

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt-Sn/H[Al]ZSM5 Y Pd-Sn/H[Al]ZSM5

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Barrera López Betzabeth María

Caracas, enero de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt-Sn/H[Al]ZSM5 Y Pd-Sn/H[Al]ZSM5

TUTOR: Prof. LUIS MELO
TUTOR: Prof(a). MARTA MEDIAVILLA

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Barrera López Betzabeth María

Caracas, enero de 2004

© Betzabeth M. Barrera L., 2004

Caracas, 15 de enero de 2004.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designados por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Betzabeth, M. Barrera, L., titulado:

“Preparación y Caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5”

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 el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Luis García
Jurado

Prof. David Goñi
Jurado

Prof. Luis Melo
Tutor

Prof(a). Marta Mediavilla
Tutor(a)

ACTA

Quienes suscriben, Miembros del Jurado designado por el Consejo de la Escuela de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela para examinar el Trabajo Especial de Grado (TEG) presentado por la Bachiller **Barrera López Betzabeth María**, cédula de identidad N° 13.218.548 intitulado “**Preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5**” a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al **Grado de Ingeniero Químico**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los Miembros del Jurado, se fijó el día Jueves 15 de Enero de 2004, a las 4:00 p.m. para que el autor lo defendiera en forma pública, lo que éste hizo en el Salón de Seminarios del Departamento de Química Aplicada de esta Facultad, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo de conformidad a lo dispuesto en el reglamento vigente de TEG de la Escuela de Ingeniería Química.

2.- Finalizada la defensa pública del TEG, el jurado decidió aprobarlo por considerar, sin hacerse solidario de las ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el actual reglamento de TEG.

Para dar este veredicto el jurado consideró que el trabajo en cuestión representa un aporte original en la preparación y evaluación de catalizadores bifuncionales bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5, con lo cual logra avanzar la hipótesis de que en los sólidos del tipo Pt-Sn/HZSM5 existe una interacción “metal-metal” del tipo PtSn que favorece significativamente la selectividad hacia el enlace carbonilo presente en la acetona. Mientras que en los sólidos Pd-Sn/HZSM5 pareciera evidenciarse un efecto de redispersión de la fase metálica a medida que se incrementa la fracción atómica de estaño, que mejora la producción de MIBK.

Por otra parte se hace constar, que dado el singular valor de los resultados obtenidos en este trabajo, se están preparando dos artículos para su publicación, los cuales serán enviados a revistas especializadas y arbitradas de circulación internacional. En consecuencia de lo antes expuesto, el jurado acordó conferir **MENCIÓN HONORÍFICA** a dicho trabajo.

En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, en Caracas a los quince días del mes de enero del año dos mil cuatro, dejándose también constancia de que conforme a lo dispuesto en el reglamento vigente, actuó como coordinador del jurado del presente TEG el Profesor Luis Melo Herrera, Tutor por la UCV.

Prof. Luis García
Jurado

Prof. David Goñi
Jurado

Prof. Luis Melo
Tutor

Prof(a). Marta Mediavilla
Tutor(a)

*A Mis Padres,
porque nunca, nunca terminaré de agradecer
todo lo que me han enseñado*

AGRADECIMIENTOS

Ahora que llegó el momento de expresar, mis agradecimientos y el más sincero aprecio hacia todas las personas que hicieron posible la realización de este Trabajo Especial de Grado, no puedo dejar de agradecer de antemano al Grandísimo Diosito. Dios gracias por haberme concedido el derecho de nacer en una familia tan hermosa, por guiarnos en cada instante, por tu luz y protección.

Gracias a mi chichi, por ser tan extraordinaria madre, inteligente, dedicada y amorosa, gracias a la forma tan especial que nos has entregado todo tu cariño y cuidado a mí y a mis hermanos.

Gracias a mi viejo bello, por todo tu amor, esfuerzo y sacrificio, donde quiera que estés siempre estarás en mi corazón y te pensaré y me sentiré siempre muy orgullosa de tí. Gracias mamá y papá, estoy muy orgullosa de ambos.

Gracias toño, por protegerme y apoyarme desde que nací, por tus consejos dados a tu forma particular, por ser un excelente hermano y ser humano, ejemplo a seguir. Tú has sido también como un padre para mí.

Gracias pedrito, no solo por ser un hermoso hermano, sino también por ser mi compañero fiel inseparable desde la infancia, contigo viví los momentos más lindos y divertidos y todavía sigues siendo el hermano que siempre me hace reír, me apoya y también me consiente.

Gracias María José, tu eres la niña de mis ojos, mi princesa y mi alegría. Y gracias a ti también anthony, hermoso y tierno bebé.

Gracias José Luciano, por tu amor, tu comprensión, tu compañía, tu apoyo infinito, gracias por compartir tu vida conmigo, te amo.

Gracias Jean Carlo, por estar allí al lado mío siempre, por haberme dado fuerza en los momentos más difíciles, por tu cariño y todos los momentos de felicidad.

A mi familia en general, le doy mi corazón, porque se lo han ganado, sin la ayuda de Dios y sin ustedes jamás hubiera llegado hasta etapa de mi vida.

La realización de este Trabajo Especial de Grado, ha sido posible gracias a la participación de una forma u otra de un buen número de personas. En principio agradezco muy sinceramente al Prof. Luis García por recomendarme al Prof. Luis Melo como tesista, por su apoyo incondicional desde que soy estudiante en la Escuela de Ingeniería Química y desde mis inicios en este trabajo, y sobre todo por las palabras de aliento propias de un excelente profesional y ser humano.

Gracias muy sinceramente a mis compañeros y guías, El Prof. Luis Melo y la Prof(a). Marta Mediavilla, la verdad es que juntos forman un excelente equipo de trabajo. Profesor Melo, en principio gracias por haberme aceptado como su tesista, por su atención y excelente conducción independientemente de la carga de trabajo y sobre todo por su sinceridad. Mis felicitaciones por su rectitud y formación profesional. Prof(a) Marta, le agradezco su tiempo y dedicación, su paciencia y sus palabras de aliento, la felicito por su bella manera de ser, Ud. Se caracteriza por ser Gente, en toda la extensión de la palabra, nunca cambie esa cualidad.

Prof. David Goñi, le agradezco el haber aceptado la responsabilidad de formar parte del jurado de este trabajo, su atención y lo felicito porque de verdad es muy detallista y de un cúmulo de pequeños detalles no surgen resultados satisfactorios.

Mi agradecimiento y cariño sincero para tí, Ing. Marcos Colmenares, eres un ser maravilloso y muy valioso, gracias por tu guía y tu invaluable amistad.

Muy especialmente gracias a Dalía, Joaquín, Carlos, Joanni, Yesenia y Victoria por extenderme su mano cuando la necesité, por su cariño y su valiosísima amistad, de verdad les aprecio enormemente.

Gracias Pedro, Karelís, Nury, Johann y Carlos Berti por la bonita amistad, la compañía y apoyo. Ing. Iraída Díaz, gracias por tu tiempo y colaboración.

Prof. Delfín ha sido un placer trabajar con usted, muchísimas gracias por su tiempo y su trato. Disfruté mucho de las pequeñas conversaciones y meriendas que tuvimos.

A los profesionales que integran el Dpto. de Química, muchas gracias por su receptividad y motivación, de verdad me hacían sentir como en familia.

Sra. Iraída Rojas, gracias por extenderme la mano, usted es un amor de persona.

Prof. Humberto Khum, gracias por brindarme incondicionalmente sus consejos, su atención, su colaboración y sobre todo su cariño.

Prof(a). Mary luz Alonso, le agradezco enormemente sus enseñanzas, su comprensión y aprecio.

Gracias a todos mis profesores, de corazón, por que mi formación como profesional, es en gran parte producto de lo que ustedes se encargaron de impartir.

La verdad es que una vez más agradezco infinitamente a Dios por darme la oportunidad de conocer y compartir con tantas personas tan diferentes entre sí y tan especiales. A todas las nombradas y muchas de las que faltaron por nombrar que de algún modo fueron partícipes de este sueño, entre ellas: profesores, secretarias, vigilantes, la gente de las fotocopiadoras, del pasillo del libro, de los cafetines, de las bibliotecas, etc. Que Dios las bendiga y mil gracias.

Barrera L., Betzabeth, M

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS DEL TIPO Pt-Sn/H[Al]ZSM5 Y Pd-Sn/H[Al]ZSM5

Tutores: Prof. Luis Melo, Prof(a). Marta Mediavilla. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 170 p.

Palabras Claves: Catalizadores bifuncionales, Zeolitas, Bimetálicos, Aleación, XPS, TPD-NH₃, MIBK

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

Los catalizadores bifuncionales bimetalicos demuestran ventajas sobre los catalizadores que contienen sólo un metal, especialmente ofrecen un medio de aumentar la selectividad hacia los productos de interés, dado que los efectos de un segundo componente metálico son muy específicos y dependen, entre otros factores, de la naturaleza de los metales dispersos sobre la superficie del soporte, así como de la reacción.

Por ésta razón se creyó conveniente preparar y caracterizar catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5, en los cuales se estudió el efecto de la interacción “metal-metal” y “metal-soporte” en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de dichos sólidos, particularmente en este trabajo se usó la zeolita tipo MFI (HZSM5), dado que es capaz de catalizar las reacciones de aldolización, específicamente la de transformación de acetona a MO, el cual es posteriormente hidrogenado para producir la MIBK (reacción modelo que permite evaluar las propiedades catalíticas de dichos catalizadores).

A fin de cumplir con el objetivo general del Trabajo Especial de Grado se prepararon los catalizadores siguiendo la siguiente metodología: 1) Inicialmente se sintetizó por el método propuesto por Guth y Caullet el sólido zeolítico a emplear como soporte (HZSM5) y posteriormente se caracterizó a través de la técnica de Difracción de Rayos X, Adsorción Física de Nitrógeno, Análisis Químico y Termodesorción Programada de Amoníaco, 2) luego se introdujeron las fases metálicas en la matriz zeolítica a través del método de intercambio-impregnación simultáneo, utilizándose como sales precursoras de las fases metálicas (Pt, Pd y Sn) cloruro de tetraamin platino (II), cloruro de tetraamin paladio (II) y cloruro de estaño respectivamente. Para culminar el proceso de preparación los catalizadores fueron sometidos a un proceso de activación, el cual no es más que un tratamiento térmico que se llevó a cabo en dos etapas: una calcinación bajo corriente de aire seco y una reducción en atmósfera de hidrógeno seco.

Una vez preparados los sólidos catalíticos se caracterizaron a través de Adsorción Física de Nitrógeno, Análisis Químico, Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y mediante las reacciones modelo de Hidrogenación de Tolueno y Transformación de Acetona a MIBK.

La evaluación del comportamiento catalítico de los sólidos preparados a través de la reacción modelo de Transformación de Acetona, conlleva a concluir, que la adición de un segundo metal a un catalizador bifuncional genera cambios en la selectividad de la reacción, que pueden originarse a causa de efectos geométricos (redispersión de las fases metálicas) y/o la existencia de una fuerte interacción Sn-soporte, y de efectos de tipo electrónico que propician un cambio en la naturaleza de las especies metálicas presentes producto de una interacción metal-metal (aleaciones). En contraste la actividad y estabilidad de dichos sólidos se ve disminuida, principalmente como consecuencia de un enriquecimiento de especies oxidadas de estaño en la superficie de los mismos, que impide la accesibilidad tanto de hidrógeno como de las moléculas de reactivo hacia los centros metálicos activos a causa de efectos geométricos.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS	6
3.1.1 Definición	6
3.1.2 Estructura	7
3.1.3 Características generales	11
3.1.4 Clasificación	17
3.1.5 Aplicaciones industriales	20
3.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS	23
3.2.1 Actividad	23
3.2.2 Selectividad	24
3.2.3 Estabilidad	27
3.3 ZEOLITA ZSM-5	28
3.3.1 Definición	28
3.3.2 Estructura	28
3.3.3 Acidez de Brönsted	32
3.3.4 Aplicaciones Industriales	32
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZEOLÍTICOS	34
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	34
3.4.2 Adsorción física de N ₂	37
3.4.3 Análisis químico por absorción atómica	40
3.4.4 Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	40
3.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES	43
3.5.1 Definición	43
3.5.2 Aplicación de la catálisis bifuncional	44
3.6 CATALIZADORES BIMETÁLICOS	48
3.6.1 Generalidades	48

3.6.2 Adsorción química en los metales de transición _____	49
3.6.3 Estudio de la interfaz metal-metal _____	51
3.6.3.1 Química de las superficies bimetálicas _____	51
3.6.4 Estudio de la interfaz metal-soporte _____	54
3.7 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS _____	56
3.7.1 Incorporación de las fases metálicas en la matriz zeolítica _____	56
3.7.1.1 Incorporación del metal en la zeolita por intercambio e impregnación _____	57
3.7.2 Activación de los catalizadores _____	58
3.8 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS _____	60
3.8.1 Análisis químico mediante espectroscopía de absorción atómica _____	60
3.8.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) _____	60
3.8.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) _____	62
3.8.4 Resonancia paramagnética electrónica (RPE) _____	64
3.9 CARACTERIZACIÓN A TRAVÉS DE REACCIONES MODELO _____	67
3.9.1 Reacción de hidrogenación de tolueno _____	67
3.9.2 Reacción de transformación de acetona _____	68
3.9.2.1 Generalidades _____	68
3.9.2.1 Condiciones óptimas de reacción _____	70
3.9.2.3 Mecanismo de formación de productos a través de catalizadores bifuncionales _____	71
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA _____	74
4.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO _____	74
4.1.1 Síntesis de la zeolita ZSM-5 _____	74
4.1.2 Calcinación del sólido sintetizado _____	75
4.1.3 Intercambio iónico _____	75
4.1.4 Calcinación del sólido intercambiado _____	76
4.1.5 Caracterización del sólido sintetizado _____	76
3.4.1 Difracción de rayos X (DRX) _____	76
3.4.2 Adsorción física de N ₂ _____	77

3.4.3	Análisis químico por absorción atómica _____	77
3.4.4	Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃) _____	78
4.2	PREPARACIÓN, ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS _____	78
4.2.1	Incorporación de los metales en el soporte por intercambio e Impregnación _____	78
4.2.2	Activación _____	80
4.2.2.1	Calcinación _____	80
4.2.2.2	Reducción _____	82
4.2.3	Caracterización de los catalizadores bifuncionales _____	82
4.2.3.1	Adsorción física de N ₂ _____	82
4.2.3.2	Análisis químico _____	82
4.2.3.3	Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃) _____	83
4.2.3.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) _____	83
4.2.3.5	Resonancia paramagnética electrónica (RPE) _____	84
4.2.4	Caracterización a través de Reacciones Modelo _____	85
4.2.4.1	Reacción de Hidrogenación de Tolueno _____	85
4.2.4.2	Reacción de transformación de acetona _____	89
5.	PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS _____	92
5.1	CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO _____	93
5.1.1	Difracción de rayos X (DRX) _____	93
5.3.2	Análisis químico por absorción atómica _____	94
5.2.3	Adsorción física de N ₂ _____	95
5.4.4	Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃) _____	95
5.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS _____	97
5.2.1	Adsorción física de N ₂ _____	97
5.2.2	Análisis químico _____	98
5.2.3	Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH ₃) _____	99
5.2.4	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) _____	101
5.2.4.1	Catalizador bifuncional Pt/HZSM5 _____	102

5.2.4.2 Catalizador bifuncional Sn/HZSM5 _____	103
5.2.4.3 Catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$ _____	104
5.2.4.4 Catalizador bifuncional Pd/HZSM5 _____	107
5.2.4.5 Catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$ _____	108
5.2.5 Resonancia paramagnética electrónica (RPE) _____	111
5.2.5.1 Zeolita y catalizador bifuncional Sn/HZSM5 _____	111
5.2.5.2 Catalizadores bifuncionales Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$ _____	112
5.2.5.3 Catalizadores bifuncionales Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$ _____	114
5.2.5.4 Comparación entre los catalizadores bifuncionales Pd-Sn/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$ _____	116
5.3 Caracterización a través de Reacciones Modelo _____	117
5.3.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno _____	117
5.3.1.1 Sistema de catalizadores del tipo Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 ____	118
5.3.1.2 Sistema de catalizadores del tipo Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 ____	121
5.3.1.2 Comparación entre los catalizadores del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 _____	123
5.3.2 Reacción de transformación de acetona _____	124
5.3.2.1 Sistema de catalizadores del tipo Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 ____	125
5.3.2.1.1 Actividad _____	126
5.3.2.1.2 Selectividad _____	128
5.3.2.1.3 Estabilidad _____	133
5.3.2.2 Sistema de catalizadores del tipo Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 ____	135
5.3.2.2.1 Actividad _____	136
5.3.2.2.2 Selectividad _____	138
5.3.2.2.3 Estabilidad _____	144
5.3.2.3 Comparación entre los catalizadores del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 _____	145
5.3.2.3.1 Actividad _____	145
5.3.2.3.2 Selectividad _____	147

5.3.2.3.3 Estabilidad _____	148
6. CONCLUSIONES _____	150
7. RECOMENDACIONES _____	153
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	154
9. ANEXOS _____	160
10. APÉNDICES _____	168

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1:	<i>Características físico-químicas de las zeolitas _____</i>	16
Tabla 2:	<i>Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros ____</i>	18
Tabla 3:	<i>Aplicaciones industriales de las zeolitas _____</i>	22
Tabla 4:	<i>Ejemplos de reacciones catalizadas con metales _____</i>	47
Tabla 5:	<i>Los metales y sus respectivas sales precursoras _____</i>	79
Tabla 6:	<i>Valores de pH para cada sistema de catalizadores preparados_</i>	79
Tabla 7:	<i>Resultados obtenidos del análisis químico realizado al soporte</i>	94
Tabla 8:	<i>Área superficial específica (ASE) de la HZSM5 sintetizada ____</i>	95
Tabla 9:	<i>Áreas superficiales específicas de los catalizadores preparados</i>	97
Tabla 10:	<i>Porcentaje de las fases metálicas presentes en los catalizadores evaluados mediante análisis químico _____</i>	98
Tabla 11:	<i>Resultados del análisis a través de TPD-NH₃ _____</i>	99
Tabla 12:	<i>Representación ilustrativa de los cambios de energía de enlace que experimentan las especies _____</i>	106
Tabla 13:	<i>Relación entre la roMIBK y roHc a isoconversión de 10% para los catalizadores del sistema Pt-Sn _____</i>	130
Tabla 14:	<i>Relación entre la roMIBK y roHc a isoconversión de 10% para los catalizadores del sistema Pd-Sn _____</i>	139

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:	<i>Estructura química de los aluminosilicatos</i> _____	7
Figura 2:	<i>Estructura de un aluminosilicato</i> _____	9
Figura 3:	<i>Estructura tridimensional de un aluminosilicato</i> _____	10
Figura 4:	<i>Vista tridimensional de una zeolita con una molécula de benceno adsorbida en uno de sus canales</i> _____	12
Figura 5:	<i>Tamaños de poros de zeolitas naturales u sintéticas comparados con los diámetros cinéticos de algunas Moléculas</i> _____	13
Figura 6:	<i>Sitio ácido de Brönsted</i> _____	15
Figura 7:	<i>Selectividad hacia los reactivos</i> _____	25
Figura 8:	<i>Selectividad hacia los productos</i> _____	25
Figura 9:	<i>Selectividad hacia los estados de transición</i> _____	26
Figura 10:	<i>Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5</i>	29
Figura 11:	<i>Lámina tridimensional característica de la zeolita ZSM-5</i> _____	30
Figura 12:	<i>Sistema poroso de la zeolita ZSM-5</i> _____	31
Figura 13:	<i>Acidez de Brönsted en la zeolita ZSM-5</i> _____	32
Figura 14:	<i>Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Brunauer, Deming y Teller</i> _____	39
Figura 15:	<i>Esquema en bloque del método de TPD-NH₃</i> _____	41
Figura 16:	<i>Representación esquemática de la catálisis bifuncional</i> _____	43
Figura 17:	<i>Esquema reaccional simplificado de la transformación de un n-alcano</i> _____	45
Figura 18:	<i>Superficies diversas</i> _____	52
Figura 19:	<i>Dispersión de las fases metálicas en el soporte zeolítico</i> _____	54

Figura 20: Tipos de interacción metal-soporte _____	55
Figura 21: XPS del paladio con los orbitales asignados _____	63
Figura 22: Esquema reaccional de la transformación de acetona a MIBK a través de catalizadores bifuncionales _____	72
Figura 23: Esquema de calcinación para la zeolita ZSM5 _____	75
Figura 24: Equipo de absorción atómica empleado en el análisis químico _____	78
Figura 25: Esquema de calcinación para el catalizador Pt/HZSM5 _____	81
Figura 26: Esquema de calcinación para el catalizador Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 _____	81
Figura 27: Espectrómetro de masa con ICP empleado en la determinación de los porcentajes de platino y paladio _____	83
Figura 28: Equipo de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X _____	84
Figura 29: Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica _____	85
Figura 30: Equipo utilizado en la reacción de Hidrogenación de Tolueno _	87
Figura 31: Diagrama esquemático del sistema en el que se realizó la reacción de hidrogenación de tolueno _____	87
Figura 32: Equipo donde se llevó a cabo la reacción de transformación de acetona _____	90
Figura 33: Diagrama esquemático del equipo donde se llevó a cabo la reacción de transformación de acetona _____	90
Figura 34: Difractograma de rayos X: (a) HZSM5 sintetizada, (b) HZSM5 patrón _____	93
Figura 35: Espectro de TPD-NH ₃ correspondiente al soporte zeolítico ____	96
Figura 36: Espectros de TPD-NH ₃ : (a) Pd/HZSM5, (b) Pd-Sn/HZSM5 ____	100
Figura 37: Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador Pt/HZSM5 _____	102

Figura 38: Espectro de XPS en la región Sn3d para el catalizador Sn/HZSM5 _____	103
Figura 39: Espectro de XPS en la región Pt4f para el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	104
Figura 40: Espectro de XPS en la región Sn3d para el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	105
Figura 41: Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador Pd/HZSM5 _____	107
Figura 42: Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	108
Figura 43: Espectro de XPS en la región Sn3d para el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	109
Figura 44: Espectros de RPE correspondientes: (a) HZSM5, (b) Sn/HZSM5	111
Figura 45: Espectros de RPE correspondientes a los sólidos: (a) HZSM5, (b) Pt/HZSM5, (c) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	112
Figura 46: Espectros de RPE correspondientes: (a)Pd/HZSM5 calcinado (b) Pd/HZSM5 reducido1, (c) Pd/HZSM5 reducido2 y (d) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ _____	114
Figura 47: Espectros de RPE correspondientes a los sólidos: (a) HZSM5, (b) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$, (c) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$	116
Figura 48: Evolución de la actividad hidrogenante de los catalizadores monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 en función del tiempo (t) a 110°C, 1 atm, $P_{H_2}/P_{tolueno}= 4$ y $WHSV= 21,5 h^{-1}$	118
Figura 49: Evolución de la actividad hidrogenante inicial (AHo) en función de X_{Sn} para el sistema Pt-Sn _____	119

- Figura 50:** Evolución de la actividad hidrogenante de los catalizadores monometálicos y bimetálicos del tipo Pd-Sn/HZSM5 en función del tiempo (t) a 110°C, 1 atm, $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}=4$ y $WHSV=21,5\text{ h}^{-1}$ 121
- Figura 51:** Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el sistema Pt-Sn/HZSM5 a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 125
- Figura 52:** Evolución de la actividad global inicial (A_o) en función de X_{Sn} en el sistema Pt-Sn a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 126
- Figura 53:** Evolución de la velocidad inicial de formación (ro) de los principales productos obtenidos en la transformación de acetona en función de X_{Sn} en el sistema de catalizadores Pt-Sn a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 128
- Figura 54:** Distribución de productos sobre los catalizadores: (a) Pt/HZSM5 (b) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$, (c) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.40$ (d) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.70$, durante la reacción de transformación de acetona 132
- Figura 55:** Evolución de la actividad global residual (A_r) en función de X_{Sn} en el sistema Pt-Sn a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 133
- Figura 56:** Esquema reaccional para la formación de isofurona 134
- Figura 57:** Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el sistema Pd-Sn/HZSM5 a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 135
- Figura 58:** Evolución de la actividad global inicial (A_o) en función de X_{Sn} en el sistema Pd-Sn a 160°C, 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ 136

- Figura 59:** Evolución de la velocidad inicial de formación (r_0) de los principales productos obtenidos en la transformación de acetona en función de X_{Sn} en el sistema de catalizadores Pd-Sn a 160°C , 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 138
- Figura 60:** Distribución de productos sobre los catalizadores: (a) Pd/HZSM5 (b) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$, (c) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.40$ (d) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.70$, durante la reacción de transformación de acetona _____ 140
- Figura 61:** Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el catalizador Sn/HZSM5 y el soporte a 160°C , 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 142
- Figura 62** Distribución de productos sobre los catalizadores: (a) Sn/HZSM5 (b) HZSM5, durante la reacción de transformación de acetona _____ 142
- Figura 63:** Evolución de la actividad global residual (A_r) en función de X_{Sn} en el sistema Pd-Sn a 160°C , 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 144
- Figura 64:** Comparación de la actividad global inicial (A_0) en función de X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a 160°C , 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 145
- Figura 65:** Comparación de la r_{MIBK} en función de X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 147
- Figura 66:** Comparación de la actividad residual (A_r) a los 80 min de reacción en función de la X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a 160°C , 1 atm, $P_{AC}/P_{H_2}=3$ y $WHSV=9,4\text{ h}^{-1}$ _____ 148

1. INTRODUCCIÓN

Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos; se emplean como ablandadores de agua y también como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes formas y tamaños. Sin embargo, en la actualidad las investigaciones se han enfocado en su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas^[1].

Se han caracterizado aproximadamente 40 zeolitas que existen en la naturaleza, pero en la búsqueda de nuevos catalizadores se han desarrollado más de 130 estructuras sintéticas por completo.

La mejora en las propiedades de selectividad y actividad en las zeolitas ha llevado a reemplazar los catalizadores convencionales en procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina. Estas mejoras están relacionadas con una mayor acidez y con estructuras cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad de forma, tanto a los reactantes y productos como a los estados de transición que conducen a la formación de los productos deseados^[2].

Diversos procesos de refinación y petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones (catalizadores bifuncionales), una hidrogenante o deshidrogenante proveída por los sitios metálicos activos y una ácida representada por los sitios de Brønsted y Lewis de la estructura zeolítica^[3].

Este tipo de catalizadores denominados bifuncionales son utilizados con gran frecuencia en la síntesis de productos químicos finos, tales como la obtención de la metil isobutil cetona (MIBK). La cual es sintetizada industrialmente por medio de un proceso que involucra varias etapas. Sin embargo, este complejo proceso ha sido recientemente estudiado en una etapa simple aparente, bajo atmósfera de

hidrógeno y usando catalizadores bifuncionales del tipo metálico (Pt, Pd, Ni...) soportados sobre sólidos zeolíticos; destacando fundamentalmente las zeolitas de poros medios^[4, 5].

Uno de los adelantos más importantes en catálisis en el pasado decenio fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de las propiedades catalíticas. El impacto de dicha investigación es ya evidente y es probable que aumente considerablemente en los próximos años.

Los catalizadores bimetálicos se han comercializado ampliamente para la reformación catalítica de naftas de petróleo a alto octanaje de gasolina y en el área de la petroquímica^[6].

En vista de que, dichos catalizadores ofrecen un medio de aumentar la selectividad hacia los productos de interés, tales como la obtención de productos de alto valor agregado, fármacos, solventes industriales, etc. Son objeto atractivo para estudios que permitan entender mediante procesos de caracterización y reacciones modelos los cambios que ocurren en la estructura y en las propiedades físicas y químicas del catalizador al adicionar un segundo metal^[6, 7].

La influencia del segundo metal sobre la actividad y selectividad depende sobre todo de la naturaleza de la interacción "metal-metal" y "metal-soporte", las cuales están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas^[7]. En este sentido se estudiará el efecto de la interacción Pt-Sn y Pd-Sn en el comportamiento catalítico (actividad, estabilidad y selectividad) de los sólidos bifuncionales bimetálicos Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5, preparados mediante el método de intercambio-impregnación simultáneo, utilizándose como iones precursores de las fases metálicas cloruro de tetraamin platino (II) y Cloruro de estaño (II).

2. OBJETIVOS

▪ OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de las interacciones “metal-metal” y “metal-soporte” en el comportamiento catalítico (actividad, estabilidad y selectividad) de los sólidos bifuncionales bimetálicos Pt-Sn/H[AL]ZSM5 y Pd-Sn/H[AL]ZSM5.

▪ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar una zeolita del tipo H[Al]MFI de una relación Si/Al próxima a 40, la cual será empleada como soporte en la preparación de los catalizadores bifuncionales.

2. Caracterizar dicho soporte zeolítico a fin de comprobar, que se obtuvo el sólido con las características deseadas.

Técnica de Caracterización	Finalidad
Difracción de Rayos X (DRX)	- Garantizar la cristalinidad y pureza del sólido
Adsorción Física de N ₂ a 70K	- Determinar el área superficial y verificar que el sólido no presente porosidad bloqueada
Análisis Químico	- Determinar la relación Si/Al y el porcentaje de Na
Termodesorción Programada de amoníaco (TPD-NH ₃)	- Estudiar la fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido

3. Preparar los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos siguientes, mediante el método de intercambio-impregnación simultáneo.

0,5% Pt/H[Al]ZSM5
0,3% Pd/H[Al]ZSM5
0,3% Sn/H[Al]ZSM5
Pt-Sn/H[Al]ZSM5, (X_{Sn} = 0.25;0.40;0.70)
Pd-Sn/H[Al]ZSM5, (X_{Sn} = 0.25;0.40;0.70)

5. Evaluarlos mediante Análisis Químico con el fin de determinar el contenido de cada metal presente.

6. Determinar el área superficial específica (ASE) de los catalizadores mediante Adsorción Física de N_2 , a fin de verificar que la introducción de las fases metálicas no provocó una obstrucción de la porosidad de la zeolita.

7. Estudiar los cambios que se pudiesen producir, en el carácter ácido del soporte al introducir las fases metálicas mediante Termodesorción Programada de amoníaco (TPD- NH_3).

8. Caracterizar los catalizadores bifuncionales mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), a fin de determinar la presencia de especies paramagnéticas.

9. Caracterizar los catalizadores bifuncionales mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), con la finalidad de determinar las especies químicas presentes en la superficie del catalizador.

10. Evaluar la actividad hidrogenante de los catalizadores mediante la reacción modelo de Hidrogenación de Tolueno a las condiciones de $T=110^{\circ}\text{C}$, $P_T=1\text{ atm}$, $P_{H_2}/P_T=4$ y $WHSV=21,5\text{ h}^{-1}$.

11. Determinar los efectos de las interacciones “metal-metal” y “metal-soporte” de los sólidos preparados en la reacción de transformación de acetona a las condiciones de $T=160^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ atm}$, $P_{Ac}/P_{H_2}=3$ y $WHSV= \text{variable}$.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1 GENERALIDADES SOBRE LAS ZEOLITAS

3.1.1 Definición

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

Las zeolitas son minerales de origen natural o sintético que presentan características estructurales comunes. Ellos constan de un esqueleto cristalino formado por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T generalmente esta conformado por Si y Al) unidos entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los eventuales cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales^[2].

Además de las zeolitas, existe un gran número de materiales, englobados bajo la denominación común de *zeotipos*, que presentan estructuras de tipo zeolítico, pero que no están formados exclusivamente por tetraedros de aluminio y silicio, sino que incorporan en la red otros elementos como el P, algunos metales de transición, y otros muchos elementos con valencias comprendidas en el rango I-V, como B, Ga, Fe, Os, Ti, V, Mn, Co, Zn, Cu, etc. Dentro de este grupo se incluyen tamices moleculares del tipo $AlPO_4$, SAPO, MeAPO, y MeAPSO^[8].

La estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en relación a su superficie externa. En vista de que la microporosidad de estos sólidos es abierta, la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracristalino y el medio que lo rodea. Esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo

podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra ^[2]

3.1.2 Estructura

En las zeolitas más comunes, T representa a los elementos silicio y aluminio. Siendo el aluminio trivalente, los tetraedros $(\text{AlO}_4)^-$ inducen cargas negativas en la estructura (Fig 1), las cuales son neutralizadas por cationes mono y/o divalentes intercambiables (cationes de compensación: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , etc) ^[2].

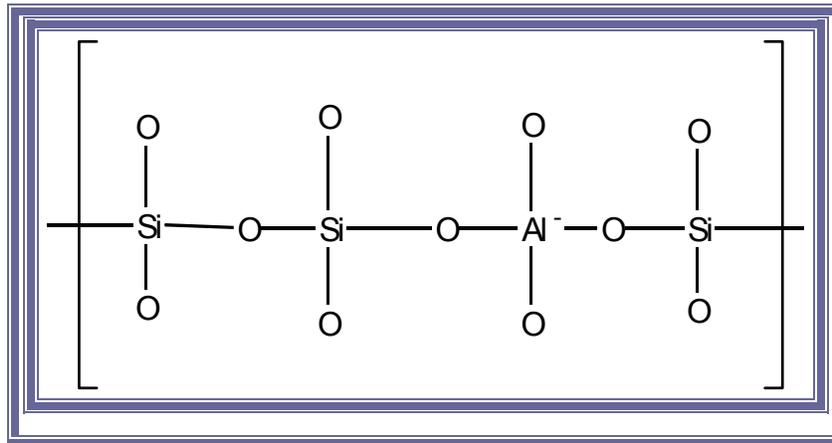


Figura 1. Estructura química de los aluminosilicatos.

Dichos cationes junto con las moléculas de agua se encuentran ocupando el espacio intracristalino de estos aluminosilicatos.

La fórmula química por celda unitaria correspondiente se escribe:



Donde la expresión entre corchetes representa la composición de la red cristalina, M es un catión de carga n , m es el número de moléculas de agua y la suma x e y , indica el número de tetraedros por celda unitaria. La relación y/x (relación Si/Al) es un factor de importancia que ejerce gran influencia sobre las propiedades físico-químicas de las zeolitas, asume valores desde la unidad, para el caso de las zeolitas mas ricas en aluminio (zeolitas tipo A), hasta infinito, en las estructuras tipo silicalitas^[2].

El armazón compuesto por los tetraedros Si-O y Al-O de la zeolita es rígido, pero los cationes no son parte integrante de este armazón y con frecuencia se les denomina cationes inter-cambiables: son bastante móviles y fácilmente reemplazables por otros cationes (de allí sus aplicaciones como materiales de intercambio catiónico).

La presencia y posición de los cationes en las zeolitas es importante por varias razones:

1. La sección transversal de los anillos y canales de las estructuras puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga (y por ende el número) de los cationes, y esto afecta significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse.
2. Un cambio en la ocupación catiónica modifica la distribución de la carga dentro de las cavidades, y por tanto el comportamiento de adsorción y la actividad catalítica^[8].

La estructura tridimensional de dichas zeolitas esta formada básicamente por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, normalmente de Si y Al (Fig.2) ^[2].

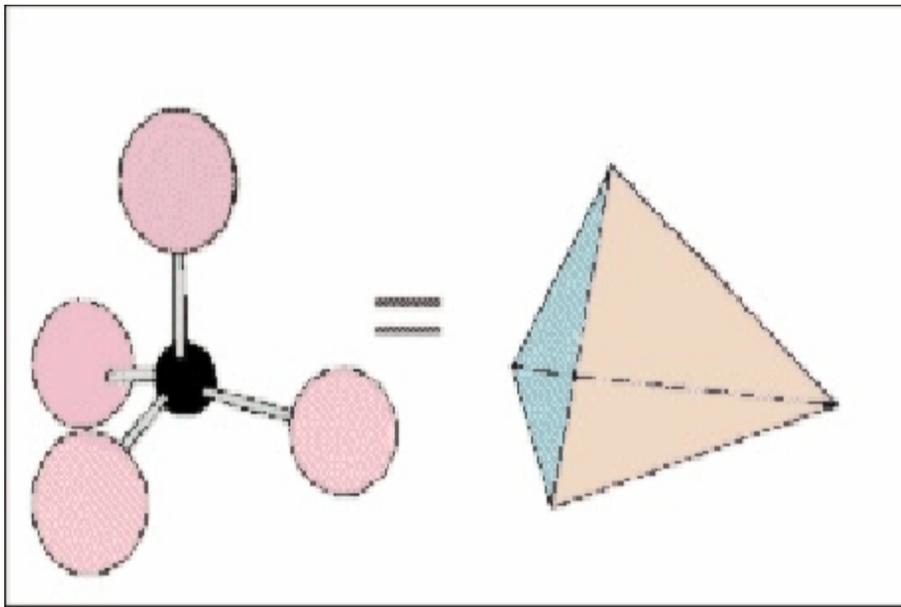


Figura 2. Estructura de un aluminosilicato.

Dichos tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ y $[\text{AlO}_4]^-$ se encuentran conectados de forma tal que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros. Como se observa en la Figura 3.

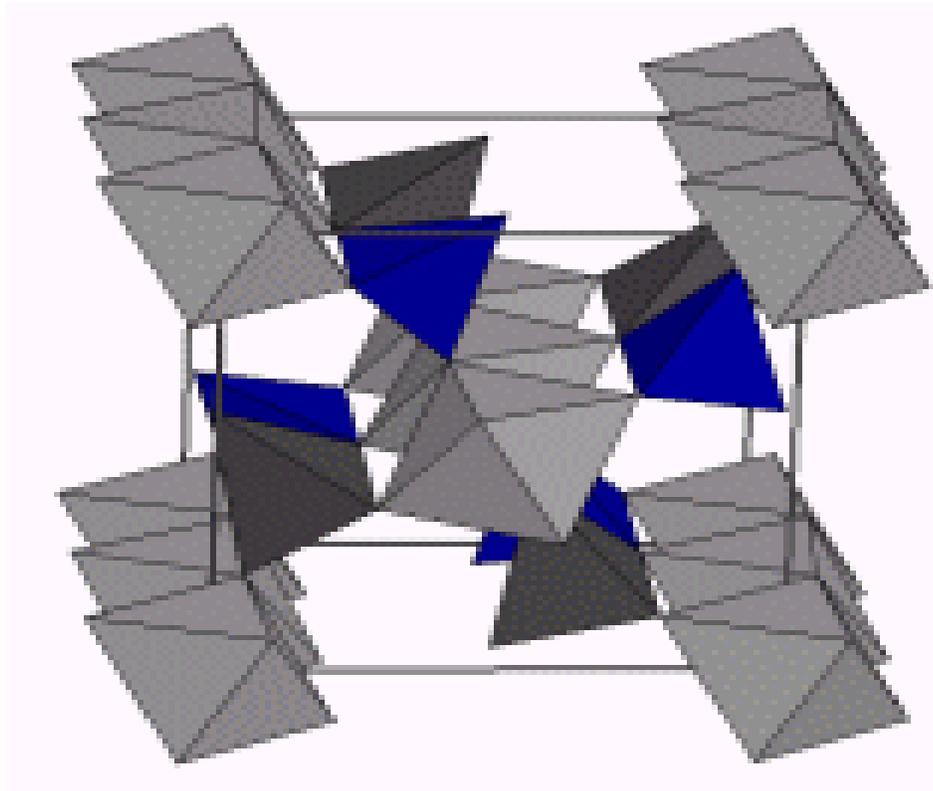


Figura 3. Estructura tridimensional de un aluminosilicato

3.1.3 Características Generales

Las zeolitas y los denominados tamices moleculares presentan claras ventajas sobre catalizadores sólidos ácidos del tipo sílice-alúmina, Nafión o resinas de intercambio iónico. Estas ventajas se derivan de su estructura cristalina regular y en la posibilidad de modificar muchas variables estructurales, lo que permite obtener un amplio rango de propiedades catalíticas.

Como características estructurales modificables, podemos destacar las siguientes^[9]:

- **Elementos en la red.** La capacidad de introducir en la red diversos elementos permite ampliar el rango de propiedades catalíticas y obtener catalizadores bi o polifuncionales. Su capacidad de intercambiar total o parcialmente sus cationes de compensación, generalmente Na^+ y K^+ , por otros cationes; conduce a modificaciones muy importantes en la acidez, capacidad de adsorción y en la estabilidad térmica^[9].

El incremento en la estabilidad térmica de la zeolita se logra, tras la remoción de aluminio y a su reemplazo por silicio en las posiciones tetraédricas, siendo este uno de los resultados más deseados. Dado que industrialmente los catalizadores a base de zeolitas deben soportar condiciones extremadamente severas; un ejemplo son las condiciones de regeneración a las cuales son sometidos los catalizadores de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), esto es, tratamiento en presencia de vapor de agua a temperaturas comprendidas entre 700 y 800 °C.

La flexibilidad de este tipo de sólidos ante las modificaciones, permite el sometimiento a procesos previos de estabilización como lo son el intercambio catiónico con elementos tierra raras y/o desaluminación con el fin de incrementar su resistencia, es decir, su vida útil como catalizadores^[2].

- **Tamaño del poro.** La modificación del tamaño de poro puede conducir a efectos de selectividad de forma o tamaño.

Su variada estructura y características microporosas (diámetro de los poros, área superficial, etc) le confieren una importantísima propiedad denominada selectividad geométrica tanto para los procesos de adsorción como para la catálisis. Ya que en algunos casos permite la entrada de reactivos convenientes en el transcurso de la reacción y en otros impide el acceso o dificulta la difusión de moléculas voluminosas dentro del espacio intracrystalino. Permitiendo establecer los caminos de reacción hacia la obtención de productos de interés (productos con mayor valor agregado)^[9].

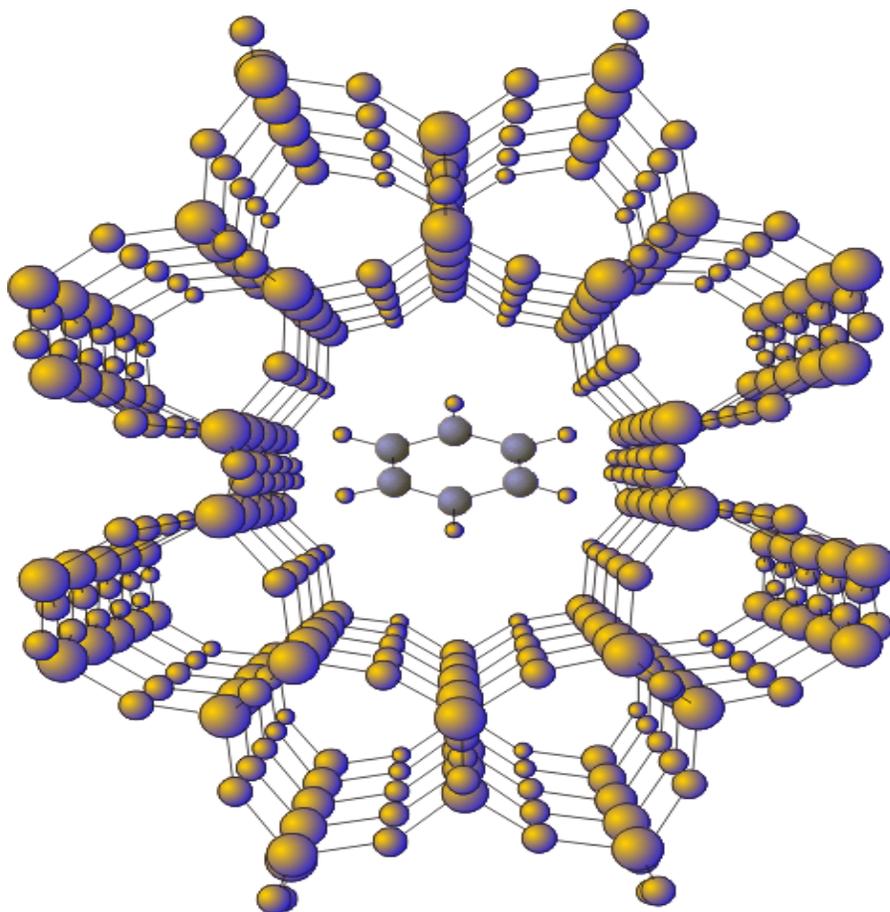


Figura 4. Vista tridimensional de una zeolita con una molécula de benceno adsorbida en uno de sus canales.

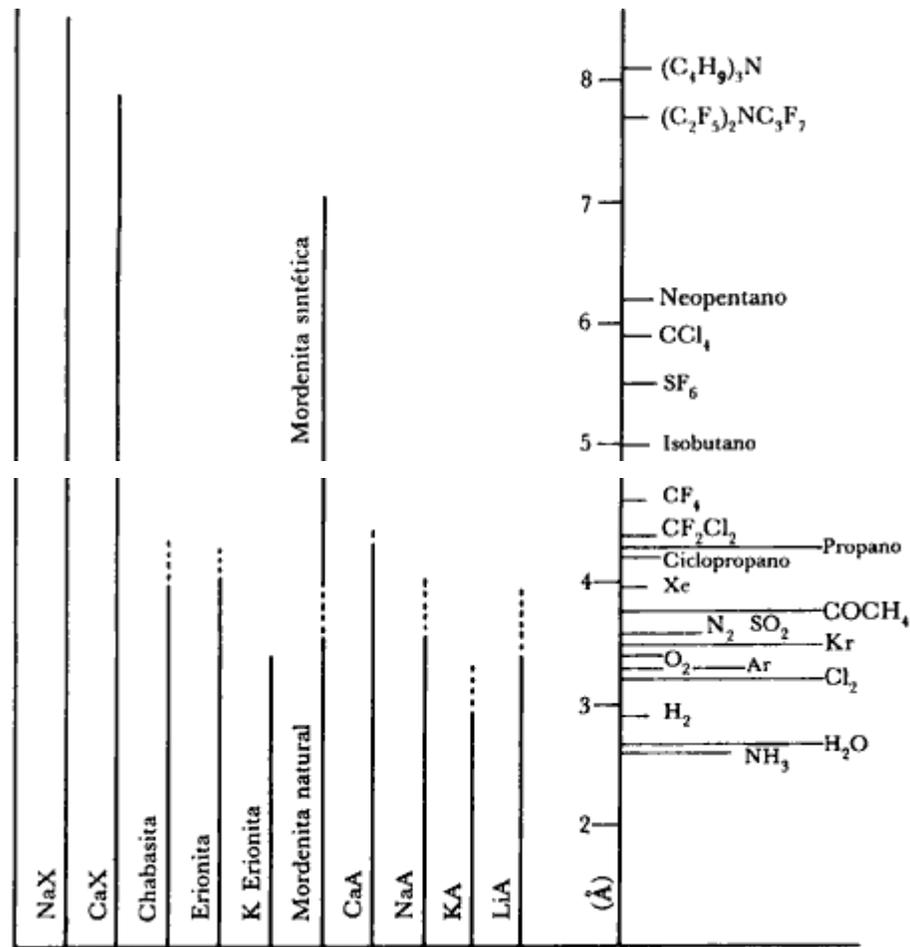


Figura 5. Tamaños de poro de zeolitas naturales u sintéticas a (-) 77° K y (--) 420°K comparados con los diámetros cinéticos de algunas moléculas.

En la figura 5 se dan los diámetros cinéticos en angstroms de algunas moléculas y el tamaño de los poros de algunas zeolitas. Estos valores no deben tomarse al pie de la letra, ya que el "tamaño" de las moléculas varía dependiendo del método usado para calcularlo. En la figura 5 mencionada, la zeolita A en su forma sódica lleva el símbolo Na-A, si se intercambian los sodios por potasio, el símbolo se transforma en K-A, etc.

La temperatura debe tomarse en cuenta. En la figura 5 se comprueba que el tamaño del poro aumenta notablemente entre 77 y 420°K (indicado por la línea punteada). A temperatura normal, las pequeñas moléculas polares como las del amoníaco (NH_3) no entran en las cavidades sodalitas de las zeolitas A, X, Y. Sin embargo, el agua ocupa esos huecos a temperatura ambiente. Se ha comprobado que al elevarse la temperatura, el NH_3 se difunde muy lentamente en las cavidades de las zeolitas X y Y. Una observación adicional de la figura 5 es la variación del tamaño de poro dependiendo de los cationes presentes en la zeolita.

Así, una zeolita en la que los sodios son intercambiados por potasios disminuye su tamaño de entrada de poro a un valor de 3 Å: en efecto, el ión K^+ tiene un radio iónico mayor que el ión Na^+ y por lo tanto bloquea la entrada del poro. Análogamente es posible sustituir los sodios por calcio. El radio iónico del Ca^{++} y del Na^+ es aproximadamente el mismo, pero como sólo se necesita un Ca por cada dos Na para balancear las cargas de la estructura zeolítica, entonces la abertura del poro está más libre y aumenta de 4.2 Å para la forma Na-A, a 5 Å para la forma Ca-A. Así puede uno calibrar mediante un intercambio controlado el tamaño de la ventana del poro de las zeolitas ^[1].

Propiedades ácidas. La actividad catalítica de las zeolitas decationizadas o ácidas se atribuye a la presencia de los sitios activos debidos a las unidades tetraédricas de $[\text{AlO}_4]$ en el armazón. Estos sitios ácidos pueden tener carácter tipo Brönsted o Lewis. Las zeolitas sintetizadas normalmente casi siempre tienen iones Na^+ que equilibran las cargas del armazón, pero se pueden intercambiar fácilmente por protones mediante la reacción directa con un ácido, produciendo grupos hidroxilo superficiales: los sitios de Brönsted. Como alternativa, si la zeolita no es estable en disolución ácida, es muy común formar la sal de amonio, NH_4^+ , y luego calentarla para que el amoníaco se desprenda, dejando un protón. Un calentamiento posterior elimina el agua de los sitios de Brönsted, quedando un ión de Al tricoordinado que tiene propiedades de aceptor de par de electrones; este se identifica como sitio ácido de Lewis. Así pues, las superficies de las zeolitas

pueden presentar sitios ácidos de Brönsted o de Lewis, o ambos, dependiendo de como se prepare la zeolita. Los sitios de Brönsted se convierten en sitios de Lewis cuando se eleva la temperatura por encima de los 600 °C.

Una estructura zeolítica compuesta solo por tetraedros SiO_4 , es eléctricamente neutra, y no posee centros ácidos. Los centros ácidos Brönsted se generan al sustituir isomórficamente el Si^{4+} por cationes metálicos trivalentes, como el Al^{3+} , creándose así una carga negativa en la red que deberá ser compensada por un catión. En las zeolitas de síntesis este catión de compensación es un catión orgánico o alcalino, por lo que en principio la acidez de estos materiales se genera cuando estos cationes son sustituidos por protones. Este protón está unido al átomo de oxígeno conectado a un átomo de silicio y al átomo de aluminio vecino, formando el denominado "grupo hidroxilo puente", centro activo de la zeolita en catálisis ácida ^[8]. Como se observa en la figura 6.

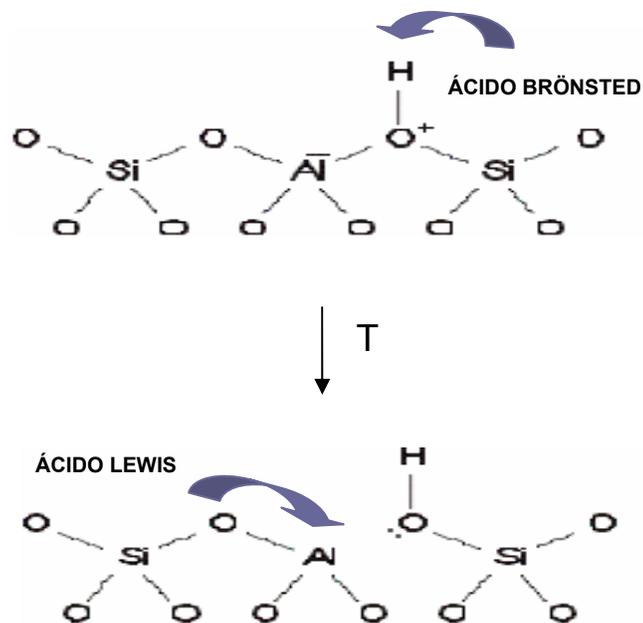


Figura 6. Sitios ácidos Brönsted y sitios ácidos Lewis.

La naturaleza, fuerza y densidad de los sitios ácidos son otras características fundamentales en reacciones de catálisis ácida. Propiedades que pueden ser modificadas utilizando diversos tratamientos: intercambio catiónico, desaluminación, realuminación, etc, permitiendo a través de una escogencia apropiada de la zeolita y del tratamiento, obtener catalizadores altamente selectivos para la transformación de un compuesto orgánico dado^[8]. Además de los factores considerados hasta este momento, también es posible modificar la acidez de materiales zeolíticos introduciendo elementos distintos de Si y Al, como pueden ser Ge, P, B, Fe, Ga, etc., dando lugar a los denominados zeotipos^[8].

- **Hidrofobicidad.** Aumentando la relación silicio-aluminio es posible incrementar la hidrofobicidad, que puede tener una clara influencia en reacciones donde están involucradas moléculas de distinta polaridad^[9].

Se puede decir, que la posibilidad de conocer con precisión la estructura y naturaleza de los centros activos de estos materiales y la capacidad de introducir modificaciones en los mismos, los hace extraordinariamente interesantes como catalizadores en reacciones orgánicas. La Tabla 1 resume las características generales de las zeolitas. Las mismas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido^[2].

TABLA 1. CARACTERÍSTICAS FISICO-QUIMICAS DE LAS ZEOLITAS

- Diámetro de poro: 2 a 12 Å
- Diámetro de cavidades: 6 a 12 Å
- Superficie interna: varios cientos de m²/g
- Capacidad de intercambio catiónico: 0 a 650 meq/100 g
- Capacidad de adsorción: < 0.35 cm³/g
- Estabilidad térmica: desde 200° hasta más de 1000°C

3.1.4 Clasificación

Las zeolitas se pueden clasificar en dos grupos funcionales conformados en función de su estructura y su genética ^[11]. También se pueden clasificar según su relación silicio-aluminio ^[10].

- En función de su estructura

En las zeolitas, la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción”, es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si o Al.

- Según Meier

De acuerdo a estudios cristalográficos se establece ocho unidades secundarias de construcción (SBU) originadas por la unión de los tetraedros (Anexo I).

- Según Breck

De acuerdo a la unidad estructural secundaria, establece siete grupos (Anexo II).

- Según Barrer

Establece una clasificación de siete grupos (Anexo III)

- Según el tamaño de poro

Considerando el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se tiene acceso al espacio intracristalino, las zeolitas pueden clasificarse en cuatro tipos:

1. zeolitas de poro extragrande, con anillos de 18 átomos de oxígeno y un diámetro de poro ($\theta > 9 \text{ \AA}$)
2. zeolitas de poro grande, con anillos de 12 átomos de oxígeno y un diámetro de poro ($6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$)
3. zeolitas de poro mediano, con anillos de 10 átomos de oxígeno y un diámetro de poro ($5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$)
4. zeolitas de poro pequeño, con anillos de 8 átomos de oxígeno y un diámetro de poro ($3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$)

Tabla 2. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros

Zeolita	Átomos de Oxígeno que forman la abertura	Diámetro de poros (\AA)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

- En función de su genética.

Esta se basa en la existencia de “módulos genéticos” responsables de la formación de las zeolitas. El modulo genético puede considerarse como un conjunto formado por la combinación de ciclos y tetraedros aislados. Esta clasificación reúne a cinco grupos según se muestra en el Anexo IV:

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

Grupo 2: El elemento genético es un solo tetraedro.

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

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

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

- Clasificación según su relación Si/Al.

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

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

3.1.5 Aplicaciones industriales

Debido a las propiedades físico-químicas que presentan las zeolitas, ellas son utilizadas como ^[8]:

- **Agentes deshidratantes**

Las zeolitas cristalinas normales contienen moléculas de agua coordinadas con los cationes intercambiables. Como se indicó previamente, estas estructuras pueden deshidratarse por calentamiento al vacío; en estas circunstancias los cationes cambian de posición y con frecuencia quedan en sitios con un número de coordinación mucho mas bajo. Las zeolitas deshidratadas son muy buenos agentes desecantes, pues adsorben agua para volver a la condición preferida de coordinación alta.

- **Como adsorbentes:**

Como las zeolitas deshidratadas tienen estructuras porosas muy abiertas, poseen áreas superficiales internas extensas y son capaces de adsorber grandes cantidades de sustancias aparte del agua. Los tamaños de anillo de las ventanas que conducen al interior de las cavidades determinan el tamaño de las moléculas que pueden ser adsorbidas. Una zeolita individual tiene una capacidad de tamizado altamente específica que puede ser aprovechada en procesos de purificación o separación. Por ejemplo, la chabazita ha sido utilizada comercialmente para adsorber emisiones contaminantes de SO₂ de las chimeneas.

- Como intercambiadores iónicos:

Los cationes M^{n+} de una zeolita se intercambian con otros de una disolución circundante. Es por esto que la forma Na^+ de la zeolita A puede servir como ablandador de *agua*: los iones Na^+ se intercambian con los iones Ca^{2+} del agua dura. El ablandador de agua es reutilizable ya que puede regenerarse pasando a través de una disolución salina muy pura; este es un proceso familiar para cualquiera que ha utilizado una maquina lava vajillas. La zeolita A se agrega actualmente a los detergentes como ablandador de agua, reemplazando a los polifosfatos que producen daño ecológico. También es posible producir agua potable a partir del agua de mar desalinizándola mediante una mezcla de zeolitas de Ag y Ba. Sin embargo, este es un proceso tan costoso que no se utiliza comúnmente.

Algunas zeolitas tienen una fuerte afinidad por cationes específicos. Por ejemplo la clinoptilolita es una zeolita natural que retiene el cesio. Puede servir para recobrar el ^{137}Cs de los desperdicios radiactivos, intercambiando sus propios iones Na^+ por cationes Cs^+ . De manera similar, la zeolita A puede servir para recobrar el estroncio radiactivo. De aquí que ciertas zeolitas se usan como drogas medicinales y soporte radioactivo.

- Como catalizadores o soporte de catalizadores

Numerosos procesos industriales de refinación, petroquímica y química fina utilizan catalizadores a base de zeolitas. El reemplazo de catalizadores convencionales por zeolitas en numerosos procesos es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y a estructura cristalinas que por el tamaño de sus poros ejercen una selectividad geométrica o de forma tanto a los reactivos y productos como a los estados de transición^[2].

TABLA 3. APLICACIÓN INDUSTRIAL DE LAS ZEOLITAS [2]

Adsorción	
Purificación	Separación
<ul style="list-style-type: none"> • Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural) • Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua) • Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas) 	<ul style="list-style-type: none"> • Parafinas lineales de ramificadas • Xilenos • Olefinas
Intercambios Iónico:	
<ul style="list-style-type: none"> • Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²) • Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas • Soporte de fertilizantes y drogas medicinales • Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Se⁺²) 	
Catalizadores y Soportes de Catalizadores	
<ul style="list-style-type: none"> • Craqueo catalítico • Hidrocraqueo • Hidroisomerización • Transformación de metanol en gasolina • Alquilación • Isomerización de aromáticos C₈ • Polimerización • Síntesis orgánica • APLQuímica inorgánica 	

3.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS

Para describir el comportamiento de un catalizador, es absolutamente indispensable evaluar sus propiedades catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) de manera que se pueda estimar que tan eficiente resulta su preparación y aplicación en determinadas reacciones. Si nos preguntamos ¿Por qué estos parámetros cinéticos juegan un papel tan importante en la etapa de caracterización? Se podría responder que un adecuado comportamiento catalítico se traduce en un alto rendimiento a producto por unidad de tiempo o bien; explicar que: una buena actividad, es decir, una velocidad de reacción elevada, representa una productividad elevada, un reactor de pequeño volumen, la utilización de una pequeña cantidad de catalizador, o bien por el funcionamiento bajo condiciones de operación poco severas, en particular a temperaturas relativamente bajas que permitan operar con buena selectividad y estabilidad en un dominio termodinámico favorable. Una buena selectividad permite obtener buenos rendimientos del producto deseado, reprimiendo reacciones indeseadas, paralelas o consecutivas. Por lo que el volumen y distribución de los poros en un catalizador deben optimizarse con el objeto de atenuar las limitaciones difusionales internas que en el caso de reacciones consecutivas provocan la caída de la selectividad. La estabilidad viene dada por la capacidad del catalizador de mantener su actividad catalítica ^[12].

3.2.1 Actividad

La gran actividad que presentan las zeolitas impuso su utilización como catalizadores. Esto es debido tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares. La elevada actividad que presentan estos sólidos se explica en gran parte por ^[2]:

- Alta densidad de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que las sílice-alúmina amorfas).
- Gran fuerza de sitios ácidos, en particular par las zeolitas que contienen aluminio y silicio.

- Alta concentración de reactivos en las cercanías de los centros activos.
- La presencia de campos eléctricos dentro de los canales y cavidades, que conducen a la polarización de los enlaces interatómicos en las moléculas.

3.2.2 Selectividad

Las zeolitas presentan espacios vacíos (canales y cavidades) dentro de sus estructuras, los cuales son accesibles a través de aberturas o poros de formas y tamaños diferentes. Este tipo de estructura microporosa le confiere a las zeolitas dos tipos de selectividad muy particulares tanto para la adsorción como para la catálisis:

I. Selectividad Geométrica o de forma

Este tipo de selectividad viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que intentan penetrar al espacio intracrystalino, esto es debido a que el diámetro de los poros y canales es de un tamaño cercano al de las moléculas mas comúnmente utilizadas, las zeolitas pueden comportarse como *tamices moleculares*, ya que en algunos casos impiden el acceso y en otros dificultan la difusión de las moléculas voluminosas dentro del espacio intracrystalino ^[2].

Distinguiéndose así tres tipos de *catálisis selectiva de forma* ^[8]:

1. **Catálisis selectiva de reactivo:** Solo las moléculas de reactivos con dimensiones menores que un tamaño crítico pueden penetrar en los poros y alcanzar los sitios catalíticos para reaccionar.

Esto se ilustra con un esquema en la figura 7 donde un hidrocarburo de cadena lineal es capaz de penetrar en el poro y reaccionar, pero el hidrocarburo de cadena ramificada no puede hacerlo.

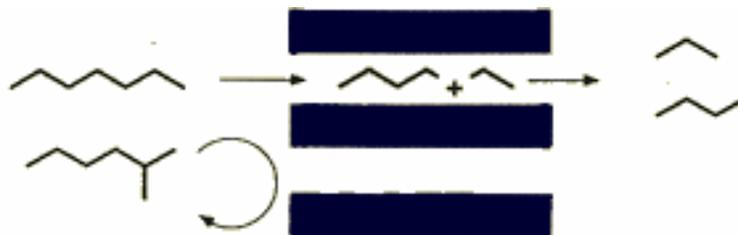


Figura 7. Selectividad hacia los reactivos

2. **Catálisis selectiva de producto:** Solo los productos menores que una cierta dimensión pueden abandonar los sitios activos y difundirse al exterior a través de los canales. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas con diámetros cinéticos más pequeños. Como se ilustra en la figura 8 para la preparación del xileno. En las cavidades se forma una mezcla de los tres isómeros, pero solo la forma *para* es capaz de escapar.

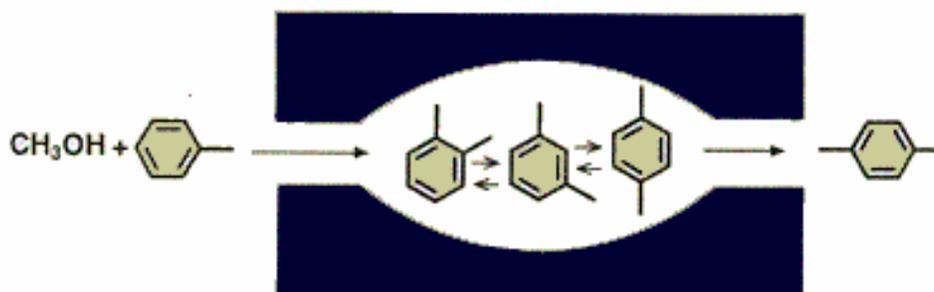


Figura 8. Selectividad hacia los productos

3. **Catálisis selectiva de estado de transición:** Ciertas reacciones se inhiben porque el estado de transición requiere mas espacio del que esta disponible

en las cavidades, como se muestra en la figura 9 para la transalquilación de los dialquilbencenos.

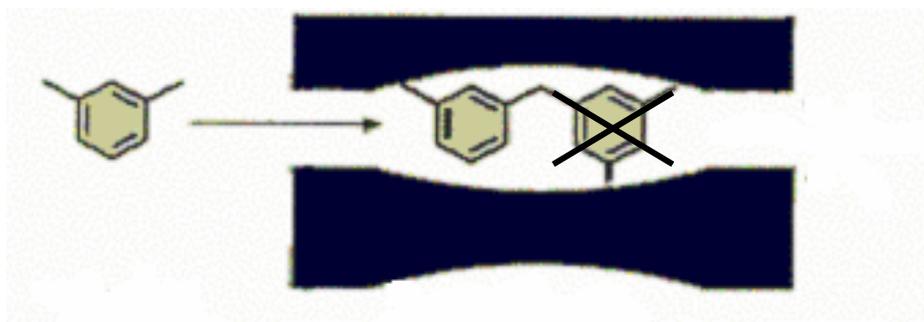


Figura 9. Selectividad hacia los estados de transición

II. Selectividad de naturaleza energética o electrostática

Dicha selectividad tiene su origen en las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracrystalino. Esta selectividad es la responsable de la adsorción selectiva, tanto de moléculas polares como de moléculas insaturadas, y la misma es la base de numerosos procesos industriales de purificación y separación, tales como la deshidratación del gas natural, el secado de gases refrigerantes, la adsorción de CO_2 del gas natural, la adsorción de óxidos de azufre y nitrógeno, separación de mezclas olefínicas, etc. En catálisis, esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos y de los gradientes de campo eléctrico dentro de las cavidades de las zeolitas.

Mientras que la selectividad geométrica depende básicamente de la estructura y de la geometría de los poros, la selectividad energética viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido (relación Si/Al, naturaleza del catión de compensación, etc.)^[2].

3.2.3 Estabilidad

La principal característica de una buena estabilidad viene dada por una pérdida muy lenta de la actividad inicial del catalizador bajo las condiciones de reacción y de regeneración. En realidad, solo teóricamente es posible concebir un catalizador que permanezca inalterado con el transcurso de una reacción, en la práctica esto es imposible. Entre las causas que hacen que ocurra una evolución del catalizador con la subsecuente pérdida de actividad, selectividad o de estabilidad se tienen ^[12]:

- La deposición de coque sobre ciertos catalizadores por la intervención de reacciones parásitas como hidrogenólisis, polimerización, ciclización y transferencia de hidrógeno. Un ejemplo lo constituye el coque depositado en las zeolitas ácidas, produciéndose una disminución de la actividad catalítica por envenenamiento y, eventualmente, también por bloqueo de poros, los cuales impiden el acceso de las moléculas de sustrato hacia los sitios ácidos.
- El ataque a los agentes activos o al soporte por los reactivos o al soporte por los reactivos, los productos o envenenantes.
- El aumento de tamaño de los cristales de un metal soportado (sinterización)
- El cambio de la estructura cristalina del soporte.
- La adsorción progresiva de envenenantes presentes en la carga o en los productos. (Generalmente las cargas de alimentación no son compuestos puros sino que son mezclas que contienen impurezas que a veces hay que eliminar.

3.3 ZEOLITA ZSM-5

3.3.1 Definición

ZSM-5 es una abreviatura para la zeolita Socony-Mobil-5. Fue sintetizada por primera vez a mediados de los años setenta por la compañía Mobil.

La zeolita ZSM-5 es un miembro de una nueva clase de sólidos que son muy selectivos, dados sus características estructurales y de canales finos.

El nombre genérico de zeolitas pentasil se le atribuye a una nueva familia de zeolitas caracterizadas por un alto porcentaje en silicio (relación Si/Al comprendida entre 15 e infinito)^[2].

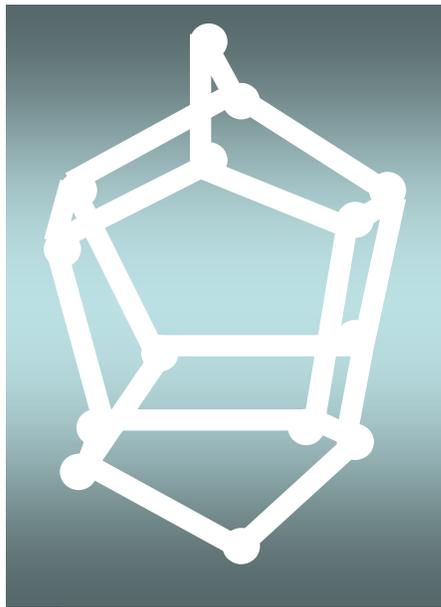
Estas zeolitas presentan la siguiente fórmula empírica por celda unitaria:



3.3.2 Estructura

Desde el punto de vista estructural, la ZSM-5 es miembro de la familia pentasil, la cual comprende un número infinito de estructuras intermedias.

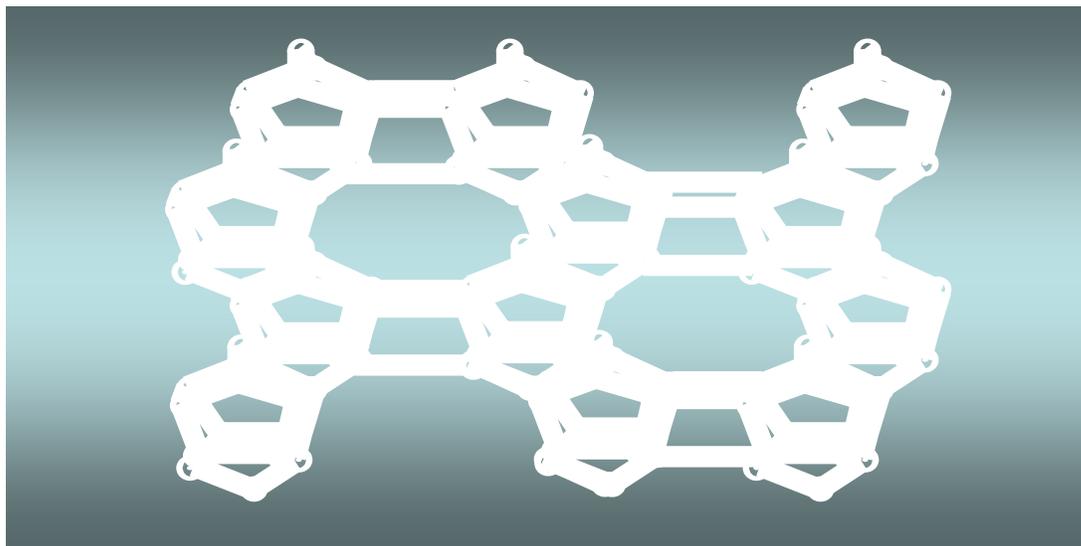
La construcción de la misma se hace a partir de unidades de ocho ciclos de cinco tetraedros (fig. 10a). La asociación de estas unidades conduce a cadenas (fig 10b), las cuales al combinarse producen láminas características de las zeolitas pentasil (fig. 10c). La combinación de estas láminas conduce a la estructura tridimensional de las zeolitas de simetría ortorrómbica (Figura 11).



(a)



(b)



(c)

Figura 10. Unidades de construcción de la estructura de la zeolita ZSM-5.

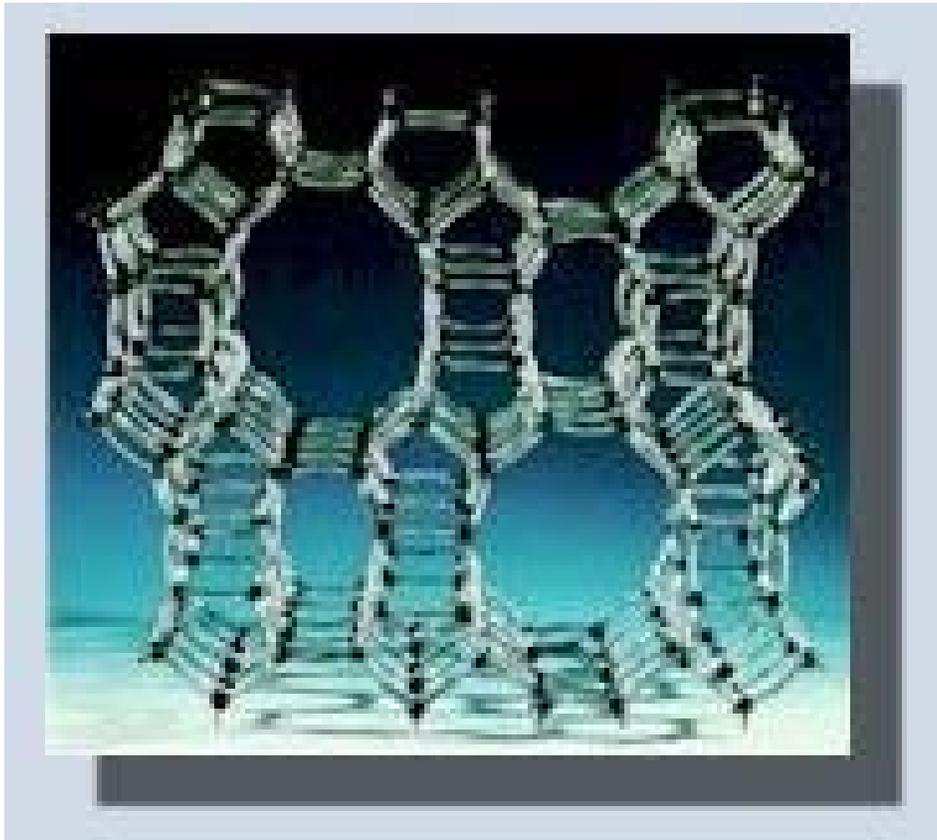


Figura 11. Lámina tridimensional característica de la zeolita ZSM-5^[13].

3.3.2.1 Cavidades y canales en las zeolitas ZSM-5

La característica estructural mas importante de las zeolitas, que es aprovechada para varias aplicaciones, es el retículo de cavidades o poros vinculados para formar un sistema de canales por toda la estructura. Estas cavidades son de dimensiones moleculares y pueden adsorber especies lo bastante pequeñas para tener acceso a ellas. Un factor que controla si las moléculas pueden o no ser adsorbidas en las cavidades es el tamaño de la ventana o de la apertura del poro hacia el interior del canal; de allí la importancia del número de tetraedros que forman la ventana, esto es, el tamaño del anillo^[8].

Dicha estructura presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno de los cuales es rectilíneo y el otro sinusoidal, a los mismos se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å^[2] (fig. 12).

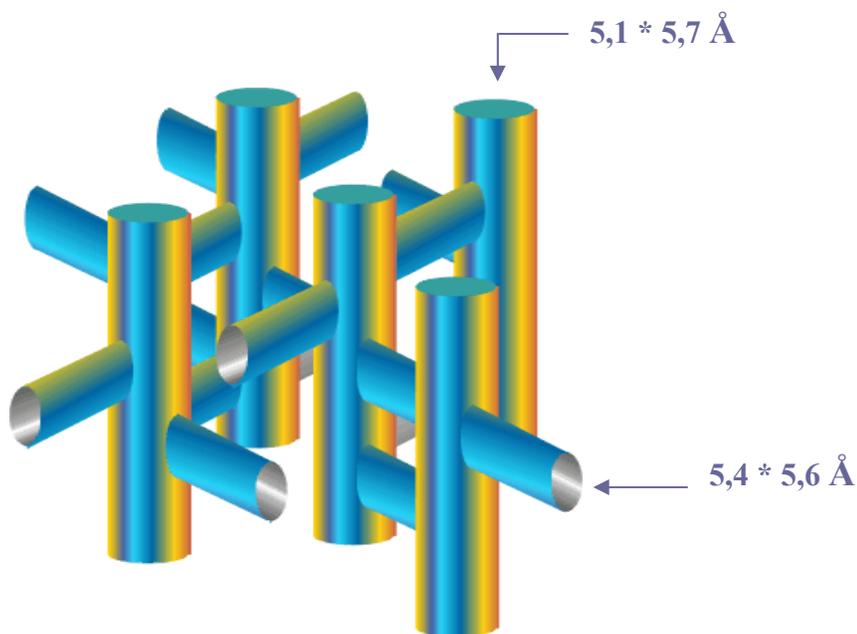


Figura 12. Sistema Poroso de la zeolita ZSM-5.

Según algunos autores, los átomos de aluminio, y por ende los sitios protónicos de estos sólidos se encuentra localizados en la intersección de sus canales^[2] y allí, dichos sólidos alcanzan diámetros próximos a los 8,0 Å, permitiendo alojar estados de transición más voluminosos que los que pudieran formarse en sus canales^[8].

3.3.3 Acidez de Brönsted de la zeolita ZSM-5

La zeolita ZSM-5 presenta un alto contenido en sílice. Sus posiciones catalíticas son ácidas y su acidez de Brönsted similar a la del H_2SO_4 por la presencia de iones H^+ en su estructura (Fig 13)^[11].

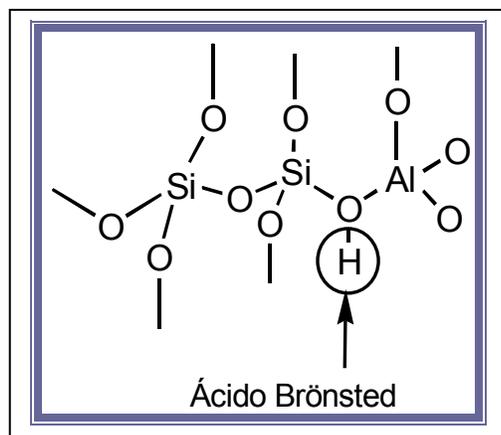


Figura 13. Acidez de Brönsted en la zeolita ZSM-5

Los sitios ácidos Brönsted son responsables de la actividad de estos sólidos en reacciones como el craqueo catalítico e isomerización, ya que los mismos actúan como precursores en la formación de iones carbonio^[10].

3.3.4 Aplicaciones industriales

A rasgos generales se puede decir que la zeolita ZSM-5 se emplea en la industria del petróleo en muchas reacciones de interconversión de hidrocarburos. Uno de los procesos industriales que emplea ZSM-5 y nos ofrece un ejemplo de catálisis selectiva es la producción de 1,4-(*para*)xileno. El *para*-xileno se utiliza en la fabricación de ácido tereftálico, la materia prima para la producción de fibras de poliéster como el "terileno".

La selectividad de la reacción sobre ZSM-5 se debe a la diferencia en la velocidad de difusión de los distintos isómeros a través de los canales. Esto se confirma por la observación de que la selectividad aumenta con la temperatura, lo que indica la importancia creciente de la limitación de difusión. La velocidad de difusión del *para*-xileno es aproximadamente 1000 veces mayor que la de los otros dos isómeros. El *meta* y el *orto*-xileno no caben fácilmente en los poros y por tanto no se pueden difundir a lo largo de ellos. Los xilenos se isomerizan dentro de los poros, y el *para*-xileno se difunde hacia la estructura externa, mientras los isómeros *orto* y *meta* quedan atrapados y tienen más tiempo para convertirse en la forma *para* antes de escapar. Se ha obtenido una conversión selectiva a *para*-xileno de hasta el 97% con un tratamiento adecuado del catalizador.

La zeolita ZSM-5 se emplea como catalizador en la desproporción del tolueno (un subproducto de la refinación del petróleo) para formar benceno y *para*-xileno, ambos productos muy valiosos. Es también el catalizador empleado para convertir el metanol en hidrocarburos. Con un suministro de gas natural (CH_4), el metano se convierte primero en metanol, CH_3OH que luego se transforma parcialmente en éter dimetílico y agua. (Como alternativa, el metanol de alimentación se puede sintetizar fácilmente a partir de monóxido de carbono e hidrógeno.) La conversión en hidrocarburos sobre la ZSM-5 mediante este método, permite obtener principalmente hidrocarburos de cadena ramificada y aromáticos en el intervalo $\text{C}_9\text{-C}_{10}$, ideal para el combustible de alto octanaje sin plomo^[8].

En general el tamaño de los poros, la alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación no solo en la industria petrolera, sino también en la petroquímica y química fina.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS ZEOLÍTICOS

El proceso de caracterización físico-química comprende el uso de técnicas de análisis como la difracción de rayos X (DRX), la adsorción física de gases y el análisis químico por absorción atómica; tanto en la preparación como en la modificación de las estructuras zeolíticas. El proceso catalítico tiene lugar en los poros del sólido, por lo tanto su respectiva área total superficial constituye uno de los aspectos de mayor interés para poder establecer correlaciones que permitan evaluar el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en el ambiente de reacción.

Análisis Estructural y textural

3.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La comprensión de las propiedades químicas de un material cristalino no se puede llevar a cabo sin el conocimiento de alguna información estructural de dicho material, debido a que estos son interdependientes. Por esta razón, se ha realizado un esfuerzo considerable en el desarrollo de técnicas que permitan determinar la estructura de los materiales cristalinos.

La técnica más importante y poderosa utilizada para la determinación de las estructuras cristalinas es la técnica de difracción de rayos X ^[14].

En la síntesis de tamices moleculares como las zeolitas, la técnica de difracción de rayos X (DRX) constituye la primera herramienta básica a fin de verificar el resultado de la síntesis. Dicha técnica se hace indispensable ya que en muchos sistemas de síntesis, constituidos por fases cristalinas metaestables pueden obtenerse fases diferentes, y es importante determinar en primera instancia si se obtuvo la estructura deseada y en caso de obtenerla, la posible contaminación con otras fases cristalinas ^[15].

En el análisis por difracción de rayos X, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo de tal forma de garantizar que el enorme número de pequeños cristales, que integran la muestra, se orienten en todas las posiciones posibles. Así, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, puede esperarse que un

número importante de partículas se orienten de tal modo que cumplan la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier posible espaciamento interplanar.

La ley de Bragg, nos permite correlacionar la longitud de onda emitida (λ) con el espacio interplanar (d), lo cual nos permite caracterizar los sólidos bajo estudio^[16]:

$$\lambda = 2d_{(h,k,l)} \sin\theta \quad (1)$$

donde: λ = longitud de onda (Å)

d = espacio interplanar (Å)

θ = ángulo de difracción (o ángulo de Bragg)

h,k,l = índices de Miller

La difracción de un haz de rayos X en un cristal tiene como condición que el espaciamento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación incidente y que los centros de dispersión deben estar distribuidos espacialmente en una forma periódica.

Las zeolitas presentan patrones de difracción de rayos X característicos que pueden ser utilizados tanto cualitativa, para identificar la zeolita y detectar la existencia de otras formas cristalinas, como cuantitativamente, para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad así como los parámetros de la celda unitaria^[18].

3.4.1.1 Análisis cualitativo

El análisis cualitativo que se utiliza se fundamenta en el hecho de que cada material cristalino da un patrón único de difracción de rayos X y este patrón es el que lo diferencia de los demás materiales cristalinos. Esta “huella digital” es la que se emplea para la identificación. Como puede ser intuido, se requiere la comparación del patrón de la muestra problema con otros patrones de referencia para efectuar la identificación. Alrededor de 1938, Hanawalt y otros publicaron un archivo de cerca de 1000 patrones de difracción de rayos-X, utilizando un sistema

de indexado en función de los tres espaciados “d” más intensos, refiriéndose al más intenso con el 100% relativo. El sistema Hanawalt es usado hoy en día por la mayoría de los usuarios de DRX. El número de archivos ha sido incrementado y la cantidad de materiales cristalinos que se contabilizaron en 1986 fue de 44000. Estas fichas son conocidas actualmente con el nombre de fichas PDF (Powder Diffraction File), el cual es distribuido por una organización internacional llamada Joint Comité for Powder Diffraction Standard (JCPDS). Los vendedores de equipos de rayos-X también venden como parte del software bases de datos para identificación.

En materiales cristalinos como las zeolitas, la identificación utilizando los tres picos más intensos no siempre da resultados debido a que éstos materiales cristalinos son algo complejos y las intensidades relativas varían dependiendo del catión de compensación, del contenido de agua, de la relación sílice/alúmina, y de si el material contiene agente orientador orgánico (“templante”) o no. Para éstos materiales existe una recopilación de patrones de difracción publicada por la Asociación de zeolitas (IZA) en inglés que es muy útil ^[14].

3.4.1.2 Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo en DRX, como en otras técnicas instrumentales, debe realizarse seleccionando uno o más picos del patrón de difracción, los cuales deben corresponderse con una señal que esté bien asociada a una especie cristalina determinada. De esta forma, la construcción de una curva de calibración para la cuantificación de una especie cristalina es posible de realizar teniendo en cuenta algunos detalles prácticos.

Existen dos métodos para realizar la cuantificación: altura de pico y área bajo el pico (o los picos). No obstante, debe resaltarse que el procedimiento de altura de pico no es muy seguro en DRX debido a que la altura de los picos esta muy influenciada por el tamaño promedio de los granos que conforman la muestra y en consecuencia no es fácilmente reproducible la altura de un pico. Por otra parte debe tomarse en cuenta la forma de los picos; aquellos con un ancho de banda

estrecho, podrán ser fácilmente correlacionables a la concentración de una determinada fase mineral en la muestra en relación con la altura del pico; pero si la base fuese relativamente ancha entonces no se ha producido una señal adecuada, por ser poco intensa y es todavía mas engorroso e inseguro asociar una altura de pico con la concentración. La situación puede complicarse aun más si la señal escogida esta interferida por otras, debido a una baja resolución; en este caso la “remoción” del pico o banda, con respecto a la señal de fondo, hace todavía mas difícil asociar la altura del pico con una concentración.

La metodología de área bajo el pico es mucho mas precisa y reproducible ya que toma en consideración el tamaño promedio de los cristalitas de la muestra problema que son los que hacen que la señal se ensanche y la altura del pico disminuya.

Finalmente se puede indicar que el análisis cuantitativo en difracción de rayos-X no es rutinario y requiere procedimientos delicados y detallados ^[14].

3.4.2 Adsorción física de N₂

El grado de cristalinidad de una zeolita puede estimarse a través de la adsorción física de gases, empleando sus propiedades adsortivas. Dos métodos son utilizados en la determinación de la capacidad de adsorción de gases en superficies sólidas: el *método volumétrico*, donde el volumen de gas adsorbido es determinado manométricamente, y el *método gravimétrico*, en el cual se determina la masa de gas adsorbido mediante una microbalanza ^[2].

La adsorción física de gases, involucra diferentes métodos que permiten obtener información sobre las distintas propiedades de un catalizador a través de la comprensión de los siguientes parámetros: área superficial, tamaño y volumen de los poros, tamaño de las partículas, densidad, etc.

Aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno a la temperatura de su estado líquido (-196°C). El uso de temperaturas bajas permite que las débiles fuerzas de adsorción tipo Van der Waals cobren importancia en el fenómeno, lo cual facilita las medidas experimentales ^[2].

Este método se lleva a cabo adsorbiendo una molécula sonda como el N_2 sobre el sólido recién activado (degasificado), es decir, se libera el sólido de cualquier agente extraño como el vapor de agua o moléculas de hidrocarburos etc., que ya vienen adsorbidas en su superficie tanto interna como externa. Esto se hace con el fin de lograr la saturación de la superficie y el llenado de todos los poros. Éste fenómeno ocurre debido a interacciones puramente electrostáticas, donde las moléculas del adsorbato se mantienen unidas por fuerzas del tipo Van der Waals, de manera tal que se llegue a la construcción de la isoterma de adsorción (volumen adsorbido acumulativo en función de la presión relativa creciente) ^[17]. Existen seis tipos diferentes de isotermas de adsorción (Figura 14) y todas ellas están directamente ligadas a texturas específicas de distintos sólidos, es decir, varían dependiendo del tamaño de los poros en el sólido ^[18].

La adsorción en el espacio intracrystalino regular de las zeolitas conduce a una isoterma de Langmuir (isoterma del tipo I en la clasificación de Brunauer), la cual indica la presencia de microporos ($d < 20 \text{ \AA}$) en el sólido ^[17].

Los resultados que se obtienen a partir de una isoterma tipo I, están ligados a las propiedades texturales de los sólidos microporosos.

A partir de la ecuación de Langmuir, se puede determinar el valor del área superficial del sólido y por extrapolación de la parte plana de dicha isoterma hasta una presión relativa de cero, se obtiene el volumen microporoso del sólido ^[18]

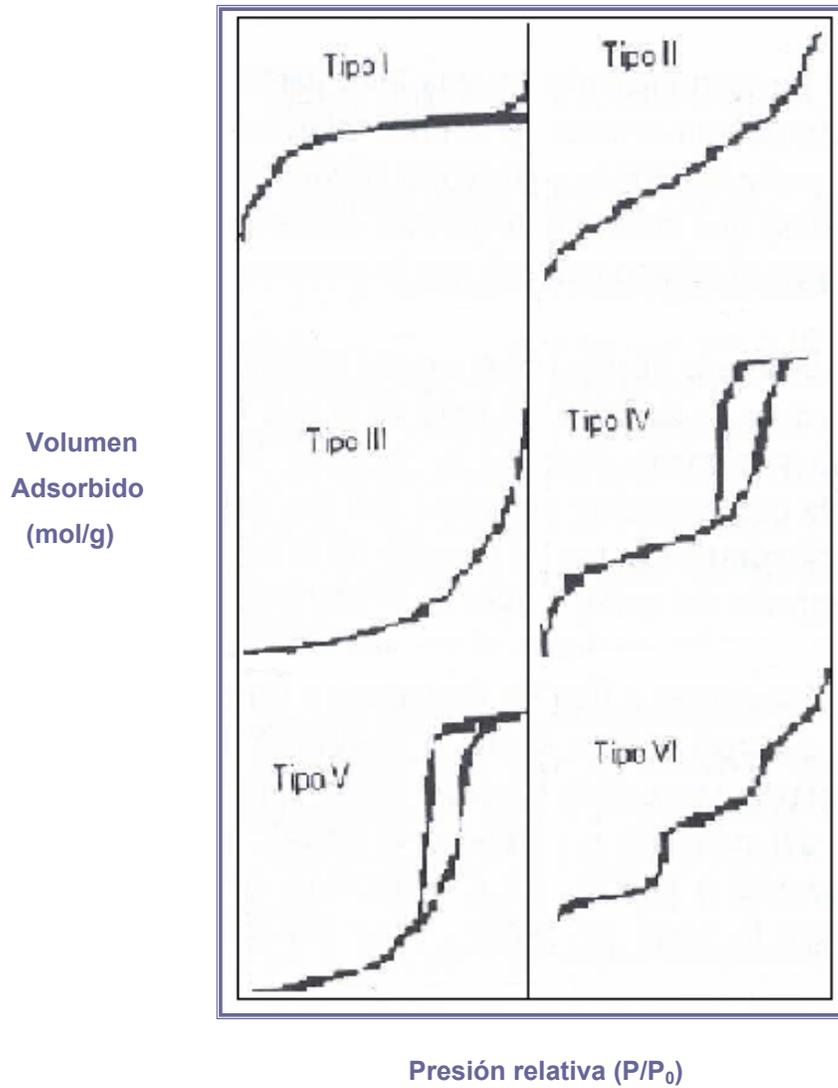


Figura 14. Tipos de isothermas de adsorción según la clasificación de Brunauer, Deming y Teller

3.4.3 Análisis químico por absorción atómica.

Mediante esta técnica se puede determinar, tanto cualitativa como cuantitativamente, la composición elemental de las muestras en estudio, es decir, la cantidad presente de sus elementos constituyentes (aluminio, silicio, sodio, etc...)^[11]. Dicho análisis resulta de gran utilidad, ya que además de detectar trazas de elementos a concentraciones tan bajas como de 1 ppm (utilizando para ello una fuente externa que provea luz de longitud de onda adecuada), permite realizar determinaciones aún en presencia de muchos otros elementos, independientemente del estado en que se encuentre la muestra^[10].

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual se expresa ^[11]:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2)$$

Donde:

A: Absorbancia

b: Espesor de la celda (cm)

a: coeficiente de absorbancia

c: Concentración (g/l)

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

3.4.4 Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)

A rasgos generales se puede acotar, que el principio básico de los métodos térmicos es el seguimiento de las reacciones superficiales en condiciones de temperatura programada y mediante el análisis continuo de la fase gaseosa. En su variante más convencional, la técnica utiliza diferentes gases o mezclas, tales como monóxido de carbono, hidrocarburos o amoníaco. Dependiendo de los parámetros que se pretenden analizar.

En catálisis ácida es esencial la caracterización de la acidez de los catalizadores por medio de diferentes técnicas, para poder comprender las reacciones químicas que éstos catalizan y de que manera lo hacen. El estudio de la acidez de estos catalizadores involucra la naturaleza, la distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos ^[19].

Entre las técnicas más empleadas en la caracterización de la acidez de catalizadores se encuentra la termodesorción programada de moléculas sonda con propiedades básicas, particularmente es popular la TPD de amoníaco ^[19]. En dicho análisis el gas portador puro (típicamente helio) fluye sobre la muestra mientras que la temperatura se eleva para desorber el gas previamente fijado por adsorción (NH_3). Se detecta y analiza el índice de la desorción. Esta huella digital característica (termodiagrama) formada así se utiliza para determinar, por ejemplo, la distribución y fuerza de los sitios ácidos en el sólido ^[20].

En la figura 15 se esquematizan las etapas en el análisis de desorción a temperatura programada ^[20,21].

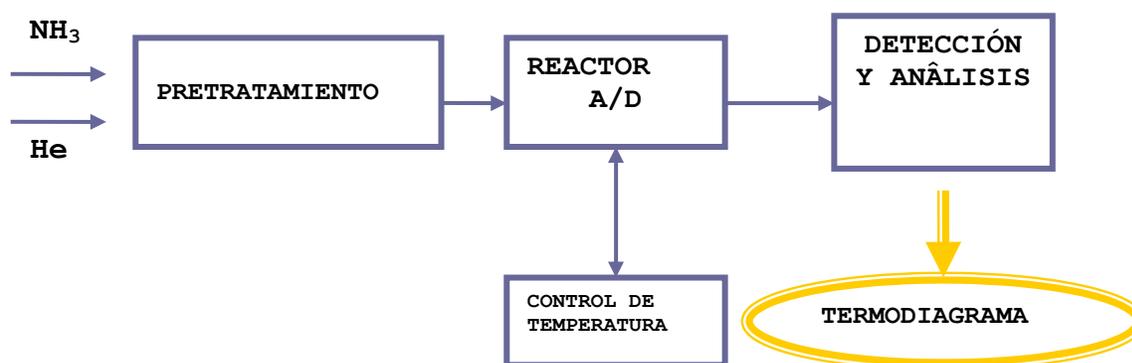


Figura 15. Esquema en bloque del método de TPD- NH_3

En esencia, las medidas de desorción a temperatura programada, se basan en el siguiente procedimiento:

1. Pretratamiento de la muestra a través de la eliminación del agua adsorbida en el sólido, mediante calentamiento a 500°C por 60 minutos o más, posteriormente se deja enfriar el sólido hasta la temperatura de adsorción (~100°C). En esta etapa se dispone de un sistema de dosificación que permite la introducción del adsorbato en forma gaseosa o de vapor en la etapa de adsorción.

2. Adsorción del adsorbato (A), eliminación de la sustancia adsorbida físicamente y desorción (D) a temperatura programada del adsorbato quimisorbido en un flujo de gas portador.

3. Detección y análisis de la sustancia desorbida.

4. Obtención de un termodiagrama de desorción que se correlaciona con la distribución de la fuerza ácida de una zeolita o cualquier sólido que posea sitios ácidos.

Tanto el pretratamiento como la adsorción y la desorción de la sustancia débilmente adsorbida, se realizan en flujo de gas inerte (He), modificando la temperatura de la muestra al valor apropiado en cada caso.

La desorción de la sustancia preadsorbida en la superficie del sólido se produce escalonadamente, como función de la fortaleza de la interacción adsorbato-adsorbente en diferentes zonas de la superficie, obteniéndose un “espectro” energético de la superficie o termodiagrama.

3.5 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

3.5.1 Definición

En ocasiones es posible mediante impregnación de la zeolita con una disolución de la sal adecuada, por intercambio iónico, resultante del reemplazo de los cationes que compensan la carga en el interior de los poros de la zeolita, o bien por síntesis directa, introducir un elemento metálico en la matriz zeolítica. *La presencia de elementos metálicos en la estructura zeolítica da lugar a los llamados catalizadores bifuncionales, donde se combina la actividad catalítica (hidrogenante y/o deshidrogenante) de los metales junto con las propiedades ácidas y de selectividad de forma que la estructura zeolítica pueda conferir^[8].* En otras palabras, Las transformaciones químicas sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal/H-zeolita, se efectúan a través de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidro-deshidrogenantes, pero también existen las denominadas etapas de transporte entre los distintos centros activos^[5].

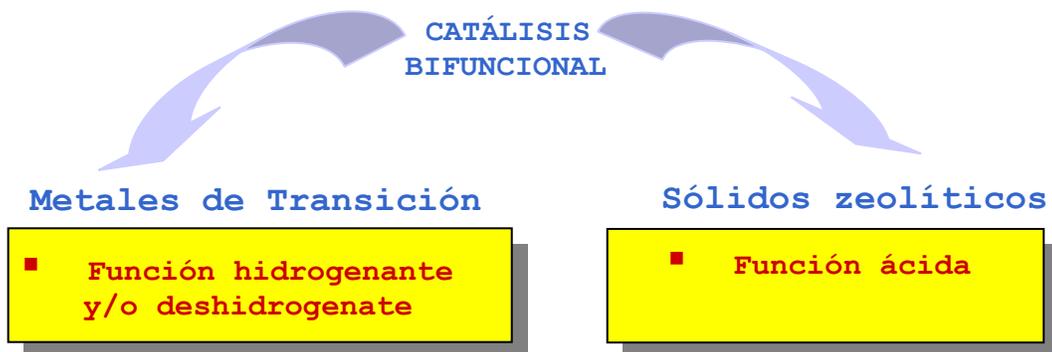


Figura 16. Representación esquemática de la catálisis bifuncional

Como se muestra en la figura 16 y como su propio nombre lo indica, dichos catalizadores desempeñan una doble función:

1. Una función hidrogenante y/o deshidrogenante, suministrada por el metal noble (Pt, Pd,...) y/o por óxidos de metales de transición (Ni, Mo, W, Zn, (NiMo)S,...) soportados sobre la estructura del sólido usado como soporte.
2. Una función ácida, suministrada por el soporte (alúmina, sílica-alúmina amorfa, zeolita,...)^[10].

3.5.2 Aplicación de la catálisis bifuncional

A rasgos generales se puede decir que los procesos utilizados en refinación y petroquímica, química fina, etc., requieren el uso de catalizadores bifuncionales. Específicamente en reacciones de ^[22]:

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

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

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

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

Por ejemplo, la introducción de, Pt o Pd metálicos en zeolitas, son causantes de la activación de enlaces C-H, por lo que son útiles en reacciones de^[8]:

- deshidrogenación
- aromatización
- Oxidación

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

El platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidro-deshidrogenante elevada y esta puede lograrse, bajo condiciones óptimas de activación y una excelente dispersión de dichas fases metálicas en el soporte. Sin embargo, cuando la carga contiene azufre y/o nitrógeno, estos metales pierden su actividad hidro-deshidrogenante, ya que el azufre se adsorbe tanto en el metal como en el soporte de manera irreversible, desequilibrando el catalizador bifuncional^[23].

La Tabla 4. resume los diferentes tipos de reacciones catalizadas con metales^[22]

Tabla 4. Ejemplos de reacciones catalizadas con metales

Reacción	Catalizadores típicos de metal	Metales altos en Actividad
Hidrogenación		
Aromáticos	Grupo VIII, Mo, W, Re	Pt, Rh, Pd
CO	Grupo VIII, Cu	Ru, Fe, Ni, Co
CO ₂	Co, Fe, Ni, Ru	Ru, Ni
Deshidrogenación	Grupo VIII	Pt, Pd
Deshidrociclización	Pt, Pd, Ir, Rh, Ru	Pt, Ir
Hidrogenólisis		
Enlaces C-C	Grupo VIII, Re, W, Mo	Ru, Ir, Ni
Enlaces C-N	Grupo VIII, Re, W, Mo, Cu	Ni, Pt, Pd
Enlaces C-S	Grupo VIII, Re, W, MO, Cu, Ag	
Isomerización		
Cambio del doble enlace	Grupo VIII	Pd, Pt
Esqueleto	Pt, Pd, Ir, Au	Pt
Cambio agua-gas	Grupo VIII, Cu, Ag	Pt, Rh, Fe

3.6 CATALIZADORES BIMETÁLICOS

3.6.1 Generalidades

Uno de los adelantos más importantes en catálisis en el pasado decenio fue el desarrollo de sistemas multimetálicos para el control de las propiedades catalíticas. El impacto de dicha investigación es ya evidente y es probable que aumente considerablemente en los próximos años.

Los catalizadores bimetálicos se han comercializado ampliamente para la reformación catalítica de naftas de petróleo a alto octanaje de gasolina y en el área de la petroquímica ^[6].

En vista de que, dichos catalizadores ofrecen un medio de aumentar la selectividad hacia los productos de interés, tales como la obtención de productos de alto valor agregado, fármacos, solventes industriales, etc., son objeto de estudios para entender mediante procesos de caracterización y reacciones modelos, los cambios que ocurren en la estructura y en las propiedades físicas y químicas intrínsecas del catalizador al adicionar un segundo metal ^[6, 7].

La influencia del segundo metal sobre la actividad y selectividad depende sobre todo de la naturaleza de la interacción “metal-metal” y “metal-soporte”, las cuales están íntimamente relacionadas con las técnicas de preparación utilizadas ^[7].

En general, los catalizadores bimetálicos pueden dividirse en dos grandes grupos: Soportados y no soportados. Aunque los estudios más recientes se han dirigido hacia catalizadores bimetálicos soportados a causa de la importancia tecnológica de tales sistemas.

A su vez estos últimos pueden ser subdivididos en dos tipos ^[6]:

1. **Catalizador de aleación:** consiste en dos metales mutuamente solubles teniendo una composición en volumen bien definida. La composición en volumen de un catalizador bimetálico de aleación se puede obtener mediante los métodos de difracción de rayos X.

2. **Catalizador de agregados:** se definen como aquellas combinaciones metálicas que no corresponden a aleaciones de volúmenes conocidos. Estos no pueden estudiarse fácilmente por difracción de rayos X, las limitaciones en el volumen implica que el grado de la dispersión del metal tiene un efecto fuerte sobre la estabilidad del agregado bimetálico. Por consiguiente, las condiciones físicas o químicas que favorezcan el crecimiento de cristales para tales sistemas puede ocasionar separación de fase de los dos metales constituyentes.

Si nos preguntamos ¿Por qué los metales de transición se incorporan en la preparación de catalizadores? Se puede responder que en parte esto se debe a la presencia de los electrones en la capa “d”, y en muchos de ellos, sus orbitales sin llenar “d”. Consecuentemente, los metales de transición forman compuestos con estados variables de oxidación. Así, estos metales son los bancos del electrón, es decir, prestan sus electrones más externos en algunos casos y en otros, los almacenan para las especies químicas que se transforman sobre la superficie catalítica. Quedando demostrado en muchos estudios el papel que juegan dichas características en el comportamiento catalítico de determinadas reacciones químicas [24]

3.6.2 Adsorción química en los metales de transición^[24]

Para la mayoría de los metales de la transición excepto el oro, la fuerza de adsorción química sigue una secuencia general para los reactivos gaseosos:



La fuerza de adsorción química también varía con los metales. En general, la adsorción química es mayor para los metales ubicados a la izquierda de la tabla periódica, y disminuye para los metales de transición en un período mientras que el número atómico aumenta.

- El Fe, Ru, y Os pueden adsorber químicamente la mayoría de los gases firmemente, y apenas el N_2 .
- Las fuerzas de quimisorción para el Co y el Ni son más débiles que las del grupo del Fe. Sus adsorciones para CO_2 y H_2 son muy débiles.
- El Rh, Pd, Ir, Ni y el Pt pueden adsorber el H_2 pero no CO_2 .
- El Cu y Ag, apenas adsorben CO y etileno.

Estas fuerzas relativas de la adsorción química nos permiten hacer algunas predicciones simples con respecto a su aplicación como catalizadores en reacciones específicas. Por ejemplo, en las reacciones de hidrogenación, se conoce que el catalizador debe adsorber químicamente H_2 . Por lo que los metales Co, Rh, Ir, Ni, paladio y platino son los más convenientes por su buena capacidad para adsorber hidrógeno.

Estas pautas son muy generales, y cada caso debe ser estudiado cuidadosamente. Por lo que el desarrollo de muchos catalizadores constituye un gran reto de investigación.

Esta información ayudará en la comprensión de reacciones catalíticas, puesto que los reactivos se fijan por adsorción y después se transforman en productos en la superficie del mismo.

3.6.3 Estudio de la Interfaz metal-metal

Existen varios sistemas de aleación reportados en el literatura [25,26,27]. Estos estudios se refieren esencialmente a la evaluación de propiedades estructurales, electrónicas, químicas y catalíticas de superficies bimetálicas. Las aleaciones más importantes que se usan a menudo en las formulaciones de catalizadores son; aleaciones de Pt y aleaciones de Pd. Estas aleaciones muestran a menudo una buena actividad catalítica y selectividad en comparación a sus constituyentes puros [26,28,29]. Para los propósitos industriales, se usan Pt-metal o aleaciones de Pd-metal como partículas pequeñas depositadas sobre un soporte, estudiándose reacciones catalizadas para las fases de la aleación [29,30]. Para entender el potencial de un catalizador bimetálico, es decir, los efectos de la interacción metal-metal, es necesario realizar investigaciones de ciencia superficial para recolectar la información a nivel atómico sobre la estructura, composición, adsorción, desorción, dispersión superficial, actividad catalítica y selectividad. Esto permite observar las fases de la superficie dinámicamente y las vías de transformación molecular en los sitios de la superficie. Este tipo de estudios se han aplicado recientemente a las superficies de catalizadores bimetálicos obteniéndose resultados exitosos [25,27,31,32]

3.6.3.1 Química de las superficies bimetálicas [33]

En catálisis, la adición del segundo metal a la partícula convencional del metal, puede generar una aleación cuya superficie pueda exhibir características catalíticas potencialmente únicas. Por esta razón, muchos de los catalizadores bimetálicos han estado en el foco de interés científico y tecnológico. Motivo por el cual, se detallan los conceptos químicos de superficies bimetálicas y de su importancia sobre todo en catálisis heterogénea. Recientemente, el papel del denominado promotor ha adquirido gran importancia, producto de que se pueden obtener catalizadores con propiedades catalíticas deseables. Un promotor puede

ser un metal o un óxido agregado a un componente del catalizador para aumentar su actividad o selectividad catalítica.

En la figura 18 se muestran cuatro superficies. La primera contiene 100% de metal X (18 a). Las dos superficies siguientes contienen 50% del componente X y 50% del componente Y con diversos arreglos de los átomos X y Y (18 b, c). En el caso (d) se tiene una superficie con 75% X y 25% Y. En cada una de ellas se observa como varía el arreglo sobre la superficie. Por lo que es importante examinar como la naturaleza química, la orientación, la estabilidad térmica-química y la energía de enlace de una especie fijada por adsorción varían en estas diversas superficies.

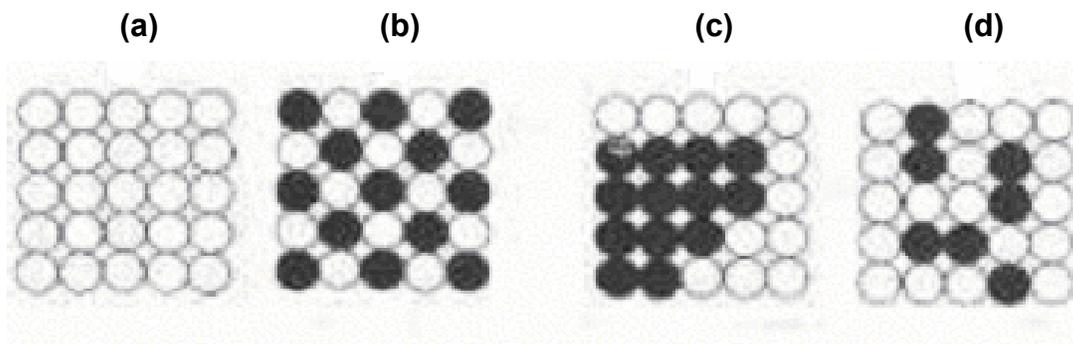


Figura 18. Superficies diversas

Pequeños cambios en la estructura superficial o en el ambiente químico de un precursor fijado por adsorción, puede dar lugar a cambios drásticos en el comportamiento catalítico, tal como actividad, selectividad y estabilidad para una reacción dada.

La naturaleza e identificación de los sitios activos necesarios para una determinada reacción, es un requisito previo importante para entender el procesos químico y para diseñar los catalizadores bimetálicos necesarios. Por lo tanto, cuando se trata de una aleación soportada, los aspectos siguientes se deben examinar con cuidado: [Estructura superficial](#), [estructura electrónica](#) y [factores geométricos](#).

- Estructura superficial

La estructura superficial de un metal tiene influencia en la adsorción de los diferentes adsorbatos sobre su superficie, lo cual está asociado al calor de adsorción y a la probabilidad de disociación de las moléculas del gas adsorbidas, la cual es diferente en diversas caras del cristal de un metal puro. Este fenómeno tiende a ser más complicado aun para las caras de una aleación. En fcc (100) una superficie 100% pura de un metal X (el cuadro 18a), una molécula diatómica simple como el CO o NO tienen la opción de elegir entre cuádruples, dobles o únicos sitios para la adsorción química. La naturaleza de la especie fijada por adsorción y el calor de adsorción asociado difieren perceptiblemente en los diferentes sitios. A su vez, el patrón de orden atómico para los componentes X e Y es considerablemente diferente en el cuadro 18b, 18c y 18d. Obviamente, los sitios de la adsorción disponibles en estas superficies son absolutamente diferentes, y es importante conocer el arreglo atómico de los dos componentes en la superficie.

- Estructura electrónica y factores geométricos

La estructura electrónica del metal activo es algo dependiente de su ambiente químico. Cuando el componente activo X forma una aleación con Y, la actividad intrínseca de los átomos del metal en la superficie será modificada. El cambio en energía de enlace de un átomo superficial X, cuando es rodeado en parte o totalmente por los átomos de Y en vez de los átomos de X exclusivamente, es llamado *efecto electrónico*. Por otra parte la adición de un segundo metal puede producir cambios dramáticos en la selectividad de una reacción. Esto es principalmente debido al efecto de la dilución sobre el conjunto activo de átomos metálicos en la superficie del catalizador. Sin embargo, las reacciones químicas ocurren en los sitios de un solo átomo, más bien que en un conjunto y en consecuencia no se ven afectadas hasta que el metal activo es substituido totalmente por el metal inerte. Esto se llama *efecto geométrico*.

También la adición de un segundo metal produce cambios en la estructura electrónica local debido a la aleación. Tales cambios pueden influenciar la transferencia del electrón entre la molécula del adsorbato y el sustrato bimetálico. Esto finalmente será reflejado en la reactividad de las moléculas fijadas por adsorción y por lo tanto de las características de la reacción^[33].

De manera general, se pueden definir los efectos electrónicos como los que están relacionados con los cambios en la estructura electrónica de los átomos después de la aleación o formación del bimetálico. También se pueden entender los efectos geométricos como aquellos relacionados, con los arreglos geométricos y el número de átomos en la superficie del metal que participan en la formación de los intermediarios esenciales de la reacción en cuestión.

3.6.4 Estudio de la Interfaz metal-soporte.

Uno de los aspectos más importantes a considerar en la preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales bimetálicos, es la llamada dispersión de las fases metálicas en el soporte. Para lograr una óptima dispersión en la interfaz metal-soporte es necesario: estudiar las mejores condiciones en el proceso de activación, para evitar la migración y aglomeración de las partículas metálicas (figura 19) y además, que se permita su completa reducción^[2].

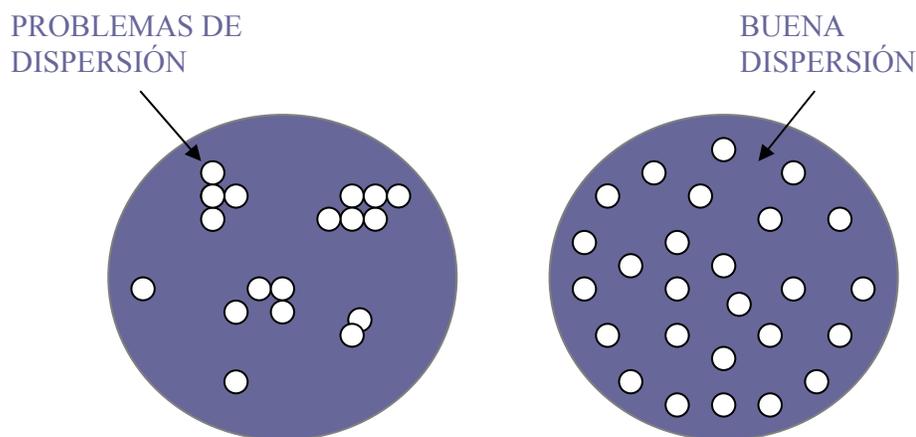


Figura 19. Dispersión de las fases metálicas en el soporte zeolítico.

Una fuerte interacción metal-soporte, da lugar a ^[24]:

- Una mayor área de contacto metal-soporte.
- Una morfología perceptiblemente diversa de la partícula del metal (Fig. 20)

Por ejemplo:

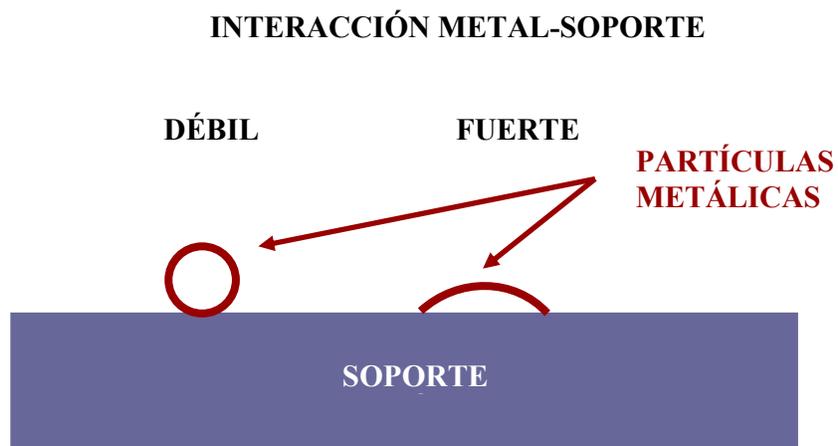


Figura 20. Tipos de interacción metal-soporte

3.7 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS

Como se explicó anteriormente, un catalizador bifuncional es aquel en donde se encuentran dos tipos de centros activos con sus respectivas funciones. Por ejemplo, una ácida proporcionada por el soporte zeolítico y una hidrodeshidrogenante generada por elementos metálicos soportados. La preparación de dichos catalizadores se lleva a cabo de manera general en tres etapas principales:

1. Síntesis del soporte zeolítico
2. Incorporación de las fases metálicas en la matriz zeolítica
3. Activación

3.7.1 Incorporación de las fases metálicas en la matriz zeolítica

Existen diversos procedimientos para atrapar clusters metálicos de uno o dos metales (preparación de catalizadores bimetálicos) en el interior del volumen vacío de la zeolita aunque su localización y tamaño dependerá en gran medida de la forma en la que se preparen ^[8]. Sean sintetizados introduciendo los metales simultáneamente o consecutivamente, el objetivo principal es generar la *máxima interacción posible entre los metales empleados*, dado que con ello se consigue aumentar el número de centros activos y en el caso de catalizadores bifuncionales donde además se tiene una función ácida; es necesario tener en cuenta, que el desempeño óptimo de los mismos depende de un *adecuado balance o equilibrio entre el número de centros metálicos accesibles y el número de centros ácidos* ^[36].

Dentro de los métodos que más comúnmente se utilizan para la preparación de sistemas bimetálicos se encuentran: Intercambio por competición, Impregnación y Síntesis directa. A continuación se da información detallada del proceso de incorporación de metales al soporte zeolítico a emplear para la preparación de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos.

3.7.1.1 Incorporación del metal en la zeolita por intercambio-impregnación.

La técnica de intercambio iónico consiste en colocar en contacto el soporte zeolítico con una solución del precursor metálico usado normalmente bajo la forma de aminocomplejo, manteniéndose el sistema en agitación por un tiempo determinado y estableciendo un cuidadoso control del pH para prevenir que la sal metálica pueda hidrolizar y en consecuencia se evite un colapso subsiguiente en la estructura zeolítica^[6].

Algunas de las sales precursoras del metal se hidrolizan en presencia de una solución básica, por lo que, el intercambio con una zeolita sódica puede promover la precipitación del metal bajo la forma de hidróxido. Esto contribuye a una disminución de la dispersión del metal intercambiado y dificulta su reducción. Para evitar la hidrólisis del complejo precursor, la zeolita debe usarse bajo su forma amoniacal en el intercambio iónico^[10].

Los precursores más comúnmente empleados para la introducción de metales de transición en la zeolita, son los aminocomplejos de cada metal ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2, \dots$). Puesto que estos iones complejos se intercambian con los cationes de compensación presentes en las zeolitas.

El intercambio iónico, produce una buena dispersión del metal, sin embargo, presenta limitaciones máximas en cuanto a la adición del metal, siendo el parámetro limitante, el contenido de aluminio en las zeolitas. De allí que, en investigaciones recientes realizadas en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, se ha determinado que el método de impregnación representa una buena opción para maximizar la dispersión del metal sobre el soporte. En esta técnica, una vez puesto el soporte en contacto con una solución, usualmente acuosa, de concentración determinada del precursor metálico. Posteriormente es

sometido a un lento proceso de evaporación, en donde finalmente el precursor metálico es depositado sobre la superficie del soporte^[6].

El método de intercambio es el mismo para todos los metales. Sin embargo, las condiciones experimentales empleadas (pH, etc.) dependen de la naturaleza y del comportamiento del complejo metálico en solución. Los complejos de platino y rodio son muy estables y el intercambio puede realizarse a pH neutro, pero los complejos de paladio y de níquel son inestables en medio neutro o ácido, mientras que los de rutenio son inestables en medio neutro o básico. Los complejos de diferentes metales presentan comportamientos diferentes ante tratamientos químicos o térmicos^[10].

3.7.2 Activación de los catalizadores.

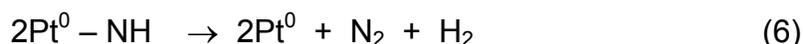
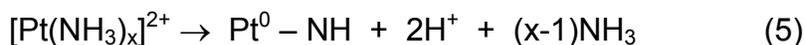
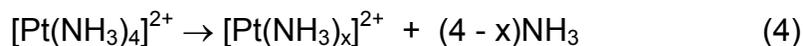
El proceso de activación es una etapa importante en la preparación de este tipo de catalizadores, dado que definen en gran parte las propiedades catalíticas del mismo, produciendo cambios en el tamaño del cristal y el grado de interacción entre los dos metales^[36]. Dicho proceso a la vez, involucra dos etapas: una etapa de calcinación la cual es previa a la etapa de reducción. Ambas deben ser muy bien controladas ya que de esta manera se asegura una fase metálica altamente dispersa^[37].

Las condiciones de activación deben ser escogidas de forma tal, que se evite la migración y la sinterización del metal, pero al mismo tiempo que permitan su completa reducción^[2], ya que es el metal en estado de oxidación cero la especie activa en la hidro-deshidrogenación. La máxima dispersión de la fase metálica se alcanza a la mínima temperatura necesaria para descomponer completamente el complejo utilizado $[M(NH_3)_4]^{2+}$.

En el caso del platino, se ha encontrado que la temperatura óptima de calcinación es de 300 °C y en condiciones (altura de lecho, flujo de aire seco,

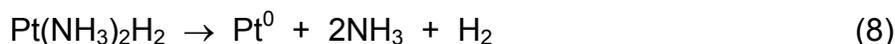
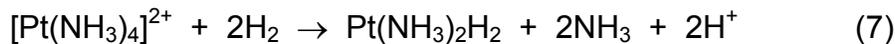
velocidad de incremento de temperatura), tales que el agua y el amoníaco desorbidos tengan muy poco contacto con el catalizador [6].

La descomposición del complejo de platino ya mencionado puede describirse a través de las siguientes ecuaciones químicas:



Nótese que a través de las reacciones descritas por las ecuaciones 4 y 5, la descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, regenera los sitios protónicos que habían sido eliminados al intercambiarse el complejo de platino.

Por debajo de 300 °C, una parte importante del complejo no es descompuesta, por lo que, un tratamiento ulterior bajo H_2 provoca la formación de hidruros inestables, que conduce a la sinterización del metal. Esto se puede comprender por medio de las siguientes ecuaciones químicas:



Cuando la temperatura de calcinación es superior a 300 °C, la dispersión disminuye debido a la rápida formación de hidruros inestables y móviles, producidos mediante la reacción del platino metálico (ec. 9) con el amoníaco y el hidrógeno formado por la rápida descomposición del complejo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



De acuerdo con la ecuación 6, la descomposición bajo atmósfera de aire seco conduce a la formación directa de platino metálico, lo cual ha sido demostrado catalíticamente [10].

3.8 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS

Cuando se lleva a cabo la caracterización, el conocimiento de los parámetros morfológicos del sólido permite el entendimiento de la evolución del catalizador durante la preparación y nos da una retro-información útil para controlar y modificar el método de preparación para obtener el catalizador deseado.

La caracterización de los sólidos debe efectuarse mediante la aplicación conjunta de diferentes técnicas, ya que por lo general, una sola de ellas resulta insuficiente para lograr correlaciones entre sus propiedades y su comportamiento catalítico en el ambiente de reacción.

3.8.1 Análisis químico mediante Espectroscopía de Absorción Atómica.

Es la misma técnica utilizada para la determinación de la relación Si/Al en la caracterización de las zeolitas, sólo que en este caso se utiliza la técnica para determinar el porcentaje de la fase metálica presente en el catalizador a utilizar. En algunos casos, y dependiendo del tipo a metal a utilizar, se requerirá la técnica de espectroscopía de emisión con fuentes de plasma, donde el análisis se realiza vía un plasma acoplado inductivamente (ICP). La diferencia de esta técnica con respecto a la de Absorción Atómica es que en la primera ocurre la emisión de una determinada longitud de onda, mientras que en la segunda hay absorción de una de éstas^[10].

3.8.2 Microscopía Electrónica de Transmisión^[38].

La microscopía electrónica se presenta como una poderosa herramienta que permite la caracterización de materiales, utilizando para ello un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra. Por otra parte al poder incorporar a los microscopios electrónicos dispositivos para análisis elemental, estos se convierten en instrumentos analíticos de gran resolución composicional espacial.

Podría decirse que existen dos grandes familias de Microscopios electrónicos: los de transmisión que nos permiten obtener una imagen aumentada de la muestra, utilizando electrones de alta energía que la atraviesan y los de barrido que nos permiten observar topografía de una muestra utilizando los electrones secundarios producidos por la interacción de un haz de electrones de alta energía (haz primario) con la muestra. Además de la emisión de electrones secundarios, la interacción haz-muestra produce otras señales como: retrodispersión de electrones, producción de rayos X, electrones Auger, cátodo luminiscencia, etc. Los microscopios electrónicos actuales combinan una serie de detectores para analizar las distintas señales que se generan.

Una pregunta común cuando se desea hacer estudios de Microscopía Electrónica es *¿Qué información se puede obtener de esta técnica?*. A continuación se enumeran algunos parámetros que pueden ser estudiados con dicha técnica.

3.8.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido con análisis elemental acoplado: Tamaño y forma de cristales, porosidad, análisis químico, distribución de los elementos que componen una muestra y la relación entre ellos. Con estos resultados se puede seguir la cinética de cristalización de un catalizador, apoyando los datos de Difracción de Rayos X (DRX), también puede estudiarse los cambios morfológicos o elementales producto de un tratamiento físico, químico o luego de una reacción.

3.8.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión con análisis elemental acoplado: Tamaño de cristales, dispersión de una fase en otra, es posible con estos resultados estudiar fenómenos de sinterización o redispersión en catalizadores soportados, imágenes de red: puede observarse arreglos de planos cristalográficos y arreglos de átomos, por lo tanto es posible estudiar defectos cristalográficos como son los intercrecimientos cristalinos. Poros: es posible observar meso y microporos y por supuesto, poros de mayor tamaño. Con los

estudios de Difracción de Electrones se puede determinar el tipo de celda unitaria, parámetros de red, tipo de compuesto, defectos del cristal. Si se dispone del dispositivo apropiado es posible realizar experimentos *in situ*: calentamiento, enfriamiento, reacciones químicas, etc.

3.8.3. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)^[39]

La espectroscopía fotoelectrónica utiliza el fenómeno de fotoionización, y el análisis de la dispersión de energía emitida por los fotoelectrones para estudiar la composición y el estado electrónico de la región superficial de una muestra.

En la técnica de XPS el fotón es absorbido por un átomo, una molécula o sólido, conduciendo a la ionización y a la emisión de un electrón de la base (nivel interno).

La distribución de la energía emitida por los fotoelectrones, se puede medir usando cualquier analizador apropiado de la energía del electrón y un espectro fotoelectrónico puede ser registrado.

Para cada elemento, habrá una energía de enlace característica asociada a cada orbital atómico, es decir, que cada elemento dará lugar a un sistema característico de picos en el espectro fotoelectrónico en las energías cinéticas determinadas por la energía del fotón y las energías de enlace respectivas.

La observación de picos en las energías particulares indica la presencia de un elemento específico en la muestra bajo estudio. Además, la intensidad de los picos se relaciona con la concentración del elemento dentro de la región muestreada. Así, la técnica es capaz de rendir un análisis cualitativo y cuantitativo.

En fin, dicha técnica se clasifica como de análisis superficial y se aplica generalmente con el objetivo de obtener ^[40]:

- Información química: estado de reducción, especies presentes
- Desplazamientos químicos
- Dispersión
- Cuantificación

Las fuentes de rayos X más comúnmente empleadas son:

- Mg K_{α} una radiación: $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$
- Al K_{α} una radiación: $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$

En la Figura 21. Se muestra el espectro de XPS del metal paladio.

El diagrama abajo demuestra un espectro verdadero de XPS obtenido de una muestra del metal paladio usando el magnesio K para la radiación.

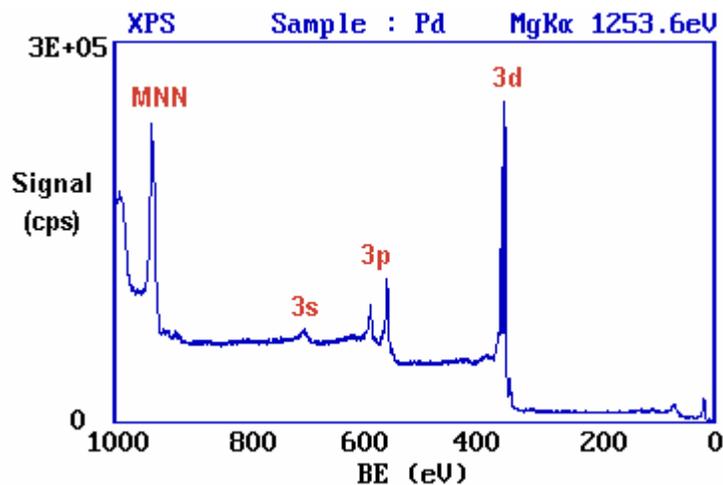


Figura 21. XPS del paladio con los orbitales asignados

La energía de enlace exacta de un electrón no solamente depende del nivel en el cual ocurre la fotoemisión, sino también de:

1. El estado formal de oxidación del átomo

2. El ambiente químico y físico presente

Los cambios en (1) ó (2) dan lugar a cambios pequeños en las posiciones de los picos en el espectro (*llamados desplazamientos químicos*).

La capacidad de discriminar entre diversos estados de la oxidación y los ambientes químicos es una de las fuerzas principales de la técnica de XPS.

3.8.4 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)^[41]

La observación de la Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), está condicionada a la existencia de especies con momento magnético electrónico neto, es decir especies con momento angular electrónico. En consecuencia, la Resonancia Paramagnética Electrónica no es un fenómeno universal. Es más, dada la predisposición de los elementos, cuando se enlazan, a formar pares electrónicos y su tendencia a adquirir una configuración de capa completa, cabría pensar que la Resonancia Paramagnética Electrónica constituye un fenómeno raro, solamente observable en contadas y extremas ocasiones, cuyo interés más bien podría considerarse exótico. A rasgos generales la aplicación de este tipo de técnica nos brinda conocimiento sobre:

- Estudio de la presencia de iones paramagnéticos
- Estado de oxidación
- Especies presentes

La realidad es bien distinta y son múltiples las situaciones en las que aparecen especies paramagnéticas cuyo estudio, en principio, puede abordarse mediante la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica. De forma muy general, estas especies paramagnéticas se engloban en dos categorías: los radicales libres y los elementos de transición, sin olvidar algunas otras especies, atómicas o moleculares, paramagnéticas. Este es el caso, por ejemplo, de átomos de hidrógeno o moléculas de oxígeno diluidas en una matriz diamagnética. Por otra

parte, técnicas como la detección óptica de la Resonancia Paramagnética permiten acceder al estudio de estados excitados cuando estos resultan ser paramagnéticos aunque el estado fundamental no lo sea.

Los centros activos de los catalizadores heterogéneos están constituidos, en ocasiones, por entidades paramagnéticas y, en consecuencia, la Resonancia Paramagnética Electrónica es una técnica adecuada para su estudio. Uno de los factores que ha dado más relevancia a esta técnica en el estudio de los catalizadores es su elevada sensibilidad junto con su especificidad.

En estos sistemas la concentración de centros activos es, en general, muy pequeña y además, en ocasiones, pequeñas modificaciones en su estado o configuración alteran drásticamente su actividad catalítica. *Así, la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica suministra información acerca de la configuración y entorno de iones de transición en catalizadores, de las modificaciones de la esfera de coordinación en los iones superficiales y de los procesos redox que sufren los iones de transición activos.* Por otra parte, en virtud de la alta sensibilidad de la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica, es posible detectar intermedios de reacción paramagnéticos, bien realizando medidas en flujo continuo, bien mediante la utilización de trampas de espín. En este caso, el carácter paramagnético de la especie intermedia fuertemente reactiva se transfiere a un radical altamente persistente y, en consecuencia, de fácil detección. Además, a través de efectos dinámicos observados en los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica, es posible obtener información acerca de los equilibrios entre diferentes especies presentes en el medio de reacción.

La aplicación de esta técnica al estudio y caracterización de compuestos de coordinación ha sido reciente. Una gran parte de los compuestos de coordinación contienen metales de transición, muchos de cuyos estados son paramagnéticos. En estos casos la Resonancia Paramagnética Electrónica se ha mostrado como una técnica eficaz para obtener información acerca del estado de carga y de la simetría puntual del metal. La Resonancia Paramagnética Electrónica es una

técnica idónea para la determinación de interacciones magnéticas débiles, que no dan lugar a orden magnético. Suministra información detallada acerca de la distribución electrónica en los enlaces del centro paramagnético.

Existe un gran número de sistemas en los que están presentes entidades paramagnéticas. Además, hay que considerar que las propiedades electrónicas están fuertemente influenciadas por el entorno que rodea a la entidad paramagnética. Por tanto, es impredecible el comportamiento de una especie cuando se modifica el medio en que se encuentra inmersa, lo cual es fuente de una gran riqueza de situaciones y suministra una amplia información de tipo analítico, estructural, dinámico y electrónico. En consecuencia, la espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica es una herramienta de gran utilidad no sólo en estudios básicos de la Física de Sólidos y la Química, sino también tiene aplicaciones, por su capacidad analítica no destructiva, en otros campos.

3.9 CARACTERIZACIÓN A TRAVÉS DE REACCIONES SONDAS O MODELO

Las reacciones modelos constituyen para los fabricantes y usuarios de los catalizadores, un medio eficiente para verificar el potencial de los mismos.

La selección de la reacción a usar depende de la naturaleza del catalizador a caracterizar, en particular de las propiedades que les confieren los denominados centros activos: fuerza de sus sitios ácidos, para evaluar sus funciones de isomerización, craqueo, polimerización, etc. Distribución y tipo de fases metálicas, para examinar sus funciones de hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis. Permitiendo establecer correlaciones entre los sitios activos que presentan y su comportamiento catalítico.

3.9.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno

La hidrogenación es una forma particular de reducción en la que el hidrógeno se adiciona a una sustancia. Por lo general, el proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador del tipo metal soportado^[6], hidrógeno y tolueno como reactivos. Con esta reacción se evalúa la capacidad hidrogenante de los catalizadores soportados. El producto que se obtiene de esta reacción es el metilciclohexano, por lo que en base a las cantidades obtenidas del mismo se puede cuantificar que tanto hidrogena un catalizador en estudio.

Esta reacción se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: $P = 1 \text{ atm}$, $T = 110^\circ\text{C}$ y $P_{\text{H}_2}/P_{\text{tolueno}}: 4$, permitiendo también inferir sobre el grado o nivel de dispersión del metal en la superficie del soporte^[42]

El hidrógeno adsorbido en la superficie, juega un papel importante en la hidrogenación de aromáticos sobre catalizadores de metal soportados. Por ejemplo, la alúmina es activa para la hidrogenación de benceno debido a que el hidrógeno que se introduce en el catalizador de platino soportado, es difundido (spillover) sobre la alúmina, ocasionando que la estructura del soporte presente actividad hidrogenante. Además, se observa una mayor actividad al hidrogenar benceno, tolueno y xileno sobre catalizadores de Pd o Pt soportados en soportes

ácidos en comparación con la de los no ácidos; esta conducta se atribuye a la difusión superficial de hidrógeno en la región interfacial del metal soportado^[43].

En catalizadores del tipo Pt-Sn/HZSM5, dicha reacción ha permitido evaluar como disminuye sustancialmente la actividad hidrogenante a medida que se incrementa el contenido de estaño en los mismos, fenómeno que pudiera estar asociado a lo siguiente: (a) una severa disminución de la fase metálica del platino, (b) a la presencia de un efecto electrónico, (c) presencia de un efecto geométrico y (d) a la presencia de un efecto electrónico y geométrico combinado^[7]

3.9.2 Reacción de Transformación de Acetona a MIBK.

3.9.2.1 Generalidades

La reacción de transformación de acetona a MIBK ha sido objeto de numerosas investigaciones en el área de catálisis heterogénea, que van desde el estudio de sus condiciones óptimas^[44], el efecto de la relación de sitios ácidos/metálicos^[45], su comportamiento sobre catalizadores bifuncionales Pt-HMF^[46] hasta llegar al estudio de la transformación de acetona sobre catalizadores bifuncionales bimetalicos como Pt-Cu/HZSM5^[47], Pd-Cu/HZSM5^[22] y Pt-Sn/HZSM5^[7]. Arrojando como resultado general, que el proceso de síntesis industrial de MIBK que involucra numerosas etapas se pueda llevar a cabo en una sola etapa aparente, siempre que se esté bajo atmósfera de hidrógeno y en presencia de catalizadores bifuncionales de tipo metálico (Pt, Pd, Ni,...) soportados sobre sólidos ácidos. La fácil separación de los productos de reacción del catalizador, la disminución de contaminación ambiental, dado que no es necesario emplear compuestos químicos (ácidos y bases minerales) como los catalizadores para las diferentes etapas en el método industrial, conducen a pensar que los catalizadores bifuncionales pudieran ser muy utilizados en estos procesos en los años venideros.

A continuación se citan algunos resultados específicos obtenidos en las investigaciones mencionadas:

- En lo referente al tipo de soporte a emplear se ha determinado que la zeolita HZSM-5 posee cavidades y poros con el tamaño apropiado para sintetizar 4-metil-3-penteno-2-ona (MO), sustancia que es el intermediario más cercano a la metil-isobutil-cetona (MIBK).
- Con respecto al estudio de las condiciones óptimas de reacción, se ha encontrado que las propiedades catalíticas (actividad, estabilidad y selectividad) dependen considerablemente de la relación entre el número de centros metálicos accesibles (n_{Pt}) y el número de sitios ácidos presentes (n_A), esto es, n_{Pt}/n_A . Los cambios en la magnitud de este parámetro afecta considerablemente la naturaleza de los residuos carbonosos formados durante la reacción, así como la selectividad hacia el producto de interés (MIBK)^[45].
- Se ha demostrado que los catalizadores bimetálicos soportados sobre H[Al]MFI, son capaces de catalizar las reacciones de aldolización, específicamente la de transformación de acetona a MIBK. Donde los efectos de un segundo componente metálico son muy específicos y dependen, entre otros factores, de la naturaleza de los metales, su dispersión sobre la superficie del soporte y de la cantidad del segundo metal^[7].
- El sistema catalítico Pt-Sn es uno de los sistemas bimetálicos más estudiados en la última década^[43]. La adición del Sn cambia la selectividad catalítica mediante la disminución de las reacciones de hidrogenólisis y la tasa de deposición del carbono^[48], además de incrementar la selectividad y la estabilidad del platino^[49]. Dicho sistema catalítico también ha sido usado en reacciones relacionadas con la producción de compuestos de química fina. En este campo, la preparación de alcoholes insaturados por la hidrogenación selectiva de

aldehídos y cetonas α , β insaturadas tiene una gran importancia industrial y constituye un gran reto, ya que la hidrogenación del grupo olefínico C=C es termodinámicamente favorecido con respecto a la hidrogenación del grupo carbonilo [50,51], ello desde luego permite que se favorezca la hidrogenación selectiva del doble enlace carbonilo, obteniéndose alcoholes insaturados de gran uso en la industria de química fina.

- Una alta selectividad del metal (Pd) hacia la hidrogenación del grupo olefínico C=C en relación al enlace carbonilo de las cetonas, lo que se traduce hacia una mayor producción de MIBK, en vez de hidrocarburos [22].

En sí, el conjunto de estudios mencionados anteriormente y sus respectivos resultados, han convertido a la reacción de transformación de acetona en una reacción modelo para la caracterización de catalizadores bifuncionales, mono y bimetalicos que contribuye en gran parte al estudio de las interacciones “metal-metal” y “metal-soporte”, permitiendo establecer relaciones entre sus características y su influencia en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) en el ambiente de reacción.

3.9.2.2 Condiciones óptimas de reacción [44]

En estudios previos, se ha encontrado que las condiciones de temperatura y relación molar de hidrógeno a acetona a las que debe operarse, para sintetizar selectivamente la MIBK (70% aproximadamente) y obtenerse una mayor actividad y estabilidad catalítica de los sólidos Pt/HZSM5, a una presión total de 1 atm son $T=160^{\circ}\text{C}$ y $P_{\text{H}_2}/P_{\text{AC}} = 0,33$.

3.9.2.3 Mecanismo de formación de productos a través de catalizadores bifuncionales

La MIBK es, aparentemente, un producto primario de la transformación de acetona (Ac), su cinética de formación es mucho más rápida a partir de la diacetona alcohol (DA) y del mesitil óxido (MO) que a partir de la propanona.

La etapa cinéticamente limitante en la reacción de transformación de acetona a MIBK es la condensación de las dos moléculas de propanona para formar la diacetona alcohol (etapa de aldolización). No obstante, a las condiciones de operación señaladas, la reacción directa de esta etapa se ve favorecida termodinámicamente, lo que conlleva a una producción mayor de DA y MO, y por ende, de MIBK.

La condensación aldólica requiere de sitios de mediana fuerza ácida, por otro lado, la deshidratación de la DA requiere sitios de baja fuerza ácida, dado que se trata de la deshidratación de un alcohol terciario que conduce a la formación de un ión carbenio muy estable, que permite la generación del MO.

Además de la formación de la MIBK como producto final, también se generan otros compuestos químicos tales como los hidrocarburos propano, propeno y 2-metil-pentano (2MP). El propano resulta de la reacción de la acetona con el hidrógeno, catalizada por los centros metálicos y por los sitios ácidos. Inicialmente se hidrogena el enlace del grupo carbonilo (C=O) de la acetona, luego se deshidrata el isopropanol formado, y por último, se hidrogena el enlace C=C del propeno formándose el propano.

Otro producto secundario de la transformación de la acetona, es la diisobutil cetona (DIBK), cuya formación puede ocurrir a partir de la aldolización entre el MO y/o la MIBK, y la acetona; seguida por la deshidratación e hidrogenación de los enlaces olefínicos.

En general, puede decirse que hay una competencia entre la hidrogenación de la acetona sobre los centros metálicos y su aldolización sobre los sitios ácidos, la cual determinará los pasos limitantes en la formación de la MIBK.

La transformación de acetona sobre estos catalizadores, se esquematiza a continuación:

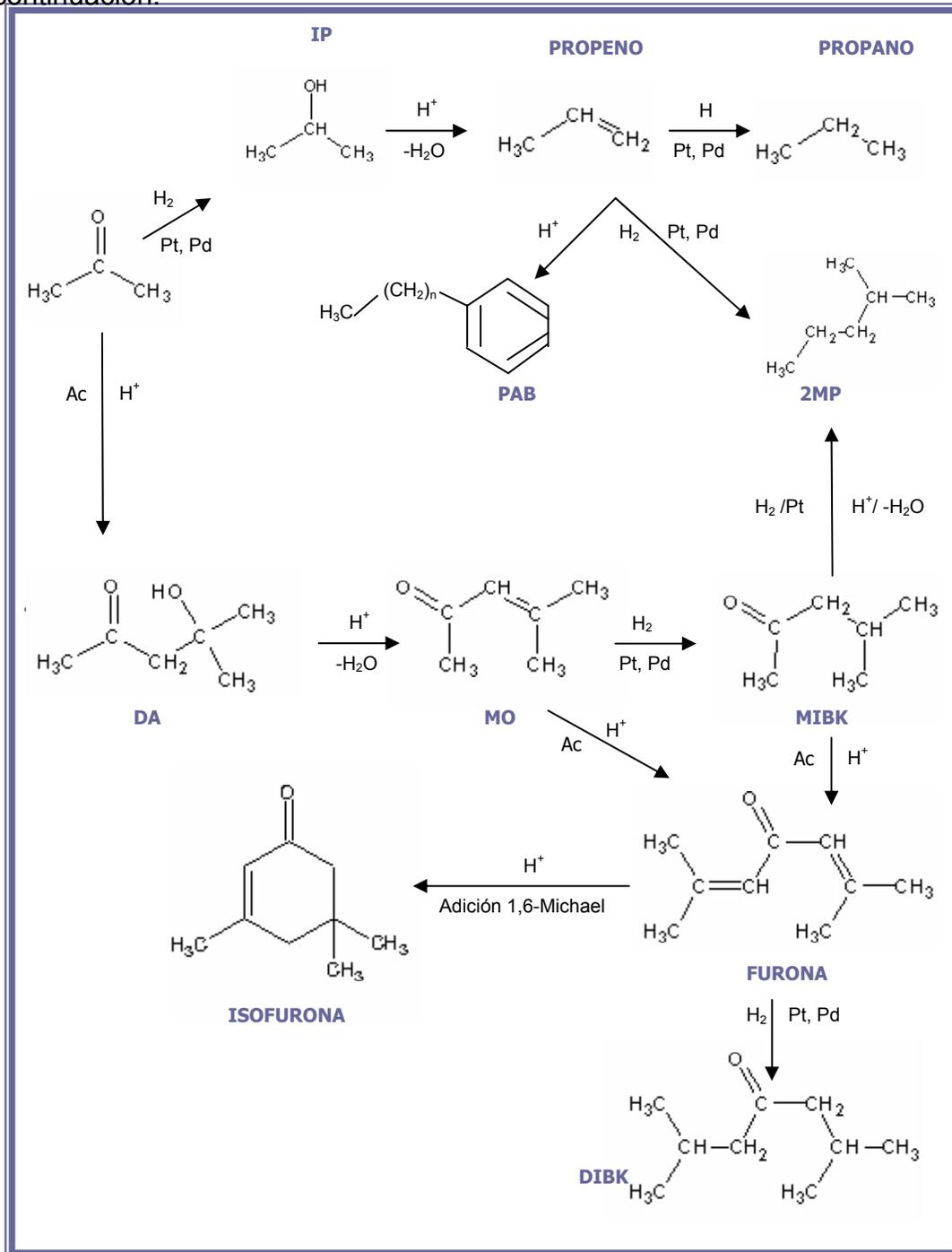


Figura 22. Esquema reaccional de la transformación de acetona a MIBK a través de catalizadores bifuncionales

Sin embargo, este proceso, que requiere el uso de catalizadores bifuncionales, presenta las siguientes desventajas^[46]:

1. La presencia de una reacción parásita, que da lugar a la formación de hidrocarburos livianos (Hc, básicamente propano), como se muestra en el esquema reaccional de la figura 27. Esta formación de propano resulta en una disminución severa de la selectividad a la formación de la MIBK.
2. La fuerte desactivación producida en estos sólidos, como consecuencia de operar a una relación molar elevada de acetona/H₂, que genera reacciones sucesivas de aldolización, lo cual provoca la producción de residuos carbonosos en las cavidades cercanas a los centros activos de los sólidos.

De esta manera se siguen sintetizando y caracterizando catalizadores a través de esta reacción a fin de optimizar su comportamiento catalítico.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

En esta sección se presenta la metodología seguida para lograr los objetivos propuestos. Se divide en dos etapas: a) preparación y caracterización del soporte zeolítico tipo MFI, b) preparación y caracterización de los catalizadores bifuncionales y bimetálicos

4.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO

4.1.1. Síntesis de la zeolita ZSM5

El proceso de preparación de la zeolita tipo MFI con una relación Si/Al ~ 40 fue llevado a cabo en el Laboratorio de Tamices Moleculares de la Escuela de Química en la Facultad de Ciencias. Para la síntesis de dicho soporte se empleó el método propuesto por Guth y Caullet ^[52]

A continuación se detalla el procedimiento:

1. Se prepararon tres soluciones:

▪ **Solución S1**

Diluyendo 75g de una solución coloidal de 40% de sílice en 125 g de agua.

▪ **Solución S2**

Agregando 1,3132g de aluminato de sodio en polvo (cuya composición es Al = 25,7 % y Na = 21,6 %) a 10,75 g de NaOH disueltos en 150 g de agua.

▪ **Solución S3**

Disolviendo 13,3 g de bromuro de tetrapropilamonio en 155 g de agua con 10 g de ácido sulfúrico al 98 %.

2. Se procedió a agregar, mediante agitación magnética continua, las soluciones **S2** y **S3** en la solución **S1**.

3. Se colocó la mezcla de reacción (gel formado) en una autoclave (reactor) con revestimiento interno de teflón a una temperatura de 170 ° C durante 40 horas.

4. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua destilada hasta pH neutro. Luego se sometió a un proceso de secado en una estufa a una temperatura de 100 °C por 24 horas.

4.1.2. Calcinación del sólido sintetizado.

En esta etapa el sólido fue sometido a un tratamiento térmico (calcinación) bajo un flujo constante de nitrógeno y aire, con la finalidad de eliminar impurezas y principalmente el agente orientador de la estructura (tetrapropilamonio).

La calcinación se efectuó bajo las condiciones de operación mostradas en el siguiente esquema:

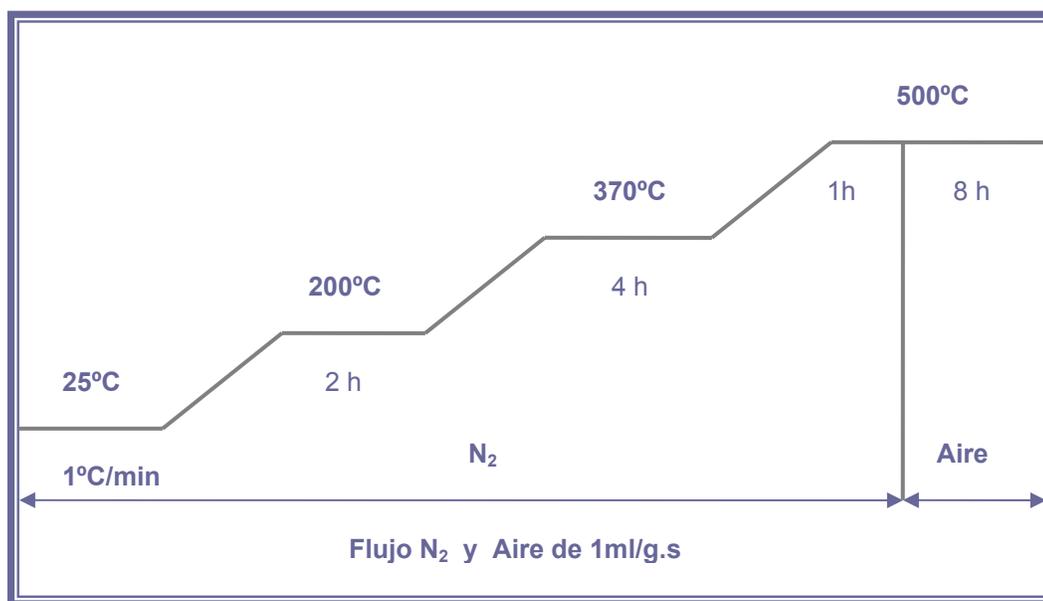


Figura 23. Esquema de calcinación para la zeolita ZSM-5

4.1.3. Intercambio iónico.

A través de este proceso, el sólido sintetizado fue llevado de su forma sódica a su forma amoniacal, es decir, se intercambiaron los iones Na⁺ por los iones NH₄⁺. Para ello fue necesario:

1. Agregar 50 ml de una solución 2 M de acetato de amonio (NH_4OAc) por cada gramo de soporte sintetizado.
2. Mantener la mezcla (acetato de amonio-catalizador) bajo agitación continua a una temperatura de 96°C durante 24 horas.
3. Filtrar el sólido y lavarlo con abundante agua destilada para eliminar restos de la solución amoniacal
4. Secarlo en una estufa a una temperatura de 100°C por 12 horas.

4.1.4 Calcinación del sólido intercambiado.

Este segundo tratamiento térmico se aplica al sólido intercambiado con la finalidad de llevarlo a la forma protónica, tras eliminar el amoníaco por descomposición del ión amonio (NH_4^+). La calcinación se llevó a cabo aplicando el mismo esquema que se utilizó para el primer tratamiento térmico, es decir, con las mismas condiciones de operación, a excepción de que se empleó solo aire a razón de 1 ml/s por cada gramo de catalizador, durante todo el proceso.

4.1.5 Caracterización del sólido sintetizado.

Una vez sintetizado el sólido en su forma protónica se procedió a caracterizarlo a través de las siguientes técnicas:

4.1.5.1. Difracción de rayos X (DRX).

Dicha técnica de caracterización fue la primera que se realizó una vez sintetizado el sólido a fin de determinar si el difractograma obtenido corresponde al patrón que caracteriza a una zeolita tipo MFI, y así poder estimar el grado de cristalinidad y pureza que la misma presenta.

El análisis fué realizado en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la U.C.V en un difractómetro Marca Philips, Modelo VW1050/25 de radiación $\text{CuK}\alpha$ igual a 1.577 y velocidad de barrido igual a $2^\circ/\text{min}$.

4.1.5.2. Adsorción física de nitrógeno

El conocimiento del área superficial específica (ASE) es un parámetro determinante a la hora de evaluar la eficacia del soporte, ya que nos brinda información acerca de un posible bloqueo de la porosidad. De allí surgió la necesidad de caracterizar el sólido a través de la adsorción física de nitrógeno ya que mediante dicha técnica, se pudo verificar, mediante la comparación con valores conocidos de área de una zeolita patrón, si los sólidos poseen o no una porosidad bloqueada al acceso de moléculas de nitrógeno.

El equipo empleado fué un analizador de área superficial Marca Quantachrome Corporation, Modelo Quantasorb QS-17. Ubicado en el Laboratorio de Físicoquímica de Superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

El análisis se realizó bajo las siguientes condiciones de operación:

- Tiempo de análisis promedio: 3 h
- Peso de la muestra: 0.1 g
- Intervalo de equilibrio: 30 s
- Temperatura: - 196 °C
- Dosis de gas promedio: 60 cm³/g

4.1.5.3. Análisis químico.

A través del análisis químico se estimó el porcentaje de los elementos: Al, Si y Na presentes en el sólido. A partir de dichas magnitudes, se calculó la relación Si/Al a fin de corroborar si la misma corresponde con la relación Si/Al planteada en la síntesis y la fórmula de malla de la zeolita.

Dicho análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción Atómica de llama (para la determinación de Al y Si) y Espectroscopía de Emisión

Atómica con llama (para el Na), con un equipo Marca EAA-LL GBC, modelo Avanta P (Figura 24), perteneciente al Laboratorio del Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.



Figura 24. Equipo de absorción atómica empleado en el análisis químico.

4.1.5.4. Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃).

Entre las técnicas más empleadas en la determinación de las propiedades ácidas de los catalizadores, se encuentra la Termodesorción programada de amoníaco. Su estudio involucra la naturaleza, distribución, densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en el soporte zeolítico.

4.2 PREPARACIÓN, ACTIVACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES BIMETÁLICOS.

Es importante señalar que la preparación de catalizadores bifuncionales bimetálicos se realizó sobre el sólido en su forma amoniacal.

4.2.1 Incorporación de los metales en el soporte por intercambio e impregnación

A través del método de intercambio e impregnación se incorporaron las fases metálicas en la matriz zeolítica, utilizando distintas sales complejas como

precursoras del metal que se desea introducir. En la tabla que se presenta a continuación se especifican las sales para cada metal.

Tabla 5. Los metales y sus respectivas sales precursoras

METALES	SALES COMPLEJAS
Platino (Pt)	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
Paladio (Pd)	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
Estaño (Sn)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El método de preparación que se empleó, se detalla a continuación:

1. Se determinó la masa de sal (apéndice A)
2. Se calculó el volumen de agua para diluir la sal (apéndice A)
3. Se disolvieron en dicho volumen las sales y posteriormente se agregó la masa de zeolita disponible.
4. Se fué añadiendo gradualmente una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) diluido para regular el pH del medio hasta alcanzar los valores indicados para cada tipo de catalizador a preparar (tabla 6).

Tabla 6. Valores de pH para cada sistema de preparación de catalizadores

CATALIZADORES	VALORES DE pH
Pt/HZSM5	7
Pd/HZSM5	10
Sn/HZSM5	10
Pt-Sn/HZSM5	10

Pd-Sn/HZSM5	10
-------------	----

5. Se Mantuvo la mezcla bajo agitación continua durante 24 horas a temperatura ambiente para que se realizara el proceso de intercambio.
6. Se Evaporó el líquido de la suspensión en su totalidad, calentando entre 50 y 60°C, con la finalidad de impregnar los metales en el soporte.

De esta manera, se llevó a cabo la preparación de todos los catalizadores, presentando como única variante que los catalizadores bifuncionales bimetalicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 se prepararon poniendo en contacto las soluciones de los dos precursores metálicos, simultáneamente, con la zeolita.

4.2.2. Activación

El proceso de activación no es más que un tratamiento térmico que se aplicó a los sólidos y que se llevó a cabo en dos etapas: una *calcinación*, bajo corriente de aire seco, y una *reducción* en atmósfera de hidrógeno seco. El control cuidadoso de la temperatura durante dichos tratamientos térmicos, influye directamente en la dispersión de las fases metálicas y evita una posible sinterización en el catalizador.

4.2.2.1 Calcinación

Para calcinar una masa de 100 mg de catalizador, con una altura de lecho de aproximadamente 1 cm, se implementaron los planes de tratamiento térmico representados a continuación ^[10]:

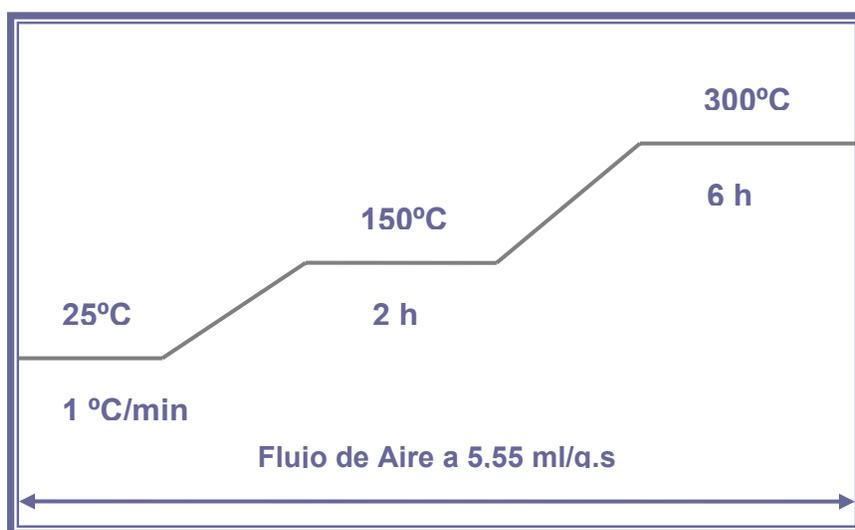


Figura 25. Esquema de calcinación para el catalizador Pt/HZSM5

Para el catalizador monometálico de Sn y los bimetálicos de Pt-Sn, el protocolo seguido para la calcinación, se realizó bajo las mismas condiciones anteriores, con la diferencia que la temperatura final fue de 500°C^[10].

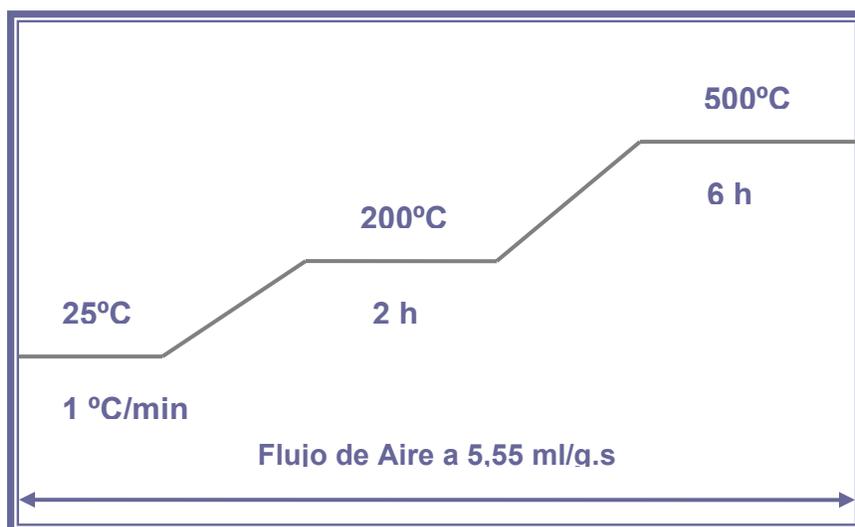


Figura 26. Esquema de calcinación para los catalizadores Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5.

4.2.2.2 Reducción

Para 100 mg de catalizador y un flujo de hidrógeno seco de 1 ml/s, se elevó la temperatura, desde la ambiental hasta 500°C a razón de 1°C/min, manteniéndose ésta por un periodo de tiempo de seis horas (6h).

4.2.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales.

4.2.3.1 Adsorción física de nitrógeno

Se determinó el área superficial específica de los catalizadores preparados para garantizar que los mismos no poseían una porosidad bloqueada, posiblemente causada por los procesos de impregnación y activación.

4.2.3.2 Análisis químico

Dicha técnica se aplicó a fin de determinar el contenido de metales (Pt, Pd, Sn) presentes en los catalizadores bifuncionales sintetizados. Para los metales platino y paladio el análisis se realizó en un Equipo de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente, marca PERKIN-ELMER, modelo ELAN 6000 (Figura 27). Para el estaño el estudio se llevó a cabo con la técnica de espectroscopía de absorción atómica con llama en el equipo mencionado anteriormente (figura 24). Ambos ubicados, en el Centro de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.



Figura 27. Espectrómetro de masa con ICP empleado en la determinación de los porcentajes de platino y paladio.

4.2.3.3 Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Se realizó dicho estudio a fin de determinar de qué manera ha sido afectada la función ácida del soporte una vez introducidas las diferentes fases metálicas.

4.2.3.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En el análisis por XPS, la energía de los fotoelectrones emitidos por la muestra a un alto vacío, bajo la incidencia de rayos X de baja energía, son analizados para determinar los elementos y compuestos presentes en la superficie externa del catalizador, así como también sus respectivos estados de oxidación.

Los análisis se realizaron en un espectrofotómetro fotoelectrónico de rayos X, marca VG Scientific, modelo ESCALAB 220i-XL (Figura 28), ubicado en el Laboratorio de Microscopía del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Los espectros obtenidos fueron procesados en el programa Eclipse V2.1 rev07.
Bajo las siguientes condiciones de operación:

- Resolución del equipo: 0.8 – 1.2 eV.
- Ultra alto vacío: 1×10^{-8} – 1×10^{-11} mbar
- Área de análisis: 2×3 mm²
- Fuente: Al/Mg.
- Energía de excitación por radiación: $AlK\alpha = 1486.6$ eV y $MgK\alpha = 1253.6$ eV.



Figura 28. Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

4.2.3.5 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Dicha técnica permite determinar la posible presencia del fenómeno de paramagnetismo en los catalizadores preparados.

El equipo utilizado fue el Espectrómetro Varian E-Line century series X-band operado bajo el modo TE_{102} (figura 29) ubicado en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

Los sólidos se estudiaron recién activados y los datos fueron procesados con el programa Flipper versión 2.0, bajo las siguientes condiciones de operación:

- Presión y temperatura ambiental
- Numero de barridos: 1
- Tiempo de barrido: 4 min
- Campo magnético:
 - Campo central: 2500 gauss
 - Rango 5000 gauss
 - Ganancia: $5 * 10^4$



Figura 29. Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica.

4.2.4 Caracterización a través de Reacciones Modelo

4.2.4.1 Reacción de Hidrogenación de Tolueno.

Esta reacción se llevó a cabo en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.C.V. A fin de evaluar la actividad hidrogenante de los metales presentes en los distintos catalizadores.

4.2.4.1.1 Equipo utilizado

1. **Sistema de alimentación y dosificación de reactivos:** incluye todas las líneas, válvulas y accesorios necesarios para introducir los reactivos al reactor y los gases al cromatógrafo. Para inyectar un flujo de tolueno constante al reactor se utilizó como equipo adicional una perfusora *Kd Scientific* de una sola jeringa

2. **Sistema de reacción:** está formado principalmente por un *reactor de lecho fijo*, el cual consta de un tubo de vidrio pyrex con una placa porosa donde es soportado el catalizador. Este reactor esta provisto de un serpentín en la parte superior, lo que asegura que el reactivo usado, pase a través del lecho catalítico en forma de vapor. Una *manta de calentamiento para asegurar el estado gaseoso de los productos de la reacción*. Un *horno refractario* que provee el calor necesario al reactor. Un *controlador de temperatura PID Self&Tune Plus* que permite fijar la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción, la cual es medida a través de una *termocupla* colocada en un termopozo localizado en el reactor.

3. **Sistema de recuperación y análisis de productos:** los productos de la reacción deben ser analizados, para ello deben ser enviados en la línea a un *cromatógrafo de gases* HP 5890 que posee una columna capilar OV-101 de 25 metros de longitud, cuyo relleno es dimetilsilicona y a fin de reportar el análisis cromatográfico se utiliza un *registrador-integrador* marca HP modelo 3396B que se encuentra conectado al cromatógrafo.

A continuación se muestra el sistema utilizado:

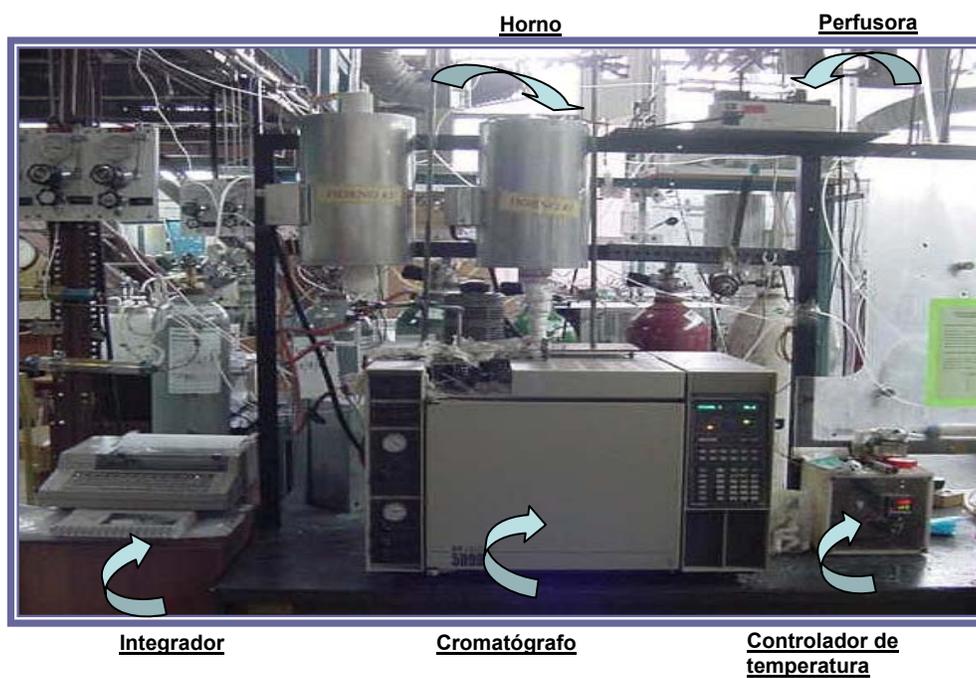


Figura 30. Equipo utilizado en la reacción de Hidrogenación de Tolueno

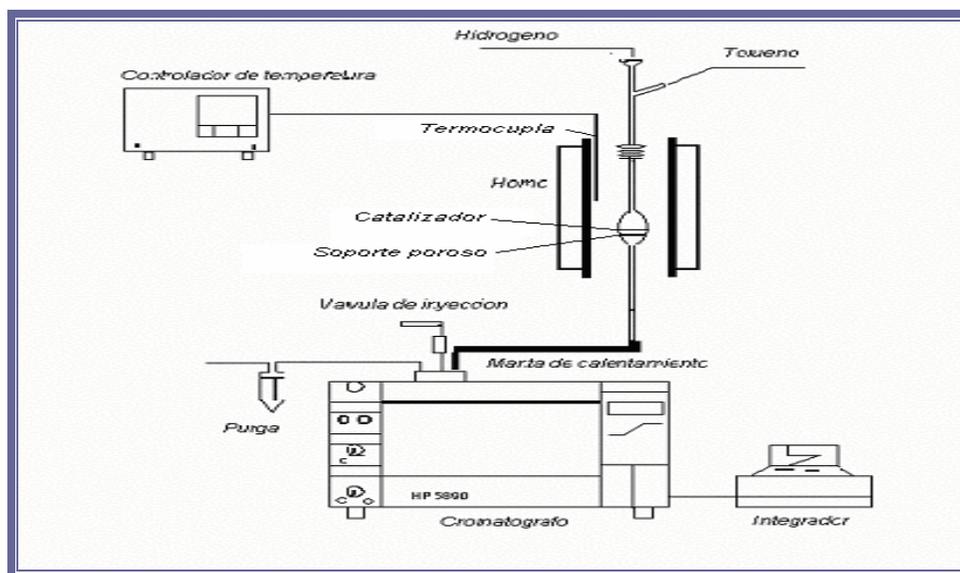


Figura 31. Diagrama esquemático del sistema en el que se realizó la hidrogenación de tolueno.

4.2.4.1.2 Condiciones necesarias en la hidrogenación de tolueno

A. Condiciones de activación:

- Flujo de hidrógeno: 60 ml/min.
- Calentamiento a razón de 1 °C/min hasta 500°C, por 6 horas.
- Masa de catalizador: 100 mg.

B. Condiciones de reacción:

- Temperatura: 110°C
- Flujo de tolueno: 2,5 ml/h
- Relación de presiones parciales $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}=4$.
- Presión total: 1 atm.
- WHSV = 21,5 h⁻¹.

C. Condiciones de análisis en el cromatógrafo:

- Presión en la línea: N₂= 40 psi, H₂= 20 psi, Aire= 40 psi.
- Presión en la cabeza de columna: 12 psi.
- Flujo total (split vent): 3.12 ml/s.
- Flujo de purga (purge vent): 0.13 ml/s.
- Temperatura del horno: 110°C (isotérmico).
- Temperatura del inyector: 150°C.
- Temperatura del detector: 200°C.
- Tiempo de inyección: 5 s.

D. Condiciones de análisis en el integrador:

- Zero: 3
- Atenuación (ATT2 ↑): 5.
- Velocidad del papel (CHT SP): 1.0
- Área rechazada (AR REJ): 1200
- Ancho del pico (PK WD): 0.04
- THRS: 3.

4.2.4.2 Reacción de transformación de acetona.

Dicha reacción se empleó como modelo a fin de estudiar el efecto de las interacciones “metal-metal” y “metal-soporte” en el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los sólidos bifuncionales monometálicos y bimetálicos preparados.

4.2.4.2.1 Equipo utilizado

1. **Sistema de alimentación y dosificación de reactivos:** incluye todas las conexiones, necesarias para transportar y manipular los fluidos involucrados en el proceso de reacción (reactivos: acetona e hidrógeno, gases para el funcionamiento del cromatógrafo: nitrógeno, hidrógeno y aire). Como equipo adicional se tiene una perfusora *Metrohm 725 Dosimat* que permitió fijar e inyectar los flujos de acetona deseados.

2. **Sistema de reacción:** está conformado principalmente por un *reactor tubular de vidrio de lecho fijo* con una placa porosa donde es soportado el catalizador. Un *horno refractario* que provee el calor necesario al reactor. Un *controlador de temperatura PID Self&Tune Plus* a través del cual se regula la temperatura en el proceso de reacción. Una *manta de calentamiento* conectada desde la salida del reactor hasta la entrada del cromatógrafo a fin de garantizar el estado gaseoso de los efluentes a ser analizados.

3. **Sistema de recuperación y análisis de productos:** el análisis de las muestras se realiza en un *cromatógrafo de gases HP 6890* equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar de 30 m de longitud; 0,25 mm de diámetro nominal y una composición de 5% fenil metil siloxano. Dicho cromatógrafo se encuentra conectado a una computadora que contiene un programa denominado *Instrument on line* que funciona como un integrador y realiza el reporte del análisis cromatográfico.

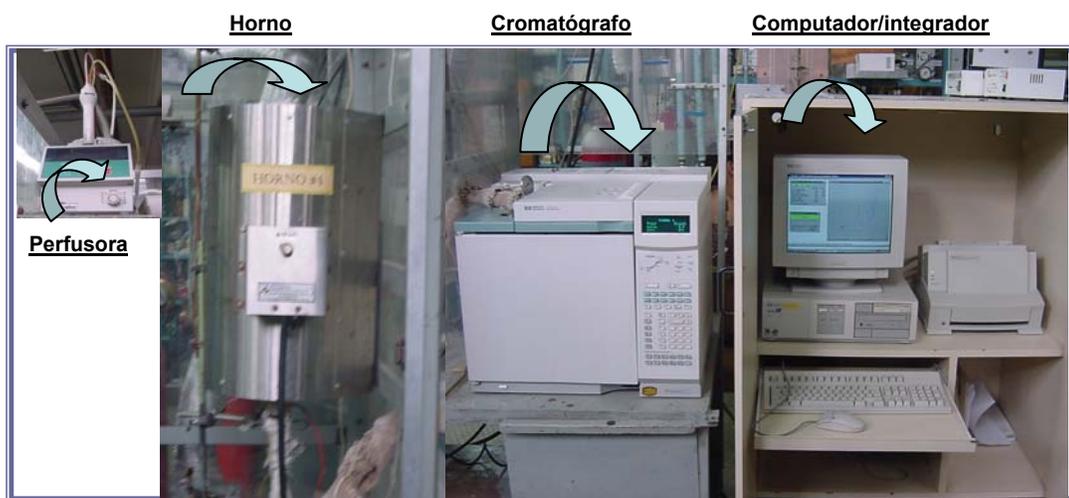


Figura 32. Equipo donde se llevó a cabo la reacción de transformación de acetona a MIBK

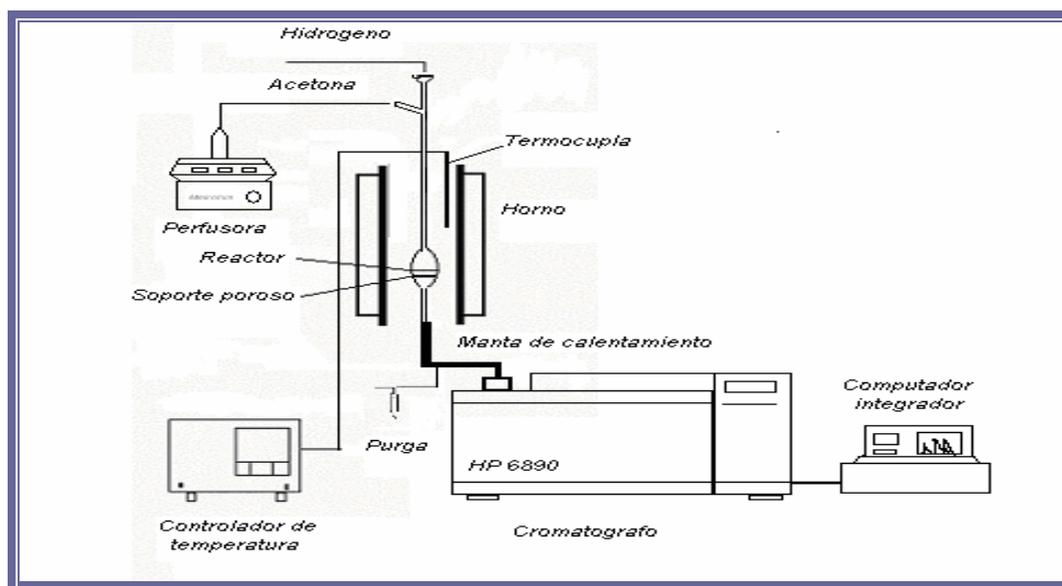


Figura 33. Diagrama esquemático del equipo donde se llevó a cabo la reacción de transformación de acetona a MIBK

4.2.4.2.2 Condiciones necesarias en la reacción de transformación de acetona a MIBK

A. Condiciones de activación.

- Flujo de hidrógeno: 60 ml/min.
- Calentamiento a razón de 1 °C/min hasta 500°C, por 6 horas.
- Masa de catalizador: 100 mg

B. Condiciones de reacción.

- Temperatura: 160°C
- Presión total : 1 atm
- Relación $P_{H_2}/P_{A_c} = 0,33$.
- WHSV variable

C. Condiciones del cromatógrafo.

- Flujos: $N_2 = 44$ ml/min, $H_2 = 48$ ml/min, Aire= 200 ml/min.
- Presión en la cabeza de columna: 4.9 psi.
- Temperatura inicial del horno: 35°C.
- Tiempo inicial: 2 min.
- Razón de calentamiento: 10 °C/min.
- Temperatura final del horno: 100°C.
- Tiempo final: 4 min.
- Temperatura del inyector: 250°C.
- Temperatura del detector: 250°C.
- Tiempo de inyección: 18 s.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

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

La primera corresponde a la caracterización del soporte zeolítico, y es la que nos permite verificar si el sólido sintetizado presenta las características fisicoquímicas mínimas deseadas. Específicamente, tipo de estructura, porosidad abierta (área superficial específica), porcentaje de elementos que lo constituyen (fórmula malla) y finalmente la densidad y naturaleza de sus sitios ácidos.

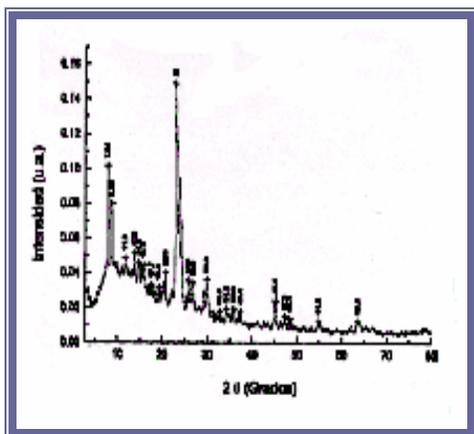
En la segunda sección se caracterizan los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos, mediante algunas técnicas físico-químicas (análisis químico, adsorción física de nitrógeno, termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃), Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y finalmente por resonancia paramagnética electrónica (RPE); a fin de establecer correlaciones entre sus características superficiales y su comportamiento catalítico.

La tercera y última sección comprende la caracterización de los catalizadores preparados a través de la reacción modelo de Hidrogenación de Tolueno, con la finalidad de cuantificar su actividad hidrogenante y la reacción de Transformación de acetona a MIBK a fin de evaluar su comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad).

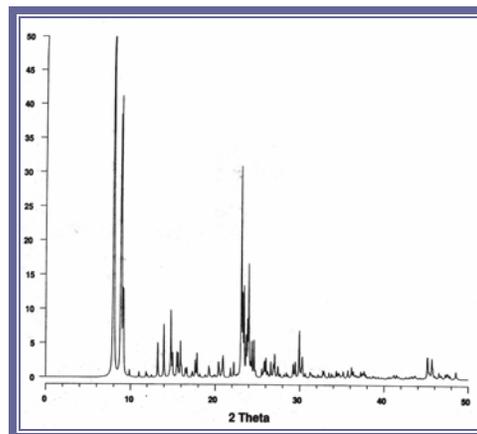
5.1 CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE ZEOLÍTICO

5.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) ha sido empleada, con la finalidad de corroborar que el sólido sintetizado, corresponde a un soporte del tipo ZSM5. En otras palabras, esta técnica es la que permite identificar el tipo de zeolita. Esto se hace a través de un análisis cualitativo, producto de la comparación entre el difractograma obtenido de la zeolita en estudio y el difractograma patrón correspondiente al tipo de sólido que se espera. La comparación cualitativa de los difractogramas de DRX se realiza principalmente observando las líneas de difracción más representativas en función de los ángulos (2θ). En la figura 34, se presenta el difractograma de rayos X de la zeolita sintetizada y su difractograma patrón^[53] correspondiente.



(a)



(b)

Figura 34. Difractograma de rayos X: (a) HZSM5 sintetizada, (b) HZSM5 patrón

Como puede observarse (figura 34), al comparar la intensidad y posición de los picos de difracción principales con la muestra patrón, puede decirse que el sólido sintetizado presenta picos característicos de una zeolita tipo HZSM5^[53].

5.1.2. Análisis químico por Espectroscopía de absorción atómica.

Esta técnica permite determinar la composición porcentual de los elementos presentes en la zeolita sintetizada (sodio, silicio y aluminio). A continuación se muestran los valores obtenidos por medio del análisis químico (tabla 7).

Tabla 7. Resultados obtenidos del Análisis Químico realizado al soporte.

Muestra	%Si (p/p)	%Al (p/p)	%Na (p/p)
ZSM5	32.4±0.4	0.85±0.06	0.76±0.02

A través de los resultados obtenidos se pudo determinar, que:

1. La relación Si/Al = 37 es próxima a 40 (Si/Al ~ 40), la cual corresponde a la planteada en el proceso de síntesis.
2. La fórmula de malla del sólido sintetizado, es:



5.1.3. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

Dicha técnica ha sido utilizada en la determinación del área superficial específica (ASE) del soporte zeolítico, a fin de verificar que el sólido a emplear como soporte no presenta una porosidad bloqueada, la cual pueda impedir el acceso a sus sitios activos (sitios ácidos) y por ende entorpecer o aminorar su comportamiento catalítico. El área superficial obtenida se reporta en la tabla 8.

Tabla 8. Área superficial específica (ASE) de la HZSM5 sintetizada.

Soporte Zeolítico	Área superficial específica Experimental (m ² /g)	Área superficial específica teórica (m ² /g)
HZSM5 (37)	390	370

Como se muestra (tabla 8), el valor determinado experimentalmente es aproximadamente 5% mayor que el reportado en la literatura^[54], lo que nos conlleva a concluir, que el sólido en estudio, no presenta una porosidad bloqueada ante la adsorción de moléculas de nitrógeno, por lo que puede ser utilizado como soporte de las fases metálicas en la preparación de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos

5.1.4 Termodesorción programada de amoníaco (TPD-NH₃).

El soporte fue analizado a través de la técnica de termodesorción programada de amoníaco a fin de evaluar la densidad y fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido.

En la figura 35, se muestra el termodiagrama obtenido, en donde se registra el índice de desorción de NH₃ a medida que se aumenta la temperatura.

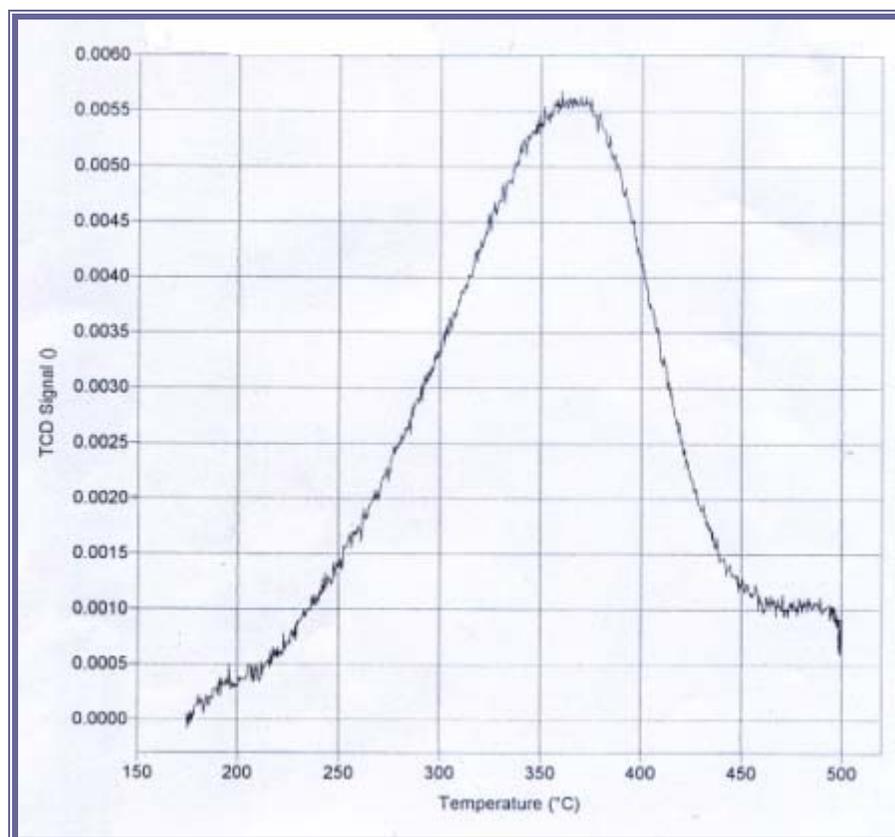


Figura 35. Espectro de TPD-NH₃ correspondiente al soporte zeolítico.

Como se puede apreciar en la figura 35, la temperatura máxima a la que el soporte desorbe amoníaco es de 370 °C. Este resultado es aceptable dado que Zaihui et al [55], a través del análisis de TPD-NH₃, sobre una zeolita ZSM5 (Si/Al=34) calcinada a 550°C, reportaron dos picos, uno a T= 215°C y otro a T= 435°C, de allí que la zeolita ZSM5 desorbe amoníaco a una temperatura máxima que se encuentra alrededor de los 400 °C. Además, estos mismos autores, realizaron adsorción y desorción de piridina seguida por infrarrojo, para evaluar a fondo las propiedades ácidas de la HZSM5 y poder así, correlacionar ambos estudios. Donde pudieron inferir que, el pico que corresponde a la mayor temperatura esta asociado a la presencia de sitios ácidos brönsted y el de menor temperatura a los sitios ácidos lewis.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS

5.2.1 Adsorción física de Nitrógeno (ASE)

Una vez más, se hace uso de esta técnica de caracterización, con el propósito de verificar que realmente el método de preparación ha resultado en parte exitoso, es decir, que las partículas metálicas introducidas en la matriz zeolítica, no provocaron que los poros de la zeolita se bloquearan, obteniendo de esta manera sólidos apropiados, capaces de adsorber reactivos específicos.

A continuación se reportan en la tabla 9 los resultados de la medición de área superficial específica obtenidos para cada uno de los catalizadores.

Tabla 9. Áreas superficiales específicas de los catalizadores preparados.

<i>Catalizadores bifuncionales</i>	<i>Área Superficial específica (m²/g)</i>
Pd/HZSM5	366
Pd-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.25$	428
Pd-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.40$	415
Pd-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.70$	436
Pt/HZSM5	422
Pt-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.25$	377
Pt-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.40$	364
Pt-Sn/HZSM5 $X_{Sn} = 0.70$	387
Sn/HZSM5	351

Al observar los valores de las áreas superficiales específicas de cada uno de los catalizadores, se puede comprobar que, los mismos no presentan una porosidad bloqueada dado que no se reportan magnitudes significativamente

inferiores al área superficial específica que inicialmente presentaba el soporte ($390\text{m}^2/\text{g}$) empleado en la preparación de los mismos.

5.2.2. Análisis Químico

Por medio de esta técnica, se puede constatar que a través del método empleado (intercambio-impregnación) en la preparación de los catalizadores, se garantiza que el porcentaje de metal que se desea introducir en la matriz zeolítica sea muy cercano a la cantidad de metal que finalmente se deposita en el soporte.

Como se puede apreciar en la tabla 10, los porcentajes de metal obtenidos experimentalmente son bastante cercanos a los teóricos, por lo que el método de preparación resulta exitoso al objetivo planteado.

Tabla 10. Porcentaje de las fases metálicas presentes en los catalizadores evaluados por análisis químico.

Catalizadores	(%)Pt (p/p)	(%)Pd (p/p)	(%)Sn (p/p)	X_{Sn}
0.5%Pt/HZSM5	0.36 ± 0.01			0.00
0.3%Pd/HZSM5		0.24 ± 0.03		0.00
0.3%Sn/HZSM5			0.26 ± 0.02	0.00
0.5%Pt-0.10%Sn/HZSM5	0.45 ± 0.01		0.13 ± 0.02	0.25
0.3%Pd-0.16%Sn/HZSM5		0.25 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.40

5.2.3. Termodesorción Programada de amoníaco (TPD-NH₃)

Dicha técnica nos permitió evaluar posibles cambios en las propiedades ácidas del soporte, una vez introducidas las fases metálicas.

A continuación en la tabla 11, se muestran los resultados obtenidos a través de dicho estudio.

Tabla 11. Resultados del análisis a través de TPD-NH₃.

Catalizadores	Número de picos	Temperatura Máxima (°C)	Amoníaco adsorbido (meq de NH ₃ /g totales de muestra ^a)
HZSM5	1	367.9	0.2215
Sn/HZSM5	1	360.5	0.2157
Pt/HZSM5	1	354.1	0.2213
Pt-Sn/HZSM5 con X _{Sn} =0.25	1	362.8	0.2375
Pd/HZSM5	1	211.7	0.1991
	2	353.3	
Pd-Sn/HZSM5 con X _{Sn} =0.25	1	223.8	0.1698
	2	331.2	

^a El reporte de los resultados esta hecho en base a un mismo peso de muestra = 0.0786g.

A rasgos generales, a partir de los resultados de la tabla, se puede inferir que los catalizadores Sn/HZSM5, Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 no modificaron considerablemente las propiedades ácidas del soporte, por causa de las fases metálicas soportadas. Esto se puede observar muy claramente en la tabla 11, donde se reportan las cantidades de amoníaco desorbidas para cada sólido y en los anexos VI, VII y VIII, donde se muestran los espectros de TPD-NH₃, correspondientes al sistema Pt-Sn.

Por el contrario, los sólidos Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5, si parecieran modificar significativamente, no solo la densidad de sitios ácidos del soporte empleado (HZSM5) sino también su naturaleza. La capacidad de adsorción de amoníaco con respecto a la del soporte en dichos catalizadores disminuyó en 10% y 23%

respectivamente, lo que se traduce en una reducción de la densidad de los sitios ácidos del soporte, una vez introducidas las especies metálicas.

Se ha reportado en la literatura, que en el caso de los catalizadores Pd/zeolita, la introducción del metal en el soporte zeolítico, origina una disminución en la concentración de los sitios ácidos presentes en el soporte inicialmente, no obstante, los sitios ácidos de la zeolita también causan modificaciones sobre el paladio, ya que pudiera ocurrir un cambio en la densidad electrónica en torno a los átomos de paladio [56].

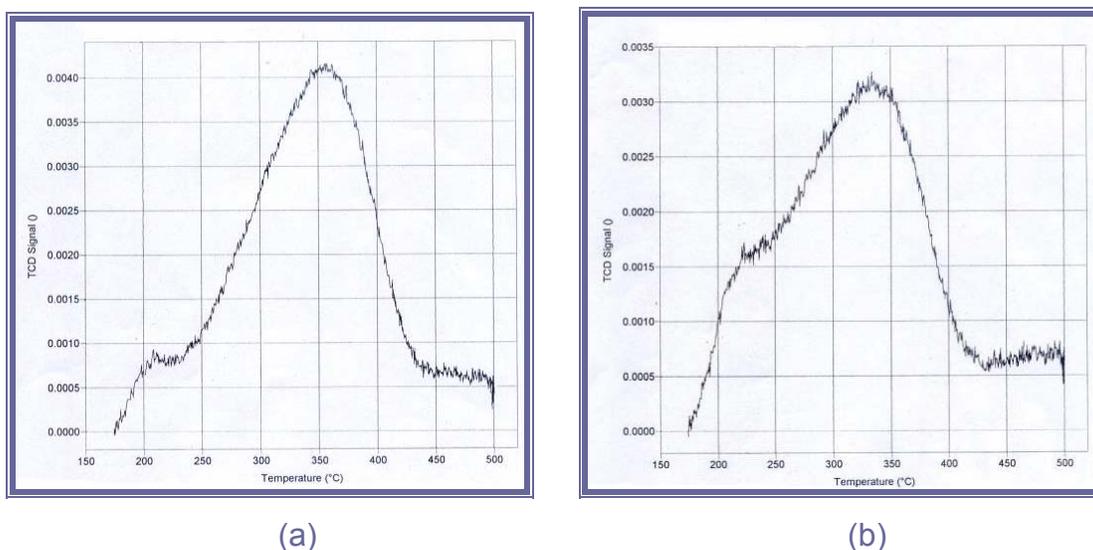


Figura 36. Espectros de TPD- NH_3 correspondientes a los sólidos catalíticos:
a) Pd/HZSM5 y b) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{\text{Sn}} = 0,25$

Los cambios, en lo que respecta a la naturaleza de la acidez se observan en los espectros de TPD (figura 36a y figura 36b), donde se puede distinguir en ambas curvas, la aparición de un pico adicional a una temperatura menor, reportada en la tabla 11 para cada catalizador, que puede corresponder a amoníaco fisisorbido y/o a sitios ácidos de baja fuerza.

Zaihui et al [55], a través de adsorción y desorción de piridina seguida por infrarojo y TPD- NH_3 realizada a la HZSM5 y a un catalizador Zn/HZSM5,

reportaron resultados que indican como los sitios ácidos de mayor fuerza del soporte reaccionan con los iones de Cinc, específicamente con el Zn^{+2} , provocando una reducción selectiva en el número de sitios ácidos fuertes, lo cual modifica la distribución entre los sitios ácidos de menor fuerza y los sitios ácidos de mayor fuerza existentes en la zeolita.

Dichas investigaciones parecieran estar en concordancia con los resultados aquí expuestos, es decir, una vez que son soportadas, la fase monometálica y bimetálica del Pd y el Pd-Sn respectivamente, sale a relucir en ambos casos, una cantidad apreciable de sitios ácidos de baja fuerza, y disminuye la densidad de sitios ácidos de mediana y elevada fuerza, por lo que se podría inferir, que dichos catalizadores experimentan una pérdida considerable de sus sitios ácidos totales, por la presencia de iones del tipo Pd^{+2} .

5.2.4. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se caracterizaron los catalizadores monometálicos y bimetálicos bifuncionales mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), a fin de estudiar la composición y los estados de oxidación de las especies presentes en la superficie de las muestras. En otras palabras, para intentar comprender los efectos electrónicos y/o geométricos debidos a: interacciones entre las especies metálicas y el soporte e interacciones entre las diversas fases metálicas soportadas.

Fueron analizadas las regiones, Al2p, O1s, Si2p, Pt4f, Pd3d, y Sn3d en todas las muestras una vez calcinadas en corriente de aire seco y reducidas en atmósfera de hidrógeno a 500 °C.

Todas las energías de enlace reportadas, están tomadas utilizando como señal de referencia al Si2p = 103.1 eV

5.2.4.1. Catalizador monometálico bifuncional 0.5%Pt/HZSM5

A continuación se muestra el espectro fotoelectrónico registrado para el catalizador 0.5%Pt/HZSM5, con una indicación de las especies químicas presentes en la superficie del catalizador asociadas a un valor determinado de energía de enlace.

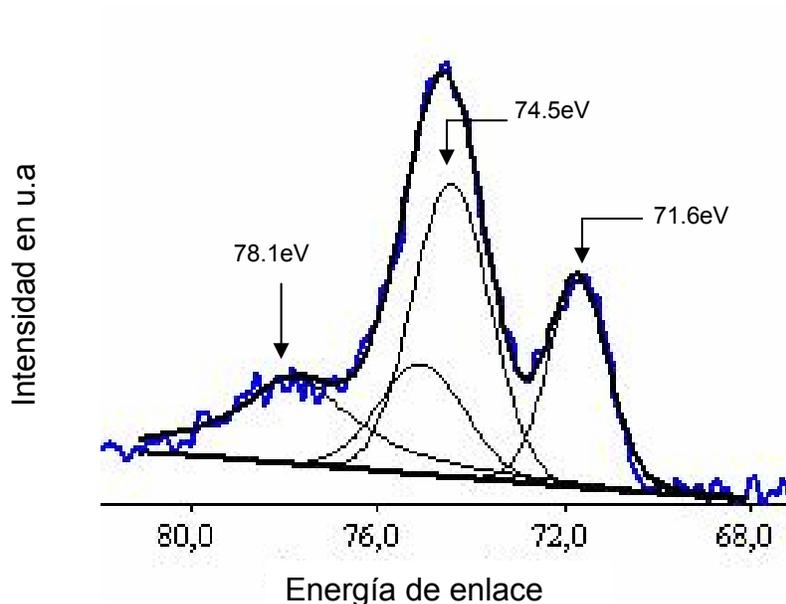


Figura 37. Espectro de XPS en la región Al2p-Pt4f del platino para el catalizador monometálico 0.5% Pt/HZSM5, calcinado a 300°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera H₂ seco

Como se puede observar (figura 37), las regiones Al2p y Pt4f se solapan, pero sin embargo, se pueden apreciar tres señales, una a 71.6 eV que puede ser atribuida a platino en forma metálica ^[57], otra a 74.5 eV que corresponde al Al2p de la estructura zeolítica^[58] y una última o tercera señal a 78.1 eV que no ha sido posible asignar a alguna especie química.

5.2.4.2. Catalizador monometálico bifuncional 0.3%Sn/HZSM5

Como se puede observar en el espectro (figura 38), el catalizador 0.3%Sn/HZSM5 presenta tres señales, correspondientes a un tipo de especie específica.

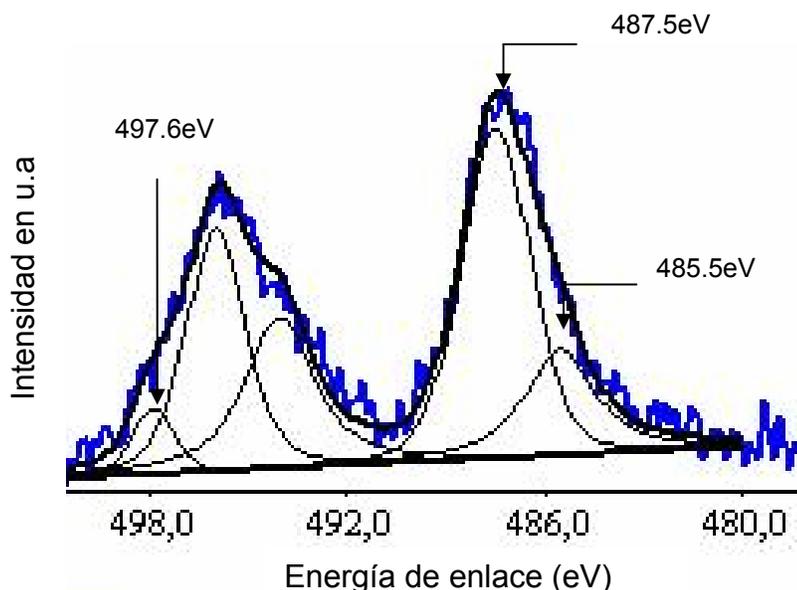


Figura 38. Espectro de XPS en la región Sn3d del estaño para el catalizador monometálico Sn/HZSM5 calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H₂ seco

La primera señal localizada a 485.5 eV, puede ser asignada a una posible interacción entre el Sn y el aluminio del soporte, la cual conduciría a un complejo de aluminato de estaño [59 - 66], señal que no se observa cuando se utilizan otros soportes libres de aluminio, tal como, SiO₂, carbón negro, carbón activado, soportes sobre los cuales el estaño tras la reducción en atmósfera de hidrógeno se consigue en su forma metálica Sn⁰. Una segunda señal a 487.5 eV, asignada a alguna especie oxidada de estaño (Sn⁺ⁿ), la cual no es posible precisar dado que por XPS no se logran diferenciar entre Sn(II) y Sn(IV) [59, 61, 67, 68].

Por último se puede apreciar una pequeña señal a 497.6 eV atribuida a un Auger del Na [58], lo que indica la existencia de un porcentaje de sodio significativo, lo que concuerda con los resultados determinados a través del análisis químico y al mismo tiempo permite inferir que, el proceso de intercambio catiónico no fue del todo efectivo.

5.2.4.3. Catalizador bimetálico bifuncional Pt-Sn/HZSM5 con X_{Sn}=0.25

En vista de que dicho catalizador presenta dos fases metálicas soportadas es necesario, estudiar la presencia de especies asociadas a ellas en sus respectivas regiones de energía de enlace. Para ello se presenta el espectro correspondiente a la región del Pt4f que se encuentra solapada con la región del Al2p (Figura 39).

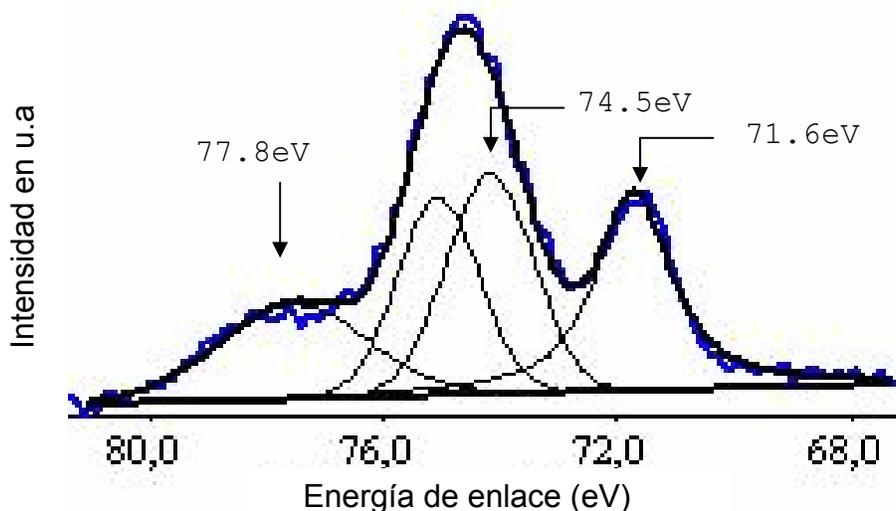


Figura 39. Espectro de XPS en la región Pt4f, para el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H_2 seco

Como se puede apreciar en la figura 39, dicho catalizador exhibe una primera señal ubicada a 71.6 eV asignada a Pt^0 , una segunda señal a 74.5 eV que corresponde al Al2p de la estructura zeolítica, y una última señal ubicada a 77.8 eV que aparece también en el catalizador monometálico de platino (figura 37) y de igual manera, no se ha podido asignar a ninguna especie química.

Llorca et al ^[57], han reportado en el rango de energía de enlace (71.6-72.0)eV sobre catalizadores Pt-Sn/MgO la presencia de Pt^0 .

Coloma et al ^[60], detectaron en el catalizador Pt-Sn/C un pico a 72.0 eV, el cual fue asignado al nivel $4f_{7/2}$ del Pt^0 , aunque también encontraron una señal a 71.2 eV, en catalizadores Pt-Sn/SiO₂ que en este caso fue igualmente asignada a la presencia de Pt^0 ^[50].

Los resultados aquí expuestos parecen indicar, que los cambios en energías de enlaces, están íntimamente relacionados con las propiedades electrónicas y geométricas del sólido empleado como soporte de las fases metálicas.

En el espectro que se presenta a continuación (figura 40), se estudió la región Sn3d del catalizador Pt-Sn/HZSM5, para determinar las especies de estaño formadas a causa de la presencia del platino.

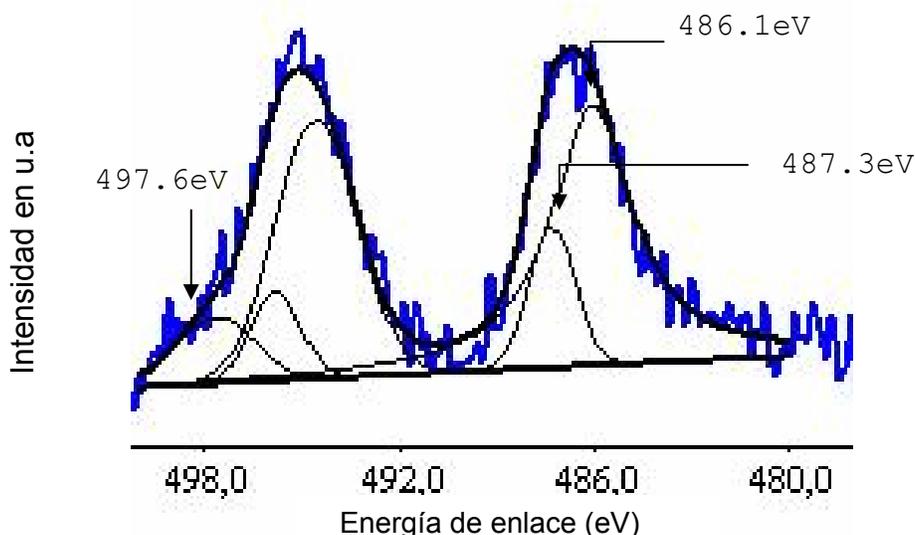


Figura 40. Espectro de XPS en la región Sn3d para el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H_2 seco

En principio tal como se observa en la zona Sn3d (figura 40), la señal ubicada a 486.1 eV, puede corresponder a una aleación PtSn, dicha asignación se realiza en base a lo reportado en la literatura; dado que por XPS es imposible distinguir entre Sn^0 y PtSn [57,69], la señal ubicada a 487.3 eV es atribuida a la presencia de alguna especie oxidada de estaño^[57] y a 497.6 eV aparece una vez mas la señal correspondiente al Auger de Na^[58].

Ahora bien, si se hace nuevamente referencia a Llorca et al^[57], en el estudio sobre el sistema Pt-Sn/MgO con variaciones en la relación Sn/Pt, se puede mencionar que dichos investigadores, determinaron a través de la técnica de DRX y MET de alta resolución la presencia de partículas PtSn, las cuales presentan magnitudes de energías de enlaces que varían entre 485.3eV y 486.1 eV para el estaño aleado. Además por XPS para este mismo sistema, observaron señales correspondientes a especies de estaño oxidadas en el rango (487.2-487.6 eV), y no detectaron la presencia de partículas de estaño metálico aisladas. Dichos resultados se corresponden muy bien con los reportados en este trabajo.

En contraste, Llorca et al^[70] en otros estudios sobre los catalizadores bimetalicos Pt-Sn/Al₂O₃ y Pt-Sn/SiO₂ reducidos a distintas temperaturas, confirmaron la presencia de Sn⁰, aunque también determinaron la presencia de la aleación PtSn mediante DRX, MET y EDX, pudiendo así distinguir muy claramente la señal correspondiente a cada componente a través del espectro por XPS.

Para el caso del sistema Pt-Sn/Al₂O₃, a manera ilustrativa, se anexan en la tabla 11, las energías de enlace correspondientes a cada especie, pudiéndose observar como los catalizadores experimentan cambios considerables en cuanto a los valores de la señal y el porcentaje de especies presentes con tan solo variar las temperaturas de reducción. Y además se pueden comparar dichas asignaciones con las encontradas en sistemas Pt-Sn con diferentes soportes y así apreciar los desplazamientos en las energías de enlaces para una misma especie. Pudiendo concluir que, definitivamente la naturaleza del soporte juega un rol importantísimo en los cambios a nivel electrónico que experimentan las fases metálicas soportadas.

Tabla 11. Representación ilustrativa de los cambios en energía de enlace que experimentan las especies

Catalizadores	Sn3d _{5/2} ^a	^b
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ reducido a 573K	483.9 (20)	Sn ⁰
	484.8 (52)	PtSn
	486.9 (28)	Sn oxidado
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ reducido a 673K	483.7 (21)	

	484.8 (35)
	487.0 (44)
Pt-Sn/Al ₂ O ₃ reducido a 873K	483.4 (18)
	484.6 (35)
	486.7 (47)

^a Los valores entre paréntesis indican el porcentaje relativo de las especies en la superficie para cada muestra.

^b En la tabla aparecen de menor a mayor energía de enlace: el Sn⁰, la aleación PtSn y el estaño oxidado.

5.2.4.1. Catalizador monometálico bifuncional 0.3%Pd/HZSM5

En la figura 41 se representa el espectro del catalizador bifuncional Pd/HZSM5 en la región del Pd3d.

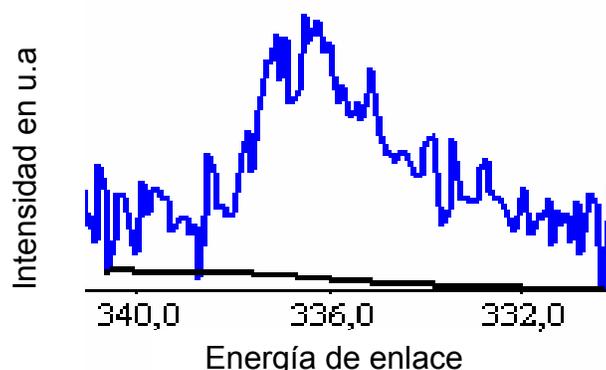


Figura 41. Espectro de XPS en la región 3d del Pd para el catalizador monometálico Pd/HZSM5 calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H₂ seco

Como se puede observar en el espectro, este catalizador exhibe una señal en la cual no es posible discernir el doblete característico del Pd3d, este comportamiento puede atribuirse a la baja concentración de paladio soportado. En vista, de que el análisis por XPS estudia únicamente la superficie externa del sólido, pudiera inferirse que las partículas metálicas de paladio se encuentran alojadas en los canales e intersecciones de los mismos a lo largo y ancho de la zeolita.

Goetz et al[71] observaron en catalizadores Pd/Al₂O₃, que los cambios que se suscitan en la superficie de los catalizadores estudiados por XPS, dependen en

parte de la cantidad de metal soportado y a su vez influye el tipo de interacción metal-soporte.

5.2.4.5. Catalizador bimetálico bifuncional Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$

En el catalizador Pd-Sn, se estudiaron dos regiones, la primera corresponde al Pd3d (figura 42) y la segunda es la región Sn3d (figura 43).

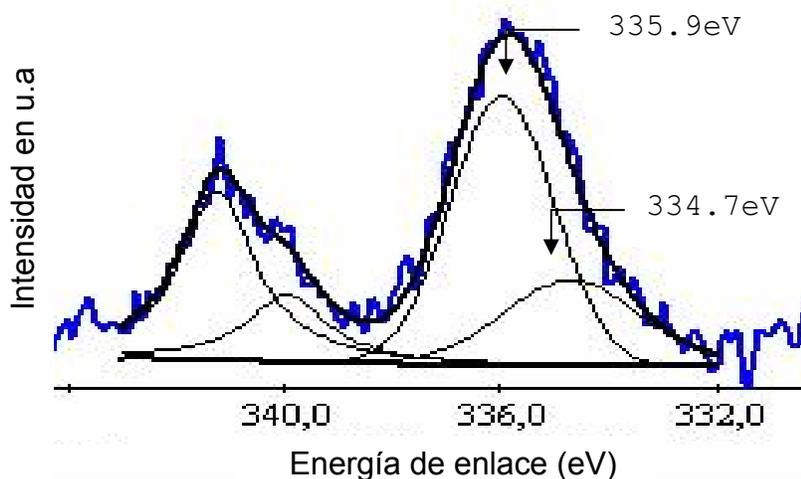


Figura 42. Espectro de XPS en la región Pd3d para el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$, calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H_2 seco

Como se puede apreciar en el espectro, la primera señal a 334.7 eV corresponde a Pd^0 [58, 67, 72, 73] y la segunda a 335.9 eV es asignada a especies de óxido de paladio adsorbidas [74].

Es interesante observar que, aunque en el catalizador bimetálico se tiene paladio en el mismo porcentaje que en el catalizador monometálico, se logra visualizar claramente el doblete característico correspondiente de este metal. Este comportamiento, permite inferir, que como consecuencia de la presencia del segundo metal, probablemente las partículas metálicas de paladio pudieran migrar

hacia posiciones mas cercanas a las bocas de los poros y/o hacia la superficie externa de la estructura zeolítica, lo cual pudiera incentivarse a causa de algún tipo de interacción metal-metal, favorecido por los tratamientos térmicos en el proceso de activación.

En lo que respecta a la región Sn3d del sistema bimetálico Pd-Sn (figura 43), se observan cuatro señales, la primera a 484.7 eV que puede corresponder a estaño aleado con paladio (PdSn)^[57] ó a Sn⁰^[58], y como ya se mencionó, por XPS no es posible distinguir entre dichas especies. Las dos señales siguientes a 486.3 eV y 487.6 eV se han asignado a especies oxidadas de estaño^[57, 60, 67] y por último se tiene, un cuarto pico con centro a 497.8 eV correspondiente a un Auger del Na^[58].

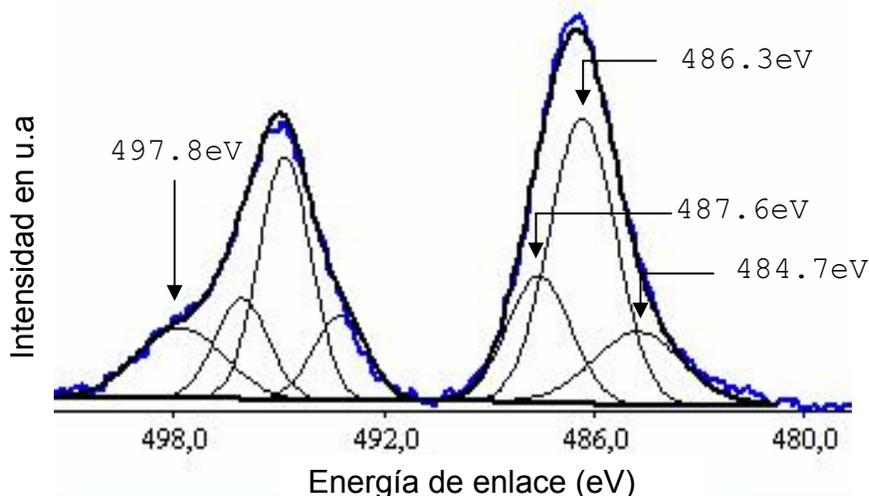


Figura 43. Espectro de XPS en la región Sn3d para el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, calcinado a 500°C con aire seco y reducido a 500°C en atmósfera de H_2 seco

Es importante destacar que, ni en el catalizador monometálico de estaño, ni en el catalizador bimetálico Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, ha aparecido señal atribuible a Sn⁰, esto sugiere lo difícil que resulta llevar el estaño a su forma metálica, sobre todo cuando se soporta sobre la zeolita HZSM5. De hecho

Balakrishnan et al.^[59] señalan que la presencia de Sn⁰ en sólidos catalíticos esta relacionada con la naturaleza de la interacción metal-soporte.

En contraste para el catalizador en estudio (Pd-Sn/HZSM5 con X_{Sn} =0.25) es probable que se tenga Sn⁰, dado que la existencia del mismo puede ser atribuida a la presencia del paladio, la posible y especial interacción de dicho metal con el soporte y consecuentemente al denominado efecto spillover del hidrógeno, usado para describir el proceso en donde el hidrógeno molecular es adsorbido químicamente y disociado, generalmente sobre un metal, ocurriendo la migración del hidrógeno atómico a otra sustancia que está en contacto o cercana a dicho metal. El spillover generalmente acontece en la interfase de una superficie que es capaz de adsorber y disociar una especie (hidrógeno) y otra que inicialmente es incapaz de adsorberla. Además puede acontecer a causa de procesos de activación superficial como consecuencia del tipo de interacción existente entre el metal y el soporte^[75].

Por otra parte, Batista et al.^[73], encontraron que en el sistema Pd-Cu/Al₂O₃ existe un efecto spillover del hidrógeno entre paladio y el cobre, es decir, la presencia de Pd facilita la reducción de las especies oxidadas de cobre (CuO). Estos resultados concuerdan muy bien con las observaciones recientes de Molenbroek et al.^[76], referentes al estudio por espectroscopía de absorción de rayos X (EXAFS) y microscopía electrónica de transmisión (MET) de las propiedades de los sistemas Cu y Pd-Cu soportados en alúmina y sílica. Quedando demostrado que tanto la naturaleza del soporte como la presencia de Pd afectan la reducción de las especies de cobre.

5.2.5 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

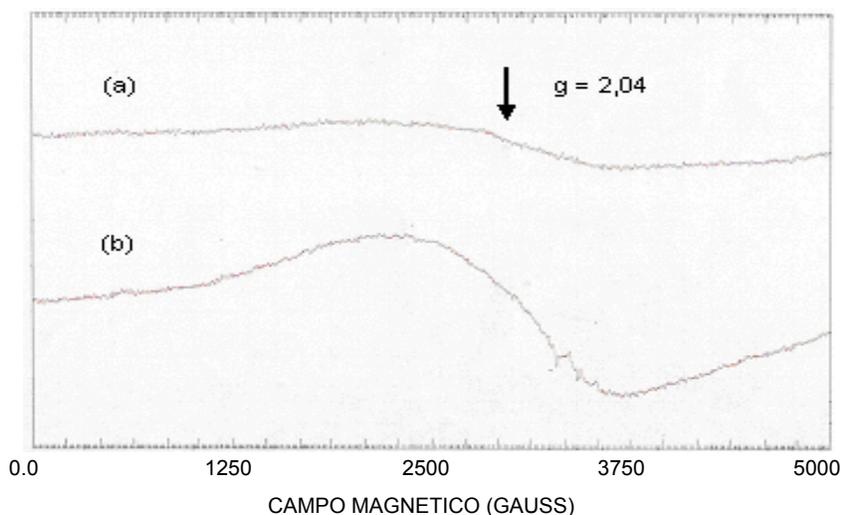
Esta técnica ha sido empleada con el objetivo de estudiar el comportamiento magnético de los catalizadores preparados y así poder respaldar y/o complementar el estudio de caracterización físico-química.

Los catalizadores fueron evaluados a temperatura ambiente.

5.2.5.1 Zeolita HZSM5 (Si/Al=37) y catalizador bifuncional 0.3%Sn/HZSM5

Inicialmente se analizaron la zeolita empleada como soporte y el catalizador monometálico bifuncional Sn/HZSM5, ambos calcinados en presencia de aire y reducidos bajo atmósfera de hidrógeno a 500°C.

En la figura 44 se muestran los espectros de RPE a una ganancia de 5×10^4 gauss correspondientes a dichos sólidos



**Figura 44. Espectros de RPE correspondientes a los sólidos catalíticos calcinados con aire seco a 500°C y reducidos con H₂ a 500°C:
a) soporte utilizado (HZSM5) y b) catalizador Sn/HZSM5**

Si comparamos los análisis por RPE entre el soporte y el catalizador monometálico de estaño, a primera vista se distingue como la intensidad de la señal del catalizador Sn/HZSM5, curiosamente ubicada alrededor del mismo campo magnético ($g=2,04$) al que se encuentra la señal del soporte, se incrementa considerablemente una vez que se introduce la fase metálica (Sn), indicando la existencia de un número considerable de electrones no apareados en dicho catalizador. Comportamiento paramagnético que reafirma, la existencia de algún tipo de especie paramagnética en el catalizador bifuncional de estaño, difícilmente

atribuible, dado que las especies oxidadas de estaño detectadas en la superficie del catalizador presentan propiedades diamagnéticas y no se conoce la contribución electrónica por parte de la única especie (aluminato de estaño), producto de la interacción metal-soporte, tal como se señaló por XPS, posiblemente causante del incremento en las propiedades paramagnéticas del catalizador.

5.2.5.2 Catalizadores bifuncionales 0.5%Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$

A continuación (figura 45), se muestra en forma comparativa el espectro del soporte, del catalizador monometálico y del catalizador bimetálico con platino una ganancia de 5×10^4 gauss.

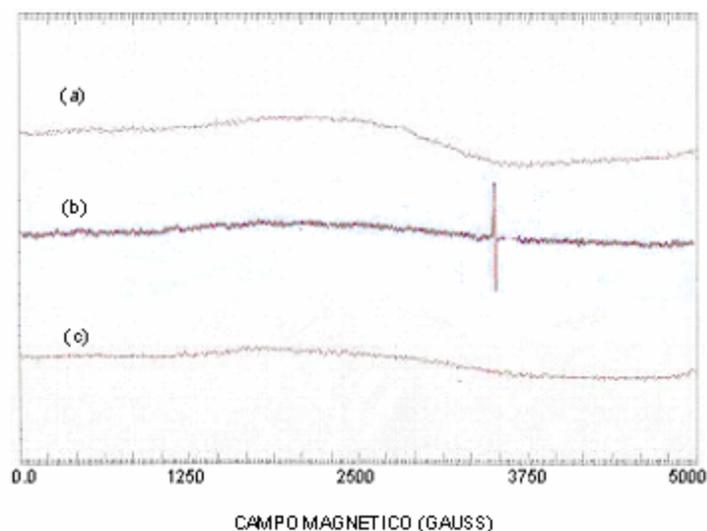


Figura 45. Espectros de RPE correspondientes a los sólidos catalíticos calcinados con aire seco y reducidos con H_2 a $500^\circ C$: a) soporte utilizado (HZSM5) b)catalizador Pt/HZSM5 y c) catalizador Pt-Sn/HZSM5

Si se establecen comparaciones, entre el espectro correspondiente al soporte (figura 45a) y el espectro del catalizador Pt/HZSM5 (figura 45b), se puede observar un cambio significativo, en el comportamiento magnético de los sólidos involucrados. Al parecer, una vez que el platino es soportado, la zeolita empleada

como soporte pierde sus propiedades paramagnéticas, para de algún modo ocultar en su interior las partículas metálicas, exhibiendo una débil señal atribuible a un pequeño conjunto de electrones desapareados, que ha quedado atrapado dentro de la estructura del sólido luego del proceso de activación. Aunque realmente la señal indica que lo que predomina es un comportamiento diamagnético en el catalizador. Obviamente esto está en contradicción con resultados previos encontrados^[77], dado que el platino en forma metálica (Pt^0) presenta propiedades paramagnéticas. Pero es muy difícil precisar que sucede realmente en la superficie de dicho sólido. Por otra parte, cabe destacar que el análisis de RPE correspondiente al catalizador monometálico de platino se realizó dos veces, en vista que el mismo inicialmente exhibía una señal paramagnética totalmente nula, pareciendo indicar que las fases metálicas del sólido tienden a reoxidarse muy fácilmente con tan solo trasvasarlas a un portamuestras después de haber sido activadas.

En lo que respecta catalizador Pt-Sn/HZSM5 es posible visualizar (figura 45c), como al introducir un segundo metal, ocurre una disminución de la contribución paramagnética. Esto pudiera deberse a la presencia de especies bimetalicas (PtSn) y descarta la existencia de la especie paramagnética Sn^0 , con configuración electrónica $[Kr] 5s^2 4d^{10} 5p^2$.

5.2.5.3 Catalizadores bifuncionales 0.3%Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$

En los espectros mostrados (figura 46), realizados con una ganancia de 5×10^4 gauss se pueden observar los cambios electrónicos que experimentan los

catalizadores calcinados en presencia de aire seco a 500°C y reducidos en atmósfera de hidrógeno a 500°C, una vez que se evoluciona en el proceso de activación y se añade un segundo metal, a fin de estudiar los efectos metal-soporte y metal-metal.

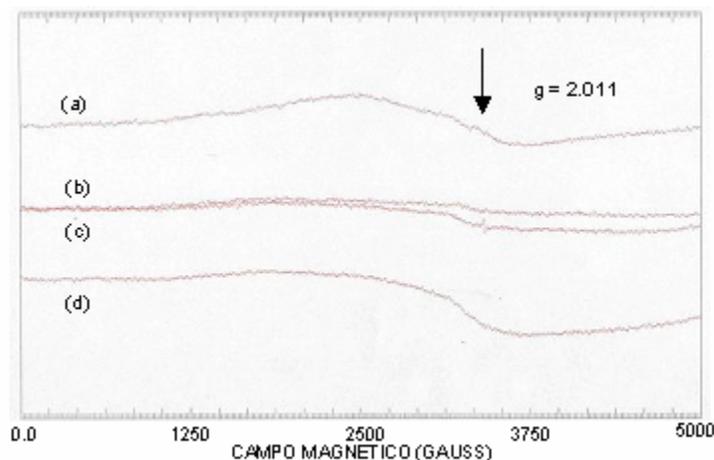


Figura 46. Espectros de RPE correspondientes a los sólidos catalíticos:
 a) Pd/HZSM5 calcinado con aire seco a 500°C , b) Pd/HZSM5 reducido 1,
 c) Pd/HZSM5 reducido 2, d) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0,25$ reducido.

El catalizador Pd/HZSM5 calcinado (figura 46a) exhibe la mayor intensidad paramagnética, esto pareciera indicar, que durante el proceso de calcinación bajo corriente de aire seco, se han formado especies oxidadas de paladio, bien sea Pd(II), Pd(IV) y/o una combinación de ambos, que de acuerdo a sus respectivas configuraciones electrónicas $[Kr] 4d^8$ y $[Kr] 4d^6$ son especies que presentan electrones desapareados, es decir, son paramagnéticas. Para confirmar ello sería necesario realizar un XPS adicional a la muestra calcinada a fin de determinar las especies presentes.

Una vez que se reducen bajo atmósfera de H_2 seco dos muestras del catalizador Pd/HZSM5 y se analizan 3 y 2 días después respectivamente, exhiben los espectros de RPE mostrados en la figura 46b y 46c correspondientes a Pd/HZSM5 reducido 1 y Pd/HZSM5 reducido 2. Ambos exhiben una pérdida considerable de la intensidad de la señal en comparación a la muestra del mismo

catalizador solo calcinada (figura 46a), resultado que se esperaba debido a que se tiene paladio en forma metálica, tal como se detectó a través de XPS. Además el mismo presenta una configuración electrónica, con todos sus electrones apareados [Kr] 4d¹⁰, en otras palabras, es diamagnético.

Al comparar las figuras 46b y 46c, se puede distinguir como la exposición al aire a temperatura ambiente causa una reoxidación de las especies metálicas soportadas.

Si se comparan, la señal del catalizador monometálico reducido1 (figura 46b), con la señal del catalizador bimetalico (figura 46d), se puede apreciar en esta última, un incremento significativo de el número de electrones desapareados, que puede ser atribuido a la presencia de especies bimetalicas PdSn ó a la existencia de Sn⁰, tal como se evidenció por XPS.

5.2.5.3 Comparación entre los catalizadores bimetalicos bifuncionales Pd-Sn/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 con X_{Sn}=0.25.

Los espectros mostrados en la figura 47 fueron realizados con una ganancia de 5×10⁴ gauss. En los cuales se puede distinguir claramente los cambios

electrónicos que experimenta el soporte, una vez que se introducen las distintas fases bimetalicas, producto de la interacción metal-metal y metal-soporte.

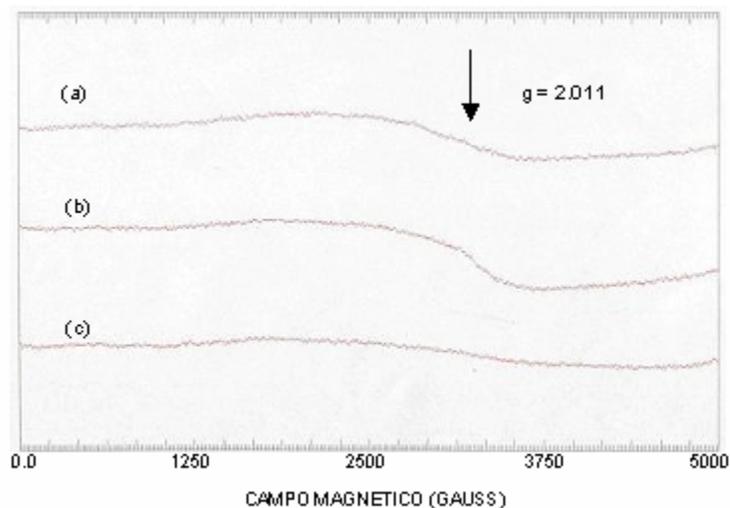


Figura 47. Espectros de RPE correspondientes a los sólidos catalíticos calcinados a 500°C con aire seco y reducidos con H₂ a 500°C: a) HZSM5, b) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0,25$ y c) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0,25$

Al comparar los espectros de la figura 47b y 47c, lo que se puede observar es que una vez que se tienen dos fases metálicas soportadas, para el catalizador bimetalico Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, la interacción entre los metales es tal, que no se aprecia Sn⁰, sino en su lugar se tienen probablemente especies bimetalicas PtSn y especies oxidadas de estaño, que merman las propiedades paramagnéticas atribuidas al platino en forma metálica.

En escasos términos la ganancia de paramagnetismo que se aprecia en el espectro correspondiente al catalizador bimetalico Pd-Sn (figura 47b) comparada con la del catalizador Pt-Sn (figura 47c), puede atribuirse a la presencia de Sn⁰ y/o a la forma como Pd-Sn interacciona con el soporte, modificando su acidez inicial.

En resumen, a través de la aplicación de la RPE como técnica auxiliar, se logró poner en evidencia, la existencia de ciertas fases metálicas activas durante el

proceso de activación, y entender en parte, que existen, ciertos mecanismos producto de la interacción entre metales que favorecen los procesos de reducción, como por ejemplo el “spillover” y otros que lo desfavorecen como lo es la formación de especies bimetálicas producto de la interacción metal-metal.

5.3 REACCIONES MODELO

Con las reacciones de hidrogenación de tolueno y transformación de acetona a MIBK, se complementa la evaluación de los catalizadores preparados. De esta manera se establece una retro-alimentación muy útil entre las características superficiales evaluadas a través de la caracterización físico-química y su comportamiento catalítico.

5.3.1 Hidrogenación de tolueno

La reacción de hidrogenación de tolueno fue llevada a cabo a fin de determinar la actividad hidrogenante de los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 preparados.

La reacción se realizó bajo las condiciones descritas en la sección 4.2.4.1.2 del procedimiento experimental, obteniéndose como único producto el metil ciclohexano y registrando los valores de conversión en función del tiempo de reacción. A partir de la conversión inicial de tolueno, determinada extrapolando las curvas de conversión a tiempo cero y considerando el mejor ajuste, se calcularon (apéndice B), los valores de actividad hidrogenante iniciales (A_{Ho}).

5.3.1.1. Sistema de catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5.

En la figura 48, se muestra la evolución de la actividad hidrogenante en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn, soportados en la zeolita HZSM5.

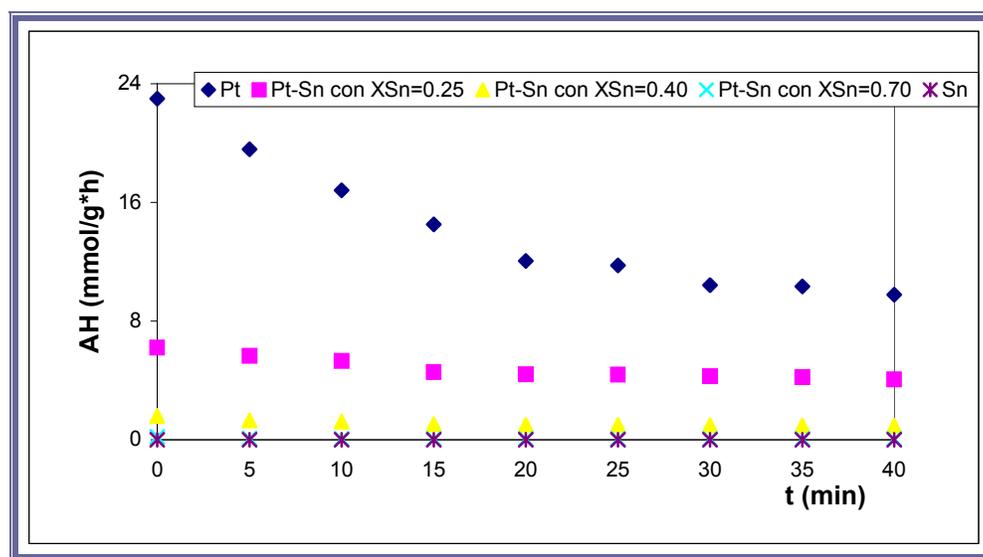


Figura 48. Evolución de la Actividad Hidrogenante (AH) de los catalizadores monometálicos y bimetalicos bifuncionales del tipo Pt-Sn/HZSM5 en función del tiempo (t) a 110 °C, 1 atm, $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}} = 4$ y $WHSV = 21,5 \text{ h}^{-1}$.

Como se puede apreciar, la actividad hidrogenante del catalizador monometálico Pt/HZSM5, se ve fuertemente disminuida con tan solo añadir una pequeña fracción atómica de estaño ($X_{\text{Sn}}=0,25$). A partir de dicho valor, la actividad hidrogenante se anula casi por completo en el catalizador bimetalico Pt-Sn/HZSM5 con $X_{\text{Sn}}=0,70$. Como se esperaba el catalizador monometálico de estaño no mostró actividad en esta reacción. En pocas palabras el incremento de la fracción atómica de estaño reduce significativamente la capacidad hidrogenante del centro metálico activo (platino), principalmente a causa de la presencia de fenómenos del tipo electrónico y/o geométrico.

Por medio de la actividad hidrogenante inicial (figura 49), es posible estudiar los fenómenos que acontecen inicialmente en la superficie del catalizador, una vez que los reactivos alcanzan los diferentes centros activos. En otras palabras a través de dichos valores se pueden correlacionar las características superficiales reportadas por las diferentes técnicas de caracterización y lo que realmente sucede en el medio de reacción.

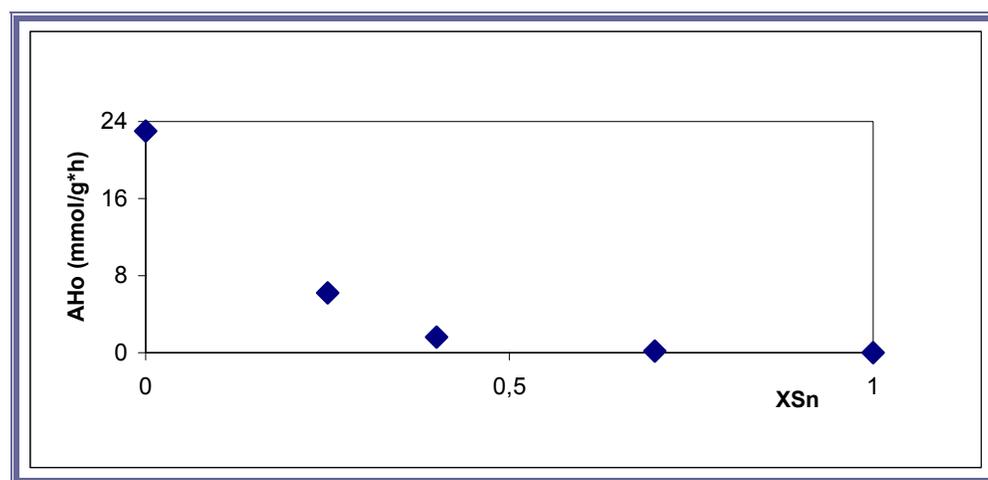


Figura 49. Evolución de la Actividad Hidrogenante inicial (AHO) en función de la fracción atómica de estaño para el sistema Pt-Sn.

Como se puede apreciar en la figura 49, lo que está en evidencia, es un fenómeno de disminución drástica de la actividad hidrogenante, que en principio y de manera general puede ser atribuido a la reducción del número de átomos de platino accesibles, dado que, como ya ha sido estudiado, por varios autores^[78-80], la actividad hidrogenante depende principalmente del número y de la naturaleza de los átomos del metal soportado.

Consecuentemente la reducción del número de los centros metálicos activos (Pt) presentes en la superficie de los catalizadores, es ya evidente, y en gran parte es atribuida a la formación de una aleación entre los metales soportados, y a la presencia de otras especies químicamente inactivas en la superficie del catalizador tal y como se mostró por XPS. Aunado a esto, la evaluación de los

catalizadores Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0,25$ mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica, pone en evidencia los cambios electrónicos que experimentan los catalizadores al tener presentes dos fases metálicas, respaldando la existencia de especies bimetálicas (aleación PtSn) y de especies oxidadas de estaño.

Por otra parte, es importante señalar que, otra de las posibles causas de la baja actividad hidrogenante que presentan los catalizadores, podría estar representada por modificaciones de la dispersión de la fase metálica activa, causada por la presencia de estaño. Sin embargo, con los resultados aquí expuestos este tipo de acontecimiento no se puede confirmar.

5.3.1.2. Sistema de catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pd-Sn/HZSM5

En la figura 50, se muestra la evolución de la actividad hidrogenante en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pd-Sn, soportados en la zeolita HZSM5

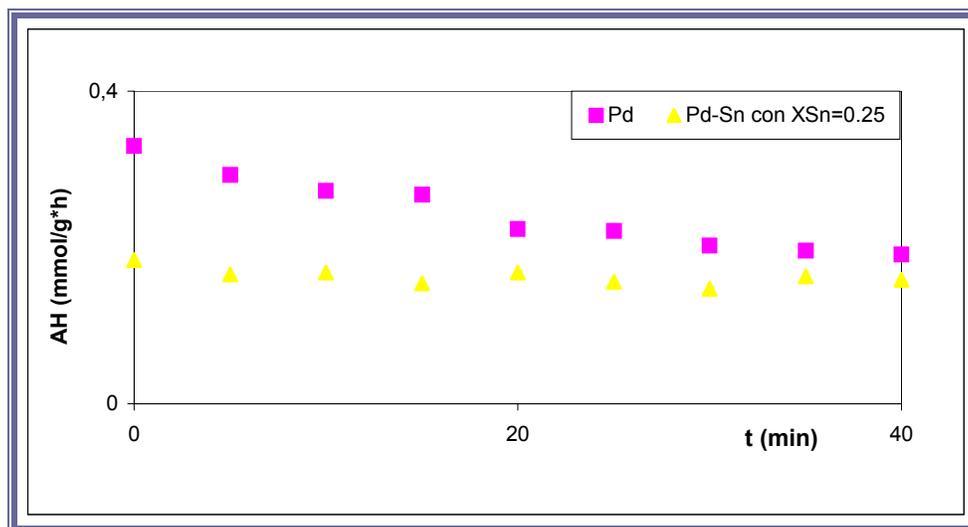


Figura 50. Evolución de la Actividad Hidrogenante (AH) de los catalizadores monometálicos y bimetalicos bifuncionales del tipo Pd-Sn/HZSM5 en función del tiempo (t) a 110 °C, 1 atm, $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}} = 4$ y $WHSV = 21,5 \text{ h}^{-1}$.

Como se observa en la figura 50, los catalizadores con paladio muestran una muy baja actividad en la hidrogenación de tolueno, se podría decir que es casi despreciable. Dicho comportamiento ha sido observado en trabajos previos realizados por otros investigadores [81-82].

Si se analiza el comportamiento del catalizador monometálico Pd/HZSM5, se puede decir, que los resultados obtenidos no se corresponden con los resultados esperados, en vista que la reacción bajo estudio, depende del número de átomos de paladio accesibles. Estos resultados causan muchísima curiosidad y parecieran estar muy vinculados con el tipo de interacción metal-soporte, dado que se pudo apreciar mediante la técnica de TPD-NH₃ como las propiedades ácidas del soporte son modificadas una vez que se introduce dicho metal. Lógicamente si el paladio modifica de algún modo la acidez del soporte, el también experimentara algún tipo

de cambios en su estructura electrónica, como ya ha sido estudiado^[56], fenómeno no observable en los catalizadores con platino y aparentemente no contribuye en su actividad catalítica, específicamente en la hidrogenación de tolueno. Donde se aprecia que estos catalizadores se comportan como sólidos incapaces de hidrogenar los dobles enlaces olefínicos que forman parte del anillo aromático.

Por otra parte, se aprecia una vez más, el hecho de que al incrementar el número de átomos de estaño la actividad hidrogenante del catalizador se ve aminorada, al punto de encontrar, que los catalizadores con fracciones atómicas de estaño mayor e igual a 0.40, no exhiben actividad alguna en la reacción en estudio. Lo que pareciera sugerir que la adición de un segundo metal, causa un efecto de dilución de la fase metálica activa, en otras palabras, pudiera estar provocando un fenómeno de dispersión, causando cambios drásticos en la capacidad de adsorción y disociación del hidrógeno, que se ven reflejados principalmente en la selectividad hacia determinadas reacciones, debido a que unas son favorecidas sobre átomos del metal activo aislados y otras sobre un conjunto de átomos cercanos entre sí (agregados). Estos cambios en la selectividad se suscitan en base, a que la disociación de moléculas de hidrógeno es más efectiva sobre conjuntos de átomos de paladio, que sobre un solo átomo^[32]. Por lo que al tener catalizadores de paladio con fases metálicas muy dispersas, se tiene un catalizador con centros metálicos menos reactivos, aunque muy selectivos dependiendo de la naturaleza de los adsorbatos.

Eun Woo Shin et al^[72], encontraron que el catalizador monometálico Pd/SiO₂ exhibe mayor capacidad y fuerza en la adsorción química de hidrógeno que el catalizador Pd-Sn/SiO₂. Argumentando que la presencia de especies de estaño retardan el proceso de adsorción y disociación de hidrógeno sobre la superficie del catalizador.

Smith et al ^[83], observaron en catalizadores Pd-Si soportados, que el calor de adsorción del hidrógeno en el paladio, es mas bajo debido a la presencia de silicio, lo que indica una disminución en su capacidad para adsorber hidrógeno.

La disminución de la capacidad para adsorber hidrógeno por parte del paladio se debe a modificaciones generadas por las especies del segundo metal, resultados que han sido sugeridos por otros autores ^[84-85].

Se observa como los resultados aquí expuestos concuerdan con los fenómenos descritos y parecieran indicar que tanto en el catalizador monometálico (Pd/HZSM5) como en los catalizadores bimetálicos la fase metálica químicamente activa se encuentra muy bien dispersa, por lo que el Pd⁰ es incapaz de hidrogenar el tolueno. Aunque lamentablemente todo lo señalado no se puede confirmar con los análisis físico-químicos aquí reportados.

5.3.1.2. Comparación entre los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5.

Al comparar ambos sistemas (ver figuras 48 y 50), se observa como el sistema conformado por los sólidos de Pd y Pd-Sn presentan una actividad hidrogenante casi despreciable frente al los catalizadores de Pt y Pt-Sn. Resultado que en principio es aceptable, en vista que el platino por sí solo, presenta mayor capacidad para adsorber y disociar hidrógeno que el paladio.

Particularmente en el sistema Pt-Sn, se pudo apreciar como la actividad catalítica se vió fuertemente afectada a causa de la formación de una aleación entre los metales soportados y a la presencia de especies químicamente inactivas. Lo que pareciera indicar que la interacción metal-metal representa prioritariamente la pérdida de actividad catalítica. En contraste para el sistema de sólidos con paladio, específicamente para el catalizador Pd/HZSM5, se asoma la

posibilidad de atribuir, la casi nulidad de su actividad hidrogenante a algún tipo de interacción metal-soporte, que se puede inferir, en base a los resultados encontrados por XPS, donde el paladio no se logra captar sobre la superficie del catalizador, presumiblemente producto de una fuerte interacción con el soporte y además debido al cambio en las propiedades ácidas evaluadas a través de TPD-NH₃ de la HZSM5, una vez que el paladio es soportado en su superficie. Aunado a este comportamiento, ya en el catalizador bimetalico Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, parecieran combinarse la probable interacción metal-soporte con el fenómeno ya expuesto (efecto geométrico del conjunto) que causa sobre los centros metálicos activos la adición de un segundo metal, anulando por completo la actividad hidrogenante en los catalizadores Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0,40$ y $X_{Sn} = 0,70$.

5.3.2. Reacción de transformación de acetona a MIBK

La reacción de transformación de acetona, ha sido objeto de numerosas investigaciones, en las cuales, se ha podido evaluar, desde las condiciones óptimas de reacción [44], hasta la influencia de los centros metálicos y los sitios ácidos sobre su mecanismo de reacción. Por lo que se planteó, evaluar el comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad) de los sólidos preparados, específicamente a causa de ciertos efectos, producto de la interacción entre las fases metálicas soportadas y la interacción metal-soporte.

5.3.2.1. Sistema de catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn/HZSM5.

En la figura 51, se representa de forma comparativa, la evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos del tipo Pt-Sn/HZSM5.

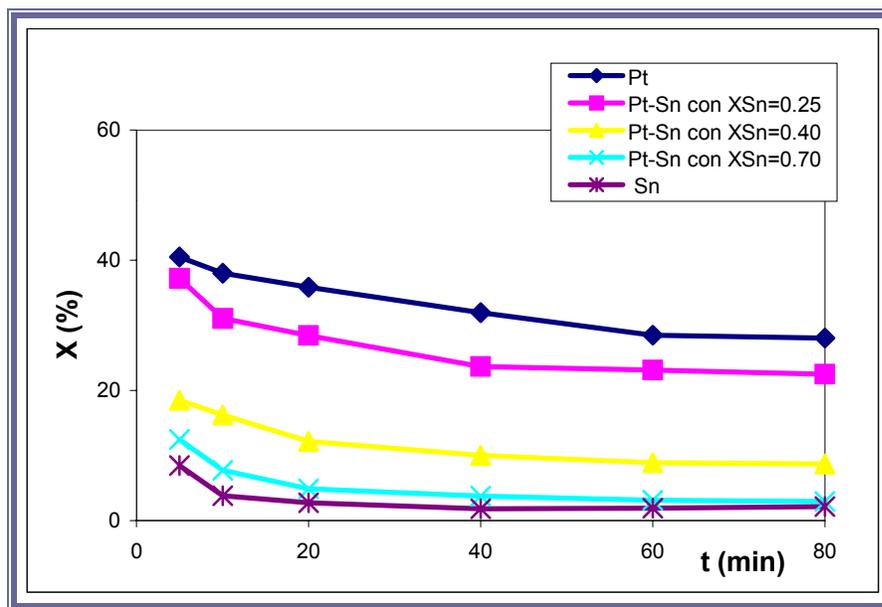


Figura 51. Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el sistema Pt-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

A simple vista se puede observar como a medida que se aumenta la cantidad de estaño en los catalizadores, la conversión global va disminuyendo.

Es importante destacar como el catalizador monometálico de platino (Pt/HZSM5) y el catalizador bimetalico con la menor concentración de estaño (Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$), no exhiben una pérdida brusca de actividad catalítica a lo largo de los 80 min de reacción. A diferencia los catalizadores con mayor X_{Sn} se ven mas afectados, en lo que su actividad respecta.

5.3.2.1.1. Actividad

El estudio de la actividad inicial, que presentan los catalizadores, permite realizar una extrapolación de lo que acontece según el ambiente de reacción

en $t=0$, para así correlacionar este comportamiento con los estudios de caracterización físico-química.

Para observar claramente, como el contenido de estaño afecta la actividad inicial, se representa en la figura 52, la actividad global inicial (A_o) en función de la fracción atómica de estaño (X_{Sn}) presente en cada uno de los catalizadores.

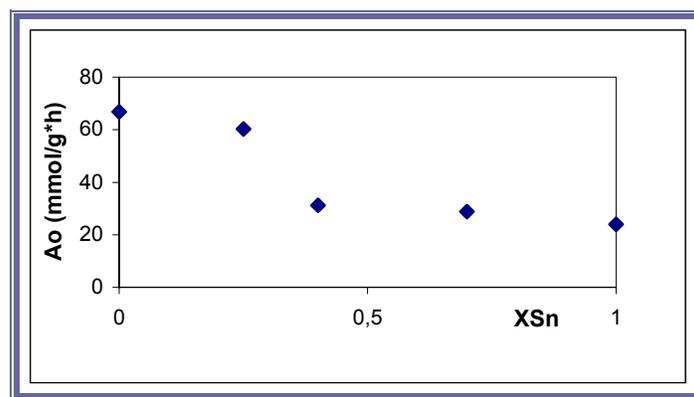


Figura 52. Evolución de la actividad global inicial (A_o) en función de X_{Sn} para el sistema Pt-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

A primera vista lo que se puede apreciar claramente es, como a medida que aumenta la fracción atómica de estaño en los catalizadores su actividad global inicial (A_o) se ve aminorada.

El catalizador Pt-Sn con $X_{Sn}=0.25$ presenta una actividad inicial muy cercana a la del catalizador monometálico de platino, a pesar de que, por XPS se detectó la presencia de alguna especie oxidada de estaño y la formación de una aleación PtSn, que como se conoce disminuyen la actividad hidrogenante de los centros metálicos activos. Aunque es importante señalar, que algunos autores ^[57,68-70], han reportado que a bajo contenido de Sn, mayor es la proporción de estaño aleado. Esto pareciera indicar, por los resultados aquí expuestos que la disminución de actividad inicial en el catalizador bimetálico

con $X_{Sn}=0.25$, se puede deber principalmente a efectos de tipo electrónico causados por la formación de la aleación.

Al observar la gráfica (figura 52), se puede apreciar, que tanto el catalizador con $X_{Sn} = 0,40$ como el catalizador con $X_{Sn} = 0,70$ presentan una actividad inicial similar, la cual representa alrededor del 50% de la A_0 del catalizador monometálico de platino (Pt/HZSM5), lo que indica que a mayores contenidos de estaño, se ve impedida la accesibilidad tanto de las moléculas de reactivo como de el hidrógeno hacia los centros metálicos activos, a causa del enriquecimiento de especies oxidadas de estaño (efecto geométrico).

En general, pareciera ocurrir una reducción del número de átomos de platino expuestos a la superficie del sistema Pt-Sn, a causa de la formación de la aleación entre los metales (efecto electrónico) y un incremento en la formación de especies oxidadas de estaño (Sn^{+n}), que disminuyen la posibilidad de encuentro entre el adsorbato y el sustrato (efecto geométrico).

5.3.2.1.2. Selectividad

Para evaluar la selectividad que poseen los catalizadores, se presenta en la figura 53, la velocidad inicial de formación de los productos principales en función de la fracción atómica de estaño.

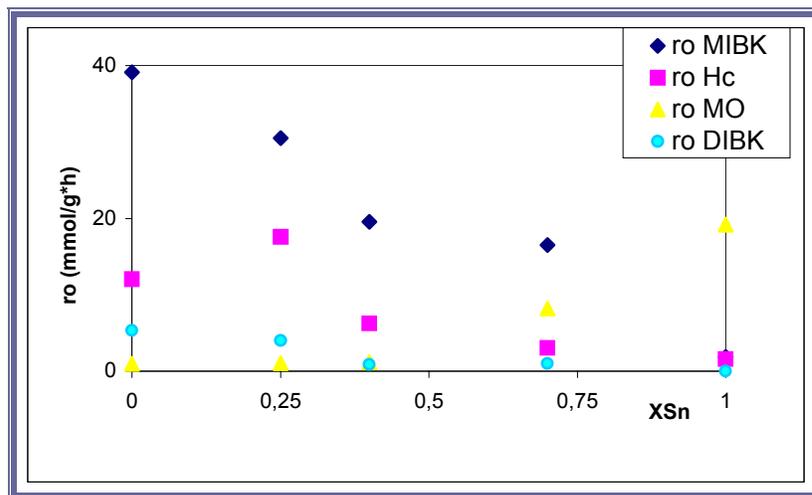


Figura 53. Evolución de la velocidad inicial de formación (r_o) de los principales productos obtenidos en la transformación de acetona en función de X_{Sn} en el sistema de catalizadores Pt-Sn a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Al observar la figura 53, a rasgos generales se puede discutir que, a medida que aumenta la fracción atómica de estaño (X_{Sn}), la velocidad de formación de la MIBK ($r_o \text{ MIBK}$) disminuye y la velocidad de formación del mesitil óxido ($r_o \text{ MO}$), aumenta. Dejando bien claro, que en el catalizador monometálico de estaño, solo se aprecia actividad catalítica por parte de la función ácida del soporte.

Este comportamiento da a entender que a medida que la X_{Sn} aumenta, los centros metálicos son incapaces de hidrogenar el doble enlace olefínico del MO para formar MIBK. Dicho fenómeno se atribuye en general a efectos electrónicos y/o geométricos causados por la adición de estaño, los cuales aparentemente entorpecen la labor del centro metálico activo.

También se puede distinguir (figura 53), como una vez que la reacción es llevada a cabo sobre el sistema de catalizadores Pt/HZSM5 y Pt-Sn/HZSM5, se generan como productos mayoritarios, metil isobutil cetona (MIBK) e hidrocarburos livianos (Hc), lo que pone en evidencia la competencia existente entre la reacción de interés y la reacción que conduce hacia la formación de hidrocarburos.

Ahora bien, si en particular, se observa en la figura 53 la evolución de la velocidad de formación de hidrocarburos a medida que se incrementa la X_{Sn} , se aprecia un incremento en (ro Hc), es decir, la adición de una pequeña cantidad de estaño ($X_{Sn}=0.25$) mejora la capacidad hidrogenante del catalizador hacia el enlace carbonilo. Esta mejora puede ser atribuida a la existencia de especies bimetalicas PtSn que tienden a hidrogenar muy selectivamente enlaces del tipo C=O. De igual manera sucede en el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.40$, es decir, tiende a generar más hidrocarburos (figura 54c) que el producido sobre el catalizador monometálico de platino (figura 54a). Aunque no se evaluó dicho catalizador bimetalico a través de XPS, su comportamiento catalítico, específicamente su selectividad hacia la producción de hidrocarburos pareciera indicar que a $X_{Sn}=0.40$, también se propiciara la formación de especies bimetalicas.

Coloma et al ^[60], encontraron un incremento de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de crotonaldehídos, sobre catalizadores Pt-Sn/C con baja concentración de estaño. Observando mejoras en la selectividad hacia la hidrogenación del enlace C=O que conduce a la formación de alcoholcrotilico con respecto a la hidrogenación del C=C para generar butiraldehído, producto de la existencia de una aleación PtSn en el catalizador.

Galvagno y colaboradores, utilizando catalizadores Pt-Sn/Nylon en la hidrogenación de aldehídos α,β insaturados^[86,87], benzonitrilo^[88] y

nitrobenceno^[89], observaron que los catalizadores con mas bajo contenido de estaño, son mas selectivos hacia la hidrogenación del enlace C=O, que los catalizadores con relación Sn/Pt mas alta, debido a que la formación de la especie que hidrogena selectivamente dicho enlace (PtSn) se ve favorecida.

De todas las investigaciones señaladas y de los resultados aquí expuestos, se puede observar una vez mas que a las mas bajas cantidades de estaño soportadas, se produce un incremento en la selectividad del metal activo, hacia la hidrogenación del enlace C=O de la acetona, que se traduce en una mayor formación de hidrocarburos y una menor producción de MIBK.

Lo expuesto anteriormente se corrobora al analizar las selectividades producto de la relación MIBK/Hc a isoconversion del 10% mostradas en la tabla 13.

Tabla 13. Relación entre la velocidad de formación de MIBK y la velocidad de formación de Hidrocarburos a isonversion de 10%

Catalizadores	MIBK/Hc	MIBK	Hc
0.5%Pt/HZSM5	2,6	6,6	2,5
Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$	0,9	3,6	4,2
Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.40$	1,2	4,8	3,9
Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.70$	4,8	5,3	1,1
0.3%Sn/HZSM5	0,7	0,7	1

También, se puede observar (figura 53), en el catalizador con $X_{Sn} = 0,70$ como la ro Hc, se encuentra por debajo de la ro MO, indicando que el catalizador con $X_{Sn} = 0.70$ ha orientado el camino de reacción hacia la producción de MIBK, de forma tal que no se ve favorecida la hidrogenación del enlace C=O, sino que preferencialmente, los centros metálicos (Pt^0) hidrogenan el enlace C=C formando MIBK. Este cambio en la selectividad

pareciera indicar que, los centros metálicos del tipo Pt^0 y principalmente del tipo PtSn, no son capaces de generar cantidades apreciables de hidrocarburos, debido a que dichos centros pueden experimentar un recubrimiento por parte de especies oxidadas de estaño y/o a que en fracciones atómicas mayores de estaño, prevalezca una interacción metal-soporte, específicamente del tipo Sn-HZSM5, donde el estaño interacciona con el aluminio del soporte formando un aluminato de estaño, como se pudo observar por XPS en el catalizador monometálico de estaño (figura 38), que imposibilita una interacción metal-metal, tal como ya ha sido señalado por otros autores^[60] y esto contribuya en parte a reprimir la reacción parásita en donde se generan los hidrocarburos. Aunque no se debe descartar el efecto geométrico, comúnmente llamado efecto del conjunto, donde los átomos del metal activo experimentan una redispersión por la presencia de un metal inactivo en proporciones altas. Provocando cambios radicales en la selectividad de la reacción^[32].

En líneas generales aunque el catalizador con $X_{Sn} = 0.70$, presente una muy baja actividad, es el sólido más selectivo del sistema de catalizadores bimetalicos y esto se puede corroborar al observar la relación MIBK/Hc (tabla 13) y los cambios en la distribución de productos generados en cada catalizador durante la reacción de transformación de acetona (figura 54).

Como se puede observar en la figura 54b y 54c se produce un incremento en la producción de hidrocarburos, en comparación a la figura 54a. En contraste en la figura 54d se logra apreciar como los productos mayoritarios de la reacción son MIBK y MO, por lo que, la función ácida del catalizador genera MO y sus centros metálicos lo hidrogenan preferencialmente para finalmente producir MIBK.

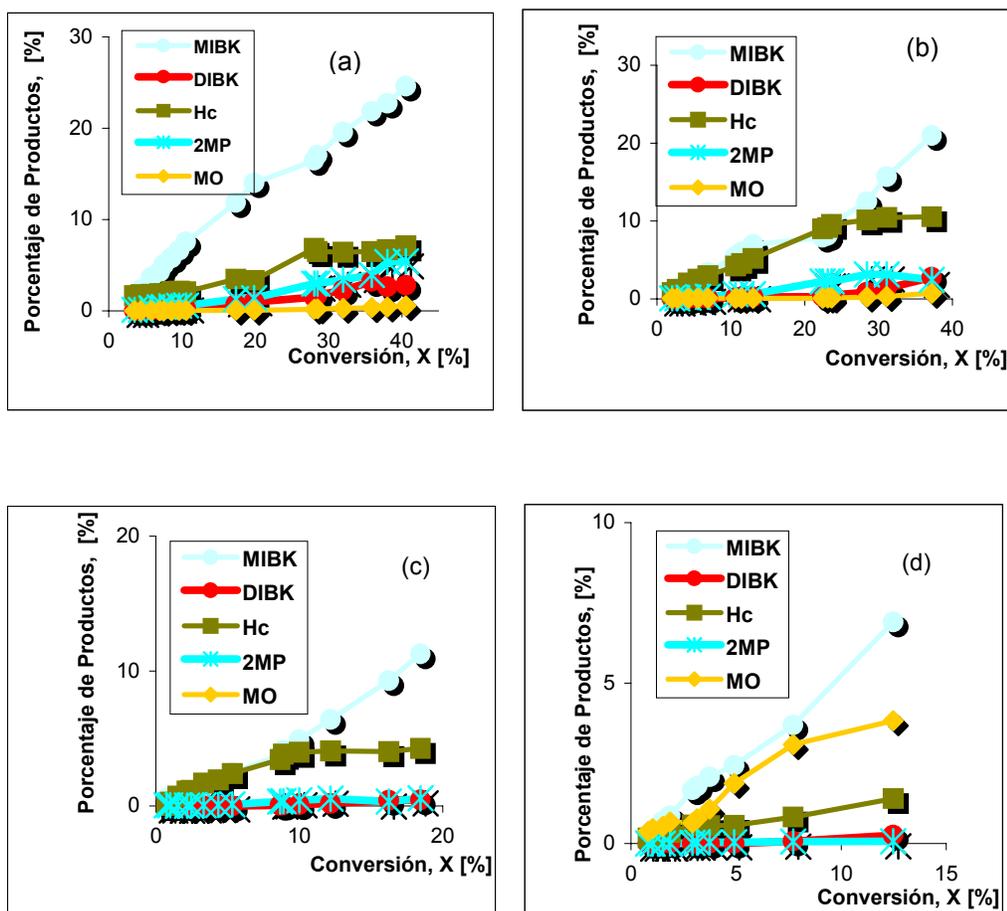


Figura 54. Distribución de productos sobre los catalizadores: (a) Pt/HZSM5, (b) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, (c) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.40$, (d) Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.70$, durante la transformación de acetona.

En conclusión, la reacción en general es inhibida a causa de efectos geométricos producto de la presencia de especies oxidadas de estaño.

En particular, la formación de una especie bimetalica (PtSn), parece modificar la selectividad de la reacción, favoreciendo en este caso, un camino de formación de productos indeseados, principalmente por parte de los catalizadores con $X_{Sn} = 0.25$ y $X_{Sn} = 0.40$.

En lo que respecta al catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.70$, se observan mejoras en la selectividad hacia la reacción de interés que pueden ser atribuidas

principalmente a un efecto de tipo geométrico, en donde las fases metálicas del tipo PtSn, en caso que existan, experimentan recubrimientos por parte de las especies oxidadas de estaño y/o al efecto geométrico del conjunto. Aunque no se deben descartar los efectos de una interacción Sn-soporte.

5.3.2.1.3. Estabilidad

Uno de los aspectos mas deseados en la preparación de catalizadores, es lograr al menos controlar una pérdida brusca de su actividad inicial en un determinado tiempo de reacción.

En la siguiente figura 55, se ilustra un gráfico de la actividad residual ($Ar = A_o/A_f$), en función de X_{Sn} para los catalizadores objeto de estudio.

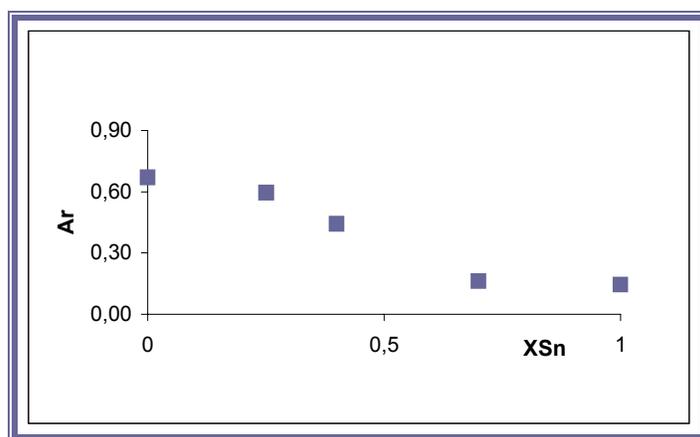


Figura 56. Evolución de la actividad global residual (Ar) en función de X_{Sn} para el sistema Pt-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Al observar el gráfico (figura 55) se aprecia que, indiscutiblemente, la tendencia de los puntos indica una pérdida significativa de estabilidad, a medida que se incrementa la fracción atómica de estaño. Quedando sin experimentar cambios drásticos en la capacidad a mantener su actividad inicial el catalizador bimetálico con $X_{Sn} = 0,25$. Comportamiento este, que se corresponde con sus características de actividad y selectividad. Dado que, al parecer la presencia de PtSn afecta la

formación de MIBK y favorece de Hc, trayendo como consecuencia que las reacciones donde se generan productos de alto peso molecular, causantes de una desactivación violenta de los catalizadores^[11] (figura 56), sea inhibida.

A valores de X_{Sn} mayores a 0.25, la estabilidad comienza a decaer significativamente, debido a que todos los centros metálicos activos (Pt^0 y $PtSn$) comienzan a ser recubiertos por especies oxidadas de estaño, por lo que los sólidos actúan fundamentalmente como catalizadores ácidos, tal y como se pudo apreciar en la figura 54d. Este recubrimiento debería contribuir considerablemente a generar altas proporciones de residuos carbonosos del tipo oxigenado (furoa, isofuroa), los cuales se estarían formando a través de un esquema reaccional como el propuesto en la figura 56^[45], residuos que sin duda explicarían la baja actividad residual que presentan los sólidos catalíticos, en especial los catalizadores Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0,70$ y Sn/HZSM5.

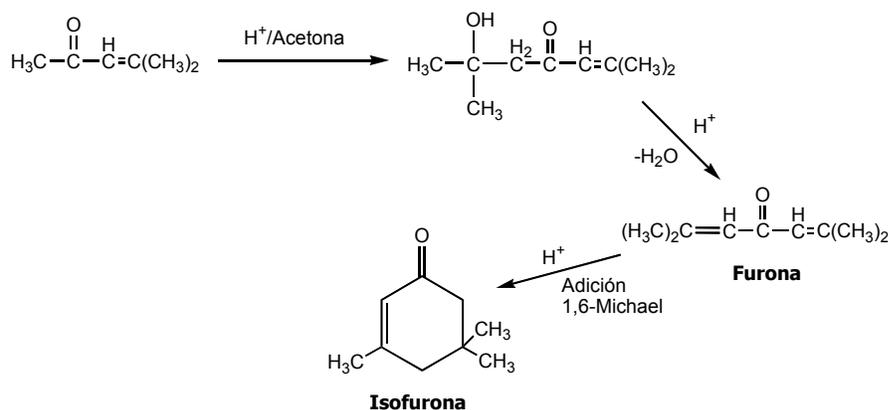


Figura 56. Esquema reaccional para la formación de la Isofuroa

5.3.2.2. Sistema de catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetálicos del tipo Pd-Sn/HZSM5

En la figura 57, se representa de forma comparativa, la evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales mono y bimetálicos del tipo Pd-Sn/HZSM5

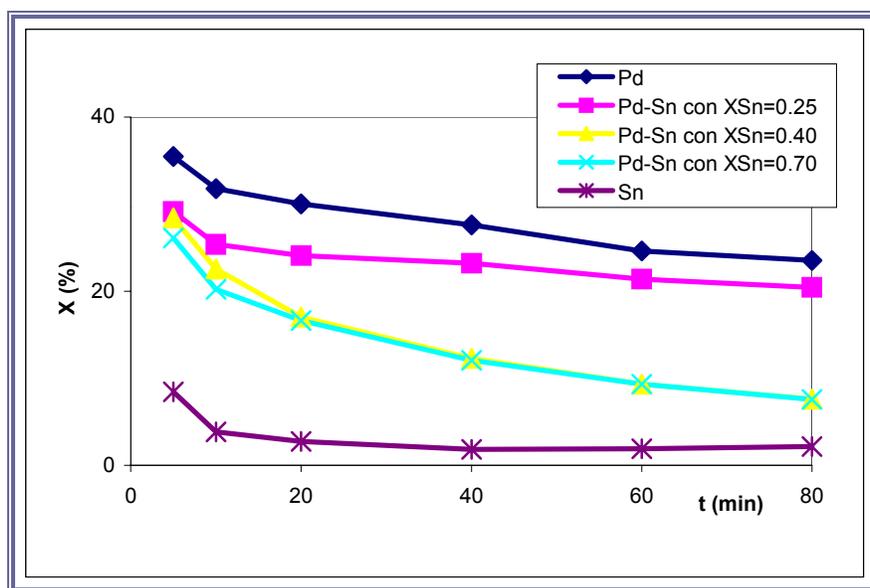


Figura 57. Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el sistema Pd-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 57, el catalizador bimetálico Pd-Sn con $X_{Sn} = 0.25$, exhibe una pérdida gradual en la conversión global, con respecto al catalizador monometálico de paladio. A diferencia los catalizadores Pd-Sn con $X_{Sn} = 0.40$ y $X_{Sn} = 0.70$, presentan conversiones muy similares, es decir, no parecieran verse afectados a causa de un incremento en X_{Sn} , aunque en general todos los catalizadores muestran una disminución en su conversión global, a consecuencia del incremento en la fracción atómica de estaño (X_{Sn}).

En lo que al catalizador monometálico de estaño (Sn/HZSM5) respecta, ya se ha señalado, que solo cataliza reacciones que se favorecen en presencia de sitios ácidos, las cuales provocan una violenta pérdida de actividad a causa de la formación de residuos carbonosos que desactivan el catalizador.

5.3.2.2.1. Actividad

En la figura 58, se representan las actividades iniciales de los catalizadores, en función de la fracción atómica de estaño (X_{Sn}), a fin de correlacionar, su comportamiento en el ambiente de reacción, con la evaluación físico-química.

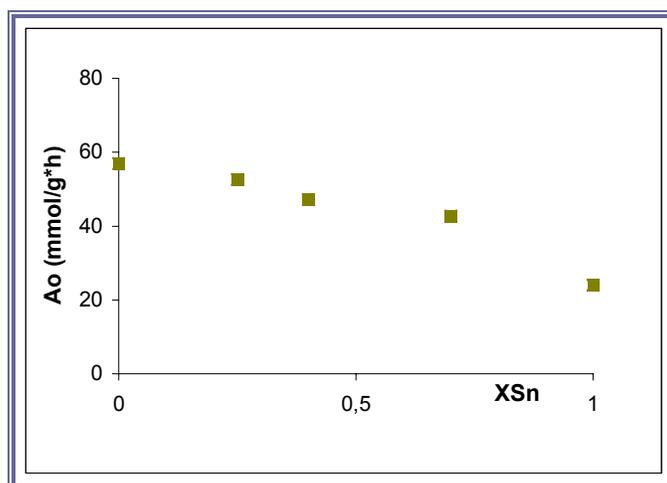


Figura 58. Evolución de la actividad global inicial (A_o) en función de X_{Sn} para el sistema Pd-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Como se aprecia en la figura 58, los catalizadores bimetálicos exhiben una pérdida gradual en su actividad inicial a causa de la adición de estaño, presentando cada catalizador una disminución en dicha actividad, de alrededor del 8% a medida que se incrementa la fracción atómica de estaño.

Puede decirse, que en general la disminución de la actividad inicial que presentan dichos sólidos se debe a la presencia de especies oxidadas (Sn^{+n} , PdO_{ads}), que como ya se han señalado mediante XPS, disminuyen la actividad hidrogenante de los catalizadores, a causa de efectos geométricos, que parecieran ser contrarestados a medida que se incrementa el contenido de estaño, probablemente a causa de otro tipo de efecto geométrico comúnmente conocido como “efecto geométrico del conjunto”, donde la adición de estaño mejora la dispersión de las fases metálicas, permitiendo así que los centros metálicos activos puedan ejercer más favorablemente la función hidrogenante; a tal punto que los catalizadores Pd-Sn con $X_{\text{Sn}} = 0.40$ y 0.70 presentan una actividad catalítica muy similar (figura 57, 58), pareciendo indicar que para $0.70 \geq X_{\text{Sn}} \geq 0.40$, el sistema bimetálico no presenta ningún cambio en su actividad catalítica global.

Por otra parte, cabe la posibilidad de que en el sistema bimetálico Pd-Sn, no se propicie la formación de la aleación sino que en su lugar se tenga estaño en forma metálica (Sn^0), indicando que existe una menor cantidad de especies oxidadas de estaño, en comparación con el sistema bimetálico de platino y eso explique en parte la manera como dicho sistema responde ante el incremento en la X_{Sn} .

5.3.2.2.2 Selectividad

Para evaluar la selectividad que poseen los catalizadores preparados, se presenta en la figura 59, la velocidad inicial de formación de los principales productos en función de la fracción atómica de estaño.

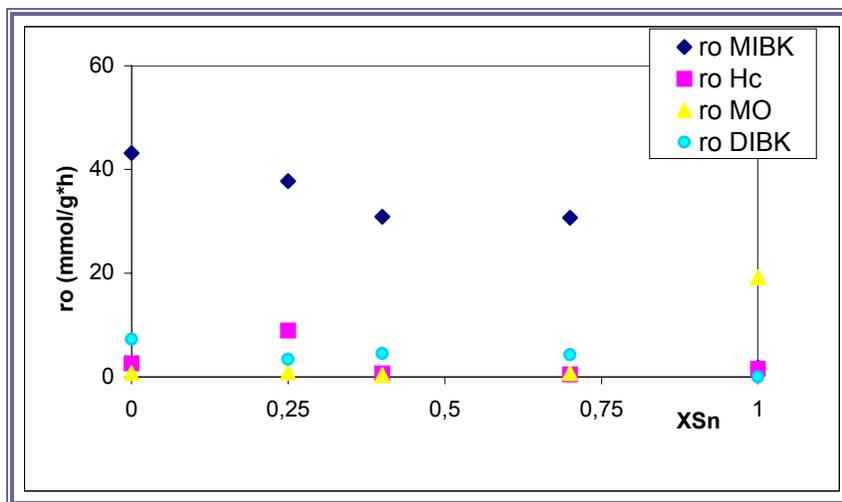


Figura 59. Evolución de la velocidad inicial de formación (ro) de los principales productos obtenidos en la transformación de acetona en función de X_{Sn} para el sistema de catalizadores Pd-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 59, tanto el catalizador monometálico (Pd/HZSM5), como los catalizadores bimetálicos (Pd-Sn/HZSM5), exhiben una elevada selectividad hacia la MIBK; sin embargo, se aprecia una leve caída en ro_{MIBK} a medida que la fracción atómica de estaño (X_{Sn}) incrementa. Por otra parte es observable, que ro_{Hc} exhibe un incremento inicialmente sobre el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0,25$, para posteriormente anularse su producción. La formación del principal intermediario de la MIBK, es decir, el MO, no se produce en mayor escala sobre los catalizadores bimetálicos, solo se observa una producción importante en el sólido Sn/HZSM5.

Todo lo contrario pasa con la roDIBK, la cual se forma en mayor proporción con los productos minoritarios anteriores (Hc y MO), esto pudiera explicarse, dado que la DIBK parece formarse a partir del MO y Acetona.

Como ya se discutió el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$, genera un incremento significativo en la ro Hc (figura 59), que se traduce en un cambio en la selectividad de dicho catalizador, al punto de resultar ser el sólido menos selectivo del sistema de catalizadores, tal como se puede apreciar en la tabla 14.

Tabla 14. Relación entre la velocidad de formación de MIBK y la velocidad de formación de hidrocarburos a isonversión de 10%

Catalizadores	MIBK/Hc	MIBK	Hc
0.3%Pd/HZSM5	22,4	9,0	0,4
Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$	7,00	7,7	1,1
Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.40$	47.5	9.5	0,2
Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.70$	82,0	8,2	0,1
0.3%Sn/HZSM5	0,70	0,7	1,0

A partir de la relación MIBK/Hc (tabla 14), se puede apreciar como a $X_{Sn} \geq 0.40$ la selectividad hacia la hidrogenación del doble enlace C=C tiende a incrementar la roMIBK, convirtiéndose el catalizador Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.70$ en el sólido más selectivo hacia la formación del producto de interés.

Para entender como en dicho sistema, el incremento de la X_{Sn} , afecta la selectividad en el ambiente de reacción, se ilustra de manera comparativa, como se generan los productos sobre cada catalizador preparado, en la figura 60.

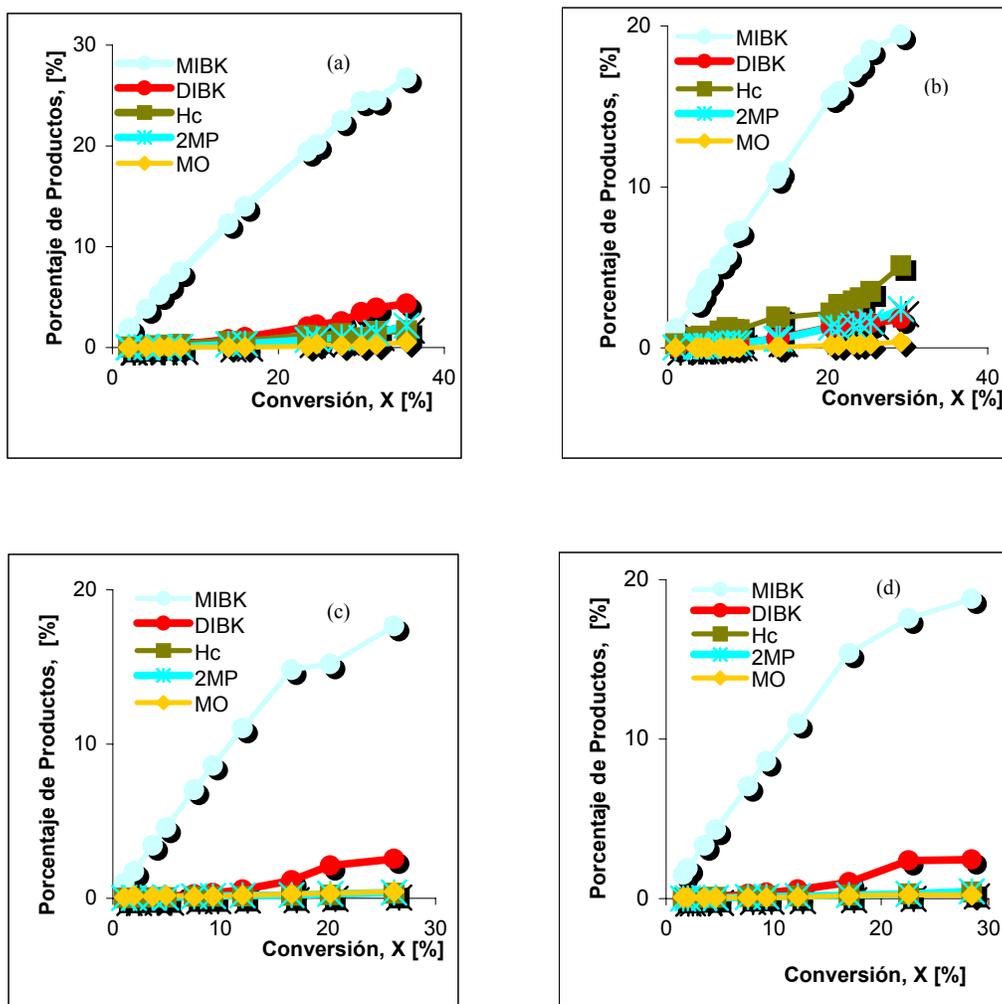


Figura 60. Distribución de productos sobre los catalizadores:
(a) Pd/HZSM5, (b) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$, (c) Pd-Sn/HZSM5
con $X_{Sn}= 0.40$, (d) Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.70$,
durante la transformación de acetona.

Como se puede apreciar en la figura 60a, el catalizador monometálico de paladio, presenta una fase metálica activa (Pd^0) vista por XPS, capaz de hidrogenar selectivamente no solo el enlace C=C presente en el mesitil óxido (MO) sino que también hidrogena el doble enlace olefínico presente en la furona para finalmente formar la DIBK, aunque también se generan hidrocarburos y 2-metil-pentano.

En contraste, sobre el catalizador bimetálico con $X_{Sn}=0.25$ (figura 60b) se puede observar un incremento hacia la producción de hidrocarburos livianos (Hc), lo que significa que mejora sustancialmente la velocidad de hidrogenación del enlace carbonilo de la acetona. Por el contrario la roDIBK disminuye sensiblemente. Esta pérdida de selectividad puede ser atribuida principalmente a efectos de tipo electrónico asociados con la presencia de una aleación PdSn, tal como se planteó a través de XPS, aunado a esto, en el sistema Pt-Sn a esa misma X_{Sn} , la selectividad hacia la formación de hidrocarburos mostró un incremento. Estos resultados pudieran indicarnos una tendencia de los catalizadores a formar aleaciones cuando las X_{Sn} son bajas, tal y como, se ha reportado en la literatura^[32,67]. Además podría esto, indicar de algún modo el hecho de que las aleaciones tienden a hidrogenar muy selectivamente el enlace carbonilo presente en la acetona. Como ya se ha señalado, al formarse la aleación la capacidad de adsorción de hidrógeno del metal químicamente activo disminuye y por ende repercute considerablemente en las propiedades catalíticas del catalizador^[72].

Por otra parte, en caso de que la señal del catalizador bimetálico Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} = 0.25$ que se aprecia por XPS en 485.5 eV no corresponda al de una aleación PdSn, entonces debería ser asignada a Sn^0 y realmente no se conoce si dicho metal en su forma activa sea capaz de hidrogenar un enlace carbonilo. Además, en el catalizador monometálico de estaño, no se tiene una señal por XPS atribuible a Sn^0 y dicho catalizador presenta casi las mismas propiedades catalíticas que exhibe el soporte en la reacción, tal y como puede apreciarse en la figura 61 y 62. Apreciándose en ambos sólidos que la función que prevalece es la catálisis ácida, la cual propicia la formación del mesitil óxido a través de la aldolización y deshidratación de las moléculas de acetona.

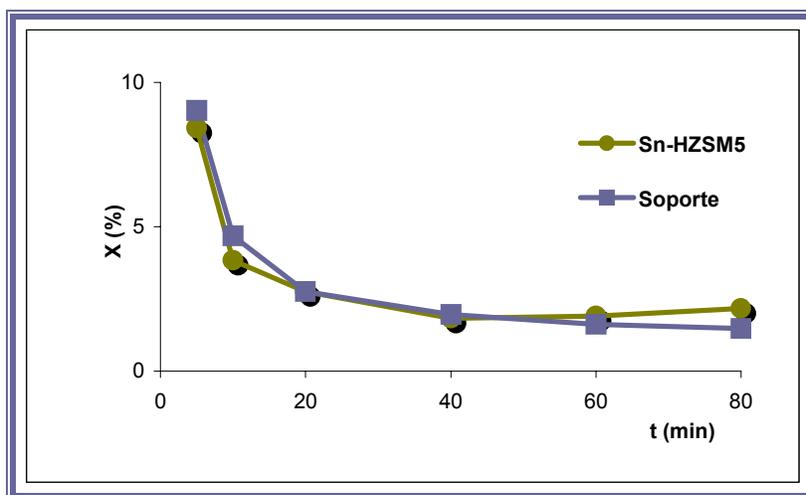


Figura 61. Evolución de la conversión de acetona (X) en función del tiempo de reacción (t) para el catalizador Sn/HZSM5 y el soporte (HZSM5) a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

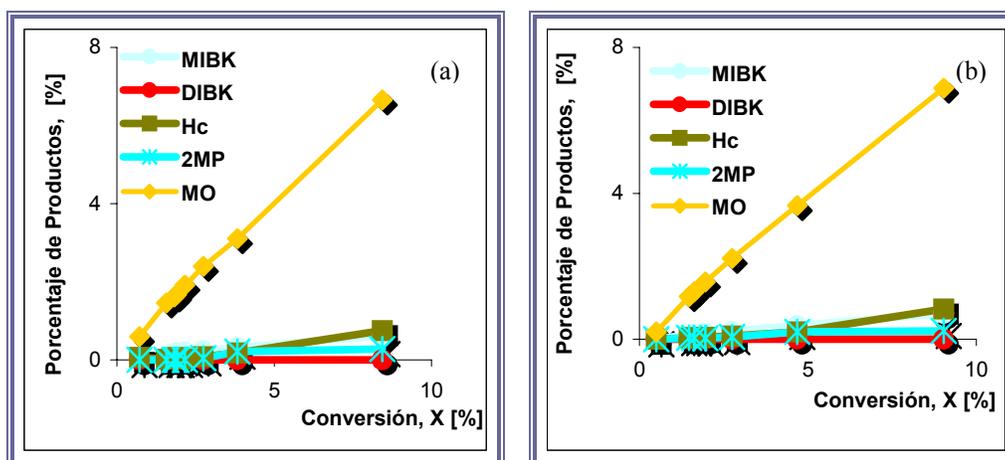


Figura 62. Distribución de productos sobre los catalizadores: (a) Sn/HZSM5, (b) HZSM5 durante la reacción de transformación de acetona.

En lo que respecta a los catalizadores bimetálicos con mayor fracción atómica de estaño (figura 60c y 60d) puede apreciarse como hidrogenan muy selectivamente al mesitol óxido para generar la MIBK. Si comparamos dichos catalizadores con el catalizador monometálico de paladio (figura 60a) es observable como en presencia de los sólidos bimetálicos la reacción de competencia (formación de hidrocarburos) es casi anulada, mejorando la selectividad hacia el producto de interés a medida que se tiene mayor contenido de estaño, tal como se señaló anteriormente y se puede apreciar en la tabla 14.

Este comportamiento es curioso, en comparación al sistema ya antes estudiado (Pt-Sn), e indica, que definitivamente la naturaleza del paladio, da cabida a respuestas más positivas a las observadas en los catalizadores bimetálicos con platino, ante la presencia de un segundo metal (Sn).

Ahora bien, comprender que acontece realmente en la superficie de los catalizadores bimetálicos y su mecanismo de acción ante los procesos de adsorción de los reactivos, es verdaderamente una tarea difícil, que involucra la aplicación de un sin fin de evaluaciones físico-químicas. Pero que con ayuda de otras técnicas de análisis pueden ser esclarecidos.

Como ya se ha estudiado^[32], la adición de un segundo metal puede producir cambios sorprendentes en la selectividad de una reacción, a causa de un efecto de redispersión (dilución) de los átomos metálicos activos, conocido como efecto del conjunto. Dado que, existen reacciones que se favorecen en superficies metálicas activas altamente dispersas (un solo átomo) y otras que por el contrario requieren de la presencia de agregados metálicos (un conjunto de átomos).

Los resultados aquí presentados, presentan una muy buena concordancia, con los encontrados por dichos autores^[32]. Dado que a mayores fracciones atómicas de estaño, se aprecian mejoras en la selectividad, pareciendo indicar que posiblemente la adición de un segundo metal haya generado una redispersión de la fase metálica activa permitiendo así que el Pd⁰ pueda hidrogenar selectivamente el C=C para producir la MIBK, mejor de lo que originalmente el catalizador monometálico lo hace.

En resumen, los cambios en selectividad que se observan en los catalizadores Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} \geq 0.40$ pueden ser atribuidos a: el “efecto geométrico del conjunto”. Aunque por otra parte, cabe destacar que a $X_{Sn} = 0.70$ puede prevalecer una interacción estaño-soporte y consecuentemente la cantidad de especies oxidadas de estaño sea menor ó las interacciones metal-metal no sean muy favorecidas, tal como ya ha sido reportado^[60]. Lamentablemente, no se puede corroborar, ni descartar ninguno de los fenómenos recién expuestos, pero pueden esclarecer los cambios en selectividad que exhiben los catalizadores en estudio.

5.3.2.2.3 Estabilidad

En la figura 63, se representa la actividad residual de los catalizadores en función de la X_{Sn} , a fin de evaluar la capacidad de los catalizadores a mantener su actividad inicial.

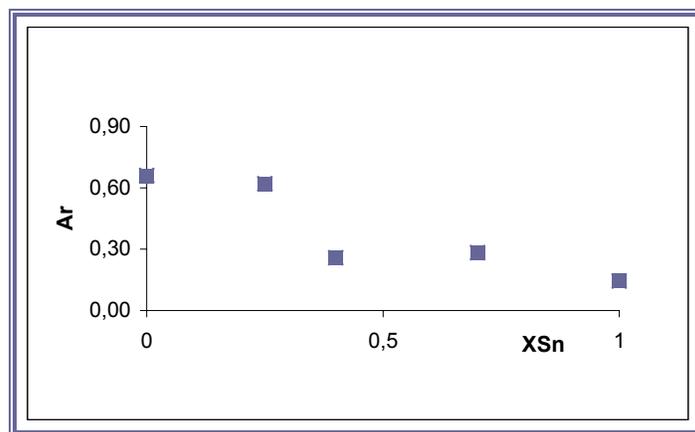


Figura 63. Evolución de la actividad global residual (Ar) en función de X_{Sn} para el sistema Pd-Sn/HZSM5 a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Como ya ha sido reportado por Melo y colaboradores^[11] la pérdida de estabilidad para éstos sistemas se encuentra asociada a: 1) la generación de productos de alto peso molecular, caracterizados por presentar grandes

diámetros cinéticos, causantes de la obstrucción de los poros del soporte empleado, 2) un posible envenenamiento de los centros metálicos (Pd^0), por parte de las moléculas de agua provenientes de las reacciones de deshidratación durante la transformación de acetona, lo que pudiera facilitar la formación de especies del tipo PdO , las cuales poseen una menor actividad hidrogenante.

5.3.3 Comparación entre los catalizadores bifuncionales monometálicos y bimetalicos del tipo Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5.

5.3.3.1 Actividad

En la figura 64, se representa en forma comparativa la actividad inicial que presentan los catalizadores que conforman el sistema Pt-Sn y el sistema Pd-Sn.

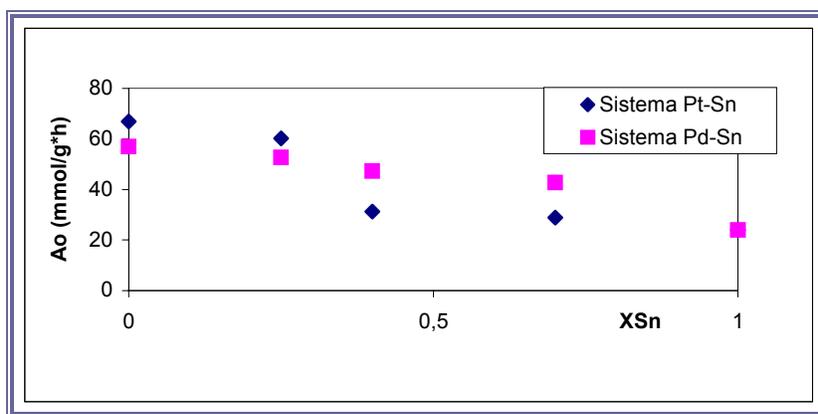


Figura 64. Comparación de la actividad global inicial (A_0) en función de la X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a $160\text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm , $P_{\text{Ac}}/P_{\text{H}_2} = 3$ y $\text{WHSV} = 9,4\text{ h}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 64, la actividad inicial en el sistema Pt-Sn se ve más afectada a causa del incremento de X_{Sn} que el sistema Pd-Sn. Ello puede ser explicado principalmente en base a la presencia de especies oxidadas de estaño. En contraste, el sistema Pd-Sn, independientemente de la formación de

una alta proporción de especies oxidadas de estaño y paladio (Sn^{+n} , PdO_{ads}), no exhibe una disminución brusca en su actividad inicial global, como ya se discutió, dicho comportamiento ha de estar asociado con fenómenos muy particulares que se suscitan a nivel superficial de éstos sólidos catalíticos a causa de las interacciones metal-metal y metal-soporte.

En líneas generales, en el sistema Pt-Sn intervienen efectos electrónicos y geométricos que desfavorecen el comportamiento catalítico de los sólidos, mientras que en el sistema Pd-Sn, pareciera que los efectos de tipo geométrico causados por la existencia de especies oxidadas son contrarrestados por: el efecto geométrico del conjunto (redispersión de las fases metálicas) y/o una interacción Sn-soporte.

5.3.3.2 Selectividad

En la figura 65, se representa en forma comparativa la velocidad inicial de formación de MIBK en función de la X_{Sn} para cada catalizador preparado.

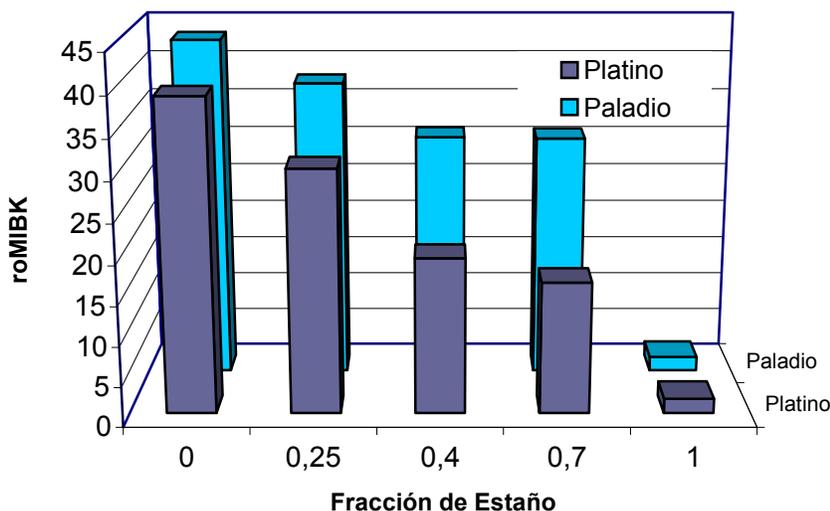


Figura 65. Comparación de la roMIBK en función de X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Al comparar ambos sistemas se observa claramente en la figura 65, como el catalizador monometálico y los bimetálicos de paladio exhiben una mayor selectividad hacia la obtención de MIBK. En otras palabras la naturaleza del metal activo (paladio) favorece considerablemente la generación del producto deseado, a través de la hidrogenación selectiva del enlace C=C presente en el MO. Además los catalizadores Pd-Sn no experimentan cambios bruscos en su selectividad con el incremento de la X_{Sn} .

Particularmente en los catalizadores de paladio con mayores fracciones atómicas de estaño, se logra generar casi el mismo porcentaje del producto de interés, el porque de dicho comportamiento ya ha sido discutido y en general puede deberse a un fenómeno de redispersión y/o a una interacción Sn-soporte que imposibilita una interacción entre las especies metálicas.

El comportamiento catalítico que muestra el sistema Pt-Sn puede ser explicado en base a que, el platino posee una alta capacidad hidrogenante y por tanto tiende a hidrogenar tanto el enlace C=C como el enlace C=O, lo que conlleva a la catálisis de la reacción donde se producen los hidrocarburos, aunado a esto al parecer la formación de aleaciones PtSn, favorecen dicha reacción parásita. De aquí que tanto la presencia de especies bimetalicas, como de especies oxidadas solo representan un verdadero obstáculo ante la función hidrogenante por parte del centro metálico activo en especial, hacia la generación del producto de interés.

5.3.3.3 Estabilidad

En la figura 66, se ilustra de manera comparativa las actividades residuales que presentan los catalizadores preparados.

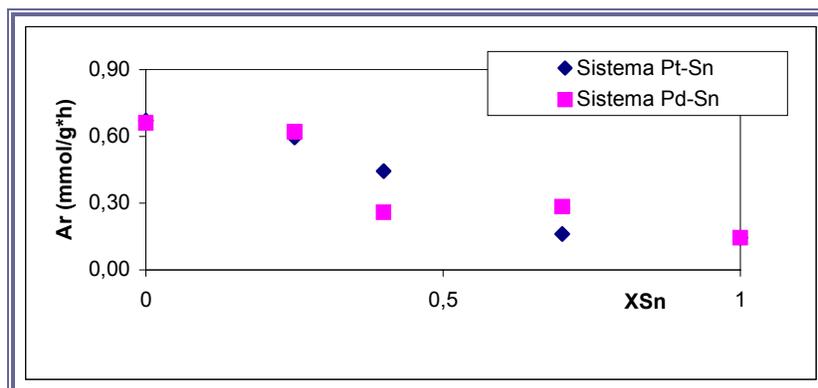


Figura 66. Comparación de la actividad residual (A_r) a los 80 min de reacción en función de la X_{Sn} para ambos sistemas de catalizadores a 160 °C, 1 atm, $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$ y $WHSV = 9,4 \text{ h}^{-1}$.

Como se puede observar en la figura 66, a valores de X_{Sn} mayores a 0.25, la estabilidad comienza a decaer significativamente en ambos sistemas, en el sistema Pt-Sn esto sucede principalmente debido a un efecto de tipo geométrico y electrónico, donde las especies oxidadas de estaño pudiesen estar cubriendo los centros metálicos, formando una especie de decorado sobre éstos, trayendo como consecuencia un incremento en la generación de residuos carbonosos que

desactivan los sólidos. De hecho Neri *et al* [69] señalan que a altas relaciones Sn/Pt el estaño actúa como veneno para los sitios metálicos, lo que significaría que las moléculas de H₂ son cada vez menos activadas, fenómeno que incide de manera notable en la estabilidad de los catalizadores.

En el sistema Pd-Sn para $0.70 \geq X_{Sn} \geq 0.40$, se tiene casi la misma estabilidad (figura 66), como se pudo observar (figura 57) dichos catalizadores exhiben una actividad catalítica muy similar, a pesar del incremento en la fracción atómica de estaño, dicho comportamiento pareciera indicar que de algún modo los efectos de tipo geométricos son minimizados a causa de la existencia de especies oxidadas de estaño en menor cantidad, y que pudiera estar atribuida a una posible interacción estaño-soporte, a un efecto de redispersión de las fases metálicas y/o al fenómeno de spillover.

6. CONCLUSIONES

Mediante el análisis de los resultados obtenidos en el presente Trabajo Especial de Grado se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- En lo que al método de preparación concierne, se corrobora la eficiencia del método de intercambio-impregnación, como una metodología a seguir para introducir fases metálicas en la matriz zeolítica.
- En base a los estudios de caracterización realizados mediante Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X se pudo determinar:
 - La presencia de las fases metálicas en su forma químicamente activa (Pt^0 , Pd^0) en los sólidos Pt/HZSM5, Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ y Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$ respectivamente.
 - La formación de especies oxidadas de estaño, en los catalizadores Sn/HZSM5, Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$
 - La existencia de una interacción entre las fases metálicas platino y estaño (aleación) en el catalizador Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}= 0.25$
 - La existencia de una interacción metal-soporte (Sn-HZSM5) en el catalizador monometálico de estaño.
- La Resonancia Paramagnética Electrónica nos permitió confirmar los resultados encontrados a través de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.
- La evaluación de los sólidos a través de Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃), pone en evidencia que los catalizadores del tipo Pd/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5 con $X_{Sn}=0.25$, experimentan una modificación de las propiedades ácidas iniciales de soporte, a causa de la introducción de la fase metálica de paladio.

- En la reacción de hidrogenación de tolueno la actividad hidrogenante de los sólidos preparados disminuye a medida que se incrementa la fracción atómica de estaño (X_{Sn}), principalmente a causa de efectos de tipo electrónico y/o geométrico.
- La actividad hidrogenante de los catalizadores no solo depende del número y naturaleza de los átomos metálicos accesibles sino también de las propiedades ácidas del soporte, la cual es apreciable en los catalizadores de paladio.
- En lo referente al comportamiento catalítico de los sólidos evaluados mediante la reacción modelo de Transformación de Acetona:
 - La selectividad hacia el producto de interés depende de la naturaleza de la fase metálica activa soportada. Los catalizadores del sistema Pd-Sn son más selectivos hacia la producción de MIBK que los sólidos del tipo Pt-Sn.
 - En los catalizadores con menores fracciones atómicas, predominan los efectos de tipo electrónico, en particular sobre los catalizadores Pt-Sn/HZSM5 con $X_{Sn} \leq 0.40$. Donde la existencia de especies bimetálicas (PtSn), inhiben la reacción en donde se genera el producto de interés (MIBK), pero favorece la hidrogenación del enlace carbonilo.
 - Para el caso de los catalizadores con mayor fracción atómica de estaño ($X_{Sn}=0.70$), los cambios en selectividad pueden ser atribuidos principalmente a efectos de tipo geométricos (redispersión de las fases metálicas) y/o la existencia de una fuerte interacción Sn-soporte. Aunque no se descartan los efectos de tipo electrónico.

- El incremento de la fracción atómica de estaño genera una disminución de la actividad y estabilidad de los catalizadores bimetálicos, principalmente a causa de efectos geométricos por el enriquecimiento de especies oxidadas de estaño, las cuales impiden la accesibilidad tanto de hidrógeno como de las moléculas de sustrato hacia los centros metálicos activos.

- El comportamiento catalítico que presentan los catalizadores bifuncionales bimetálicos preparados indica que dichos sólidos son poco atractivos para ser empleados, en la síntesis de MIBK.

7. RECOMENDACIONES

La realización de este Trabajo Especial de Grado permite sugerir las siguientes recomendaciones:

- Evaluar los catalizadores Pd-Sn/HZSM5 a través de la técnica de adsorción y desorción de piridina seguida por infrarrojo, a fin de determinar el efecto de la fase metálica soportada en la variación de la densidad y fuerza de los sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis.
- Evaluar el resto de los catalizadores preparados mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), para determinar si a medida que se incrementa la X_{Sn} , aumenta la cantidad de las especies oxidadas de estaño y/o la existencia del algún tipo de interacción Sn-soporte, como se observó en el catalizador monometálico de Sn.
- Realizar Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) a todos los catalizadores, para determinar la dispersión de las fases metálicas soportadas y así corroborar ó descartar que la adición de mayores cantidades de estaño, provoquen un efecto de redispersión de las mismas (efecto geométrico del conjunto).
- Evaluar los catalizadores con fracciones atómicas $X_{Sn} \leq 0.40$ a través de Espectroscopía Mossbauer, a fin de corroborar la existencia de aleaciones y determinar su composición, en los sólidos Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn/HZSM5.
- Evaluar los catalizadores Pt-Sn/HZSM5 y Pd-Sn con $X_{Sn} = 0.70$ a través de espectroscopía Mossbauer, para determinar los estados de oxidación del estaño, y la coordinación de su átomos, a fin de confirmar la existencia de una interacción Sn-soporte que induce a la formación de aluminato de estaño.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Página web: <http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/zeolita.htm> - 3k
2. G. Giannetto, A. Montes et al. Zeolitas: Caracterización, propiedades y aplicaciones industriales, 2^{da}. Edición, marzo 2000, Ediciones Innovación Tecnológica.
3. L. Melo, Estudio de la transformación de acetona en MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt-HZSM5. Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería. U.C.V. (1995).
4. P.V. Chen, S.J. Chu, N.S Chang, T.J Chiang, L.Y. Chen. Stud. Surf. Sci. Catal., 46 (1984) 83.
5. D. Goñi, L. Melo, G. Gianetto, P. Magnoux, M. Guisnet, N. Lavaud. Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I (2000) 413.
6. D. Velásquez, Transformación de acetona en MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/HZSM5. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ingeniería U.C.V. (1997).
7. R. Morales, L. Melo, A. Llanos, M. Mediavilla, D. Moronta, J.L. Brito, E. Rodríguez. Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I (2000) 366.
8. Página web: <http://webs.ono.com/usr006/orene/quimica/es/zeolitas/zeolitas.htm>
9. Página web: <http://www.redhucyt.oas.org/mercocyt/proyectoscb/pv5.htm>
10. R. Morales, Transformación de acetona sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H[AL]ZSM5. Trabajo Especial de Grado, Dpto. de Química. U.S.B. (2002)
11. F. Belandria y I. Rivas, Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt,Pd/ZEOLITA. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. U.C.V. (2000)

12. M. Pérez y C. Scott, Preparación de Catalizadores Industriales en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores, Isla de Margarita, Venezuela, (2002)
13. Página web: <http://www.zeolites.ethz.ch/zeolites/sdt/atlas.htm>
14. G. Vitale, Difracción de Rayos X de muestras en polvo en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores, Isla de Margarita, Venezuela, (2002)
15. C. M. López, en Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, CYTED, Mérida, Venezuela, (2000) 40.
16. L. Expósito, Síntesis y caracterización de zeolitas beta y ZSM-20 a base de aluminio. Trabajo Especial de Grado. U.C.V. (1995)
17. S. Yunes, Caracterización Textural de Catalizadores en Primera Escuela Iberoamericana sobre Preparación, Caracterización y Escalamiento de Catalizadores, Isla de Margarita, Venezuela, (2002)
18. S. Yunes, en Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, CYTED, Mérida, Venezuela, (2000) 54.
19. F. E. Imbert, S. L. González Cortes, J. C Hernández y Alvaro Uzcátegui, en: Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, CYTED, Mérida, Venezuela, (2000) 104.
20. Página web: <http://www.chem.tuttori-u.ac.jp/~niwa/katada/OMC5/>
21. Página web: www.uksaf.org/tech/tpd.html
22. C. Gómez, Transformación de acetona en metil isobutil cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HZSM5. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. U.C.V. (1997)
23. G. Giannetto, Catalizadores bifuncionales a base de zeolita, CYTED. Tamices moleculares, 1er Curso Iberoamericano, (1993). 44
24. J.A. Rodríguez and D.W. Goodman, Phys. Chem., 1991, 95, 4196-4206
25. J.A. Rodríguez, Surf. Sci. Rep., 1996, 24, 223-287

26. C. Xu and B.E. Koel, Surf. Sci., 1995, 327, 38-46
27. J.K. Clarke, Chem Rev., 1975, 75, 291-305
28. K. C. Taylor, Catal. Rev. Sci. Eng., 1993, 35, 457-481
29. V. Poncic and C.G. Bond, Stud. Surf. Sci. Catal., 1995, 95, 299-391
30. B. E. Nieuwenhuys, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis (eds King, D. A. and Woodruff, D. P.), Elsevier, Amsterdam, 1993, vol. 6, pp. 185-224
31. B. A. Horrel and D. L. Cocke, Catal. Rev. Sci. Eng., 1987, 29, 447-491
32. Página web: <http://www.iisc.ernet.in/~currsci/nov10/articles16.htm>
33. J. C. Bertolini and J. Massardier, Catal. Lett., 1991, 9, 183-188
34. Página web: <http://www.chem.qmw.ac.uk/surfaces/scc>
35. Página web: http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/htm/SEC_4.html-27-
36. C. L. Pick, Influencia del tratamiento térmico sobre la actividad de los catalizadores de Pt-Re/Al₂O₃ preparados por reducción catalítica. XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis. Sep 1994. Chile.
37. A. Montes y G. Giannetto, en: Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, CYTED, Mérida, Venezuela, (2000) 181.
38. C. Urbina de Navarro, en: Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes, CYTED, Mérida, Venezuela, (2000) 65.
39. Página web: <http://goliath.inrs-ener.quebec.ca/surfsci/index.html>
40. Página web: <http://matsci.uah.edu/CourseWare/mts723/lectures/>
41. Página web: <http://www.unizar.es/acz/AcademicosNumerarios/Discursos/Alonso.pdf>
42. J. Chupin, N.S. Gnep, *et al*, *Appl. Catal. A : General*, 2001, 206, 43-56
43. A. Stanislaus and B. H. Cooper. *Catal. Rev. – Sci. Eng*, 1994, 36(1), 75-123
44. L. Melo, P. Magnoux, *et al*, XIII Encuentro Nacional de Catálisis, 1995, 119

45. L. Melo, G. Giannetto, *et al*, *Catal. Lett.*, 1997, 44, 201-204
46. L. Melo, G. Giannetto, *et al*, *Catal. Lett.*, 1999, 60, 217-222
47. L. Melo, D. Velásquez, *et al*, *Catal. Lett.*, 2002, 78, 57-63
48. C. Audo, J.F. Lambert, *et al*, *Catal. Today*, 2001, 65, 157-162
49. H. Armendáriz, A. Guzmán, *et al*, Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I (2000) 140
50. F. Coloma, A. Sepúlveda-Escribano, *et al*, *Appl. Catal. A: General*, 1996, 148, 63-80
51. V. Ponc, *Appl. Catal. A: General*, 1997, 149, 27-48
52. J.L. Guth y Ph. J. Caultet, *Chim. Phys.*, 1986, 83, 155
53. H. van Koningsveld, H. van Bekkum *et al*, *Acta Cryst. B*43, 1987, 127-132
54. A. Lugstein, A. Jentys, *et al*, *Appl. Catal. A: General*, 1998, 166, 29-38
55. Z. Fu, D. Yin, *et al*, *Appl. Catal. A: General*, 1995, 124, 59-71
56. L. Gucci, *New Frontiers un catalisis*. Número 75-B Editorial Elsevier
57. J. Llorca, N. Homs, *et al*, *Appl. Catal. A: General.*, 1999, 189 77-86
58. E. Adam, *XPS and auger Handbook*, VG Scientific, The Birches Industrial Estate (1991)
59. K. Balakrishnan y J. Schwank, *J. Catal.*, 1991, 127 287-306
60. F. Coloma, A. Sepulveda-Escribano, *et al*, *Appl. Catal. A: General.*, 1996 231-248
61. B. Sexton, A. Hughes, *et al*, *J. Catal.*, 1984, 88, 466
62. H. Lieske y J. Völter, *J. Catal.*, 1984, 90 96
63. M. Fraga, E. Souza, *et al*, *Appel in Anais do 12º Congresso Brasileiro de catálise*, 2003, 926
64. Página web:<http://sunsite.wits.ac.za/conferen/isiam backup/abstract/sales.html>
65. R. Burch, *J. Catal.*, 1981, 48, 477

66. E. A. Sales, J. Jove, et al, J. Catal., 2000, 195, 88
67. J. Arana, J. Llorca, et al, Chem. Matter., 1998, 10 1333-1342
68. J. Llorca, N. Homs, et al, J. Catal. 1997, 166 44-52
69. G. Neri, C. Milone, et al, Appl. Catal. A: General., 2002, 227 105-115
70. J. Llorca, P. Ramirez, et al, J. Mol. Catal. A: Chemical., 1997, 118 101-111
71. J. Goetzs, M. A. Volpe, J. Catal., 1995, 153 86
72. E. W. Shin, J. Kang, et al, Appl. Catal. A: General., 2002, 223 161-172
73. J. Batista, A. Pintar, et al, Appl. Catal. A: General., 2001, 206 113-124
74. J. C. Vedrine, M. Dufaux, et al, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1978, 74
440 – 449
75. E. A. Braga, R. C. Santos, et al, Anais in do 12º Congresso Brasileiro de catálise. 2003, 403
76. A. M. Molenbroek, S. Hukka, et al, J. Phys. Chem B., 1998, 102 10680
77. L. Melo, A. Llanos, et al, J. Mol. Catal. A: Chemical 2002, 177 281-287
78. J.S. Homez, J.L. Sánchez, et al, Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I (2000), 105
79. C. Larese, J.M. Campos-Martín, et al, Proc. XVII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol I (2000) 129
80. C. Quintero, D. Rodríguez, et al, V Congreso Venezolano de Química – XVI Encuentro Nacional de Catálisis, Maracaibo (2001) 923
81. S. Rojas, P. Terreros, et al, J. Mol. Cat. A: General., 2003, 206 299-311
82. J. Chupin, M. Guisnet, et al, Appl. Catal. A : General., 2001, 206 43-56
83. G. Smith, S. Tjandra, et al, J. Catal., 1996, 161 441-452
84. J. A. Konvalinka, J. J. F. Scholten, J. Catal., 1977, 48 374-380
85. A. Rochefort, J. Andzelm, et al, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112 8229
86. Z. Poltarzewski, S. Galvano, et al, J. Catal., 1986, 102 190

87. E. Troconi, D. Galvano, et al, Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29 1766
88. S. Galvano, C. Milone, et al, J. Mol. Catal., 1990 58 215
89. S. Galvano, A. Donato, et al, J. Mol. Catal., 1987 42 379

ANEXO I

Clasificación de las zeolitas según Meier ^[2]

TIPO	ZEOLITA	TIPO	ZEOLITA
ABW	Li-A(BW)	LIO	Liotita
AFG	Afghanita	LOS	Losod
AFI	AlPO ₄ -5	LTA	A
ANA	Analcina	LTL	L
BIK	Bikiatita	MAZ	Mazzita
BRE	Brewsterita	MEL	ZSM-11
CAN	Cancrinina	MEP	Melanophlogita
CHA	Chabacita	MER	Merlionita
DAC	Dachiardita	MFI	ZSM-5
DOH	Dodecsil-1H	MOR	Mordenita
FAR	TMA-E(AB)	MTN	ZSM-39
EDI	Edingtonita	NAT	Natrolita
EPI	Epistilbita	OFF	Ofertita
ERI	Heroinita	PAU	Paulingita
FAU	Faujasita	PHI	Phillipsita
FER	Ferrierita	RHO	Rho
GIS	Gismondina	SCA	Scapolita
GME	Gmelinita	SOD	Sodalita
HEU	Heulandita	STI	Stilbita
KFI	ZK-5	THO	Thomsonita
LAU	Laumontita	TON	Theta-1
LEV	Levynita	YUG	Yugawaralita

ANEXO II

Clasificación estructural de las zeolitas según Breck

<p>GRUPO 1 (U.S.E.S4R/4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Analcina - Harmoton - Philipsita - Gismondina - Zeolita P - Paulingita - Laumontita - Yugawaralita <p>GRUPO 2 (U.S.E S6R/6)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Erionita - Offretita - Zeolita T - Levinita - Zeolita Omega - Hidrosdalita - Losod <p>GRUPO 3 (U.S.E D4R/4-4)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Zeolita A - ZK-4 <p>GRUPO 4 (U.S.E S6R/6-6)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Faujasita - Zeolita X - Zeolita Y 	<ul style="list-style-type: none"> - Chabacita - Gmelinita - ZK-5 - Zeolita L <p>GRUPO 5 (U.S.E /4-1)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Natrolita - Scolecita - Mezolita - Thomsonita - Gonnardita - Edintonita <p>GRUPO 6(U.S.E /5-1)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mordenita - Dakiardita - Ferrierita - Epistilbita - Bikiatita <p>GRUPO 7(U.S.E /4-4-1)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Heulandita - Clinoptilonita - Estilbita - Brewsterita
--	--

ANEXO III

Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer

<p>GRUPO DE ANALCIMA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Analcina - Warakita - Leucita - Pollucita - Viseita - Kehoeita <p>GRUPO DE LA NATROLITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Natrolita - Scolecita - Mesolita - Thomsonita - Gonnardita - Edingtonita - Metanatrolita <p>GRUPO DE LA HEULANDITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Heulandita - Clinoptilonilita - Brewsterita - Stilbita - Stellerita - Barrerita <p>GRUPO DE LA PHILIPSITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Philipsita - Harmoton - Zeolita P - Gismondina 	<ul style="list-style-type: none"> - Garronita - Yugawaralita <p>GRUPO DE LA MORDENITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mordenita - Ferrierita - Dachiardita - Epistilbita - Bikiatita <p>GRUPO DE LA CHABACITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chabacita - Gmelinita - Erionita - Offretita - Levynita - Mazzita - Zeolita L - Hidrato de sodalita - Hidrato de Cancrinita - Losod <p>GRUPO DE LA FAUJASITA</p> <ul style="list-style-type: none"> - Faujasita (zeolita X y Y) - ZSM-3 - Paulingnita - Zeolita A - Rho - ZK-5
---	---

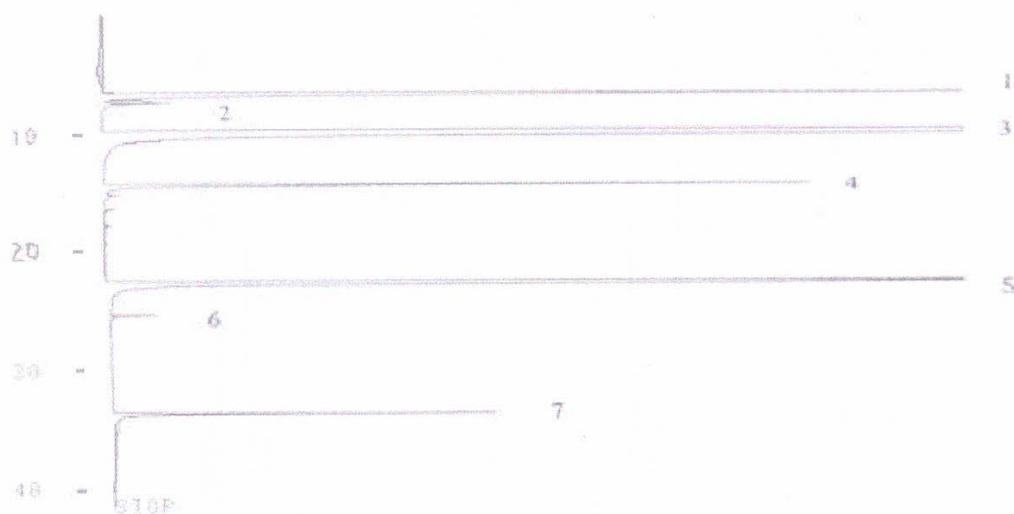
ANEXO IV

Clasificación genética de las zeolitas

Modulo Genetico	Tipo Estructura	Modulos Geneticos	Tipo Estructura
GRUPO I ELEMENTO GENETICO C4 			
1 C4 	ABW	2 C4 	LYA
2 C4 	YUG	3 C4 	CHA, FAU, SMC, RFI
2 C4 	BRE	4 C4 	MER, RHO
2 C4 	BIS, PHI	n C4 ? 	PAU
GRUPO II ELEMENTOS GENETICOS C4 Y T1  			
1 C4 + 1 T1 	EDI, NAT, THO	2 C4 + 1 T1 	MEL, STI
GRUPO III ELEMENTOS GENETICOS C4 Y C6  			
2 C4 + 1 C6  	OFF, ERI, FAB, LEV	3 C4 + 1 C6  	LTL, MAZ
GRUPO IV ELEMENTOS GENETICOS C6 Y T1  			
1 C6 + 1 T1 	BIK	2 C6 + 1 T1 	FER
2 C6 + 1 T1 	MEL, MFI	2 C6 + 2 T1 	MOR, EPI, DAC
GRUPO V ELEMENTO GENETICO C6 			
1 C6 	AFB, CAN, LYO, LOS, SOD	2 C6 	LAU
1 O R C6 	ANA		

ANEXO V

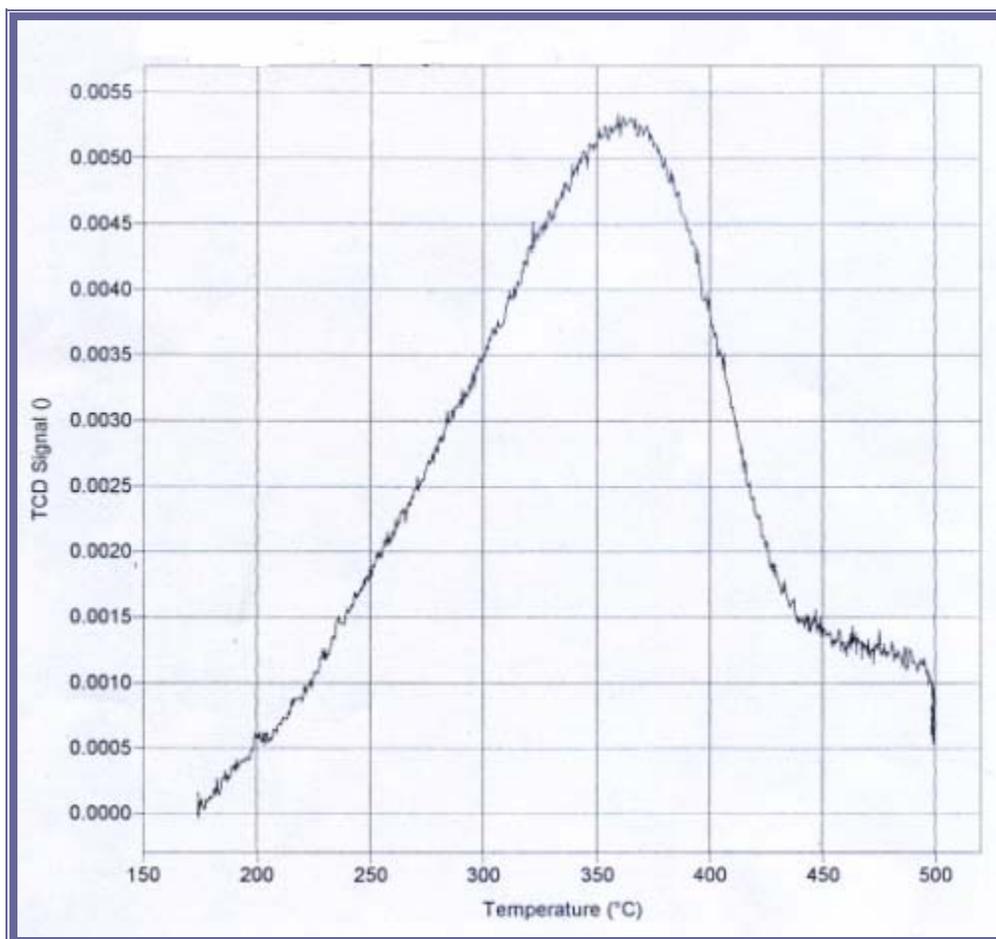
Cromatograma característico de la transformación de acetona [14]



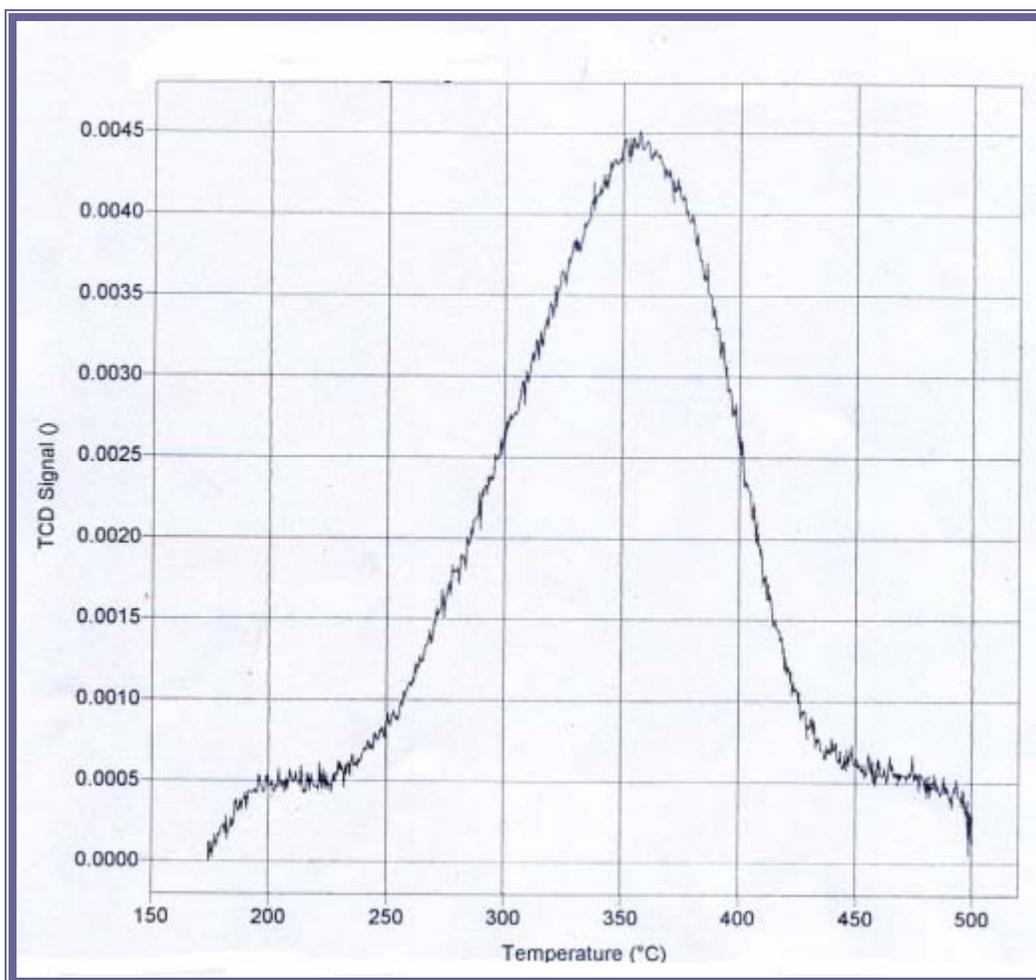
- 1 Propane
- 2 Isobutane
- 3 Acétone
- 4 Methyl-2-pentane
- 5 Methylisobutylcétone
- 6 Oxyde de mesityle
- 7 Diisobutylcétone

ANEXO VI

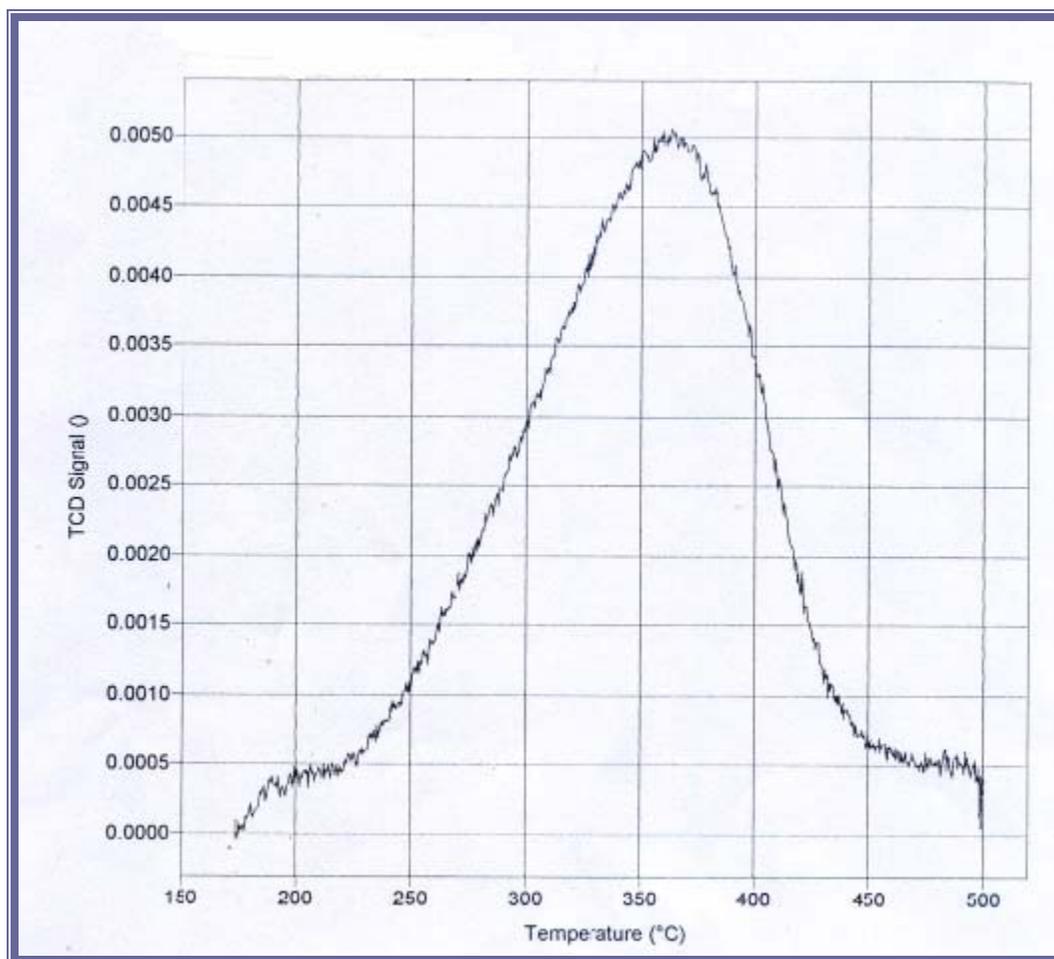
Espectro de TPD-NH₃ correspondiente al catalizador Sn/HZSM5



ANEXO VII

Espectro de TPD-NH₃ correspondiente al catalizador Pt/HZSM5

ANEXO VIII

Espectro de TPD-NH₃ correspondiente al catalizador Pt-Sn/HZSM5

APÉNDICES

A. Método de intercambio-impregnación

A.1. Cálculo de la masa de sal

De acuerdo a la masa de la zeolita disponible y al porcentaje de metal que se desea impregnar, se puede determinar la cantidad de sal que se debe utilizar en el proceso mediante la siguiente expresión:

$$m_{\text{sal}} = \left(\frac{m_{\text{zeolita}} \times \% \text{metal}}{100\% - \% \text{metal}} \right) \times \left(\frac{M_{\text{sal}}}{M_{\text{metal}}} \right) \quad (\text{I})$$

Donde:

m_{sal} = masa de la sal necesaria (g)

m_{zeolita} = masa del soporte zeolítico (g).

$\% \text{metal}$ = porcentaje de metal que se desea soportar.

M_{sal} = peso molecular de la sal de platino.

M_{metal} = peso atómico del metal.

A.2. Determinación del volumen de agua

Una vez que se fija la cantidad de zeolita a impregnar y se determina la cantidad de sal necesaria para introducir el porcentaje de metal deseado. Se calcula un volumen de agua que contenga aproximadamente una concentración de metal de 400ppm (ec. 17).

$$V = \frac{\left(\frac{\% \text{metal} \times m_{\text{zeolita}}}{100\% - \% \text{metal}} \right)}{400} \times 1000 \quad (\text{II})$$

donde:

V = volumen de agua necesaria para disolver las sales (l).

B. Actividad Inicial.

A continuación se describe el procedimiento del cálculo de la actividad inicial de los catalizadores empleados. Éste se llevó a cabo para las reacciones de hidrogenación de tolueno y la transformación de acetona.

B.1. Cálculo de la actividad inicial.

Los siguientes cálculos corresponden a la reacción modelo de hidrogenación de tolueno. Sin embargo, son aplicables también a la reacción de transformación de acetona.

Una vez realizada la reacción de hidrogenación de tolueno para caracterizar los catalizadores estudiados, se debe proceder a calcular la actividad hidrogenante inicial de cada catalizador.

a) Actividad hidrogenante.

Con cada una de las conversiones obtenidas en la hidrogenación de tolueno, se procedió a calcular la actividad hidrogenante utilizando la siguiente ecuación:

$$AH = \frac{F \cdot X}{m_c}$$

donde: AH: actividad hidrogenante (mol/g*h)

F: flujo molar de tolueno (mol/h)

X: conversión de tolueno

m_c : masa de catalizador (g)

b) Cálculo del flujo molar de tolueno.

Para la reacción modelo de hidrogenación de tolueno se utilizó un flujo de tolueno de 2,5 ml/h, el cual fue llevado a flujo molar utilizando la siguiente ecuación:

$$F = \frac{v \cdot \rho}{PM}$$

donde: F: flujo molar de tolueno (mol/h)

ρ : densidad de tolueno (0,86 g/ml)

v: flujo volumétrico de tolueno (2,5 ml/h)

PM: peso molecular del tolueno (92,13 g/mol)

Para obtener el valor de la actividad hidrogenante inicial (AH_0) de cada uno de los catalizadores, se realiza la mejor aproximación a una curva polinómica de los valores experimentales. La extrapolación a cero será la actividad hidrogenante inicial.

Entonces, la actividad hidrogenante (AH) para el catalizador 0,5%Pt/HZSM5, con una masa de 100 mg, donde se alcanzó una conversión inicial de 8,6%, será entonces de:

$$F = \frac{2,5(\text{ml/h}) \cdot 0,86(\text{g/ml})}{92,14(\text{g/mol})} = 0,023 \text{ mol/h}$$

$$AH = \frac{0,023(\text{mol/h}) \cdot 8,6(\%)}{0,1(\text{g}) \cdot 100} = 19,78 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$$

La actividad hidrogenante inicial es:

$$AH_0 = 23,78 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$$