

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“NUEVA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE SÓLIDOS DEL TIPO Pt-Sn Y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA Y”

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Espinasa. Alberto.,
Ríos G. Miguel E.
Para optar el título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“NUEVA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE SÓLIDOS DEL TIPO Pt-Sn Y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA Y”

TUTORES ACADÉMICOS: Msc. Marta Mediavilla

Dr. Luís Melo

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Espinasa. Alberto.,
Ríos G. Miguel E.
Para optar el título de
Ingeniero Químico

Caracas, 2009

Caracas, Abril del 2009

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Alberto Espinasa M. y Miguel E. Ríos G., titulado:

**“NUEVA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE SÓLIDOS DEL TIPO
Pt-Sn Y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA Y”**

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. Delfín Moronta

Jurado

Prof. Trino Romero

Jurado

Prof. Marta Mediavilla

Tutor Académico

Prof. Luís Melo

Tutor Académico

Agradecimientos

Alberto Espinasa

Antes de agradecerle a cualquier persona, Dios gracias por darme fuerzas en todas las etapas de mi vida, las ganas de seguir avanzando y el camino que has marcado en mi vida.

Gracias a la Universidad Central de Venezuela, que me vio convertirme en ingeniero, aprender a ser el profesional en que me convierto y la persona que soy hoy en día. Siempre deseé estudiar ahí, nunca me arrepentiré de haberlo hecho y siempre formara parte de mi vida.

A mi padre (Jorge Espinasa) y a mi madre (María Cristina Millán) gracias por dame el apoyo incondicional que siempre necesite, los consejos, gracias por estar orgullosos de mí sin importar lo que hiciera. Quiero decirles que su constancia y su empeño en enseñarme las cosas importantes de la vida están dando cada vez más frutos, hoy estoy aquí convirtiéndome en Ingeniero Químico y mañana quien sabe. MUCHAS GRACIAS, los amo. A mis hermanos, Ana cris y Jorgito, que aunque no estuvieron cerca de mí en mis estudios universitarios nunca olvidare lo que han hecho por mí a lo largo de mi vida. Ana gra y Andrés, quienes me tuvieron que soportar el día a día, se merecen mucho más de lo que mis palabras puedan expresar aquí, pero gracias por apoyarme en cada momento. De todos ustedes, así como el resto de mi familia; Mis tíos y tías, Chela, Moncho, Pollo y Rafael, así como mis primos, les agradezco todo el esfuerzo de ayudarme en cualquier cosa y cada uno de los intentos de entender que es lo que estoy estudiando, se que todavía les cuesta un poco, pero gracias a todos, por todo.

A la profesora Marta Mediavilla por el apoyo y la oportunidad de realizar este trabajo de grado así como por ayudar a terminar de formar el ingeniero que soy hoy.

Miguel gracias por ser mi compañero de tesis, el apoyo y la constancia que me brindaste a lo largo de este proceso fueron esenciales para lograr esta meta, se que tendrás éxito en todos los aspectos de tu vida en general, así como también como ingeniero.

Al profesor Roger Solano y a todas las personas del INSUC de la Universidad del Zulia, que nos ayudaron en muchos aspectos antes, durante y después de nuestra estadía en Maracaibo trabajando en este trabajo especial de grado.

A todos y cada uno de mis amigos de la infancia quienes además de soportarme han estado presentes en cada momento de mi vida hasta ahora y espero que sigan así, Maves, Nathan, Robert, Aleisi, Pablo, Juan, Ali, Basti, Pechi, Maria (Flaca), Polaco y Virginia, y cualquier otro que se me este olvidando. Mis amigos de la escuela, Luis M. y Eliana (casi compañeros de tesis), David, Alicia, Chico, Javier, Ariadna, Nancy, Jonamet, Rafita, Nacho, Nela, Cesar, Kelly, Mon, Luis F., Lau, que me han acompañado a lo largo de mis estudios en la escuela.

Así como también quiero agradecer especialmente a mis amigos, compañeros de estudio y algunas veces de rumba Omar, Samantha, Katherine y Ángela, por toda ocasión en la que me ayudaron y soportaron mis malos humores cuando estudiábamos, sin ustedes no sería el ingeniero que soy. También agradezco a otros amigos de ingeniería y la vida: Cela, Maru, Daniel R., Tomas, Dasva, Julia, Fose, Jt, Tilla, Aura, Leandro e Ibrahim, con quienes a pesar de no haber “estudiado” también han estado para brindar su apoyo, consejos y anécdotas en los momentos importantes. Y a ti, Katy Martínez a pesar de acabar de llegar a mi vida (y no haberme tenido que soportar cuando tenía parciales, es decir, los largos tramos estudiando) no podría estar más contento de que hayas llegado a ella, me has dado comprensión, apoyo y cariño en el final de esta etapa, gracias por darme consejos y aliento para seguir adelante.

Agradecimientos

Miguel Ríos

A Dios, la virgen, los santos y a todos esos entes dueños de nuestra fe, por hacer más fácil nuestro camino por esta vida, rodeándonos de ángeles hechos personas.

A la gloriosa Universidad Central de Venezuela que con su respaldo, su talento humano, sus espacios y su cobijo hacen posible la formación de muchos. Gracias por el privilegio de permitirme ser por siempre ucevista.

A mi madre por darme la vida y a pesar de cualquier dificultad estar presente en todo momento, incondicional, justa, luchadora, mi más grande apoyo, a mis hermanos Gustavo y Wilmarys y a mi padre por sus ejemplos que han hecho de mí una mejor persona.

A la familia que me aceptó como ahijado por estar siempre presente, pancha por ser el eje de la familia y a mis segundos padres y hermanos, gracias por formar parte importante en mi vida.

Al resto de mi familia, Hilda como otro eje fundamental, a mis Tías por su aprecio, a mis Tíos porque de cada uno de ellos he aprendido mucho más que en la universidad, del trabajo, de la constancia, de la responsabilidad, de la voluntad, en fin, de la vida misma. A mis primas Mari y Emi por ser tan especiales y al resto de mis primas bellas por siempre estar pendientes.

A mis amigos de siempre: Orlando, Luís, Nelvys, Misshelle y Otros que se me escapan, gracias por su amistad, por estar desde el bachillerato pasando por la universidad y ahora profesionales compartiendo vida.

A una persona muy especial que llegó a mi vida en el momento indicado, una persona con muchas virtudes y valores, con quien en poco tiempo he compartido mucho y con la que me gustaría compartir mucho más, una mujer con la que me siento especial, una mujer para crecer, a ella además de agradecimientos un profundo y sincero respeto y amor, gracias Lau...TQM!

A los panas que se hicieron en el transcurso de la carrera, a los ya ingenieros a otros que egresan conmigo y a los que les falta poco para egresar, son muchos para nombrarlos a todos pero gracias por todo.

A ese proyecto aquel que se hizo seminario y nos dejó amistades inigualables y seguramente perdurables en el tiempo, todos y cada uno de ellos saben quiénes son.

A las personas involucradas con este trabajo especial de grado, Marta Mediavilla como tutora, Alberto con paciencia y voluntad como compañero de tesis, al profesor Solano por su ayuda con los análisis, a los profesores Trino y Delfín por su ayuda como jurados, etc. Mucho éxito en todo lo que se propongan.

A dos de las personas más valiosas de la escuela, Leudith e Iraidá, por su calidad humana, siempre presentes, que sería de la escuela sin biblioteca y sin directora, un orgullo para mí que nuestra promoción lleve sus nombres.

Por último a los integrantes de tan buenas reuniones, vinadas, jodas, viajes, en fin, (ya seguro todos entran en lo mencionado anteriormente) Profesor Luis, Adriana, Leudith, Andru, Albert, Ini, Fefa, Albania, Luis Arturo, Norymar, Stefan, gracias por esos ratos de tranquilidad, espero que no terminen estas reuniones, nos vemos en la próxima, el próximo lunes.

Gracias sinceras a todos!!!

Espinasa M., Alberto.

Ríos G., Miguel E.

**NUEVA METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE SÓLIDOS
DEL TIPO Pt-Sn y Pt-Cu SOPORTADOS SOBRE ZEOLITA
“Y”**

Tutor Académico: Prof. Marta Mediavilla. Tutor Académico: Prof. Luís

Melo. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería

Química. Año 2008, n° pág. 96.

Palabras Claves: Zeolitas, Microondas, Poliol, Bimetálicos, Caracterización Físicoquímica.

Resumen.

Los catalizadores son sólidos o sustancias de suma importancia en la mayoría de los procesos químicos ya que permiten, entre otras cosas, el ahorro de tiempo y energía para la obtención de productos con mayor valor agregado, debido a esto, el desarrollo de tecnologías en la actualidad se basa en el estudio de optimización en la preparación de estos sólidos tan importantes. El presente trabajo se realizó con el fin de estudiar una nueva metodología de preparación de sólidos del tipo Pt-Sn y Pt-Cu soportados sobre zeolita “Y”, para esto se prepararon y caracterizaron una serie de soportes zeolíticos, obteniéndose características fisicoquímicas, que están en total concordancia con lo reportado en la literatura, además se prepararon los sólidos monometálicos y bimetálicos tipo metal/soporte mediante el uso del método Poliol de reducción química asistida por irradiación con microondas, estos fueron caracterizados por las técnicas siguientes: Difracción de rayos X, Análisis Químico Elemental, Adsorción Física de Nitrógeno, Reducción a Temperatura Programada, Quimisorción de Hidrógeno, Desorción de Amoniacó a Temperatura Programada y Espectroscopia Fotelectrónica de Rayos X, obteniéndose, por ejemplo, que la metodología empleada no afecta la estructura cristalina de los sólidos metal-soportados, que existe presencia de fase metálica en la superficie de los mismos, las áreas superficiales reportaron valores pertinentes y necesarios para futuras pruebas catalíticas y se evidencia la presencia de compuestos orgánicos en la superficie de los mismos según el análisis de XPS realizado. Con todas estas y entre otras características como el considerable ahorro de tiempo y energía en la preparación, hacen de la metodología estudiada una vía eficaz y reproducible de preparación de sólidos del tipo metal/soporte.

INDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiv
CAPITULO I	
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	
INTRODUCCIÓN	
1.1. Planteamiento del problema.....	4
1.2. Objetivos.....	5
1.2.1. Objetivo General.....	5
1.2.2. Objetivos Específicos.....	5
CAPITULO II	
FUNDAMENTOS TEORICOS	
2.1. Zeolitas.....	8
2.1.1. Definición.....	8
2.1.2. Clasificación.....	10
2.1.2.1. De acuerdo al diámetro de poro.....	10
2.1.2.2. De acuerdo a la relación Si/Al.....	10
2.1.3. Aplicaciones.....	11
2.1.4. Propiedades.....	11
2.1.4.1. Acidez.....	12
2.1.4.2. Actividad.....	13
2.1.4.3. Selectividad.....	13
2.1.4.3.1. Selectividad geométrica o de forma.....	14
2.1.4.3.1.1. Hacia los reactivos.....	14
2.1.4.3.1.2. Hacia los productos.....	15
2.1.4.3.1.3. Hacia los estados de transición.....	15
2.1.4.3.2. Selectividad energética o electrostática.....	16
2.1.4.4. Estabilidad.....	16
2.2. Zeolita “Y”.....	17
2.2.1. Definición.....	17
2.2.2. Estructura.....	17

2.3. Incorporación del metal en el soporte zeolítico por métodos convencionales.....	17
2.3.1. Intercambio-impregnación	19
2.3.2. Intercambio iónico por competición	20
2.3.3. Intercambio iónico	20
2.3.4. Impregnación	20
2.3.5. Síntesis directa.....	21
2.4. Preparación de sólidos del tipo metal/soporte por métodos no convencionales.....	21
2.4.1. Método de reducción química en microemulsiones.....	21
2.4.2. Método Sonoelectroquímico.....	22
2.4.3. Método Poliol de reducción química asistido por microondas.....	22
2.5. Microondas.....	22
2.5.1. Uso del microondas.....	23
2.5.2. Funcionamiento del horno de microondas.....	23
2.6. Técnicas de caracterización.....	24
2.6.1. Difracción de rayos “X”	24
2.6.2. Adsorción física de gases.....	25
2.6.3. Análisis químico elemental.....	28
2.6.4. Termodesorción programada de amoníaco.....	29
2.6.5. Quimisorción de hidrogeno.....	30
2.6.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos “X”.....	31
2.6.7. Reducción a temperatura programada.....	32
2.7. Antecedentes de la investigación.....	33

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Preparación de soportes.....	37
3.1.1. Obtención de la zeolita “Y” en su forma amoniacal.....	37
3.1.2. Obtención de la zeolita “Y” en su forma protónica.....	38
3.1.3. Obtención de la zeolita “Y” en su forma sódica/protónica.....	38

3.2. Preparación de los sólidos monometálicos y bimetálicos.....	39
3.2.1. Preparación de los sólidos monometálicos del tipo Pt/Z, Cu/Z y Sn/Z con contenido de fase metálica del 1,0% (Z=soporte Zeolítico, Na-Y, H-Y, NaH-Y).....	40
3.2.2. Preparación de los sólidos bimetálicos del tipo PtSn/Z-Y y PtCu/Z-Y con contenido de fase metálica del 1,0% Pt y relación atómica de Sn y Cu con respecto al Pt del 70% (Z=soporte Zeolítico, Na-Y, H-Y, NaH-Y)	40
3.3. Caracterización de los sólidos.....	41
3.3.1. Difracción de rayos “X”.....	41
3.3.2. Adsorción física de nitrógeno.....	41
3.3.3. Análisis químico elemental.....	42
3.3.4. Termodesorción programada de amoníaco.....	42
3.3.5. Quimisorción de hidrogeno.....	42
3.3.6. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos “X”.....	43
3.3.7. Reducción a temperatura programada.....	43

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización fisicoquímica de los soportes zeolíticos utilizados...	45
4.1.1. Difracción de rayos X (DRX).....	45
4.1.2. Análisis Químico Elemental.....	48
4.1.3. Adsorción física de N ₂ a -196°C.....	50
4.2. Caracterización de los sólidos mono y bimetálicos del tipo M/Z y M-N/Z.....	51
4.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	51
4.2.2. Análisis Químico Elemental	55
4.2.3. Adorción física de N ₂ a -196°C.....	55
4.2.4. Desorción de Amoníaco a temperatura programada (TPD-NH ₃	57
4.2.5. Reducción a temperatura programada (TPR).....	62
4.2.6. Quimisorción de Hidrógeno.....	67
4.2.7. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	68

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones	76
5.2. Recomendaciones	78
BIBLIOGRAFIA	79

CAPITULO VI

ANEXOS

6.1. Cálculos tipo	85
6.1.1. Cálculos para la preparación de sólidos monometálicos.....	85
6.1.2. Cálculos para la preparación de sólidos bimetálico del tipo M-N/Z:	86
6.1.2.1. Cálculo de los átomos de Pt presentes en el sólido.....	86
6.1.2.2. Cálculo de los átomos necesarios del segundo metal, fijando una relación atómica $X=0,7 \text{ Pt/N}$	86
6.1.3. Cálculo de la relación Si/Al para la zeolita Y protónica.....	88
6.1.4. Cálculo de la formula de malla de la zeolita Y en forma protónica....	88
6.1.5. Cálculo para el intercambio de la zeolita protónica con sodio.....	90
6.1.6. Cálculo de la relación Si/Al para la zeolita Y intercambiada.....	92
6.1.7. Cálculo del porcentaje de intercambio logrado.....	94

INDICE DE TABLAS

Tabla N°1 Características generales de las zeolitas.....	9
Tabla N°2 Clasificación de zeolitas según el diámetro de poro.....	10
Tabla N°3 Clasificación de las zeolitas según su relación Silicio/Aluminio	10
Tabla N°4 Aplicaciones típicas de las zeolitas.....	11
Tabla N°5 Aspectos que influyen en la selectividad geométrica.....	16
Tabla. N°6 Calentamiento por microondas Vs. Calentamiento clásico.....	24
Tabla N° 7 Composición elemental de los soportes preparados.....	48
Tabla N° 8 Resultados del intercambio con sodio.....	49
Tabla N° 9 Área superficial específica de los sólidos.....	50
Tabla N° 10 Análisis químico elemental de los sólidos seleccionados.....	55
Tabla N° 11 Área superficial específica de los sólidos metal-soportados...	56
Tabla N° 12 Área superficial específica del sólido Sn/HY luego del proceso de reducción.....	57

INDICE DE FIGURAS

Fig. N°1. Esquema Estructural de las zeolitas.....	8
Fig. N°2. Sitios Ácidos en las zeolitas.....	12
Fig. N°3. Selectividad de las zeolitas hacia los reactivos.....	14
Fig. N°4. Selectividad de las zeolitas hacia los productos.....	15
Fig. N°5. Selectividad de las zeolitas hacia los estados de transición.....	15
Fig. N°6. Estructura zeolita “Y”.....	17
Fig. N°7. Esquema estructural de la zeolita “Y”.....	18
Fig. N°8. Diagrama de difracción de rayos X de varios catalizadores de diferentes metales soportados en alúminas.....	25
Fig. N°9. Isotherma de adsorción de Langmuir.....	26
Fig. N°10. Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer.....	27
Fig. N°11. Termograma típico de varios sólidos.....	29
Fig. N°12. Ejemplo de data obtenida en Quimisorción de hidrogeno.....	30
Fig. N°13. Espectro XPS del poliuretano.....	31
Fig. N°14. TPR de catalizadores de Ru/SiO ₂	32
Fig. N°15. Sistema utilizado en el intercambio.....	37
Fig. N°16. Esquema de calcinación para la obtención de la zeolita protónica (HY).....	38
Fig. N°17. Equipo de microondas utilizado en la síntesis.....	39
Figura N° 18. Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma sódica NaY.....	45
Figura N° 19. Difractograma correspondiente a la zeolita NaY patrón.....	46
Figura N° 20. Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma protónica.....	46
Figura N° 21. Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma intercambiada NaHY.....	47
Figura N° 22. Morfología de la zeolita Y, tipos de sitios.....	48
Figura N° 23. Difractograma correspondiente a los sólidos: (a) Sn/HY, (b) HY.....	51
Figura N° 24. Difractograma correspondiente a los sólidos: (a) Pt-NaHY,	

Figura N°43. Espectro XPS en la región Pt4f para el sólido Pt-Cu/HY....

Figura N°44. Espectro XPS en la región Cu2p para el sólido Pt-Cu/HY....

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores son sustancias que incrementan la velocidad de reacción, sin ser consumido en el proceso. Entre sus propiedades principales se tiene que no modifica las variables termodinámicas ni la constante de equilibrio de una reacción química. En el caso de catalizadores heterogéneos las propiedades específicas de estos se basan en un diseño conceptual que conduzca a transformaciones químicas específicas de un compuesto de interés además de la reproducibilidad de sus propiedades físicas y químicas que lo hacen diferente de otro ⁽¹⁾.

En la mayoría de los procesos se requieren nuevos catalizadores que presenten un balance adecuado entre actividad y selectividad, para esto se han desarrollado catalizadores bimetálicos que permiten mejorar la actividad, selectividad y mantener la vida útil del catalizador.

Las zeolitas también pueden ser utilizadas como soportes de fases metálicas en cuyo caso se trata de catalizadores bifuncionales. Para el desarrollo de estos sólidos, se han venido estudiando constantemente nuevas vías de síntesis, una de ellas se denomina método poliol de reducción química asistido por microondas; que de acuerdo con lo reportado en la literatura ⁽²⁾, permite el ahorro de energía e insumos, ya que a diferencia de los métodos convencionales de preparación de catalizadores bifuncionales, no es necesario calcinar ni reducir el sólido para la obtención de la fase metálica en estado cerivalente, además de una síntesis muy rápida debido al calentamiento por microondas, el cual a su vez proporciona partículas uniformes con una buena dispersión del metal, lo que trae como consecuencia mayor actividad, entre otros beneficios.

Entre las zeolitas más utilizadas en la industria se encuentra la zeolita Y, debido a su gran actividad y estabilidad a altas temperaturas, por lo cual es el objeto de este estudio. La zeolita Y es un mineral que forma parte de la familia de las faujasitas, posee una estructura tridimensional con tamaños de poros mayores a muchas zeolitas naturales permitiendo la entrada a moléculas de mayor tamaño, siendo esta una de las propiedades a la que le deben su gran uso a nivel industrial.

De esta manera, con este estudio se pretende preparar y caracterizar sólidos bimetálicos de platino-estaño y platino-cobre, soportados sobre zeolita Y, utilizando como metodología novedosa de preparación, la reducción química en etilenglicol asistida por microondas.

En este trabajo se encontraran cinco capítulos en los cuales se distribuyen los pasos que se siguieron en la investigación, en el capítulo I se presentan los fundamentos de la investigación, como lo son el planteamiento del problema y los objetivos planteados. El capítulo II presenta los fundamentos teóricos de la investigación, el cual incluye conceptos básicos de los catalizadores, los sólidos bimetálicos con los que se trabaja y las zeolitas, así como la clasificación, propiedades y usos de los mismos, también se presentan fundamentos teóricos de los equipos utilizados, y de las técnicas de caracterización aplicadas en la investigación, así como también los antecedentes de la investigación. En el capítulo III se muestra la metodología seguida para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo I. en el capítulo IV se presentan y se discuten los resultados obtenidos a partir de la metodología experimental y de las caracterizaciones realizadas. En el capítulo V se presentan las conclusiones y las recomendaciones planteadas posterior a la investigación y finalmente en el ultimo capítulo se presentan los anexos, que facilitaron la obtención y discusión de los resultados de la investigación.

CAPITULO I
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

CAPITULO I FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

En la mayoría de los procesos químicos existentes, bien sean petroquímicos o de química fina, los catalizadores son de suma importancia, ya que permiten disminuir los requerimientos energéticos de los diferentes procesos y a la vez los hacen económicamente más rentables. Por esta razón, el desarrollo de catalizadores ha presentado un crecimiento notable a lo largo de la historia, buscando mejoras tanto en el proceso de su obtención como en las modificaciones necesarias para hacerlos óptimos desde el punto de vista catalítico. En la actualidad existe un auge en el uso de catalizadores zeolíticos debido a la gran diversidad de aplicaciones que poseen, como por ejemplo, en la industria de refinación son usados en procesos de craqueo catalítico fluidizado, hidrocraqueo, transformación de metanol en gasolina, síntesis orgánica, isomerización, entre otros. Estos sólidos presentan entre otras ventajas su bajo impacto en el medio ambiente, y ofrecen mejoras en la actividad lo que conlleva a que estén reemplazando a los catalizadores heterogéneos que se utilizan en la mayoría de los procesos ⁽³⁾. Las zeolitas también pueden ser utilizadas como soportes de fases metálicas, para el desarrollo de estos sólidos, se han venido estudiando constantemente nuevas vías de síntesis, una de ellas se denomina método poliol de reducción química asistido por microondas; que de acuerdo con lo reportado en la literatura, permite el ahorro de energía e insumos, ya que a diferencia de los métodos convencionales de preparación de catalizadores bifuncionales, no es necesario calcinar ni reducir el sólido para la obtención de la fase metálica en estado cerivalente, además de una síntesis muy rápida debido al calentamiento por microondas, el cual a su vez proporciona partículas uniformes con gran dispersión del metal, lo que trae como consecuencia mayor actividad, entre otros beneficios ⁽⁴⁾. De esta manera, en este trabajo especial de grado se pretende preparar y caracterizar sólidos bimetálicos de platino-estaño (Pt-Sn) y platino-cobre (Pt-Cu), soportados sobre zeolita “Y”, utilizando como metodología novedosa de preparación la reducción química en etilenglicol asistida por microondas.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar sólidos bimetálicos de Pt-Sn y Pt-Cu soportados sobre zeolita “Y”, utilizando una nueva metodología de preparación, mediante el uso de microondas.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Preparar la zeolita H-Y de relación Si/Al igual a tres (3) a partir de una zeolita Na-Y comercial.
- Preparar la zeolita NaHY a partir de la zeolita H-Y preparada anteriormente.
- Caracterizar de los soportes zeolíticos (Na-Y, H-Y y NaH-Y) obtenidos, mediante las siguientes técnicas:
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Análisis químico Elemental
 - Adsorción física de nitrógeno
- Preparar de sólidos monometálicos, Pt/Z, Cu/Z y Sn/Z, donde Z se define como el soporte zeolítico, Na-Y, H-Y, NaH-Y, con contenido de fase metálica del 1%, mediante el uso del método poliol asistido microondas.
- Preparación de sólidos bimetálicos, Pt-Sn/Z y Pt-Cu/Z, con contenido de platino del 1% y relación atómica de Sn y Cu con respecto al Pt del 70%, mediante el uso del método poliol asistido microondas.

- Caracterizar los sólidos obtenidos mediante las siguientes técnicas:
 - Difracción de rayos X (DRX)
 - Adsorción física de nitrógeno
 - Análisis Químico Elemental
 - Desorción a temperatura programada (TPD-NH₃)
 - Quimisorción de Hidrógeno
 - Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
 - Reducción a temperatura programada (TPR)

CAPITULO II
FUNDAMENTOS TEÓRICOS

CAPITULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Zeolitas

2.1.1 Definición

El término Zeolita se origina en el siglo XVIII cuando el sueco Axel Fredrik Cronstedt observó que al calentar ciertos minerales naturales, estos burbujearon a medida que el agua que contenían se evaporaba, de ahí surge la frase “piedras que ebulen”. Traducido del griego ZEO (que ebulle) y LITHOS (piedra) surge el termino zeolitas⁽⁵⁾.

Las zeolitas son una familia de minerales naturales y sintéticos que constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 ($T=Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, CO, P, \dots$) unidos entre sí a través de átomos de oxígenos comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares, en las cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales⁽⁶⁾.

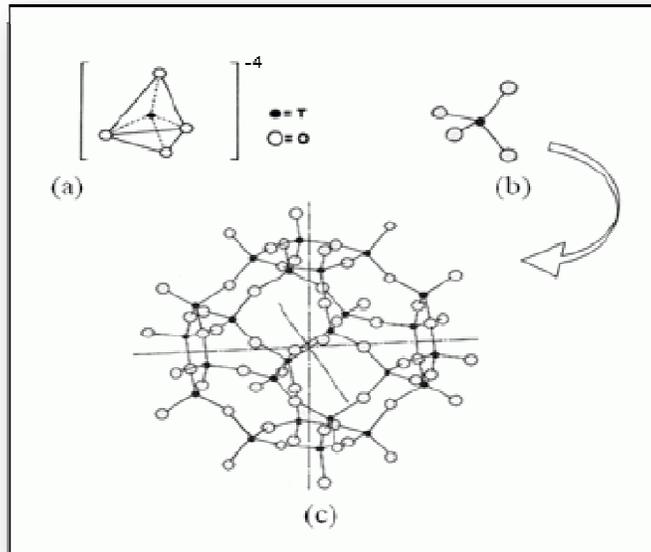
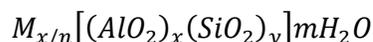


Fig. N°1 Esquema Estructural de las zeolitas

En las zeolitas más comunes T representa a los elementos silicio y aluminio, siendo el aluminio trivalente, los tetraedros AlO_4 inducen cargas negativas a las estructuras las cuales son neutralizadas por cationes de compensación intercambiables ⁽⁷⁾. Estos cationes junto con la las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intercrystalino de estos silicoaluminatos. La formula química por celda unitaria puede escribirse como:



Donde M es un catión de valencia n, m el número de moléculas de agua y la suma de x e y es el numero de tetraedros por celda unitaria. La micro porosidad de este tipo de estructuras hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en comparación a su superficie externa, esta micro porosidad es abierta y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intercrystalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de poro de la zeolita ya que solo podrán salir o ingresar del espacio intercrystalino aquellas moléculas con dimensiones inferiores a valores críticos, los cuales varían de a cuerdo al tipo de zeolita ⁽⁶⁾.

Tabla N°1 Características generales de las zeolitas ⁽⁶⁾

<i>Característica</i>	<i>Valor</i>
Diámetro de poro (Å)	2-12
Diámetro de cavidades (Å)	6-12
Superficie interna (m ² /g)	Varios de cientos
Capacidad de intercambio iónico (meq/100g)	0-650
Capacidad de adsorción (cm ³ /g)	< 0,35
Estabilidad térmica (°C)	200 hasta más de 1000

2.1.2 Clasificación

Las zeolitas pueden ser clasificadas de acuerdo a diferentes parámetros.

2.1.2.1 Clasificación de acuerdo al diámetro de poro:

Según el número de átomos de oxígeno que forman los anillos a través de los cuales se ingresa al espacio intercrystalino, las zeolitas pueden clasificarse de la siguiente manera:

Tabla N°2 Clasificación de zeolitas según el diámetro de poro⁽⁶⁾.

<i>Zeolita</i>	<i>Átomos de oxígeno que forman la abertura</i>	<i>Diámetro de poro (Å)</i>	<i>Ejemplos</i>
<i>Poro extra grande</i>	18	$9 < \theta$	VPI-5
<i>Poro grande</i>	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
<i>Poro mediano</i>	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
<i>Poro pequeño</i>	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

2.1.2.2 Clasificación de acuerdo a la relación Si/Al

En la siguiente tabla se presenta la clasificación de las zeolitas según su relación Silicio Aluminio (Si/Al)

Tabla N°3 Clasificación de las zeolitas según su relación Silicio/Aluminio⁽⁶⁾

<i>Contenido de Si</i>	<i>Relación Si/Al</i>	<i>Ejemplos</i>
Bajo	$1 < \text{Si/Al} < 2,5$	A, X
Intermedio	$2,5 < \text{Si/Al} < 10$	Erionita, Mordenita, Y, L
Alto	$10 < \text{Si/Al} < \infty$	ZSM-5, ZSM-11
Silicíficas	∞	Silicalita

2.1.3 Aplicaciones

Debido a sus propiedades las zeolitas presentan gran diversidad de aplicaciones industriales, entre las cuales se pueden nombrar las siguientes:

Tabla N°4 Aplicaciones típicas de las zeolitas ⁽⁶⁾

<i>Aplicaciones</i>	<i>Proceso</i>
Adsorción	Endulzamiento de gases, Purificación de gases, adsorción de NO _x y SO _x , separación de parafinas lineales y ramificadas, entre otros
Intercambio Iónico	Ablandamiento de aguas, eliminación de iones NH ₄ ⁺ de aguas servidas, soporte de fertilizantes y medicinas, almacenamiento de desechos radioactivos, entre otros
Catalizadores y soportes de catalizadores	Craqueo catalítico, hidrocraqueo, hidroisomerización, alquilación, polimerización, isomerización de aromáticos, entre otros.

2.1.4 Propiedades

Las principales características de un catalizador son la actividad, estabilidad, acidez y selectividad. Cuando las propiedades de un catalizador son ideales, según el caso, proporcionan un alto rendimiento a producto por unidad de tiempo, pequeños volúmenes de reactor y catalizador necesarios, altas velocidades de reacción, entre otros beneficios. Estas propiedades son explicadas con mayor detalle a continuación ⁽⁸⁾.

2.1.4.1 Acidez

La acidez en las zeolitas viene dada por dos tipos de sitios, Brönsted y Lewis. La acidez Brönsted está relacionada con la carga neta de la celda unitaria, que a su vez depende del número de átomos de aluminio estructurales que la conforman. Los cationes de compensación, los cuales pueden ser protones, son necesarios para compensar la carga negativa sobre la celda unitaria, estos protones son la fuente principal de la acidez tipo Brönsted, por otro lado la acidez tipo Lewis está relacionado con el número de átomos de aluminio deficiente de electrones, en la estructura.

En cuanto a la fuerza ácida de estos sólidos, esta aumenta a medida que disminuye la relación Si/Al, esto conlleva a que exista relación entre la fuerza ácida y la estructura de estos sólidos⁽⁹⁾.

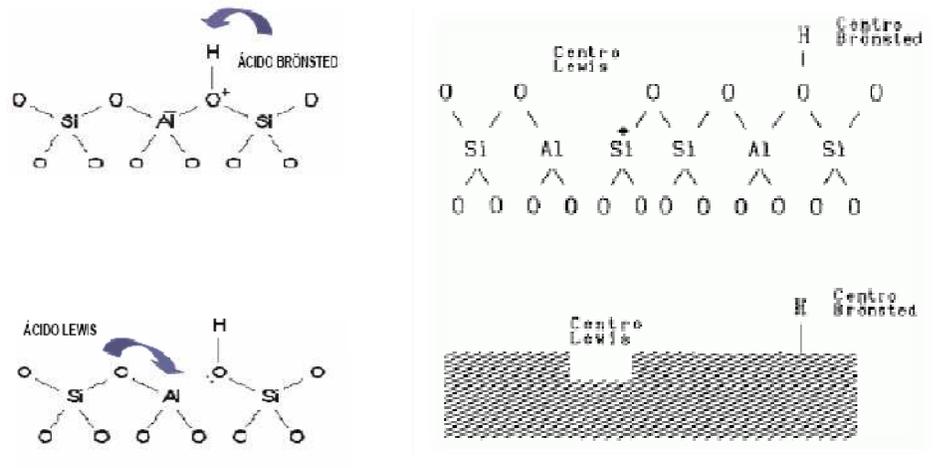


Fig. N°2 Sitios Ácidos en las zeolitas⁽²⁾

2.1.4.2 Actividad

La actividad de un catalizador se define como la capacidad de dicho sólido de acelerar en mayor o menor medida una determinada reacción ⁽¹⁰⁾, por lo cual representa una de las propiedades más importantes. Algunos autores la definen como la velocidad de reacción en moles transformados por unidad de tiempo por masa del catalizador ⁽¹¹⁾.

Las zeolitas presentan una gran actividad debido a sus características ácidas así como también a sus propiedades como tamices moleculares, esta gran actividad se debe a los siguientes parámetros ⁽⁶⁾:

- Una gran proporción de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que en las sílice-alúminas amorfas.
- Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos, debido a su condensación capilar dentro de los poros de la zeolita.
- Presencia de campos eléctricos internos en el interior de los canales y cavidades, lo cual provoca la polarización de los enlaces interatómicos de las moléculas.

2.1.4.3 Selectividad

La selectividad viene asociada a la disposición tridimensional de los anillos que conforman la estructura, dicha estructura compuesta por canales y cavidades de diferentes tamaños y formas permiten el acceso a la estructura del catalizador a moléculas determinadas. Esto da lugar a dos tipos de selectividad, la selectividad geométrica o de forma y la selectividad de naturaleza energética o electroestática.

2.1.4.3.1 Selectividad geométrica o de forma

Debido a que la mayoría de los sitios activos de las zeolitas se encuentran en la parte interna de la estructura, el diámetro y geometría de los canales y cavidades son determinantes, ya que limitan la entrada, salida o formación de moléculas muy voluminosas. El origen de la selectividad de forma se debe a la diferencia de difusividades en las moléculas de la zeolita, y esta ocurre cuando la difusividad de la molécula en una zeolita es por lo menos uno o dos órdenes de magnitud mayor que la difusividad de otras moléculas en competencia ⁽²⁾

La selectividad de forma se puede clasificar en los siguientes tres grupos ⁽⁶⁾:

2.1.4.3.1.1 Selectividad hacia los reactivos.

La selectividad hacia los reactivos está vinculada directamente con la accesibilidad de las moléculas de reactivos, es decir a la imposibilidad que podrían presentar las moléculas de reactivo a entrar al interior de la estructura zeolítica donde se encuentran los sitios activos.

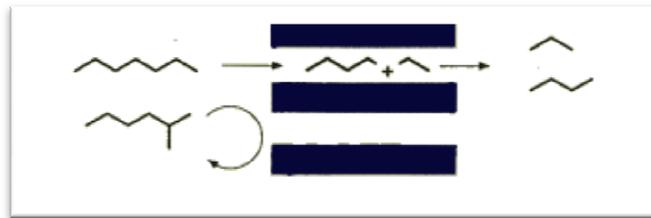


Fig. N°3 Selectividad de las zeolitas hacia los reactivos ⁽¹²⁾

2.1.4.3.1.2 Selectividad hacia los productos.

La selectividad hacia los productos permite solo a las moléculas de producto de diámetros menores a cierta dimensión salir de los sitios activos y difundirse a través de los canales, es decir, si el diámetro de la molécula de producto es mayor al de la zeolita a esta se le dificultara la salida de la misma⁽¹⁾.

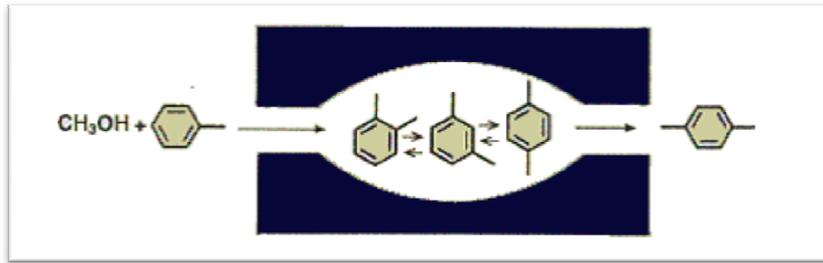


Fig. N°4 Selectividad de las zeolitas hacia los productos⁽¹²⁾

2.1.4.3.1.3 Selectividad hacia los estados de transición

La selectividad de los estados de transición se refiere a la dificultad de ciertos estados a formarse debido a impedimentos estéricos por consecuencia de la falta de espacio, es decir los estados de transición no se formaran de ser mayores a el diámetro de la cavidad de la zeolita por lo cual se formara un estado específico.

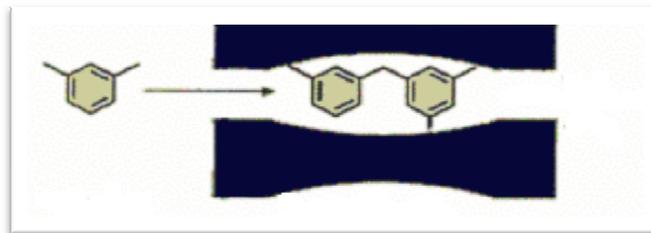


Fig. N°5 Selectividad de las zeolitas hacia los estados de transición⁽¹²⁾

En la siguiente tabla se muestran los aspectos que influyen en la selectividad geométrica o de forma.

Tabla N°5 Aspectos que influyen en la selectividad geométrica

<i>Tipos de selectividad</i>	<i>Tipo de Parámetro</i>		
	<i>Diámetro de Poro</i>	<i>Diámetro de Cavidad</i>	<i>Tamaño de Cristales</i>
<i>Los reactivos</i>	Si	No	No
<i>Los productos</i>	Si	No	Si
<i>Los estados de transición</i>	Si	Si	No

2.1.4.3.2 Selectividad de naturaleza energética o electrostática.

La selectividad de naturaleza energética o electrostática depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo dentro de la estructura y la geometría de los poros. La selectividad energética viene determinada por la relación Si/Al la naturaleza del catión de compensación y el resto de características que definen la composición química del catalizador⁽⁶⁾.

2.1.4.4 Estabilidad

La estabilidad de un catalizador viene dada por la vida útil del mismo, relacionada con el envenenamiento y su regeneración. La pérdida lenta de la actividad del catalizador bajo las condiciones de reacción y la capacidad de regeneración del mismo implican una buena estabilidad⁽¹¹⁾.

2.2 Zeolita “Y”

2.2.1 Definición

La zeolita Y son aluminosilicatos que poseen un diámetro de poro entre 6 y 9 Å, y una relación Si/Al mayor a 1.5, generalmente entre 3 y 4, que la califica como una zeolita poros grande y de contenido intermedio de aluminio, con respecto a otras^[6].

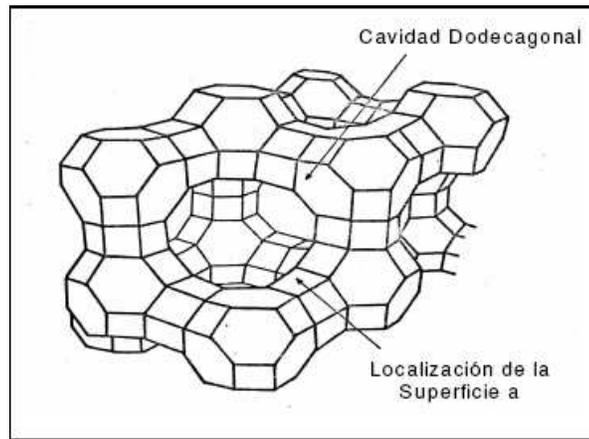


Fig. N°6 Estructura zeolita “Y”

2.2.2 Estructura

La estructura de la zeolita Y presenta 192 tetraedros de celda unitaria, pertenece al sistema cúbico, hidratadas y en forma sódica presentan parámetros de celda que varían entre 25,0 y 24,18 dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina.

Las unidades secundarias de construcción utilizadas para unir la caja sodalita son dobles anillos de seis tetraedros, C₆-C₆, el bloque básico de construcción es un octaedro truncado formado por la combinación de 24 tetraedros que conforman la caja sodalita.

La unión de estos, C_6-C_6 , con las cuatro de las caras hexagonales de la caja sodalita o caja β forman un poliedro el cual encierra una gran cavidad conocida como supercaja α con un diámetro de $12,4\text{\AA}$ y a la cual se accede a través de aberturas delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno de abertura libre cercana a los 8\AA . La combinación de la las supercajas entre sí y con las cajas sodalitas forman la estructura de la zeolita ⁽⁶⁾.

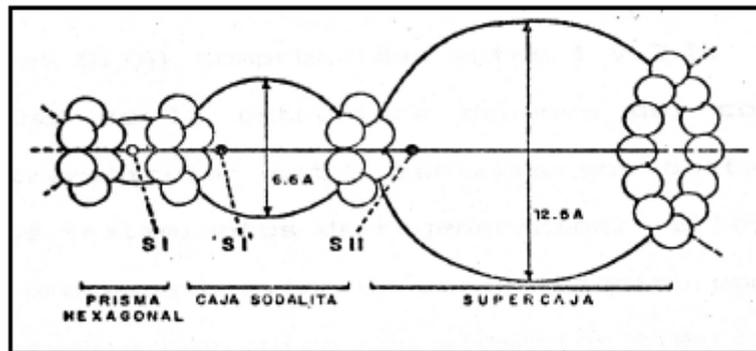


Fig. N°7 Esquema estructural de la zeolita “Y”

La zeolita presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí:

- Un sistema formado por la unión de supercajas α , y al cual se ingresa por aberturas formadas por anillos de 12 átomos de oxígeno de diámetro igual a $7,8\text{\AA}$
- Un sistema de canales formados por la conexión alternada de cajas sodalitas y supercajas α , al cual se accede por aberturas formadas por 6 átomos de oxígeno de diámetro de $2,2\text{\AA}$.

La combinación de estos dos sistemas de canales (Ver Fig. N° 6 y 7) le confieren a las zeolitas grandes aplicaciones industriales específicamente en refinación, debido a que el segundo sistema no deja acceder ciertas moléculas debido a su pequeño tamaño de abertura, pero el primero lo permite a la mayoría de las moléculas orgánicas e inorgánicas.

Las zeolitas “Y” intercambiadas con cationes de multivalentes y/o bajo forma protónica se utilizan en numerosos procesos de refinación y petroquímica, especialmente en craqueo catalítico.

Debido a la necesidad de diferenciar los sitios que puede ocupar un catión de compensación se usa la nomenclatura más utilizada la cual distingue cuatro posiciones diferentes. (Ver Fig. N°6)

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

2.3 Incorporación de metales al soporte zeolítico por métodos convencionales⁽¹³⁾.

Entre los métodos convencionales para la incorporación de los metales al soporte zeolítico tenemos los siguientes:

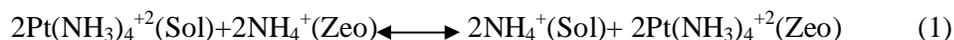
2.3.1 Intercambio impregnación

Este método consiste en poner en contacto la zeolita con una solución acuosa del precursor metálico seguida por evaporación del solvente. En el interior de la solución ocurre un intercambio iónico entre el catión de compensación y el precursor metálico, lo que permite, además, una mejor dispersión del metal en el soporte. Esta solución es posteriormente evaporada, permitiendo de este modo, la deposición del metal sobre el soporte.

Entre los factores que influyen en los resultados al emplear esta técnica, se encuentra el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de la impregnación y la cantidad de metal depositado⁽¹⁴⁾.

2.3.2 Intercambio iónico por competición:

Este método consiste en colocar el precursor metálico, en forma de complejo de amino complejo, en presencia de un ión competidor, como por ejemplo NH_4^+ . Ello incrementa la concentración de iones metálicos en solución según la siguiente ecuación:



Al desplazar el equilibrio anterior hacia la izquierda, se favorece la migración del complejo de platino, lo cual asegura una repartición microscópica homogénea del metal en todo el soporte

2.3.3 Intercambio iónico

Los cationes de compensación neutralizan la carga negativa efectiva por celda unitaria que poseen las zeolitas por lo que es necesario remplazar estos cationes por otros aprovechando así la capacidad de las zeolitas de intercambiar parcial o totalmente los cationes de compensación por otros cationes⁽¹¹⁾.

El intercambio iónico consiste en poner en contacto el soporte zeolítico con una solución del complejo precursor empleado, normalmente bajo forma de complejo amino. En este proceso es necesario controlar el pH bajo agitación para prevenir el colapso de la estructura zeolítica⁽¹³⁾.

2.3.4 Impregnación

La técnica de impregnación consiste en poner el soporte en contacto con una solución acuosa con concentración determinada del metal precursor, cuya solución es eventualmente evaporada, permitiendo que el metal se deposite en la superficie del soporte. Este método permite controlar la cantidad de ingrediente activo que es incorporado al interior del soporte y sin existir limitaciones máximas de carga.

De esta manera se garantiza una cantidad suficiente de solución para llenar los poros del soporte, donde ocurre un intercambio iónico de los cationes de compensación de carga del soporte. El método de impregnación trae consigo dos desventajas; alta concentración del metal en la superficie del soporte y la dispersión del metal no es uniforme generalmente⁽¹⁵⁾.

2.3.5 Síntesis directa

La técnica de síntesis directa consiste en la incorporación del metal al sólido zeolítico durante la síntesis del mismo. Cuando esta técnica es aplicada las propiedades del metal afectan directamente el producto final, así mismo la capacidad de intercambio metálico no depende del contenido de aluminio en la red cristalina⁽¹³⁾.

2.4 Preparación de sólidos del tipo metal-soporte por métodos no convencionales

Entre los métodos no convencionales para la incorporación de los metales al soporte zeolítico tenemos los siguientes:

2.4.1 Método de reducción química en microemulsiones

Este método consiste en disolver una cantidad apropiada de sal precursora del metal en una microemulsión que actúa como solvente. Luego, se agrega una cantidad apropiada de agente reductor en medio básico, calentándose a una temperatura determinada bajo agitación continua. Por este método se han obtenido nanopartículas de níquel de diámetros pequeños, luego de una hora a 60 °C⁽¹⁶⁾.

2.4.2 Método Sonoelectroquímico

En este método se combina la electrodeposición con el ultrasonido, y su funcionamiento es el siguiente, cuando la cavitación ocurre cerca de la superficie del dispositivo la corriente de fluido penetra dentro de la burbuja de manera perpendicular a la superficie del metal y el impacto que resulta es el responsable de la extracción de las partículas de metal, por este método se han obtenido nanopartículas de cobre que según la microscopía electrónica y estudios de centrifugación consisten en partículas pequeñas y con alta porosidad ⁽¹⁷⁾.

2.4.3 Método Poliol de reducción química asistido por microondas

La reducción de las sales metálicas en una solución de poliol ha sido probado ser un método efectivo para preparar partículas coloidales en rangos micrométricos, submicrométricos y nanométricos. El líquido de poliol tiene dos funciones, actuar como solvente para las sales metálicas y como agente reductor para las mismas. El calor por conducción ha sido usado en el proceso poliol convencional, sin embargo el calentamiento por microondas puede ser una mejor opción de síntesis debido a que proporciona gran dispersión en las partículas metálicas, mayor velocidad de síntesis, eficiencia energética y simplicidad en su implementación. El calentamiento por microondas en combinación con el proceso poliol ha sido empleado con éxito en la síntesis de sólidos con platino, rutenio plata y paladio ⁽¹⁸⁾.

2.5 Microondas

Las microondas son radiaciones electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas entre 1mm y 1m que corresponden a frecuencias entre 300MHz y 300GHz. Gran parte del espectro de microondas es usado en telecomunicaciones y solo un número restringido de frecuencias son usadas para otras aplicaciones. Para el calentamiento con microondas se emplean cuatro valores de frecuencias, una de ellas es 2.45GHz y es la que corresponde a los hornos de microondas domésticos ⁽²⁾.

2.5.1 Usos del microondas

En el campo de la química el uso del microondas representa una técnica alternativa de calentamiento, aprovechando el calentamiento selectivo que este provee según las propiedades dieléctricas de cada molécula, esto representa una gran ventaja con respecto a las vías convencionales de calentamiento debido a un ahorro considerable de tiempo y energía en el proceso ⁽¹⁹⁾.

2.5.2 Funcionamiento del microondas

Las radiaciones de microondas se pueden dividir en un componente eléctrico y otro magnético, el efecto térmico que se da en los materiales que interactúan con la radiación son causados principalmente por el componente eléctrico mediante un mecanismo de polarización dipolar y otro de conducción, en el primer caso se aprovecha la condición de polaridad de la molécula para que gire y se origine fricción entre ellas, todo esto con la condición de que la frecuencia de la radiación sea similar a la frecuencia de la rotación molecular, en el segundo caso las especies iónicas se mueven bajo el efecto del campo eléctrico aumentando la energía cinética que es transformada en calor.

Si comparamos el sistema de calefacción convencional o clásico con el que ofrece la radiación por microondas, tenemos que en el convencional el calentamiento se produce desde el exterior de la muestra hacia el interior por conducción, produciéndose una “cadena” de pérdidas energéticas, mientras que en la irradiación con microondas, el calentamiento se produce en toda la masa de muestra debido a la excitación de los dipolos en cualquier porción de la muestra. Es por ello que los procesos que se efectúan en hornos de microondas son mucho más rápidos y de menor consumo energético que los que se realizan en un horno convencional ⁽²⁾, en la siguiente tabla se hace una comparación entre los dos sistemas de calefacción.

Tabla. N°6 Calentamiento por microondas Vs. Calentamiento clásico⁽¹⁹⁾

Microondas	Calefacción clásica
Acoplamiento energético	Conducción/convección
Calefacción a nivel molecular	Calefacción superficial
Volumétrica	
Rápida	Lenta
Selectiva	No selectiva
Dependiente de las propiedades del material	Menos dependiente
Control “inteligente”	Control por temperatura superficie
Tecnología emergente	Tecnología establecida

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica una alineación de rayos “X” monocromáticos son difractados en varias direcciones; cuando estos chocan sobre la superficie a estudiar, generalmente cristales giratorios o un polvo de cristales con distribución aleatoria, el cristal tridimensional actúa como una rejilla de difracción de esta radiación. El estado de difracción ocurre solo cuando estos ases están dispersos desde diferentes regiones del cristal en una dirección específica⁽²⁰⁾.

Esta condición es descrita por la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = d_{h,k,l} \cdot \text{sen}\theta \quad (2)$$

Donde:

n : Orden de difracción

λ : Longitud de onda utilizada en el difractor

d : Distancia entre los planos de reflexión

h, k, l : Parámetros del índice de Miller (Å)

θ : Ángulo de difracción

Esta ley nos permita relacionar parámetros como la longitud de onda emitida (λ) con el espacio interplanar (d), lo cual nos permite caracterizar los sólidos estudiados⁽²⁰⁾.

Las zeolitas son sólidos cristalinos que presentan patrones de difracción de rayos “X” característicos, los cuales pueden ser utilizados tanto cualitativamente para identificar la zeolita y detectar otra forma cristalina, como cuantitativamente, para determinar el grado de cristalinidad de la muestra y los parámetros de celda unitaria⁽⁶⁾.

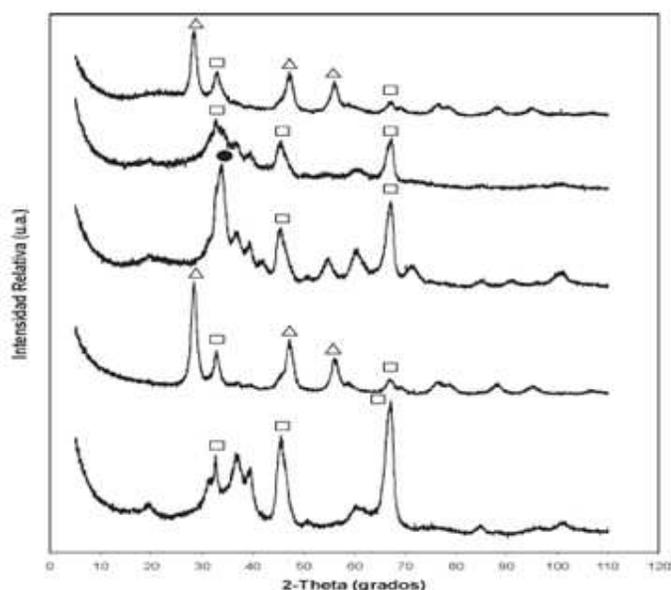


Fig. N°8 Diagrama de difracción de rayos X de varios catalizadores de diferentes metales soportados en alúminas

2.6.2 Adsorción Física de Gases

La adsorción física de gases es el fenómeno que se da cuando moléculas de gas se adsorben sobre una superficie. Este método de caracterización es ampliamente utilizado para determinar el área superficial de los sólidos a analizar, este se basa en la determinación de la capacidad de adsorción de los mismos, la cual se determina con la utilización dos métodos, uno volumétrico, donde el volumen de gas adsorbido se determina manométricamente y otro gravimétrico, donde la cantidad de gas adsorbida se determina mediante una microbalanza⁽³⁾.

Para el estudio de este fenómeno se cuenta con modelos que permiten describir el proceso, entre los cuales tenemos el modelo de Langmuir y el modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

La adsorción en el espacio intracristalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), estas se basan en que las moléculas se adsorben en sitios específicos y que cada uno de estos sitios adsorben una sola molécula de adsorbato, además de la consideración de una superficie homogénea y sin interacción entre las moléculas adsorbidas, en ellas la adsorción se incrementa rápidamente hasta llegar a un valor constante, lo cual indica un casi completo llenado de los poros a presiones relativas bajas ($P/P^0 \leq 0.15$)

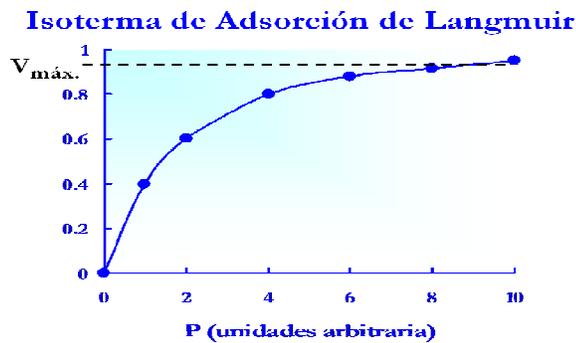


Fig. N°9 Isoterma de adsorción de Langmuir

En cuanto al modelo BET, este permite calcular el número de moléculas de gas, adsorbidas en una monocapa sobre las paredes del sólido, basándose en que las moléculas adsorbidas no interaccionan entre si, en que el calor de adsorción de la primera monocapa es diferente a las siguientes, etc.

La ecuación BET en su forma lineal se aplica según la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{n^a \cdot (P^0 - P)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{n_m^a \cdot C \cdot P^0} \quad (3)$$

Donde:

n^a : Cantidad de moléculas adsorbidas a presión relativa $\frac{P}{P^0}$

n_m^a : Cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie del sólido con una monocapa con moléculas del mismo.

P : Presión del gas

P^0 : Presión de vapor saturante del gas

C : Constante

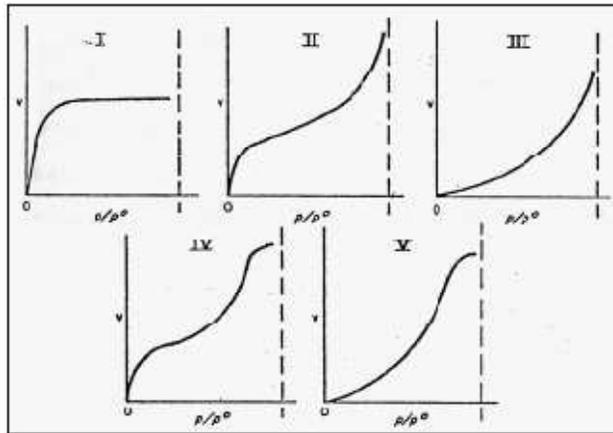


Fig. N°10 Clasificación de las isothermas de adsorción según Brunauer

2.6.3 Análisis Químico (AQE)

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

Dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la medición de la radiación electromagnética absorbida puede ser utilizada para identificarlas. En esto se basa la espectroscopia de absorción atómica la cual es la base del análisis espectroquímico, en esta se estudia la absorción y emisión de la radiación por especies atómicas, iónicas y moleculares libres, estas especies son generadas y examinadas en un medio atómico de alta energía que constituye un proceso de vaporización-atomización-ionización-excitación-emisión o absorción.

Esta interacción entre radiación electromagnética y la muestra a analizar se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra ⁽²¹⁾.

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

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

Donde:

A: Absorbancia

ε : Coeficiente de absorptividad molar

b: Espesor de la celda

c: Concentración

2.6.4 Termodesorción Programada de Amoniac (TPD-NH₃)

Esta técnica es empleada para caracterizar la acidez en los sólidos estudiados, el estudio de esta propiedad es de suma importancia en la catálisis ácida y estos involucran parámetros como: naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido.

El TPD-NH₃ se puede clasificar en tres etapas⁽¹³⁾:

- 1) Adsorción del adsorbato eliminando la sustancia adsorbida físicamente y desorción a temperatura programada del adsorbato quimisorbido en un flujo de gas acarreador.
- 2) Detección y análisis de la sustancia desorbida
- 3) Obtención del termograma que nos permite caracterizar al sólido en cuanto a la distribución y fuerza de los sitios ácidos presentes

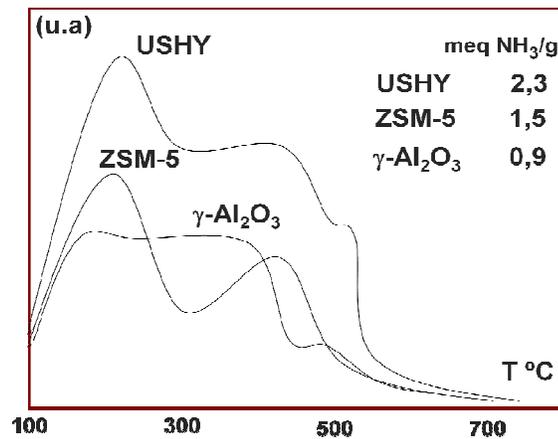


Fig. N°11 Termograma típico de varios sólidos

Cada sólido posee un termograma similar al presentado en la figura N°11, el sólido es sometido a un flujo de gas inerte y a un aumento de temperatura donde va perdiendo la sustancia que se desorbe, (en este caso amoniac) esta desorción se produce escalonadamente como función de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente en diferentes zonas de la superficie y genera un diagrama similar al mostrado en la figura N°11, que nos permite analizar el sólido respecto a su acidez.

2.6.5 Quimisorción de Hidrógeno

Este estudio se basa en la formación de un enlace químico de elevada energía que permite la determinación del área metálica de un catalizador cuando se utiliza como adsorbato una molécula capaz de interactuar exclusivamente con los sitios metálicos, entonces el estudio se logra determinando la cantidad de gas que es quimisorbida por los átomos en la superficie de las nanopartículas metálicas en función de la presión del gas, a temperatura constante, las condiciones de trabajo deben estar dadas para que predomine la Quimisorción sobre cualquier otro proceso, esto genera una curva donde se observa la variación de cantidad quimisorbida vs. Presión del gas, donde por extrapolación al origen de la curva se determina la cantidad de gas quimisorbido a presión nula para eliminar los valores generados por las interacciones de las moléculas en fase gas.⁽²²⁾

Para el cálculo del área metálica es necesario conocer la estequiometría centro metálico-molécula. Los gases más utilizados en este análisis son Hidrogeno (H_2) y monóxido de carbono (CO).

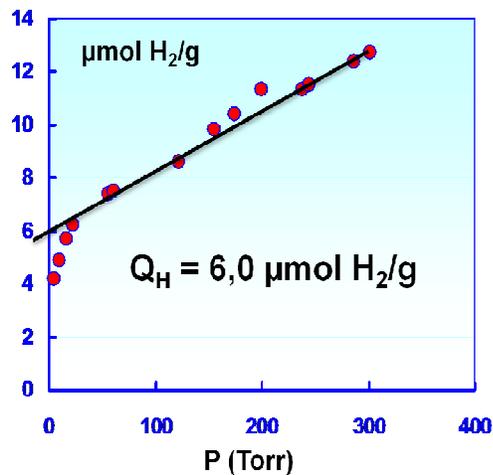


Fig. N°12 Ejemplo de data obtenida en Quimisorción de hidrogeno

2.6.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Cuando una molécula o átomo es bombardeado con un haz de rayos X de suficiente energía, todos los electrones cuyas energías de unión son menores que las del rayo excitador son eyectados. Las energías cinéticas de estos fotoelectrones se miden entonces mediante un analizador de electrones, esta técnica es muy sensible para determinar los desplazamientos químicos observados en las energías de unión de los electrones del núcleo del átomo, las cuales se ven afectadas por los electrones de valencia y por lo tanto por el estado químico de la muestra⁽²¹⁾.

El espectro del XPS es una representación de la intensidad de las señales emitidas por los electrones eyectados, graficada en función de su energía de enlace, expresada en electrón-voltios, los picos resultantes se asignan mediante una tabla de energías de enlace obteniéndose un análisis químico elemental cuantitativo.

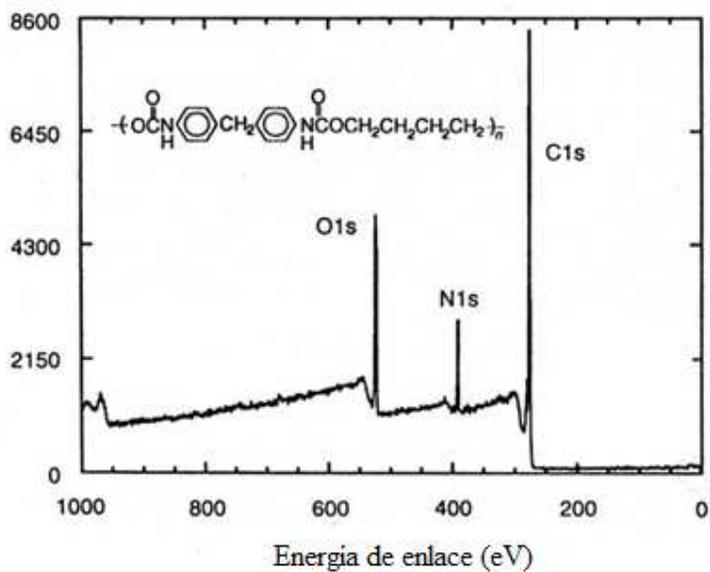


Fig. N°13 Espectro XPS del poliuretano

2.6.7 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica permite determinar la temperatura y el grado de reducción de un sólido oxidico que es sometido a un flujo de gas reductor mientras es calentado continuamente. El progreso de la reducción se mide por la disminución en la proporción de gas reductor que sale del reactor⁽²¹⁾.

El análisis térmico es una técnica en la cual una propiedad física de una sustancia se controla en función de un aumento regulado en la temperatura. Los análisis de TPR proporcionan información muy útil para decidir las condiciones de reducción del óxido precursor del metal y reconocer la presencia de diferentes fases precursoras, los estados de oxidación y las interacciones con el soporte⁽²³⁾.

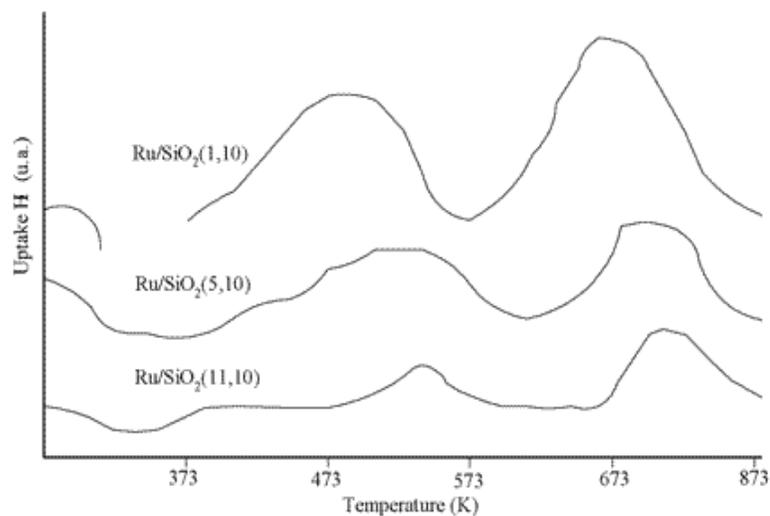


Fig. N°14 TPR de catalizadores de Ru/SiO₂

2.7 Antecedentes de la investigación

A continuación se presentan una serie de antecedentes a la investigación que demuestran que el método poliol de reducción química asistido por microondas es un método eficiente para la preparación de suspensiones con nanopartículas de metales en tiempos muy cortos y disminuyendo considerablemente el gasto de energía.

Zhaolin y col ⁽²⁴⁾. Reportaron la preparación de catalizadores utilizando calentamiento por microondas de etilenglicol y sales de platino y estaño agregando hidróxido de sodio, a una temperatura de 170°C durante 60 segundos, estos investigadores obtuvieron nanopartículas de Pt-Sn con un tamaño de 2-7 nm con una buena dispersión y según las técnicas de caracterización aplicadas a los sólidos se demostró que las especies presentes eran principalmente Pt(0) y Sn(IV).

Hong-Wen Wang y col ⁽²⁵⁾. Prepararon catalizadores de platino soportados en carbón (XC-72) Pt/C, con el uso de irradiación de microondas, usando un microondas doméstico, obteniendo un tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 5nm dependiendo esto en su gran mayoría de la duración de la irradiación en el microondas. Obteniendo un catalizador con mayor actividad catalítica que la de catalizadores comerciales de Pt/C preparados a temperatura ambiente. Al catalizador preparado se le puede atribuir su actividad electro catalítica a la uniformidad de las partículas, la dispersión de las mismas y el área superficial las cual fue obtenida a 170°C y 90 segundos de irradiación por microondas.

Hai-Tao y col ⁽²⁶⁾. Presentaron un método rápido para obtener nanopartículas de cobre a partir de la reducción de una sal de cobre en solución con hidróxido de sodio y etilenglicol al ser irradiadas con microondas, obteniendo nanopartículas de 10nm de diámetro, aplicando a la solución diferentes tiempos de irradiación en el microondas (0,5, 1, y 5 minutos) a una potencia media y agitación constante. Además estudiaron la influencia de los parámetros de reacción en el tamaño y aglomeración de las partículas por medio de rayos X, llegando a la conclusión de que la irradiación por microondas acelera la velocidad de reacción, beneficia la dispersión del metal y la distribución del tamaño de las nanopartículas, así como también concluyen que el método puede convertirse en un método general para la preparación de catalizadores del tipo metal/soporte.

W Tu y H Liu. ⁽²⁷⁾ Concluyeron que el calentamiento por irradiación con microondas presenta bajos tiempos de síntesis (25 seg) a una temperatura de 175 °C y una alta dispersión del metal, llegaron a dicha conclusión luego de usar Poly (N-vinil-2-pyrrolidona) PVP como estabilizador de la solución. Dicho estudio fue probado para metales como el platino, rutenio, iridio, paladio y oro, usando como estabilizador para el platino el etilenglicol.

Masaharu y Hashimoto ⁽²⁸⁾. Sintetizaron nanopartículas de Oro mediante el proceso de reducción química asistido por microondas, obteniendo polígonos nanométricos con diámetros de 20-100 nm y longitudes de 0,6-5 Å, con tiempos de síntesis de 2 minutos.

Bonet y Dupont ⁽²⁹⁾. Sintetizaron partículas de Ni-Cu con la presencia de etilenglicol como solvente y agente reductor, las sales utilizadas fueron nitratos y carbonatos, en el primer caso se obtuvieron partículas bimetálicas de Ni-Cu con un tamaño de 140 nm, en un tiempo de 4 h y una temperatura de 196 °C mientras que en el segundo caso se obtuvieron partículas bimetálicas en un tiempo de 40 h y una temperatura de 140 °C.

Zhaolin y col ⁽³⁰⁾. Estudiaron la síntesis de nanopartículas de Pt y Pt-Ru soportadas sobre carbón XC-72 y nanotubos de carbón utilizando el método poliol asistido por microondas, el proceso de calentamiento en el microondas fue llevado a cabo durante 60 segundos, alcanzando temperaturas de 170 °C, obteniendo nanopartículas de Pt-Ru uniformemente dispersas con diámetros de 2-6 nm. Además de la presencia en mayoría de Pt⁰ y Ru⁰ según análisis realizados.

Shuquin Song y col ⁽³¹⁾. Estudiaron la síntesis de partículas de Platino sobre carbón con el método poliol asistido por microondas y obtuvieron una alta dispersión del metal en el soporte con una media de tamaño de partícula de 2-7 nm. Además de una carga de metal de hasta 50% peso, concluyen que el método es sencillo práctico y eficaz, además de atractivo desde el punto de vista económico.

Rueda E., Morales H. ⁽²⁾ Sintetizaron catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas y concluyen que el método permite un ahorro de tiempo de 98% en comparación con el método de intercambio-impregnación, además reportaron un tiempo y potencia óptima de radiación de 358 Watts y 60 segundos respectivamente, luego de realizar un barrido de cada una de estas variables.

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPITULO III METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Preparación de soportes

En total se trabajó con tres (3) tipos de soporte, los cuales fueron:

- 1) NaY: zeolita “Y” en su forma sódica comercial
- 2) HY: zeolita “Y” en su forma protónica
- 3) NaHY: zeolita “Y” protónica intercambiada con Sodio

La zeolita NaY comercial fue la zeolita base, partiendo de este sólido se llegó a los dos sólidos siguientes, el procedimiento realizado se muestra a continuación.

3.1.1 Obtención de la zeolita “Y” en su forma amoniacal

Para la obtención de la zeolita “Y” en forma amoniacal partiendo de la zeolita NaY, se llevó a cabo un intercambio con acetato de amonio 2 M a una temperatura de 90 °C durante veinticuatro horas (24 h) en agitación constante, con una relación solución/zeolita de 50 mL/g, en un sistema de reflujo semejante al mostrado en la siguiente figura, transcurridas las veinticuatro horas (24 h.), el sólido resultante se filtró por succión y se llevo a la estufa por veinticuatro horas más (24 h) a una temperatura de 100 °C⁽²⁾.



Fig. N°15 Sistema utilizado en el intercambio

3.1.2 Preparación de la zeolita “Y” en su forma protónica

Para la obtención de la zeolita “Y” en su forma protónica (HY) se sometió la zeolita “Y” en forma amoniacal preparada anteriormente, a un proceso de calcinación bajo un flujo de aire, de acuerdo al esquema de calcinación que se muestra en la siguiente figura.

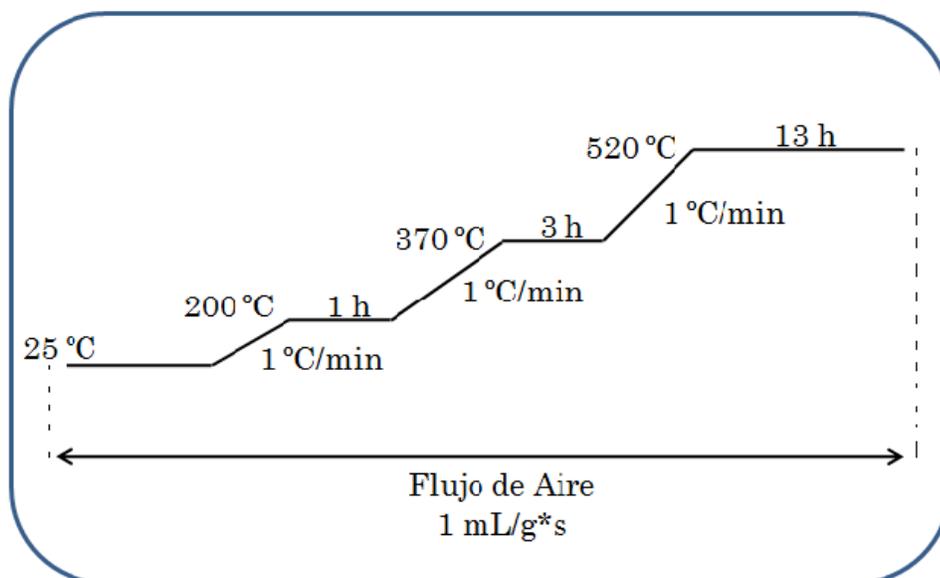


Fig. N°16 Esquema de calcinación para la obtención de la zeolita protónica (HY) ⁽²⁾

3.1.3 Preparación de la zeolita “Y” en su forma Sódica-protónica

La zeolita en su forma protónica fue intercambiada con iones sodio de la siguiente manera:

Una solución de nitrato de sodio (NaNO_3) se colocó en contacto con la muestra de zeolita en una relación de volumen de solución a peso de sólido cercano a 50 ml/g. Esta suspensión se mantuvo en agitación continua a una temperatura de 96 °C por 24 horas, al igual que en la obtención de la zeolita en su forma amoniacal, el intercambio se realizó en un sistema de reflujo similar al mostrado en la figura N°15 luego la muestra se filtró, lavó y secó ⁽¹¹⁾.

3.2 Preparación de los sólidos metal-soportados monometálicos y bimetálicos

Los sólidos mono y bimetálicos fueron soportados en las tres zeolitas preparadas (Na-Y, H-Y, NaH-Y), utilizando el método poliol asistido por microondas. El equipo que se utilizó fue un microondas marca PANASONIC modelo The genius sensor 1250 W el cual se muestra en la figura N°17.



Fig. N°17 Equipo de microondas utilizado en la síntesis

3.2.1 Preparación de los sólidos monometálicos del tipo Pt/Z, Cu/Z y Sn/Z con contenido de fase metálica del 1,0% (Z=soposte Zeolítico, Na-Y, H-Y, NaH-Y)

El procedimiento de preparación se presenta a continuación:

1. Se disolvió la cantidad necesaria de la sal precursora del metal en 15 mL de etilenglicol, a esta solución se le reguló el pH aproximadamente en 8 con Hidróxido de Sodio (NaOH) 1M.
2. La solución resultante se llevó a un horno de microondas y fue irradiada con una potencia de 358 Watts por un espacio de sesenta segundos (60 seg) y se procedió a medir la temperatura de la suspensión.
3. A la suspensión resultante se le añadió la masa de sólido zeolítico y se colocó en un baño ultrasónico por espacio de treinta minutos (30 min).
4. Luego la suspensión se evaporó lentamente a sequedad en una plancha de calentamiento a una temperatura de 90 °C aproximadamente.
5. El sólido resultante se llevó a la estufa por veinticuatro horas (24 h) a una temperatura de 100 °C para asegurar que estuviera completamente seco.
6. El procedimiento se repitió exactamente para cada uno de los tres (3) soportes.

3.2.2 Preparación de los sólidos bimetálicos del tipo PtSn/Z-Y y PtCu/Z-Y con contenido de fase metálica del 1,0% Pt y relación atómica de Sn y Cu con respecto al Pt del 70% (Z=soposte Zeolítico, Na-Y, H-Y, NaH-Y)

El procedimiento de preparación es similar al que se utilizó en la preparación de los sólidos monometálicos, con la diferencia que en este caso se agregarán dos sales precursoras simultáneamente, las mismas son: Cloruro de tetramino platino (II), cloruro de estaño y sulfato de cobre pentahidratado, para el platino, estaño y cobre respectivamente.

3.3 Caracterización de los sólidos

Tanto los soportes zeolíticos (H-Y, Na-Y, NaH-Y) como los sólidos monometálicos y bimetálicos soportados (Pt/Z, Cu/Z, Sn/Z, PtSn/Z-Y y PtCu/Z-Y, con Z=soportes Zeolíticos utilizados) fueron sometidos a estudios de caracterización con el fin de conocer al detalle tanto propiedades estructurales y de acidez como la composición química de estos sólidos.

3.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Con esta técnica se determinó el tipo de sólido, así como su cristalinidad y el descarte de impurezas, el equipo que se utilizó en el análisis fue un Xpert Pro, marca Phillips, con un goniómetro modelo 350/60 y un detector modelo 3011/20. Los análisis serán realizados a través de la técnica de difracción de rayos "X", utilizando radiación de Cobalto con un rango de barrido entre cinco y noventa grados (5° - 90°) a una velocidad constante de $0,02 \theta/\text{seg}$. En condiciones operativas estándar de 40 Kv y 20 mA. El estudio se realizó en el Instituto Nacional de Geología y Minería (INGEOMIN)

3.3.2 Adsorción física de Nitrógeno a -196°C

Con este estudio se determinó el área superficial que poseen los soportes y los sólidos soportados, para con esto observar el efecto de los procesos de intercambio en el caso de los soportes y del proceso de incorporación de los metales en el caso de los sólidos soportados, sobre el área superficial de los mismos.

Este análisis se realizó por el método BET a temperatura de Nitrógeno líquido y el equipo empleado fue un analizador de área superficial micrometrics modelo 2010, ubicado en el instituto de superficies y catálisis de la Universidad del Zulia (LUZ).

3.3.3 Análisis químico elemental (AQE)

En el caso de los soportes este análisis proporcionó las cantidades de sodio, aluminio y silicio presentes en las estructuras zeolíticas, necesarios para determinar la relación Si/Al de la misma, además de los datos necesarios para calcular la cantidad de protones (H^+) presentes y así poder realizar el intercambio correspondiente con sodio. En el caso de los sólidos metal-soportados el análisis proporcionó los datos para conocer la composición metálica de los sólidos preparados. El equipo utilizado fue un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente marca JOBIN YVON modelo JY-24, ubicado en el centro de química analítica de la Facultad de Ciencias de la UCV.

3.3.4 Termodesorción programada de Amoniac (TPD-NH₃)

Con este estudio se determinaron las propiedades ácidas tanto de los soportes, como de los sólidos soportados, tales como naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos.

El estudio se llevó a cabo en el Instituto de superficies y catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

3.3.5 Quimisorción de CO

Para la determinación de la dispersión de las fases metálicas en el soporte y las posibles interacciones entre ellas se llevó a cabo un análisis de Quimisorción de CO. El análisis se llevó a cabo en el Instituto de superficies y catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

3.3.6 Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos “X” (XPS)

Con este estudio se obtuvo información con respecto a los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie de los sólidos soportados. El equipo utilizado fue un espectrómetro fotoelectrónico de rayos “X” marca VG Scientific, modelo ESCALAB 220i-XL, perteneciente al laboratorio de microscopía del centro de química del Instituto Venezolano de Investigaciones (IVIC).

3.3.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica permitió determinar la temperatura y el grado de reducción de los metales en los sólidos preparados, la cual se llevó a cabo en el Instituto de superficies y catálisis de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia (LUZ).

CAPITULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de los soportes zeolíticos preparados

En esta sección se presentará la caracterización de los soportes zeolíticos preparados, con el fin de evaluar la metodología de preparación utilizada y poder concluir acerca de la misma.

Cabe destacar que aunque los sólidos NaHY y HY fueron sometidos a procesos de intercambio, durante la discusión siguiente al referirnos a la zeolita intercambiada nos referimos al sólido NaHY, mientras que la zeolita HY sera el sólido en su forma protónica.

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Siendo las zeolitas sólidos cristalinos, estas presentan patrones característicos de difracción de rayos X ⁽⁶⁾. Mediante esta técnica de caracterización se pudo estudiar el comportamiento estructural de los sólidos preparados de acuerdo a la metodología empleada en cada caso. En las figuras N°19 y N°20 se presentan los difractogramas de la zeolita comercial de partida en forma sódica de relación Si/Al=3 (NaY) y el patrón de comparación para corroborar el tipo de solido. En los DRX se reportan los picos característicos de las zeolitas.

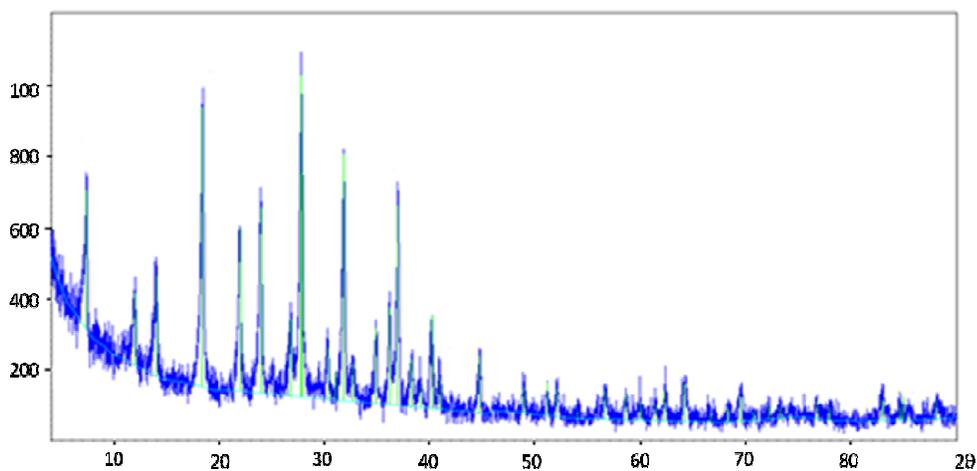


Figura N° 18 Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma sódica NaY

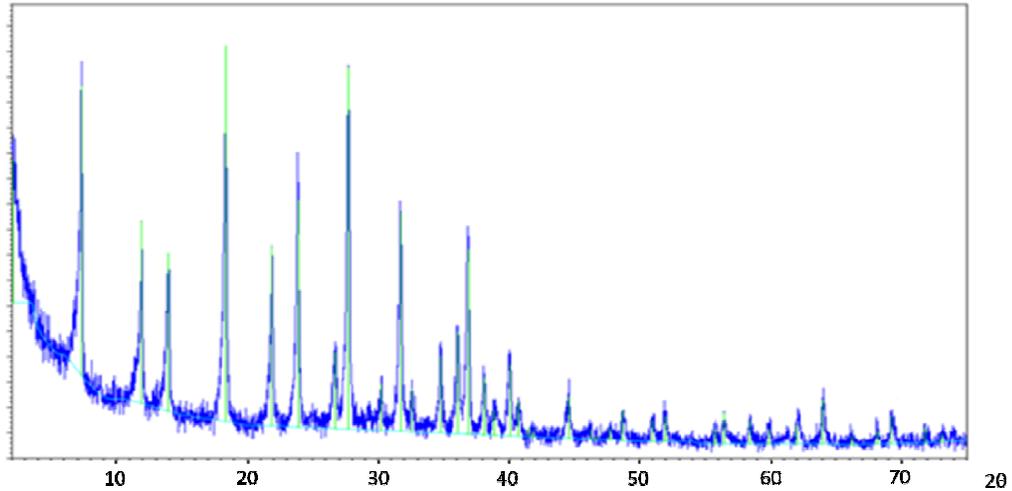


Figura N° 19 Difractograma correspondiente a la zeolita NaY patrón

Al comparar el difractograma de rayos X de la zeolita de partida, (Fig. N°19) con el de la zeolita patrón (Fig. N°20) se pueden observar picos característicos en ángulos 2θ de 7°, 18°, 24°, 28° y 32°; por lo que se deduce que se trata de la misma zeolita.

En las figuras siguientes se muestran los difractogramas correspondientes a los dos soportes restantes, en forma protónica y en forma intercambiada, (HY y NaHY).

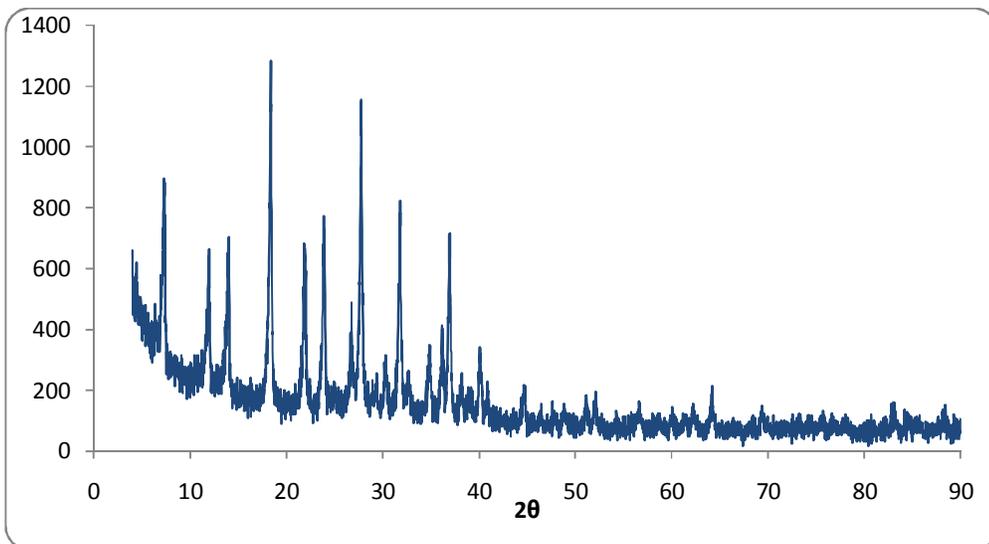


Figura N° 20 Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma protónica

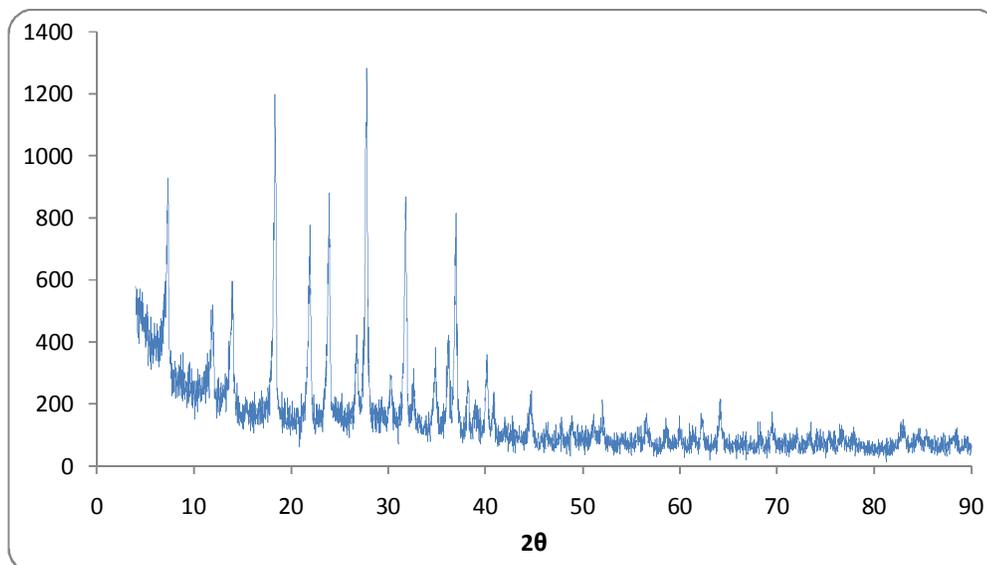


Figura N° 21 Difractograma correspondiente a la zeolita Y en forma intercambiada NaHY

Las figuras anteriores presentan al igual que el soporte zeolítico en forma sódica los mismos picos característicos en ángulos 2θ de 7° , 18° , 24° , 28° y 32° atribuibles a la estructura de la zeolita Y, lo que indica que tanto el tratamiento realizado sobre la zeolita sódica (NaY) para obtener la forma protónica (HY), como el tratamiento realizado a la protónica para obtener la intercambiada (NaHY), conformado por procesos de intercambio-calcinación e intercambio respectivamente, no afectaron las estructuras cristalinas de las mismas.

4.1.2 Análisis Químico Elemental

Mediante esta técnica se pudo determinar la relación Si/Al de los sólidos preparados, además de la formula de malla. En la tabla N°7 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla N° 7 Composición elemental de los soportes preparados

Zeolita	Na %p/p	Si %p/p	Al %p/p	Relación Si/Al
HY	0,10±0,01	24,3±0,6	6,81±0,03	3,4
NaHY	2,85±0,06	62±2	17,3±0,7	3,4

En la tabla anterior se puede apreciar como el tratamiento realizado a los soportes no afecta la relación Si/Al de las mismas. Por su parte la tabla también muestra como en el caso del primer intercambio para obtener la zeolita HY (de NaY a HY) se obtuvo un sólido con una cantidad muy pequeña de sodio, la cual es imposible que sea nula, ya que parte del sodio se aloja en sitios de la zeolita con acceso muy limitado, estos sitios pueden observarse en la fig. N°22 que se muestra a continuación.

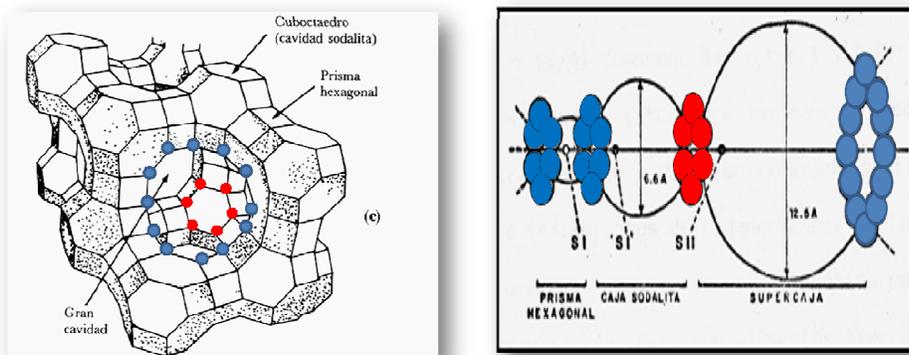


Figura N° 22 Morfología de la zeolita Y, tipos de sitios.

En la figura anterior se muestra el esquema estructural de la zeolita Y y se puede apreciar, por ejemplo, como los sitios S(I) y S(I') que están dentro de los prismas hexagonales y cajas sodalitas que conforman la estructura de la zeolita, son los más limitados.

Al realizar el segundo intercambio se mantiene la relación Si/Al del sólido y aumenta el porcentaje de sodio, lo que implica una disminución de sitios ácidos tipo Bronsted en este soporte, en la tabla N°8 se muestra el porcentaje de intercambio y la formula de malla de los sólidos intercambiados.

Tabla N° 8 Resultados del intercambio con sodio

Zeolita	% de Sitios ácidos con Na	Formula de malla
HY	1,55	$H_{42,6}Na_{0,77}Al_{43,28}Si_{148,72}O_{382,45}$
NaHY	19,34	$H_{34,8}Na_{8,35}Al_{43,18}Si_{148,81}O_{382,452}$

En la tabla anterior se puede apreciar como efectivamente luego del segundo intercambio la cantidad de sodio en el sólido aumenta considerablemente disminuyendo así el porcentaje de sitios ácidos tipo Bronsted.

Al igual que en el caso anterior el proceso de intercambio iónico es muy limitado en los sitios de las zeolitas que están en las cajas sodalíticas y los prismas hexagonales de la estructura de las mismas (Figura N°22), sin embargo con la metodología de intercambio realizada se logró casi un 20% de intercambio

4.1.3 Área superficial específica

El análisis de área superficial específica (ASE) realizado a los soportes zeolíticos preparados, se presentan la siguiente tabla N°9 que es mostrada a continuación.

Tabla N° 9 Área superficial específica de los sólidos

Zeolita	ASE (m²/g)
NaY	758
HY	608
NaHY	575

En la tabla anterior puede notarse como los valores reportados son consecuentes con los esperados, obteniéndose valores altos de área superficial característicos de este tipo de sólidos⁽³⁾.

Se puede observar como los tratamientos realizados a los sólidos no afectan significativamente su área superficial específica, la pequeña diferencia existente entre estas se pueden atribuir a los tratamientos realizados a cada uno de los soportes, debido a estos el ASE mayor lo reporta la zeolita sódica la cual no se sometió a ningún tratamiento, seguidamente la zeolita protónica que fue sometida a un proceso de intercambio iónico y calcinación reporto un ASE un poco menor, por último la zeolita intercambiada reportó el ASE menor de los tres soportes, este sólido fue sometido a dos tratamientos de intercambio iónico donde se puede destacar que luego del segundo intercambio el sólido se secó en la estufa por 24 h sin proceso de calcinación, atribuyéndole a esto su baja ASE, sin embargo los valores obtenidos representan una estructura abierta a las moléculas de nitrógeno sugiriendo un tamaño de poro grande.

4.2 Caracterización de los sólidos mono y bimetalicos del tipo M/Z y M-N/Z

4.2.1 Difracción de rayos X

Para determinar si la metodología de introducción de metales al soporte que se plantea en este trabajo afecta la estructura cristalina del soporte zeolítico, se realizó entre otros un estudio de difracción de rayos X, y se compararon los difractogramas observando los picos característicos y la intensidad de los mismos.

En la figura N°23 se presentan los difractogramas correspondientes al sólido monometálico de Sn sobre zeolita protónica y su respectivo soporte sin la fase metálica soportada.

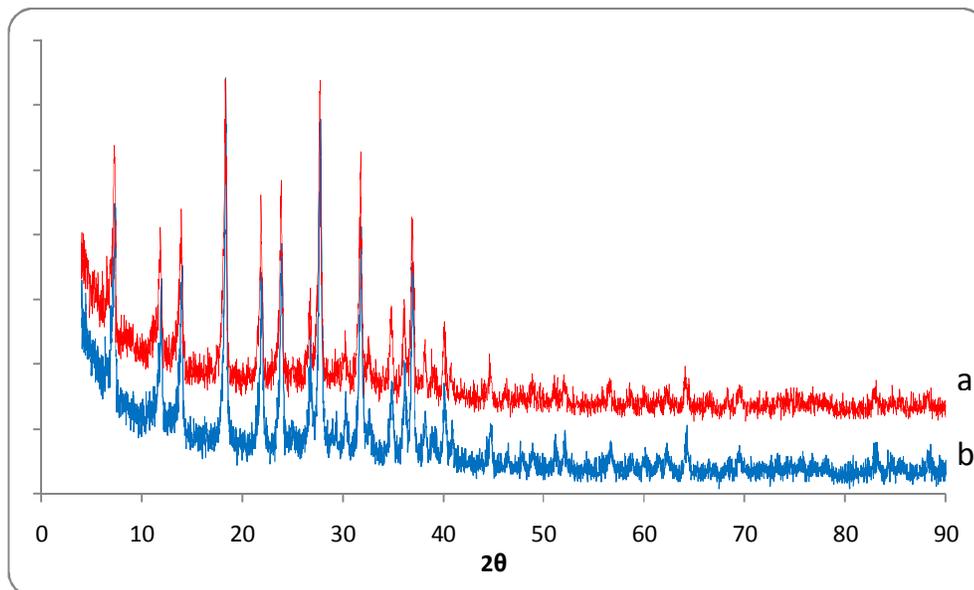


Figura N° 23 Difractograma correspondiente a los sólidos: (a) Sn/HY, (b) HY

En esta figura se aprecian picos característicos en ángulos 2θ de 7° , 18° , 24° , 28° y 32° que se observan también en la zeolita que sirve de soporte a este sólido soportado. Adicionalmente se observa una pequeña disminución en la intensidad de las señales de algunos picos, lo que se atribuye a los tratamientos de incorporación del metal al soporte Sin embargo esta pérdida de cristalinidad no fue significativa.

En la figura N°24 que se muestra a continuación se presentan los difractogramas correspondientes al sólido monometálico de platino sobre zeolita intercambiada acompañado del soporte correspondiente.

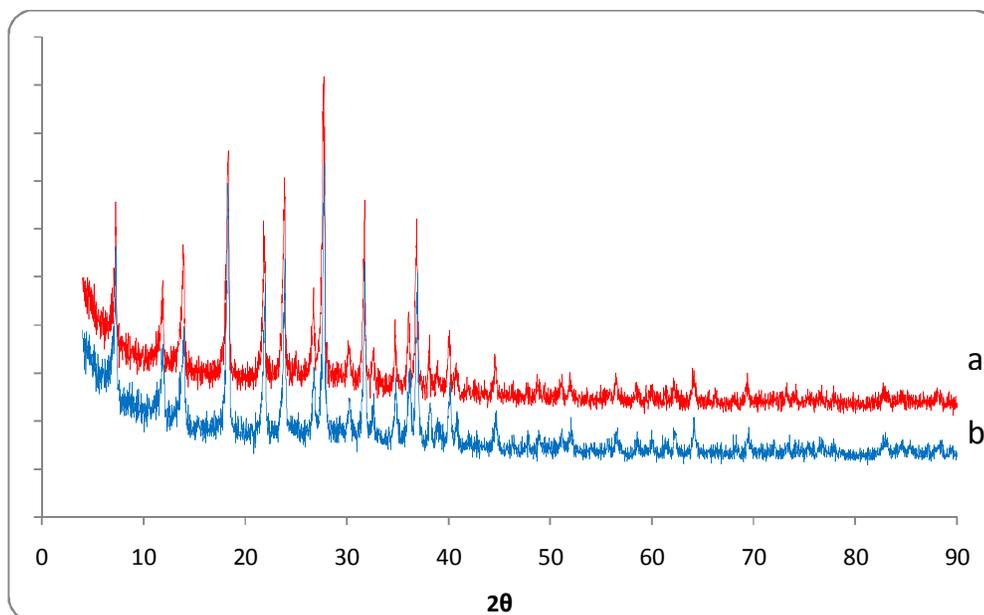


Figura N° 24 Difractograma correspondiente a los sólidos: (a) Pt-NaHY, (b) NaHY

Se puede apreciar que de manera similar al del sólido anterior (Sn/HY), este no pierde sus propiedades estructurales y cristalinas en el proceso de introducción de la fase metálica.

De los resultados anteriores es posible deducir que el método poliol asistido por radiación con microondas no afecta la cristalinidad del soporte zeolítico y esto es independiente del tipo de zeolita y de la fase metálica soportada. Estos resultados están en plena concordancia con los reportados por Morales y Rueda ⁽²⁾ quienes prepararon sólidos monometálicos de platino soportados en zeolita “Y” y ZSM-5 empleando el método mencionado.

A continuación se muestran los difractogramas de rayos X de los sólidos bimetálicos preparados por el método poliol asistido por microondas, realizados con el propósito de cerciorarse del hecho de que la metodología de síntesis no afecta la cristalinidad al igual que se realizó para los sólidos monometálicos. En la figura N°25 se presenta el difractograma del sólido bimetálico de platino-cobre soportados en zeolita protónica, con su soporte correspondiente.

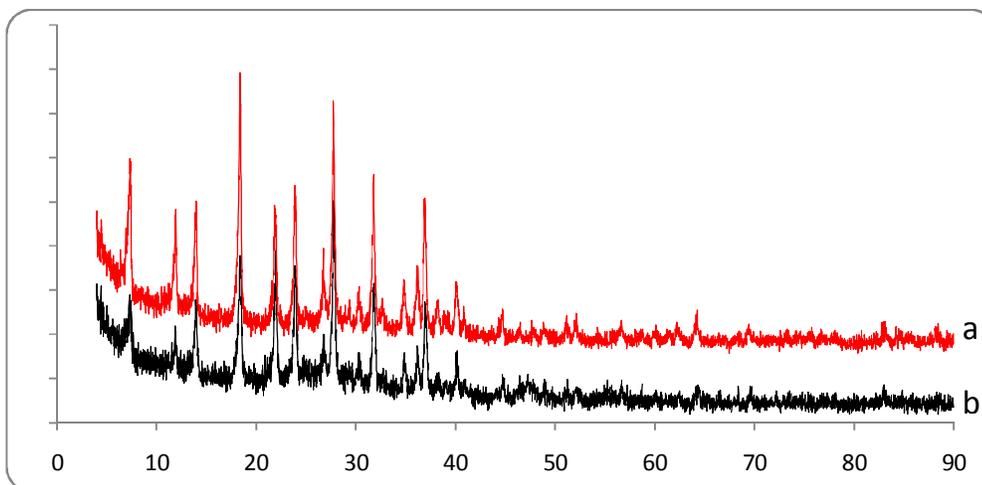


Fig. N° 25 Difractograma correspondiente a los sólidos (a) HY (b) Pt-Cu/HY

En la figura N°25 se puede observar que existe una gran similitud en los picos característicos por lo que se puede apreciar que la zeolita no perdió cristalinidad al aplicar la metodología al igual que con los sólidos monometálicos. Sin embargo se observa una pequeña disminución en la intensidad de dichos picos característicos, posiblemente asociado a la incorporación de los metales al soporte.

En las figuras N°26 y N°27 se presentan los difractogramas correspondientes a sólidos bimetálicos soportados en zeolita intercambiada, de la misma manera que en el caso anterior se realizó la comparación de estos sólidos bimetálicos sintetizados (Pt-Cu/NaHY y Pt-Sn/NaHY) con sus respectivos soportes, donde se observó exactamente el mismo comportamiento que en el caso presentado anteriormente en la figura N°25, es decir el método poliol asistido por microondas no afectó la cristalinidad del soporte, sin embargo existe una pequeña variación en la intensidad de los picos.

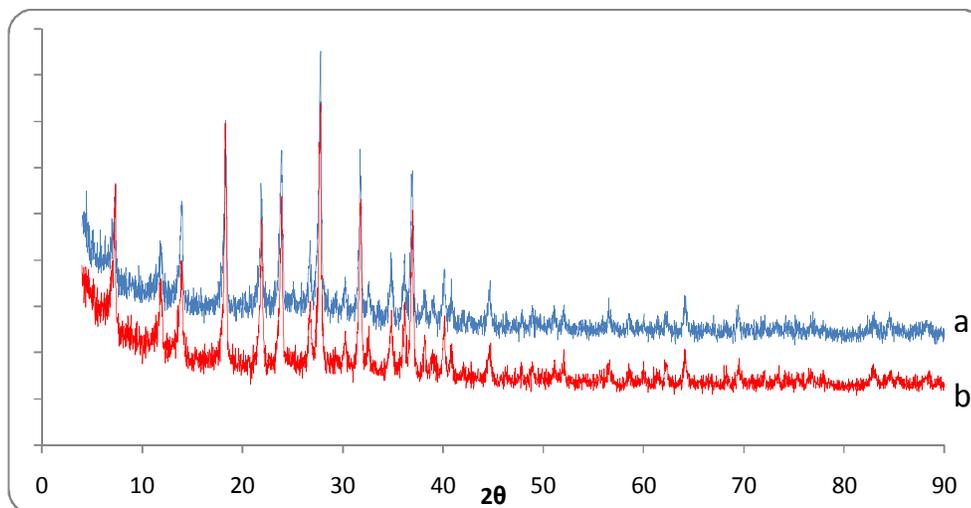


Fig. N° 26 Difractograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Cu/NaHY (b) NaHY

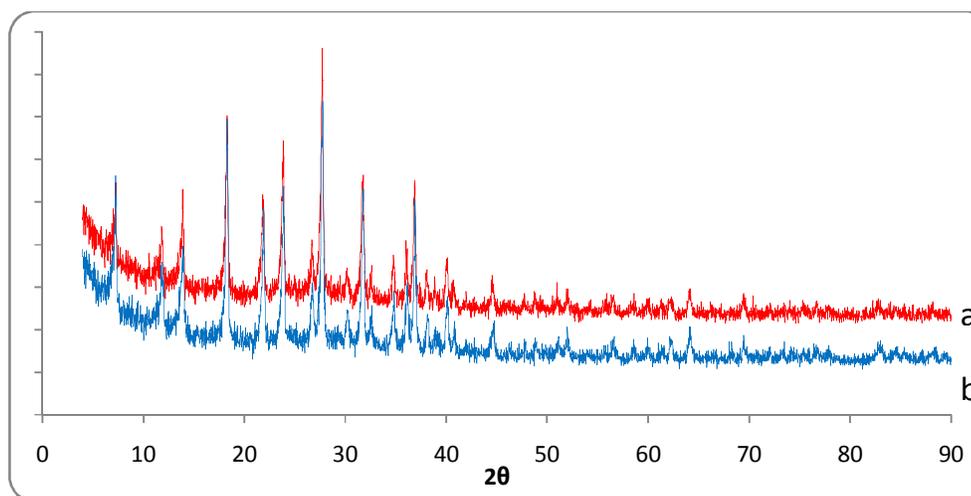


Fig. N° 27 Difractograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Sn/NaHY (b) NaHY

4.2.2 Análisis químico elemental

Este estudio permitió determinar la carga metálica de los sólidos seleccionados, reportando los resultados que se presentan en la siguiente tabla

Tabla N° 10 Análisis químico elemental de los sólidos seleccionados

Sólido	Pt %p/p	Sn %p/p	Cu %p/p	X _{Cu} (Teórico)	X _{Cu} (Exp)	X _{Sn} (Teórico)	X _{Sn} (Exp)
Pt/HY	0,53	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Pt-Cu/NaY	0,5	-----	0,73	0,70	0,81	-----	-----
Pt-Sn/NaHY	0,54	1,25	-----	-----	-----	0,70	0,79

Se escogió un sólido de cada soporte para analizar lo que sucedía con la carga metálica, como se observa en la tabla anterior la carga metálica de platino se mantiene casi constante, con valores muy cercanos para los tres soportes, en el caso del segundo metal (Cu y Sn) también se reportan valores similares a los esperados según los resultados que se presentan en la tabla anterior donde la relación atómica obtenida es similar a la teórica con un error de no más del 15%, en este sentido se sugiere que la metodología de preparación utilizada es adecuada y reproducible para la preparación de sólidos mono y bimetálicos de Pt, Pt-Cu y Pt-Sn, soportados en zeolita Y.

4.2.3 Adsorción física de nitrógeno a -196°C

En el análisis de área superficial específica (ASE) realizado a los sólidos metal-soportados sin ser sometidos a ningún tratamiento térmico, se presenta la tabla N°11 que se muestra a continuación.

Tabla N° 11 Área superficial específica de los sólidos metal-soportados

Sólido	ASE (m ² /g)
Pt/NaY	39
Pt-Cu/HY	20
Pt-Sn/NaHY	38

Como se puede observar en la tabla anterior los valores de ASE de los sólidos estudiados sufren una disminución bastante considerablemente con respecto a los valores iniciales reportados en la tabla N°9, este fenómeno puede ser atribuido a varios factores entre los que podemos mencionar: la presencia de compuestos orgánicos formados a partir del etilenglicol que pueden estar adsorbidos en la superficie de los sólidos y/o a la posibilidad de formación de complejos entre estos compuestos orgánicos y la fase metálica que poseen gran tamaño y bloquean los poros hacia el nitrógeno.

Cabe destacar que luego del proceso donde los sólidos se llevan a sequedad bajo evaporación a temperatura controlada, estos son sometidos solo a un proceso de secado en la estufa durante aproximadamente doce (12) horas, en donde la temperatura máxima alcanzada esta alrededor de los 110 °C, aparentemente el proceso de secado del sólido en la estufa previo a la medida del ASE no es capaz de retirar aquellos compuestos que puedan estar adsorbidos en la superficie de los sólidos imposibilitando lograr áreas similares a las del sólido soporte

Para observar el efecto que tiene un proceso térmico (similar al proceso de activación que se le da a estos tipo de sólidos al momento de hacer pruebas catalíticas determinadas) sobre el ASE de estos sólidos, se realizaron medidas de ASE al sólido que obtuvo la menor área en las pruebas previas (Pt-Cu/HY), el tratamiento térmico que se realizó fue en una rampa de calentamiento a 10 °C por minuto de 40°C a 600°C, bajo flujo de hidrógeno, el valor se muestra en la tabla N°12 que se muestra a continuación.

Tabla N° 12 Área superficial específica del sólido Sn/HY luego del proceso de reducción

Sólido	ASE m ² /g
Pt-Cu/HY	290

Como se puede observar en la tabla anterior el valor de ASE aumenta considerablemente con respecto al reportado en la tabla N°12, estos si bien no alcanzan valores similares a los reportados para el soporte respectivo, presentan un aumento considerable con respecto al sólido sin el proceso térmico de reducción, esto pudiera indicar que con un proceso de reducción más exigente, por ejemplo, unas seis (6) horas bajo flujo de hidrógeno a 500 °C la recuperación de ASE será aun mayor, tal fue el caso de Morales y Rueda ⁽²⁾, quienes obtuvieron áreas muy similares a las iniciales luego de un tratamiento térmico de reducción más riguroso, sugiriendo así que las suposiciones discutidas anteriormente al respecto son validas y que los sólidos alcanzaran una ASE adecuada al momento de la fase de activación previo a las pruebas catalíticas a realizar.

4.2.4 Desorción de amoniaco a temperatura programada

Esta técnica permitió determinar de manera relativa el grado de acidez y la distribución de los sitios ácidos de los sólidos preparados una vez que se soporta la fase metálica, en las figuras siguientes se muestran los termogramas correspondientes a los sólidos monometálicos y bimetálicos Pt/NaY, Pt-Cu/NaY, Pt-Cu/HY, Pt-Cu/NaHY, Pt-Sn/NaY, y Pt-Sn/HY, comparándolos con los soportes correspondientes. En la figura N°28 que se presenta a continuación se muestran los termogramas correspondientes al sólido Pt/NaY con su respectivo soporte.

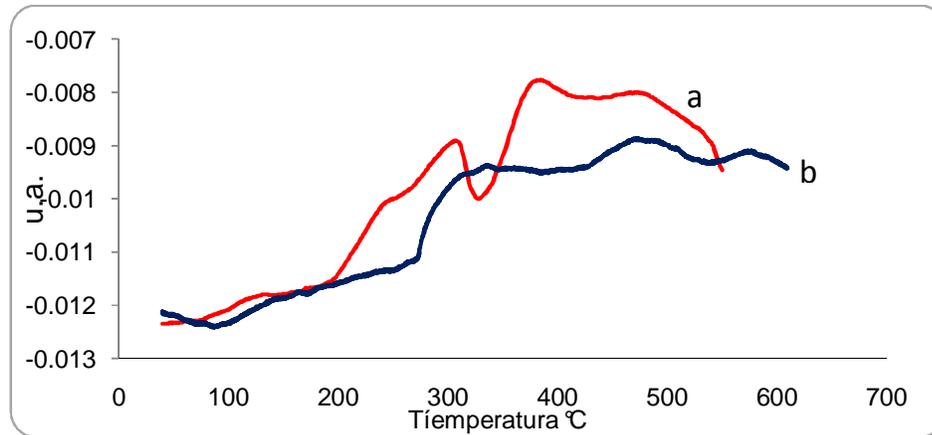


Fig. N°28 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt/NaY (b) NaY

En la figura anterior se puede observar la presencia de dos picos bien diferenciados en la señal del sólido soportado Pt/NaY, los cuales representan los sitios ácidos de débil y media fuerza en el pico que se encuentra entre 250°C y 300°C; y los sitios ácidos fuertes en un pico entre 370°C y 400°C. A diferencia del soporte sódico (NaY) en este sólido se puede diferenciar los diferentes tipos de sitios ácidos, esto puede ser atribuido a la presencia del platino en la estructura del sólido. En la figura N°29 que se muestra a continuación se muestran los termogramas de los sólidos bimetalógicos con los diferentes soportes.

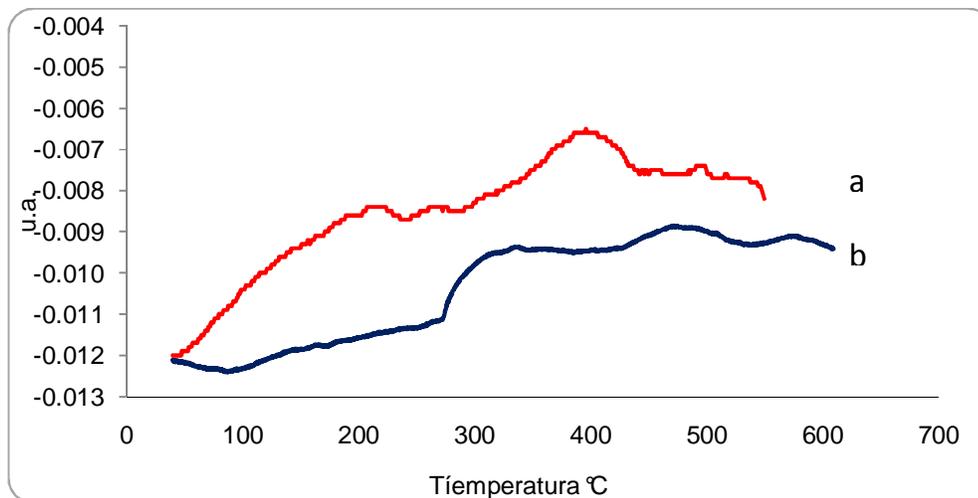


Fig. N°29 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Cu/NaY (b) NaY

En la figura anterior se presenta un pico que alcanza su máximo aproximadamente a los 200 °C el cual representa los sitios de fuerza acida débil y se presenta otro pico a los 400°C que representa los sitios ácidos fuertes. Al comparar este solido con el soporte NaY se puede observar que el mismo presenta un aumento en la intensidad de la señal, así como también la aparición de sitios de fuerza ácida débil que no estaban en el soporte, se puede sugerir entonces que la fase metálica de alguna manera permite una redistribución de los sitios ácidos.

En la figura N°30 que se muestra a continuación se presenta el termograma correspondientes al sólido Pt-Cu/HY con su respectivo soporte

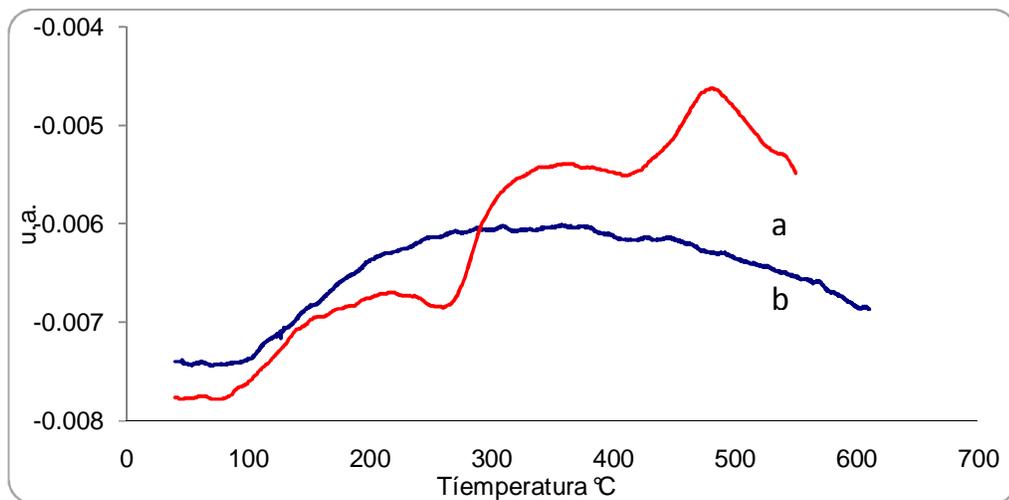


Fig. N°30 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Cu/HY (b) HY

En la figura anterior se observan los tres picos que muestran los diferentes tipos de sitios ácidos. Los sitios débiles, entre 150° y 250°C de fuerza ácida moderada entre 300°C y 360°C. Los sitios ácidos fuertes al igual que los sitios moderados se encuentran desplazados en comparación a los sitios ácidos fuertes del solido monometálico de platino, en este caso entre 450° y 500°C lo que implican que posee sitios de mayor fuerza acida que el solido monometálico debido al desplazamiento de los picos hacia mayores temperaturas.

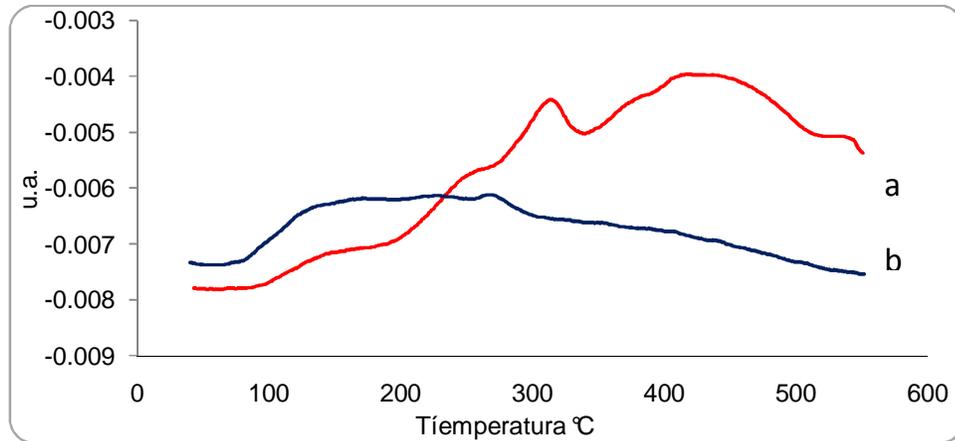


Fig. N°31 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Cu/NaHY (b) NaHY

En la figura N°31 se observan los dos picos que muestran los diferentes tipos de sitios ácidos. Los sitios débiles y de fuerza acida moderada que alcanza el máximo aproximadamente a los 300°C. Los sitios ácidos fuertes se observan en el pico que alcanza el máximo aproximadamente a los 420°C. Al igual que en el sólido soportado en la zeolita protónica, el soportado en la zeolita intercambiada, posee sitios ácidos diferenciables mediante la técnica de TPD-NH₃, observándose una redistribución de los sitios ácidos, presentando mayor cantidad de sitios ácidos fuertes. Así mismo al igual que el sólido monometálicos de platino sobre el soporte sódico existe una diferencia entre los diferentes tipos de sitios ácidos, atribuida al platino.

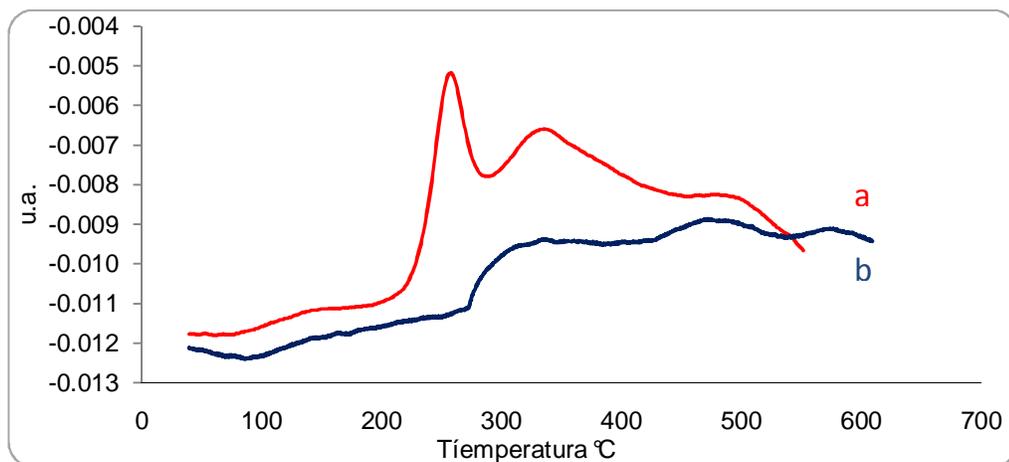
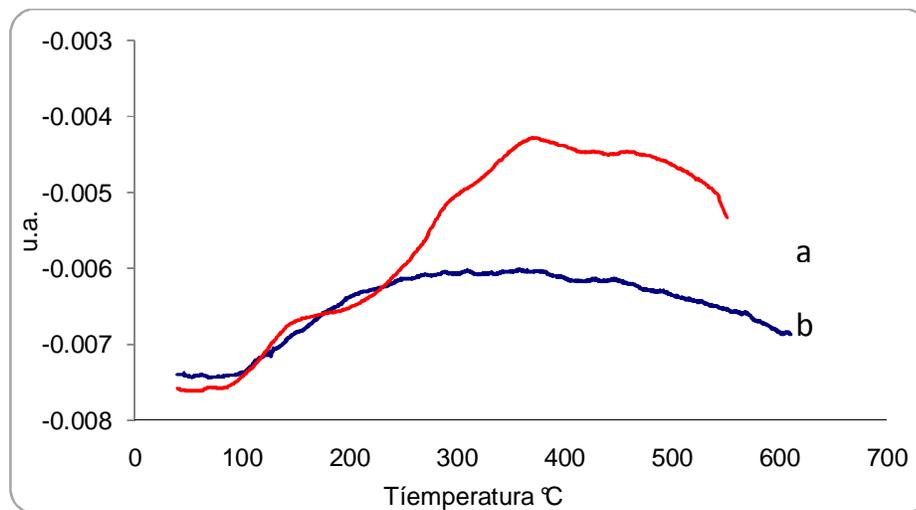


Fig. N°32 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Sn/NaY (b) NaY

El termograma anterior correspondiente a la comparación del sólido Pt-Sn/NaY con el termograma del soporte sódico (NaY), se puede apreciar que el sólido bimetalico presenta un pico en 250°C que implica la presencia de sitios de fuerza acida débil, así como también dos picos más que representan los sitios de fuerzas moderadas y fuertes, el primer pico posee el máximo en 320°C aproximadamente, y el segundo que presenta un hombro entre 450°C y 500°C, y al igual que los sólidos soportados anteriores existe mayor diferencia entre los diferentes tipos de sitios ácidos. La figura N°33 que se presenta a continuación se presenta el termograma de los mismos metales soportados sobre la zeolita en forma protónica, en la cual se observa un solo pico desde los 250°C y no se pueden diferenciar los diferentes tipos de sitios ácidos, como si ocurre para el sólido Pt-Sn/NaY



N°33 Termograma correspondiente a los sólidos (a) Pt-Sn/HY (b) HY

Este comportamiento en donde no se pueden diferenciar los diferentes tipos de sitios ácidos puede estar ocurriendo debido a la presencia del estaño o la posibilidad de que estos dos metales, estaño y platino, estén formando algún tipo de aleación. Además este sólido protónico presenta el pico no diferenciado a mayores temperaturas, lo que implica una mayor fuerza acida.

4.2.5 Reducción a temperatura programada

En la figura N°34 que se presenta a continuación se observan los perfiles de reducción a temperatura programada de los sólidos monometálicos de platino sobre zeolita **Y** en su forma sódica y en su forma intercambiada, en los mismos se observan picos de muy poca intensidad lo que indica la facilidad para reducir las especies metálicas presentes en los sólidos, en el caso de la zeolita intercambiada Pt/NaHY se obtuvieron dos picos, el primero bien definido a una temperatura de 290 °C aproximadamente y un segundo pico más ancho y menos definido a 450 °C aproximadamente. El caso de la zeolita **Y** en forma protónica (Pt-HY) fue preparado de manera similar y reportado por Husley Morales y Elda Rueda en su trabajo de investigación ⁽²⁾, en el cual obtuvo un pico de consumo de hidrógeno en aproximadamente 290 °C para el sólido mencionado.

Para el caso de la zeolita sódica se observa un único pico ancho en aproximadamente 480 °C, como se planteo anteriormente, el resultado obtenido en la investigación previa mencionada ⁽²⁾ es similar al obtenido para el caso de la zeolita intercambiada, entonces el pico de consumo de hidrógeno reportado en 290 °C aproximadamente fue atribuido a especies de Pt⁺² presentes en el sólido, con respecto al segundo pico de consumo de hidrógeno presente en este sólido a 450 °C aproximadamente puede estar asociado a una fuerte interacción metal-soporte ⁽³²⁾, así como también la reducción de especies Pt⁺² presentes en las zonas poco accesibles de la zeolita **Y**, como por ejemplo, las cajas sodalíticas ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾.

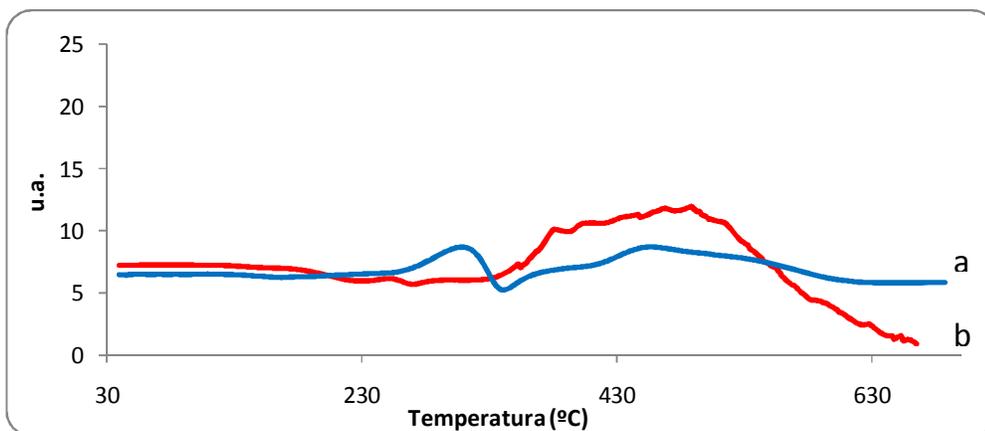


Fig. N°34 TPR correspondiente a los sólidos (a) Pt/NaHY, (b) Pt/NaY

El caso restante es el de la zeolita en forma sódica (Pt-NaY), en donde se observa la ausencia del primer pico presente en la zeolita intercambiada, lo que nos da indicios de que la fase metálica está en su mayoría en forma cerovalente o reducida, ya que como se menciona anteriormente la señal ancha desplazada un $\Delta T: +10\text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente con respecto al sólido intercambiado (Pt-NaHY) que se observa en este gráfico, se atribuye a las especies de Pt^{+2} presentes en las zonas poco accesibles del soporte y está asociado con una fuerte interacción metal-soporte.

Cabe destacar que la presencia de sodio en el sólido produce un desplazamiento en los picos de consumo de hidrógeno hacia temperaturas mayores y picos de mayor intensidad, lo que nos indica que de alguna manera la presencia del sodio en los sistemas, además de disminuir la acidez, interacciona con la fase metálica soportada haciéndola un poco menos reducible aumentando la interacción metal-soporte.

En la figura N°35 que se presenta a continuación se observan los perfiles de reducción a temperatura programada de los sólidos bimetálicos de Pt-Cu sobre los tres soportes utilizados, se puede observar picos entre los 350 y 650 $^\circ\text{C}$, en el caso de la zeolita sódica tenemos un pico a aproximadamente 580 $^\circ\text{C}$, para la intercambiada un pico de menor intensidad que el anterior en aproximadamente 500 $^\circ\text{C}$ y por último en el caso de la zeolita protónica tenemos un pico de aún menos intensidad a 375 $^\circ\text{C}$ aproximadamente.

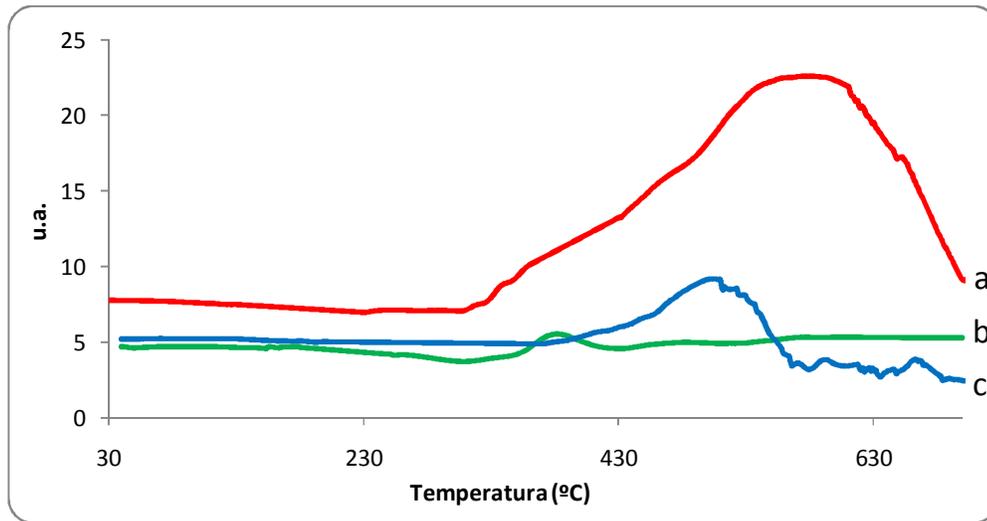


Fig. N°35 TPR correspondiente a los sólidos: (a) Pt-Cu/NaY (b) Pt-Cu/HY (c) Pt-Cu/NaHY

En el caso de la zeolita en forma sódica (Pt-Cu/NaY) tenemos el pico de mayor intensidad en el orden de los 580 °C, este pico de consumo de hidrógeno es atribuido a la reducción de iones de Cu^{+2} a Cu^0 ⁽²¹⁾ la alta temperatura de reducción reportada puede deberse a la posible inclusión de los iones cúpricos en las cajas sodalíticas y en los prismas hexagonales de la estructura, además de la posibilidad de que estos se coordinen de alguna manera con los átomos de oxígeno presentes en la estructura y en el posible exceso de solvente, cabe destacar que el termograma respectivo no indica la existencia de algún otro pico de consumo de hidrógeno lo que puede estar indicando que la fase metálica de platino quedó reducida en su totalidad con la metodología empleada.

Para la zeolita intercambiada (Pt-Cu/NaHY) se reporta un pico de mucho menos intensidad en 500 °C aproximadamente, similar al caso anterior tenemos un sólido bimetalico que reporto un solo pico de consumo de hidrógeno, lo que nos pudiese estar sugiriendo que uno de los metales se encuentra totalmente en forma metálica ó cerivalente, ya que no hay indicios de reducción de varias especies al mismo tiempo, la temperatura reportada en este caso sugiere que el pico obtenido está relacionado con la reducción de iones Cu^{+2} a Cu^0 , similar al caso anterior pero

con un desplazamiento considerable que se atribuye a la menor interacción metal-soporte que ofrece este sólido, se debe destacar que la señal obtenida en este caso es de muy baja intensidad comparada con el caso anterior lo que nos sugiere que en este sólido hay buena parte de especies metálicas en forma cerovalente reducidas con la metodología utilizada.

En el último de los casos tenemos la zeolita en su forma protónica (Pt-Cu/HY) el cual reporta un pico de consumo de hidrógeno en aproximadamente 375 °C, este pico es prácticamente insignificante en cuanto a intensidad si lo comparamos con los casos anteriores, este es atribuido a algunos iones cúpricos que pudieron haberse alojado en diversos sitios del soporte⁽³⁵⁾ además de una menor interacción metal-soporte, todos estos datos sugieren que con la metodología empleada el proceso de reducción de la fase metálica de los sólidos se ve favorecida significativamente.

Para este sistema (Pt-Cu) tenemos un comportamiento similar al monometálico de platino con respecto a la influencia de la presencia de sodio en los sólidos, se puede observar claramente como los picos se desplazan a temperaturas de reducción mayores y con mayores intensidades a medida que la cantidad de sodio aumenta en el sólido, como se dijo anteriormente este comportamiento lo atribuimos al fortalecimiento de la interacción metal-soporte debido a la presencia del sodio.

En el gráfico que se presenta a continuación se observan los perfiles de reducción a temperatura programada de los sólidos bimetalícos de Pt-Sn sobre los tres soportes utilizados, en el caso de la zeolita sódica tenemos dos picos uno a 300 °C aproximadamente y el segundo a 620 °C aproximadamente, para la intercambiada tenemos picos menor intensidad que el caso anterior en aproximadamente 280 °C y 570 °C, por último en el caso de la zeolita protónica se observan picos de aún menos intensidad y menos definidos a 80 y 520 °C aproximadamente.

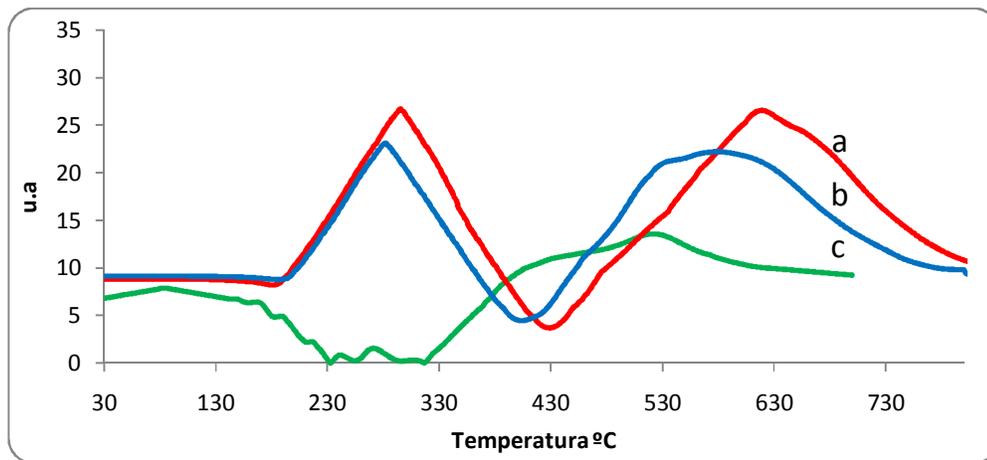


Fig. N°36 TPR correspondiente a los sólidos: (a) Pt-Sn/NaY, (b) Pt-Sn/NaHY, (c) Pt-Sn/HY

Teniendo como soporte la zeolita sódica se reportan los picos de consumo de hidrógeno de mayor intensidad, el pico de 620 °C es atribuido a especies de óxido de estaño con una fuerte interacción con el soporte^{(36) (37)} el pico restante en aproximadamente 300 °C es atribuido a especies de óxido de estaño que se reducen en las proximidades del platino, simultáneamente con especies de Pt^{+2} , dando como resultados posibles aleaciones metal-metal⁽³⁶⁾, la presencia de cloro en las sales precursoras facilita la interacción entre estos metales⁽³⁷⁾.

En el caso de la zeolita intercambiada (Pt-Sn/NaHY) como soporte tenemos un caso similar al anterior, la única diferencia apreciable es que la intensidad de los picos es un poco menor y estos están desplazados levemente a menores temperaturas ($\Delta T \approx 20$ K), el análisis de este termograma será entonces el mismo que en el caso anterior atribuyéndole el leve desplazamiento de los picos a una

menor interacción con el soporte, atribuida principalmente a la cantidad de sodio presente en el sólido, el comportamiento de este sistema (Pt-Sn) es similar a los anteriores en cuanto a este respecto.

Para la zeolita protónica como soporte tenemos un desplazamiento considerable de los picos de consumo de hidrógeno hacia menores temperaturas, picos de menor intensidad y mucho menos definidos.

4.2.6 Quimisorción de CO

La técnica de quimisorción fue aplicada con el propósito de determinar la dispersión del platino, cobre y estaño en los soportes zeolíticos, sin embargo, al igual que en los experimentos de Esteves y Maldonado⁽³⁸⁾, la quimisorción de CO no mostro los resultados esperados, ya que la dispersión determinada a partir de esta técnica es nula. Se cree que esto ocurre debido a la presencia de etilenglicol en el soporte que puede estar formando una película que cubre las especies metálicas y evita la quimisorción de CO en los centros metálicos.

4.2. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Esta técnica fue aplicada con el fin de determinar los estados de oxidación de las especies presentes en los sólidos preparados bajo la metodología de estudio, se logró realizar el estudio de solo dos muestras bimetalicas (Pt-Cu/NaHY y Pt-Cu/HY) debido a complicaciones con el equipo utilizado, sin embargo estos resultados fueron suficientes para poder concluir al respecto. Las muestras fueron analizadas en las regiones del C1s, O1s, Pt4f y Cu2p.

En la figura N°37 que se presenta a continuación se muestra el espectro XPS en la región C1s para el sólido Pt-Cu/NaHY

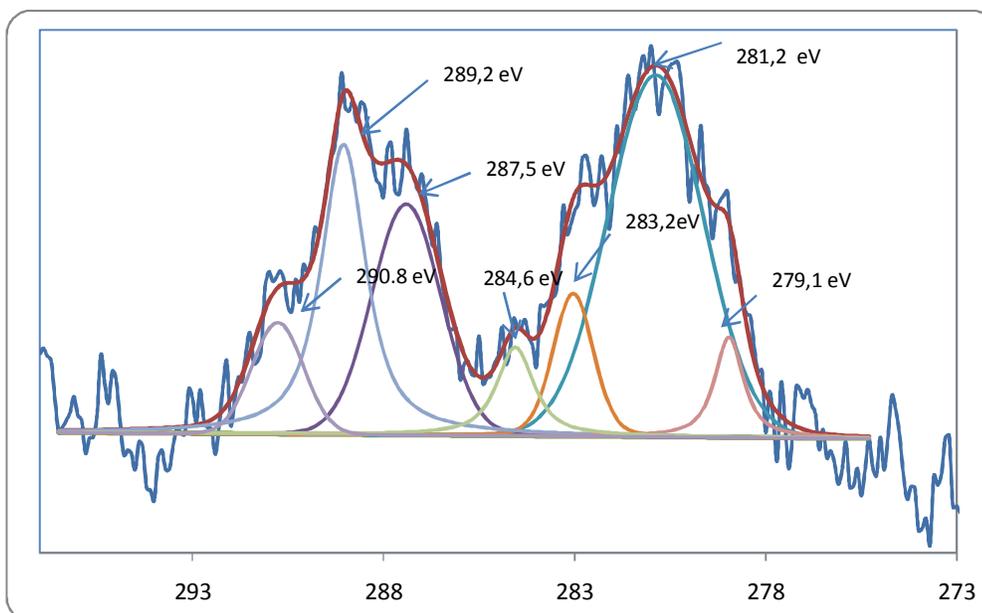


Figura N°37 Espectro XPS en la región C1s para el sólido Pt-Cu/NaHY

En este gráfico se puede observar el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/NaHY, donde se muestran los picos obtenidos con un rango ya reportado como diferentes especies de C1s, que va desde 279,1 eV hasta 290,8 eV, con el pico de menor intensidad centrado en 284,6 eV referencia del C1s, los picos por debajo de esta referencia por ejemplo 283,2 eV y 281,2 eV son atribuidos a enlaces Al-O-C presentes en especies poliméricas⁽³⁹⁾, sugiriendo la posible presencia de estas en la superficie de los sólidos y formadas a partir del etilenglicol, además de enlaces que relacionan átomos de carbón con Si y Al⁽⁴⁰⁾,

posiblemente presentes en la interacción del solvente utilizado con el soporte y las relaciones de estos carbonos con la estructura del mismo respectivamente.

Por otra parte los valores por encima de la referencia como por ejemplo el 289,2 eV, son atribuidos a especies oxidadas como enlaces C=O que posiblemente se estén formando debido a la interacción presente con el etilenglicol utilizado en la preparación.

En la figura N°38 que se muestra a continuación se presenta el espectro XPS para el sólido Pt-Cu/NaHY

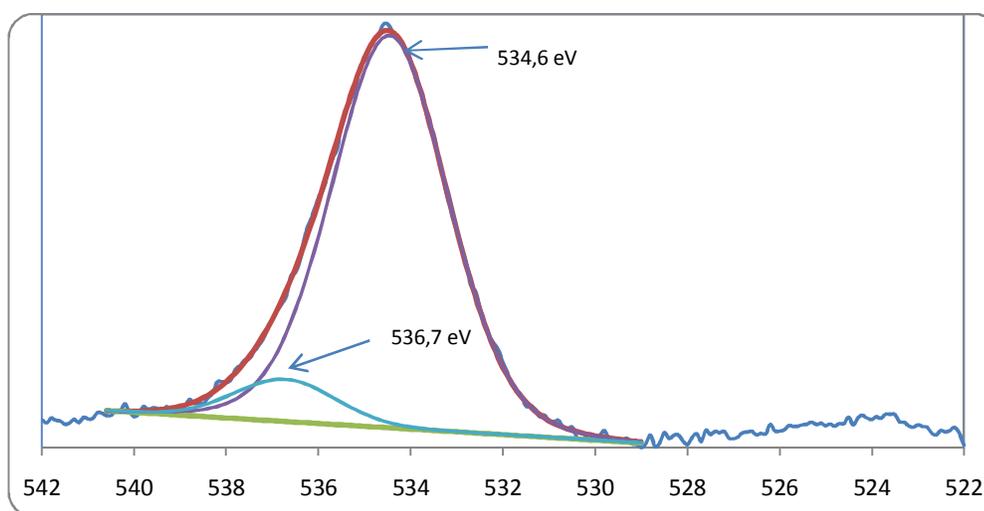


Figura N°38 Espectro XPS en la región O1s para el sólido Pt-Cu/NaHY

En el gráfico anterior se muestra el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/NaHY, en la región del O1s, donde podemos encontrar dos picos con energías de enlace en 534,6eV y 536,7eV, el primero de estos es atribuido a la posible presencia de especies polimericas del tipo $\text{CH}_3\text{-O-C=O-CH-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO=O-CH}_3\text{)}$ ⁽⁴¹⁾ que de alguna manera pudiesen estarse formando a partir del etilenglicol, resultados similares pudieron observarse en el espectro correspondiente a la región C1s del mismo sólido. y el segundo pico de intensidad prácticamente despreciable no fue posible ser asignado a ninguna especie reportada en la literatura.

En la figura N°39 que se muestra a continuación se presenta el espectro XPS en la región Pt4f para el sólido Pt-Cu/NaHY.

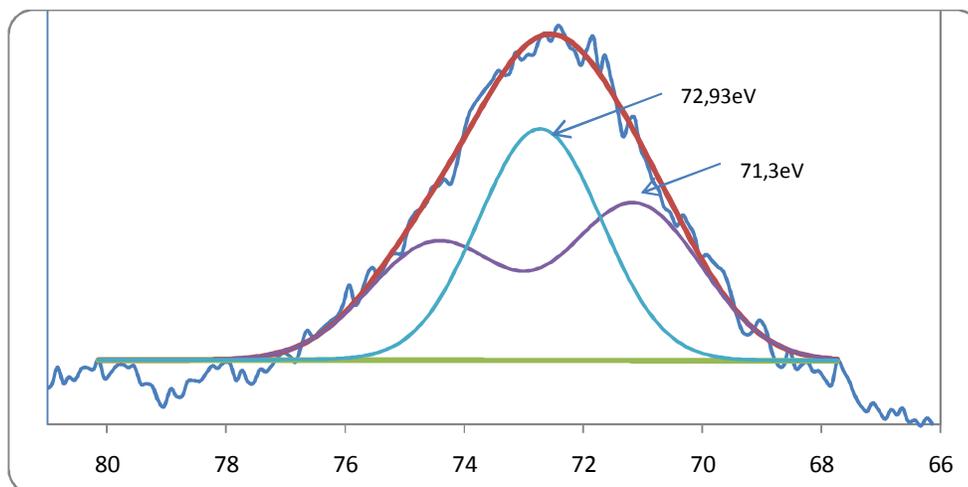


Figura N°39 Espectro XPS en la región Pt4f para el sólido Pt-Cu/NaHY

En el gráfico anterior se muestra el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/HY en la región del Pt4f, obteniéndose valores de 72,93V y 71,3 eV, en el primer caso se tiene un singlete no característico de especies de platino por tanto este puede atribuirse a enlaces poliméricos Al-O-C^{(39) (42)}, estos resultados son consecuentes con los obtenidos en el espectro presentado en la figura N°37 para la región C1s y en la figura N°38 para la región O1s del mismo sólido, además esta señal puede ser atribuida a enlaces del aluminio presente en la estructura del soporte⁽⁴³⁾. En el caso del segundo pico se tiene un doblete característico a especies de platino reducidas presentes en la superficie del sólido⁽⁴⁴⁾.

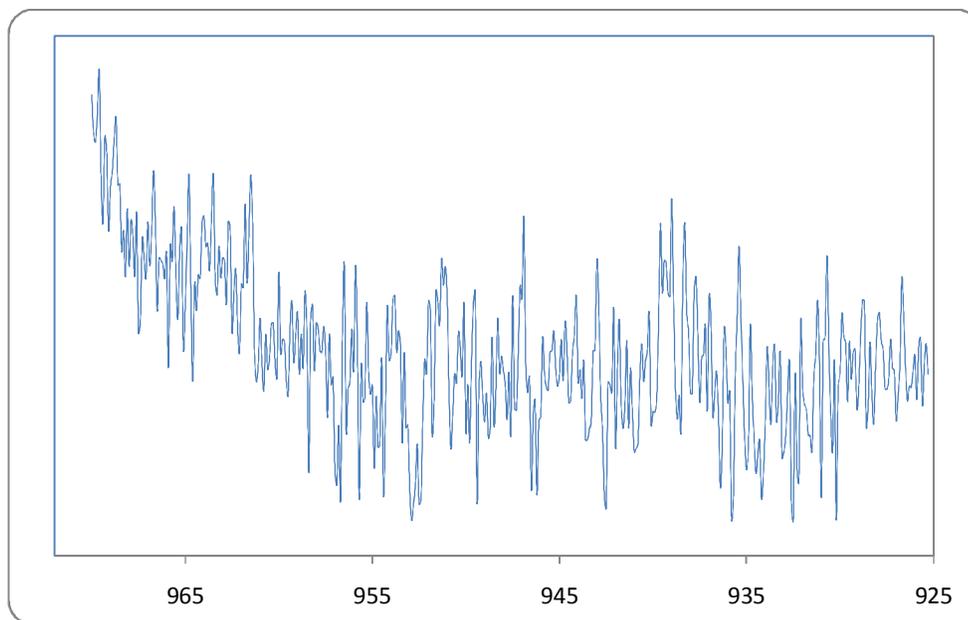


Figura N°40 Espectro XPS en la región Cu2p para el sólido Pt-Cu/NaHY

En el gráfico anterior se muestra el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/NaHY en la región del Cu2p, al igual que en el caso anterior se puede observar que la señal obtenida no permite concluir nada al respecto debido a que estas son señales de poca intensidad con un ruido bastante importante, lo que sugiere que el cobre en el sólido no está presente de forma clara a nivel superficial, o por lo menos en cantidades no detectables por el equipo utilizado.

En la figura N°41 presentada a continuación muestra el espectro XPS correspondiente al sólido Pt-Cu/HY en la región C1s

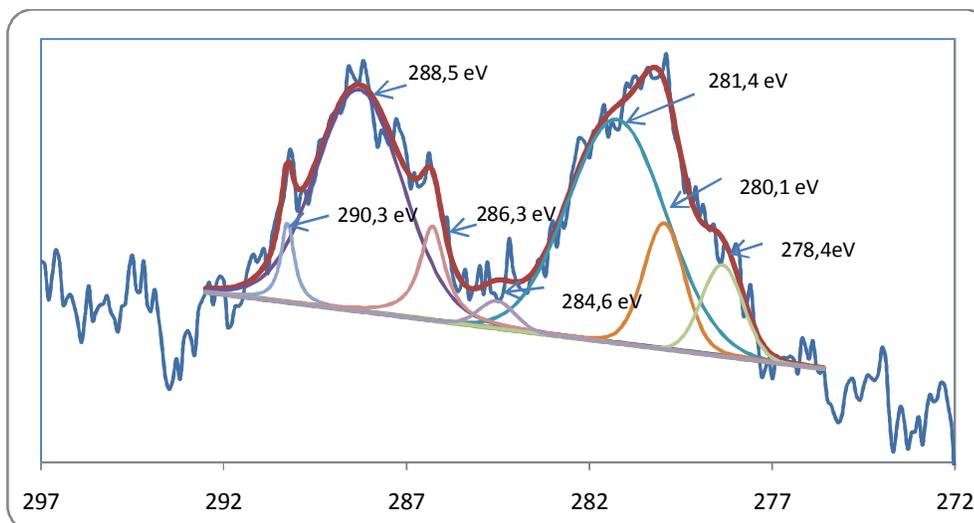


Figura N°41 Espectro XPS en la región C1s para el sólido Pt-Cu/HY

En el gráfico anterior podemos encontrar que las energías de enlace obtenidas están en el rango que va desde 278,4 eV hasta 290,3 eV. El pico en 284,6 eV es un valor de referencia para el C1s y los valores mayores como los picos en 290,3 eV y 288,5 eV son atribuidos a especies de carbono oxidadas de tipo carbonilo posiblemente proveniente del etilenglicol utilizado en la preparación ⁽³⁸⁾. En el caso de los picos por debajo de la señal de referencia se pueden atribuir a posibles enlaces que relacionan átomos de carbón con Si y Al ⁽⁴⁰⁾, posiblemente presentes en la interacción del solvente utilizado con el soporte y las relaciones de estos carbonos con la estructura del mismo.

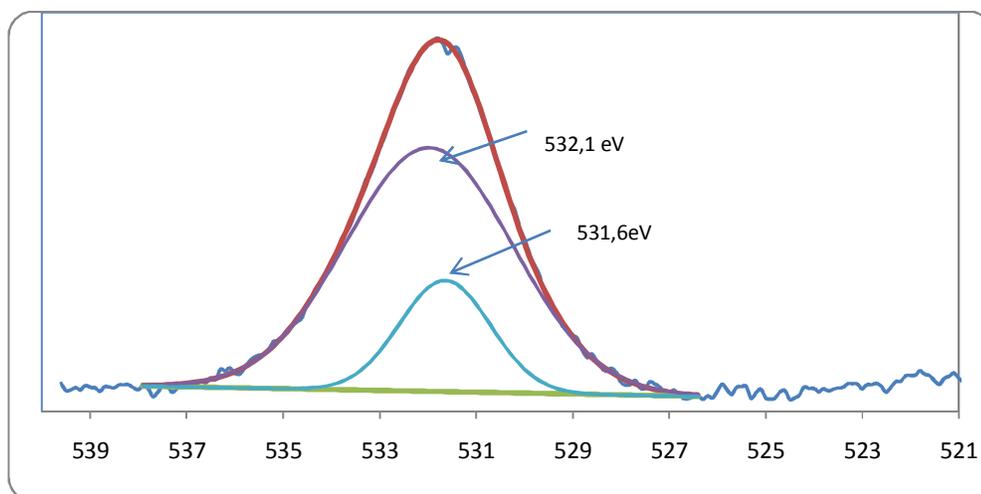


Figura N°42 Espectro XPS en la región O1s para el sólido Pt-Cu/HY

En el gráfico anterior se muestra el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/HY, en la región del O1s, donde podemos encontrar dos picos con energías de enlace en 532,1eV y 531,7eV, el primero de estos es atribuida a las especies provenientes del etilenglicol, este valor a sido reportado para enlaces C=O y OH y el segundo pico de menor intensidad es atribuido al oxígeno presente en la estructura zeolitica ya que este valor a sido reportado específicamente para zeolita Y y Gamma-alúmina (Al_2O_3)⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾.

En la figura N°43 que se muestra a continuación se presenta el espectro XPS en la región Pt4f para el sólido Pt-Cu/HY.

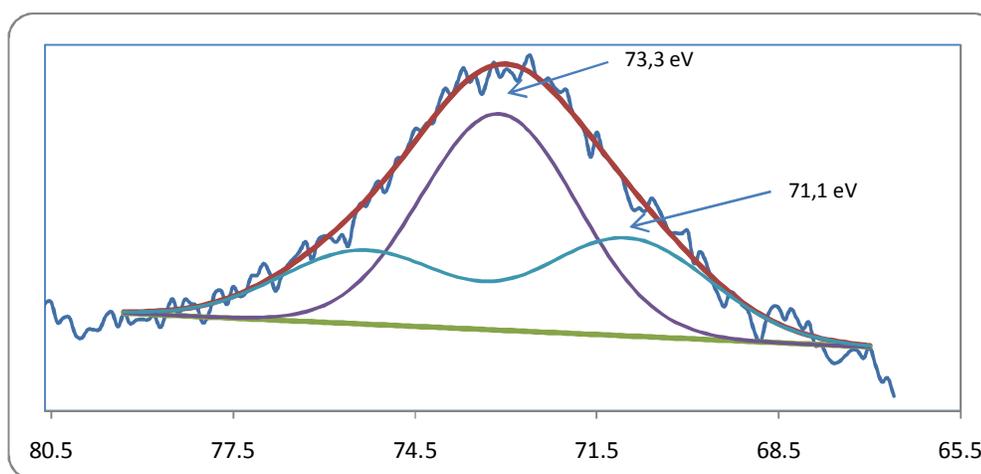


Figura N°43 Espectro XPS en la región Pt4f para el sólido Pt-Cu/HY

En el gráfico anterior se obtiene un singlete no característico de especies de platino en 73,3 eV, que puede ser atribuido al aluminio presente en la estructura zeolítica ⁽⁴⁷⁾, además de un doblete en 71,1 eV el que puede ser atribuido a especies de platino reducidas presentes en la superficie del sólido ⁽⁴⁴⁾.

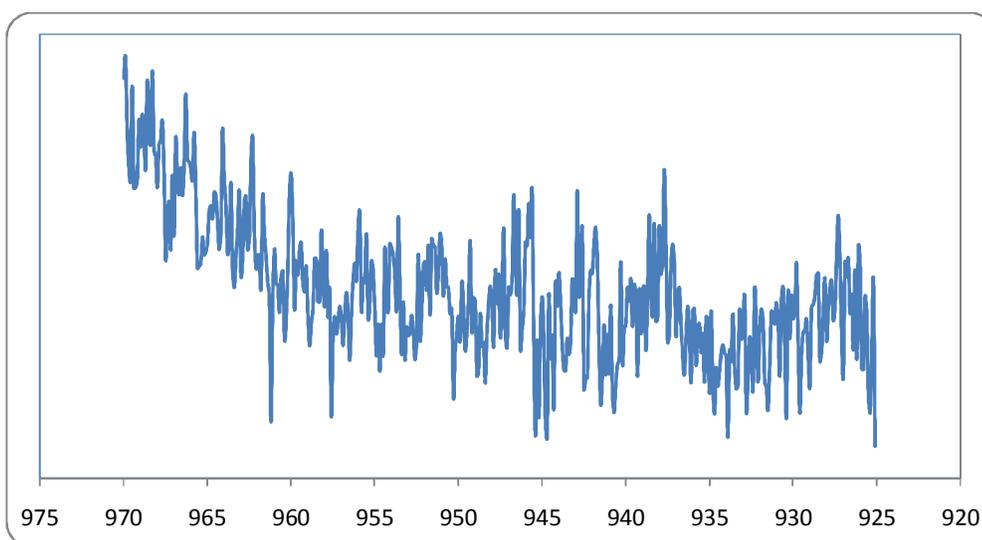


Figura N°44 Espectro XPS en la región Cu2p para el sólido Pt-Cu/HY

En el gráfico anterior se muestra el espectro correspondiente al sólido Pt-Cu/HY en la región del Cu2p, como se puede observar en la figura anterior la señal obtenida no permite concluir nada al respecto debido a que estas son señales de poca intensidad con un ruido bastante importante, lo que sugiere que el cobre presente en el sólido no está presente de forma clara a nivel superficial, o por lo menos en cantidades no detectables por el equipo utilizado.

Se puede apreciar una pequeña diferencia en cuanto a los enlaces señalados como posibles especies poliméricas formados en los sólidos si comparamos los resultados obtenidos en el sólido sobre zeolita intercambiada con el sólido en forma protónica, lo que sugiere la posibilidad que la presencia de sodio en el sólido intervenga de alguna manera favoreciendo la aparición de estas especies poliméricas provenientes de la interacción del etilenglicol con los sólidos preparados.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CAPITULO V CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones:

Mediante el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo especial de grado se pueden establecer las siguientes:

- ❖ El análisis de rayos X demostró que la metodología para la preparación de los soportes protónicos y sódico-protónicos no afecta la estructura y cristalinidad de los mismos.
- ❖ La metodología de incorporación de la fase metálica al soporte zeolítico probó a través del análisis de rayos X no afectar significativamente la estructura y cristalinidad del sólido.
- ❖ El área superficial específica de los sólidos se ve afectada considerablemente por el proceso de incorporación de la fase metálica en los mismos, debido principalmente a los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie de los sólidos, que bloquean el acceso a las moléculas de nitrógeno.
- ❖ El área superficial específica de los sólidos se restablece a valores aceptables luego de un simple tratamiento térmico bajo flujo de hidrógeno durante una hora a 500 °C, debido a la eliminación de los posibles compuestos orgánicos presentes en la superficie del sólido.
- ❖ La presencia de sodio en los sólidos produce un desplazamiento en los picos de consumo de hidrogeno hacia temperaturas mayores y picos de mayor intensidad, lo que nos indica que de alguna manera la presencia del sodio en el sistema, interacciona con la fase metálica soportada haciéndola un poco menos reducible aumentando la interacción metal-soporte.
- ❖ Las propiedades ácidas de los sólidos bimetálicos experimentan modificaciones por efectos de los metales soportados, de acuerdo a los resultados obtenidos en la termodesorción programada de amoníaco

- ❖ Bajo la metodología de preparación empleada, la quimisorción de H₂ y/o CO no es idónea ya que no aporta resultados concluyentes con respecto a la dispersión de la fase metálica en los sólidos.
- ❖ Los análisis de XPS reportan varias especies de carbón y oxígeno en la superficie del sólido evidenciándose así la presencia de compuestos orgánicos formados a partir del etilenglicol utilizado.

5.2 Recomendaciones

Para la realización de trabajos posteriores se hacen las siguientes recomendaciones:

- ❖ Se recomienda realizar un estudio de la relación entre el proceso de reducción a aplicar a las muestras y las posibles cantidades de compuestos orgánicos presentes en los sólidos, con el fin conocer bajo qué condiciones se pueden eliminar estos compuestos de la superficie de los sólidos sin sacrificar sus propiedades catalíticas.
- ❖ Realizar técnicas de análisis extra que permitan conocer específicamente como están constituidas estas especies oxidadas del etilenglicol presentes en los sólidos.
- ❖ Se recomienda utilizar un equipo como el rota-vapor en la fase de eliminación de solvente, (luego de la sonicación), con el fin de hacer este proceso aun más rápido, además de recuperar solvente que puede ser reutilizado en otras experiencias.
- ❖ Revisar la metodología empleada en el segundo intercambio, con el fin de buscar las condiciones necesarias para aumentar el porcentaje de intercambio de iones sodio en los sólidos preparados.
- ❖ Someter a un proceso de calcinación-reducción a algún sólido en particular con el fin de facilitar el proceso de caracterización del mismo para poder compararlo con los otros sólidos y luego de pruebas catalíticas concluir si este proceso sería aplicable.
- ❖ Realizar pruebas catalíticas a estos sólidos para poder concluir con respecto a las propiedades de los mismos en este aspecto.

Bibliografía

1. **G., Bond.** *Heterogeneous catalysis, Principles and Applications*. s.l. : Second editions. Oxford science publications, 1987.
2. *Trabajo Especial de Grado, Sintesis de catalizadores bifuncionales M/H-ZSM5 y M/H-Y utilizando radiación por microondas.* **Morales H., Rueda E.** 2007, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química.
3. *Trabajo Especial de Grado, Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt-Sn/HY para la Hidroisomerización de n-Pentano.* **M., Calcurian.** 2006, Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química.
4. *Rapid Synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation.* **Zhu, H., Zhang, C., Yin, Y.** 2004, Journal of Crystal growth.
5. **Bosch P., Schifter I.** *La zeolita una piedra que hierve*. Great Britain : John Willey & Sons., 1988.
6. **G., Gianetto.** *ZEOLITAS, Características, Propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas : EdIT Editorial Innovación Tecnológica, 1990.
7. **F., Cabot.** *Ensayo sobre Zeolitas*. España : Departamento de Química inorgánica y Química Técnica UNED, 2000.
8. *Trabajo especial de grado, Estudio de la transformación de Tolueno sobre catalizadores bimetálicos bifuncionales del tipo PtPd/HY y PtMo/HY.* **Avila Rosarmy., Esparragoza Maria.** 2007, Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química.
9. *Trabajo Especial de Grado, Hidroisomerización de n-Pentano sobre catalizadores con Pt o Pd soportados en tamices moleculares micro y mesoporosos.* **Gomez Luis., Ramirez Angel.** 2005, Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química.
10. *Trabajo Especial de Grado, Hidroisomerización de n-octano sobre catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo Pt/HY, Pt/HBeta y Pt-Cu/HY.* **J., Gonzalez.** s.l. : Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química, 1999.

11. *Trabajo Especial de Grado, Influencia del contenido de Sodio intercambiado sobre las propiedades catalíticas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Al]ZSM5 en la reacción de transformación de Acetona a MIBK.* **Iriarte Cherry., Villegas Thais.** 2006, Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química.
12. *Trabajo Especial de Grado, Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/[Al]ZSM5.* **Betzabeth, Barrera.** 2004, Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química.
13. *Trabajo Especial de Grado, Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/soporte (HZSM-5---Gamma Alumina) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida.* **Alarcon W., Diaz A.** 1997, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química.
14. *Trabajo Especial de Grado, Transformación de Acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H-[Ga]ZMS-5.* **Y., Diaz.** Universidad Central de Venezuela, Escuela de ingeniería Química : s.n., 2002.
15. *Preparación de catalizadores industriales.* **Perez M., Scott C.** Isla de Margarita : Primera escuela Iberoamericana sobre preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores, 2002.
16. *Synthesis and characterization of Nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol.* **Szu-Han W., Dong-Hwang C.** Tainan, Taiwan : s.n., 2003, Journal of colloid and interface Science.
17. *Synthesis and characterization of copper oxide (I) nanoparticles produced by pulse sonoelectrochemistry.* **Mancier V., Anne D.** 2008, Ultrasonic Chemistry, Vol. 15.
18. *Microwave synthesis and characterization os acetate-stabilized Pt nanoparticles supported on carbon for methanol electro-oxidation.* **Jie Zhao., Peng W., Weixiang C., Run L., Xiang L., Qiulin Nie.** Hangzhou, China : s.n., 2006, Journal of Power Sources.
19. **O., Angel Diaz.** *Fuentes de energías alternativas: Microondas y Ultrasonidos en síntesis orgánica.* Castilla : Universidad Castilla-La Mancha, 2006.
20. *Difracción de rayos X de muestras en polvo en primera Escuela Iberoamericana sobre preparacion, caracterización y escalamiento de catalizadores.* **G, Vitale.** Isla de Margarita : s.n., 2002.
21. *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.* **Borges P., Diaz K.** 2003, Universidad Central de Venezuela, Escuela de Ingeniería Química.
22. *Catalizadores Ru/SiO₂ y Ru/Al₂O₃ preparados por sol-gel para hidrogenación de tolueno.* **Orellana F., Plaza J., Urizar S.** 2000, Bol. Soc. Chil. Quim.
23. *A novel supported PtAuFe as CO-tolerant anod catalyst for proton exchange membrane fuel cells.* **Ma L. Zhang H, Liang Y.** 921-925, 2007, Catalyst Communications, Vol. 8.
24. *Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation.* **Zhaolin L., Bing G., Liang H.** 2006, Electrochemistry communications.
25. *Preparación and catalytic activity of Pt/C materials via microwave irradiation.* **Hong-Wen W., Rui-Xuan D., Hsin C., Ching L., Yui W., Chen Y.** Chun-li, Taiwan : s.n., 2006, Material Letters.
26. *Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation.* **Hai-Tao Z., Can-yaing Z.** 2004, Journal of Cristal Growth.
27. *Rapid synthesis of nanoscale colloidal metal cluster by microwave irradiation.* **Tu W., Liu H.** 2000, Journal of materials chemistry.
28. *Synthesis of gold nanorods and nanowires by a microwave-polyol method.* **Hashimoto, Masaharu.** Japon : s.n., 2004, Material Letters.
29. *Synthesis and characterization of bimetallic Ni-Cu particles.* **Bonet S., Dupont R.** 2003, Journal of Solid State Chemistry.
30. *Pt and Pt-Ru nanoparticles deposited on single-wall carbon nanotubes for methanol electro-oxidation.* **Zhaolin L., Xing Yi L.** 167, 2007, Journal of Power Sources.
31. *Pulse-microwave assisted polyol synthesis of highly dispersed high loading Pt/C electrocatalyst for oxigen reduction reaction.* **Shuqin Song., Yi Wang., Pei Kan Shen.** Guangzhou, China : s.n., 2007, Journal of Power Sources.
32. *Reducibility and hydrogen chemisorption properties of alumina.* **Ren-Yuan Tang., Ron-An Wu., Li-Wu Lin.** 1985, Journal of catalysis, Vol. 94.
33. *Catalyst characterization by probe reaction cyclopropane hydrogenolisis and benzene hydrogenation on platinum-alumina catalysis.* **Choren E., Lina el-**

- Chaar., Hernandez J., Arteaga ., Sanchez J.** 1992, Journal of molecular catalysis, Vol. 72.
34. *Characterization of bimetallic zeolite supported Pt-Pd catalyst by EXAFS TEM and TPR.* **Rades T., Polisset-Thofoin M., Fraissard J., Ryoo R., Pack C.** 1995, Studies in surfaces science catalysis, Vol. 98.
35. *Characterization and catalysis of Pt-Cu clusters in NaY.* **Moretti G., Wolfgang M., Sachtler H.** Illinois : s.n., 1989, Journal of catalysis.
36. *Behavior of bimetallic Pt-Sn/Al₂O₃ catalyst prepared by controlled surface reactions in the selective dehydrogenation of butane.* **Sonia B., Sergio de miguel., Irina B., Joznef L.** Santa fe, Argentina : s.n., 2008, journal of molecular catalysis.
37. **Ana, Pahissa Huidobro.** *Telas de carbon como soportes de catalizadores bimetalicos Pt-Sn, Tesis Doctorado.* Universidad de Alicante : Facultad de Ciencias, 2003.
38. *Trabajo Especial de Grado, Sintesis de catalizadores bifuncionales y bimetalicos Pd/H-ZSM5, Cu/H-ZSM5 y Pd-Cu/H-ZSM5 por reduccion quimica asistida por microondas.* **Estevez Alejandro., Maldonado Jorge.** Caracas : s.n., 2008.
39. *Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by X PS.* **J.M. MARTIN., L. VOVELLE., M. BOU., TH. LE MOGNE.** 1991, Applied surface science, Vol. 47.
40. *Ar⁺ ion beam effects on MxOy-alumina silica glasses.* **Landron C., Billard D., Massiot D., Peraudeau G., Coutres J.P., Erre R.** 83-91, 1986, Radiation effects, Vol. 98.
41. *Applications of ESCA to polymer Chemistry. XVII. Systematic Investigation of the Core Levels Of Simple Homopolymers.* **Clark D.T., Thomas H.R.** 1978, Polym. Sci. Polym. Chem.
42. *Caractérisation de l'interface Mylar / Al par analyses angulaires en spectroscopie de photoélectron ESCA.* **J.J. PIREAUX., M. CHTAIB., Q.T. LE., R. CAUDANO.** 258, 1991, Le Vide, les Couches Minces, Supplément .
43. *XPS-XAES study of charge transfers at Ni/Al₂O₃/Al systems.* **T.J., Sarapatka.** 1-2, 1993, Physics Letters, Vol. 212.
44. *X-ray photoelectron spectroscopy with X-ray photos of higher energy.* **C., Wagner.** 2,518-523, Vac. Sci. Technol, Vol. 15.

45. *Recent advances in X-ray photoelectron spectroscopy studies of oxides.* **T.L, Barr.** 3, 1991, Vac. Sci Technol. , Vol. 9.

46. *Valance band spectra of aluminum oxides, hydroxides and oxyhydroxides interpreted by X alpha calculations.* **Sherwood P., Thomas S.** 1992, Anal. Chem., Vol. 64.

47. *Improving the accuracy of determination of line energies by ESCA: chemical state plots for silicon-aluminum compounds.* **C.D. WAGNER., H.A. SIX., J.A. TAYLOR.,W.T. JANSEN.** 1981, Applications of Surface Science, Vol. Vol 9, pp. 203-213.

CAPITULO VI

ANEXOS

CAPITULO VI ANEXOS

6.1 Cálculos Tipo

6.1.1 Cálculos para la preparación de sólidos monometálicos

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

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

Donde

m_{sal} = Masa de sal del metal

$m_{zeolita}$ = Masa del soporte zeolitico

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

M_{sal} = Peso molecular de la sal del metal

M_{metal} = Peso atomico del metal.

En el caso de la preparación de sólidos monometálicos de platino tenemos:

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

$$m_{sal} = 0,0173gr$$

6.1.2 Cálculos para la preparación de sólidos bimetálico del tipo M-N/Z:

6.1.2.1 Cálculo de los átomos de Pt presentes en el sólido

$$Atomos_{Pt} = \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ atomos}_{Pt}}{M_{sal} \cdot 1 \text{ mol}_{Pt}} \cdot m_{sal}$$

Entonces:

$$Atomos_{Pt} = \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ atomos}_{Pt}}{334 \text{ g/mol} \cdot 1 \text{ mol}_{Pt}} \cdot 0,0173 \text{ g} = 3,17 \cdot 10^{19}$$

6.1.2.2 Cálculo de los átomos necesarios del segundo metal, fijando una relación atómica X=0,7 Pt/N

$$X = 0,7 = \frac{Atomos_N}{Atomos_{Pt} + Atomos_N}$$

Suponiendo al Sn como el segundo metal

$$Atomos_{Sn} = \frac{Atomos_{Pt} \cdot 0,7}{1 - 0,7} = \frac{0,7 \cdot (3,17 \cdot 10^{19})}{(1 - 0,7)} = 7,27 \cdot 10^{19}$$

Entonces:

$$m_{sal Sn} = 7,2 \times 10^{19} \text{ Atomos}_{Sn} * \frac{\text{mol}_{Sn}}{6,02 \times 10^{23} \text{ átomos}_{Sn}} * \frac{\text{mol}_{sal Sn}}{\text{mol}_{Sn}} * \frac{225,63 \text{ gr}}{\text{mol}_{sal Sn}}$$

$$m_{sal Sn} = 0,027 \text{ gr}$$

De la misma forma en el caso del cobre:

$$Atomos_{Pt} = 3,17 \cdot 10^{19} Atomos_{Pt}$$

$$0,7 = \frac{Atomos_{Cu}}{Atomos_{Cu} + Atomos_{Pt}}$$

$$Atomos_{Cu} = \frac{0,7 \cdot Atomos_{Pt}}{(1 - 0,7)}$$

$$Atomos_{Cu} = 7,1x10^{19}$$

$$m_{sal\ Cu} = 7,1x10^{19} Atomos_{Cu} * \frac{mol\ Cu}{6,02x10^{23} atom\ Cu} * \frac{mol\ sal\ Cu}{mol\ Cu} * \frac{225,63334,1gr}{molsal_{Cu}}$$

$$m_{sal\ 2} = 0,03gr$$

6.1.3 Cálculo de la relación Si/Al para la zeolita Y protónica

Resultados del análisis químico

Muestra	%p/p si	%p/p Al	%p/p Na
ZHY	24,3 ± 0,6	6,81 ± 0,03	0,10 ± 0,01

Silicio:

$$C(M) = \frac{243000 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{\text{g}}{\text{mg}}}{0,1\text{l} * 28,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 8,660014 \text{ mol/l}$$

Aluminio:

$$C(M) = \frac{68000 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{\text{g}}{\text{mg}}}{0,1\text{l} * 26,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2,520385 \text{ mol/l}$$

Relación Si/Al:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{8,660014 \text{ mol/l}}{2,520385 \text{ mol/l}} = 3,436$$

6.1.4 Cálculo de la formula de malla de la zeolita Y en forma protónica

La suma de los átomos de silicio y aluminio estructural por celda unitaria en la zeolita Y es: 192 y la relación Si/Al obtenida mediante el análisis químico elemental realizado fue: 3,43 entonces:

$$Si + Al = 192$$

$$\frac{Si}{Al} = 3,43$$

Entonces:

$$Al = \frac{192}{3,43 + 1} = 43,28$$

$$Si = 192 - 43,28 = 148,71$$

Cálculo del número de átomos de Na^+ y H^+ por celda unitaria

Sodio (Na^+):

$$C(M) = \frac{1000 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{g}{mg}}{0,1l * 22,19 \frac{g}{mol}} = 0,045065 \text{ mol/l}$$

$$0,045065 \frac{mol}{l} * 0,1l * 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{mol} = 2,357 \cdot 10^{21} \text{ átomos de } Na^+$$

Protones (H^+):

Teóricamente son iguales a los moles de Aluminio, entonces:

$$2,520385 \frac{mol}{l} (Al) = 2,520385 \frac{mol}{l} (H^+)$$

$$2,520385 \frac{mol}{l} * 0,1l * 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{mol} = 1,517 \cdot 10^{23} \text{ átomos de } H^+$$

Porcentaje de sitios ácidos con Sodio:

$$\%Na = \frac{\text{Átomos de } Na^+}{\text{Átomos de } H^+} * 100$$

$$\%Na = \frac{2,357 \cdot 10^{21}}{1,517 \cdot 10^{23}} * 100 = 1,55\%$$

Cálculo del Na⁺ por celda unitaria:

$$Na^+ (celda unitaria) = \frac{\%Na^+ * Al(celda unitaria)}{100\%}$$

$$Na^+ (celda unitaria) = \frac{1,55\% * 43,28}{100\%} = 0,672$$

Cálculo del H⁺ por celda unitaria:

$$H^+ celda unitaria = Al (celda unitaria) - Na^+ (celda unitaria)$$

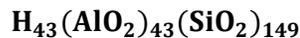
$$H^+ celda unitaria = 43,28 - 0,672 = 42,609$$

Entonces la formula de malla es:



6.1.5 Cálculo para el intercambio de la zeolita protónica con sodio

Obtenida la formula de malla por celda unitaria suponiendo que la zeolita está totalmente deshidratada y completamente protónica se tiene:



Teóricamente el número de átomos de aluminio presente en cada celda unitaria es igual al número de átomos de sodio ya que estos compensan la carga negativa, entonces:

$$43 mol Al * \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}}{1 mol} = 2,60 \cdot 10^{25} \text{ átomos de Al} = \text{ átomos de Na}^+$$

Para intercambiar el 50% de los sitios ácidos presentes se tiene:

$$0,5 * \left[2,60 \cdot 10^{25} \text{ átomos de } Na^+ * \frac{1 \text{ mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos}} \right] = 21,64 \text{ mol } Na$$

La sal de sodio utilizada para el intercambio fue nitrato de sodio ($NaNO_3$)

$$\frac{\text{mol } NaNO_3}{Na} = 1 \rightarrow 21,64 \text{ mol de } Na = 21,64 \text{ mol de } NaNO_3$$

$$21,64 \text{ mol } NaNO_3 * \frac{85 \text{ g}}{\text{mol}} = 1839,5 \text{ g } NaNO_3$$

Suponiendo que se tiene un mol de celda unitaria:

$$5760 \frac{\text{g}}{\text{mol}} * 1 \text{ mol} = 5760 \text{ g zeolita}$$

Para realizar el intercambio se fijó la cantidad de zeolita que se pondrá en contacto con el $NaNO_3$, con el fin de determinar la cantidad de $NaNO_3$ necesaria para llevar a cabo el intercambio, entonces:

$$\text{masa } NaNO_3 \text{ (g)} = \text{masa zeolita (g)} * \frac{1839,5 \text{ g } NaNO_3}{5760 \text{ g zeolita}}$$

Entonces para 1 g de zeolita la masa necesaria de $NaNO_3$ será:

$$1 \text{ g zeolita} * \frac{1839,5 \text{ g } NaNO_3}{5760 \text{ g zeolita}} = 0,319 \text{ g } NaNO_3$$

Esta masa se disolvió en 50 ml de agua, resultando una solución de NaNO₃ 0,075M

6.1.6 Cálculo de la relación Si/Al para la zeolita Y intercambiada

Resultados del análisis químico

Muestra	%p/p si	%p/p Al	%p/p Na
ZYNaH	62	17,3	2,85

Silicio:

$$C(M) = \frac{620000 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{\text{g}}{\text{mg}}}{0,1\text{l} * 28,06 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 22,095 \text{ mol/l}$$

Aluminio:

$$C(M) = \frac{173000 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{\text{g}}{\text{mg}}}{0,1\text{l} * 26,98 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 6,4121 \text{ mol/l}$$

Relación Si/Al:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{8,660014 \text{ mol/l}}{2,520385 \text{ mol/l}} = 3,445$$

6.1.7 Cálculo del porcentaje de intercambio logrado

Cálculo del número de átomos de Na^+ y H^+ por celda unitaria

Sodio (Na^+):

$$C(M) = \frac{28500 \text{ ppm} * 0,1 \text{ mg} * 0,001 \frac{\text{g}}{\text{mg}}}{0,1\text{l} * 22,19 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,045065 \text{ mol/l}$$

$$0,045065 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 0,1\text{l} * 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 7,46 \cdot 10^{22} \text{ átomos de } \text{Na}^+$$

Protones (H^+):

Teóricamente son iguales a los moles de Aluminio, entonces:

$$6,4121 \frac{\text{mol}}{\text{l}} (\text{Al}) = 6,4121 \frac{\text{mol}}{\text{l}} (\text{H}^+)$$

$$6,4121 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 0,1\text{l} * 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{átomos}}{\text{mol}} = 3,860 \cdot 10^{23} \text{ átomos de } \text{H}^+$$

Porcentaje de sitios ácidos con Sodio:

$$\%Na = \frac{\text{Átomos de } \text{Na}^+}{\text{Átomos de } \text{H}^+} * 100$$

$$\%Na = \frac{7,46 \cdot 10^{22}}{3,860 \cdot 10^{23}} * 100 = 19,4\%$$