros pueden ser extraídas y eventualmente removidas (ver Figura N° 9).

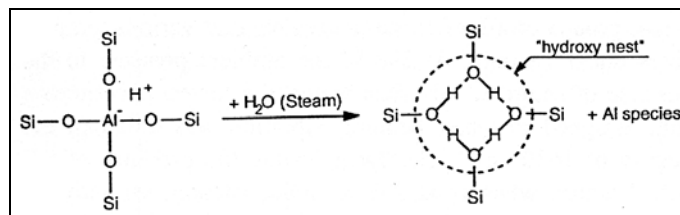


Figura N° 8. Esquema de reacción del tratamiento Hidrotérmico ^[24]

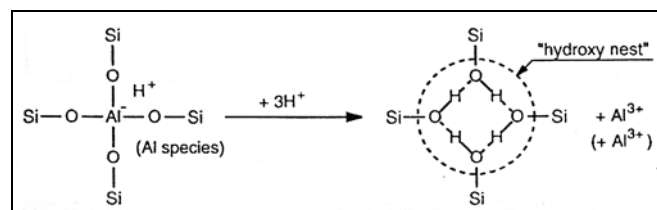


Figura N° 9. Esquema de reacción del tratamiento ácido ^[24]

Una de las ventajas de la desaluminación es que al aumentar la relación Si/Al estructural aumenta la resistencia de la estructura zeolítica a tratamientos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas. Por otra parte la técnica de desaluminación es una de las más empleadas ya que con ésta se logran sintetizar zeolitas de poro grande (Ver Figura N° 10) en cuanto a la difusión de reactantes y productos multiramificados (reactantes y productos de gran tamaño).

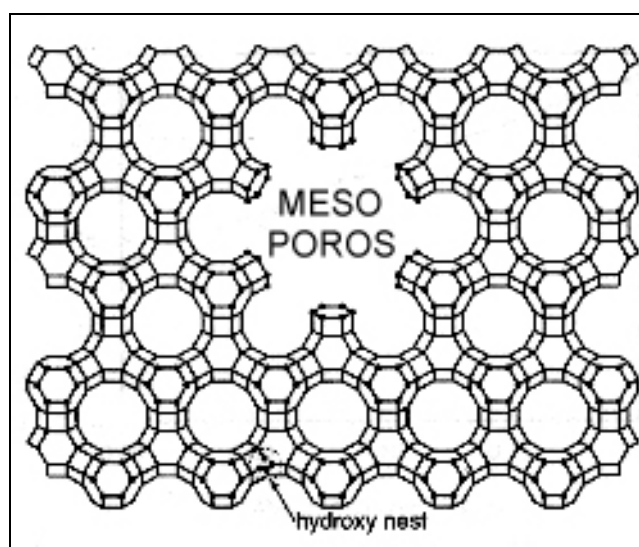


Figura N° 10. Zeolita de poro grande debido a la desaluminación de la misma

1.7.2.1. Métodos de desaluminación

A continuación se presentan los distintos métodos de desaluminación implementados en varios trabajos, realizados por varios autores.

1.7.2.1.1 Desaluminación por intercambio

El aluminio extraído aparentemente es reemplazado en su posición dentro de la estructura cristalina por un átomo de silicio proveniente de un agente externo (SiCl_4 , $\text{SiF}_6(\text{NH}_4)_2\dots$). Este método debe conducir en un principio a la obtención de zeolitas sin modificaciones de porosidad ni de cristalinidad ^[3].

Según lo reportado por Beyer y Belenykaja ^[25] en su trabajo de desaluminación de una zeolita Y por medio de SiCl_4 , se llega a un resultado en el que bajo ciertas condiciones experimentales casi todo el aluminio extrarreticular es sustituido por silicio. Sin embargo estas condiciones sólo aplican en aquellos sólidos donde el aluminio reacciona con el SiCl_4 para formar AlCl_3 a altas temperaturas (550°C). Los resultados obtenidos según el procedimiento descrito por ambos autores, permiten plantearlo como un procedimiento sumamente sencillo y corto, mediante el cual se obtuvo una zeolita con un alto grado de cristalinidad. También llegaron a la conclusión de que el porcentaje de desaluminación depende principalmente del tiempo de reacción y no tanto de la temperatura final. Sin embargo, ambos autores observaron que si una zeolita Y deshidratada es primeramente calentada a 470°C y luego se coloca en contacto con vapor de SiCl_4 , se produciría una reacción exotérmica violenta, resultando en la formación de un producto amorfo, lo cual es un indicativo de que el proceso de incorporación de átomos de Si en las vacancias dejadas por el proceso de desaluminación es un proceso mucho más lento que el de la formación de AlCl_3 . A su vez, para altos valores de desaluminación la cantidad de sitios vacantes alcanzan niveles tales que la estructura se vuelve inestable.

Una observación interesante por parte de Beyer y Belenykaja ^[25] es que si se parte de una zeolita Na-Y se observa que sólo parte del aluminio extrarreticular escapa de la estructura como AlCl_3 gaseoso. Por lo tanto una de las desventajas de este método es que para zeolitas H-Y este proceso de desaluminación no es el más adecuado ya que para este tipo de zeolitas el cambio en la estructura cristalina es evidente.

1.7.2.1.2 Desaluminación por remoción

El aluminio extraído no es reemplazado en la estructura cristalina por átomos de silicio extra zeolíticos tal como se comentó anteriormente. Las vacancias creadas por la remoción de aluminios son llenadas por átomos de silicio cuyo origen no es del todo claro, pero los mismos pueden provenir ya sea de un proceso de recristalización simultáneo a la desaluminación o bien de sílice ocluida o sílice superficial ^[3,15].

Dentro de esta categoría se ubican las desaluminaciones con vapor de agua (ultraestabilización). Estos procesos generalmente producen modificaciones en la porosidad y en la cristalinidad lo cual se manifiesta por la formación de meso y macroporos ^[3].

1.7.2.1.3 Ultraestabilización de zeolitas

Dependiendo de las condiciones en las cuales se realice la desamoniación, la zeolita Y amoniacal puede obtenerse ya bien sea a partir de una zeolita protónica convencional, o bien a partir de una zeolita protónica conocida con el nombre de ultraestable ^[3].

La zeolita protónica ultrastable (USHY) se obtiene cuando la desamoniación se realiza en presencia de vapor de agua o en condiciones de calcinación que permita una máxima interacción entre el agua y el amoniaco desprendidos y la zeolita. En este último caso, la desamoniación es acompañada de una desaluminación lo cual conduce a un incremento de la relación Si/Al intrareticular y de ahí a un incremento en la resistencia térmica de la zeolita. Experimentalmente, dicho proceso se realiza:

- a) utilizando una fuente externa de vapor de agua. El proceso se conoce como ultraestabilización por “steaming”.
- b) Utilizando el agua de hidratación de la zeolita. En este proceso conocido como ultraestabilización por “self steaming”, es determinante la utilización de un lecho catalítico espeso y condiciones de calcinación tales que permitan una máxima interacción entre el agua de hidratación de la zeolita y los átomos de aluminio de la misma a fin de que pueda producirse su hidrólisis.

Basándose en los estudios y en las proposiciones de Kerr ^[26] y Maher ^[11] el mecanismo se puede representar como sigue (Figura N° 11):

- a) Formación de la zeolita protónica por desamoniación de la zeolita amoniacal.
- b) Deshidroxilación.
- c) Hidrólisis de los aluminios tetraédricos por tres moléculas de agua.
- d) Migración de sílica extrareticular para llenar las vacancias de aluminio.

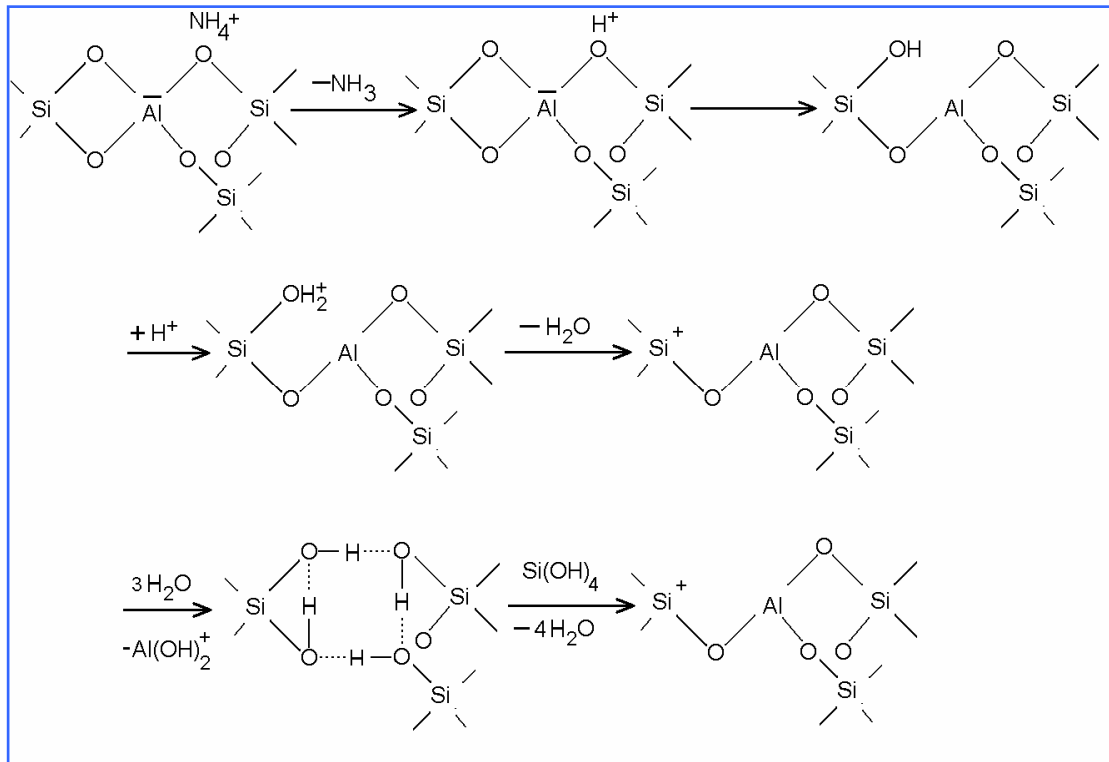


Figura N° 11. Esquema del mecanismo de desaluminación por ultraestabilización

En su trabajo sobre desaluminación de estructuras tipo faujasita, Scherzer ^[27] explica que la calcinación de zeolitas tipo Y amoniacaes a altas temperaturas en presencia de vapor, resulta a través de la migración de parte del aluminio estructural a posiciones “no estructurales”. El resultado es una zeolita ultraestable, caracterizada por tener alta estabilidad térmica y alta estabilidad hidrotérmica, bajo tamaño de celda unitaria, y baja capacidad de intercambio iónico comparado con el de la zeolita original.

Scherzer ^[27] expone que cuando se utilizan soluciones cáusticas, alrededor del 30% del aluminio total es removido. Un grado de desaluminación similar es alcanzado cuando se utiliza EDTA. Con soluciones de HCl diluidas (menores a 0.1 N), el grado de desaluminación alcanzado en la zeolita ultraestable es de 50% y 60% y llegando a

la conclusión de que se pueden obtener estructuras tipo faujasitas estables y desaluminadas en ausencia de especies de aluminio o cualquier otro tipo de especie. La estabilidad de estos sólidos es mucho mayor que la de cualquier otra zeolita tipo faujasita catiónica.

Por otro lado Bosáček y col. ^[28] realizaron el estudio sobre las propiedades (selectividad, adsorción y cristalinidad) de zeolitas Y fuertemente desaluminadas. Estos autores llegaron a las siguientes conclusiones: Una zeolita estable tipo faujasita que contenga sólo cinco átomos de aluminio en la celda unitaria, puede ser preparada por extracción de Al de la zeolita Y estabilizada por medio de una solución de HCl; la zeolita resultante contiene grupos OH⁻ los cuales son principalmente del tipo terminal y su comportamiento es similar al de los grupos OH⁻ de las sílice amorfas. La cantidad de vacancias de Al es más baja de la esperada, esto como resultado del proceso de eliminación; las fuerzas de adsorción del campo son substancialmente disminuidas gracias a la mínima contribución de los terminales electrostáticos.

Fleisch y col. ^[29] realizaron el estudio de la desaluminación hidrotérmica de faujasitas. Los autores se basan en los trabajos realizados tanto por Scherzer como por Bosáček y col. ^[28], pero sugieren que el Al expelido migra hacia la superficie zeolítica y se acumula en la misma. En ese sentido las zeolitas desaluminadas presentan tendencia a una disminución en la formación de coque y a su vez presenta un mejoramiento en las selectividades hacia la reacción de craqueo de cumeno.

Giannetto^[3] reporta que de los procesos de desaluminación, el “self-steaming dinámico” en la modalidad de etapas múltiples de calcinación, se puede obtener una zeolita Y de relación Si/Al ≈ 12 , además, en el proceso de caracterización consigue que el grado de cristalinidad y el área superficial no se ven alterados, si se comparan estos resultados con la muestra original (Si/Al ~ 3). En este trabajo el soporte de

partida a emplear es una zeolita NaY comercial de relación Si/Al ~ 3, por lo que a primera vista parece ser que el método empleado por Giannetto^[3] es el más adecuado ya que conserva las propiedades estructurales de la zeolita.

Es importante destacar que antes de realizar la desaluminación, se procederá a llevar el catalizador a su forma ácida (HY) según la metodología propuesta por Borges^[15], cabe destacar que este paso es importante ya que el mecanismo de desaluminación expuesto por los autores Giannetto^[1], Rabo^[31] y Kawai^[24] en diferentes publicaciones, llegan a la conclusión de que dicho mecanismo contempla la formación de grupos silanoles, unidos entre sí por puentes de hidrógeno formando anillos de cuatro miembros (Figura N° 11), de esta manera se cubre la vacancia dejada por el aluminio estructural desplazado. Este proceso no se logra si la zeolita está en su forma sódica (NaY), impidiéndose la obtención de sólidos con relaciones Si/Al muy altas, el cual es un objetivo a cubrir en este trabajo.

1.8. Técnicas de caracterización de las zeolitas

Si de catalizadores se trata, la presencia de impurezas amorfas y/o cristalinas puede alterar los procesos industriales en los cuales se utilizan zeolitas, modificando, entre otras cosas, la actividad y las propiedades de selectividad de forma del sólido^[1]. El desconocimiento de esas impurezas puede conducir a una errónea interpretación de los procesos de intercambio iónico, adsorción, actividad, estabilidad y selectividad.

La preparación de estos materiales, a través de métodos en los cuales se mantengan altos porcentajes de pureza y cristalinidad, aseguran que dichos sólidos tendrán las propiedades catalíticas, adsorptivas y de intercambio iónico deseadas. Es por ello que, la síntesis de zeolitas y sus modificaciones debe estar acompañada de una caracterización fisico-química, lo más completa posible, todo ello con la finalidad de evaluar las propiedades reales de los sólidos a utilizar.

Las técnicas de análisis físico convencionales en la caracterización de zeolitas son: el análisis químico, la difracción de rayos X, la adsorción física de gases y los métodos térmicos de análisis. Debido a las limitaciones inherentes a uno u otro método de análisis se hace necesario el uso de las técnicas en conjunto para obtener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de la zeolita^[3].

1.8.1. Difracción de Rayos X (DRX)

En la ciencia de los materiales la única técnica considerada como imprescindible es la Difracción de Rayos X (DRX). Esta técnica es utilizada actualmente en diversos estudios de química analítica, tales como: equilibrio de fases, mediciones de tamaño de partícula, determinación de la orientación de un cristal o conjunto de orientaciones en un agregado policristalino, y fundamentalmente en la identificación de sustancias cristalinas^[1,3].

En la mayoría de los casos siempre es posible obtener un *patrón característico de rayos X* de una sustancia, que constituye su huella distintiva, lo que permitirá su identificación en su estado puro o como parte constituyente de una mezcla. Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, las mismas presentan patrones de difracción de rayos X característicos, los cuales pueden ser utilizados en análisis de dos tipos:

- **Cualitativamente:** para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas
- **Cuantitativamente:** para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria.

La interpretación de un patrón de difracción de rayos X, permite al experimentalista obtener una amplia información de la muestra. Toda esta información puede obtenerse mediante las dos herramientas fundamentales de la difracción de rayos X: la **Ley de Bragg** y la **Fórmula de las Intensidades Integrales**. La Ley de Bragg puede ser expresada por medio de la siguiente ecuación:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \sin \theta$$

siendo λ la longitud de onda de la radiación de los rayos X utilizada en el difractómetro, d_{hkl} la distancia entre los planos de reflexión, que presentan los índices de Millar hkl en Å, mientras θ es el ángulo de la reflexión o línea característica, también conocido como ángulo de Bragg.

La otra relación importante en la técnica DRX es la **Fórmula de las Intensidades Integrales**, que permite el análisis cuantitativo de las fases presentes en la muestra. Esta fórmula correlaciona la intensidad del patrón de difracción de una fase particular con la concentración de ella en la misma.

$$I = \left(\frac{I_o e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32\pi r} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \sin^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right)$$

donde **I** es la intensidad integrada por unidad de longitud de onda de una línea de difracción, **I₀** es la intensidad del rayo incidente, **e**, **m** son la carga y masa del electrón, **c** la velocidad de la luz, **λ** longitud de onda de la radiación incidente, **r** radio del difractómetro, **A** área de la sección transversal del rayo incidente, **v** volumen de la celda unitaria, **F** factor de estructura, **p** multiplicidad, **θ** ángulo de Bragg, **e^{-2M}** factor de temperatura, **μ** coeficiente de absorción lineal.

El método ASTM D 3942-80 provee un procedimiento para la determinación del parámetro de celda unitaria en zeolitas del tipo faujasita. **a₀** se determina a partir del patrón de difracción de rayos X, utilizando las reflexiones del silicio como referencia. Una derivación del método ASTM D 3942-80, debido a la utilización de cuarzo como patrón interno consiste básicamente en la obtención del patrón de difracción en el rango de 22° y 37° 2θ CoKα a 0.25° 2θ/min y 1 cm/min de 1 gramo de sólido secado a 110°C durante 1 hora, mezclada con 0.05 gramos de cuarzo e hidratada a 35% de humedad relativa durante 16 horas, para los ángulos de reflexiones cercanos a 23.7°, 27.6°, 31.6° y 36.7° 2θ y el ángulo de reflexión del cuarzo cercano a 31.06°.

Dichos ángulos deben ser corregidos adicionándole a cada uno la diferencia entre el ángulo de reflexión calculado y el medido para el cuarzo, para luego ser transformados en valores de distancia intrarreticular o distancia entre los planos de reflexión a través de la ecuación de Bragg, con ello es factible calcular los parámetros de celda unitaria según la siguiente ecuación:

$$a_o = [(d_{hkl})^2 (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2}$$

donde la suma $(h^2+k^2+l^2)$ presenta valores típicos de las reflexiones de las diferentes zeolitas (ver Tabla N° 5).

Tabla N° 5: Valores de $(h^2 + k^2 + l^2)$ para faujasitas

Reflexión (2θCoKα)	hkl	$(h^2 + k^2 + l^2)$
23.70	440	32
27.60	533	43
31.60	642	56
36.70	555	75

1.8.2. Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)

En la espectroscopia de absorción atómica, los elementos se transforman en forma de vapor atómico mediante la extracción de un aerosol de la solución de la muestra y su depósito en una llama abierta. Una fracción o la mayoría de los átomos liberados se excitan entonces mediante la exposición a una fuente de radiación adecuada. La radiación absorbida por los átomos no excitados se relaciona con la concentración de la muestra ^[15].

Esta técnica permite conocer la constitución elemental del sólido analizado y se basa en la Ley de Beer, la cual puede expresarse de la siguiente forma:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

donde:

A = Absorbancia

a = coeficiente de absorción

b = espesor de celda

c = concentración

a y b son constantes, por lo tanto en la gráfica de absorbancia en función de la concentración, el valor ab corresponde a la pendiente de la línea recta.

1.8.3. Adsorción Física de Gases

El fenómeno por el cual las moléculas de un gas se fijan sobre la superficie de un sólido es conocido como adsorción física de gases. Este método de caracterización permite estimar el grado de cristalinidad de una zeolita ^[1,3].

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

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C).

La adsorción el área superficial regular de las zeolitas conduce a una isoterma del tipo de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer) lo cual indica un casi completo llenado de los poros a presiones relativas bastante bajas (ver Figura N° 12).

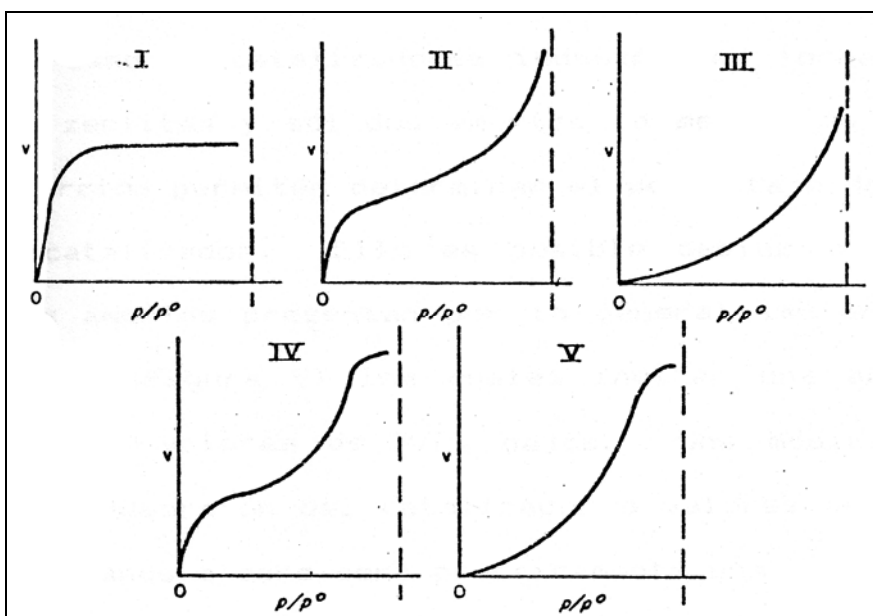


Figura N° 12. Clasificación de las isothermas de adsorción según Braunauer

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

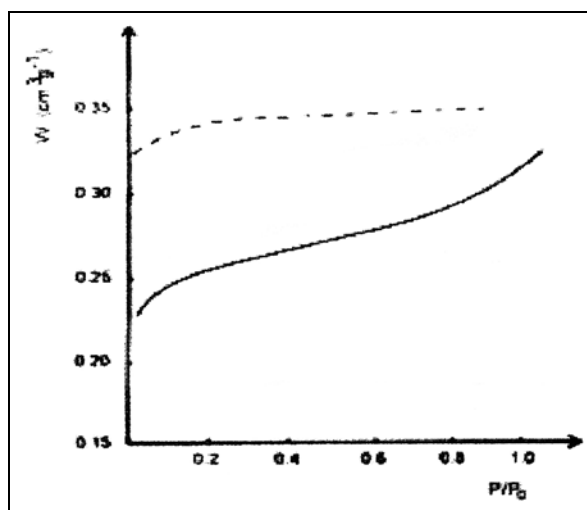


Figura N° 13. Isoterma de Adsorción de zeolitas Y desaluminadas

1.8.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Todos los elementos conocidos, excepto el hidrógeno y el helio, son detectables por XPS. Este carácter universal de la espectroscopia de fotoelectrones X contrasta con otros tipos de espectroscopia, tales como EPR, RMN, etc., donde múltiples condiciones de detectabilidad limitan su aplicación a un restringido número de elementos ^[1].

En XPS los electrones emitidos por la muestra son analizados en función de su energía cinética. El espectro XPS es una representación de la intensidad de cada señal, graficada en función de su energía cinética, o de manera más conveniente, en función de la energía de enlace, expresada en electronvolts.

La asignación de los picos se realiza con la ayuda de la tabla de energía de enlace, obteniéndose de inmediato un análisis químico elemental cualitativo. Por otra parte, la intensidad de cada línea está relacionada con la concentración del elemento al cual corresponde; aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión.

Es importante hacer destacar que la espectroscopia de electrones X es altamente selectiva a los 3-6 nm externos de la muestra.

1.8.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopia electrónica en sus diferentes modos de trabajo es utilizada para la caracterización de la forma, estructura y composición de sólidos catalíticos. Los modos de trabajo más aplicados en los estudios de catalizadores heterogéneos son: Microscopia Electrónica de Transmisión, Difracción de Electrones y Microscopia Electrónica de Barrido.

Cualquier estudio por microscopia electrónica demanda del investigador un conocimiento previo y detallado de la muestra. Esto es, en primera instancia conocer las fases cristalinas presentes y el tamaño de los cristales, datos que se pueden obtener por DRX. En zeolitas la microscopia electrónica se ha utilizado en dos de sus formas: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), que se impuso rápidamente sobre la Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), al ofrecer imágenes valiosas, en cuanto a morfología y relación entre las fases presentes, sin descartar la rapidez de preparación de las muestras^[46].

1.8.6. Hidrogenación de Tolueno

Numerosos procesos industriales utilizan catalizadores en los cuales la zeolita ácida es modificada por el agregado de una función hidro-deshidrogenante (Ni, Pd o Pt). En estos catalizadores bifuncionales, la caracterización de la estructura porosa no puede efectuarse utilizando las mismas reacciones modelo propuestas para zeolitas ácidas ya que la presencia de la función metálica altera la actividad y la selectividad de la reacción^[1].

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H y C=C son destruidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C^[46, 48, 49]. A manera descriptiva se muestra en la figura N° 14 el esquema correspondiente a la reacción de hidrogenación de Tolueno.

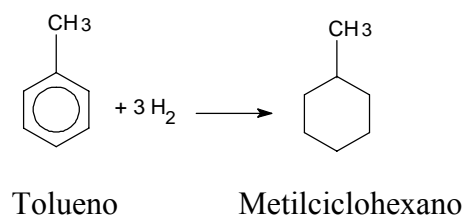


Figura N° 14. Reacción de hidrogenación de Tolueno

Dado que la reacción de hidrogenación de tolueno ocurre sobre los centros metálicos, se ha reportado que la misma es sensible a la naturaleza del metal soportado como a su dispersión, pero no depende de la estructura del soporte. Debido a estas características se puede obtener información sobre los posibles efectos electrónicos o geométricos, en los que participan los metales cuando forman aleaciones, también se ha observado que aporta una medida de la dispersión de la fase metálica complementando así los resultados que arroja la técnica de microscopia electrónica de transmisión^[41, 49].

CAPÍTULO II

CATALIZADORES BIFUNCIONALES Y BIMETÁLICOS



2.1.Catalizadores Bifuncionales

La presencia de elementos metálicos en la estructura zeolítica da lugar a los llamados catalizadores bifuncionales, donde se combinan la actividad catalítica de los metales con las propiedades ácidas y de selectividad de forma característico de la estructura, todo esto con el fin de poder mejorar las propiedades catalíticas que presentaba el soporte solo ^[13].

Es por ello que la bifuncionalidad de los catalizadores ha sido reafirmada gracias a los trabajos presentados por diferentes autores referente a la hidroisomerización de parafinas entre ellas el n-hexano sobre zeolita USY impregnada con Pt^[2,16,36-39], sin embargo, hay que destacar que el paso límite de la reacción y la distribución de productos puede cambiar dependiendo del área superficial del metal ^[2,4].

Adicionalmente Giannetto y Guisnet ^[4], exponen que al existir un equilibrio entre las funciones metálica y ácida de los catalizadores zeolíticos bifuncionales, mejora la actividad, la estabilidad y la selectividad para la hidroisomerización de n-alcanos, lo que puede lograrse por medio de una buena dispersión del metal así como una relación Si/Al lo bastante adecuada como sea posible a fin de obtener una función balance (Nº de sitios metálicos/Nº de sitios ácidos) equilibrada. Por otro lado estos autores indican que con el uso de los catalizadores tipo Pt/HY llegaron a la conclusión de que la selectividad definitivamente depende del número de sitios ácidos

Entrando en detalle en referencia a los catalizadores bifuncionales, como su propio nombre lo indica, son sólidos que desempeñan una doble función, entre las cuales se pueden mencionar:

1. Una función hidrogenante y/o deshidrogenante, suministrada por el metal noble (Pt, Pd,...) y/o por óxidos de metales de transición (Ni, Mo, W, Zn, (NiMo)S,...) soportados sobre la estructura del sólido usado como soporte.
2. Una función ácida, suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita,...) ^[33].

Estos sólidos en vista a los grandes beneficios que han traído cuando son empleados en procesos donde estén requeridos tanto su función ácida como su función metálica, han sido considerados como una opción alternativa en la industria. En ese sentido se recoge una serie de aplicaciones las cuales se mencionan en la siguiente sección.

2.1.1 Aplicación de la catálisis bifuncional

A rasgos generales se puede decir que los procesos utilizados en refinación y petroquímica, química fina, etc., requieren el uso de catalizadores bifuncionales. Específicamente en reacciones de ^[34]:

- Eliminación de heteroelementos (hidrotratamiento)
- Ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueo, selecto reformado, desparafinado)
- Rearreglos (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte aromático C8)
- Deshidrocicooligomerización (aromatización de parafina)

Las tres primeras se efectúan en atmósfera de hidrógeno, y la última, por razones termodinámicas, debe realizarse en ausencia de este gas.

Es importante mencionar que las transformaciones químicas las cuales se llevan a cabo sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal/H-zeolita, se efectúan a través de etapas químicas y de transporte entre los distintos centros activos, donde se requieren sitios ácidos y los sitios metálicos con propiedades hidro-deshidrogenantes [32]. En la figura N° 15 se muestra el esquema reaccional simplificado para la transformación de un *n*-alcano [3,34]:

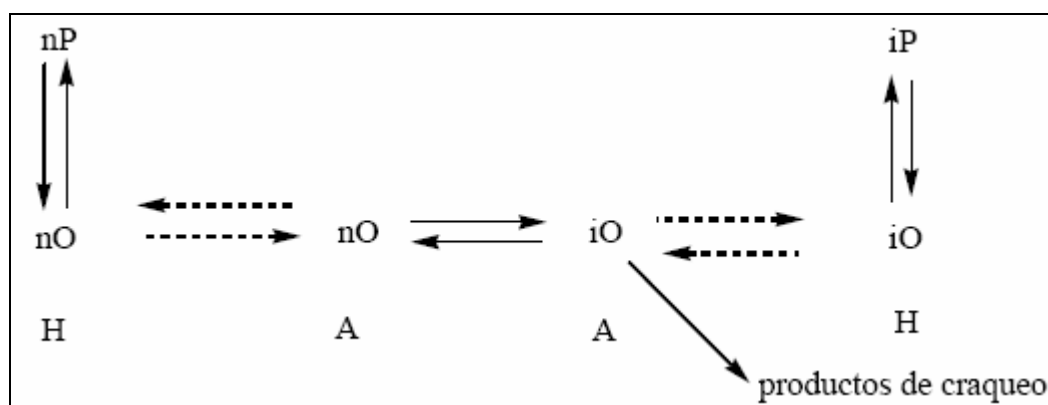


Figura N° 15. Esquema reaccional para la transformación de un *n*-alcano

donde: línea punteada = etapa de transporte

línea continua = etapa química

A = sitio ácido; H = sitio hidro-deshidrogenante.

- Las *n*-parafinas (**nP**), se deshidrogenan sobre un sitio hidro-deshidrogenante para formar las *n*-olefinas (**nO**).
- Las *n*-olefinas, son transportadas en fase gaseosa desde los sitios metálicos a los ácidos.
- Las *n*-olefinas son isomerizadas y/o craqueadas sobre los sitios ácidos a través de iones carbenios.
- Las *iso*-olefinas (**iO**) formadas y las olefinas provenientes del craqueo, son transportadas en fase gas hasta los sitios hidro-deshidrogenantes.

e. Las *iso*-olefinas y las olefinas provenientes del craqueo, son hidrogenadas sobre los sitios hidro-deshidrogenante para producir las *iso*-parafinas (**iP**) y los alcanos ligeros.

Como puede apreciarse, cada sitio activo del catalizador multifuncional tiene una función muy específica. Por ejemplo, para un catalizador bifuncional se tiene que:

1. La función hidro-deshidrogenante, como su nombre lo indica, debe deshidrogenar las parafinas e hidrogenar las olefinas.
2. La función ácida debe isomerizar y craquear los intermediarios olefínicos.

Por ejemplo, la introducción de, Pt o Pd metálicos en zeolitas, son causantes de la activación de enlaces C-H, por lo que son útiles en reacciones de ^[13]:

- Deshidrogenación
- Aromatización
- Oxidación

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

El platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidro-deshidrogenante elevada y esta puede lograrse, bajo condiciones óptimas de activación y una excelente dispersión de dichas fases metálicas en el soporte. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre y/o nitrógeno, estos metales pierden su actividad hidro-deshidrogenante, ya que el azufre se adsorbe tanto en el metal como en el soporte de manera irreversible, desactivando el catalizador bifuncional ^[6].

2.1.2 Catalizadores Bifuncionales a base de zeolitas

Los catalizadores bifuncionales a base de zeolitas, pueden estar constituidos de sitios activos ácidos, básicos y metálicos, estos catalizadores son usados en varios procesos comerciales, tales como el uncracking-JHC, y en el reformado selectivo e Hysomer^[5]. Debido a la importancia práctica de este tipo de catalizadores, es aconsejable realizar el estudio de ambas funciones, ácidas y metálicas. Los grupos hidroxilos son los sitios (Bronsted) ácidos activos, su naturaleza y su fuerza están influenciadas por varios parámetros inherentes a la zeolita, tales como la naturaleza de los cationes presentes, el grado de intercambio de estos, el contenido de aluminio de la matriz y la temperatura de calcinación a la cual se sometió el sólido.

Con respecto a la función metálica la cual tiene propiedades hidrogenante-deshidrogenante en los catalizadores bifuncionales, es importante comprender los siguientes aspectos ^[5]:

- Los mecanismos de reducción, causantes de la dispersión de los metales en las cavidades zeolíticas,
- Los mecanismos de reducción-re-oxidación de la función metálica, necesarios para la regeneración de ella si ha producido sinterización o si ha sido cubierta por material orgánico.
- Cómo el grado de dispersión del metal se relaciona con la actividad hidrogenante-deshidrogenante de diferentes moléculas orgánicas.

A fin de garantizar que la fase metálica, la cual ha sido incorporada por medio de intercambio no hidrolítico hay que considerar que:

- Los iones de metales de transición causada por el pH básico de la suspensión acuosa de la zeolita, es recomendable utilizar soluciones diluidas (< 0.05 M), una alta relación solución/sólido (> 5) y temperatura cercana a 25 °C.
- Emplear complejos estables del catión a intercambiar en la zeolita, como es el caso del complejo amino de Paladio ^[5].

2.2. Preparación de Catalizadores Bifuncionales

El objetivo principal en la preparación de catalizadores soportados, es la obtención de una óptima dispersión del metal en el soporte ^[5]. En este sentido se hace pertinente evaluar la mejor técnica a fin de incorporar la cantidad de metal deseada.

2.2.1. Introducción del metal

Algunas zeolitas han sido modificadas por medio de la incorporación de metales, lo que mejora las propiedades catalíticas de los sólidos hacia la conversión de hidrocarburos. Se ha mostrado una alta eficiencia en la hidroisomerización de n-parafinas a través de catalizadores bifuncionales con una función ácida en equilibrio con la función metálica. El equilibrio entre las funciones hidrogenante-deshidrogenantes y la ácida es crucial, ya que este equilibrio determina la selectividad, estabilidad y actividad hacia los productos como ya se ha mencionado. El componente metálico puede ser introducido por varios métodos. Los de mayor uso son la impregnación y el intercambio iónico.

2.2.1.1 Intercambio iónico

Consiste en colocar el soporte zeolítico en contacto con una solución del precursor metálico, el cual es usado, generalmente bajo la forma de un complejo amino, manteniéndose este sistema en agitación durante un tiempo determinado. Para este proceso se requiere un control del pH, con el fin de garantizar que la sal metálica no hidrolice y a su vez para garantizar que la cantidad de metal requerida a impregnar es la necesaria para evitar el colapso subsiguiente de la estructura zeolítica ^[35].

El intercambio, producido por el reemplazo de los cationes de compensación, distribuidos a través de la estructura intercrystalina, produce una buena dispersión del metal. Sin embargo, la capacidad de intercambio del soporte depende de la relación silicio-aluminio intrarreticular. De esta forma, se tiene que con un incremento de esta relación disminuye la capacidad de intercambio del sólido, ya que existe una menor cantidad de átomos de aluminio sobre los cuales poder llevar a cabo la compensación de cargas negativas.

2.2.1.2 Impregnación

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 ^[35].

Lo relevante de este método es emplear suficiente volumen de solución para llenar los poros de la zeolita, permitiendo la introducción de los precursores metálicos al interior del sólido, donde ocurre el intercambio iónico de los cationes compensadores de carga de la zeolita. Generalmente la dispersión del metal sobre el soporte no es

uniforme, y es muy común que exista una alta concentración de estas especies en la superficie externa del mismo, este efecto modifica la dispersión, pero se puede corregir si se añade un agente competidor.

El proceso de incorporación del metal es de suma importancia para la obtención de un catalizador bifuncional, pero hasta este momento no se obtiene el catalizador con sus fases activas catalíticamente hablando, ya que sobre la superficie se localiza la especie metálica en forma de amino complejo y para llevarlo a su estado activo hay que proceder con una serie de etapas de transformación las cuales se detallan a continuación.

2.2.2 Calcinación

Boskovic^[2] evaluó la isomerización del n-Hexano sobre Pt/NaHY pero con diferentes métodos de preparación, obteniendo que la calcinación simultánea y la descomposición del precursor metálico a alta temperatura favorece la reacción de isomerización, resultando una elevada selectividad y una buena distribución de isómeros ramificados. Boskovic^[2] atribuyó este fenómeno, a la formación simultánea de sitios ácidos fuertes y a la presencia de centros metálicos bien dispersos; esta formación simultánea se lleva a cabo a través de una interacción óptima entre el soporte y el metal. A su vez se encontró que la baja isomerización esquelética en uno de los catalizadores preparados es indicativa de una baja dispersión del metal. Esto puede ser consecuencia de una baja temperatura de calcinación, seguida de una impregnación de una zeolita patrón previamente activada a alta temperatura. De acuerdo con previas observaciones hechas a varias muestras, se llegó a la conclusión de que para obtener una óptima dispersión del metal se necesita una temperatura de calcinación mayor en una zeolita con forma ácida.

Giannetto^[3] reporta que en el caso del Platino, las condiciones para la calcinación están bien definidas, independientemente de la estructura zeolítica, la mejor dispersión se obtiene al calcinar la $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]$ -Zeolita a 300°C en un sistema dinámico empleando para ello aire seco y en condiciones tales que el agua y el amoníaco desorbidos tengan muy poco contacto con el catalizador^[2,3,5,34]. En el caso del Paladio, la descomposición del complejo $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ se produce a través del mismo mecanismo propuesto para el Platino, sin embargo, para este metal, la temperatura de 300°C no es lo suficientemente elevada. Por lo tanto, la temperatura de calcinación bajo aire seco debe superar los 400°C y la reducción bajo hidrógeno es necesaria para la reducción completa del metal. Esta metodología de calcinación del paladio o una equivalente, es la que emplean Borges^[15], Koradia^[39] y Dorado^[38], en sus trabajos.

El desarrollo de catalizadores bifuncionales equilibrados causo un gran impacto industrial dado que con este sólido se pudo obtener rendimiento y conversión mayores, pero para algunas reacciones la fase metálica presentaba una actividad muy elevada desviando la reacción hacia una gama de productos no deseados, por esa razón surge la necesidad de disminuirles ese poder hidrogenolizantes de los metales colocándoles un segundo metal, esto trae como surgimiento a la catálisis bimetálica.

2.3 Catalizadores Bimetálicos

Actualmente las aleaciones de metales presentan particular interés en procesos de hidro-deshidrogenación, fundamentalmente las aleaciones de un metal del Grupo VIII y un metal del Grupo **IB** (p. Ej., Pd-Cu), se ha sugerido que los electrones “d” del metal, juegan un papel importante en las propiedades catalíticas de las fases hidro-deshidrogenantes. Para este tipo de aleaciones, el metal **IB** se considera

donador de electrones “s” al metal del Grupo VIII de banda “d” y así, pudiera ser posible controlar el poder hidrogenolizante del metal del Grupo VIII utilizado, en este caso el Pd. Las aleaciones bimetálicas del Grupo **IB** con el Grupo VIII han sido estudiadas por autores como Meitzner^[40] quien ha planteado la presencia de un efecto electrónico entre estos dos metales, por lo que proponen que en los sistemas bimetálicos (**IB** - VIII), donde se introduce un 60% un metal del Grupo **IB**, el metal del Grupo VIII, llenará por completo sus orbitales “d”, decreciendo fuertemente la capacidad hidrogenante del metal del Grupo VIII, por su parte Morales y col.^[41], Meyers^[9] encuentran, que el efecto producido por un segundo metal además del platino, depende de la naturaleza de este segundo metal y de la relación atómica **M**/Pd (donde **M** es el segundo metal) o del método empleado para la preparación de este catalizador.

En un principio se creía que en el proceso de quimisorción un electrón era transferido del reactante hacia la superficie del metal o viceversa. Esta proposición permitió entender la popularidad de la Teoría de Banda Rígida (RBT en inglés) de las aleaciones en las cuales los huecos o vacancias existentes en la banda “d” del metal eran llenados por los electrones de valencia de un segundo metal. La configuración de la capa electrónica de valencia del Pd en su forma atómica es del tipo $4d^{10}5s^0$, es decir, aproximadamente 0.36 electrones de la capa “d” del Pd metálico están en la banda “s” del mismo. Esto deja un número equivalente de huecos en la banda “d” de este metal. El llenado de la capa 4d en una aleación puede llevarse a cabo ya sea por un flujo de carga desde la banda “s” del Pd o por transferencia de carga desde un segundo componente. Actualmente es reconocido que: (i) el tipo de enlace en la quimisorción es principalmente covalente; y (ii) la extensión del electrón transferido de un componente a otro en una aleación es muy pequeña.^[7]

Una vez despertado el interés del uso de los sistemas bimetálicos surge la inquietud referente a la técnica de incorporación de los metales, en este sentido el trabajo de Morales y col ^[41] evalúan las metodologías de coimpregnación (IC) e Impregnación Secuencial (IS) empleando para ello catalizadores bifuncionales del tipo PtSn/H[Al]ZSM5. Ellos compararon entre estos dos métodos y observaron que según el método de impregnación implementado durante la preparación de los catalizadores bimetálicos de Pt-Sn sobre un soporte zeolítico, se obtienen cambios sustanciales en las propiedades de las muestras resultantes. En los catalizadores donde se implementó el método de co-impregnación se formaron aleaciones entre los dos metales, mientras que por el método de impregnación simultánea no se formó ningún tipo de aleación. Se observó que las muestras co-impregnadas tienen un tamaño de partícula similar al del catalizador monometálico de Pt, en cambio aquellas muestras en donde se implementó la impregnación simultánea se encontró que el tamaño de partícula era más grande, muy parecida a la de los catalizadores monometálicos de Sn. A su vez observaron variaciones significativas en sus propiedades catalíticas hacia la hidrogenación de tolueno, lo cual es indicativo de un decremento en el número de centros activos en ambos tipos de catalizadores bimetálicos (tipo IC y tipo IS). Sin embargo se obtuvo una alta proporción de sitios bloqueados por el método de impregnación secuencial (IS) en donde no se encontró ningún tipo de actividad hidrogenante. En los catalizadores IC se observó un efecto electrónico con la formación de una aleación en la cual se evidenció por medio de una transferencia de carga entre el Sn y el Pt. En cuanto a los catalizadores bimetálicos IS se observó un efecto geométrico, el cual al parecer es el que domina en este tipo de catalizadores. En general, se demostró una variación significativa en las propiedades catalíticas con el método de preparación utilizado para este tipo de catalizador.

En torno a lo anteriormente expuesto nuestros esfuerzos se orientarán hacia la preparación de catalizadores bifuncionales del tipo descrito inicialmente que nos permita obtener productos con altas relaciones (I/C). Para ello se va a utilizar una zeolita Y desaluminada, la cual será impregnada con las fases metálicas mencionadas al inicio de este proyecto (Pd y Cu), cubriendo un rango de fracciones atómicas de cobre. El soporte será ultraestabilizado con vapor de agua de manera de obtener una relación Si/Al mayor a la original y a su vez obtener una buena dispersión de los sitios ácidos ^[30]. Una vez lograda la desaluminación deseada se procederá a la impregnación de los metales correspondientes (Pd y Cu) por el método de co-impregnación, ya que como se observó en los artículos expuestos anteriormente este método es el que arroja mejores resultados en cuanto a la cantidad de metal impregnado y a la dispersión del mismo sobre el soporte.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En el siguiente capítulo se describirá en detalle la preparación del soporte y de los catalizadores bifuncionales. Para el caso de la obtención del soporte se recurre sistemáticamente a las siguientes etapas: intercambio catiónico de la zeolita de la forma sódica (NaY) a la forma amoniacal (NH₄Y), luego se procede a la desaluminación del sólido y por último se le realiza un lavado. Sintetizado el soporte se le realiza un proceso de impregnación de los metales, los cuales serán calcinados y reducidos a unas condiciones de temperatura determinados.

3.1. Desaluminación de la Zeolita Y por Tratamiento hidrotérmico

Según el trabajo realizado por Berreghis^[42], la desaluminación de zeolitas por hidrotatamiento se lleva a cabo en tres pasos:

3.1.1. Etapa I. Intercambio catiónico de la forma sódica a la forma amoniacal

Se realizaron cinco intercambios catiónicos sucesivos, a 80°C con una solución de acetato de amonio 2M con agitación continua por medio de un agitador magnético (ver figura N° 16), para ello se empleó una relación de 15ml de solución/gramo de zeolita. Los primeros cuatro intercambios fueron de una hora (1 hr) cada uno y el quinto intercambio fue de cinco horas (5 hr). Entre cada uno de los intercambios se realizó un proceso de secado en una estufa a 100°C, el cual tuvo una duración de una hora cada uno (1 hr).



Figura N° 16. Esquema del sistema de intercambio catiónico

3.1.2 Etapa II. Desaluminación.

Una vez finalizada la primera etapa se procedió a la desaluminación de la Zeolita amoniacal. Para ello se cargó 1 gr de zeolita en un reactor de cuarzo de 2.5 cm de diámetro bajo un flujo de aire de 1.2 lts/gr zeolita*hr. El reactor fue introducido en un horno vertical el cual trabaja a 650°C, la rampa utilizada para alcanzar este valor es: comenzando a temperatura de laboratorio y aumentando la temperatura en 1°C/min hasta alcanzar 120°C, esta temperatura se mantuvo durante dos horas (2 hr). Luego se elevó la temperatura hasta 370°C (manteniendo la tasa de incremento en 1°C/min), esta temperatura se mantuvo durante un tiempo de cinco horas (5 hr), posteriormente la temperatura se incrementó nuevamente hasta 650°C.

Alcanzada esta temperatura se introdujo el vapor de agua, con ayuda de un perfusor a un flujo de 2.26 ml/hr, durante una hora y media (1 ½ hr) (ver figura N° 17).

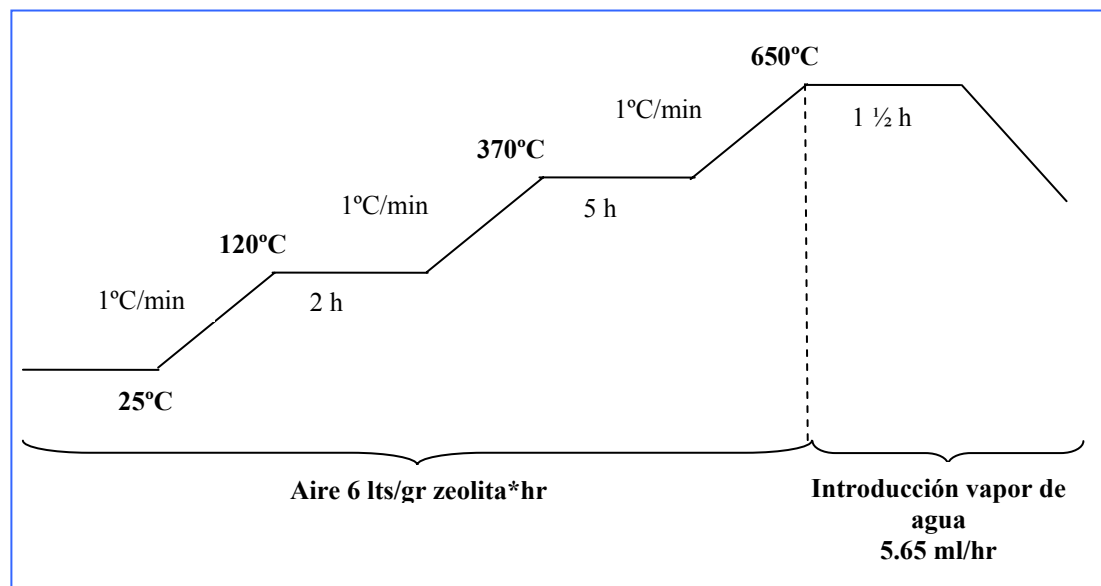


Figura N° 17. Rampa de Calcinación

3.1.3 Etapa III. Lavado ácido.

Se puede considerar esta etapa de la desaluminación la más importante ya que esta es necesaria para la eliminación del aluminio extrarreticular. Este procedimiento consistió en añadir gota a gota una solución de HCl 0.01 N a una suspensión acuosa de la zeolita cuya proporción está en $1,5 \frac{\text{moles de HCl}}{\text{mol de Al a Extraer}}$, procurando que el pH no descienda de 3. Una vez agregado el ácido clorhídrico diluido se mantiene en agitación constante por tres horas (3 hr), todo este protocolo se efectuó a temperatura ambiente. Luego se filtró al vacío y se lavó con agua desionizada hasta observar que no haya presencia de cloruro en el lixiviado del filtrado.

Esto se comprobó agregando una gota de Nitrato de Plata al lixiviado. Si no hay un cambio de color en el mismo quiere decir que ya no hay presencia de cloruro.

3.2. Introducción de los metales en el soporte

En esta etapa se prepararon los catalizadores bifuncionales con distintas relaciones atómicas de Pd/Cu.

3.2.1 Catalizadores Bifuncionales

Para la preparación del catalizador bifuncional se emplearon las siguientes sales precursoras, en el caso del Paladio (Pd) se utilizó el cloruro de tetraaminpaladio (II) hidratado $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y para el Cobre (Cu) el sulfato de cobre penta-hidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, su incorporación al catalizador se realizó bajo la técnica de intercambio impregnación en solución utilizando para ello agua desionizada.

Es importante resaltar que en solución, el amino complejo de paladio ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$) se intercambiará preferencialmente por los iones de compensación periféricos que posee la zeolita (los protones). Como se mencionó, dicho intercambio sucede primordialmente en la superficie de la zeolita, a fin de minimizar este hecho se hace necesario incorporar un ion competidor (NH_4^+), el cual, obliga al amino complejo a dispersarse al interior de la estructura zeolítica y además tiene la función de regular el pH al valor requerido (pH = 10).

Una vez preparadas las soluciones de ambos metales e incorporados a la suspensión zeolítica con agua desionizada se dejó agitando durante 24 horas y manteniendo un pH constante igual a 10 (para ello se utilizó una solución de hidróxido de amonio 4M).

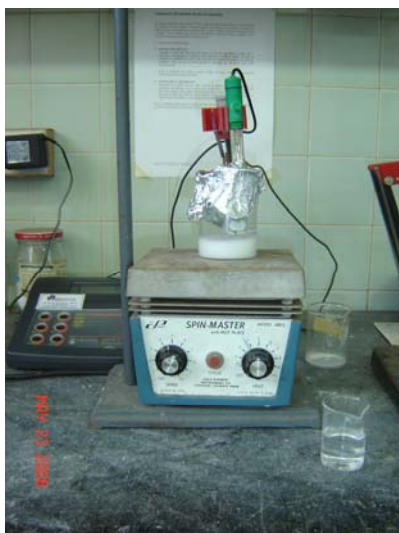


Figura N° 18. Esquema del montaje del equipo para la introducción de los metales en el soporte

Transcurridas las 24 horas se calentó la solución bajo agitación constante a 60°C hasta evaporar por completo la fase acuosa.

Como la especie catalítica es el metal en su estado de oxidación cero y este está en su forma amoniacal se hace necesario primero calcinarlo y así se obtendrá el metal pero como un óxido, la metodología será descrita en la sección 3.2.2.

Ya calcinado el sólido será reducido a su estado de oxidación cero el cual es de interés por presentar las propiedades catalíticas deseadas. Para ello se procederá según el esquema descrito en la sección 3.2.2.

Para la preparación de los catalizadores bifuncionales bimetálicos de Pd y Cu se implementó el método de impregnación simultánea intentando introducir un porcentaje del metal Paladio (Pd) en el catalizador del orden de 0.27% (p/p), las sales precursoras de dichos metales son $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

La solución preparada se colocó en contacto con la zeolita durante 24 horas a temperatura ambiente manteniendo un pH constante de 10, y posteriormente por 12 horas a 60 °C hasta evaporar a sequedad. Una vez incluidos los metales se procedió a su activación en un reactor de vidrio, esto se realizó en dos pasos, el primero consiste en la oxidación del metal. El segundo paso consta de la reducción del metal.

3.2.2. Calcinación y reducción de los catalizadores metálicos soportados

La calcinación de los catalizadores metálicos soportados en Zeolita HY se realizó siguiendo la metodología descrita a continuación:

Para 1 gramo de catalizador, se utilizó un flujo de aire seco a razón de 5.55 ml/gr*seg durante toda la calcinación. Se elevó la temperatura del horno desde 25°C hasta 150°C a una razón de 1°C/min, manteniendo este valor durante dos horas (2h), luego se incrementó desde 150°C hasta 450°C a razón de 1°C/min, manteniendo esta temperatura durante seis horas (6h). Este procedimiento se puede observar en la figura N° 19 a continuación:

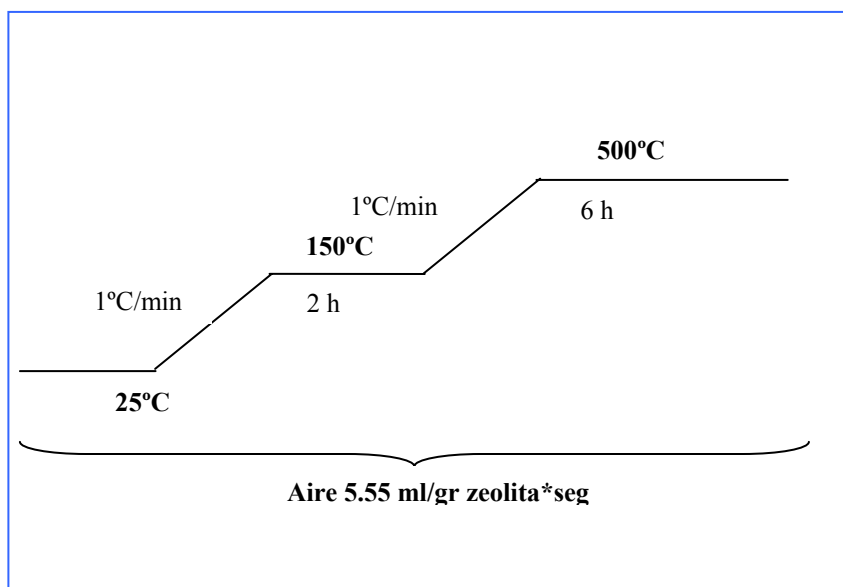


Figura N° 19. Rampa de calcinación de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados

Una vez concluida la oxidación del catalizador se procedió a la reducción del mismo con flujo de hidrógeno (H_2) de 333 ml/gr*min, la rampa de temperatura que se aplicó es la siguiente: 25°C→150°C→500°C a razón de 1°C/min. Esto se puede observar mejor en la figura N° 20 a continuación:

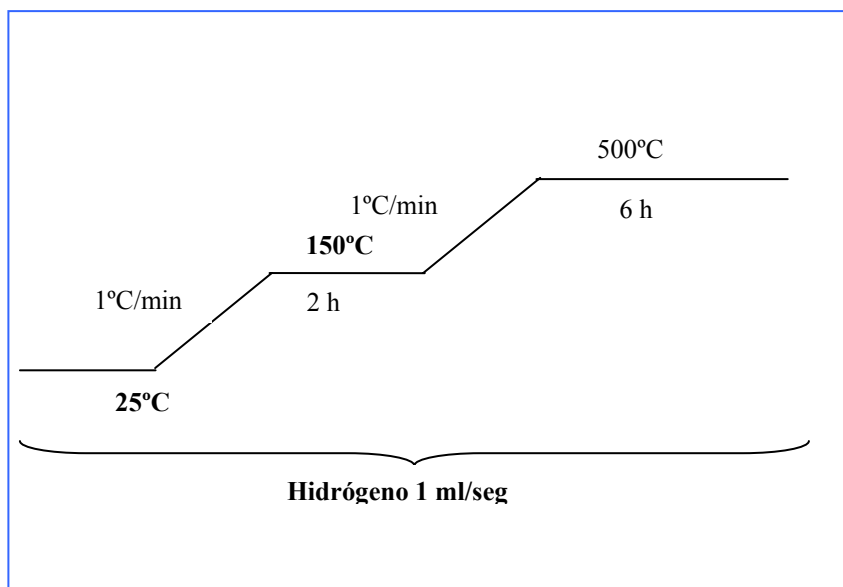


Figura N° 20. Rampa de calcinación para la reducción de los catalizadores monometálicos y bimetálicos soportados

Sintetizados los catalizadores, estos se caracterizaron a través de análisis químico para determinar la composición de los metales en la superficie de los catalizadores, adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ para determinar el área superficial, Difracción de Rayos X (DRX) para verificar la cristalinidad de los catalizadores, y Espectroscopia de Fotoelectrones X (XPS) para estudiar la formación de la aleación.

3.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales

3.3.1 Difracción de Rayos X

Los difractogramas de DRX se obtendrán en un equipo Marca Siemens, Modelo D-5005 (ver Figura N°21) ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC); a las siguientes condiciones de operación:

- * Rango de barrido: 5°-70°
- * Radiación del tubo de cobre $k\alpha = 1,577$
- * Voltaje: 40Kv
- * Amperaje: 30mA
- * Tamaño de paso: 0,154 2 θ
- * Tiempo de total de barrido: 1h
- * Velocidad de barrido: 0,154 2 θ /s
- * Background 1.000

Los difractogramas son obtenidos mediante el programa de difracción analítica de polvos Difrac-plus y son procesados en el programa Eva.

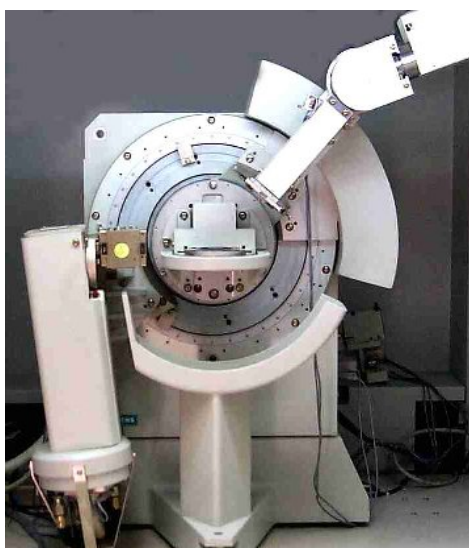


Figura N° 21. Difractómetro de rayos-X

3.3.2 Adsorción Física de Nitrógeno

La preparación y análisis ocurren “in situ”, lo que permite prevenir la introducción de cualquier contaminante durante el traslado de la muestra del puerto de preparación al puerto de análisis. Una vez preparada la muestra se hace pasar el gas (N_2) que será adsorbido por el sólido, un transductor detecta las variaciones de presión del gas adsorbido y un analizador determina el número de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, mediante el cambio de presión, la temperatura del gas y el volumen del recipiente para finalmente calcular el área de la superficie en m^2/g de manera automática.

El equipo empleado es el analizador de área superficial Marca Micromeritics, Modelo 2010 (ver Figura N° 22) ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

El análisis se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- Tiempo de análisis promedio: 2.5h
- Peso de la muestra promedio: 0.05g
- Intervalo de equilibrio: 10s
- Temperatura: -196°C
- Incremento de volumen máximo: 0.001 a 999.00 cm^3/g
- Temperatura del baño de análisis promedio: 77.35K
- Cantidad de dosis de gas promedio: 88.0 cm^3/g STP

El software utilizado para procesar los datos en el módulo de control del sistema ASAP 2010 se encuentra bajo ambiente Windows capacitando la ejecución automática del análisis de muestras, el cual esta basado en el método de BET.



Figura N° 22. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno

3.3.3 Análisis Químico

Dicho análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica de llama (para la determinación de Al y Si) y Espectroscopía de Emisión Atómica con llama (para el Na), con un equipo Marca EAA-LL GBC, modelo Avanta P (ver Figura N° 23), perteneciente al Laboratorio del Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

Por otra parte, una vez sintetizados los catalizadores bimetálicos soportados sobre zeolita Y, dicha técnica se aplicó a fin de determinar el contenido de metales (Pd y Cu) presentes en los catalizadores bifuncionales sintetizados. Para el metal Pd el análisis se realizó en un equipo de Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente, marca PERKIN-ELMER, modelo ELAN 6000 (ver Figura N° 24). Para el Cu el estudio se llevó a cabo con la técnica de espectroscopía de absorción atómica con llama mencionado en el equipo mencionado anteriormente (ver Figura N° 24). Ambos ubicados en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.



Figura N° 23. Equipo de absorción atómica empleado en el análisis químico.



Figura N° 24. Espectrómetro de masa con ICP empleado en la determinación de los porcentajes de paladio.

3.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

En el análisis por XPS, la energía de los fotoelectrones emitidos por la muestra a un alto vacío, bajo la incidencia de rayos X de baja energía, son analizados para determinar los elementos presentes en la superficie (menos de 10nm). Adicionalmente permite conocer la cantidad y el estado de oxidación de cada sustancia elemental en la superficie del sólido analizado.

Los análisis son realizados en un Espectrómetro Fotoelectrónico de rayos X Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL (ver Figura N° 25), el mismo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Los espectros obtenidos son procesados en el programa Eclipse V2.1 rev07. Bajo las siguientes condiciones de operación:

- Resolución del equipo: 0.8 - 1.2 eV
- Ultra alto vacío: $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ mbar
- Área de análisis: $2 \cdot 3 \text{ mm}^2$
- Fuente: Aluminio/Magnesio
- Energía de excitación por radiación: $\text{AlK}\alpha = 1486.6\text{eV}$ y $\text{MgK}\alpha = 1253.6\text{eV}$



Figura N° 25. Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

3.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión tiene su utilidad en la determinación de la dispersión de la fase metálica de los catalizadores mono y bimetalicos. El equipo mediante el cual se va a realizar este análisis es un Microscopio Electrónico de Transmisión Marca Phillips Modelo CM-10 (ver Figura N° 26), el cual está adscrito al Centro de Microbiología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Para poder de realizar la microscopía de transmisión del catalizador este debe de ser previamente tratado, para ello se dispone de una pequeña cantidad de catalizador en polvo y se coloca sobre una rejilla que posteriormente se inmersa en una solución de alcohol al 30%, luego se aplica un ultrasonido por un lapso de 5 minutos, culminado

este tiempo se toma una porción con una pipeta y se aplica una gota sobre una rejilla cubierta con colodión y carbón, para finalmente se secada por con una lámpara.



Figura N° 26. Microscopio electrónico

3.3.6 Reacción de Hidrogenación de Tolueno

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

La reacción de hidrogenación de tolueno se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura de reacción: 110°C.
- Presión total: 1 atm.
- Relación de presiones parciales $P_{H_2}/P_{Tolueno}$: 4
- Velocidad de tiempo espacial (WSHV): 21.5h⁻¹



Figura N° 27. Equipo de reacción, análisis y procesamiento de datos dispuesto para la para de hidrogenación de tolueno

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos a lo largo de todo el trabajo experimental. Estos se muestran a través de dos secciones:

En la primera sección se muestran los resultados referentes a la caracterización del soporte zeolítico en la cual se permite verificar si el sólido preparado presenta las características fisicoquímicas deseadas, tales como, tipo de estructura, área superficial específica, composición de los elementos que lo constituyen (Si, Al, Na) y naturaleza de sus sitios ácidos.

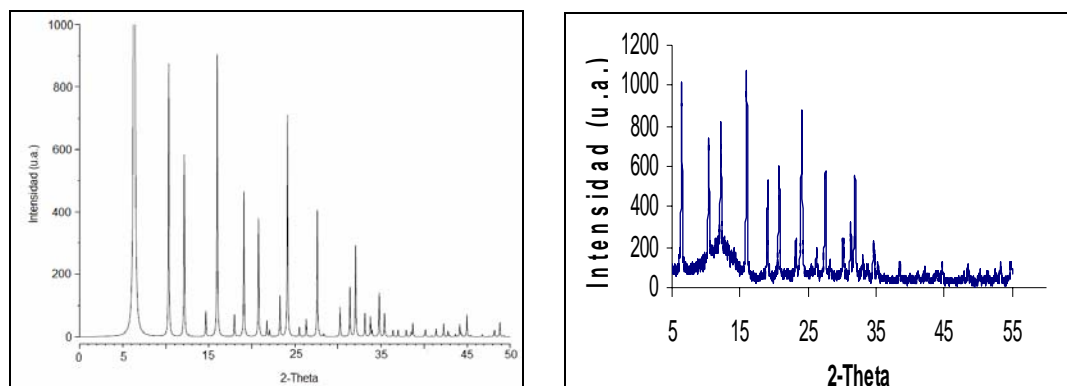
Ya para la segunda sección se recogen los resultados correspondientes a la caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos mediante las siguientes técnicas: análisis químico, adsorción física de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) e hidrogenación de Tolueno. Todos estos análisis se presentan con la finalidad de establecer relaciones entre sus características superficiales y su comportamiento catalítico.

4.1. Caracterización del soporte zeolítico

Todo catalizador presenta una o varias fases activas para una reacción determinada, a manera de ejemplo se pueden citar las reacciones bifuncionales, ya que se requiere de una fase ácida la cual se ha encontrado es posible ser aportada por el soporte, pero para obtener un buen desempeño de esta propiedad se hace necesario realizar una modificación del soporte, sin que ello conlleve a una alteración de la estructura, por lo tanto para garantizar que esto no suceda se hace imprescindible caracterizar el soporte a través de diferentes técnicas, las cuales se desarrollan más adelante .

4.1.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X ha sido empleada con la finalidad de identificar si la morfología del soporte zeolítico corresponde con la del soporte con el que se desea trabajar (Faujasita zeolita Y). Es por ello que con esta técnica se puede definir si estamos frente a una zeolita Y, lo cual se verifica mediante una comparación de los difractogramas de rayos X (DRX) de la muestra sintetizada con el patrón reportado por la literatura ^[57, 58]. Esto se realiza de manera cualitativa comparando los ángulos (2θ) de las líneas de difracción observadas así como las intensidades de las señales. En la figura N° 28 se observa el difractograma de DRX del soporte en estudio y el difractograma patrón correspondiente a una zeolita Y.



(a)

(b)

Figura N° 28: Difractogramas de la zeolita Y. (a) Patrón ^[57, 58], (b) Zeolita de partida (zeolita NaY)

Realizando una comparación cualitativa entre ambas figuras, se puede observar que el difractograma de Rayos X (DRX) de la zeolita de partida (Figura N° 28 (b)), presenta los picos característicos de una zeolita tipo Y. A su vez, las posiciones de los picos de difracción corresponden en su mayoría a los del difractograma patrón usado de referencia (Figura N° 28 (a)) y la buena definición de las señales indica un alto grado de orden estructural. Adicionalmente, en la figura N° 28 (b) se aprecia que la línea base no es totalmente plana, lo cual indica que existe presencia de material amorfo en la muestra analizada. A efectos cuantitativos se determinó el porcentaje de cristalinidad de la zeolita de partida. A su vez se comparó el valor de área superficial de esta zeolita con respecto a la reportada por la bibliografía ^[59, 60]. En cuanto al porcentaje de cristalinidad, se obtuvo que esta zeolita posee un 87% de cristalinidad en comparación con la zeolita patrón, lo que quiere decir que la estructura cristalina de la zeolita de partida no se ve comprometida por la existencia de material amorfo.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

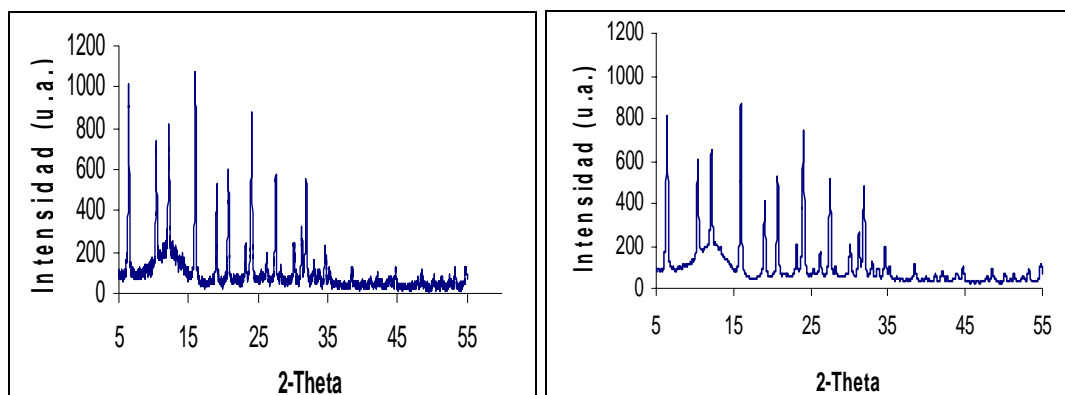
Por otra parte, se presenta a continuación una tabla comparativa de los valores de área superficial para estas dos zeolitas:

Tabla N° 6: Valores de Área Superficial Específica para la zeolita patrón y la zeolita de partida (NaY)

Muestra	ASE (m²/g)
Zeolita Patrón ^[59, 60]	712
Zeolita de partida NaY	758

Como se puede observar en la tabla N°6 los valores de área de ambos soportes son bastante próximos, por lo tanto se puede decir que la superficie de la zeolita de partida tampoco se ve comprometida por la existencia de materiales amorfos. En consecuencia, se demuestra que el material empleado como soporte corresponde estructuralmente a una Faujasita (zeolita tipo Y). Además de corroborar que se está en presencia de una zeolita Y, se puede decir que estamos en presencia de un sólido que parece ser bastante cristalino.

Una vez comprobado que se está en presencia de una zeolita tipo Y, a continuación se realiza la comparación entre el difractograma de la zeolita HY desaluminada y el difractograma de la zeolita NaY, esto se puede observar en la figura N° 29.



(a)

(b)

Figura N° 29. Difractogramas de la zeolita Y. (a) Patrón. (b), Zeolita HY desaluminada

Efectuando el mismo procedimiento anterior en donde se efectuó la comparación cualitativa entre ambos difractogramas, se puede observar que el sólido desaluminado con vapor de agua (Figura N° 29 (b)), presenta los picos característicos de una zeolita tipo Y. A su vez las posiciones de los picos de difracción corresponden en su mayoría a los del difractograma utilizado como patrón de referencia (Figura N° 29 (a)). Por otro lado, se puede decir que se obtuvo un sólido bastante cristalino como era de esperarse, lo cual parece indicar que el soporte presenta un alto grado de pureza y cristalinidad.

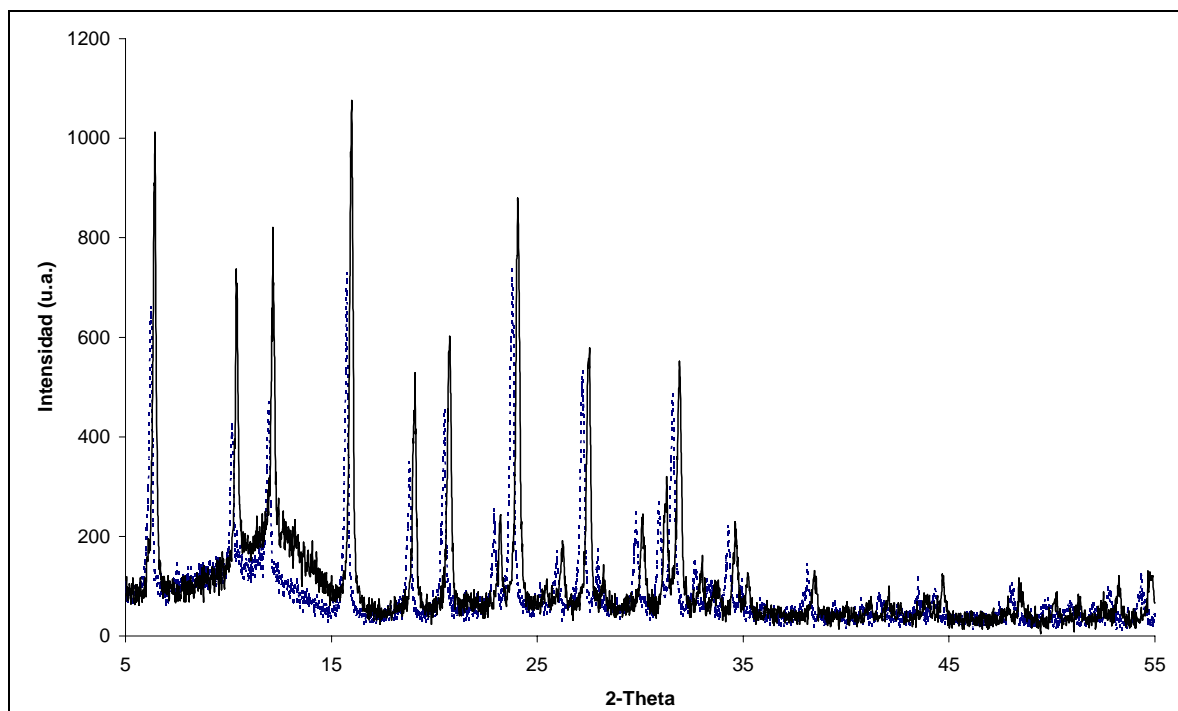


Figura N° 30. Comparación de los difractogramas de la zeolita Y patrón y la zeolita Y desaluminada con vapor de agua

Con el objeto de apreciar claramente la comparación entre las figuras N° 29 (a) y (b), se presenta la figura N° 30. En ella se tiene dos difractogramas, uno representado con una línea punteada, correspondiente al soporte original NaY y el otro representado con una línea continua correspondiente al soporte una vez desaluminado denominado HY (D). Como se puede observar en la figura N° 30 no se presentaron cambios significativos correspondientes a las intensidades de los picos característicos de la zeolita Y. A su vez no se observa ningún tipo de desplazamiento de los picos entre ambos difractogramas, traduciéndose esto en que no existe modificación apreciable de los planos cristalográficos de la red. Por lo tanto, se puede decir que el proceso de desaluminación no afectó de manera significativa la estructura de la zeolita en estudio. Por otra parte, tampoco se observó ningún cambio significativo en lo que se

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

refiere a la línea base, por lo que se puede asegurar que no existe formación apreciable de materiales amorfos. A efectos cuantitativos se determinó el porcentaje de cristalinidad.

Para determinar la cristalinidad de la zeolita Y, tratada hidrotérmicamente bajo el esquema del proceso “steaming” (figura N° 29(b)), se procedió de la siguiente manera. Se tomaron las señales más intensas correspondientes al difractograma de la zeolita Y original (ver tabla N° 7), luego se ubicaron las mismas líneas de la muestra tratada, dentro del margen de error (ver tabla N° 8). Hecho esto se sumaron las intensidades de estos picos seleccionados para la muestra original y se le asignó el valor de 100% de cristalinidad, luego se determinó su porcentaje de cristalinidad por medio de la siguiente ecuación.

$$\%Cristalinidad = \frac{\sum \text{Intensidades de las líneas de la muestra}}{\sum \text{Intensidades de las líneas del patrón}} \times 100$$

Tabla N° 7: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita NaY

2θ	Cuentas
6.22	661.9
10.2	426.1
11.94	469.0
15.74	730.9
23.78	738.1
27.20	533.3
31.58	488.1

$$\sum \text{Intensidades de las líneas del patrón} = \underline{4048}$$

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla N° 8: Señales obtenidas del patrón de difracción de la zeolita HY(D) desaluminado por el método Steaming con un tiempo de inyección de vapor de 90min

2θ	Cuentas
6,34	768,95
10,34	503,57
12,14	414,86
15,96	590,37
24,08	494,31
27,56	333,95
32	288,68

$$\sum \text{Intensidades de las líneas de la muestra} = \underline{3395}$$

Con la suma de las intensidades realizadas considerando los picos más intensos se procede a determinar la cristalinidad para los soportes desaluminados por el método Steaming.

$$\text{Steaming} \quad \frac{3395}{4048} \times 100 = \underline{84 \%} \quad \Rightarrow \text{Implica una pérdida de } 16 \%$$

Según el resultado de cristalinidad obtenido se puede afirmar que el proceso de desaluminación no afectó de manera significativa la estructura de la zeolita.

4.1.2 Adsorción Física de Nitrógeno

La adsorción física de nitrógeno es una técnica de caracterización que juega un papel muy importante en catálisis heterogénea ya que con ella se puede determinar el área superficial específica (ASE) del sólido bajo estudio (ANEXO E). El objetivo de este análisis se encuentra en verificar si el soporte zeolítico utilizado no presenta una porosidad bloqueada, lo cual contribuiría a una drástica disminución de su área superficial interna, limitando de esta manera el número de sitios sobre los cuales se llevarían a cabo las transformaciones químicas, mermando así tanto su capacidad de adsorción como su actividad catalítica. A continuación se presenta un cuadro comparativo donde se refleja el área superficial obtenida tanto para el soporte zeolítico en su forma sódica como para el sólido una vez desaluminado:

Tabla N° 9: Comparación entre el área superficial obtenida para el sólido desaluminado y la zeolita en su forma sódica

Soporte zeolítico	Área Superficial Específica experimental (m²/g)
NaY	758
HY(D)	626

En base a estos resultados es posible apreciar que las áreas superficiales específicas de ambos sólidos están próximas, lo cual permite deducir que la zeolita desaluminada presenta una estructura con porosidad abierta y un tamaño de poro mediano característico de estructuras tipo Faujasita, esto último corrobora los resultados obtenidos por DRX.

En definitiva, se puede decir que el método de desaluminación empleado en este trabajo no causa un bloqueo significativo al sólido.

4.1.3 Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción Atómica

Por medio de este análisis se puede obtener la composición elemental de la zeolita y con ello determinar la relación Si/Al, tanto de la zeolita original como la que se obtuvo posterior al tratamiento de desaluminación. Los resultados se presentan como composición porcentual de los elementos presentes en la zeolita, por ejemplo; sodio, silicio y aluminio. Al conocer la relación Si/Al o la composición elemental se puede obtener la fórmula de malla de la zeolita (Ver ANEXO B). A continuación se muestran estos resultados en la siguiente tabla.

Tabla N° 10: Composición porcentual de los elementos presentes tanto en el soporte en su forma sódica (NaY) como en el soporte desaluminado con un tiempo de inyección de vapor de agua de 90 min.

Soporte	% p/p Al	% p/p Si	% p/p Na
NaY	7.5	25.4	0.454
HY(D)	1.806	22.350	0.005

En relación a los resultados presentados en la tabla anterior, se puede observar que el porcentaje en peso de aluminio del soporte desaluminado es sustancialmente menor al del soporte sódico, lo que implica que se logró la desaluminación del soporte zeolítico.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En cuanto al porcentaje en peso de sodio obtenido después del proceso de desaluminación, se puede observar que éste es retirado en un 99 %, lo que quiere decir que la metodología de intercambio iónico aplicada resultó ser muy eficiente, cubriendo así los requerimientos para una buena desaluminación [23, 24, 27-29].

Como se mencionó anteriormente, al conocer las composiciones porcentuales se puede determinar tanto la relación Si/Al como la fórmula de malla, por lo tanto al conocer la composición porcentual de sodio, aluminio y silicio para el soporte desaluminado se pudo determinar lo siguiente:

La relación Si/Al = 12.375, es decir Si/Al \approx 12

Y la fórmula de malla correspondiente es: $H_{15}Si_{177}Al_{15}O_{384}$

De acuerdo a los resultados obtenidos hasta ahora en las secciones posteriores incluyendo esta, se pudo constatar que se efectuó la desaluminación de la estructura logrando alcanzar una relación Si/Al aproximada de 12, cumpliéndose así una de las metas de este trabajo. Además se consiguió que al evaluar esta estructura desaluminada por medio de las técnicas de DRX y ASE no se observaron cambios relevantes ni de los planos cristalográficos ni de las intensidades de los picos al ángulo 2θ estudiado, y menos un cambio sustancial del área, indicando con ello que el proceso de desaluminación no afecta de manera significativa a la estructura.

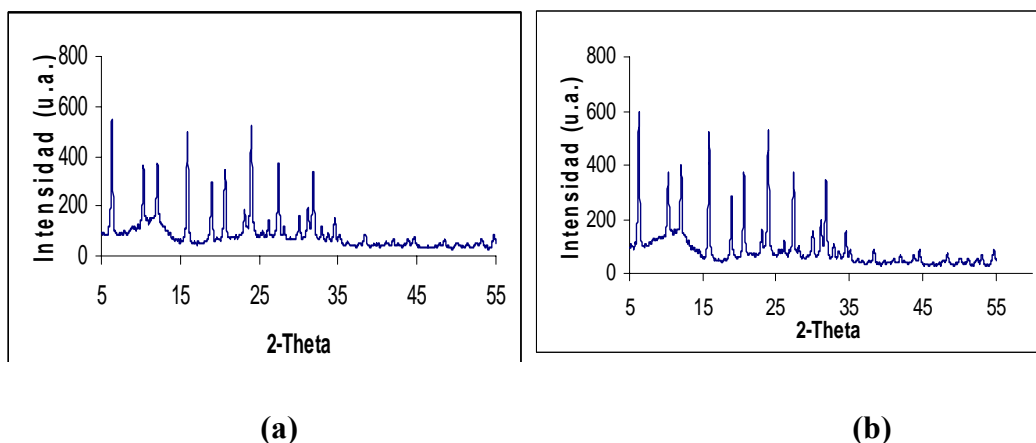
4.2. Caracterización de los catalizadores bifuncionales

Una vez caracterizado el soporte y logrando conseguir una relación Si/Al lo suficientemente diferente con respecto a su valor original, confiriéndole esto una acidez superior a la que presenta la zeolita de partida, se procede a incorporar la fase activa del catalizador (la fase metálica). Luego de efectuado este procedimiento se hace necesario corroborar que los diferentes procedimientos empleados para su síntesis no afecte significativamente las características del soporte desaluminado.

4.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica tal como se describió en la sección 4.1.1 se emplea para determinar tanto cualitativa como cuantitativamente si existe alguna modificación en la morfología del catalizador, claro está que originalmente la aplicación de esta técnica tenía el objeto de verificar si se está en presencia de un soporte zeolítico del tipo Faujasita, dado que esto ya fue comprobado por los difractogramas expuestos en las figuras 28 (a) y (b), el fin de la aplicación de esta técnica nuevamente es el de observar si posterior a la impregnación de los metales en el soporte, su calcinación o reducción provocan pérdida de cristalinidad en su estructura.

Como los sistemas en estudio son los catalizadores bifuncionales, se muestran a continuación los difractogramas obtenidos tanto para el catalizador monometálico de Pd/HY(D) como para el catalizador bimetálico Pd-Cu_(2.0)/HY(D).



**Figura N° 31. (a) Difractograma del catalizador monometálico de Pd/HY(D);
(b) Difractograma del catalizador bimetalico Pd-Cu_(2.0)/HY(D)**

Realizando una comparación cualitativa entre ambos difractogramas, se puede observar que ambos presentan picos bien definidos lo cual indica un alto grado en su orden estructural. A su vez, la intensidad de los picos en ambos difractogramas es aproximadamente la misma, por lo tanto la diferencia de pérdida de cristalinidad entre ambos catalizadores se encuentra en 35 % para el catalizador Pd/HY(D) y 34 % para el catalizador Pd-Cu_(2.0)/HY(D) respecto al sólido de partida, lo que significa que no existe una variación apreciable entre el catalizador monometálico y el bimetalico. A su vez, no se observa ningún cambio significativo en la línea base para ambas muestras, por lo que se puede decir que no existe formación apreciable de materiales amorfos en su superficie. A continuación se presenta la figura N° 32, en donde se agrupan ambos difractogramas mostrados anteriormente, ello con la finalidad de observar mejor los cambios en la intensidad de los picos así como también percibir mejor si se presenta algún tipo de desplazamientos de los mismos.

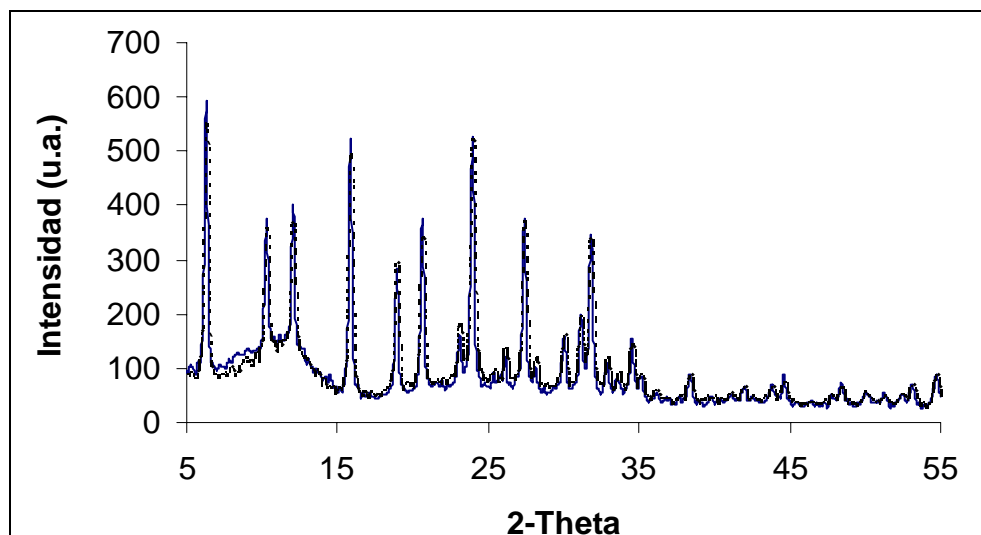


Figura N° 32. Comparación de ambos difractogramas. Catalizador Monometálico (línea punteada) y Catalizador Bimetálico (línea continua).

La figura N° 32, muestra que la diferencia en las intensidades de los picos entre los dos catalizadores bifuncionales monometálico (Pd/HY(D)) y bimetalico (Pd-Cu_(2.0)/HY(D)) es casi imperceptible. De igual manera no se observa presencia de desplazamiento de los picos característicos. Sin embargo hay que acotar que los procesos de impregnación y calcinación de los catalizadores bifuncionales sí afectaron la cristalinidad de los mismos, tal y como se mostró en la figura N° 31.

Para complementar lo anteriormente dicho, es posible realizar un análisis cuantitativo de la cristalinidad, empleando para ello una relación entre la intensidad relativa de las líneas de difracción características de la muestra problema con las intensidades relativas de las líneas de difracción del soporte desaluminado, por comparación de las unidades de los picos ubicados entre 5 y 25° 2 θ CuK (volver a la sección 4.1.1. para ver el cálculo de la cristalinidad).

De acuerdo a este análisis, el catalizador monometálico presenta un porcentaje de cristalinidad del 65 % aproximadamente con respecto al soporte desaluminado, mientras que el catalizador bimetalico presenta un porcentaje de cristalinidad del 66 % aproximadamente. Por lo tanto, se verifica que el proceso de impregnación de la fase metálica al soporte y su posterior proceso de calcinación y reducción afectó prácticamente de igual manera la morfología de los sólidos en ambos catalizadores, lo que sugiere que este comportamiento es aparentemente independiente del metal impregnado.

4.2.2 Adsorción Física de Nitrógeno

Una vez obtenidos los catalizadores bifuncionales, se realizó una medición del área superficial específica (ASE), empleando la técnica de adsorción física de nitrógeno, con la finalidad de verificar que los sólidos preparados no presentan una porosidad bloqueada, lo que pudiera ocurrir como consecuencia de los tratamientos aplicados durante su preparación, originando una merma tanto de su capacidad de adsorción como en su actividad catalítica. En la Tabla N° 11 presentada a continuación son reportados los resultados obtenidos por esta técnica.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla N° 11: Área superficial de los catalizadores bifuncionales

Muestra	ASE experimental (m²/g)
HY (D)	626
Pd/HY	404
Pd-Cu _(2.0) /HY	662
Pd-Cu _(0.7) /HY	682
Pd-Cu _(0.2) /HY	695

Al analizar los resultados recogidos por medio de la técnica adsorción física de nitrógeno y mostrados en la tabla N° 11, se puede apreciar que el área superficial determinada experimentalmente para los catalizadores bimetalicos presentan una baja obstrucción hacia la molécula de nitrógeno, evidenciado por la cercanía de los valores obtenidos con respecto al soporte desaluminado (HY(D)), lo cual indica que aparentemente los catalizadores bimetalicos preparados no presentan partículas metálicas de gran tamaño las cuales podrían causar obstrucción del sistema de poros. Esto nos permite decir que el proceso de preparación utilizado para los catalizadores bimetalicos es bastante efectivo.

Ahora bien, en cuanto al valor de área superficial obtenida para el catalizador monometálico (Pd/HY), se puede observar que éste valor resultó ser relativamente bajo en comparación con los demás valores de ASE, los cuales se encuentran dentro del mismo orden de magnitud. Esto nos hace pensar que durante el proceso experimental de preparación de este catalizador se cometió algún error, el cual se traduce en que probablemente la fase metálica se encuentre en la microporosidad del

catalizador formando partículas de gran tamaño que conducen a un área superficial baja.

4.2.3 Análisis Químico por Espectroscopia de Absorción Atómica

La técnica de caracterización de absorción atómica ha sido utilizada como ya se había mencionado con el objetivo de determinar la cantidad total de fase metálica (paladio o cobre) soportada sobre la estructura zeolítica en los catalizadores bifuncionales preparados. Los resultados obtenidos experimentalmente son presentados a continuación en la Tabla N° 12.

Tabla N° 12: Fase metálica introducida en el soporte HY(D)

Catalizador Bifuncional	Valor Experimental (% Pd)	Valor Teórico (% Pd)	Valor Experimental (% Cu)	Valor Teórico (% Cu)
Pd/HY	0.27±0.04	0.27	---	---
Pd-Cu _(2.0) /HY	0.32±0.02	0.27	0.15±0.01	0.10

Los resultados reportados en la tabla N° 12 muestran que el contenido de metal incorporado sobre la superficie zeolítica coincide bastante bien con la cantidad que se deseaba impregnar, sin embargo hay que considerar que ambos valores no son exactamente similares, pero se mantienen dentro del margen de error con respecto a la cantidad teórica estimada para los catalizadores bifuncionales. Por otro lado, para el catalizador monometálico, se puede apreciar que el valor experimental coincide con la cantidad teórica reportada.

Por lo tanto, se confirma que con el método empleado para la incorporación de la fase metálica al soporte es adecuado y se obtienen catalizadores soportados con la cantidad de metal requerido para la síntesis.

4.2.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Con la espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se puede determinar qué especies metálicas con sus respectivos estados de oxidación se encuentran presentes a nivel superficial, para este caso se requiere evaluar a nivel superficial los elementos Paladio y Cobre, con el objeto de dar una explicación lógica del posible comportamiento catalítico de cada uno de estos sólidos cuando los mismos sean probados en alguna reacción química de interés.

En los análisis de XPS realizados sobre los catalizadores bifuncionales se han estudiado las regiones de Si2p para el silicio, la región Pd3d para el catalizador bifuncional Pd/HY, y las regiones Pd3d y Cu2p para el catalizador bimetálico Pd-Cu_(2.0)/HY. Dado que el interés de este trabajo es evaluar el sistema bimetálico (Pd/Cu), se hace necesario para su deconvolución previa corregirlos. Para ello, en todos los espectros se ha tomado la señal del Si2p 102.9 eV como parámetro de estandarización para la corrección de todas las energías de enlace de las señales obtenidas. Este tipo de corrección ha sido considerado en varios trabajos ^[32, 33, 48, 55].

A continuación se presentan los espectros correspondientes a los catalizadores bifuncionales calcinados a 500 °C bajo atmósfera de aire seco y reducido a 500 °C bajo atmósfera de hidrógeno.

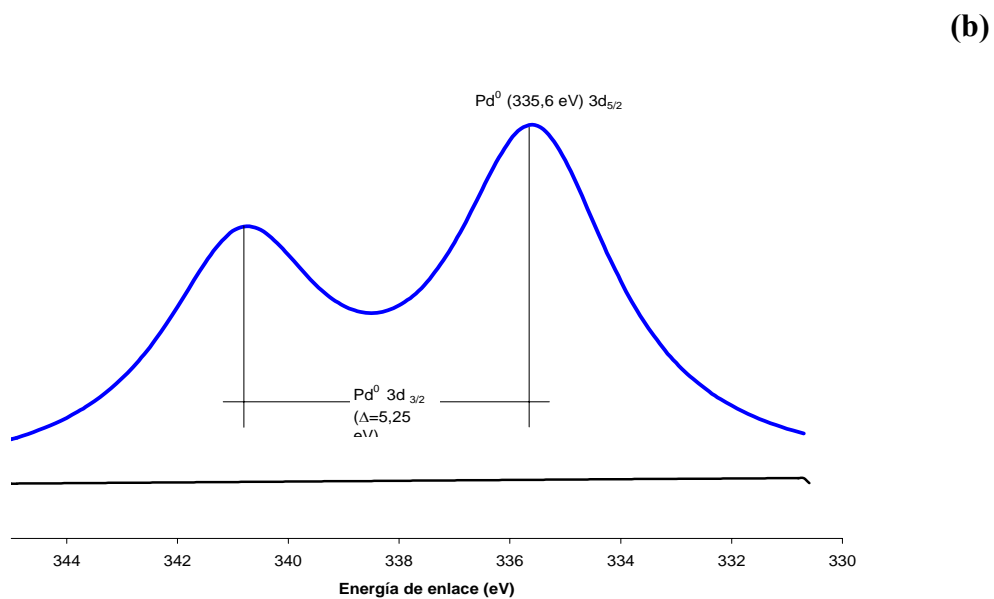
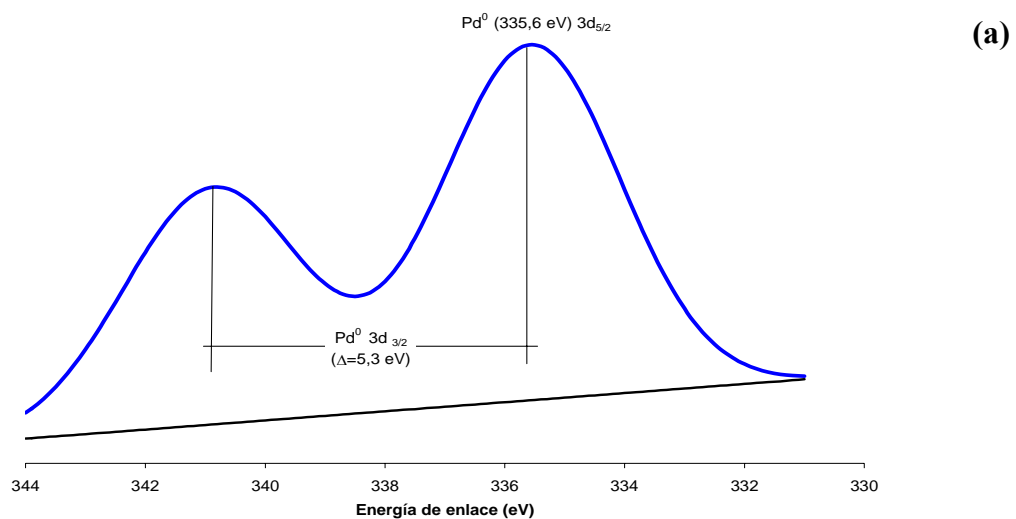


Figura N° 33. Espectro de XPS en la región de Pd3d para los catalizadores bifuncionales (a) Pd/HY (b) Pd-Cu_(2.0)/HY

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura N° 33 se aprecia en los catalizadores bifuncionales monometálico (Pd/HY(D)) y bimetálico (Pd-Cu_(2.0)/HY(D)) (Figura N° 33 (a) y (b) respectivamente) la presencia de una señal en el nivel de fotoemisión correspondiente al Pd3d, en un nivel de energía de 335.6 eV. Dicha señal es atribuida al Pd⁰ atómicamente disperso^[45, 49, 50, 51, 53-56]. Dada la naturaleza de la señal deconvolucionada se puede inferir que la fase metálica presente a nivel superficial ha sido reducida totalmente sobre el soporte zeolítico luego del tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno, encontrándose mayormente como Pd⁰ y evidenciando la ausencia de otras señales correspondientes al óxido de paladio.

Se ha reportado que cuando se evidencia la formación de una aleación existe un desplazamiento de las señales de las especies metálicas involucradas^[32, 42, 45, 51 -55], en este caso para el catalizador bifuncional bimetálico de Pd-Cu_(2.0)/HY(D) (Figura N° 33(b)), se puede observar que la señal no se desplaza a energías de enlace inferiores si se compara con la señal correspondiente al catalizador monometálico de Pd/HY (Figura N° 33(a)), lo que indica que este metal aparentemente no está interactuando con el cobre.

Ahora bien, hay que acotar que en un principio los espectros de XPS para la región de Pd3d no fueron muy definidos, fenómeno que ya ha sido reportado en trabajos anteriores^[45, 51, 52]. Esto es debido a que el porcentaje de paladio introducido al soporte fue muy pequeño, por lo que el equipo de XPS no detectó ningún tipo de señal. Debido a la mala definición de las señales en estos espectros de XPS, no se podía saber con certeza si existía algún tipo de desplazamiento de estas señales. Sin embargo, una vez que se realizó la deconvolución de estas señales se obtuvieron estos espectros (Figuras N° 33(a) y (b)). Por lo tanto, se mantendrá la afirmación de que aparentemente no existe ningún tipo de interacción entre los dos metales.

A efectos de comparación se presentan los espectros de fotoemisión para la señal de Cu en la región 2p (Figura N° 34).

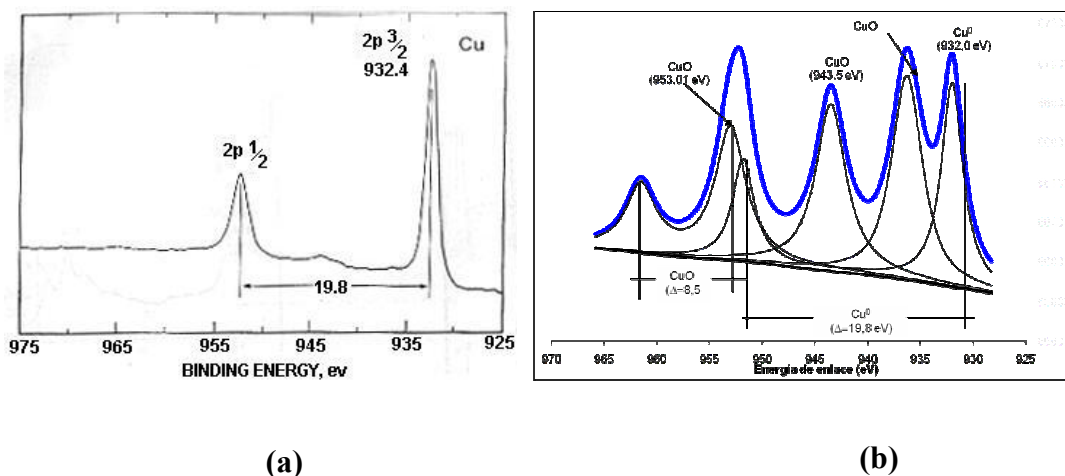


Figura N° 34. Espectro de XPS en la región de Cu2p para los catalizadores bifuncionales (a) Cu/HY(D) (b) Pd-Cu_(2.0)/HY(D)

Como se muestra en la figura N° 34 (b) para el catalizador de Pd-Cu_(2.0)/HY(D) es posible apreciar la presencia de dos señales en el nivel de fotoemisión del Cu2p, una correspondiente al nivel de energía de 932.0 eV y otro a 936.3 eV. Dichas señales son atribuidas a las especies de cobre en su forma elemental Cu⁰ [15, 50, 53-55] y en su forma de óxido CuO [52, 55-57] respectivamente. Como era de esperarse el espectro está compuesto de varias señales ya que se ha evidenciado que resulta muy difícil reducir el cobre en su totalidad [15, 55-57].

Por otra parte, si se comparan los espectros mostrados en la figura N° 34, se tiene que la señal correspondiente a la especie de cobre elemental Cu⁰, ha sido desplazada a energías de enlace inferiores (de 932.4 eV pasa a 932.0 eV). En un principio este desplazamiento de energía sugeriría la formación de la aleación de los metales, sin embargo como se pudo apreciar en los espectros de XPS reportados para el Pd, no existe ningún desplazamiento de las energías de enlace para este elemento, por lo que

pensamos que las partículas de Cu pudieran estar interaccionando con el soporte zeolítico, formando pequeños cluster del tipo $\text{Cu}^{+\delta}$ y/o el complejo del tipo CuO. Ahora bien, considerando que las concentraciones de especies de cobre presentes en la superficie del catalizador bimetálico es proporcional al área debajo de cada señal, ello implicaría entonces, que la mayor fracción de cobre en este catalizador se encuentra bajo la forma de CuO, las cuales son especies que aumentan la energía de adsorción del hidrógeno, razón por la cual deberían ser menos activas en los procesos de hidrogenación, ello pudiera explicar la muy baja actividad hidrogenante de este catalizador (Pd-Cu_(2.0)/HY) en la reacción de hidrogenación de tolueno. Todo esto sugiere que bajo las condiciones de síntesis empleada no se presentó ningún cambio en el comportamiento electrónico del catalizador bifuncional, es decir, no hubo la formación de la aleación a la concentración de las especies involucradas.

4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) es una técnica fundamental y determinante en el estudio de la dispersión de la fase metálica soportada en los catalizadores bifuncionales preparados. Estos análisis permiten establecer el tamaño promedio de partícula (\bar{d}_i), empleado para estimar el porcentaje de dispersión del metal sobre la superficie del sólido.

En la figura N° 35, se presenta la micrografía tomada de la muestra Pd-Cu_(2.0)/HY:

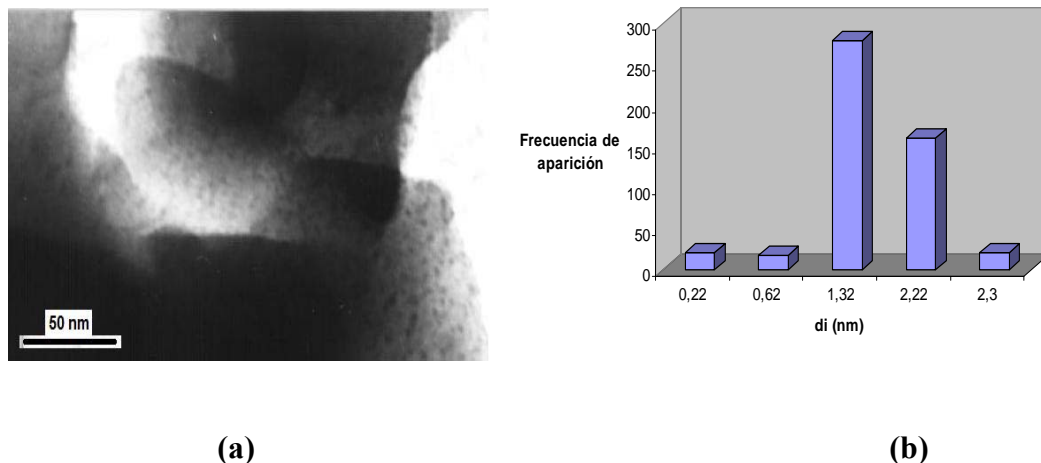


Figura N° 35. (a) Micrografía de MET, obtenida de la superficie interna del catalizador bifuncional Pd-Cu_(2.0)/HY, calcinado y reducido a 500 °C. (b) Histograma correspondiente a la micrografía del catalizador bimetalico.

Para establecer el tamaño promedio de partícula se realizó el siguiente procedimiento. Se tomaron las micrografías a estudiar de manera aleatoria y se seleccionaron zonas con alrededor de 500 partículas metálicas. Seguidamente, se clasificaron estas partículas por tamaño y frecuencia de aparición y se presentaron en un gráfico de barras (figura N° 35). Estos datos permiten la determinación del diámetro promedio (\bar{d}_i) con apoyo de la ecuación [45, 51]:

$$\bar{d}_i = \left(\frac{\sum_{i=0}^n n_i \times d_i^3}{\sum_{i=0}^n n_i \times d_i^2} \right)$$

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

donde:

\bar{d}_i : diámetro promedio de partícula (nm)

d_i : diámetro de partícula metálica (nm)

n_i : número de partículas con el diámetro d_i (adim)

$$\bar{d}_i = \frac{(20 * (0.22)^3 + 18 * (0.62)^3 + 280 * (1.32)^3 + 161 * (2.22)^3 + 20 * (2.3)^3)}{(20 * (0.22)^2 + 18 * (0.62)^2 + 280 * (1.32)^2 + 161 * (2.22)^2 + 20 * (2.3)^2)}$$

$$\bar{d}_i = 1.9 \text{ nm}$$

Ahora bien, en cuanto a la dispersión de la fase metálica esta se puede definir como la fracción superficial del metal ^[61]. Esto se puede representar por medio de la siguiente expresión:

$$D = \frac{N_s}{N_t}$$

Donde N_s es el número de átomos de metal en la superficie y N_t es el número total de átomos de metal contenidos en una zona de 500 a 1000 partículas.

El número total de átomos de paladio (N_t) está relacionado al volumen V del metal mediante la siguiente expresión ^[61]:

$$N_t = N_A \times \frac{V \times \rho}{M}$$

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

donde:

NA: Número de Avogadro

V: Volumen de metal

ρ : masa volumétrica del metal

M: Peso atómico del metal

El número de átomos de paladio en la superficie está relacionado a la superficie expuesta S, por medio de la siguiente expresión ^[61]:

$$Ns = n_s \times S$$

donde:

ns: densidad superficial de átomos de paladio

Por lo tanto la dispersión de la fase metálica puede ser expresada de la siguiente manera:

$$D = \frac{n_s \times M \times S}{N_A \times \rho \times V}$$

Considerando la presencia de partículas básicamente esféricas sobre la base de los resultados de diámetro promedio, la ecuación anterior queda de la siguiente manera:

$$D = \frac{6 \times n_s \times M}{N_A \times \rho} \times \frac{(\sum di^2)}{(\sum di^3)}$$

Para expresar esta ecuación de una manera más sencilla ^[45, 51]:

$$D(\%) = f \times \frac{100\%}{d_i(\text{nm})}$$

Donde:

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

f : factor de corrección, el cual depende del tipo de metal que se esté impregnando al soporte (nm)

$$D(\%) = 1 \text{ nm} \times \frac{100\%}{1.9 \text{ nm}} = 53\%$$

Considerando la presencia de partículas básicamente esféricas sobre la base de los resultados obtenidos de MET, el factor de corrección $f \simeq 1$. Obteniendo una dispersión de la fase metálica del 53 % en el catalizador bifuncional Pd-Cu_(2.0)/HY.

Considerando que las reacciones de hidrogenación son altamente dependientes del número de centros metálicos presentes y accesibles al reactivo, así como a la naturaleza de la fase metálica soportada en dichos catalizadores, en consecuencia se hace necesario que dentro de la caracterización de los catalizadores se definan bien estos parámetros. Tomando en cuenta estas consideraciones y los resultados obtenidos por TEM se debería esperar que este catalizador presente una actividad relativamente buena en la reacción de hidrogenación de tolueno.

4.2.6 Reacción Modelo

La caracterización físico-química de los catalizadores bifuncionales del tipo Pd/HY y Pd-Cu/HY ha sido complementada con evaluaciones catalíticas apoyadas en la reacción de hidrogenación de tolueno.

4.2.5.1 Hidrogenación de Tolueno

Esta reacción es utilizada como una reacción modelo para la caracterización de los catalizadores bifuncionales. El objetivo es evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos preparados, la cual es dependiente del número de centros metálicos activos presentes en cada una de las muestras. La reacción fue realizada bajo condiciones estándar, mostradas en la sección 3.3.6. del capítulo 3.

Es conocido que los metales de transición en especial Pt y Pd, presentan orbitales parcialmente llenos, por lo tanto son elementos que aceptan densidad electrónica, bien sea de una molécula o de otro elemento. En este caso particular, en donde se emplea como fase metálica al paladio, el mismo se encuentra parcialmente lleno, por esa razón se apreció actividad del sólido hacia la reacción modelo, sin embargo hay que acotar que la misma es sumamente baja.

Ahora bien, la ausencia de actividad hidrogenante por parte del catalizador bimetalico de Pd-Cu_(2.0)/HY(D) puede ser atribuida al efecto de recubrimiento de las partículas de Pd por medio de las partículas de CuO (efecto de decorado), lo que conlleva a una inhibición del poder hidrogenante del Pd. Dicho comportamiento ha sido observado en trabajos previos realizados por otros autores ^[8, 32, 45, 51] sobre catalizadores bimetalicos de paladio-metal soportados sobre zeolitas.

Este comportamiento se debe a que como se reportó anteriormente por XPS, la mayor fracción de cobre está presente en la forma de CuO, las cuales son especies que aumentan la energía de adsorción del hidrógeno, razón por la cual suelen ser menos activas en los procesos de hidrogenación.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Ello pudiera explicar la ausencia de actividad hidrogenante de este catalizador (Pd-Cu_(2.0)/HY) en la reacción de hidrogenación de tolueno.

Según los resultados arrojados por XPS se puede asumir que la cantidad de Cu agregado fue tan alta (o que la cantidad de Pd agregado fue tan baja) que trajo como consecuencia el recubrimiento de las vacancias de todo el Pd⁰ presente en su forma dispersa (señal correspondiente al valor de B.E. de 335.6eV), dejando sólo el Pd⁰ en su forma de agregado (señal correspondiente al valor de B.E. de 330.3eV), el cual por naturaleza no presenta ningún tipo de actividad, lo cual explica la ausencia de actividad en el catalizador bimetalico Pd-Cu_(2.0)/HY(D) para la reacción de hidrogenación de tolueno.

En cuanto a la baja actividad reportada por el catalizador monometálico en esta reacción, esta se le puede atribuir al hecho de que la cantidad de metal impregnado al soporte es muy baja por lo que la dispersión del metal en este se espera que también sea muy baja, confirmándose así la baja actividad presentada por este catalizador.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el presente Trabajo Especial de Grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- Con la metodología empleada para la desaluminación de la zeolita Y, se puede obtener un sólido desaluminado con una relación Si/Al ≈ 12 , sin que esto conlleve a una modificación significativa de la estructura.
- Se evidenció a través de DRX que la impregnación de la fase metálica al soporte conlleva a una pérdida de cristalinidad del orden del 20%.
- Las evaluaciones por XPS del catalizador bimetálico Pd-Cu_(2.0)/HY, nos permite aseverar que no se producen interacciones del tipo electrónico entre los dos metales soportados, mas pareciera existir interacciones del tipo geométrico.
- Como se evidenció por MET la dispersión de la fase metálica soportada en el catalizador bifuncional tipo Pd-Cu_(2.0)/HY, sugiere que el método de preparación de este sólido conduce a un catalizador con una alta dispersión.
- Se observó que los catalizadores bifuncionales, presentan actividades hidrogenantes bajas, lo que sugiere que el efecto geométrico presente contribuye de una manera significativa a dicho fenómeno.

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

La realización de este trabajo especial de grado permite sugerir las siguientes recomendaciones:

- Preparar distintas muestras de soporte desaluminado con distintos tiempos de inyección de vapor de agua de manera de observar cómo varía la relación Si/Al con respecto al tiempo de inyección de vapor de agua.
- Realizar un análisis químico al lixiviado del lavado ácido para cuantificar la cantidad de aluminio perdido en este proceso y de esa manera confirmar si se está llevando a cabo de manera eficiente este proceso.
- Evaluar los catalizadores a través de la técnica de TPD de amoníaco seguida por infrarrojo, a fin de determinar el efecto de la fase metálica soportada en la variación de la densidad y fuerza de los sitios ácidos Bronsted y Lewis.
- Realizar un análisis de reducción a temperatura programada (TPR) a los catalizadores bifuncionales para determinar la adecuada temperatura de reducción de las especies presentes y así descartar la posibilidad de sinterización de la fase metálica en los sólidos preparados.
- Debido a la baja actividad presentada por los catalizadores bifuncionales en la reacción de hidrogenación de tolueno se recomienda aumentar la cantidad de paladio a introducir en el soporte.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gianetto G., Montes A., y Fuentes G. **Zeolitas**. Edit. Innovación Tecnológica (2000).
2. Boskovic, G., Micic, R., Pavlovic, P., Putanov, P., **Catalysis Today** **65** (2001) 123-128
3. Gianetto, G., **Desaluminación de Zeolitas Y con Vapor de Agua**. Trabajo de ascenso a Profesor Asociado, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas (1987).
4. Guisnet, M., Alvarez, F., Gianetto, G., Perot, G., **Catalysis Today** **1** (1987) 415-433.
5. Cid R.,^{1er}. Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 237-256.
6. Gianetto G.,^{1er}. Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 257-262.
7. Bernard, C., François, F., **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** **173** (2001) 117-134.
8. Gomez, C. **Transformación de acetona en metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HZSM-5**. Trabajo especial de grado. UCV (1997).
9. Meier, W. **Molecular Sieves**. Soc. Chem. Ind. , London 10 (1968).
10. Mc Daniel C., Maher P., **Zeolite Chemistry and Catalysis**. ACS Monograph 171, Rabo J. Ed., Washington D.C., 285 (1976)
11. Mc Daniel C., Maher P., **Molecular Sieves**. Soc. Chem. Ind. , London (1968) 186.
12. Guth J., Caultlet P., J. Chim. Ohys. 83 (1986) 155.
13. Página web: <http://webs.ono.com/usr006/orene/química/es/zeolitas/zeolitas.htm>
14. Machado F., 1er Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y Lopez C., (1993) 1-23.

15. Borges P., y Diaz K. Trabajo especial de grado, **Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación sobre la actividad, estabilidad y selectividad de catalizadores bimetálicos del tipo Pt-Cu/H - Zeolita en la transformación de acetona.** Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2003).
16. Atsuyuki M., Echizen T., Li L., Suzuki T., Yoshinaga Y., Okuhara T., **Catalysis Today** **74** (2002) 291-297.
17. Sharma, L. D, Manoj Kumar, Saxena, A. K., Mool Chand, Gupta ,J. K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **185** (2002) 135-141.
18. Chica, A., Corma, A., Miguel, P. J., *Catalysis Today* **65** (2001) 101-110.
19. Marchionna, M., Di Girolamo, M., Patrini, R., *Catalysis Today* **65** (2001) 397-403.
20. Witkamp, J., Traa, Y., *Catal. Today* **49** (1999) 193.
21. Chica, A., Corma, A., *Journal of Catalysis* **187** (1999) 167-176.
22. Guevara, M. L., Robles, S., Domínguez, J. M., *Catalysis Today* **65** (2001) 137-141.
23. Sato K., Nishimura Y., Matsubayashi N. Imamura M., Shimada H., **Microporous and Mesoporous Materials**, **59** (2003) 133-146.-
24. Kawai T., Tsutsumi K., **Journal of Colloid and Interface Science** **212**, (1999) 310-316.
25. Beyer H., Belenykaja I., **Catalysis by Zeolites**, B. Imelik Editors. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980) 203-209.
26. Kerr G., **Journal of Catalysis** **15**, (1969) 200-204.
27. Scherzer J., **Journal of Catalysis** **54**, (1978) 285-288.
28. Bosáček V., Patzelová V., Tvaruzková Z., Freude D., Lohse U., Schirmer W., Stach H., Thamm H., **Journal of Catalysis** **61**, (1980) 435-442.
29. Fleisch T., Meyers B., Ray G., Hall J., Marshall C., **Journal of Catalysis** **99** (1986) 117-125

30. Ribeiro F., Marcilly M., Guisnet M., Freund E., Dexpert H., **Catalysis by Zeolites** (1980) 319-324.
31. Rabo J. A., **ACS Monograph 171**. Editorial American Chemical Society (1976).
32. Barrera B., Trabajo especial de grado, **Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H[Al]ZSM5 y Pd-Sn/H[Al]ZSM5**. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2004).
33. Morales R., Melo L., Brito J., Llanos A., Moronta D., Albornoz L., Rodríguez E. **Journal of Molecular Catalysis A** 203 (2003) 277-286.
34. Dorado F., Romero R., Cañizarez P., Romere A., **Applied Catalysis A: General** 274 (2004) 79-85.
35. Patrigeon A., Benazzi E., Travers Ch., Bernhard J., **Catalysis Today** 65 (2001) 149-155.
36. Denayer, J., Martens, J. A., Pierre, A., **Applied Catalysis A: General**, 246 (2003) 17-28
37. Dorado, F., Romero, R., Cañizares, P., **Ind. Eng. Chem. Res.**, 40 (2001) 3428-3434.
38. Koradia, P. B., Kiovsky, J.R., Asim, M.Y., **Journal of Catalysis** 66, (1980) 290-293.
39. Meitzner, G., Sinfelt, J. H., **Cat. Letters**, 30 (1995) 1.
40. Morales, R., Melo, L., Llanos, A., Brito, J., Diaz, Y., Albornoz, L., **Catal. Letters** 89 (2003) 99-104.
41. Berreghis A., **Desaluminación de la zeolithe EMT caracterización par methodes physico-chimique et par hydrocraquage d'alcanes**. Thèse, Université de Poitiers-France, (1996).
42. Matolínová, I. Johánek, V. Skála, T. Veltriská, K. Matolín, V. **Applied Surface Science**, 245 (2005) 87-93

43. Stefanov, P. Avramova, I. Stoichev, D. Radic, N. Grbic, B. Marinova, Ts. **Applied Surface Science**, **145** (2005) 65-72.
44. Ribeiro, F., Marcilly, C., Guisnet, M., **Journal of Catalysis** **78** (1982) 267-274
45. Díaz Y., **Transformación de Acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5**. Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química, (2002).
46. Phoung T., Massardier J., Gallezot P., **Journal of Catalysis** **102** (1986) 456.
47. Cardozo L., **Efecto de la densidad y fuerza de los sitios ácidos en la transformación de acetona a metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt-HZSM5**. Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería. (1996).
48. Morales, R., Melo, L., Llanos, A., Zaera, F. **Characterization of bifunctional PtSn/H[Al]ZSM5 catalysts: a comparison between two impregnation strategies**, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* **228** (2005) 227.
49. Página web: <http://www.lasurface.com/tableau/index.php>
50. E. Adam, **XPS and auger Handbook**, VG Scientific, The Birches Industrial Estate (1991).
51. Melo L., Díaz Y., Mediavilla M., Llanos A., Albornoz A., Brito J.L. **Preparación y Caracterización de catalizadores bifuncionales tipo Pd/H[Ga]MFI y Pt/H[Ga]MFI. XX SICAT-Simpósio Ibero-Americano de Catálise** (2006).
52. Díaz Y., Melo L., Mediavilla M., Albornoz A., Brito J.L., **J. Mol. Catal. A: Chemical** **227**. (2005) 7-15.
53. Sà J., Gross S., Hannelore V., **Applied Catalysis A: General** **294**. (2005) 266-234
54. Batista J., Pintar A., Mandrino D., Jenko M., Martin V., **Applied Catalysis A: General** **206**. (2001) 113-124
55. Reyes P., Figueroa A., Pecchi G., Fierro J.L.G., **Catálisis Today** **62**. (2000) 209-217

56. Persson K., Jansson K., Järas S.G., **Journal of Catalysis** **245**. (2007) 401-414
57. Von Ballmos, R. y Higgins, J.B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Zeolites** **10 (5)** (1990) 445S.
58. Treacy, M. y Higgins, J.B. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Published on behalf of The Structure Commission of the International Zeolites Association. Fourth Revised Edition (2001).
59. Sobrinho E.V., Cardoso D., Gusmao J., Sousa-Aguiar Eduardo F. y Cabral de Menezes S., 1^{er}. Curso Iberoamericano de Tamices Moleculares, Ediciones técnicas INTEVEP. Editores Machado F. y López C., (1993) 185-195.
60. Souza-Aguiar E.F. y otros. **Caracterização de faujasitas ultra-estáveis após lixiviação em meio ácido**. 5^{to} Seminário Brasileiro de Catálise, Guarujá, (1987) 34-39.
61. Mallmann A. **Influence des Proprietes acido-basiques de faujasites et de l'AlPO₄-5 sur l'adsorption d'hydrocarbures aromatiques et sur la reactivite du platine supporte**. Tesis de Doctorado de L'Universite Paris VI. (1989).

CAPITULO VII

ANEXOS



ANEXO A. Relación Si/Al original

Según análisis efectuado en la escuela de ingeniería química (reporte N° 2005-267).

Tabla N° 13: Análisis químico de la zeolita Y

Muestra	% Si (p/p)	% Al (p/p)	% Na (p/p)
Original	25,4±0,6	7,5±0,4	0.454 ±0,4

A fin de saber bajo que condiciones se encuentra la zeolita original es necesario determinar la relación Si/Al.

A.1 Cálculos

Si se establece como base 100 mgr. De muestra

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{Original} = \frac{\left(\frac{25.4grSi}{100grmuestra}\right) \cdot \left(\frac{1molSi}{28.08grSi}\right)}{\left(\frac{7.5grAl}{100grmuestra}\right) \cdot \left(\frac{1molAl}{27grAl}\right)}$$

$$\left(\frac{Si}{Al}\right)_{Muestral} = 3.3$$

Tabla N° 14: Relación Si/Al

Muestra	Relación Si/Al
Original	3.3

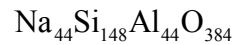
ANEXO B. Determinación de la formula de red de la zeolita Y

Con la relación Si/Al mostrada en la tabla N° 14 se puede hallar la formula de malla de la zeolita Y tanto original como la intercambiada, sabiendo que la misma esta constituida por 192 tetraedros ($\text{Na}_x\text{Si}_{192-x}\text{Al}_x\text{O}_{384}$ o $\text{Na}_x\text{H}_w\text{Si}_{192-x}\text{Al}_x\text{O}_{384}$ siendo ($z = x + w$)) entonces se tiene:

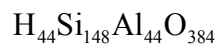
B.1 Cálculos

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}}\right)_{\text{original}} = \frac{192-x}{x} = 3.3 \Rightarrow x = 44$$

Por lo que la formula de red para zeolita no intercambiada es:



La formula de red para zeolita intercambiada es:



ANEXO C. Lavado de la zeolita

Como se comento en la metodología, una vez aplicado a la zeolita intercambiada el ciclo de desaluminación a 650°C con su respectivo tiempo de inyección de agua desionizada, se realiza un lavado de la misma con una solución de HCl 0.01 N, cuya relación es de 1.5 moles de HCl/mol de Al a extraer. A fin de realizar los cálculos se considera que la relación Si/Al a la cual se desea llegar es 20.

C.1 Cálculos

Peso molecular de la zeolita:

$$\text{H}_{44}\text{Si}_{148}\text{Al}_{44}\text{O}_{384} \quad PM_{HY} = 44 \cdot 1 + 148 \cdot 28 + 27 \cdot 44 + 384 \cdot 16 = \underline{11520 \text{ gr/mol}}$$

Si se quiere lograr una relación Si/Al ≈ 20

$$\left(\frac{\text{Si}}{\text{Al}} \right)_{HY_final} = \frac{192 - x}{x} = 20 \Rightarrow x = 9$$

$$\text{H}_9\text{Si}_{183}\text{Al}_9\text{O}_{384} \quad PM_{HY} = \underline{11520 \text{ gr/mol}}$$

Si se fija 1 gr de muestra a lavar, se puede determinar la cantidad de aluminio a extraer y por ende la cantidad de ácido a usar.

Moles de Aluminio originales

$$1 \text{ gr} \cdot \frac{\text{molHY}}{11520 \text{ grHY}} \cdot \frac{44 \text{ mol}}{\text{molHY}} = 3.819 \times 10^{-3}$$

Moles de Aluminio finales

$$1 \text{ gr} \cdot \frac{\text{molHY}}{11520 \text{ grHY}} \cdot \frac{9 \text{ molAl}}{\text{molHY}} = 7.813 \times 10^{-4}$$

Moles a extraer

$$3.819 \times 10^{-3} \text{ molAl} - 7.813 \times 10^{-4} \text{ molAl} = 3.04 \times 10^{-3} \text{ molAl}$$

Volumen de ácido a emplear =

$$3.04 \times 10^{-3} \text{ molAl}_{\text{extraer}} \cdot \frac{1.5 \text{ molHCl}}{\text{molAl}_{\text{extraer}}} \cdot \frac{1 \text{ deHCl}}{0.01 \text{ molHCl}} \cdot \frac{1000 \text{ ml deHCl}}{1 \text{ deHCl}}$$

VoldeHCl 0.01N = 456ml

ANEXO D. Cálculo de la cantidad de sal precursora de Pd a introducir en el soporte

D.1 Catalizador Monometálico

En esta sección se determinará la cantidad de sal precursora de Pd a emplear para 1 gr de zeolita HY desaluminada. Para efectos de comparación, a nivel atómico, entre el catalizador con Platino o Paladio se tendrá como patrón al Platino, ya que se ha determinado que la cantidad adecuada de este para las reacciones de hidroisomerización esta en 0.5 % (p/p). Para ello se requiere de la información de los pesos moleculares de las sales precursoras.

- $PA_{Pt} = 195.08 \text{ gr/mol}$; $PM (Pt(NH_3)_4 Cl_2 \cdot xH_2O) = 333.12 \text{ gr/mol}$
- $PA_{Pd} = 106.42 \text{ gr/mol}$; $PM (Pd(NH_3)_4 Cl_2 \cdot xH_2O) = 245.43 \text{ gr/mol}$

1.8.4. Cálculo para el Pd

Para el caso del Paladio se tiene que llevar el porcentaje de Platino (0.5 % (p/p)) a su equivalente en átomos para determinar el porcentaje en peso correspondiente al Paladio.

$$1 \text{ gr desólido} \cdot \frac{0.5 \text{ gr Pt}}{100 \text{ gr sólido}} \cdot \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.08 \text{ gr Pt}} \cdot \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos Pt}}{1 \text{ mol Pt}} = 1.543 \times 10^{19} \text{ átomos Pt}$$

$$1.543 \times 10^{19} \text{ átomos Pt} = N^\circ \text{ átomos Pd}$$

$$\text{Masa Pd} = 1.543 \times 10^{19} \text{ átomos Pd} \cdot \frac{1 \text{ mol Pd}}{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos Pd}} \cdot \frac{106.42 \text{ gr Pd}}{\text{mol Pd}}$$

$$\text{Masa Pd} = 2.72 \times 10^{-3} \text{ gr}$$

$$\%Pd = \left(\frac{2.72 \times 10^{-3} \text{ gr Pd}}{1 \text{ gr sólido}} \right) \cdot 100$$

$$\%Pd = 0.27\%$$

$$1\text{grsólido} \cdot \frac{0.27\text{grPd}}{100\text{grsólido}} \cdot \frac{1\text{molPd}}{106.42\text{grPd}} \cdot \frac{1\text{molPd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}}{1\text{molPd}} \cdot \frac{245.43\text{grPd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}}{\text{molPd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}}$$

$$= 0.00627\text{grPd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$$

Tabla N° 15: Cantidad de sal precursora a usar.

Catalizador	Peso de sal precursora por gramo de zeolita (g)	Porcentajes en peso de cada metal
Pd/HY	0.0064	0.27

Se introducirá el precursor en forma de solución acuosa al soporte zeolítico, agitando la mezcla durante 24 horas y manteniendo un pH constante.

D.2 Catalizador Bimetálico

D.2.1 Cálculo para el Pd

En esta ocasión determinará nuevamente la cantidad de sal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a adicionar, con la finalidad de obtener las relaciones atómicas Pd/Cu de 1.0; 0,7; 0.5;

0.2. Como dato se tiene que el PM $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.69$ gr/mol

$$1\text{grsólido} \cdot \frac{0.27\text{grPd}}{100\text{grsólido}} \cdot \frac{1\text{molPd}}{106.42\text{grPd}} \cdot \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomosPd}}{1\text{molPd}}$$

$$= 1.539 \times 10^{19} \text{ átomosPd}$$

Como la relación de Pd/Cu a usar en este cálculo es de 1 implica que:

1.539×10^{19} átomos de Pd = N° de átomos de Cu, por lo tanto la masa de Sal precursora de cobre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es de:

$$masa_{salCu} = 1.539 \times 10^{19} \text{ átomosCu} \cdot \frac{1 \text{ molCu}}{6.02 \times 10^{23} \text{ átomosCu}} \cdot \frac{\text{molCuSO}_4 \cdot 5H_2O}{1 \text{ molCu}} \cdot \frac{249.69 \text{ grCuSO}_4 \cdot 5H_2O}{\text{molCuSO}_4 \cdot 5H_2O} = 0.0064 \text{ grCuSO}_4 \cdot 5H_2O$$

En el caso en que la relación Pd/Cu sea de 0.2:

$$N^\circ \text{ átomosCu} = \frac{1.539 \times 10^{19} \text{ átomosPd}}{0.2} = 7.695 \times 10^{19}, \text{ la masa de Sal precursora de}$$

cobre es de:

$$masa_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 7.695 \times 10^{19} \text{ átomosCu} \cdot \frac{1 \text{ molCu}}{6.02 \times 10^{23} \text{ átomosCu}} \cdot \frac{\text{molCuSO}_4 \cdot 5H_2O}{1 \text{ molCu}} \cdot \frac{249.69 \text{ grCuSO}_4 \cdot 5H_2O}{\text{molCuSO}_4 \cdot 5H_2O} = 0.0319 \text{ grCuSO}_4 \cdot 5H_2O$$

Los demás resultados se presentan en la siguiente tabla

Tabla N° 16: Reseña de las cantidades de sal $\text{CuSO}_4 \cdot 5H_2O$ a pesar

Relación Pd/Cu requerida para 1 gr de zeolita 0.27% Pd/HY	Peso de la sal precursora $\text{CuSO}_4 \cdot 5H_2O$ (gr)
1.0	0.0064
0.7	0.0091
0.5	0.0128
0.2	0.0319

ANEXO E. Determinación del área superficial por el método BET ^[45].

Los materiales adsorbentes deben sus cualidades de retener sustancias, en su superficie, a la elevada área superficial que exhiben, y esta es la razón más importante para determinar ésta magnitud. Existe un método generalizado desde hace muchos años, válido para determinar el área superficial total de los sólidos; fundamentado en el modelo propuesto por Brunauer-Emmett y Teller, conocido por las iniciales BET.

La teoría de BET se basa en el estudio de la Isotherma de Adsorción:

- Asume que cada especie adsorbida en la primera capa, sirve como sitio para la adsorción de la segunda capa y así sucesivamente.
- Asume una superficie homogénea e ignora la interacción lateral.
- Asume que la velocidad de adsorción (condensación) en la superficie desnuda es igual a la velocidad de desorción (evaporación) en la superficie.
- El calor de adsorción de la primera capa es diferente a las sucesivas.
- El calor de adsorción de la segunda y subsiguientes capas puede considerarse igual al calor de licuefacción.

Siendo su expresión descrita por:

$$\frac{P/P_o}{v(1-P/P_o)} = \frac{1}{v_m \times C} = \frac{(C-1)}{v_m \times C} \times \frac{P}{P_o}$$

donde:

v_m : Volumen de la monocapa

v : Volumen Adsorbido

P: Presión del gas

Po: Presión de saturación del gas

C: Parámetro del modelo

$$C \cong e^{\left(\frac{H_1 - H_2}{RT}\right)}$$

donde:

H₁: Calor de Adsorción de la primera capa

H₂: Calor de licuefacción

R: Constante de los gases

T: Temperatura absoluta

La diferencia entre el calor de adsorción de la primera capa y el calor de licuefacción se conoce como Calor neto de Adsorción. Por lo general, para la fisisorción el valor de C está comprendido entre 50 y 300.

Si se supone que ocurre la condensación de n capas, como bien podría suceder y no de infinitas capas adsorbidas la ecuación sería:

$$v = \frac{v_m \times C \times P / P_o \times \left[1 - (n+1) \times (P / P_o)^n + n \times (P / P_o)^{n+1}\right]}{(1 - P / P_o) \times \left[1 + (C - 1) \times P / P_o - C \times (P / P_o)^{n+1}\right]}$$

Para la mayoría de los sistemas se trabaja en un rango de presión relativa P/Po comprendido entre 0.05 y 0.30, siendo BET lineal para este rango y ajusta para Isotermas del tipo II y IV.

Si se dispone de un solo punto de adsorción y el valor de C es elevado se puede obtener de manera segura, el área superficial con la pendiente descrita por ese punto y el origen:

$$\frac{P}{V} \times (P_0 - P) = \frac{1}{V_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Por lo general, cuando el adsorbato es el nitrógeno, a la presión relativa $P/P_0 = 0.3$ se considera que se forma la monocapa y v_m , que es la cantidad de gas adsorbido cuando toda la superficie está cubierta con una capa monomolecular de adsorbato, para ese punto solo se tiene una desviación del 5%. Se supone que el cambio de concavidad ocurre a 0.3, que es cuando comienza a ocurrir la adsorción de las capas subsiguientes.

El área específica para el adsorbente (área por 1g de muestra), se calcula a partir de v_m mediante,

$$S = \frac{v_m \times \sigma \times Na}{m \times v_0}$$

donde:

σ : Es el área transversal de la superficie ocupada por una molécula de gas adsorbida (16.2 Å para el nitrógeno)

Na : Número de abogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)

m : masa de la muestra (g)

v_0 : volumen molar del gas (22414 cm³/mol)