

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE LOS IONES Li⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ A CATALIZADORES Pt-Cu / [H]-ZEOLITA EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DIRECTA DE MIBK A PARTIR DE LA ACETONA”

TUTORES ACADÉMICOS: Dr. Luis Melo.

Msc. Carolina Pfaff.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Figueroa O., Herman E.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Noviembre de 2006

Caracas, 20 Noviembre de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Herman E. Figueroa O., titulado:

“Estudio del efecto de la incorporación de los iones Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a catalizadores Pt-Cu / [H]-Zeolita en la reacción de síntesis directa de MIBK a partir de la acetona”

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

Prof. Luis García
Jurado

Prof. David Goñi
Jurado

Prof. Carolina Pfaff
Tutor

Profa. Luis Melo
Tutor

Figuroa O., Herman E.

“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE LOS IONES Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} A CATALIZADORES Pt-Cu / [H]ZEOLITA EN LA REACCIÓN DE SÍNTESIS DIRECTA DE MIBK A PARTIR DE LA ACETONA”

**Tutores Académicos: Dr. Luis Melo y Msc. Carolina Pfaff. Tesis. Ciudad, U.C.V.
Facultad de Ingeniería. Escuela Ingeniería Química. Año 2006, 99 p.**

Palabras Claves: Acetona, Metil isobutil cetona, Catálisis, Zeolitas, Pt-Cu/[H]Y,
Pt-Cu/[H]ZSM5, Iones Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Resumen.

El uso de las zeolitas como catalizadores se inició a gran escala, cuando fueron sustituidos los aluminosilicatos amorfos por zeolitas tipo faujasita en las reacciones de craqueo. En el presente Trabajo Especial de Grado se estudia el efecto de la incorporación de iones Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a catalizadores Pt-Cu/[H]-Zeolita en la reacción de síntesis directa de Metil isobutil cetona a partir de la acetona.

Para ello se utilizaron dos tipos diferentes de aluminosilicatos, la zeolita [H]Y (poro grande) y la [H]ZSM5 (poro mediano), a las que se introdujo la fase metálica utilizando el método de intercambio-impregnación, empleando como precursores la sal compleja $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y el acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ para el platino (Pt) y cobre (Cu), respectivamente. Los sólidos preparados fueron calcinados y reducidos respectivamente siguiendo los protocolos establecidos para favorecer la dispersión del metal en la zeolita. Luego fueron incorporados, por el método de intercambio iónico, los iones en las diferentes zeolitas utilizando para ello soluciones acuosas de sales de cloro de los diferentes iones (LiCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2).

Seguidamente los catalizadores bifuncionales obtenidos con sus respectivos iones fueron evaluados por las técnicas de caracterización DRX, RPE, ICP-AES, XPS, y la reacción de

hidrogenación de tolueno, así como la de nuestro de interés, síntesis directa de MIBK a partir de la acetona.

La técnica de DRX permitió verificar que los sólidos obtenidos mantuvieron la estructura, tanto para la zeolita [H]-ZSM5 como para la zeolita HY. El análisis químico por ICP-AES manifestó que el contenido de la fase metálica soportada experimentalmente se aproxima a la teórica, así como también el porcentaje de Si y Al, cuyos valores para la relación Si/Al coinciden con los esperados, salvo que para el soporte HY que a pesar de que se mantuvo su valor inicial, se esperaba que este valor aumentara luego del proceso de desaluminación, lo que nos indica que el método utilizado no fue eficiente.

Los análisis por XPS evidenciaron que no hubo variación en los valores de energía de enlace en el oxígeno para el catalizador intercambiado con iones (Ca^{2+}), lo que hace suponer que no hubo formación de nuevos sitios básicos luego de la impregnación.

La evaluación catalítica de todos los catalizadores estudiados, permitió evidenciar que éstos sólidos presentan variaciones en su actividad hidrogenante al ser intercambiados con los diferentes iones alcalinos y alcalinotérreos, lo que nos indica un aumento de la dispersión de las fases metálicas soportadas.

Los resultados obtenidos en la reacción de transformación de acetona a MIBK, nos indican una mayor actividad y estabilidad para los catalizadores soportados sobre zeolitas [H]ZSM5 siendo el catalizador de Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5 el de mayor producción de MIBK.

Caracas, 20 Noviembre de 2006

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Herman E. Figueroa O., titulado:

“Estudio del efecto de la incorporación de los iones Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a catalizadores Pt-Cu / [H]-Zeolita en la reacción de síntesis directa de MIBK a partir de la acetona”

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

Prof. Luis García
Jurado

Prof. David Goñi
Jurado



Prof. Carolina Pfaff
Tutor

Profa. Luis Melo
Tutor

AGRADECIMIENTOS

Ante todo quisiera agradecer a Dios Todopoderoso por darme fuerzas para terminar este gran paso en mi vida.

A mis padres Miriam y Enrique ya que sin su esfuerzo, amor, paciencia y cariño yo no fuera lo que soy, los amo con toda mi alma. Gracias por existir.

A mi hermanita Maita por su apoyo incondicional.

Al amor de mi vida, mi adoración Jelitze, sin ella no lo hubiera podido lograr, tu apoyo fue es y seguirá siendo imprescindible en mi vida, gracias por estar conmigo.

A Carolina Pfaff gran profesional y amiga gracias por todo.

A Luis Melo mi tutor.

A Olga Martínez, un ser increíble que apareció en nuestro laboratorio para ayudarnos apoyarnos, hacernos ver de que si se puede, gracias mil gracias.

A mis amigos del laboratorio, Daniela, Nury, Kike, Carlos, Francisco por hacer esta tesis agradable.

A Marcos Colmenares mi gran ayuda en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica, por todo lo que me enseñaste, sin tu ayuda hubiera sido mucho mas difícil.

A mis panas: Viky, Felixavier, Leonardo, Elvin y a mi linda cuñadita Jeanney por su preocupación, su cariño, su apoyo, los quiero mucho.

Al Prof. Delfín Moronta por ayudarme con los análisis de RPE, por su amable atención y consejos.

En fin a todas aquellas personas que de alguna manera me apoyaron, me orientaron desinteresadamente y estuvieron dispuestos a tenderme la mano e hicieron posible la culminación de este trabajo.

¡¡¡A TODOS UN MILLON DE GRACIAS!!!

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo general	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 ZEOLITAS	6
3.1.1 Definición y características	6
3.1.2 Estructura de las Zeolitas	9
3.1.3 Clasificación	11
3.1.3.1 De acuerdo a su estructura	11
3.1.3.2 De acuerdo al tamaño de poro	11
3.1.3.3 De acuerdo a su genética	15
3.1.4 Aplicaciones industriales de las zeolitas	16
3.1.5 Actividad y selectividad	18
3.1.5.1 Actividad	18
3.1.5.2 Selectividad	18
3.2 ZEOLITA Y	21
3.2.1 Definición	21
3.3 ZEOLITA ZSM5	22
3.3.1 Definición	22
3.3.2 Estructura	24
3.3.3 Selectividad	25
3.4 PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS SÓLIDOS ZEOLÍTICOS	26
3.5 INTRODUCCIÓN DE METALES ALCALINOS EN ZEOLITAS	26
3.6 CATALIZADORES BIFUNCIONALES	27
3.6.1 Definición y aplicaciones	27
3.6.2 Catalizadores bifuncionales a base de zeolitas	28
3.6.3 Introducción del metal en la zeolita	29
3.7 INTRODUCCIÓN DEL METAL EN LA MATRIZ ZEOLÍTICA	32
3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34

3.8.1 Difracción de Rayos X (DRX)	34
3.8.2 Análisis químico elemental	35
3.8.3 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	36
3.8.4 Resonancia paramagnética electrónica (RPE)	38
3.8.5 Caracterización de catalizadores bifuncionales basadas en reacciones modelo	39
3.8.5.1 Hidrogenación de Tolueno	39
3.9 SINTESIS DE LA METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK)	41
3.9.1 MIBK	41
3.9.2 Producción a escala industrial de MIBK	42
3.9.3 Producción a escala de laboratorio de MIBK	44
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA	46
4.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	47
4.1.1 Zeolita [H]Y con una relación Si/Al~3	47
4.1.1.1 Calcinación del sólido sintetizado	47
4.1.1.2 Intercambio	47
4.1.1.3 Desaluminación	48
4.1.2 Zeolita [H]ZSM5 con una relación Si/Al~15	48
4.1.2.1 Calcinación del sólido sintetizado	48
4.1.2.2 Intercambio	49
4.2 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES	50
4.2.1 Intercambio e impregnación	50
4.2.2 Activación de los catalizadores bifuncionales	51
4.3 INTRODUCCIÓN DE LOS METALES EN LAS ZEOLITAS	52
4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES	52
4.4.1 Difracción de Rayos-X	53
4.4.2 Análisis Químico	54
4.4.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	54
4.4.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	56
4.4.5 Reacción modelo	57

4.4.5.1 Hidrogenación de Tolueno	57
4.5 REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA	58
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS	60
5.1.1 Difracción de Rayos-X	60
5.1.2 Análisis Químico	62
5.1.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	63
5.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	68
5.1.5 Reacción modelo	74
5.1.5.1 Hidrogenación de Tolueno	74
5.2 REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA	80
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
6.1 CONCLUSIONES	93
6.2 RECOMENDACIONES	94
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1	Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.	6
Figura N° 2	Estructura del Aluminosilicato.	7
Figura N° 3	Unidades secundarias de construcción, SBU ⁽²⁾ .	10
Figura N° 4	Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: α (26-edro Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo I) u octaedro truncado; γ (18-edro); ε (11-edro); D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros.	10
Figura N° 5	Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición.	20
Figura N° 6	Micrografía de una zeolita Y.	21
Figura N° 7	Estructura característica de la zeolita ZSM-5: (a) Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros, (b) Cadenas; (c) Láminas.	23
Figura N° 8	Sistema poroso de la zeolita ZSM-5.	24
Figura N° 9	Micrografía de la zeolita ZSM-5.	25
Figura N° 10	Esquema del proceso de fotoionización.	37
Figura N° 11	Reacción de hidrogenación de Tolueno.	40
Figura N° 12	Producción a escala industrial de MIBK	42
Figura N° 13	Producción a escala industrial de MIBK en tres etapas.	43
Figura N° 14	Obtención de MIBK a través de una catálisis básica.	45
Figura N° 15	Protocolo de calcinación para la zeolita [H]Y.	47
Figura N° 16	Protocolo de calcinación para la zeolita [H]ZSM-5.	48
Figura N° 17	Esquema del equipo para el Intercambio Iónico.	49
Figura N° 18	Protocolo de activación de los catalizadores bifuncionales.	51
Figura N° 19	Difractómetro de Rayos-X.	53
Figura N° 20	Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP).	54

Figura N° 21	Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).	55
Figura N° 22	Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).	56
Figura N° 23	Esquema del equipo de Hidrogenación de Tolueno.	58
Figura N° 24	Diagrama del equipo para la reacción de Transformación de Acetona a MIBK.	59
Figura N° 25	Difractogramas de Rayos-X: (a) [H]ZSM5 patrón, (b) Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5	60
Figura N° 26	Difractogramas de Rayos-X: (a) [H]Y patrón, (b) Pt-Cu/(Mg)[H]Y	61
Figura N° 27	Espectros EPR de: (a) 0.5%Pt-0.125%Cu/[H]ZSM5, (b) [H]ZSM5 sin metales	63
Figura N° 28	Espectros EPR de: (a) 0.5%Pt-0.125%Cu/[H]Y, (b) [H]Y sin metales	64
Figura N° 29	Espectros EPR de los catalizadores preparados: (a) Pt-Cu/[H]ZSM5, (b) Pt-Cu/(Li)[H]ZSM5, (c) Pt-Cu/(K)[H]ZSM5, (d)Pt-Cu/(Mg)[H]ZSM5, (e) Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5.	65
Figura N° 30	Espectros EPR de los catalizadores preparados: (a) Pt-Cu/[H]Y, (b)Pt-Cu/(Li)[H]Y, (c) Pt-Cu/(K)[H]Y, (d) Pt-Cu/(Mg)[H]Y, (e) Pt-Cu/(Ca)[H]Y.	67
Figura N° 31	Espectro de XPS para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5 en la región: (a) C1s, (b) Si2p.	68
Figura N° 32	Espectro de XPS en la región del O1s para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5.	69
Figura N° 33	Espectro de XPS en la región del Pt4f para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5	70
Figura N° 34	Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5	70
Figura N° 35	Espectro de XPS en la región del Si2p para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5.	71

Figura N° 36	Espectro de XPS en la región del O1s para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5	71
Figura N° 37	Espectro de XPS en la región del Pt4f para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5	73
Figura N° 38	Espectro de XPS para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (Ca)/[H]ZSM5 en la región Ca2p.	73
Figura N° 39	Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5, b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5; c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5	75
Figura N° 40	Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5; b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5	76
Figura N° 41	Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/HY.	76
Figura N° 42	Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)HY; b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)HY, c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)HY; d) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY.	77
Figura N° 43	Comparación de la actividad hidrogenante para cada ión incorporado.	79
Figura N° 44	Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador 0,5%Pt-0,1255Cu/(Li)[H]ZSM5 a diferentes WHSV.	81
Figura N° 45	Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5 con los diferentes iones incorporados.	82

Figura N° 46	Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/HY con los diferentes iones incorporados.	82
Figura N° 47	Distribución de productos en la transformación de acetona para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5.	84
Figura N° 48	Distribución de productos en la transformación de acetona para los catalizadores: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5, b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5, c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5 y d) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5.	85
Figura N° 49	Esquema reaccional.	85
Figura N° 50	Distribución de productos en la transformación de acetona para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/HY.	88
Figura N° 51	Distribución de productos en la transformación de acetona para los catalizadores: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)HY, b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)HY, c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)HY y d) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY.	89
Figura N° 52	Comparación de la distribución de MIBK a isoconversión de 10% para los catalizadores soportados sobre zeolitas tipo Pt-Cu/[H]ZSM5 y Pt-Cu/[H]Y para los diferentes iones incorporados.	91

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1	Características generales de las Zeolitas.	9
Tabla N° 2	Clasificación estructural de las zeolitas según Meier.	12
Tabla N° 3	Clasificación estructural de las zeolitas según Breck.	13
Tabla N° 4	Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer.	14
Tabla N° 5	Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros.	15
Tabla N° 6	Clasificación genética de las zeolitas.	15
Tabla N° 7	Aplicación industrial de las zeolitas.	17
Tabla N° 8	Factores que influyen en la selectividad geométrica o de forma.	19
Tabla N° 9	Catalizadores empleados en hidrogenación.	40
Tabla N° 10	Características de la MIBK.	41
Tabla N° 11	Porcentaje de los diferentes elementos presentes en los catalizadores.	62
Tabla N° 12	Radio iónico (r_i) y conductividad electrónica (λ^+) para los diferentes iones intercambiados.	66
Tabla N° 13	Valores para la conversión inicial, actividad hidrogenante y estabilidad de los catalizadores soportados sobre [H]ZSM5.	77
Tabla N° 14	Valores para la conversión inicial, actividad hidrogenante y estabilidad de los catalizadores soportados sobre HY.	78
Tabla N° 15	Valores de Actividad Inicial en la Transformación de acetona para los catalizadores preparados soportados sobre zeolita [H]ZSM-5.	83
Tabla N° 16	Cuadro de distribución de productos a isoconversión 10% para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]ZSM5.	87
Tabla N° 17	Valores de Actividad inicial en la transformación de acetona para los catalizadores preparados soportados sobre	

	zeolita HY.	87
Tabla N° 18	Cuadro de distribución de productos a isoconversión 10% para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]Y.	90

1. INTRODUCCIÓN

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

El presente Trabajo Especial de Grado se realiza con el objetivo de estudiar el efecto de la incorporación de los iones Li^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} a catalizadores Pt-Cu / [H]Zeolita en la reacción de síntesis directa de MIBK (Metil Isobutil Cetona) a partir de la Acetona.

Uno de los productos más importantes obtenidos a partir de la Acetona es la MIBK, la misma se utiliza como solvente para pinturas, tintas, lacas y sistemas de capa protectora, pero también es usado en la extracción de sales inorgánicas y como reactivo en la desparafinación de aceites minerales.

Para lograr los objetivos planteados, se utilizará como soporte la zeolita H-[Al] ZSM-5 (Si/Al~15) conjuntamente con la zeolita HY (Si/Al~3) comercial, sólidos que serán utilizados en la preparación de los catalizadores bifuncionales bimetálicos 0,5Pt-0,125Cu / [H][Al]ZSM-5 y 0,5Pt-0,125Cu / [H]Y (0,5% en peso de Pt y 0,125 en peso de Cu), mediante el método de intercambio-impregnación. Posteriormente, se procederá a la introducción de los iones compensadores (Li^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) a los catalizadores bifuncionales bimetálicos anteriormente preparados, intercambiándolos con una solución de 1M de las sales de LiCl, KCl, BaCl₂ y MgCl₂ en cada caso seguido por su caracterización a través de los análisis físico-químicos utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis químico elemental (empleando el método ICP-AES), Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR). Estas evaluaciones estarán complementadas con la reacción modelo de Hidrogenación de

Tolueno. Para la determinación de los sitios básicos presentes en los diferentes catalizadores preparados, a través del XPS se determinaran el número de oxígenos presentes en los mismos. Por último se llevará a cabo la reacción de Transformación de Acetona en MIBK, bajo las condiciones de 160° C, 1atm de presión total, relación molar de acetona/H₂=3 y WHSV variable.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la incorporación de iones $M^+ = Li^+, K^+$ y $M^{+2} = Ca^{+2}, Mg^{+2}$ a catalizadores del tipo Pt-Cu / [H]Zeolita en la reacción de síntesis directa de MIBK a partir de la Acetona.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 2.2.1 Preparación de catalizadores Pt-Cu/[H]Zeolitas, utilizando los soportes zeolíticos [H][Al]ZSM-5 (Si/Al~15) y [H]Y (Si/Al~3).
- 2.2.2 Introducción de los iones $Li^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}$ a los catalizadores de Pt-Cu/[H]zeolita, efectuada por el método de intercambio iónico.
- 2.2.3 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX) de los sólidos preparados.
- 2.2.4 Caracterización mediante la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), a todos los catalizadores preparados.
- 2.2.5 Caracterización mediante la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), a todos los catalizadores preparados.
- 2.2.6 Caracterizar la basicidad de los sólidos preparados, mediante la cuantificación de los oxígenos presentes a través de la caracterización mediante la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

- 2.2.7 Evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos, mediante la reacción modelo de hidrogenación de tolueno bajo condiciones estándar ($T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{PH}_2/\text{Pt} = 4$, $P = 1\text{ atm}$ y $\text{WHSV} = 21.5\text{ h}^{-1}$).
- 2.2.8 Efectuar la transformación de Acetona a MIBK sobre cada uno de los catalizadores preparados a las condiciones estándar ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{PAc}/\text{PH}_2 = 3$, $P = 1\text{ atm}$ y $\text{WHSV} = \text{variables}$).

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

El estudio de la catálisis por ácidos y bases ha desempeñado un papel muy importante en el desarrollo de la cinética química ya que muchas de las reacciones examinadas al iniciarse estos estudios fueron de este tipo. Las primeras investigaciones en la cinética de reacciones catalizadas por ácidos y bases se llevaron a cabo de manera simultánea con el desarrollo de la teoría de disociación electrolítica; los estudios cinéticos contribuyeron en forma considerable al desarrollo de dicha teoría. Las reacciones consideradas desde este punto de vista fueron principalmente la inversión del azúcar de caña y la hidrólisis de ésteres. En 1884, Ostwald por primera vez y posteriormente Arrhenius, advirtieron que la capacidad de un ácido para catalizar estas reacciones no depende de la naturaleza del anión, pero es aproximadamente proporcional a su conductividad eléctrica, la cual mide la fuerza del ácido, originalmente se supuso que los iones hidrógeno eran los únicos catalizadores ácidos eficaces. De manera semejante, en la catálisis alcalina la velocidad es proporcional a la concentración de álcali pero no depende de la naturaleza del catión, lo que sugiere que la especie activa es el ión hidróxilo.

Para que se pueda llevar a cabo una reacción química es necesario suministrar una cierta cantidad de energía a las moléculas de reactivo para superar la barrera energética de cada una de las etapas, esta energía es denominada energía de activación. Catalizar una reacción química implica reemplazar la etapa más lenta que determina la velocidad de reacción global de la transformación, por varias etapas más rápidas (con energías de activación menor) que sólo se llevan a cabo en presencia de un catalizador.

En ese sentido, podemos observar que una reacción química que se efectúa sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B, la misma se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la Figura N° 1⁽¹⁾. Al

introducir el catalizador (K), A y B colisionan con un sitio activo interaccionando con él, si el catalizador es heterogéneo (sólido), se dice que A y B se adsorben en la superficie, formando un complejo superficial ABK inestable (línea punteada). Este complejo superficial reacciona bajo la influencia de los grupos catalíticos del sitio activo para formar los productos que aún quedan adsorbidos sobre la superficie del sólido. Las moléculas de productos posteriormente desorben del sitio activo utilizando otra pequeña energía que conduce al estado final.

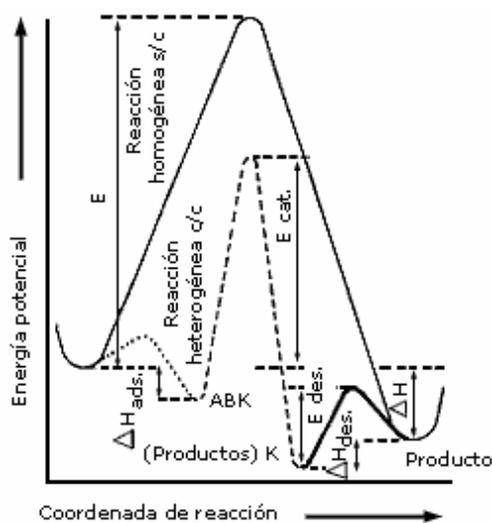


Figura N° 1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

3.1. ZEOLITAS

3.1.1. Definición y características.

El término “zeolita” fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales, que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual se deriva de dos palabras griegas, **zeo**: que ebulle, y **lithos**: piedra⁽²⁾.

Hoy en día, el término zeolita engloba un gran número de minerales naturales y sintéticos que presentan características comunes. Las definiciones más recientes reflejan las evidencias experimentales de estructuras cristalinas formadas por tetraedros donde no sólo aparecen átomos de Si y Al, sino también átomos de B, Be, Co, Ga, Ge, Fe, P, Zn, etc. Hasta la fecha muchos de los materiales tipo zeolitas sintetizados en los laboratorios con especies químicas estructurales distintas al Si y Al, se han descubierto en la naturaleza⁽²⁾.

Otra definición de las zeolitas nos dice que son minerales de origen natural o sintético que presentan una estructura cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (Si, Al, Ga, B, Fe, Ge, P, C, Co, entre otros) unidos entre sí por átomos de oxígenos comunes. Las zeolitas más comunes están constituidas por tetraedros de AlO_4 y SiO_4 , con una relación total de átomos de Silicio (Si) y Aluminio (Al) a átomos de oxígeno de 1:2.

La diferencia de los estados de oxidación que presentan los iones Si^{+4} y Al^{+3} , genera una carga estructural negativa, en exceso, por cada átomo de Al en la celda cristalográfica, la cual debe ser compensada por cationes extraestructurales a fin de mantener la electroneutralidad de la estructura, esta situación se muestra en la Figura N° 2.

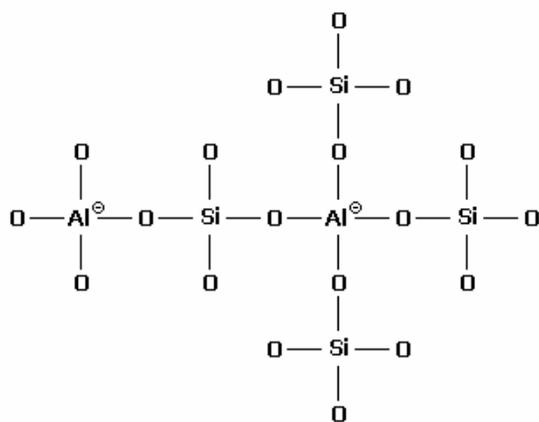


Figura N° 2. Estructura del Aluminosilicato.

Los cationes de compensación mencionados, se ubican dentro de los espacios huecos de la red lo cual les confiere una gran libertad de movimiento, hasta el punto que pueden ser

intercambiados por otros cationes sin que por ello se modifique la estructura topológica de la zeolita⁽³⁾.

La fórmula general de una zeolita asumida hasta la fecha es:



Donde:

$$\begin{aligned} 0.0 &\leq x \leq 0.5 z \\ 0.0 &\leq y \leq 0.25 z \\ 0.12 &\leq x+2y \leq 0.5 z \\ 0.29 &\leq n \leq 1.33 z \end{aligned}$$

pero esta fórmula sólo describe a las zeolitas con Al y Si en el esqueleto estructural lo que no refleja el estado actual de las investigaciones en zeolitas naturales y sintéticas, donde átomos de diferentes elementos químicos pueden sustituir isomórficamente al Si, Al, o los aluminofosfatos con estructura zeolítica. Sin embargo, la fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como:



Donde:

M : catión de valencia n ($x > 0$).

T : T₍₁₎, T₍₂₎, ...: elementos del esqueleto cristalino.

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

esta fórmula resulta más completa, respondiendo mejor a la actualidad científica.

Algunas de las características generales de las zeolitas, dependiendo éstas de la estructura y de la composición química de los sólidos se presentan en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1. Características generales de las Zeolitas⁽²⁾

♣ Diámetro de poro (Å):	2 - 12
♣ Diámetro de cavidades (Å):	6 - 12
♣ Superficie interna (m ² /g):	Varios cientos
♣ Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)	0 - 650
♣ Capacidad de absorción (cm ³ /g)	< 0.35
♣ Estabilidad térmica (°C):	Desde 200° hasta mas de 1000°

3.1.2. Estructura de las Zeolitas.

El arreglo espacial de los átomos en una celda unitaria y la relación entre ellos, es decir, las distancias y los ángulos interatómicos se define como estructura cristalina⁽⁴⁾.

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 silicio (Si) y aluminio (Al), (TO₄)⁽²⁾, donde de acuerdo a la regla de Lowestein⁽⁴⁾, dos átomos de Aluminio coordinados tetraédricamente no pueden ocupar posiciones adyacentes en una red cristalina, como consecuencia, la mínima relación Si/Al sería aquella que corresponde a una situación en la que se alternan perfectamente los átomos de Aluminio con los de Silicio dando como resultado una estructura de relación Si/Al = 1.

En la Figura N° 3 podemos observar las diferentes unidades secundarias de construcción (SBU) encontradas en las zeolitas. Estas unidades, que pueden presentar hasta 16 átomos T (Si, Al, etc.) se derivan asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. Dichas unidades son no quirales y las celdas unitarias de las zeolitas deben contener un número entero de ellas, en algunos casos pueden encontrarse combinaciones de unidades secundarias de construcción. Por otra parte la estructura de una zeolita puede en algunos casos, describirse más fácilmente a través de unidades poliédricas como las mostradas en la Figura N° 4.

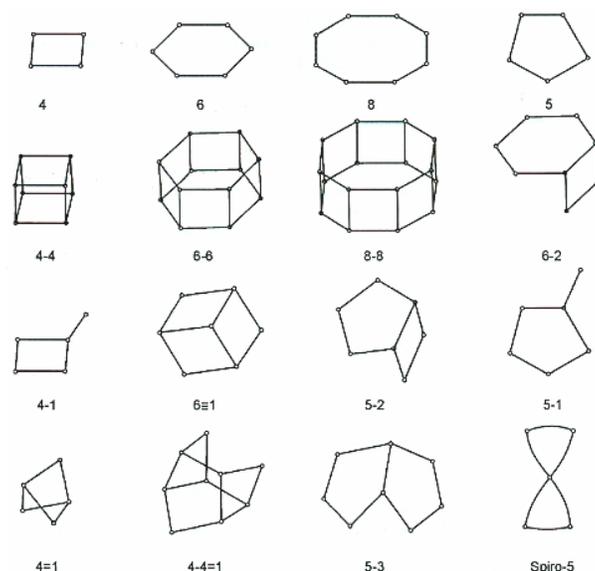


Figura N° 3. Unidades secundarias de construcción, SBU⁽²⁾.

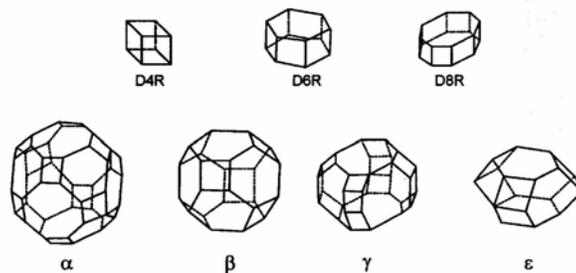


Figura N° 4. Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: α (26-edro Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo I) u octaedro truncado; γ (18-edro); ϵ (11-edro); D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros⁽²⁾.

3.1.3. Clasificación.

En la actualidad existe un gran número de clasificaciones para las zeolitas, de las cuales presentamos a continuación las más utilizadas:

3.1.3.1 De acuerdo a su estructura.

1. *Según Meier.*

W. M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas (ver Tabla N° 2) basada en la existencia de ocho (8) unidades secundarias de construcción⁽²⁾.

2. *Según Breck*

De acuerdo a la unidad estructural secundaria, establece siete (7) grupos (ver Tabla N° 3)⁽⁵⁾.

3. *Según Barrer.*

Establece la clasificación de siete (7) grupos (ver Tabla N° 4)⁽⁵⁾.

3.1.3.2. De acuerdo al tamaño de poro.

De acuerdo al tamaño de poro las zeolitas se pueden clasificar en (ver Tabla N° 5)

Tabla N° 2. Clasificación estructural de las zeolitas según Meier⁽²⁾.

ZEOLITA	TO₄	Si/Al	ZEOLITA	TO₄	Si/Al	ZEOLITA	TO₄	Si/Al
Grupo C4			Grupo			Grupo		
Grupo de la Filipsita			C5-T1			C6-C6		
			Grupo de la Mordenita			Grupo de la Faujasita		
Li-ABW	8		Bikitaita	9		Linde	24	
Filipsita	16		Deschiardita	24		Rho	46	
Harmotoma	16		Epistilbita	24		ZK5	96	1-3
Gismondita	16		Ferrierita	36	4-7	Faujasita	192	
Na-P	16		Mordenita	48		Paulingita	672	
Amisita	16	1-3	ZSM-5	96	< 20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-11	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo C4-C4			Grupo C6			Grupo		
Grupo de la Analcita			Grupo de la Chabazita			C4-C4=T1		
						Grupo de la Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5.0
Wairakita	48		Ofertita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4.0	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
			Liotita	36				
Grupo C4=T1			Chabazita	36		Grupo C8		
Grupo de la Natrolita			Mazzita	36		Grupo de la Laumontita		
			Eroinita	36				
Edingtonita	10		Aghanita	48		Laumntita	24	1-2
Gonnardita	20		Levynita	54				
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Si/Al: rango de relación Si/Al en el grupo estructural; **TO₄:** Número de tetraedros por celda unitaria

Tabla N° 3. Clasificación estructural de las zeolitas según Breck⁽⁵⁾.

Grupo 1 (U.S.E. S4R/4/)	Grupo 2 (U.S.E. S6R/6/)
Analcina	Heroinita
Harmoton	Ofertita
Philipsita	Zeolita T.
Gismondina	Levinita
Zeolita P.	Zeolita Omega
Paulingita	Hidrosoalita
Laumontita	Losod
Yugawaralita	
	Grupo 4 (U.S.E. S6R/6-6/)
Grupo 3 (U.S.E. D4R/4-4)	Faujasita
Zeolita A	Zeolita X.
ZK-4	Zeolita Y.
	Chabacita
Grupo 5 (U.S.E. /4-1/)	Gmelinita
Natrolita	ZK-5
Scolecita	Zeolita L.
Mezolita	
Thomsonita	Grupo 6 (U.S.E. /5-1/)
Gonnardita	Mordenita
Edingtonita	Dakiardita
	Ferrierita
Grupo 7 (U.S.E. /4-4-1/)	Epistilbita
Heulandita	Bikiatita
Clinoptilonilita	
Stilbita	
Brewsterita	

Tabla N° 4. Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer⁽⁵⁾.

Grupo Analcima	Grupo de la Heulandita	Grupo de la Mordenita
Analcima	Heulandita	Mordenita
Warakita	Clinoptilonilita	Ferrierita
Leucita	Brewsterita	Dachiardita
Viseita	Stilbita	Epistilbita
Kehoeita	Stellerita	Bikiatita
	Barrerita	
Grupo de la Natrolita	Grupo de la Philipsita	Grupo de la Chabacita
Natrolita	Philipsita	Chabacita
Scolecita	Harmoton	Gmelinita
Mesolita	Gismondina	Heroinita
Thomsonita	Zeolita P.	Ofertita
Gonnardita	Garronita	Levynita
Edingtonita	Yugawaralita	Mazzita
Metanatrolita		Zeolita L.
		Hidrato de sodalita
Grupo de la Faujasita		Hidrato de Cancrinita
Faujasita (zeolita X, Y)		Losod
ZSM-5		
Pauligita		
Zeolita A		
Rho		
ZK-5		

Tabla N° 5. Clasificación de las zeolitas respecto al tamaño de los poros⁽²⁾.

Zeolita	Átomos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	≥ 14	$9 < \theta$	AlPO ₄ -8, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω , Mordenita
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Heroinita, A, SAPO-34

3.1.3.3 De acuerdo a su genética.

En la Tabla N° 6 podemos observar la clasificación de las zeolitas según su genética.

Tabla N° 6. Clasificación genética de las zeolitas⁽²⁾.

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

3.1.4. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas.

Tanto naturales como sintéticas, las zeolitas poseen ciertas características de interés como por ejemplo la porosidad (tamaño y forma), centros activos ácidos o básicos y una estructura muy regular. La síntesis de zeolitas sintéticas (silicoaluminatos), surgió debido a su importancia como tamiz molecular, con el fin de moderar su acidez y obtener así tamaños de poro y cationes específicos para reacciones de determinada actividad y selectividad⁽²⁾.

Industrialmente las zeolitas son comúnmente utilizadas en (ver Tabla N° 7):

✦ Como Adsorbentes.

Para procesos de purificación y separación, lo cual depende del volumen poroso y del diámetro de los mismos.

✦ Como catalizadores.

Su uso como sustituyente de los catalizadores convencionales se debe a las mejoras que estos producen en la actividad y selectividad, relacionadas estas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de los poros, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto hacia los reactivos, como hacia los productos.

✦ Como intercambiadores Iónicos.

Disminuyen la dureza de agua tanto doméstica como industrial y para la purificación de aguas servidas.

✦ Otros.

Recientemente se están aprovechando las zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y para capturar desechos radioactivos.

Existen otras propiedades de las zeolitas para los cuales se necesitan grandes volúmenes de estos materiales, los cuales son:

A) Reactividad en estado sólido: Utilizada en la producción de materiales reconstrucción donde la zeolita se emplea como aditivo puzzolánico al cemento Pórtland para la elaboración de morteros y hormigones de alta resistencia.

B)Filtración: Las partículas de roca zeolítica se utilizan como lecho bien empaquetado para la filtración mecánica de aguas, licores, aceites y otros líquidos.

C)Composición Química: Las zeolitas naturales se han utilizado como materia prima para las industrias de cerámica y del vidrio que demandan grandes volúmenes de silicatos⁽²⁾.

A continuación se presenta en la Tabla N° 7 un resumen de las aplicaciones de estos interesantes materiales.

Tabla N° 7. Aplicación industrial de las zeolitas⁽²⁾.

ADSORCIÓN
<p>Purificación:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural). ❖ Purificación de gases industriales (adsorción de CO₂ y agua). ❖ Anticontaminantes ambientales: <ul style="list-style-type: none"> - Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas. - Eliminación de compuestos orgánicos de residuales industriales y aguas superficiales (BTX, etilbenceno). ❖ Soporte de plaguicidas. <p>Separación:</p> <ul style="list-style-type: none"> ❖ Parafinas lineales de ramificadas. ❖ Xilenos. ❖ Olefinas.
INTERCAMBIO IÓNICO
<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca⁺² y Mg⁺²). ❖ Eliminación de iones NH₄⁺ de aguas servidas. ❖ Eliminación de metales pesados de residuales industriales. ❖ Soporte de fertilizantes y drogas medicinales. ❖ Enmendante de la capacidad de intercambio de suelos agrícolas. ❖ Soporte de microbicidas de amplio espectro (Ag y Zn). ❖ Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs⁺ y Sr⁺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. ❖ Química inorgánica. ❖ Química fina.

3.1.5 Actividad y Selectividad

3.1.5.1. Actividad

Debido tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares, la gran actividad que presentan las zeolitas, impuso su utilización como catalizadores, esta elevada actividad se explica en gran parte por⁽⁶⁾:

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

3.1.5.2. Selectividad

La estructura microporosa le confiere a las zeolitas una selectividad muy particular tanto para la adsorción, como para la catálisis, debido a la combinación tridimensional originada por los espacios vacíos. El diámetro de los poros de los tamices moleculares depende del número de tetraedros que conforman el anillo o poro, pero también están determinados por el tipo de catión de compensación presente dentro del cristal. Así mismo, los poros se dilatan ligeramente a temperaturas altas y las vibraciones moleculares de las cavidades permiten a las moléculas pasar a través de los poros vecinos. Estas características estructurales conducen a dos tipos de selectividades.

Selectividad geométrica o de forma:

Determinada por las dimensiones de los poros y de diámetro cinético de las moléculas que intentan penetrar al espacio intracristalino, permitiendo a las zeolitas comportarse como verdaderos tamices moleculares. Se destacan tres tipos de selectividad geométrica:

- hacia los reactivos.
- hacia los productos.
- hacia los estados de transición.

A continuación se presentan los parámetros de la zeolita que influyen sobre cada tipo de selectividad (Tabla N° 8).

Tabla N° 8. Factores que influyen en la selectividad geométrica o de forma.

Tipos de selectividad de forma	Tipo de Parámetro		
	Diámetro de los poros	Diámetro de cavidad	Tamaño de los cristales
Los reactivos	Si	No	No
Los productos	Si	No	Si
Los estados de Transición	Si	Si	No

Hacia los reactivos: Esta selectividad esta relacionada a la dificultad o imposibilidad para ciertas moléculas de reactivos, de alcanzar los sitios activos de la zeolita. Este tipo de selectividad es la que más se asemeja al tamizado molecular y ocurre cuando las moléculas de reactivo poseen diámetros cinéticos muy grandes en relación al diámetro de los poros de la zeolita, razón por la cuál el reactivo no difunde hacia los sitios catalíticamente activos y no experimenta ninguna transformación, o lo hace muy lentamente y posiblemente presenten conversiones muy bajas⁽⁷⁾.

Hacia los productos: La misma esta relacionada con la dificultad o imposibilidad que encuentran ciertas moléculas de productos de una reacción, en difundir hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta propiedad de los sólidos conduce a la formación preferencial de aquellas moléculas que poseen un diámetro cinético menor que el tamaño de poro del

sólido, las cuales podrán difundir desde el espacio intracrystalino al espacio exterior de la zeolita.

Hacia los estados de transición: Esta selectividad esta ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a impedimentos estéricos ocasionados por el limitado espacio existente en la cercanía de los centros activos, este tipo de selectividad así como las anteriores comentadas, se pueden visualizar en la Figura N° 5.

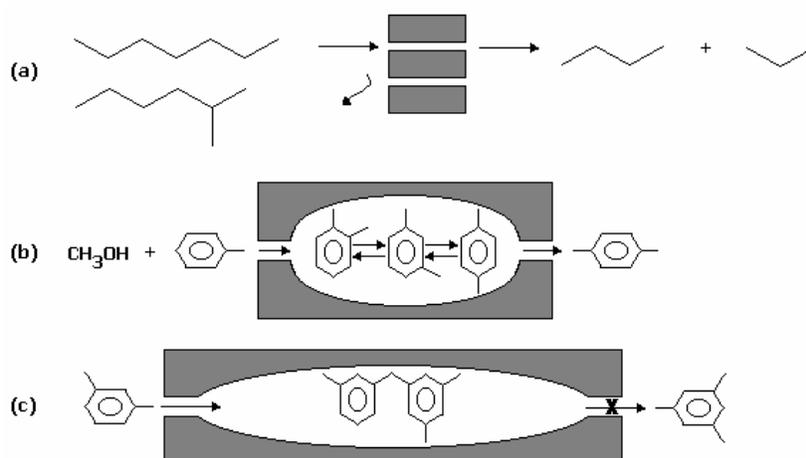


Figura N° 5. Tipos de selectividad geométrica: (a) hacia los reactantes; (b) hacia los productos; (c) hacia los estados de transición.

Selectividad de naturaleza energética o electrostática:

Este tipo de selectividad se debe a las fuerzas de interacción entre la estructura zeolítica y las moléculas que penetran al espacio intracrystalino. En catálisis esta selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios activos como de los gradientes de campo eléctrico dentro de las cavidades de las zeolitas⁽²⁾.

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, entre otros).

3.2 ZEOLITA Y

3.2.1 Definición

Estas zeolitas pertenecen al sistema cúbico; hidratadas y en forma sódica presentan parámetros de celda que varían entre 25,0 y 24,18 Å, dependiendo de la relación Si/Al de la estructura cristalina, la misma posee 192 tetraedros por celda unitaria. La construcción de este tipo de estructura, pudiera ser, por la unión de dobles anillos de seis tetraedros 6-6, con cuatro de las caras hexagonales de las cajas sodalitas o cajas β , lo que permite la formación de un poliedro, el cual encierra una gran cavidad denominada la supercaja α , la cuál presenta un diámetro interno igual a 12.4 Å. El acceso a esta supercaja α es a través de aberturas o poros delimitados por anillos de 12 átomos de oxígeno, con una abertura libre cercana a los 8 Å.

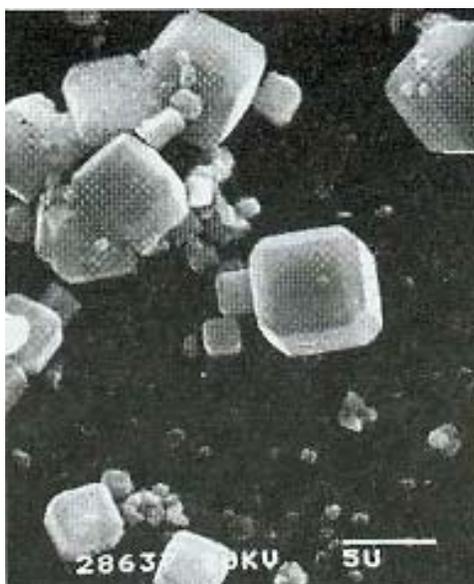


Figura N° 6. Micrografía de una zeolita Y.

Con respecto a los cationes de compensación se han propuesto varias nomenclaturas para designar su localización dentro de la estructura. La más utilizada es aquella que distingue cuatro posiciones diferentes⁽²⁾:

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

3.3 ZEOLITA ZSM-5

3.3.1 Definición

Las zeolitas de estructura tipo ZSM-5 son sólidos de poro mediano (de 5 a 6 Å de diámetro), los cuales tienen propiedades poco comunes y una gran estabilidad térmica. Pertenecen a la familia pentasil, las cuales se caracterizan por tener un alto contenido de Silicio (Si/M comprendida entre 15 e infinito). Estas zeolitas tienen 96 tetraedros por celda unitaria y la unión de cinco tetraedros forman la unidad de construcción T_8O_{16} . Según la clasificación estructural de Meier dicha zeolita pertenece al grupo C_5-T_1 (ver Tabla N° 2) y presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria⁽⁸⁾:



Desde el punto de vista estructural, esta zeolita comprende en su construcción un número infinito de estructuras intermedias y se hace a partir del ensamblaje de unidades de ocho (8) ciclos de cinco (5) tetraedros mostrado en la Figura N° 7-a. Las mismas se unen a través de sus bordes para formar cadenas, como puede observarse en la Figura 7-b, las cuales al combinarse generan láminas características de las zeolitas pentasil, Figura N° 7-c. La combinación de estas láminas conducen a la estructura tridimensional de la zeolita⁽²⁾.

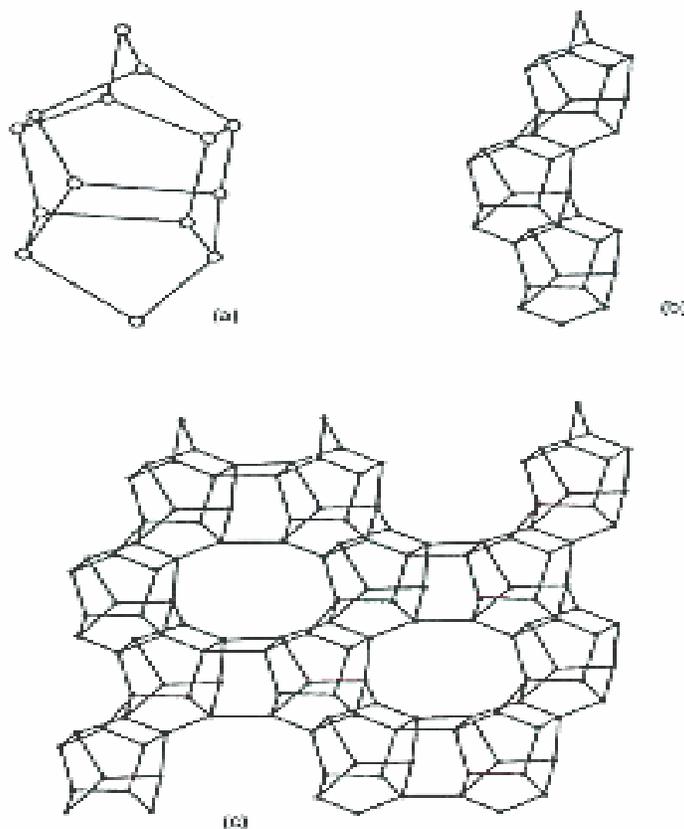


Figura N° 7. Estructura característica de la zeolita ZSM-5: (a) Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros, (b) Cadenas; (c) Láminas.

La zeolita en función de la relación Si/Al, presentará los siguientes parámetros de celda unitaria:

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

3.3.2 Estructura

La combinación de las láminas conduce a la estructura tridimensional del sólido, en caso de la zeolita ZSM-5 se realiza de manera que existe una relación de inversión por centro de simetría entre todas las láminas vecinas. La estructura resultante es de simetría ortorrómbica y/o monoclinica, la cual presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno rectilíneo y otro sinusoidal, a los cuales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6 Å.

Los anillos de diez átomos de oxígeno regulan la entrada a los canales, los cuales poseen un diámetro efectivo que se encuentra entre los que poseen la zeolita A y la faujasita. Los canales en zigzag presentan dimensiones comprendidas entre 5.1 y 5.7 Å, mientras que las dimensiones de los canales rectos están entre 5.4 y 5.6 Å. El espacio libre en la intersección de los canales es de 9 Å y el total vacío resultante ocupa alrededor del 33% del volumen del cristal⁽⁸⁾.

Los cationes de compensación presentes en éstos sólidos son móviles y pueden ser intercambiados por otros (mono o trivalentes). El sistema poroso de la zeolita ZSM-5 es presentado en la Figura N° 8:

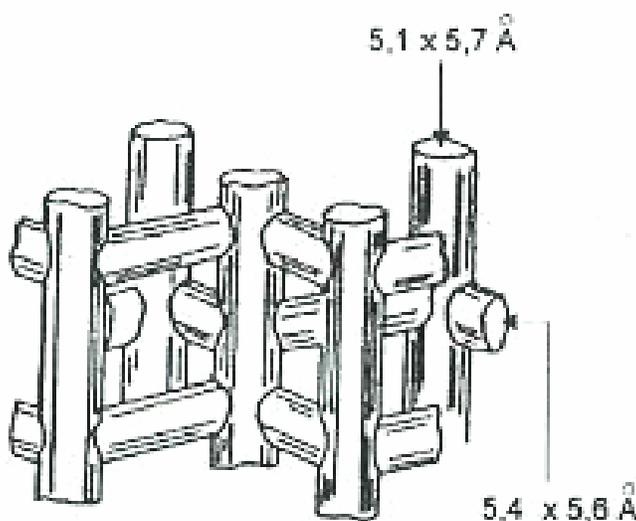


Figura N° 8. Sistema poroso de la zeolita ZSM-5

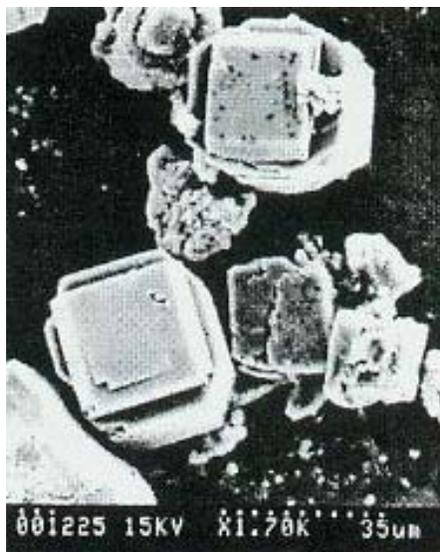


Figura N° 9. Micrografía de la zeolita ZSM-5.

3.3.3 Selectividad

La ZSM-5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma, capaz de distinguir diferencias muy pequeñas entre un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Presenta canales interconectados más o menos elípticos y con aberturas de 5.1 a 5.6 Å, o sea se difiere de las zeolitas de poros grandes como las faujasitas o las mordenitas así como de las de poro pequeño, como la heroinita o la zeolita A.

La selectividad de forma de la ZSM-5 combina dos tipos de efectos: a) el primero relacionado con restricciones estéricas en los sitios activos y b) el segundo debido a la presencia de caminos disfuncionales preferenciales o a los canales en zigzag característico de este tipo de sólido.

3.4 PROPIEDADES BÁSICAS DE LOS SÓLIDOS ZEOLÍTICOS

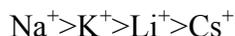
El carácter básico en las zeolitas es principalmente del tipo Lewis el cual es producto de la carga negativa soportada sobre los átomos de oxígenos estructurales que se encuentran entre dos átomos T.

El número de sitios básicos en una zeolita es igual al número de átomos de oxígeno en la estructura y su fuerza básica está determinada tanto por la carga en el oxígeno como por el grado de heterogeneidad de distribución de esta.

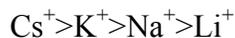
El ángulo y la longitud de los enlaces de los tetraedros T-O-T en la estructura cristalina de las zeolitas son factores que influyen en su basicidad, así como su composición química es por esto que en sólidos de Si-Al los oxígenos más electronegativos son los que se encuentran formando el tetraedro de $\text{AlO}_4^{(9)}$.

3.5 INTRODUCCIÓN DE METALES ALCALINOS EN ZEOLITAS

Las propiedades básicas de las zeolitas pueden ser modificadas por intercambio de cationes dentro de la estructura, lo cual depende de la composición química de la zeolita, así como de diversos parámetros como el tamaño de los poros, estructura, tamaño del catión hidratado, la valencia del catión a intercambiar y el valor del campo electrostático que se genere. Diversos han sido los estudios realizados en zeolitas modificadas por la vía del intercambio iónico, determinándose que esta capacidad de intercambio depende de la composición química de la zeolita y más aún de la relación Si/Al, ya que mientras mayor sea esta relación menor será la capacidad de intercambio de la misma. Las zeolitas de relación Si/Al alta son hidrofóbicas y fijan preferiblemente cationes grandes menos hidratados, en cambio aquellas que presentan una relación Si/Al pequeña son hidrofílicas, favoreciendo el intercambio de cationes muy hidratados. El efecto de esta relación fue determinado por Tyburce⁽¹⁰⁾, quien estudió el intercambio en la zeolita A con la relación Si/Al baja, encontrando el siguiente orden de intercambio para iones del grupo de los metales alcalinos:



Mientras que para la mordenita donde la relación Si/Al es alta, se observó el siguiente orden:



Esto fue confirmado a través de estudios por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) de las zeolitas realizados por Huang y col.⁽¹¹⁾, además por estudios de Espectroscopia de Infrarrojo.

A través de diversos estudios se determinó que no sólo el intercambio catiónico aumenta la basicidad, sino que además la incorporación de agregados metálicos en los canales de la zeolita pueden lograr un aumento de la misma⁽⁹⁾. Posteriormente Hathaway y Davis⁽¹²⁾, incorporando una serie de metales alcalinos (Na, K, Li, Cs) en las cavidades de las zeolitas X e Y, lograron aumentar la basicidad de estos sólidos comparados con las zeolitas que sufren un simple intercambio iónico.

Linares y col.⁽¹³⁾ determinaron que la inserción de metales alcalinos dentro de las cavidades de las zeolitas no afecta la relación Si/Al de los sólidos, pero se logra un aumento del potencial básico de los mismos, lo cual fue determinado por impregnación de zeolitas sódicas X e Y con soluciones de acetato que contenían iones K y Cs.

3.6 CATALIZADORES BIFUNCIONALES

3.6.1 Definición y Aplicaciones.

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos fases activas, mediante las cuales puede acelerar diferentes reacciones⁽¹⁴⁾. Muchos procesos industriales de refinación y

petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones, una hidrodeshidrogenante y una ácida y/o básica. Estos catalizadores son empleados en reacciones de:

- Eliminación de heteroelementos (hidrotatamiento).
- Ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueo, selecto reformado, desparafinado,...)
- Rearreglos (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte aromático C₈, ...).
- Deshidrociclogomerización (aromatización de parafinas).

Las transformaciones químicas sobre estos catalizadores bifuncionales, se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas, que involucran los sitios básicos, los sitios hidrodeshidrogenantes y las etapas de transporte entre estos sitios activos del sólido.

3.6.2 Catalizadores bifuncionales a base de zeolitas.

Los metales de transición soportados sobre las zeolitas sirven como catalizadores de numerosas reacciones, dentro de las cuales se tienen la hidrogenación, el hidrocraqueo y la isomerización de alcanos ligeros, entre otras⁽¹⁵⁾.

Estudios del tipo espectrofotométricos, han permitido corroborar que los grupos hidróxilos son los sitios ácidos activos para un gran número de reacciones químicas de interés. Así mismo, se ha determinado que la naturaleza y fuerza de estos sitios esta influenciada por algunos parámetros que son inherentes al sólido, tales como la naturaleza de los cationes de compensación, grado de intercambio de estos cationes en la estructura zeolítica, contenido de aluminio en la matriz y la temperatura de calcinación a la cuál ha sido sometido el sólido.

La función hidro-deshidrogenante de los catalizadores bifuncionales metal zeolita, es ejercida por los centros metálicos activos; sin embargo, es importante disponer de

información acerca de ciertos parámetros que contribuyen a la caracterización de estos catalizadores tales como:

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

La mayoría de estos catalizadores, pueden ser preparados de diversas formas, la elección de algún método dependerá de que pueda proporcionarle las funciones catalíticas deseadas (actividad, selectividad y estabilidad) que permitan conducir las transformaciones químicas de los reactivos hacia los productos deseados⁽¹⁶⁾.

3.6.3 Introducción del metal en la zeolita.

Las zeolitas protónicas que poseen metales nobles dispersos en su estructura, cumplen un papel muy importante en la catálisis de reacciones de hidrogenación, hidrocrqueo e hidroisomerización. Existen diferentes formas de introducir el complejo metálico en un sólido catalítico, preferiblemente si este se encuentra en su forma amoniacal o protónica, sin embargo, los procedimientos mas frecuentemente utilizados para introducir el metal noble dentro de la estructura zeolítica son⁽¹⁷⁾:

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

Generalmente las sales precursoras de los metales de transición se introducen en las zeolitas por intercambio iónico de los cationes compensadores de carga que tienen las zeolitas. Este

método es influenciado por las condiciones experimentales utilizadas y cada una debe ser cuidadosamente controlada^(16,17).

La mayoría de las sales precursoras del metal, son hidrolizables en solución básica, y como consecuencia el intercambio de una zeolita sódica puede ser acompañado de una precipitación del metal bajo la forma de hidróxido. Esto afecta considerablemente la dispersión del metal soportado así como su facilidad para reducirse.

Técnica de Intercambio Iónico.

Consiste en colocar en contacto el soporte en forma protónica o amoniacal con una solución del complejo precursor empleado normalmente, bajo la forma de amino, manteniendo el sistema bajo agitación continua por un tiempo prolongado. Hay que controlar el pH para evitar que la sal metálica pueda hidrolizar y así prevenir un colapso de la estructura zeolítica.

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

Cabe destacar que una dispersión uniforme de la fase metálica sobre el soporte, depende de la temperatura de calcinación del sólido y no del proceso de intercambio iónico, debido a que ésta contribuye considerablemente a los procesos de sintetización de las fases soportadas⁽¹⁸⁾.

Técnica de Intercambio iónico por competición

Consiste en poner en contacto al ión competidor (NH_4^+) con el precursor metálico, en su forma de complejo amino, incrementando así la concentración de iones metálicos en la solución.

Para el caso del platino, la sal compleja de tetraminoplatino (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, se ioniza generando el ión complejo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ precursor estable que no se hidroliza fácilmente bajo condiciones de pH neutro. Este metal suele encontrarse perfectamente disperso si las condiciones de activación utilizadas no provocan su migración hacia la superficie externa del sólido. Es importante destacar que ésta técnica no garantiza una repartición macroscópica homogénea; debido a que los iones complejos $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ generalmente tienden a intercambiarse de forma preferencial en la periferia de los granos de zeolita, especialmente cuando la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión⁽¹⁹⁾, pero sin embargo, con la presencia del ión competidor (NH_4^+), se logra mejorar sustancialmente que el ión $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ se intercambie de manera homogénea en toda la superficie del sólido.

Técnica de Intercambio-Impregnación

Es la más simple y ampliamente utilizada en la preparación de catalizadores de metal soportado. Se han obtenido excelentes resultados con el método de impregnación al colocar la zeolita en una solución acuosa con sales del precursor, a pesar que con la técnica de intercambio iónico se ha conseguido la máxima dispersión posible del metal⁽²⁰⁾.

En esta técnica el soporte es colocado en contacto con una solución de concentración determinada por el precursor metálico que posteriormente es evaporada, dejando al precursor depositado sobre la superficie del soporte. Luego los precursores de los metales de transición se introducen en las zeolitas, generalmente por intercambio iónico de los cationes compensadores de carga⁽²¹⁾.

Entre los factores que influyen en los resultados al emplear esta técnica, se encuentra el tiempo de contacto, la interacción entre la sal metálica y el soporte, el número de ciclos de la impregnación y la cantidad de metal depositado. El adecuado control de cada uno de ellos será determinante en los resultados a obtener⁽²¹⁾.

3.7 INTRODUCCIÓN DEL METAL EN LA MATRIZ ZEOLÍTICA.

Los precursores de los metales de transición se introducen en las zeolitas, generalmente por intercambio iónico de los cationes compensadores de carga que tienen las zeolitas. Este método es fuertemente influenciado por las condiciones experimentales utilizadas y cada una debe ser cuidadosamente controlada^(22, 23).

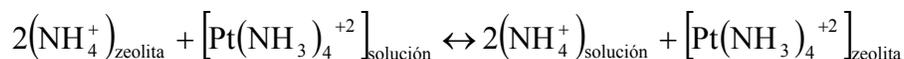
Como la mayor parte de las sales precursoras del metal, son hidrolizables en solución básica, se tiene entonces que, el intercambio de una zeolita sódica puede ser acompañado por una precipitación del metal bajo la forma de hidróxido. Esto naturalmente disminuye de manera considerable la dispersión del metal soportado, así como su facilidad para reducirse. Es por ello que a objeto de impedir la hidrólisis del complejo precursor del metal, el intercambio catiónico debe realizarse con frecuencia a pH relativamente bajo pero utilizando la zeolita bajo la forma amoniacal. Las sales precursoras del metal normalmente utilizadas son los amino complejos más estables de cada metal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ y $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Las condiciones de activación son realmente importantes y determinantes, en la obtención de un catalizador (metal-zeolita) con la mayor dispersión posible de la fase metálica⁽²²⁾.

El platino (Pt) y el cobre (Cu) se introducen en la zeolita por intercambio iónico de los complejos $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

Para el caso del Pt, la sal compleja cloruro tetraamino platino (II) $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2)$ se ioniza fácilmente generando el ión complejo $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$, el cual es un precursor estable y sobretodo que no se hidroliza fácilmente dentro de ciertas condiciones de pH. Así que normalmente la introducción del Pt en la zeolita involucra el uso de ese ión complejo. De hecho el metal suele encontrarse perfectamente disperso si las condiciones de activación utilizadas, no provocan su migración. Sin embargo, es bueno recalcar que este método de intercambio utilizado no garantiza, en ningún momento, una excelente repartición macroscópica homogénea; dado que los iones complejos $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ generalmente tienden a intercambiarse de forma preferencial en la periferia de los granos de zeolita, sobre todo si la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión.

Para que el anclaje del ión complejo $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ se produzca de manera homogénea en la zeolita, el intercambio debe realizarse de forma tal; que la velocidad de intercambio pueda controlarse y así permitir la difusión de estos iones complejos hasta el interior del grano del sólido. Esto puede lograrse si dicho intercambio se realiza en presencia de un ión competidor $(\text{NH}_4^+)^{(22)}$, el cual tendría como función principal, la de retrogradar el equilibrio de intercambio hacia la izquierda con lo que se ve disminuida la velocidad de este proceso



ello conduce a la existencia de los iones $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ en solución los cuales podrán posteriormente migrar al interior del grano. Así pues una parte importante de los iones complejos $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ anclados en la periferia del grano de sólido, podrían volver a la solución y por consiguiente, tendrían la posibilidad de poder migrar hacia la parte más interna del grano de zeolita, produciéndose finalmente una repartición mucho más homogénea del ión $(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$ en el grano del soporte escogido.

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Para determinar el grado de pureza, cristalinidad y garantizar que los sólidos posean las propiedades catalíticas adecuadas, es necesario una caracterización de cada una de las muestras a utilizar, antes de realizar la evaluación catalítica de las zeolitas sintetizadas y modificadas.

Las técnicas de análisis convencional empleadas en la caracterización de zeolitas son la Difracción de Rayos-X (DRX), Adsorción física de Nitrógeno, el Análisis Químico elemental, además de la caracterización mediante las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) y Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR), se hará una evaluación a través de reacciones modelo como lo son la hidrogenación de Tolueno y transformación de etanol.

3.8.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

En un principio, la DRX fue utilizada para la determinación de la estructura de los cristales. Sin embargo, en la actualidad se utiliza esta técnica para la determinación de estructuras, análisis químico, estudio de equilibrio de fase, medidas del tamaño de partículas y para la determinación y orientación de un cristal o la orientación de un grupo agregado policristalino.

La conformación de un material cristalino puede ser representada por un número infinito de celdas unidades idénticas conectadas entre si. Por ello para describir la estructura de este tipo de materiales, es suficiente describir sólo una de esas celdas, la celda unidad. Como las dimensiones de la celda unidad son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación de la región de los rayos-X, la interacción de este tipo de radiación con la materia puede generar el fenómeno de difracción. En este proceso se pueden observar

interferencias constructivas siempre y cuando se cumpla la condición geométrica expresada por la ecuación introducida por W.L. Bragg, en forma general⁽²⁴⁾:

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{Sen}\theta_{hkl}$$

donde:

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

λ = longitud de onda de la radiación incidente.

d_{hkl} = distancia entre la familia de planos hkl.

θ_{hkl} = ángulo al cual aparece el máximo de difracción o ángulo de Bragg.

Para un determinado material los valores de d_{hkl} están definidos por su estructura, a una longitud de onda λ dada, del haz de rayos-X incidente, emergerán haces difractados sólo a valores particulares del ángulo θ_{hkl} . Al registro que contiene información sobre la posición de los máximos de difracción, la forma de esos máximos y sus intensidades, realizado con una película fotográfica o por medios electrónicos, se le llama patrón de difracción.

3.8.2 Análisis Químico Elemental

Esta técnica proporciona la constitución elemental de los sólidos analizados de manera cualitativa y cuantitativa, es decir, la cantidad presente de los elementos constituyentes del sólido en la muestra.

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera⁽²⁶⁾:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

donde:

A = absorbancia.

ϵ = coeficiente de absortividad molar.

b = espesor de la celda (cm).

c = concentración (g/l).

Como “ ϵ ” 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 $\epsilon \cdot b$ corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

3.8.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Esta técnica de análisis ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos zeolíticos y catalizadores de fases soportadas sobre este tipo de sólidos. En razón de la gran selectividad superficial del XPS, la más obvia aplicación de este método espectroscópico consiste en detectar elementos aglomerados (sinterizados) en la superficie o en las capas superficiales de un catalizador, contrastando su elevada concentración superficial con la obtenida globalmente por métodos analíticos convencionales⁽²⁾.

Aunque la interpretación de algunos aspectos de la espectroscopia de fotoelectrón de superficies, es a veces particularmente difícil, la técnica de XPS es actualmente una de las mejores técnicas para el estudio de superficies.

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) es una técnica de análisis de superficie, que suministra información elemental y química sobre las capas atómicas externas de los materiales, con la facilidad de aislar los elementos con efectos mínimos de radiación. Todos

los elementos de la tabla periódica a excepción del hidrógeno y el helio son detectables a través de esta técnica.

La interacción de un fotón del rayo-X con una muestra ocasiona la expulsión de un fotoelectrón, tal como es esquematizado en la Figura N° 10, donde se ilustra el fotón que actúa recíprocamente con un electrón del nivel K, causando la emisión de un fotoelectrón de alta energía como los 1s. En la determinación de la energía cinética del electrón saliente radica la esencia del proceso experimental de XPS⁽²⁷⁾.

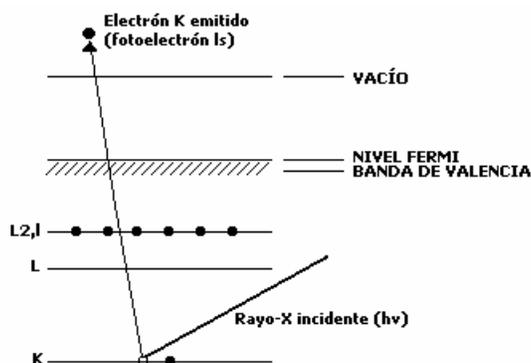


Figura N° 10. Esquema del proceso de fotoionización.

En los análisis de XPS se hace incidir una radiación de rayos-X de baja energía sobre la muestra, lo que ocasiona emisión de fotoelectrones con una energía cinética E_{EK} desde la misma. Esa energía viene dada por la ecuación de Einstein, la cual suministra la relación entre esta energía cinética E_{EK} y la energía de enlace E_B :

$$E_{EK} = h\nu - E_B$$

Así que mediante esta expresión se puede calcular la energía de enlace E_B midiendo la energía cinética E_{EK} , $h\nu$ es conocido pues es la energía de la fuente de rayos-X. Entonces se va contando la cantidad de fotoelectrones que se emiten para determinados niveles de energía cinética (intensidad) de manera que se obtiene una gráfica de la cantidad de

fotodectrones en función de la energía cinética o de enlace. Estos espectros se encuentran tabulados en la literatura para cualquier elemento. Por otra parte, la intensidad de cada línea está relacionada con la concentración del elemento al cuál corresponde; aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión⁽²⁾. Las metas técnicas de la espectroscopia del electrón son obtener el fotón con fuentes de altas intensidades, anchuras de la línea estrechas y una variedad de energías, para construir los análisis con una alta transmisión y una buena resolución.

La instrumentación para XPS puede ser considerada, en términos muy simples, como una fuente primaria de Rayos-X, una muestra, un analizador de energía y un detector de electrones contenidos dentro de un ultra vacío, controlado por una computadora⁽²⁷⁾.

3.8.4 Resonancia Paramagnética Electrónica(RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es el proceso de absorción selectiva de fotones de la energía, dado por la siguiente ecuación:

$$h\nu = g \mu_B B$$

donde:

h = constante de Planck ($6,6256 \times 10^{-27}$ erg*s)

ν = la frecuencia del fotón.

g = igual a 2.0023 para el electrón libre.

μ_B = magnetón de Bohr ($9.2740078 \times 10^{-21}$ ergios/gausio).

B = campo inducido.

El paramagnetismo electrónico, o simplemente paramagnetismo, es la propiedad de ciertas sustancias a magnetizarse, en una magnitud proporcional, en la dirección y sentido a un

campo magnético exterior y que se debe al número de electrones desapareados que posee los átomos que componen la sustancia. En general, las especies paramagnéticas contienen un número impar de electrones, sin embargo, esta propiedad no solo depende de la existencia de este tipo de agrupamiento electrónico, dado que los átomos, iones o moléculas con número par de electrones pueden también presentar paramagnetismo, para lo cual es condición necesaria y suficiente que haya pares de electrones de espines paralelos en vez de antiparalelos (opuestos)⁽²⁸⁾.

3.8.5 Caracterización de catalizadores bifuncionales basadas en reacciones modelo

Innumerables procesos industriales utilizan catalizadores en los cuales la zeolita ácida es modificada por el agregado de una función hidro-deshidrogenante (Ni, Pd, o Pt). En estos catalizadores bifuncionales, la caracterización de la estructura porosa no puede efectuarse utilizando las mismas reacciones modelo propuestas para zeolitas ácidas ya que la presencia de la función metálica altera la actividad y la selectividad de la reacción. A continuación se presenta el test experimental a utilizar en este trabajo.

3.8.5.1 Hidrogenación de Tolueno.

Es el método convencional para eliminar o reducir los hidrocarburos aromáticos de los derivados del petróleo como kerosén, destilados medios, solventes parafínicos, etc. Los catalizadores de Pt, Pd o Ni soportados son muy activos hacia la hidrogenación a temperaturas moderadas⁽²⁹⁾.

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

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

En estudios anteriores de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt / [H]ZSM-5 y Pt / [H]Y, se encontró que existe una relación lineal entre la actividad hidrogenante y el número de moles accesibles en dichos sólidos⁽¹⁹⁾, razón por la cual hemos escogido esta transformación para evaluar de la manera más similar al proceso que estudiaremos, la actividad de la fase soportada sobre las zeolitas que se usarán.

3.9 SÍNTESIS DE LA METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK).

3.9.1 MIBK

La 4-metil-2-pentanona o metil isobutil cetona (MIBK) es un producto muy interesante desde el punto de vista industrial, debido a su uso como solvente en la manufactura de otros productos de gran consumo, como por ejemplo barnices, lacas, pinturas, estabilizadores, así como en la extracción de sales inorgánicas⁽³³⁾, esta cetona asimétrica también es utilizada particularmente como disolvente en revestimientos a partir de nitrocelulosa y resinas de vinilo, gracias a su capacidad de formar soluciones de baja viscosidad con altas concentraciones de sólidos.

Tabla N° 10. Características de la MIBK

PUNTO DE EBULLICIÓN NORMAL (°C)	115.8
Punto de fusión normal (°C)	-84.7
Presión de vapor a 20 °C (mmHg)	15
Punto de inflamación (copa abierta) (°C)	23.4
Solubilidad en agua	No

3.9.2 Producción a escala industrial de MIBK

A gran escala, la producción comercial se efectúa en fase líquida, a presión total en el rango de 10 a 100 atm, mediante un proceso catalítico que involucra varias fases sucesivas como (ver Figura 14):

- ❖ Aldolización de la acetona (Ac) para generar diacetona alcohol (4-hidroxi-4-metil-2-pentanona ó DA), a través de una reacción bimolecular catalizada por centros de alta y moderada fuerza ácida, así como también por sitios básicos.
- ❖ La deshidratación de la DA catalizada por sitios de baja fuerza ácida, permite obtener la cetona α - β insaturada, también llamada mesitil óxido (4-metil-3-penten-2-ona o MO).
- ❖ La hidrogenación selectiva del doble enlace olefinico del MO, sobre centros metálicos para producir metil Isobutil cetona (MIBK).

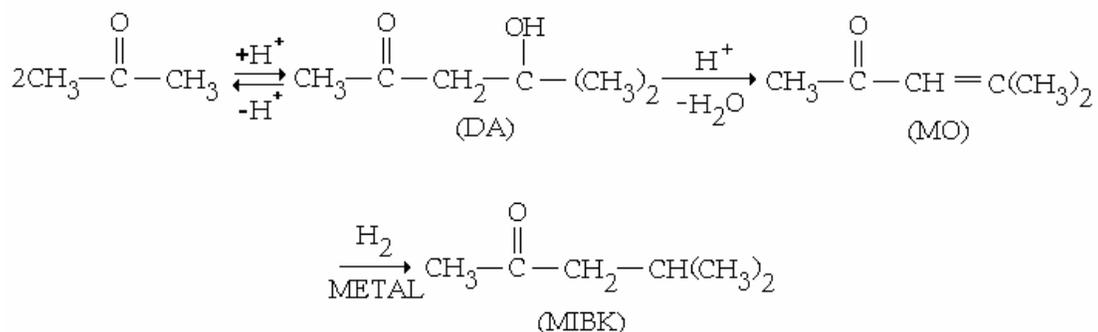


Figura N° 12. Producción a escala industrial de MIBK

La síntesis de este proceso requiere normalmente el uso de reactivos altamente contaminantes, como $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH , H_3PO_4 , y H_2SO_4 , como catalizadores en la etapa de aldolización y deshidratación. Adicionalmente, este método de síntesis debe utilizar algunas etapas de separación de los productos, reactantes intermedios (DA y MO), que contribuyen en gran medida con la contaminación ambiental⁽³⁴⁾.

Industrialmente existen tres procesos diferentes para la producción de MIBK a nivel industrial que emplean la acetona como materia prima, y que se diferencian entre sí por el número de etapas y las condiciones de operación involucradas en cada uno de ellos.

1.- En tres etapas, el proceso comienza con la aldolización, en la cual dos moléculas de acetona se unen para formar la 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona ó DA, regularmente catalizada por bases y ácidos minerales, realizada en fase líquida a una temperatura entre 90-130 °C con una buena selectividad, y finalmente la etapa correspondiente a la hidrogenación selectiva del doble enlace olefinico (C=C) del MO, la cal normalmente se efectúa sobre fases metálicas soportadas, conduciéndose a la formación de la MIBK (Figura 15).

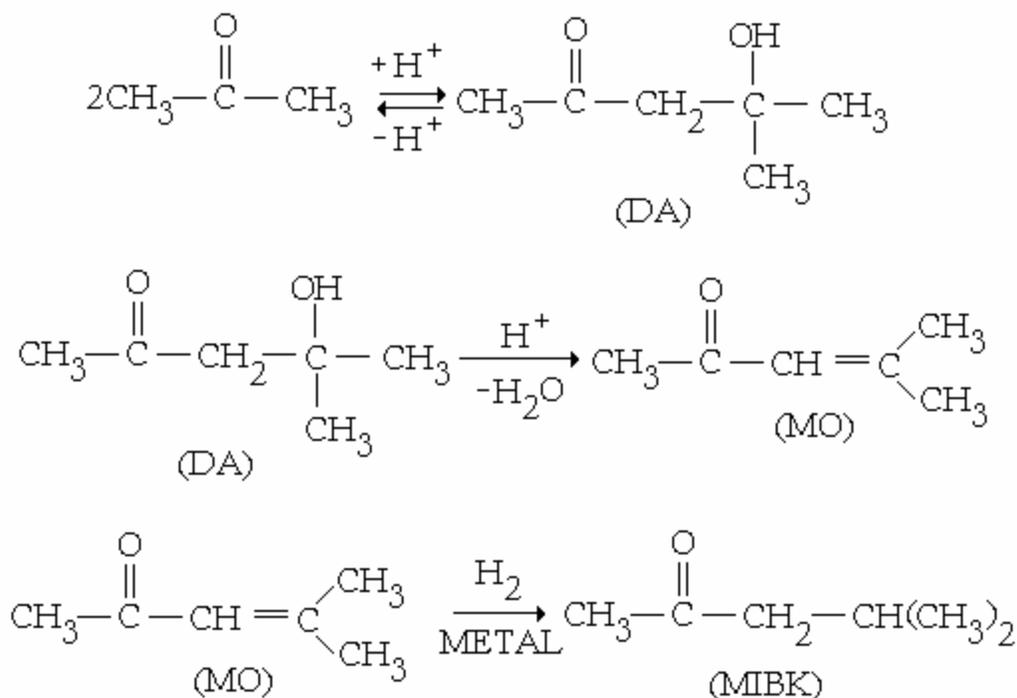


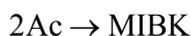
Figura N° 13. Producción a escala industrial de MIBK en tres etapas.

2.- En dos etapas, a partir de la acetona vía la formación del mesitil óxido, bajo una catálisis ácida y luego una hidrogenación sobre una fase metálica soportada



La reacción en dos etapas, es quizás la menos importante desde el punto de vista industrial. La acetona en este caso, es convertida en una sola etapa en mesitil óxido sobre un catalizador de fosfato de Zirconio o cromato de cobre; luego de realizada esta etapa, se procede a la hidrogenación del doble enlace olefínico del mesitil óxido sobre un catalizador Pd/Al₂O₃.

3.-En una sola etapa, a partir de la acetona e hidrógeno pero bajo una catálisis bifuncional⁽¹⁹⁾.



Algunos autores^(28, 29) han realizado algunos estudios acerca de la transformación de la acetona sobre zeolitas, tales como: [H]ZSM-5, [H]Y, SAPO-5 y ALPO-5^(30, 35). Los resultados obtenidos muestran que a temperatura elevadas (aproximadamente 350 °C), la acetona se transforma prácticamente en hidrocarburos aromáticos y alifáticos, pero también se detecta la formación de compuestos oxigenados, como son: el mesitil óxido y furonas, lo que pareciera indicar, que la secuencia reaccional fuese la siguiente: aldocondensación - craqueo – reacción de aromatización.

3.9.3 Producción a escala de laboratorio de la MIBK

A nivel de laboratorio, el proceso de obtención de MIBK puede llevarse a cabo en una sola etapa aparente, a presión atmosférica y con el uso de catalizadores bifuncionales tanto ácidos, como básicos (Figura 14), del tipo metal noble/[H]ZSM5, involucrando las etapas del método original.

Sin embargo, según estudios realizados por Melo y sus colaboradores⁽³⁶⁾ la actividad global inicial por sitio ácido (Ao/nA), la velocidad de formación inicial por sitio ácido (Vo/nA) para los diferentes productos de reacción y estabilidad catalítica, son independientes de la densidad de sitios ácidos que poseen los sólidos MFI.

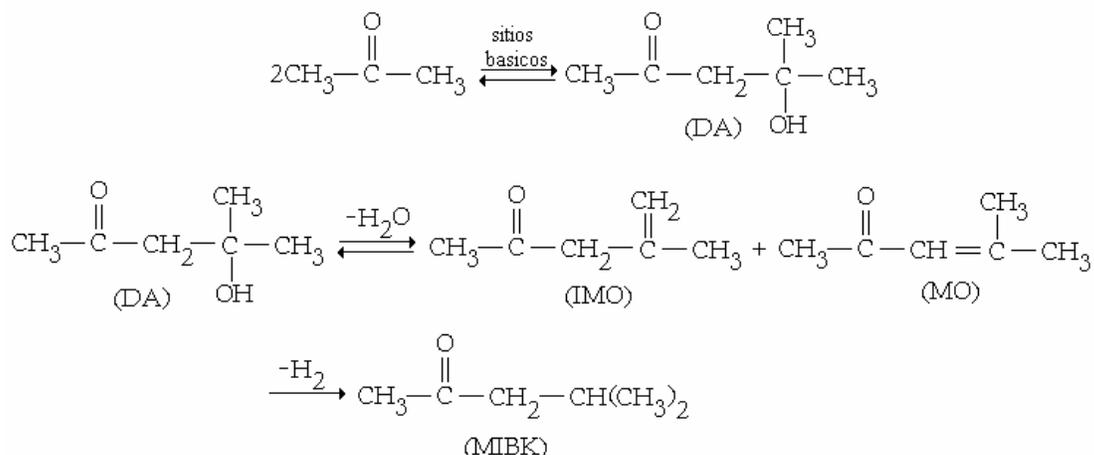


Figura N° 14. Obtención de MIBK a través de una catálisis básica.

Algunas desventajas que podríamos nombrar para este proceso son:

- ❖ La presencia de una reacción en paralelo (parásita) que origina la formación de hidrocarburos livianos (Hc, fundamentalmente propano), la cual hace que la producción de MIBK se realice con una menor selectividad.
- ❖ Al operar a una alta relación molar Ac/H₂, se produce una fuerte desactivación de los catalizadores utilizados, ya que se favorece la generación de residuos carbonosos en las cavidades cercanas a los centros activos, lo cual se efectúa mediante reacciones de aldolización sucesivas.

Todos estos pasos se llevan a cabo a una temperatura relativamente baja. Empleando estas condiciones, el primer paso es reversible pero los otros pueden hacerse de manera irreversibles.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

Durante la transformación de Acetona, en estudios previos, se ha determinado que la actividad global inicial, la estabilidad del catalizador y la selectividad de los productos varía con la fuerza de los sitios ácidos del soporte⁽³⁷⁾. El uso de los catalizadores bifuncionales a base de Platino y Cobre soportados sobre aluminosilicatos, ha permitido determinar que estos presentan una elevada selectividad hacia el producto de interés que para nuestro caso sería la metil isobutil cetona (MIBK) en el orden del 70-90% respectivamente⁽¹⁸⁾, pero estos catalizadores tienen la desventaja de desactivarse rápidamente. En este sentido se ha tratado de disminuir al máximo dicha desactivación, seleccionando soportes que posean sitios ácidos de menor fuerza, lo que traería como consecuencia una disminución severa de las reacciones de formación de coque que los desactivan.

En el presente trabajo de investigación, se utilizaron como catalizadores los del tipo Pt-Cu soportados sobre zeolitas tipo Y y ZSM-5, para ello se realizó la síntesis y caracterización del soporte zeolítico, así como la preparación de los siguientes catalizadores bifuncionales:

0,5Pt-0,125Cu / Li [Al] ZSM-5	0,5Pt-0,125Cu / Ca [Al] ZSM-5
0,5Pt-0,125Cu / LiY	0,5Pt-0,125Cu / CaY
0,5Pt-0,125Cu / K [Al] ZSM-5	0,5Pt-0,125Cu / Mg [Al] ZSM-5
0,5Pt-0,125Cu / KY	0,5Pt-0,125Cu / MgY

y la caracterización con apoyo del análisis físico-químicos realizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Químico Elemental (empleando el método ICP-AES), y la caracterización físico-química mediante las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Resonancia Paramagnética Electrónica

(RPE), evaluación esta que fue complementada por el test catalítico a través de la reacción modelo de Hidrogenación de Tolueno, y por último la reacción de transformación de Acetona a Metil Isobutil cetona (MIBK).

4.1. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

4.1.1 ZEOLITA HY CON UNA RELACIÓN Si/Al~3.

4.1.1.1 Calcinación del sólido sintetizado.

La Zeolita [H]Y se sometió a un proceso de calcinación bajo aire seco, para eliminar el agente orientador de la estructura. La calcinación se efectuó mediante el siguiente tratamiento térmico:

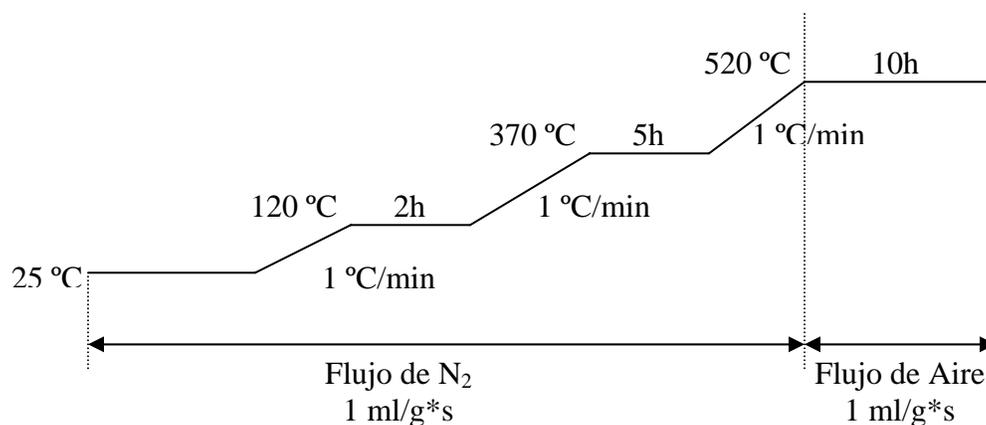


Figura N° 15. Protocolo de calcinación para la zeolita [H]Y.

4.1.1.2 Intercambio

Luego el sólido sintetizado fue llevado de su forma sódica a su forma amoniacal vía intercambio iónico, mediante el contacto con una solución de acetato de amonio (NH₄OAc) 2M, suspensión que se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de 95 °C por 24h. En este proceso, se produjo el intercambio de los iones Na⁺ por los iones NH₄⁺. Finalizado el proceso de intercambio, el sólido fue filtrado y lavado con abundante agua

destilada para separarlo del resto de la solución amoniacal, y luego se secó en una estufa a 100 °C durante 12h.

4.1.1.3 Desaluminación

El soporte zeolítico HY desaluminada se obtuvo a partir del siguiente tratamiento: Se calcino la zeolita bajo un flujo de nitrógeno igual a 1mL/s incrementando la temperatura en 1° C/min hasta alcanzar 120° C, se mantuvo en ese valor por dos horas (2h). Posteriormente se elevó la temperatura hasta los 370° C (manteniendo el incremento de 1° C/min), manteniéndose luego a esa temperatura por cinco horas (5h), de igual manera se elevó hasta 520° C. Una vez alcanzado los 520° C se procedió a cambiar el flujo de nitrógeno por flujo de aire seco a razón de 1mL/s y se calcinó durante diez horas (10h) mas para luego dejar enfriarse a temperatura ambiente manteniendo el flujo de aire seco.

4.1.2. ZEOLITA [H]ZSM-5 CON UNA RELACIÓN Si/Al-15.

4.1.2.1 Calcinación del sólido sintetizado.

La Zeolita [H]ZSM-5 al igual que para la Zeolita [H]Y, fue llevada a un proceso de calcinación bajo aire seco, donde se elimino el agente orientador de la estructura. A diferencia de la Zeolita [H]Y, esta calcinación se realizó mediante el siguiente protocolo:

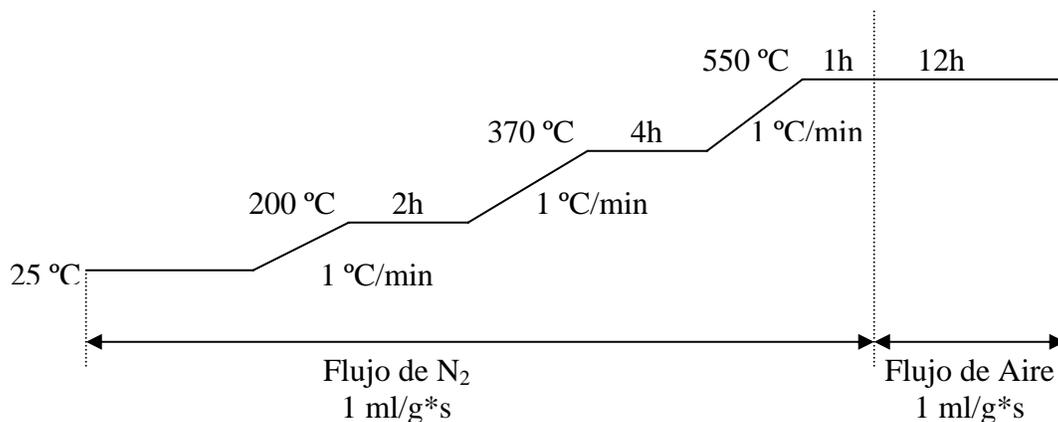


Figura N° 16. Protocolo de calcinación para la zeolita [H]ZSM-5.

4.1.2.2 Intercambio

Luego el sólido sintetizado se llevó de su forma sódica a su forma amoniacal vía intercambio iónico (ver figura N° 17), mediante el contacto con una solución de acetato de amonio (NH_4OAc) 2M, suspensión mantenida bajo agitación continua a una temperatura de 95 °C por 24h, proceso que produce el intercambio de los iones Na^+ por los iones NH_4^+ . Finalizado el proceso de intercambio, se filtro y lavo el sólido con abundante agua destilada para separarlo del resto de la solución amoniacal y se seco en una estufa a 100 °C por 12h.

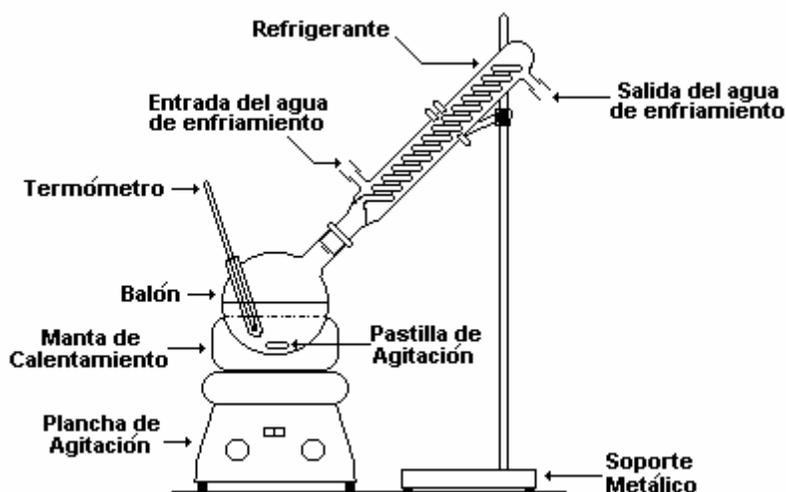


Figura N° 17. Esquema del equipo para el Intercambio Iónico.

Una vez obtenido el sólido en su forma amoniacal, se procedió a la calcinación de éste siguiendo el mismo esquema utilizado para la primera calcinación, pero utilizando un flujo de aire de 1 ml/g·s en toda la calcinación, obteniéndose de esta manera el sólido en forma protónica, eliminándose el amoníaco por descomposición del NH_4^+ .

4.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

4.2.1. Intercambio e impregnación.

Se introdujo la fase metálica de interés (Pt-Cu) en el soporte zeolítico, para ello se utilizó como precursor del platino la sal compleja cloruro de tetraaminoplatino o complejo Keller $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ y el acetato de cobre hidratado $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$ como precursor del cobre, regulando el pH de la solución. Para determinar la cantidad de sal que se utilizó en el proceso, de acuerdo a la masa de zeolita disponible y al porcentaje de metal que se desea introducir, se usó la siguiente expresión:

$$m_{\text{sal}} = \left(\frac{m_z \times \% \text{Pt}}{100\% - \% \text{Pt}} \right) \times \left(\frac{M_{\text{sal}}}{M_{\text{Pt}}} \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

m_z : masa del soporte zeolítico en g.

$\% \text{Pt}$: porcentaje de platino que se desea soportar.

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

M_{Pt} : peso atómico del platino.

Este proceso de intercambio e impregnación, consistió en colocar en contacto la zeolita y la solución que contenga la concentración de metal requerida (Ec. 2).

$$V = \frac{\left(\frac{\% \text{Pt} \times m_z}{100\% - \% \text{Pt}} \right)}{400} \times 1000 \quad (\text{Ec. 2})$$

donde:

V: volumen de solución necesaria para disolver la sal de platino, en L.

En dicho procedimiento se preparo una solución acuosa que contenía una concentración de metal (Pt, Cu) de 400ppm, la cual se añadió posteriormente al soporte zeolítico primero la sal de platino y luego la sal de cobre, y luego ser agitado durante 24 horas a temperatura ambiente. Para regular el pH, se fue agregando una solución de hidróxido de amonio

(NH₄OH) diluido hasta que se logre un valor de pH del medio de 7 tanto para el Pt como para el Cu. Dicha mezcla fue dejada bajo agitación por 24 horas a temperatura ambiente (intercambio) y, finalmente, se procedió a evaporar el solvente de la suspensión hasta sequedad, calentando entre 50 y 60 °C (impregnación). Luego para la activación del sólido se siguió el protocolo mostrado en la Activación de los Catalizadores Bifuncionales (figura N° 18).

4.2.2 Activación de los Catalizadores Bifuncionales

Una vez preparados los catalizadores, éstos fueron activados, para lo cual fue necesario reducir al platino y el Cu a su estado metálico. Dicha activación se realizó a través del tratamiento térmico siguiente: bajo flujo de aire seco (calcinación) y luego una reducción bajo flujo de hidrógeno exento de humedad. Estas dos etapas se llevaron a cabo con mucho cuidado y bajo condiciones muy específicas ya que, de lo contrario, aunque los sólidos están muy bien intercambiados, se corría el riesgo de obtener catalizadores bifuncionales con una fase metálica poco dispersa y una posible sinterización de éste.

El proceso de calcinación para el catalizador monometálico de platino se realizó según el siguiente esquema.

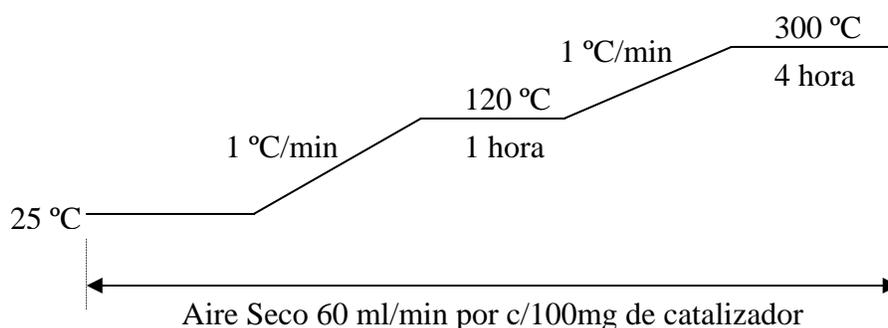


Figura N° 18. Protocolo de activación de los catalizadores bifuncionales.

Para el catalizador monometálico de Cu y los bimetálicos de Pt-Cu, el procedimiento seguido para la calcinación fue realizado bajo las mismas condiciones con la diferencia que la temperatura final fue de 500 °C.

El proceso de reducción se realizó en un reactor de lecho fijo con 100mg de catalizador bifuncional y un flujo de hidrógeno seco a razón de 1 ml/s. La temperatura se aumentó a razón de 1 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 500 °C, manteniéndose ésta por 6 horas.

4.3. INTRODUCCIÓN DE LOS METALES EN LA ZEOLÍTA

Una vez obtenidos los catalizadores bifuncionales (Pt-Cu/[H]ZSM-5 y Pt-Cu/[H]Y), se llevó a cabo a través de la técnica de intercambio iónico, la introducción de los metales usando 5% en peso de soluciones acuosas de sales de cloro de Li, K, Ca y Mg. Estas soluciones se utilizaron en una proporción de 15 mL/g de zeolita para cada intercambio.

Los diferentes grados de intercambio se realizaron por repetidos tratamientos de intercambios catiónicos a 95° C por 12h. Luego el sólido fue separado filtrándolo por succión y luego se lavó con abundante agua destilada para eliminar la mayor cantidad posible de iones cloro. Luego el sólido fue secado a 50° C por 8h.

4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES.

Con el objetivo de obtener una información mas detallada de las características fisicoquímicas de los sólidos preparados, fueron realizados los siguientes análisis:

4.4.1. Difracción de Rayos X

El objetivo de realizar la DRX fue el de verificar que el sólido trabajado correspondía a uno del tipo [H]Y y otro [H]ZSM-5. Dicho análisis realizado por el método de polvo, en donde el sólido fue triturado finamente en un mortero y se colocó en un porta muestra, para hacerlo interactuar con la radiación $K\alpha$ del ánodo de cobre. Los resultados obtenidos se compararon con patrones de difractogramas reportados en la bibliografía^(38, 39).

El equipo utilizado para este análisis es Marca Siemens, Modelo D-5005 (Figura N° 19) ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), bajo las siguientes condiciones de operación:

- ❖ Rango de barrido: 5° - 70° .
- ❖ Radiación del tubo de cobre $K\alpha$: 1,577.
- ❖ Voltaje: 40Kv.
- ❖ Amperaje: 30mA.
- ❖ Tamaño de paso: 0,154 2θ .
- ❖ Tiempo total de barrido: 1h.
- ❖ Velocidad de barrido: 0,154 $2\theta/s$.
- ❖ Background: 1000.

El programa que se utilizó para obtener los difractogramas es el de difracción analítica de polvos Difrac-plus, procesados en el programa Eva.

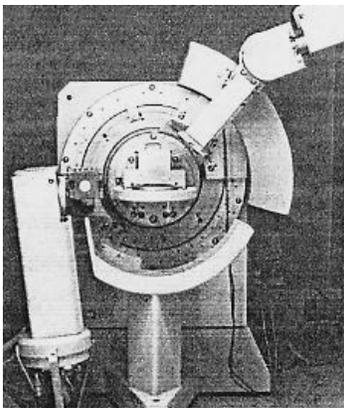


Figura N° 19. Difractómetro de Rayos-X.

4.4.2. Análisis Químico

El Análisis Químico de la Zeolita obtenida se realizó para determinar la cantidad de Al, Si, presente en el sólido. De esta forma se logró obtener la magnitud de la relación Si/Al.

Este análisis se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Adsorción Atómica de llama, en un Espectrómetro de Emisión Atómica con plasma inductivamente acoplado Marca JOBIN YVON Modelo JY-24 (ver Figura N° 20) ubicado en el Laboratorio de Química Analítica de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias (U.C.V.).



Figura N° 20. Espectrómetro de Emisión Atómica (ICP).

4.4.3. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

La evaluación mediante RPE se realizó a temperatura ambiente usando un Espectrómetro Varian E-Line Century Series X-Band operando bajo el modo TE_{102} (Figura N° 21). Este análisis se llevo a cabo en el Laboratorio de Resonancia Paramagnética y Mecanismos de Transporte en la Escuela de Física de la Facultad de Ciencias, UCV.

La muestra se colocó en un porta muestra de cristal de cuarzo en forma de tubo muy delgado, al cual se le hace incidir un haz de microondas estacionarias, multiplicando así la energía electromagnética disponible por unidad de volumen. El análisis fue realizado bajo las siguientes condiciones:

- ✓ Presión y temperatura ambiente.
- ✓ Número de barridos: 1.
- ✓ Tiempo de barrido: 4min.
- ✓ Campo magnético:
 - ◆ Campo Central: 2500 gauss.
 - ◆ Rango: 5000 gauss.
 - ◆ Ganancia: 5×10^3 .



Figura N° 21. Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

4.4.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Esta técnica permitió determinar las sustancias elementales o compuestos que se encuentran en la superficie (menos de 10nm) de los sólidos utilizados como catalizadores. El análisis por XPS, fundamentado en la energía de los fotoelectrones emitidos por la muestra a alto vacío, cuando incide sobre la superficie del sólido Rayos X de baja energía. La misma proporciona además, información acerca de la cantidad y el estado de oxidación de cada sustancia elemental en la superficie del sólido analizado.



Figura N° 22. Espectrómetro Fotoelectrónico de Rayos-X (XPS).

Los análisis fueron realizados en un Espectrómetro Fotoelectrónico de Rayos-X, Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL (ver figura N° 22), dicho equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia 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:

- ✓ Resolución del equipo: 0,8-1,2eV.
- ✓ Ultra alto vacío: $1 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-11}$ mbar.
- ✓ Área de análisis: $2 \cdot 3$ mm².

- ✓ Fuente: Aluminio/ Magnesio.
- ✓ Energía de excitación por radiación: AlK α = 1486.6 eV y MgK α = 1253.6 eV.

4.4.5 Reacción Modelo

4.4.5.1 Hidrogenación de tolueno

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

Esta reacción se utilizó para evaluar la actividad hidrogenante que presentan los diferentes catalizadores a medida que se introduce cobre en los mismos, así como permitió evaluar dicha actividad cuando cambiamos la estructura del soporte. La reacción fue llevada a cabo en un reactor dinámico de lecho fijo, bajo las siguientes condiciones:

- ✓ T= 110 °C.
- ✓ P= 1 atm.
- ✓ $P_{H_2}/P_{\text{tolueno}}= 4$.
- ✓ $WHSV = 21.5 \text{ h}^{-1}$

En la Figura N° 23 se puede apreciar el equipo utilizado en la reacción de Hidrogenación de tolueno.

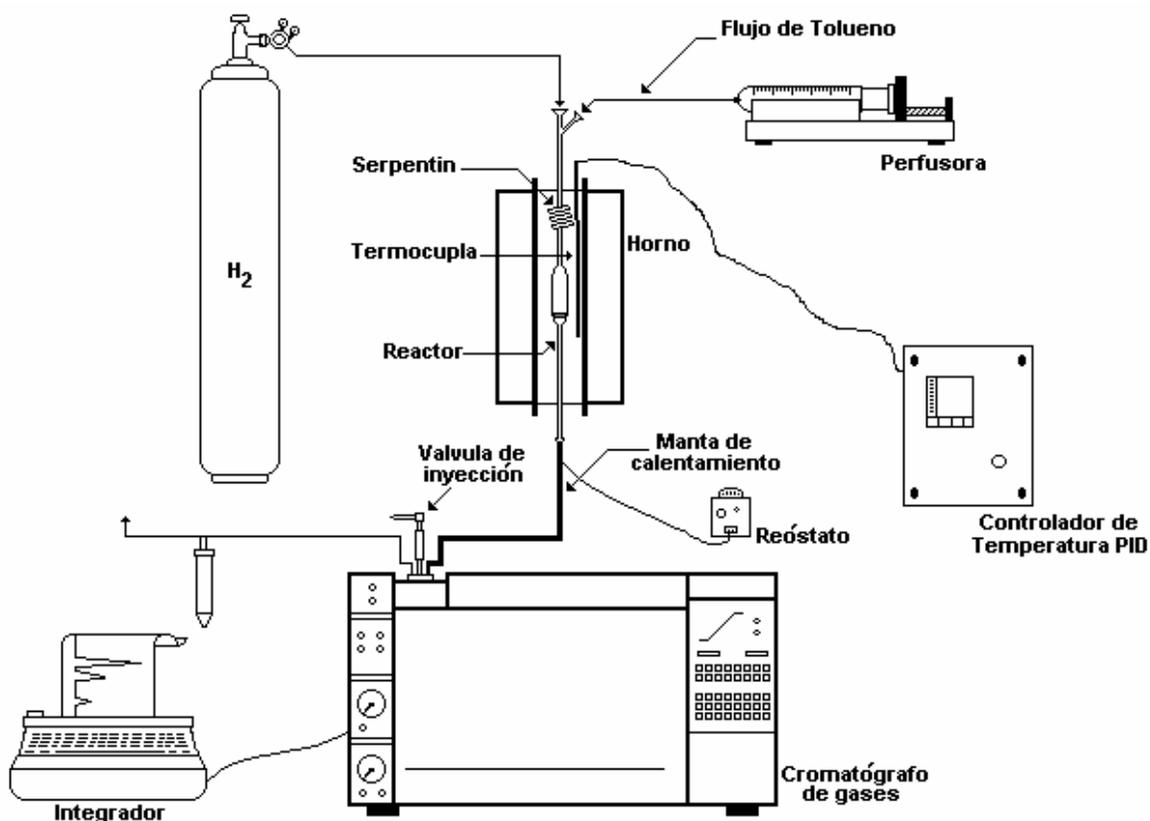


Figura N° 23. Esquema del equipo de Hidrogenación de Tolueno.

4.5 REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA

Esta reacción llevada a cabo en un reactor dinámico de lecho fijo, utilizando cada uno de los catalizadores preparados. Dicha reacción realizada en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, U.C.V., bajo las siguientes condiciones:

- ✓ $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ✓ $P = 1\text{ atm}$
- ✓ $P_{Ac}/P_{H_2} = 3$

✓ WHSV = variable.

El equipo utilizado para esta reacción esta constituido por:

1. Una perfusora Metrohm 725 Dosimat utilizada para la inyección del flujo de acetona requerido en la reacción
2. Un sistema conformado por un horno refractario que suministra el calor necesario a un reactor tubular de lecho fijo de vidrio. Dicho horno posee una termocupla que permite medir la temperatura dentro del horno, la cual es regulada por un controlador de temperatura PID Self & Tune Plus.
3. Por ultimo los efluentes que salen del reactor pasan directamente a través de una válvula de inyección a un cromatógrafo de gases Marca Hewlett Packard modelo 6890.

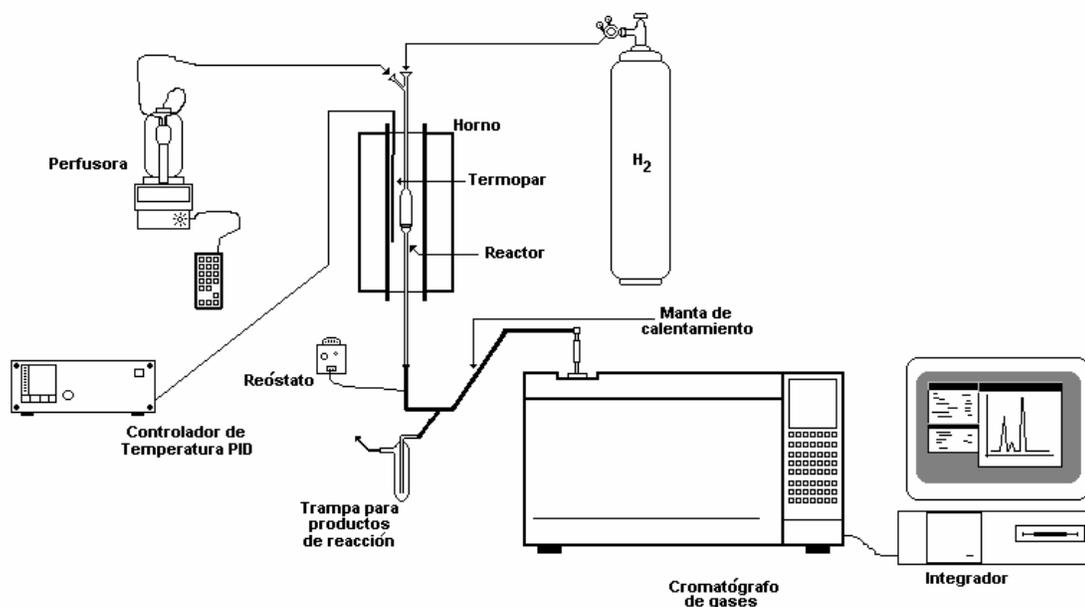


Figura N° 24. Diagrama del equipo para la reacción de Transformación de acetona a MIBK

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

A lo largo de este capítulo se reportan y discuten los resultados obtenidos en el presente Trabajo Especial de Grado.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS

5.1.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

Con la finalidad de verificar la identidad de los sólidos soportados, descartar la presencia de impurezas y otras formas cristalinas, así como inferir sobre la cristalinidad de los soportes zeolíticos preparados, se ha dispuesto de la caracterización por el método de Difracción de Rayos-X .

La comparación de los difractogramas de DRX de las muestras sintetizadas con el patrón reportado en la literatura^(38,39) se realiza de manera cualitativa comparando los ángulos (2θ) de las líneas de difracción observadas.

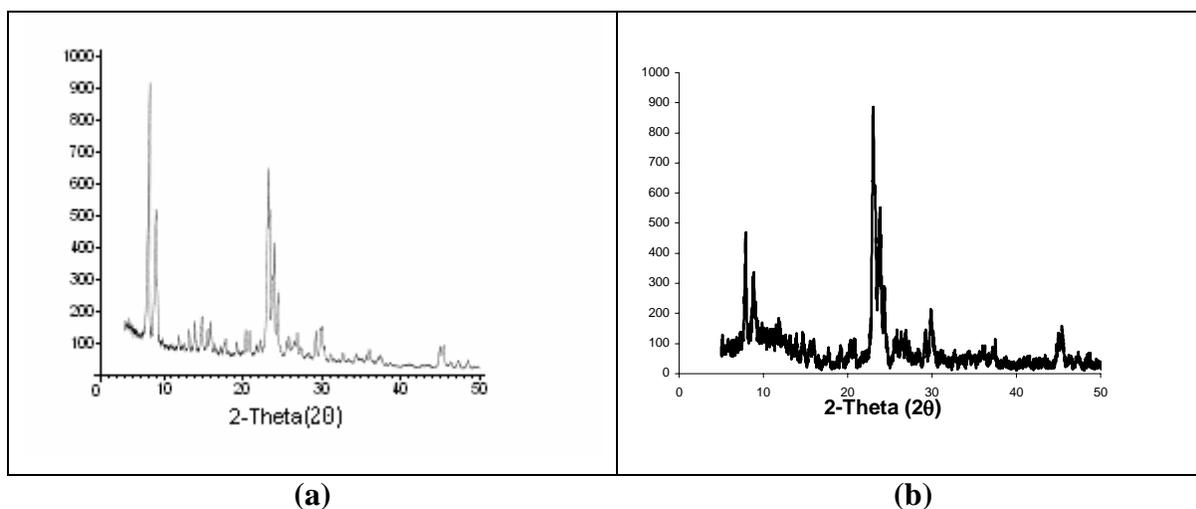


Figura N° 25. Difractogramas de Rayos-X: (a) [H]ZSM5 patrón, (b) Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5.

En la figura N° 25 se puede observar una comparación de la zeolita patrón [H]ZSM5 y el catalizador Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5 (Si/Al~15), en esta se puede apreciar claramente los picos característicos de las zeolitas MFI^(38,39), donde se evidencia la ausencia de otras fases cristalinas y que la deposición de las fases metálicas soportadas no ocasionan en ningún momento la destrucción masiva de la estructura zeolítica.

Por otro lado la figura N° 26 muestra una comparación entre los DRX de la zeolita HY patrón y la zeolita Pt-Cu/(Ca)[H]Y (Si/Al~3), donde se puede apreciar que posee los picos característicos para este tipo de estructura, así como también podemos decir que tanto el calcio introducido como las fases metálicas soportadas, afectan muy poco la estructura del sólido soporte.

En ambas figuras se puede observar la presencia de ruido y quizás algunas impurezas captadas por el método.

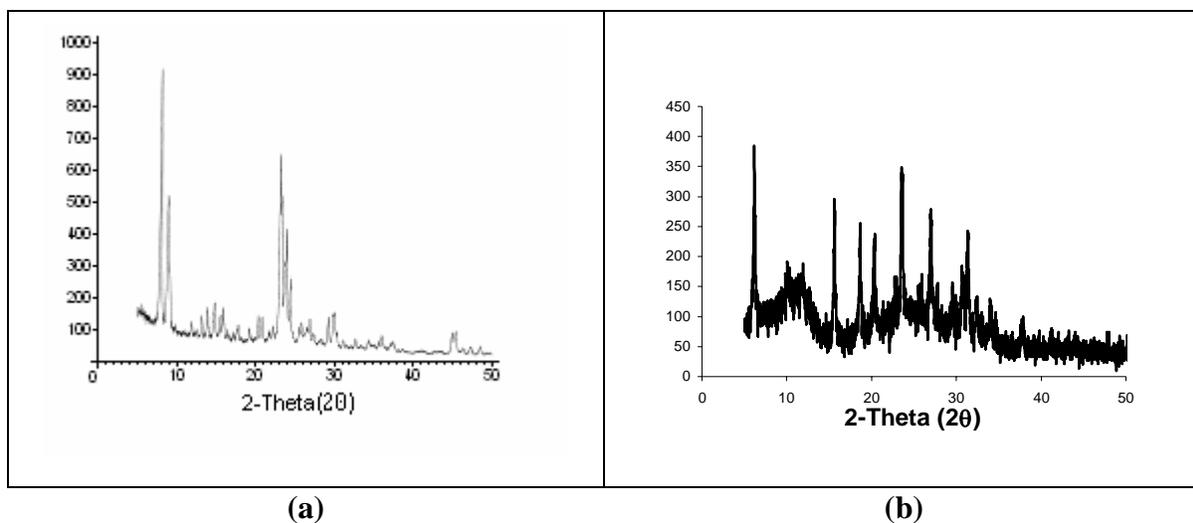


Figura N° 26. Difractogramas de Rayos-X: (a) [H]Y patrón, (b) Pt-Cu (Ca)/[H]Y

5.1.2 Análisis Químico.

El análisis químico efectuado por Espectroscopia de Absorción Atómica de llama (AAS), permitió determinar la cantidad porcentual de cada uno de los elementos presentes en las muestras analizadas, resultados que presentan un margen de error que se encuentra en el orden del 0,02 al 0,03%. A continuación (tabla N° 11) se presentan los resultados correspondientes a dichas caracterizaciones.

Tabla N° 11. Porcentaje de los diferentes elementos presentes en los catalizadores.

Catalizador	%Pt (p/p)	%Cu (p/p)	%Li (p/p)	%K (p/p)	%Ca (p/p)	%Mg (p/p)	%Si (p/p)	%Al (p/p)
Pt-Cu /(K)[H]ZSM5	-	-	-	2,77	-	-	-	-
Pt-Cu /(Ca)[H]ZSM5	0,49	0,13	-	-	1,10	-	31,20	2,08
Pt-Cu /(Mg)[H]ZSM5	-	-	-	-	-	0,77	-	-
Pt-Cu /(Li)[H]Y	-	-	0,45	-	-	-	-	-
Pt-Cu /(K)[H]Y	0,56	0,14	-	-	-	-	24,60	10,60

Ahora dado que se ha utilizado el método de intercambio e impregnación para introducir la fase metálica de interés (Pt y Cu), tanto para el soporte [H]ZSM5 como para el soporte [H]Y, podemos suponer que los porcentajes de dichos metales para las otras muestras no analizadas, se mantienen por el mismo orden. Cabe destacar que dichos porcentajes se aproximan a los valores teóricos, lo que nos indica la eficiencia del método de intercambio e impregnación utilizado en la preparación de los catalizadores.

Los valores del porcentaje (%) de silicio (Si) y aluminio (Al) nos indica una relación Si/Al=15 para la zeolita H[Al]ZSM-5 y Si/Al=2,3 para la zeolita HY, valores que se aproximan a los valores esperados.

5.1.3 Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

La técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica fue empleada con el objetivo de complementar el estudio de caracterización de los catalizadores preparados; en ese sentido, se efectuó una evaluación del comportamiento magnético de los diferentes catalizadores preparados. Los espectros se obtuvieron a una temperatura de 24° C con la finalidad de obtener espectros más nítidos y de mejor calidad.

La existencia de un ambiente paramagnético en el catalizador Pt-Cu/[H]ZSM5 (Si/Al~15), indica claramente la presencia de iones y/o electrones desapareados en dicho sólido. En este sentido, puede apreciarse en la Fig. N° 27, como a bajos campos aparecen señales hiperfinas nítidas, las cuales son consideradas como de ejes paralelos al campo magnético aplicado ($g_{\parallel} = 2.380$),

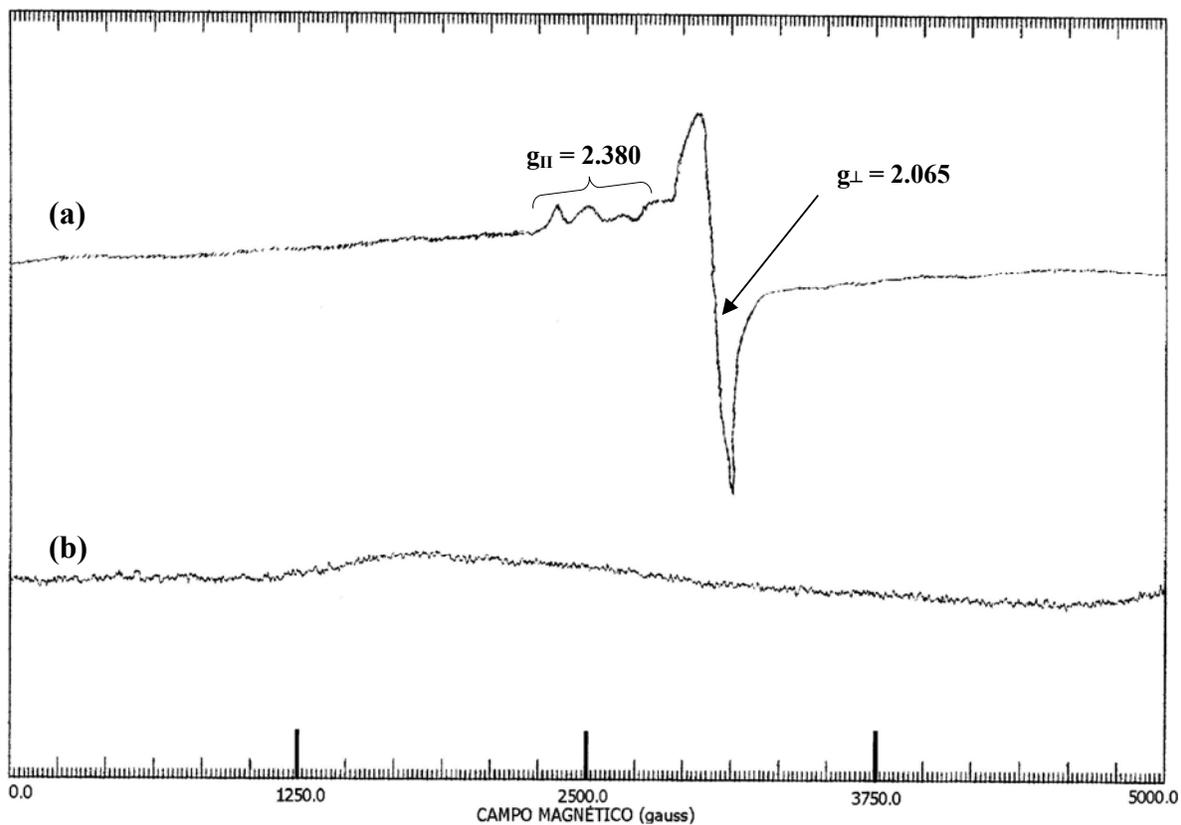


Figura N° 27. Espectros EPR de: (a) 0.5%Pt-0.125%Cu/[H]ZSM5,
(b) [H]ZSM5 sin metales

pero igualmente se aprecia una señal intensa a alto campo, la cual se considera como perpendicular al campo magnético externo ($g_{\perp} = 2.065$). Estos resultados son atribuibles a la presencia de cationes cúpricos en el sólido, los cuales pudieran estar aislados y bajo ambientes de coordinación tetraédrica y/o octaédrica, es importante resaltar que otros autores han encontrado y publicado resultados similares⁽⁴⁰⁾.

Respecto a los catalizadores preparados utilizando la zeolita HY como soporte, los resultados encontrados son reportados en la Fig. N° 28. Llama la atención que la zeolita HY sin fase metálica soportada, presente un paramagnetismo a bajo campo ($g = 4.258$), el cual deberá ser atribuido a la presencia de electrones desapareados y/o iones formados durante el proceso de calcinación, los cuales estarían inmersos en la estructura del sólido. Referente al catalizador Pt-Cu/HY, su comportamiento magnético es muy similar a lo encontrado en el catalizador de Pt-Cu/H[Al]ZSM5, pero a diferencia de éste, se observa que la señal a campo bajo ($g = 4.258$) desaparece a medida que se depositan las fases metálicas de Pt y de

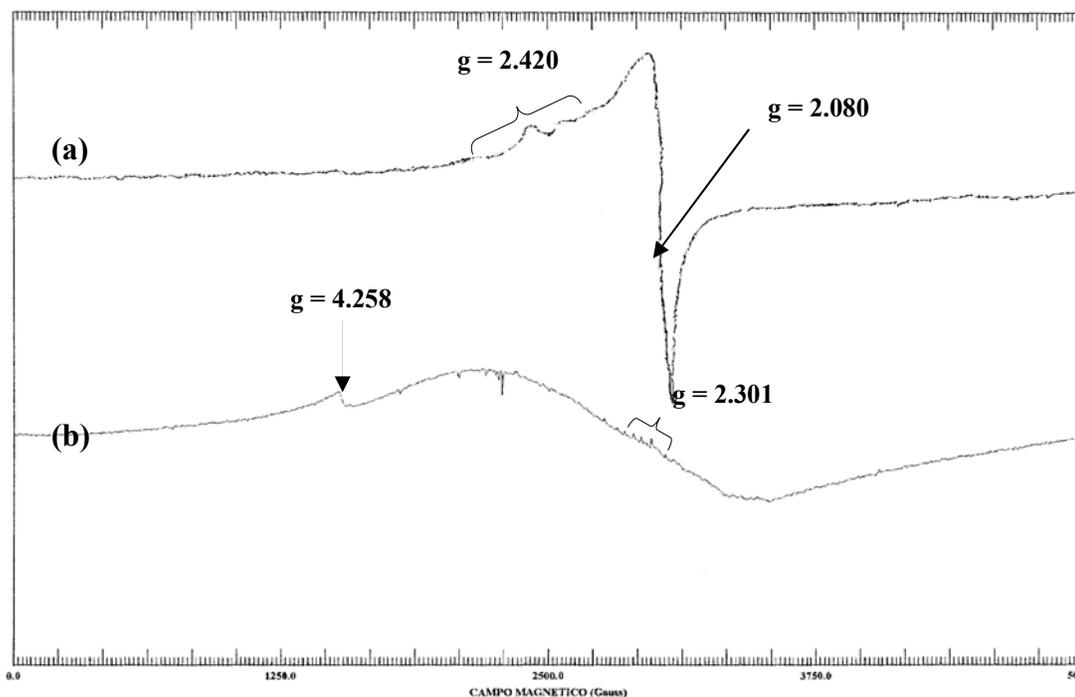


Figura N° 28. Espectros EPR de: (a) 0.5%Pt-0.125%Cu/[H]Y,
(b) [H]Y sin metales

Cu sobre el soporte HY, lo cual pudiera explicarse si consideramos que la presencia de iones formados por restos de moléculas del agente templante, pudieran ser eliminados por los procesos de calcinación y/o reducción durante la preparación de los catalizadores bifuncionales.

Por otro lado, en la Fig. N° 29, se reporta el análisis por RPE de los catalizadores de Pt-Cu/[H]ZSM5 intercambiados con iones de metales alcalinos y alcalinotérreos (Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Podemos apreciar que en la medida que se introducen estos iones al catalizador, se produce una sensible disminución en la señal paramagnética ($g_{\perp} = 2.065$), así como en las señales hiperfinas ($g_{\parallel} = 2.380$). Se podría considerar que este fenómeno ocurre debido a que los iones Cu^{2+} se encuentran anclados en el soporte [H]ZSM5 neutralizando las cargas negativas existentes en este sólido.

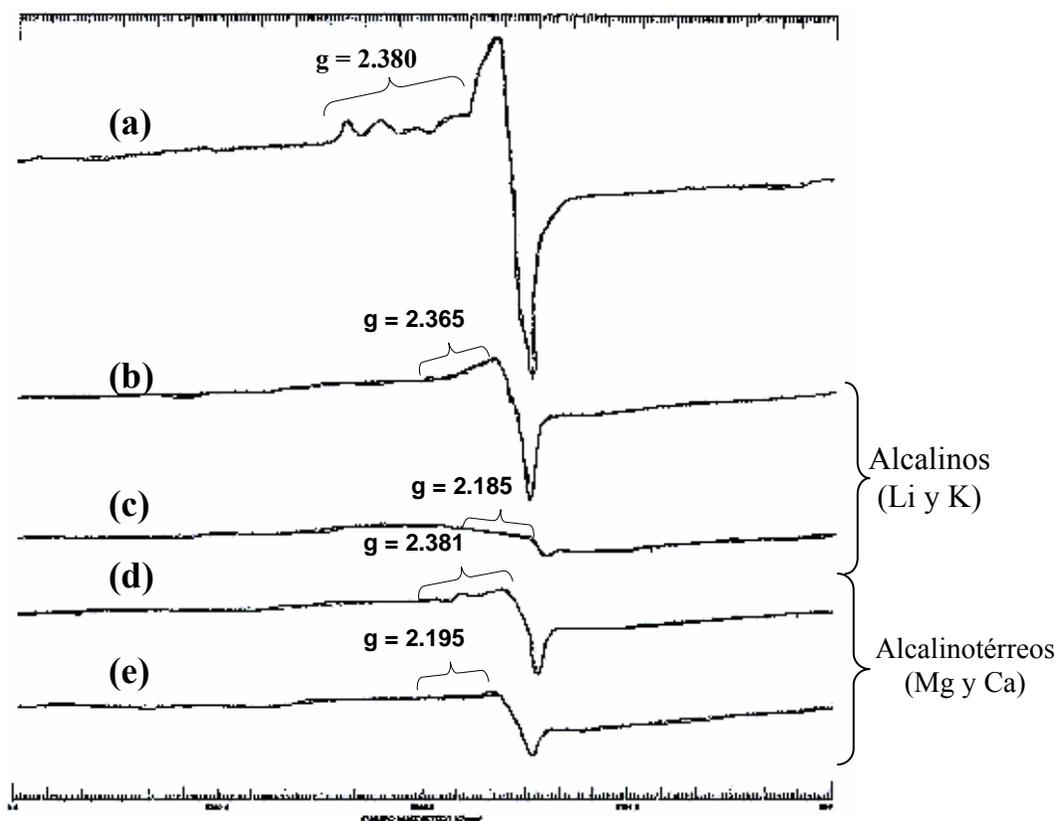


Figura N° 29. Espectros EPR de los catalizadores preparados: (a) Pt-Cu/[H]ZSM5, (b) Pt-Cu/(Li)[H]ZSM5, (c) Pt-Cu/(K)[H]ZSM5, (d) Pt-Cu/(Mg)[H]ZSM5, (e) Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5.

De igual manera se aprecia que la intensidad de la señal restante del Cu^{2+} ($g_{\perp} = 2.065$) sigue la secuencia: $\text{Li} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{K}$, fenómeno que pudiera explicarse considerando el tamaño de los iones de los metales alcalinos y alcalinotérreos intercambiados, los cuales presentan el siguiente orden en sus radios iónicos (r_i):

$$r_{\text{K}^+} > r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Mg}^{2+}} > r_{\text{Li}^+}$$

Sin embargo como hemos planteado, la disminución de la señal paramagnética esta sujeta al desplazamiento de los iones Cu^{2+} del catalizador por los iones alcalinos y alcalinotérreos intercambiados, razón por la cual se hace imprescindible calcular la relación carga radio (q/r) de los iones de los diferentes grupos periódicos utilizados. En este sentido tenemos

que para el grupo de los alcalinos dicha relación (q/r) esta en el siguiente orden: $\left(\frac{q}{r}\right)_{\text{Li}^+} > \left(\frac{q}{r}\right)_{\text{K}^+}$, y para el grupo de los alcalinotérreos se observa que: $\left(\frac{q}{r}\right)_{\text{Mg}^{2+}} > \left(\frac{q}{r}\right)_{\text{Ca}^{2+}}$;

ello indica que el Li^+ desplaza en menor proporción al Cu^{2+} porque posee una mayor cantidad de moléculas de agua (H_2O) coordinadas a las que posee el ión K^+ . El mismo razonamiento aplica para el caso de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} .

Tabla N° 12. Radio iónico (r_i) y conductividad eléctrica (λ^+) para los diferentes iones intercambiados.

Iones	r_i (\AA)	λ^+ ($1/\text{cm}^2 \cdot \Omega$)
Li^+	0.60	38.7
Mg^{2+}	0.65	53.1
Ca^{2+}	0.99	59.5
K^+	1.33	73.5

Ahora se puede observar que la atenuación de la señal atribuida a la especie Cu^{2+} ($g_{\perp} = 2.065$) en el catalizador Pt-Cu/[H]ZSM5 a medida que se introducen los iones alcalinos y alcalinotérreos, esta en relación inversa al radio iónico (r_i) de éstas especies, lo que puede explicarse mediante la conductividad eléctrica de estos iones (λ^+), propiedad que esta en relación directa con el radio iónico, tal y como puede observarse en la tabla N° 12. Ello significa, que ciertamente la movilidad iónica juega un papel importante en el

intercambio de los iones Cu^{2+} por los iones alcalinos y alcalinotérreos en la neutralización de la carga eléctrica generada por los átomos de aluminio (Al) en la estructura cristalina, es decir que los iones Li^+ y K^+ , son los que presentan la menor y mayor movilidad iónica respectivamente, esto se puede traducir en que los iones Li^+ y K^+ son los que reemplazan en menor y mayor proporción respectivamente a los iones Cu^{2+} .

Para el caso de los catalizadores soportados sobre zeolita HY (ver figura N° 30) se puede observar claramente la aparición de señales a bajo campo ($g=4.410$) que indican la presencia de un paramagnetismo, estas señales podrían ser atribuidas a la formación de electrones desapareados, ocasionadas por la inserción de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Así mismo, también se observa que la intensidad de las señales atribuidas al cobre disminuye en presencia de los iones incorporados para cada catalizador, sin embargo esta diferencia es más difícil de apreciar, pero igualmente se mantiene un comportamiento muy similar al presentado en los catalizadores soportados sobre la zeolita H[Al]ZSM5.

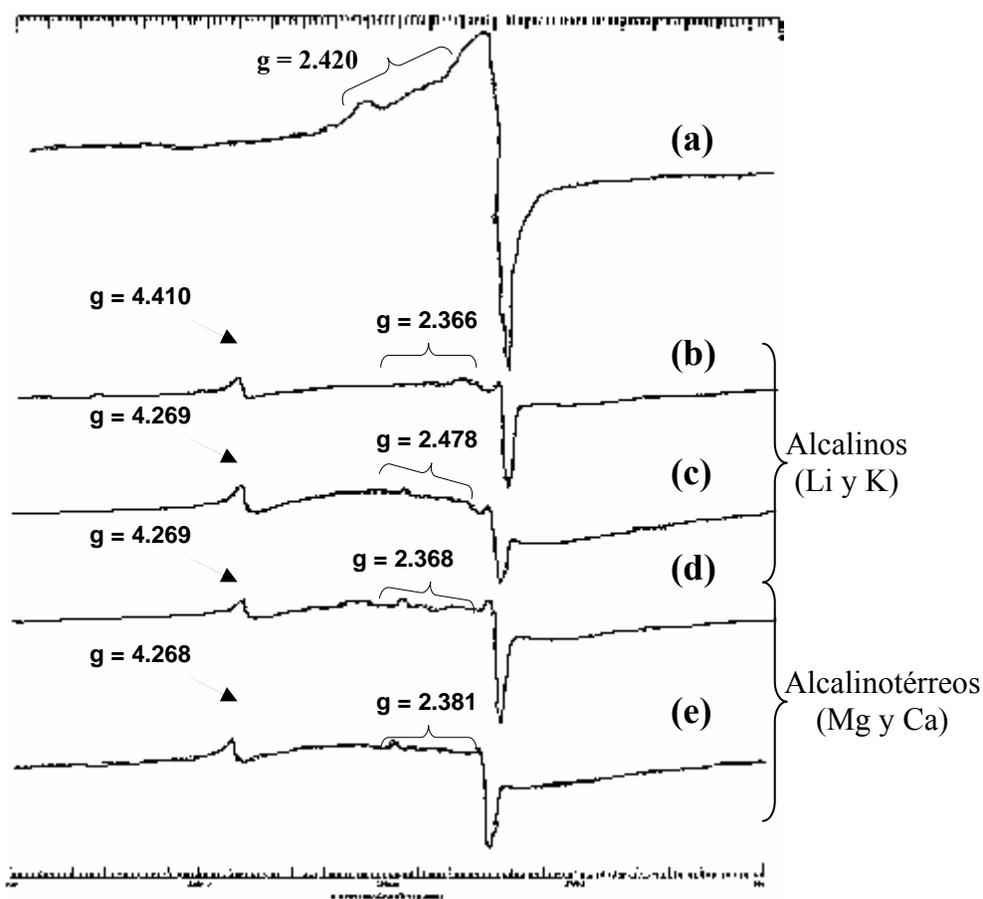


Figura N° 30. Espectros EPR de los catalizadores preparados: (a) Pt-Cu/[H]Y, (b) Pt-Cu/(Li)[H]Y, (c) Pt-Cu/(K)[H]Y, (d) Pt-Cu/(Mg)[H]Y, (e) Pt-Cu/(Ca)[H]Y.

5.1.4 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), fue empleada para la caracterización de la superficie de los catalizadores, ello con la finalidad de determinar, tanto los estados de oxidación de los metales soportados, así como las especies químicas presentes en la superficie de los sólidos preparados.

Los catalizadores que fueron analizados a través de esta técnica fueron: Pt-Cu/[H]ZSM5 y Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5. En todos los espectros se tomo como parámetro de referencia la señal del silicio (Si2p) para corregir la energía de enlace de los elementos evaluados, debido a que su señal fue mucho mas clara que la señal del C1s, la cual es normalmente utilizada como referencia; esto se puede observar en la Fig. N° 31 donde en la región del C1s (Fig. N° 31-a) desconvolucionado puede apreciarse la presencia de varias señales, a diferencia de la región del Si2p (Fig. N° 31-b) donde vemos una única señal.

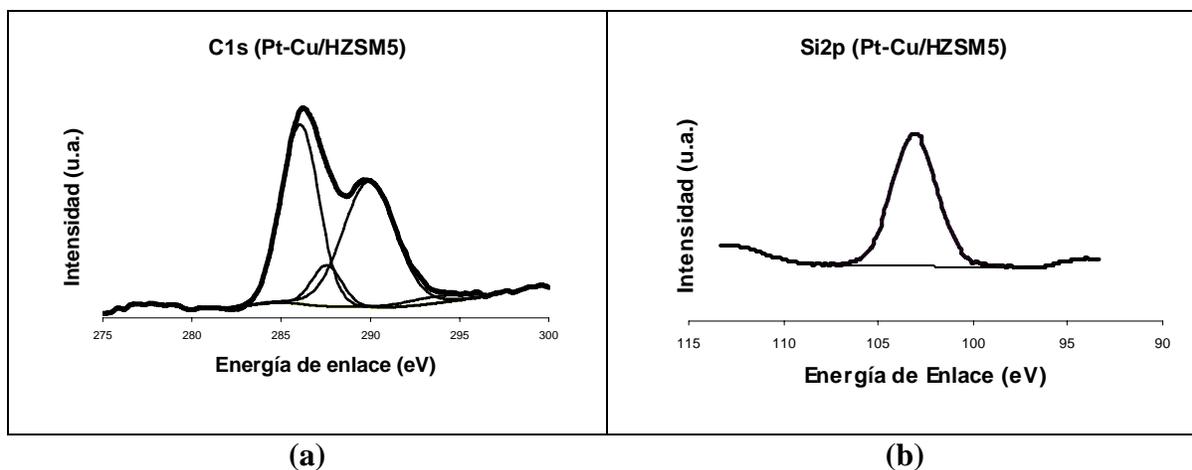


Figura N° 31. Espectro de XPS para el catalizador 0,5% Pt-0,125% Cu/[H]ZSM5 en la región: (a) C1s, (b) Si2p.

En la Fig. N° 32 se aprecia una señal intensa a 533 eV perteneciente a la región del O1s del catalizador Pt-Cu/[H]ZSM5, la cual es característica de los oxígenos estructurales del soporte y una señal a 529.6eV asignada al oxígeno enlazado al cobre (CuO).

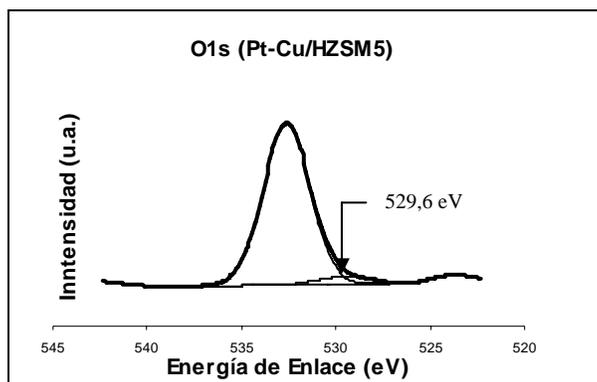


Figura N° 32. Espectro de XPS en la región del O1s para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5.

La región correspondiente al Pt4f puede ser apreciada en la Fig. N° 33, señal perteneciente al catalizador bimetalico de 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5, en ella se pueden observar una energía de enlace de 74,5eV, una señal que es asignada al Al2p perteneciente a la estructura zeolítica, también es apreciable una segunda señal correspondiente al Pt⁰ a una energía de 71,0eV^(21,42). Sin embargo para este tipo de sólido la señal asignada al Pt⁰ aparece a valores de 71.8eV⁽⁴²⁾, la diferencia observada (0,8eV) con respecto al catalizador Pt-Cu/HZSM-5 podría indicar la formación de cluster de platino metálico de un mayor diámetro sobre los catalizadores, lo cual pudiera ser ocasionado por la presencia del cobre sobre los mismos.

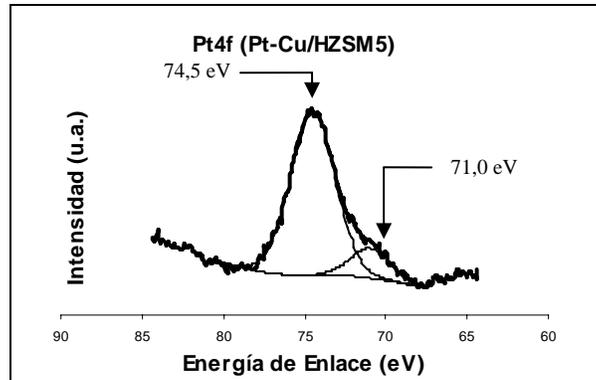


Figura N° 33. Espectro de XPS en la región del Pt4f para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5

Puede apreciarse en la Fig. N° 34, el espectro correspondiente a la región del Cu2p para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5, en el mismo se observa un espectro con señales de ruido bastante importantes, lo que dificulta la desconvolución de cualquier señal a causa de la baja intensidad o la carencia de algunas de las especies que puedan suponerse en dichas muestras, específicamente señales que puedan atribuirse a especies de cobre.

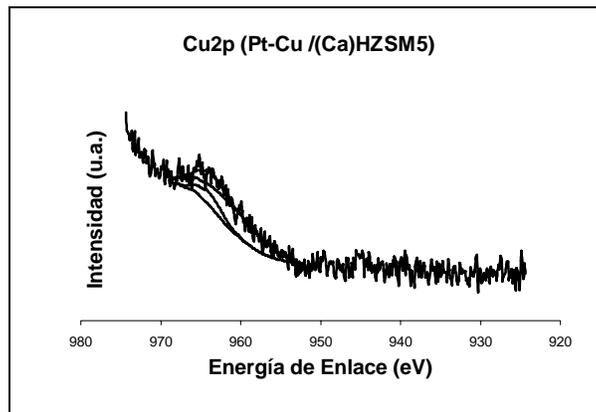


Figura N° 34. Espectro de XPS en la región del Cu2p para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5

Consideramos que la baja nitidez en este espectro (Fig. N° 34), puede deberse a la poca cantidad de cobre que pudo haber quedado en el catalizador una vez que se introdujo en su seno los iones Ca^{2+} , dado a que los iones de cobre muy posiblemente fueron sustituidos en su mayoría por los iones alcalinos y alcalinotérreos incorporados, en este caso los iones calcio (Ca^{2+}).

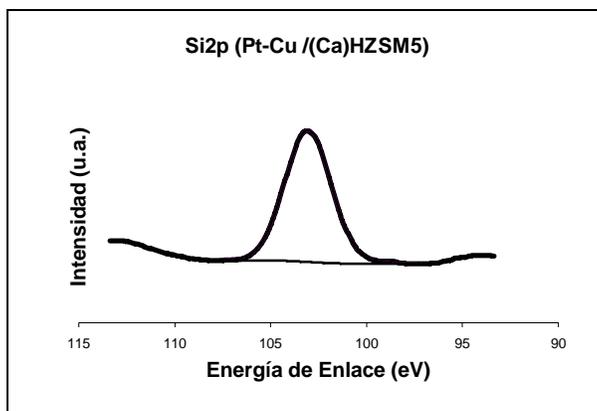


Figura N° 35. Espectro de XPS en la región del Si2p para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5.

Para el espectro observado en la Fig. N° 35, perteneciente a la región del Si2p del catalizador de Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5, sucede algo similar a lo ocurrido con el catalizador de Pt-Cu/[H]ZSM5, donde debido a lo claro de su señal se utilizó como referencia.

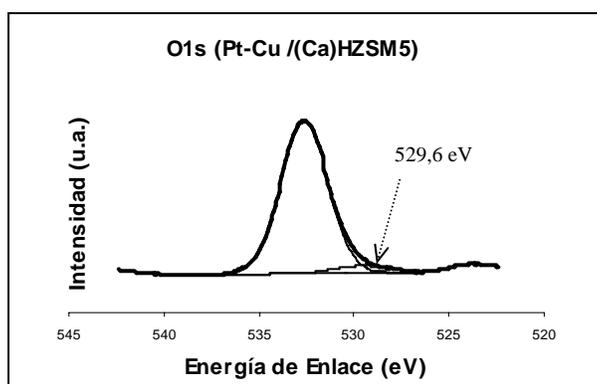


Figura N° 36. Espectro de XPS en la región del O1s para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5

En el espectro obtenido para la región del O1s del catalizador de Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5 mostrado en la Fig. N° 36, se pueden observar las mismas señales mostradas en el catalizador Pt-Cu/[H]ZSM5 (ver figura 32), es decir una señal intensa e 533 eV y otra a una energía de enlace de 529,6eV atribuible al CuO.

Si comparamos ambos espectros para la región del O1s, tanto para el catalizador bifuncional Pt-Cu/[H]ZSM5 y el catalizador impregnado con el ión calcio Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5, estos últimos no presentan variaciones apreciables en los valores de energía de enlace así como en su intensidad, lo que parece sugerirnos que no hay formación de nuevos sitios básicos luego de la impregnación, por lo que las partículas metálicas mono y bimetalicas aparentemente no fueron perturbadas.

Como podemos observar en la Fig. N° 37, una señal bastante amplia de la región del Pt4f perteneciente al catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5, en la que se destaca la señal asignada al Al2p⁽⁴³⁾ del soporte zeolítico (a una energía de enlace de 75,5eV), así como también una señal asignada al Pt⁰ (70,6eV)⁽⁴³⁾ y una correspondiente al PtO (73,9eV). Esta señal del PtO podría atribuírsele al hecho de una posible migración de los iones de Pt²⁺ hacia sitios del soporte con una alta densidad de carga negativa⁽⁴⁴⁾.

La señal atribuida a el Pt⁰ para este catalizador se encuentra a valores menores que los observados para el catalizador Pt-Cu/HZSM5, indicándonos que la dispersión de los átomos de Pt sobre la superficie aumenta, lo que sin duda debería ocasionar una variación en las propiedades hidrogenantes del catalizador.

Generalmente, los sitios básicos en la superficie de una zeolita son del tipo Lewis, estos sitios están asociados con la carga negativa de la red, que son atribuidos a la densidad de la carga negativa de los oxígenos. Con el intercambio de las zeolitas con metales alcalinos y alcalino-térreos, se provoca un aumento de la capacidad de abstracción de los protones, por lo que los sitios con alta densidad de carga negativa en las zeolitas se ve aumentada, lo que permitiría la migración de los iones Pt⁺² a la superficie, observándose mas intensamente la señal correspondiente al PtO en el catalizador intercambiado con iones calcio.

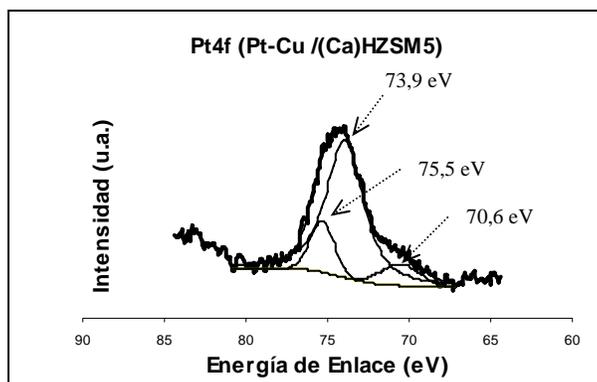


Figura N° 37. Espectro de XPS en la región del Pt4f para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu /(Ca)[H]ZSM5.

Cuando observamos el espectro en la región del Ca2p (catalizador de Pt-Cu/(Ca)[H]ZSM5), se puede apreciar la presencia de tres dobletes particulares del Ca, un primer doblete a una energía de enlace de 347,2eV que pudiera ser atribuido al $\text{CaO}^{(43)}$, un segundo y tercer dobletes a una energía de enlace de 348,3eV y 348,5eV respectivamente, los cuales fueron atribuidos a la especie $\text{CaCl}_2^{(43)}$.

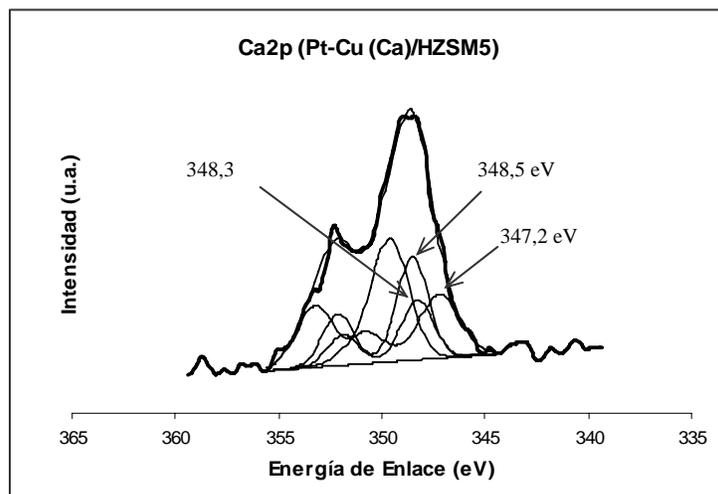


Figura N° 38. Espectro de XPS para el catalizador 0,5%Pt-0,125%Cu (Ca)/[H]ZSM5 en la región Ca2p.

5.1.5 Reacción Modelo.

5.1.5.1 Hidrogenación de tolueno

La actividad hidrogenante de cada uno de los catalizadores bifuncionales, fue evaluada mediante la reacción de Hidrogenación de Tolueno, la cual se realizó a condiciones estándar ($T = 110^{\circ} \text{C}$, $P_{\text{H}_2/\text{TOL}} = 4$, $\text{WHSV} = 21.5 \text{ h}^{-1}$) previa activación de cada uno de los sólidos bajo atmósfera de hidrógeno durante 6 horas.

En la figura N° 39, 40 y N° 41, 42 se puede apreciar la evolución de la conversión global con respecto del tiempo de reacción de los catalizadores soportados sobre las zeolitas [H]ZSM-5 y [H]Y respectivamente. A partir de estas curvas, extrapoladas a un tiempo igual cero, es posible obtener la conversión global inicial de tolueno (X_0).

A partir de estos valores obtenidos para la conversión global inicial (X_0), se puede calcular la actividad hidrogenante global inicial (A_{H_0}), valores que son reportados en las tablas N° 13 y 14.

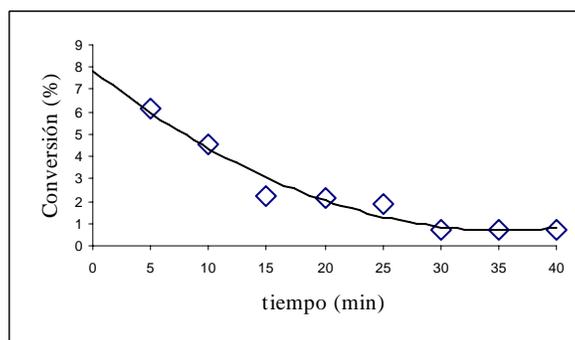
Si observamos los valores obtenidos para la actividad hidrogenante global inicial para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]ZSM5, vemos que los catalizadores intercambiados con los metales alcalinos y alcalino-térreos mostraron mayor actividad que el catalizador de Pt-Cu, siendo el orden de actividad el siguiente: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Li}$, mientras que para el caso de los catalizadores soportados sobre zeolita [H]Y, el orden de actividad encontrado resultó ser el siguiente: $\text{Mg} > \text{Ca} \approx \text{K} \approx \text{Li}$.

Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre [H]ZSM-5 nos indican un aumento sustancial en la actividad hidrogenante debido a la incorporación de los iones de los metales alcalinos y alcalino-térreos, esto puede ser explicado en base a los resultados de la caracterización obtenidos con los sólidos, lo que nos indica un aumento en la dispersión

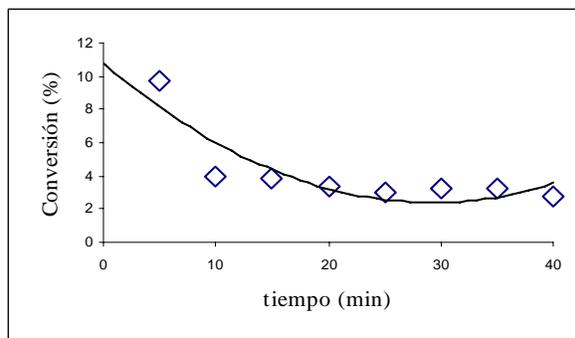
de las fases metálicas soportadas sobre la superficie del catalizador y/o una modificación de las propiedades electrónicas de las partículas de las fases consideradas, lo que conllevaría a favorecer la hidrogenación de las moléculas de tolueno.

Para el caso de los catalizadores soportados sobre HY, el aumento en la actividad hidrogenante no es tan sustancial, lo que concuerda con la poca variación en el ambiente paramagnético de los sólidos obtenidos luego de la incorporación de los iones, lo que nos hace pensar que la estructura de la zeolita juega un papel importante en la variación de las propiedades catalíticas de estos sólidos.

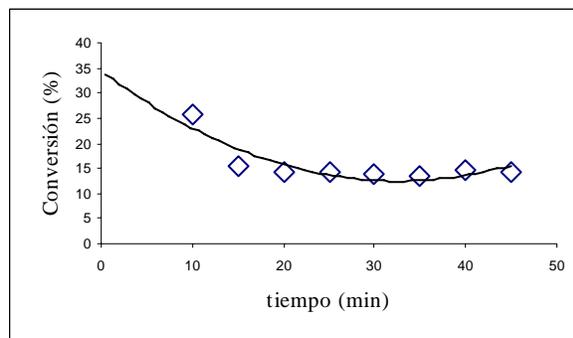
Sistemas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt-Cu / [H]ZSM-5



a) Pt-Cu / [H]ZSM5 (Xo=7,8)

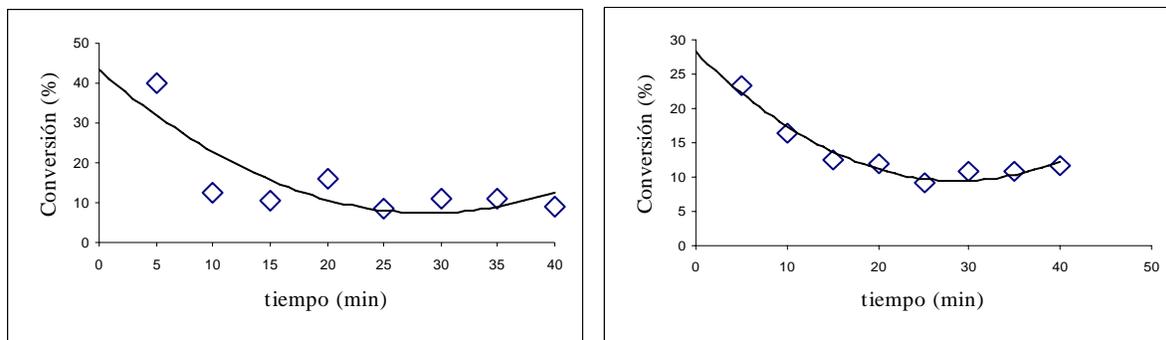


b) Pt-Cu / (Li)[H]ZSM5 (Xo=10,8)



c) Pt-Cu / (K)[H]ZSM5 (Xo=34,4)

Figura N° 39. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: **a)** 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5, **b)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5; **c)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5.

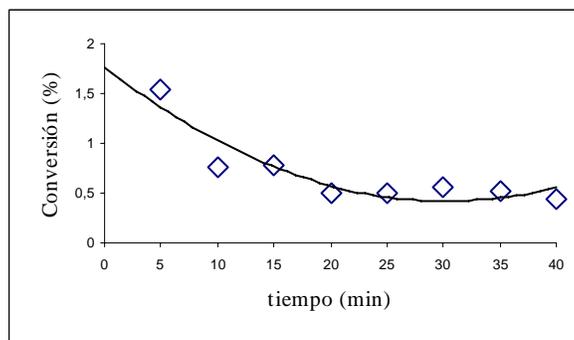


a) Pt-Cu / (Ca)[H]ZSM5 ($X_o=43,4$)

b) Pt-Cu / (Mg)[H]ZSM5 ($X_o=28,3$)

Figura N° 40. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: **a)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5; **b)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5

Sistemas de catalizadores bifuncionales del tipo Pt-Cu / HY.



a) Pt-Cu/HY ($X_o=1,8$)

Figura N° 41. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: **a)** 0,5%Pt-0,125%Cu/HY.

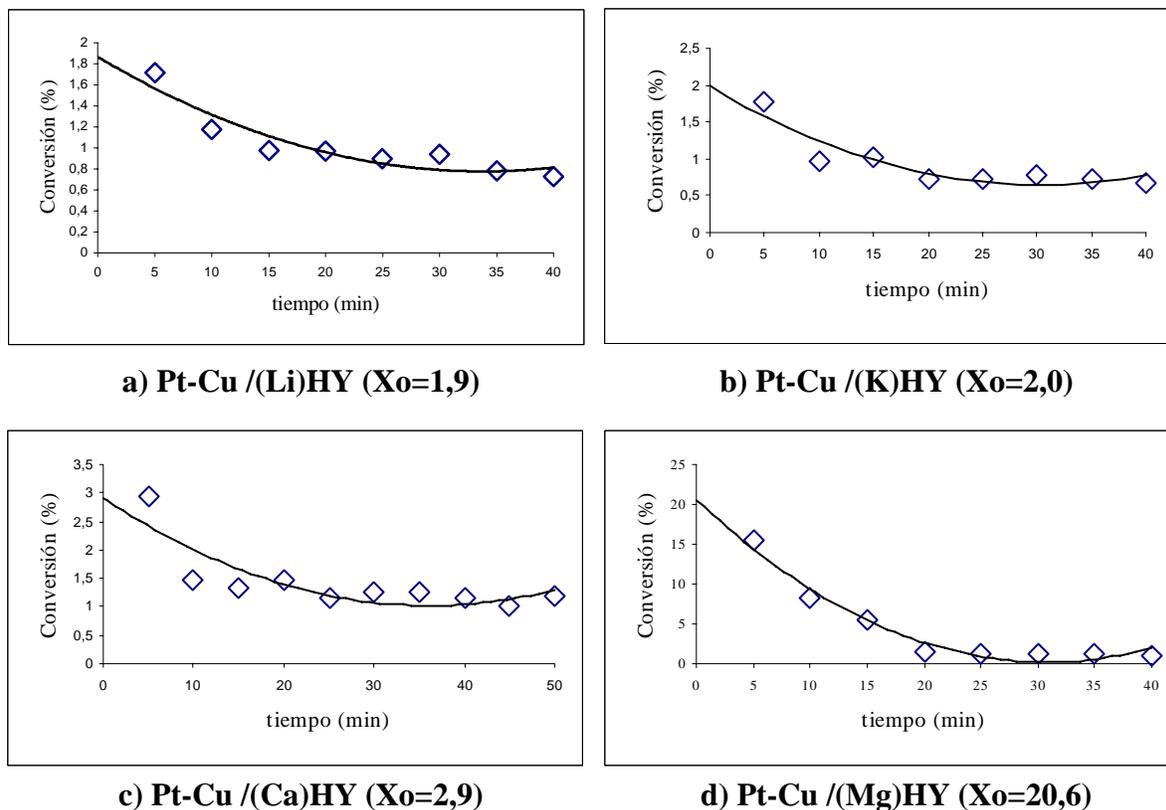


Figura N° 42. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo en la reacción de hidrogenación de tolueno para: **a)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)HY; **b)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)HY, **c)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)HY; **d)** 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY.

Tabla N° 13. Valores para la conversión inicial, actividad hidrogenante y estabilidad de los catalizadores soportados sobre [H]ZSM5.

Zeolita [H]ZSM-5	Conversión	Actividad	Estabilidad (A_t / A_0)
	Inicial de tolueno Xo (%)	Hidrogenante Inicial AHo (mmol/g·h)	
0,5%Pt-0,125%Cu /[H]ZSM-5	7,8	18,3	0,27
0,5%Pt-0,125%Cu /(Li)[H]ZSM-5	10,8	25,1	0,39
0,5%Pt-0,125%Cu /(K)[H]ZSM-5	34,4	80,2	0,41
0,5%Pt-0,125%Cu /(Ca)[H]ZSM-5	43,4	101,1	0,37
0,5%Pt-0,125%Cu /(Mg)[H]ZSM-5	28,3	65,8	0,42

Tabla N° 14. Valores para la conversión inicial, actividad hidrogenante y estabilidad de los catalizadores soportados sobre HY.

Zeolita HY	Conversión	Actividad	
	Inicial de tolueno X _o (%)	Hidrogenante Inicial A _{Ho} (mmol/g·h)	Estabilidad (A _t /A _o)
0,5%Pt-0,125%Cu / HY	1,8	4,1	0,28
0,5%Pt-0,125%Cu /(Li)HY	1,9	4,3	0,52
0,5%Pt-0,125%Cu /(K)HY	2,0	4,6	0,74
0,5%Pt-0,125%Cu /(Ca)HY	2,9	6,8	0,25
0,5%Pt-0,125%Cu /(Mg)HY	20,6	48,0	0,07

Al observar la tabla N° 13, podemos apreciar claramente que para el caso del catalizador soportado sobre zeolita HZSM-5, al ser impregnados por los metales alcalinos y alcalinotérreos, se genera una mayor estabilidad. Esta mayor estabilidad generada en los catalizadores soportados sobre zeolita HZSM-5 podría atribuírsele a características estructurales que parecieran producir arreglos mas estables en dichos catalizadores . Para el caso del catalizador soportado sobre zeolita HY, la estabilidad presentó un aumento en los catalizadores impregnados con los iones alcalinos, y una disminución al impregnársele con los iones alcalinotérreos, lo que quizás se debe a un arreglo estructural diferente al que poseen las zeolitas en comparación con la de HZSM-5, así como también la diferencia de los radios iónicos que presentan los diferentes iones que probablemente generan dicha estabilidad.

En la Fig. N° 43 se observa una comparación de la actividad hidrogenante para cada catalizador preparado, tanto para la zeolita [H]ZSM5 como para la [H]Y, en la cual se aprecia que en los catalizadores soportados sobre la zeolita [H]ZSM5 presenta una mayor actividad hidrogenante el catalizador impregnado con el ión calcio (Ca). En cambio que para los catalizadores soportados sobre la zeolita [H]Y, el que presenta la mayor actividad hidrogenante es el sólido impregnado con el ión magnesio (Mg).

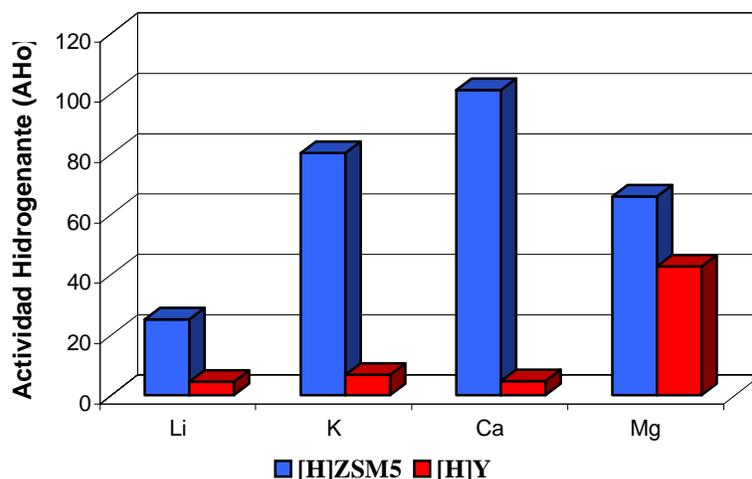


Figura N° 43. Comparación de la actividad hidrogenante para cada ión incorporado.

La actividad hidrogenante de este tipo de catalizadores, depende del número y de la naturaleza del metal soportado y de lo accesible que sean los centros metálicos formados.

En cuanto al comportamiento de los diferentes sólidos intercambiados utilizando como soporte la [H]ZSM-5, el de mayor actividad hidrogenante es el que contiene el catalizador con calcio, esto podría explicarse en términos de la presencia de centros metálicos activos sobre la superficie, lo que estaría en concordancia con los resultados de XPS, donde para este catalizador hay evidencias de un aumento de átomos de Pt^0 accesibles sobre la superficie, debido a un aumento en la dispersión de dichos sólidos.

5.2. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE ACETONA

Las técnicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores deben estar complementadas por estudios catalíticos, lo que nos permite observar el comportamiento de los sólidos preparados, especialmente en su actividad, selectividad y en la selectividad a los productos de interés.

En este sentido, luego de caracterizados los catalizadores bifuncionales a través de las técnicas mencionadas anteriormente, los mismos se han utilizado en el estudio de la reacción de transformación de acetona a metil isobutil cetona (MIBK).

Dicha reacción se llevó a cabo bajo condiciones establecidas en trabajos anteriores ⁽²²⁾, partiendo de acetona e hidrógeno con el fin de sintetizar la MIBK en una sola etapa aparente, se han utilizado los catalizadores 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5; 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)HY; 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5; 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)HY; 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM-5; 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)HY; 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5; 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY.

En la Fig. N° 44 se muestra a modo de ejemplo, como varía la conversión global de acetona en función del tiempo de reacción a diferentes valores de velocidad espacial (WHSV), ello nos permitirá igualmente, mostrar como evoluciona la formación de los diferentes productos formados a medida que incrementa el porcentaje de conversión de la acetona, resultados que pudieran indicarnos o sugerirnos cuales son los productos primarios y secundarios en dicha transformación.

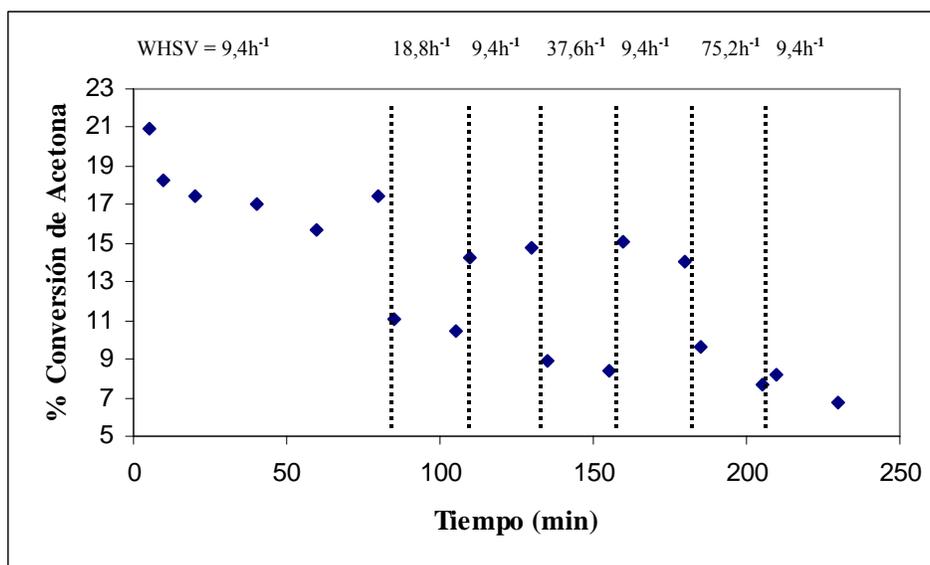


Figura N° 44. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador 0,5%Pt-0,1255Cu/(Li)[H]ZSM5 a diferentes WHSV.

Como era de esperarse, a medida que el tiempo de reacción aumenta la conversión global para cualquiera de los catalizadores estudiados disminuye. Esta disminución observada en la conversión en función del tiempo de reacción puede deberse a la formación de compuestos voluminosos retenidos en la estructura zeolítica, los que dificultan el acceso de más reactivo a los sitios activos del catalizador, pero es muy posible también a la formación de residuos carbonosos⁽³⁶⁾.

El coque formado es retenido en los poros de la zeolita quizás debido a su poca volatilidad, a su adsorción sobre los sitios activos y/o a un diámetro cinético cercano o mayor al tamaño del poro de la zeolita, lo que impediría salir hacia la superficie externa. Cabe destacar entonces que estos compuestos carbonosos inhiben el acceso de los reactivos a los sitios activos, tanto ácidos como metálicos de los sólidos utilizados.

En las siguientes figuras N° 45 y 46, podemos apreciar el comportamiento que presenta la conversión global de acetona en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores preparados.

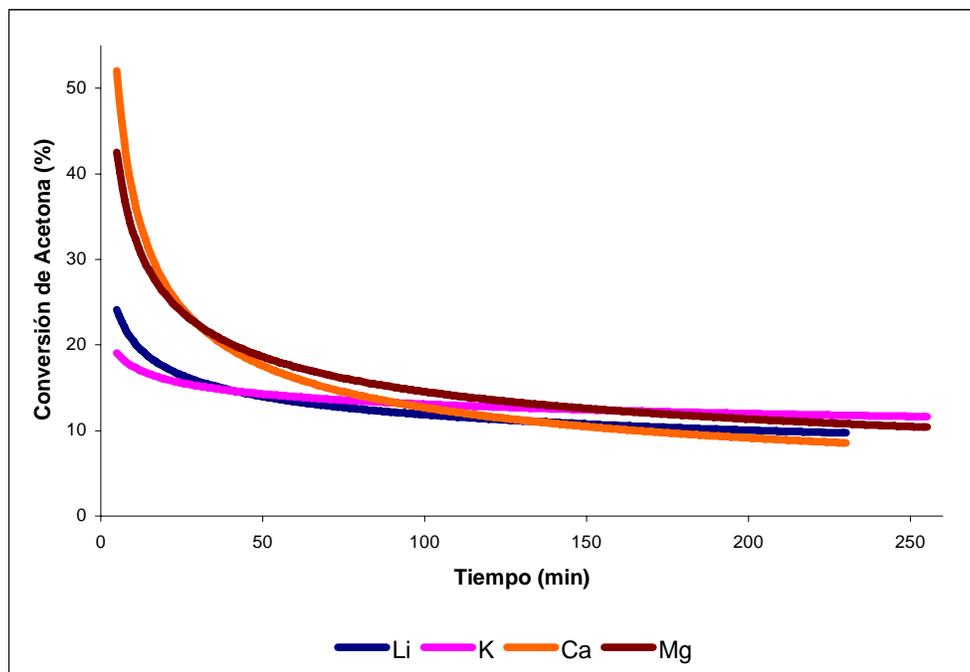


Figura N° 45. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5 con los diferentes iones incorporados.

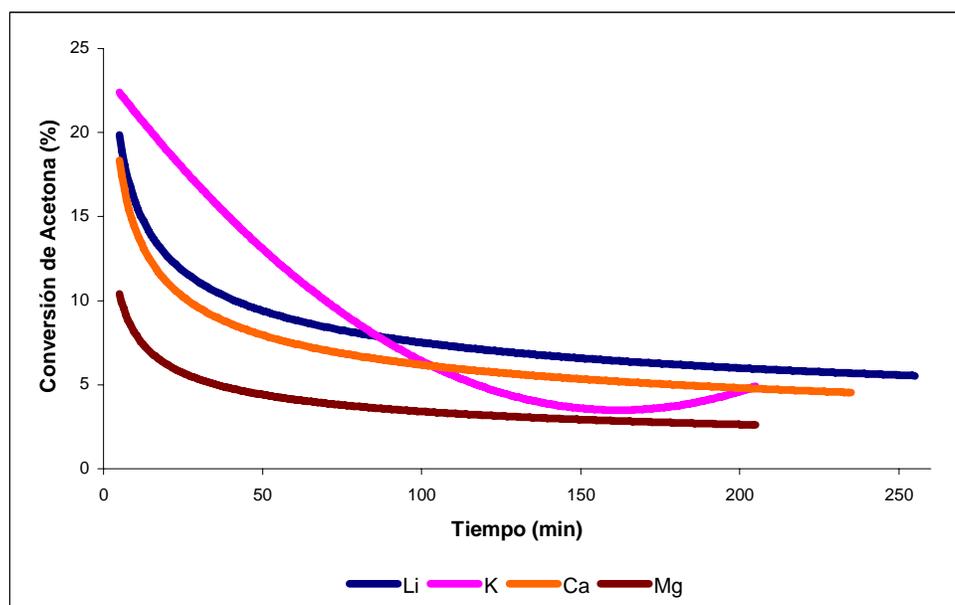


Figura N° 46. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/HY con los diferentes iones incorporados.

A partir de dichas curvas es posible determinar la conversión inicial (X_0) para cada caso, y así obtener la actividad inicial (A_0), de manera similar y a partir de este valor de actividad inicial, se obtiene la estabilidad catalítica (A_r) expresada como la relación de A_t/A_0 donde A_t es la actividad a los 110min de reacción y A_0 es la actividad inicial. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla N° 15.

Al realizar una comparación entre los diferentes catalizadores preparados sobre el soporte [H]ZSM5, se puede observar que hay variaciones en sus comportamientos, apreciándose la siguiente secuencia según el ión intercambiado: $Ca > Mg > Li > K$. La estabilidad de los catalizadores fue evaluada a través del cálculo de la relación de actividades a los 110 minutos de reacción (A_t/A_0). Dichos resultados se ven reflejados en la tabla N° 15.

Tabla N° 15. Valores de Actividad inicial en la transformación de acetona para los catalizadores preparados soportados sobre zeolita [H]ZSM-5.

Zeolita HZSM-5	Conversión Inicial X_0 (%)	Actividad Inicial A_0 (mmol/g·h)	Estabilidad ($A_r=A_t/A_0$) 110min.
0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5	12,1	21,4	0,53
0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5	19,4	31,8	0,70
0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5	14,8	24,2	0,89
0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5	31,6	51,7	0,58
0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5	28,5	46,6	0,68

Al observar el comportamiento presentado por estos catalizadores, soportados sobre la zeolita HZSM5 (Fig. N° 45), se aprecia una mayor conversión inicial (ver tabla N° 15), fundamentalmente para los sólidos donde fueron incorporados los iones divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}). Esto nos permite suponer que se están generando más sitios activos dentro de los catalizadores que fueron intercambiados con iones de una mayor carga iónica, lo cual podría traer como consecuencia que disminuya su estabilidad.

Si vemos el caso de los catalizadores soportados sobre zeolita HY (Fig. N° 46), se aprecia que el comportamiento de los mismos, difiere al presentado por los catalizadores

soportados sobre zeolita HZSM5, siendo los catalizadores de menor estabilidad los intercambiados con los iones monovalentes (Li^+ y K^+), pudiendo deberse esto a las diferencias estructurales que presentan los soportes como por ejemplo su tamaño de poro, que siendo éste mayor para el soporte HY, pudiera permitir una mayor difusión de estos iones. Estos resultados son similares a los reportados en la bibliografía⁽⁴⁵⁾, en dichos estudios de transformación de n-hexano sobre catalizadores Pt/M Zeolita β (M: iones de metales alcalinos), donde se evidencian cambios generados por el intercambio de dichos iones.

Si observamos la distribución de productos generada para esta reacción comparando el catalizador de Pt-Cu/HZSM5 con cada uno de los catalizadores intercambiados con los iones de estudio, podemos apreciar que dichos iones generan cambios en los parámetros catalíticos (actividad, selectividad y estabilidad) de estos catalizadores, y que esto puede deberse a una redispersión de la fase metálica que se puede estar generando dentro de los catalizadores al ser intercambiados por los iones, lo cual es de diferente magnitud dependiendo del tipo de ión que se incorpore.

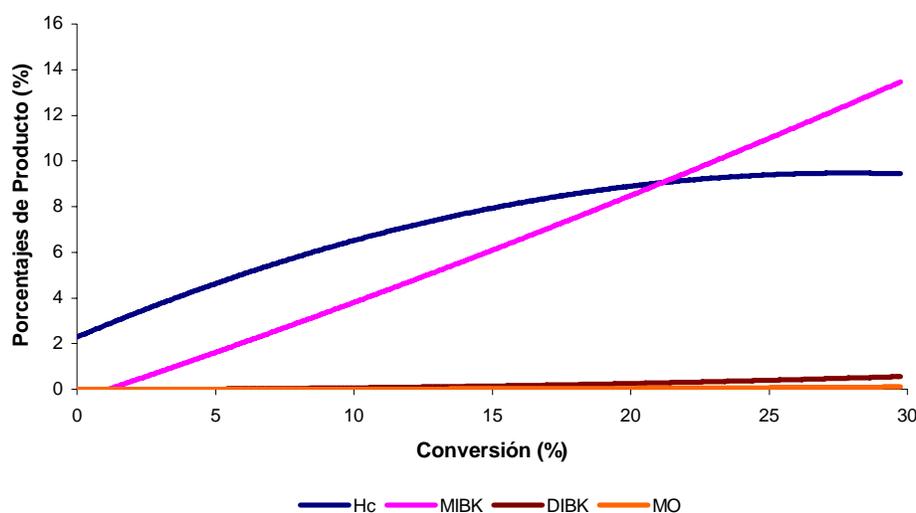


Figura N° 47. Distribución de productos en la transformación de acetona para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/[H]ZSM5.

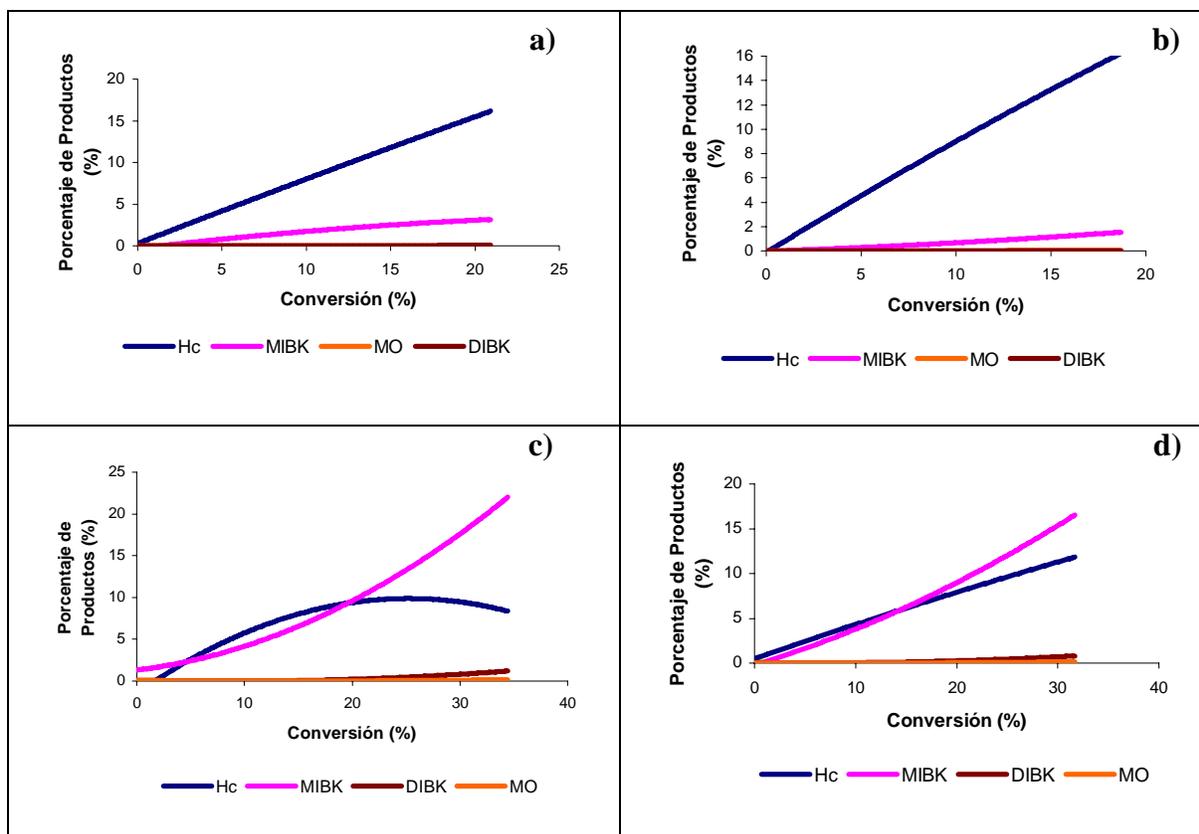


Figura N° 48. Distribución de productos en la transformación de acetona para los catalizadores: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)[H]ZSM5, b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)[H]ZSM5, c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)[H]ZSM5 y d) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)[H]ZSM5.

En la distribución de productos generados por el soporte zeolítico (Fig. N° 48) para cada catalizador, se puede entender que los mismos poseen sitios ácidos con la suficiente fuerza para catalizar la etapa de aldolización de dos moléculas de acetona (según esquema reaccional mostrado en la Fig. N° 49).

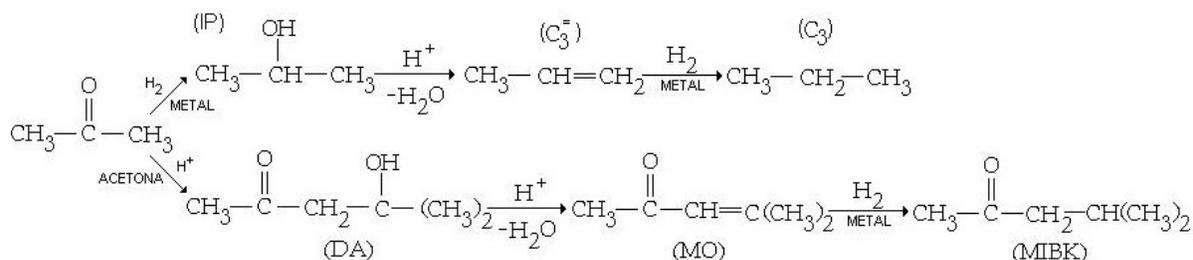


Figura N° 49. Esquema reaccional.

Además se puede observar que para los catalizadores intercambiados con los iones monovalentes (Li^+ y K^+), prácticamente no hay cambios en la selectividad, puesto que se visualiza como producto primario y mayoritario a los hidrocarburos livianos (Hc), tal y como se aprecia en la Fig. N° 48a y 48b, a diferencia de lo que sucede con los catalizadores intercambiados con iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), donde se aprecia que la selectividad hacia la producción tanto de Hc como a la MIBK es mayoritaria sobre todo a bajas conversiones. Estos resultados podrían indicar que los iones monovalentes (Li^+ y K^+) presentes en los catalizadores podrían estar neutralizando sitios ácidos de la zeolita, debido a su carácter monovalente, disminuyendo de esta manera la capacidad de los sólidos de llevar a cabo el proceso de aldolización de la acetona y favoreciendo la producción de hidrocarburos debido a una mejor dispersión de los centros metálicos, resultados que están en plena concordancia con la alta actividad hacia la hidrogenación de tolueno obtenida sobre estos sólidos.

Sin embargo para los catalizadores intercambiados con Ca^{2+} y Mg^{2+} (divalentes), esta posible neutralización no parece ser observada, ya que se ve favorecida la producción de MIBK. Es por ello que la poca selectividad hacia el MO nos indica que existe una población importante de centros metálicos activos presentes en la superficie, lo que estaría favoreciendo la hidrogenación del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del MO para formar la MIBK.

Una manera de visualizar mejor el comportamiento de estos catalizadores, es a través de la tabla N° 16. Es importante hacer notar que la incorporación de iones de metales alcalinos y/o alcalinotérreos en soportes zeolíticos, modifican de alguna manera los sitios ácidos del sólido. Sin embargo para el catalizador de $0.5\text{Pt}-0.125\text{Cu}/(\text{Ca})$ HZSM5 cuya actividad en la transformación de MIBK fue mayor (Tabla N° 15), dicha modificación no se observó, dado que los resultados de XPS para el O1s (ver Fig. N° 36) de éste sólido no mostraron variación en la energía de enlace que ha sido reportada anteriormente⁽²⁾, ello pudiera sugerirnos que el mecanismo de reacción ocurre vía sitios ácidos de la zeolita. No obstante habría que llevar a cabo los análisis de XPS para el resto de los catalizadores, de manera de corroborar que este comportamiento es independiente del ión intercambiado.

Tabla N° 16. Cuadro de distribución de productos a isoconversión 10% para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]ZSM5.

Productos	Catalizadores			
	0.5Pt-0.125Cu/(Li) HZSM5	0.5Pt-0.125Cu/(K) HZSM5	0.5Pt-0.125Cu/(Ca) HZSM5	0.5Pt-0.125Cu/(Mg) HZSM5
Hc	8,0	9,0	4,8	5,3
MIBK	2,0	0,9	5,0	4,5
MO	0	0,1	0	0
DIBK	0	0	0,2	0,2

De la misma manera como se determinó la conversión inicial (X_0) para los catalizadores soportados sobre la zeolita HZSM5, se obtuvo para los catalizadores soportados sobre HY, luego se calculó a través de estos valores la actividad inicial (A_0), y después se obtuvo los valores de la relación de actividades (A_t/A_0). Dichos valores se reflejan en la tabla N° 17.

Tabla N° 17. Valores de Actividad inicial en la transformación de acetona para los catalizadores preparados soportados sobre zeolita HY.

Zeolita HY	Conversión Inicial X_0 (%)	Actividad Inicial A_0 (mmol/g·h)	Estabilidad (A_t/A_0) 110min.
0,5%Pt-0,125%Cu /HY	8,1	13,3	0,81
0,5%Pt-0,125%Cu /(Li)HY	14,4	23,6	0,69
0,5%Pt-0,125%Cu /(K)HY	10,1	16,5	0,51
0,5%Pt-0,125%Cu /(Ca)HY	13,5	22,1	0,94
0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY	7,1	11,6	0,54

Analizando un poco estos valores, vemos que para la mayoría de los catalizadores sus rangos disminuyeron en comparación a los obtenidos para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]ZSM5 (Tabla N° 15). Dichos resultados podrían ser consecuencia del tipo de estructura zeolítica, ya que al ser de poro grande, pudieran estar permitiendo la formación de compuestos precursores de la desactivación de los catalizadores.

De igual manera a lo observado para el soporte HZSM5, para los catalizadores soportados sobre zeolita HY vemos que también se generan cambios al incorporar los diferentes iones (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) (ver figuras N° 50 y 51), pudiendo deberse esto a la difusión de los mismos dentro de la estructura del catalizador, que varía debido que su tamaño de poro difiere al del soporte HZSM-5.

En la Fig. N° 51 se observa que la selectividad se da principalmente hacia la producción de Hc (fundamentalmente propano) como producto mayoritario primario, siguiendo la MIBK. Este comportamiento puede explicarse, tanto en términos de una posible neutralización de sitios ácidos por parte de los iones y/o de una redispersión de los centros metálicos que favorecerían la hidrogenación del doble enlace carbonilo de la acetona, ello permitiría formar el intermediario isopropanol que posteriormente daría origen a propeno y luego propano, según el esquema reaccional anteriormente planteado (Fig. N° 49).

Como se evidencia en la Fig. N° 51, la selectividad hacia Hc se ve favorecida para todos los catalizadores a diferencia de los resultados obtenidos para la MIBK, independientemente del ión incorporado, esto podría ser explicado en términos de la estructura de la zeolita HY, en la cual se estaría favoreciendo el intercambio de los iones por protones, disminuyendo de ésta manera la acidez de la zeolita y por ende su selectividad hacia la reacción de aldolización de la acetona (ver esquema reaccional Fig. N° 49).

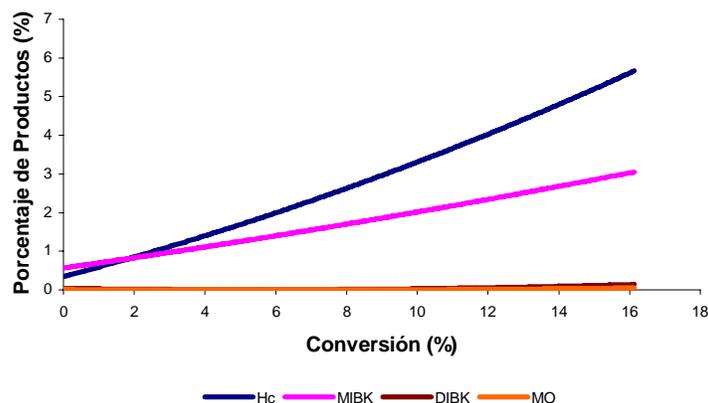


Figura N° 50. Distribución de productos en la transformación de acetona para el catalizador de 0,5%Pt-0,125%Cu/HY.

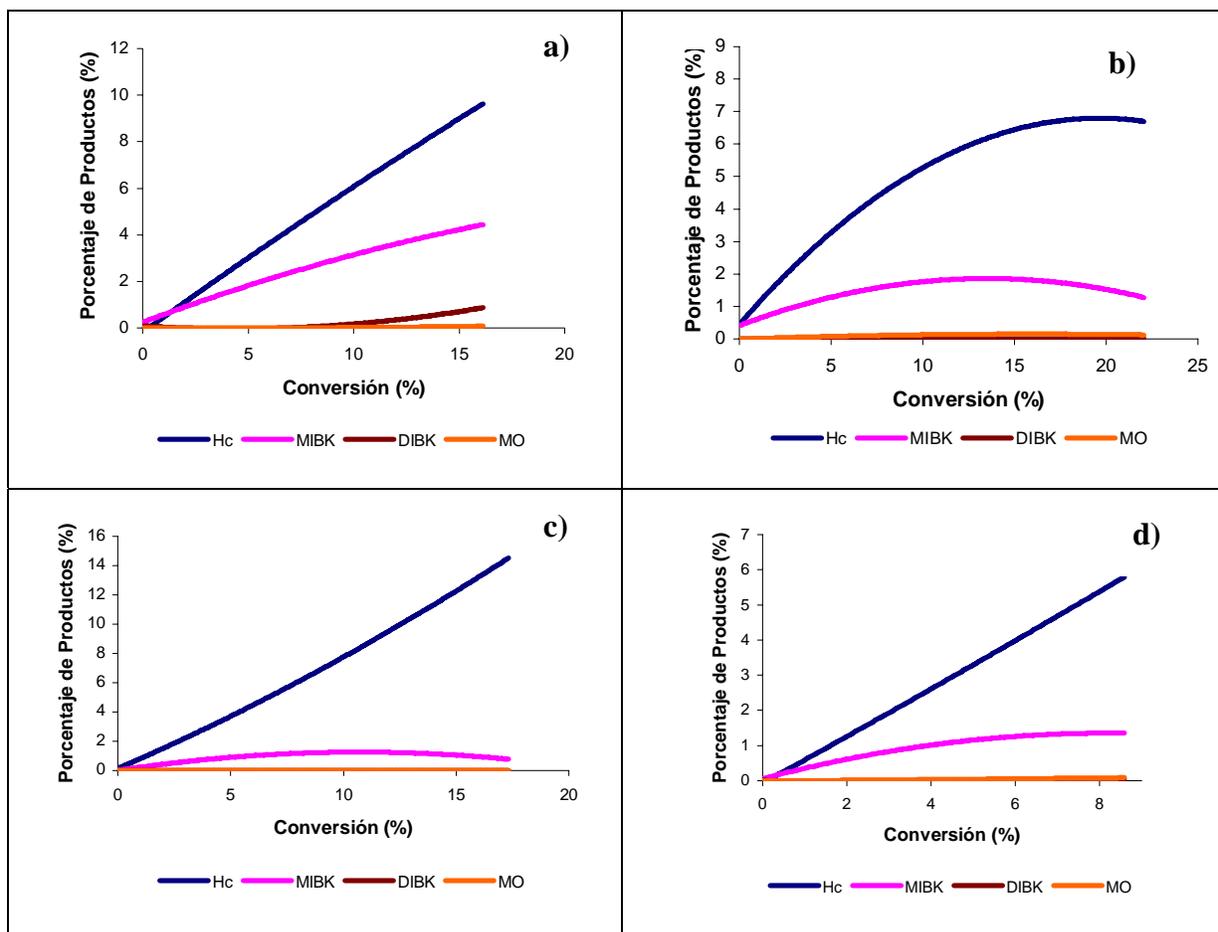


Figura N° 51. Distribución de productos en la transformación de acetona para los catalizadores: a) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Li)HY, b) 0,5%Pt-0,125%Cu/(K)HY, c) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Ca)HY y d) 0,5%Pt-0,125%Cu/(Mg)HY.

Al observar el rendimiento de los diferentes productos obtenidos sobre los catalizadores soportados sobre la zeolita HY a isoconversión de 10% (Tabla N°18), se aprecia que el producto más favorecido es el Hc (selectividades superiores a 64%), ello nos hace suponer que la inclusión de los iones alcalinos y alcalinotérreos no mejoran el catalizador en la obtención del producto deseado, en este caso la MIBK, pudiendo deberse esto a la

neutralización de la mayoría de los sitios ácidos y generando muy probablemente una redispersión de la fase metálica dentro de los mismos.

Tabla N° 18. Cuadro de distribución de productos a isoconversión 10% para los catalizadores soportados sobre zeolita [H]Y.

Productos	Catalizadores			
	0.5Pt-0.125Cu/(Li) [H]Y	0.5Pt-0.125Cu/(K) [H]Y	0.5Pt-0.125Cu/(Ca) [H]Y	0.5Pt-0.125Cu/(Mg) [H]Y
Hc	6,4	7,5	8,8	7,4
MIBK	3,4	2,4	1,2	2,5
MO	0	0,2	0	0,1
DIBK	0,2	0	0	0

En resumen, se puede señalar que los catalizadores soportados sobre zeolitas [H]ZSM5 intercambiados con iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), presentan mejores condiciones catalíticas (actividad, selectividad y estabilidad) para la obtención del producto deseado (MIBK) que los soportados sobre zeolita [H]Y, lo cual muy probablemente estaría relacionado con la estructura y acidez de los soportes.

Como se puede apreciar en la Fig. N° 52, se presenta la distribución del producto de interés (MIBK), vemos que los catalizadores soportados sobre [H]ZSM5, en los cuales se intercambió con iones calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), se constituyeron en los de mayor rendimiento hacia la MIBK.

Puede apreciarse a través de los resultados obtenidos, que las dos series de catalizadores preparados, presentan diferencias notables (propiedades catalíticas), los cuales obedecen a efectos de la estructura y de los iones intercambiados, siendo los sólidos soportados sobre zeolita [H]ZSM5 con la incorporación de los iones divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}), los que presentaron un mejor comportamiento catalítico (actividad, selectividad y estabilidad), tal y como se ha mostrado anteriormente.

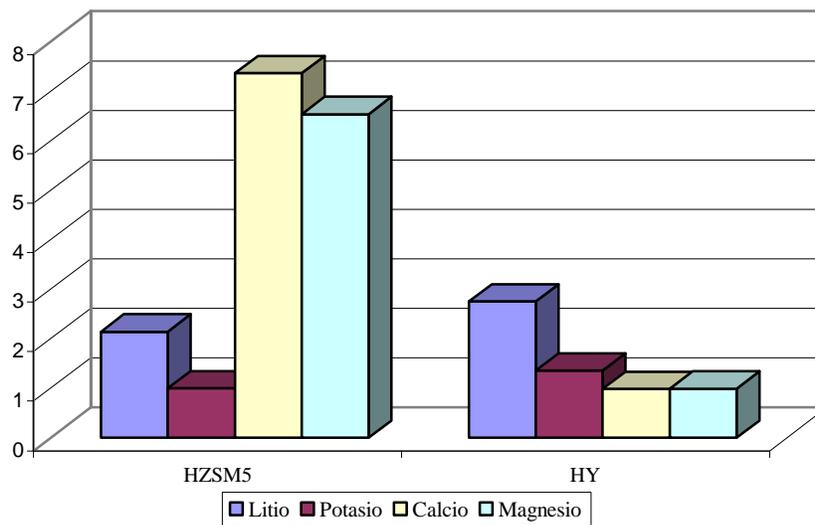


Figura N° 52. Comparación de la distribución de MIBK a isoconversión de 10% para los catalizadores soportados sobre zeolitas tipo Pt-Cu/[H]ZSM5 y Pt-Cu/[H]Y para los diferentes iones incorporados.

Con respecto a la actividad catalítica presentada, se encontró que los catalizadores soportados sobre zeolitas [H]ZSM5 presentaron mayores valores de actividad global inicial con respecto a sus análogos soportados sobre zeolita [H]Y, esto pudiera fundamentarse en el hecho de que de alguna manera, al ser introducidos en estos soportes los diferentes iones estudiados, hay una mayor generación de centros activos dentro del catalizador favoreciendo su actividad catalítica.

Algo similar ocurre al observar la estabilidad que presentan los diferentes catalizadores, manteniéndose, en la mayoría de los casos, mayor estabilidad para los soportados sobre zeolita [H]ZSM5 que para los de zeolita [H]Y.

Este comportamiento se confirma a través de los resultados obtenidos mediante la reacción de hidrogenación de tolueno, donde igualmente los catalizadores que poseen una mejor actividad global inicial son los soportados sobre zeolita [H]ZSM5.

Entre los diferentes iones incorporados, se podría decir que el que mantuvo una mejor actividad catalítica fue el de calcio (Ca^{2+}), soportado sobre zeolita [H]ZSM5, debido a que fue el que produjo la mayor cantidad de MIBK y posee un de la mejor actividad hidrogenante.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 CONCLUSIONES

Luego de realizado el procedimiento experimental y obtenidos los resultados, se llego a las siguientes conclusiones:

- ✓ El metodología utilizada para el intercambio-impregnación de los metales presentes en los soportes zeolíticos resulto eficiente, ya que los porcentajes obtenidos fueron muy similares a los teóricos, sin provocar obstrucciones en la porosidad de los mismos.
- ✓ El método utilizado para la desaluminación del soporte zeolitico [H]Y no fue nada eficiente ya que la relación Si/Al se mantuvo similar a la inicial.
- ✓ A través del análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), se evidencio la influencia de la impregnación con los diferentes iones en el comportamiento paramagnético de los catalizadores preparados.
- ✓ Podría decirse que existe una relación directa entre el tamaño y la movilidad del ión introducido en los catalizadores, sobre intensidad de la señal presentada a través del análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).
- ✓ El soporte [H]ZSM5 al impregnarse de iones alcalinos y alcalinotérreos genera una mayor actividad hidrogenante que el soporte [H]Y.
- ✓ Presentan una mayor actividad catalítica los catalizadores soportados sobre zeolita [H]ZSM5 intercambiados con iones divalentes.

- ✓ Entre los diferentes iones incorporados, el de mayor actividad global inicial fue el impregnado por iones calcio (Ca^{2+}) soportado sobre zeolita [H]ZSM5.

6.2 RECOMENDACIONES

Los estudios realizados permiten sugerir las siguientes recomendaciones:

- Realizar a través de un método más eficiente la desaluminación de la zeolita [H]ZSM5.
- Realizar el estudio de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) para los diferentes catalizadores preparados.
- Realizar estudios de determinación de sitios básicos en los catalizadores.

5.-REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORALES, O., “Minera Net, S.A. El sitio de la Minería”. Sitio Web: <http://www.Mineranet.com/catalizadores2.asp>.
2. GIANNETTO, G; MONTES, A y RODRIGUEZ, G., “Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales”. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería. 2ª edición, 2000.
3. BOSH. P y SCHIFTER, I., “Zeolita una piedra que hierve”. John Wiley & Sons. Great Britain, (1998). Sitio Web: <http://www.Coppe.ufrg.br>.
4. STUCKENSCHMIDT, N., “Abstract Book of 4th Euroworkshop on Natural Zeolites: Occurrence, Propieties and Uses”. FEZA, Isschia, Italy, (1997).
5. ROJAS, D. “Reacción de transformación de isobutileno sobre zeolitas Y intercambiadas”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. 2002.
6. GIANNETTO, G.; PEROT, G Y GUIUNET, M., “Proc. Int. Symp. Zeolite Catalysis. Siofok “, (1995) 467.
7. CHEN, N.Y., “Shape Selective Catalysis in Industrial Aplications”, Marcel Dekker Ed., E.E.U.U. (1997).
8. OLSON, D.H.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M., “J. Catal.”, 106 (1980) 390.

9. MADRIZ, S., “Modificación de zeolitas tipo faujasita para la obtención de zeolitas con un mayor carácter básico”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV. 2001.
10. TYBURCE, B. “Tesis de la Universidad de Portier (Francia)” (1987).
11. HUANG, M., ADNOT, A., KALIAGUINE, S. J.Catal. 137. 322.(1992).
12. HATHAWAY, P. E., DAVIS, M. E. J. Catal. 116, 263, 279 (1989).
13. LINARES, C. I., GOLDWASSER, M. R., GARCÍA, L., MENDEZ, L., y BARRAULT, J. “Actas del XVI Simposio Venezolano de Catálisis”, 12,52-62 (1998).
14. ROSS, S. y OLIVER, J.P., “On Physical Adsorption, Intersciences”. Ed., London, (1964) Ch. 2.
15. MELO, L., “Estudio de la Transformación de la acetona a Metil Isobutil Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5”. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).
16. CYTED. “Tamices Moleculares. 1^{er} Concurso Iberoamericano”. Ediciones Técnicas INTEVEP, (1993).
17. ALARCÓN, W. DÍAZ, A., “Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/(H-ZSM-5 y Al₂O₃) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).

18. GOMEZ, C. “Transformación de Acetona en Metil Isobutil Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/H-ZSM-5”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
19. MELO, L., “Transformación selectiva de l’acetona en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/H-ZSM-5”. Tesis Doctoral en Química Aplicada. Universidad de Poitiers. (1994).
20. VELÁSQUEZ, D., “Transformación de Acetona a Metil Isobutil Cetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/H-ZSM-5”. Trabajo Especial de grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).
21. DÍAZ, Y., “Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM-5 y Pd/H[Ga]ZSM-5”. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2002).
22. MELO, L., Determinación de las condiciones optimas de reacción de la transformación de la MIBK. Trabajo de Ascenso UCV. (1995).
23. CYTED. Tamices Moleculares. 1^{er} Concurso Iberoamericano. Edic. Técnicas INTEVEP (1993).
24. DELGADO, J.M., “Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes”. Mérida. (2000). Pág. 20.
25. FIGUEIREDO, J. L., “2º Curso Iberoamericano sobre tamices Moleculares”, (D. Cardoso et al. Eds.) CYTED-UFP, Brasil, (1995), Pág. 183.
26. SKOUG, D. y WEST, D., “Análisis Instrumental”. Nueva Editorial Interamericana. 2ª Ed. México, (1994).

27. WATTS, J., "X-Ray Photoelectron Spectroscopy". Surface Science Techniques. Edited by J. M. Walls and R. Smith. Pergamon. (1994).
28. McMILLAN, J., "Paramagnetismo Electrónico. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico". Departamento de Asuntos Científicos. Editado por la secretaría General de la Organización de Estados Americanos. E.E.U.U., (1975).
29. WATSON, A., "Oil Gas J.", 8 (11), 179 (1976).
30. LAVAUD, N., GUISET, M. Y MAGNOUX, P. XIII Encuentro Nacional de Catálisis. Ed. Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería UCV. (1995).
31. MARZUKA, S., "Efectos de aditivos sobre la hidrogenación catalítica en fase líquida en la fracción C-61: estudio de variables". Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, España. (1995).
32. JACOBS, P. "Carboniogenic Activity of Zeolites". Elsevier Sci. Pub., Ámsterdam, (1997).
33. MELO, L., LLANOS, A., GARCÍA, L., YÁNEZ, F., PAPA, J., GUISET, M., Y GIANNETTO, G. "Revista Facultad de Ingeniería". UCV. 12(1) (1997) 21.
34. MELO, L., GIANNETTO, G., ALVAREZ, F., MAGNOUX, P., Y GUISET, M. "Catálisis Letters 44" (1997) 201.
35. KUBELKOVA, L., CEJKA, J., NOVAKOVA, J., BOSACEK, V., JIRKA, Y. Y JIRU, P. Stud. Surf. Sci. Catal., 49 (1989) 1203.
36. BELANDRIA, F., Y RIVAS, I., "Estudio del coque formado en la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores Pt, Pd/zeolita". Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2000).

37. PHOUNG, T., MASSARDIER, J., y GALLEZOT, P. J. *Catal.*, 102, 456 (1986).
38. VON BALLMOS, R. y HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Zeolites*, 10(5) (1990) 445S.
39. TREACY, M y HIGGINS, J. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on Behalf of the Structure Comision of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, (2001).
40. KUCHEROV A. y SLINIKIN A. *Zeolites*. 5 (1985) 320.
41. HEBLING, M., KAOR F., CARDOSO D. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul.
42. DIAZ, Y., MELO, L., MEDIAVILLA, M., ALBORNOZ, A. y BRITO, J.L. *J. Mol. Catal. A* 227 (2004) 7-15.
43. <http://www.lasurface.com>
44. TZOU, M., TEO, B., SACHTLER, W. J. *Catal*, 113 (1988) 220.
45. MALDONADO, F. J., BÉCUE, T., SILVA, J. M., RIBEIRO, M. F., MASSIANI, P., y KERMAREC, M. *J.Catal.* 195. 342-351(2000).