TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRANSFORMACIÓN DE ACETONA SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO Pt/H-[Ga]ZSM5 Y Pd/H-[Ga]ZSM5

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Díaz Benítez, Yraida Graciela

Caracas, Octubre de 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRANSFORMACIÓN DE ACETONA SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO Pt/H-[Ga]ZSM5 Y Pd/H-[Ga]ZSM5

TUTORES ACADÉMICOS: Dr. Luis Melo
Dr. Joaquín Brito

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Díaz Benítez, Yraida Graciela

Caracas, Octubre de 2002

Caracas, 08 de Octubre de 2002

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Yraida G. Díaz B., titulado:

"Transformación de acetona sobre catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5"

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. José Papa
Jurado

Prof. Carlos Scott
Jurado

Prof. Luis Melo
Tutor

Dr. Joaquín Brito
Tutor

Díaz B., Yraida G.

TRANSFORMACIÓN DE ACETONA SOBRE CATALIZADORES DEL TIPO Pt/H-[Ga]ZSM5 Y Pd/H-[Ga]ZSM5

Tutores Académicos: Dr. Luis Melo y Dr. Joaquín Brito. Tesis. Ciudad, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2002, 232 p.

Palabras Claves: Acetona, Metil isbutil cetona, Galosilicato, ZSM-5, Catálisis heterogénea, Catalizadores soportados, Pt/H-[Ga]ZSM5, Pd/H-[Ga]ZSM5.

Resumen.

Los metalosilicatos cristalinos como las zeolitas, presentan un esqueleto con un armazón periódico que les confiere una selectividad muy particular tanto para la adsorción como para la catálisis. En el presente Trabajo Especial de Grado se estudia el efecto de la naturaleza de la fase metálica soportada sobre zeolita en la transformación de acetona a MIBK bajo atmósfera de hidrógeno, utilizando catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5.

Una vez caracterizado el soporte zeolítico galosilicato por las técnicas DRX, IR, ASE, ICP, XPS, RMN, RPE, MEB y EDX, se introdujo la fase metálica utilizando el método de intercambio-impregnación, empleando como precursores las sales complejas de $Pt(NH_3)_4Cl_2$ y $Pd(NH_3)_4Cl_2$ para el Pt y el Pd, respectivamente. Los sólidos preparados fueron calcinados y reducidos siguiendo los cronogramas establecidos para favorecer la dispersión del metal en la zeolita. Seguidamente los catalizadores bifuncionales obtenidos fueron evaluados por las técnicas de caracterización DRX, IR, ASE, ICP, XPS, RMN, RPE, MEB, EDX, MET, y las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano, así como la reacción bajo estudio, la transformación de acetona a MIBK.

La DRX permitió verificar que los sólidos obtenidos mantuvieron la estructura tipo MFI con alto grado de pureza y cristalinidad, resultado corroborado por IR. La

adsorción física de gases mostró que los catalizadores bifuncionales preparados perdieron sólo un 5% del área superficial específica del sólido de partida. El análisis químico por ICP manifestó que el contenido de fase metálica soportada experimentalmente se aproxima a la teórica, los cuales fueron corroborados por los estudios de EDX.

Los análisis de XPS evidenciaron la presencia de especies de óxido de platino en los sólidos de Pt/H-[Ga]ZSM5, aún después de completada su activación en atmósfera de hidrógeno, mientras que en los de Pd/H-[Ga]ZSM5 sólo se observaron especies reducidas de la fase metálica. Adicionalmente, los mismos permitieron visualizar en el nivel del Ga3d una señal adicional en los catalizadores Pt/zeolita, atribuible a Ga(III) en otro ambiente químico. Los análisis de RMN-MAS no mostraron la presencia de espacies de Ga extraestructural en la señal del ^{71}Ga. Los sólidos preparados presentaron una morfología básicamente esférica con muy pocas fases amorfas. La dispersión de la fase metálica soportada en los catalizadores bifuncionales es de alrededor del 80%.

La evaluación catalítica señala que todos los catalizadores estudiados presentan propiedades características de zeolitas de poro mediano, y el estudio realizado sobre los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5 permitió evidenciar que estos sólidos poseen un bajo poder hidrogenante, demostrando que sus centros metálicos activos se encuentran anulados para las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis.

Los resultados obtenidos en la reacción de transformación de acetona a MIBK, muestran que los catalizadores bifuncionales Pd/H[Ga]ZSM5 son 17% mas activos y 90% mas estables que sus homólogos Pt/H-[Ga]ZSM5. Mientras que el sólido de Pt/H-[Al]ZSM5 es 78% mas activo y 36% mas estable, demostrando que las especies de Pt se encuentran muy influenciadas por la presencia de Ga en la estructura zeolítica.

AGRADECIMIENTOS

- A Dios todo poderoso, mi guía.
- A mis padres, lo mas grandioso que tengo en la vida.
- A mi esposo y a mi hijo, mis adoraciones, los amores de mi vida, mis ganas de estar y de seguir adelante.
- A mi hermana Indira, mi conciencia y mi ejemplo a seguir.
- A mis hermanos Gustavo y Alberto, por estar ahí conmigo siempre dándome ánimo a seguir luchando.
- A mi cuñado Josué, ¡LO LOGRÉ! y cumplí una etapa.
- A mis cuñadas Rosicler y Nohemí.
- A mis ahijados Rosier y William Jesús, y a mis sobrinos: Zue, Nahomi, Natalia, Luis Gustavo y Victoria Valentina.
- A mis suegros, gracias por su paciencia y consideración, especialmente a ti Judith que me has aguantado más de una, con el amor de una madre.
- A mis tutores, Dr. Luis Melo y Dr. Joaquín Brito, excelentes profesionales con gran mística de trabajo y mayor ética profesional.
- Al jurado, Dr. José Papa y Dr. Carlos Scott, por toda su disposición y consideración.
- A la Msc. Csc. Marta Mediavilla, mi gran apoyo profesional, mi gran amiga y compañera y sobre todo guía; excelentísima profesional a dedicación exclusiva, ganadora del título de tutora sentimental de cariño y corazón. Quien me demostró que una mujer con familia puede alcanzar las metas que se proponga.
- A mi amigo Ing. Marcos Colmenares, mi compañero de tesis sentimental, mi ángel guardián, mi guía y consejero en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica. ¡Muchas gracias por todo!

- Al Dr. Luis García, por toda la colaboración prestada tan desinteresadamente. Orgullo de todo estudiante de la Escuela de Ingeniería Química de la UCV.
- A mis amigos del IVIC: Lic. Luis Alberto Albornoz, profesional con insuperable mística de trabajo y al Ing. Rodolfo Baquero, mi gran amigo, mi guía espiritual, un tesoro en conocimientos y enseñanzas.
- A Msc. Csc. Mary Labady (Mamá Mary) por los análisis de ASE y todo su cariño y especiales atenciones.
- A Nora, Beulah, Manola y Juan, quienes siempre me mostraron mucho cariño, consideración y oportunos consejos.
- Al Prof. Delfín Moronta por los análisis de RPE, su amable atención y oportunos consejos. Siempre dispuesto.
- A Alberto Fuentes, espectacular persona, mejor ser humano e insuperable colaborador. Gracias por todo tu apoyo.
- A la Dra. Gema González y a mis amigas Carmen Soraya, Diana y Zoraya Elena, quienes me adoptaron, aconsejaron y me mostraron su cariño sincero.
- Al Dr. Fernando Ruette, quien siempre estuvo muy pendiente de mi desempeño en el IVIC y de la exitosa culminación del trabajo.
- Al Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear (Proyecto Lab-97000665) por los análisis realizados, especialmente al Dr. Bernardo Méndez y a la Dra. Sara Becker por toda la colaboración prestada.
- Al Sr. José Cáceres, siempre dispuesto al trabajo.
- Al laboratorio de Microscopia Electrónica. Departamento de Tecnología de los Materiales del Instituto Universitario Dr. Federico Rivero (I.U.T.), especialmente al T.S.U. Domingo Da Silva por colaboración en la realización de la Microscopia Electrónica de Barrido y los análisis de EDX.
- Al Dr. Freddy Sánchez y la Sra. Myrtha, del Centro de Microbiología del IVIC, por la colaboración prestada en la realización de las Microscopías Electrónicas de Transmisión.

- A mis compañeros del Laboratorio de Refinación y Petroquímica: Adhamarlys, Harold, Pedro, Karellys, Adriana, Sandra y Natalia. Y a la nueva generación de tesistas: José Antonio, Omar y Victor, a los cuales les deseo mucho éxito en sus trabajos.
- A mis compañeros del Laboratorio de Nuevos Materiales: Amalia, Patrick, Ma. Mercedes, Alfredo, Mariangel y Antonio.
- A la Sra. Tibisay de Brito y a la Dra. Aura Llanos por todas sus atenciones y buenos deseos.
- A los Profesores del Departamento de Química Aplicada, que siempre estuvieron pendientes del desarrollo de la Tesis, con palabras de aliento y sonrisas en la cara.
- A la Dra. Carmen Albano, quien siempre estuvo dándome animos y muy pendiente del desarrollo del trabajo
- Y a todas aquellas personas que de una o otra manera me orientaron, animaron, ayudaron y siempre estuvieron dispuestos a tenderme la mano e hicieron posible la exitosa culminación de este Trabajo Especial de Grado. ¡¡¡A TODOS GRACIAS!!!.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN 01
2. OBJETIVOS
2.1. Objetivo General 03
2.2. Objetivos Específicos 03
3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA
3.1. Catálisis 05
3.2. Generalidades de las Zeolitas 07
3.2.1. Definición y características generales de las zeolitas 07
3.2.2. Estructura 09
3.2.3. Clasificación 11
3.2.3.1. Según el tamaño de poro 12
3.2.3.2. Según su estructura 12
3.2.3.3. De acuerdo al contenido de Silicio 15
3.2.4. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas 16
3.2.5. Actividad y Selectividad 19
3.2.5.1. Actividad 19
3.2.5.2. Selectividad 20
3.2.5.2.1. Selectividad geométrica o de forma 20
3.2.5.2.1.1. Selectividad hacia los reactivos 21
3.2.5.2.1.2. Selectividad hacia los productos 21
3.2.5.2.1.3. Selectividad hacia los estados de transición 22
3.2.5.2.2. Selectividad de naturaleza energética o electrostática 22
3.2.6. Estabilidad 23
3.3. Zeolita ZSM-5 24
3.3.1. Definición 24
3.3.2. Estructura 25
3.3.3. Selectividad 26

3.3.4. Síntesis de la Zeolita ZSM-5 27
3.3.5. Mecanismo de formación de Zeolitas 27
3.3.6. Funciones 29
3.3.7. Metalosilicatos 30
3.4. CATALIZADORES BIFUNCIONALES 34
3.4.1. Definición y Aplicaciones 34
3.4.2. Catalizadores bifuncionales a base de zeolitas 35
3.4.3. Introducción del metal en la matriz zeolítica 36
3.4.3.1. Intercambio iónico 37
3.4.3.2. Intercambio iónico por competición 38
3.4.3.3. Intercambio-Impregnación 39
3.4.3.4. Síntesis Directa 40
3.4.4. Condiciones de activación del catalizador bifuncional metal/zeolita 40
3.4.5. Influencia de las propiedades de red sobre el comportamiento bifuncional de los sistemas metal/zeolita 43
3.4.5.1 Influencia de la acidez del soporte 43
3.4.5.2 Influencia de la relación Si/Al 44
3.4.6. Zeolitas que contienen Pt y Pd 44
3.4.7. Efecto del agregado de las funciones hidro-deshidrogenante sobre las propiedades catalíticas 47
3.5. Técnicas de caracterización 49
3.5.1. Difracción de Rayos-X (DRX) 50
3.5.2. Adsorción física de nitrógeno 52
3.5.3. Análisis Químico Elemental por Adsorción Atómica 54
3.5.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) 55
3.5.5. Resonancia Magnética Nuclear del Estado sólido (RMN-MAS) 59
3.5.6. Microcopía Electrónica de Transmisión (MET) 62
3.5.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 62

3.5.8.Caracterización de catalizadores bifuncionales basada en reacciones modelo 65
3.5.8.1. Hidrogenación de tolueno 65
3.5.8.2. Hidrocraqueo e hidroisomerización de alcanos (Hidrocraqueo de n-heptano) 68
3.6. SÍNTESIS DE LA MIBK 71
3.6.1. La metíl isobutíl cetona 71
3.6.2. Producción de MIBK a escala industrial 72
3.6.3. Producción de MIBK a escala de laboratorio 75
3.6.4. Importancia de los catalizadores bifuncionales en la transformación de la acetona 77
3.6.5. Transformación de la acetona a MIBK sobre catalizadores bifuncionalesl tipo Pt/H-ZSM-5 78
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA 82
4.1. Preparación y Caracterización del soporte zeolítico 83
4.1.1. Preparación del soporte 83
4.1.2. Caracterización del sólido obtenido 84
4.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX) 85
4.1.2.2. Adsorción física de nitrógeno 86
4.1.2.3. Análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) 88
4.1.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X 89
4.1.2.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS) 90
4.1.2.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 91
4.2. Preparación, activación y caracterización de los catalizadores bifuncionales Pt,Pd/H-[Ga]ZSM5 93
4.2.1. Preparación de los catalizadores bifuncionales 93
4.2.2. Activación de los catalizadores bifuncionales 95
4.2.2.1. Calcinación 95
4.2.2.2. Reducción 96

4.2.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales 96
4.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX) 97
4.2.3.2. Adsorción física de nitrógeno 97
4.2.3.3. Análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) 97
4.2.3.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X 97
4.2.3.5. Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS) 98
4.2.3.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 98
4.2.3.7.Microscopia de Transmisión (MET) 98
4.2.3.8. Reacciones de caracterización 99
4.2.3.8.1. Reacción de hidrogenación de Tolueno 99
4.2.3.8.2. Reacción de hidrocraqueo de n-heptano 99
4.3. TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A METÍL ISOBUTÍL CETONA (MIBK) 105
5. CAPÍTULO DE RESULTADOS 110
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS 111
5.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX) 111
5.1.2. Infrarrojo (IR) 113
5.1.3. Análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) 114
5.1.4. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE) 115
5.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) 116
5.1.6. Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS) 120
5.1.6.1. RMN-MAS del ^{71}Ga 120
5.1.6.2. RMN-MAS del ^{29}Si 122
5.1.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 124
5.1.8. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) 125
5.1.9. Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX) 126
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE GALOSILICATO 126

5.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX) 127
5.2.2. Infrarrojo (IR) 128
5.2.3. Análisis químico por emisión atómica
con plasma acoplado inductivamente (ICP) 130
5.2.4. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE) 131
5.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS) 132
5.2.5.1. Catalizadores Bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 133
5.2.5.2. Catalizadores Bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 140
5.2.6. Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS) 146
5.2.6.1. RMN-MAS del ^{71}Ga 146
5.2.6.1.1. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 146
5.2.6.1.2. Catalizadores bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 147
5.2.6.2. RMN-MAS del ^{29}Si 148
5.2.6.2.1. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 148
5.2.6.2.2. Catalizadores bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 151
5.2.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 154
5.2.7.1. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 154
5.2.7.2. Catalizadores bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 157
5.2.7.3. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5,
Pt/H-[Al]ZSM5, Pd/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Al]ZSM5 158
5.2.8. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) 160
5.2.9. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) 163
5.2.9.1. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 164
5.2.9.2. Catalizadores bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 165
5.2.10. Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX) 166
5.2.11. Reacciones Modelo 168
5.2.11.1. Reacción de Hidrogenación de Tolueno 168
5.2.11.2. Reacción de hidrocraqueo de n-heptano 170
5.2.11.2.1. Catalizadores bifuncionalesl tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 171
5.2.11.2.2. Catalizadores bifuncionales del tipo Pd/H-[Ga]ZSM5 175

5.2.11.2.3. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 178
5.3. Transformación de Acetona a MIBK 180
5.3.1. Catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 181
5.3.2. Catalizadores bifuncionales Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 185
5.3.3. Catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 189
5.3.4. Soportes zeolíticos H-[Al]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 193
5.3.5. Catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 195
6. CONCLUSIONES 202
7. RECOMENDACIONES 204
8. REFENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 206
9. APÉNDICE 218

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura Nº1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo 06

Figura Nº2. Estructura del Aluminosilicato 07

Figura Nº3. Unidades secundarias de construcción, SBU 10

Figura Nº4. 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 11

Figura Nº5. Geometría de los tetraedros de $(A10_4)^-$ y $(Si0_4)^-$ que conforman el enrejado aniónico de un tectosilicato 11

Figura Nº6. Tipos de selectividad geométrica 22

Figura Nº7. Estructura Característica de la Zeolita ZSM-5: (a) Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros; (b) Cadenas; (c) Láminas 25

Figura Nº8. Sistema de Canales de la Zeolita ZSM- 5 26

Figura Nº9. Evolución de la actividad inicial de los catalizadores bifuncionales (PT-HY), Ao (mmol/h*g) en función de la relación nPt/nA 48

Figura Nº10. Repreentación geométrica de la derivación de la ecuación de Bagg 51

Figura Nº11. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauner 54

Figura Nº12. Esquema del proceso de fotoionización56

Figura Nº13. Espectro XPS de un catalizador de galio soportado sobre una zeolita H-ZSM5, después de reacción 58

Figura Nº14. Algunos ejemplos de posibles arreglos de Silicio (tetraédrico) en las zeolitas 60

Figura Nº15. Rangos de los desplazamientos químicos de los átomos de ^{29}Si en zeolitas 61
Figura Nº16. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un Electrón desapareado 64
Figura Nº17. Reacción de Hidrógenación de Tolueno 67
Figura Nº18. Actividad hidrogenante de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5 y PT/H-Y 68
Figura Nº19. Esquema de reacción simplificado para la transformación de alcanos sobre catalizadores bifuncionales 69
Figura Nº20. Mecanismos de isomerización y craqueo en la reacción de hidrocraqueo de h-heptano 70
Figura Nº21. Esquema reaccional de la transformación de acetona 76
Figura Nº22. Protocolo de calcinación para la zeolita ZSM-5 84
Figura Nº23. Difractor de rayos-X 86
Figura Nº24. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno 87
Figura Nº25. Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) 88
Figura Nº26. Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X 89
Figura Nº27. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear de Masa 91
Figura Nº28. Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) 92
Figura N°29. Protocolo de calcinación para la zeolita Pt/H-[Ga]ZSM5 95
Figura N°30. Protocolo de calcinación para la zeolita Pd/H-[Ga]ZSM5 96
Figura N°31. Diagrama esquemático del equipo de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano 102
Figura Nº32. Cromatograma característico de la reacción de hidrogenación de tolueno 103
Figura Nº33. Cromatograma característico de la reacción de hidrocraqueo de n-heptano 104
Figura N°34. Diagrama esquemático del equipo para la transformación de la acetona a MIBK 108

Figura Nº35. Cromatograma característico de la reacción de transformación de Acetona a MIBK 109

Figura Nº36. Difractograma de rayos-X, (a) H-[Ga]ZSM5 en forma protónica, (b) patrón de referencia del H-[Ga]ZSM5 111

Figura Nº37. Difractograma de rayos-X, (a) H-[Al]ZSM5 en forma protónica y (b) patrón de referencia del H-[Al] ZSM5 112

Figura Nº38. Espectro de IR del soporte zeolítico H-[Ga]ZSM5 113

Figura Nº39. Espectro de XPS de la región O2s de los sólidos (1) H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC; (2) H-[Al]ZSM5 reducido a 500ºC 118

Figura Nº40. Espectro de XPS de la región Ga3d. (a) H-[Ga]ZSM5 calcinado a 550ºC, (b) H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC, (b) Ga_2O_3 calcinado a 500ºC, (d) Ga_2O_3 reducido a 500ºC 119

Figura Nº41. Espectro ^{71}Ga en RMN-MAS H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 121

Figura Nº42. Espectro de ^{29}Ga en RMN-MAS del sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 122

Figura Nº43. Espectro de RPE, (1) H-[Ga]ZSM5 calcinado a 550ºC; (2) H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC 124

Figura Nº44. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de la zeolita H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 125

Figura Nº45. Difractogramas de los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 127

Figura Nº46. Difractogramas de los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 127

Figura Nº47. Espectros de IR de los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5; (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 129

Figura Nº48. Espectros de IR de los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5; (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 129

Figura Nº49. Espectros de XPS en la región del Pt4f.
(1)0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5,
(2) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(3) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido 134

Figura Nº50. Espectros de XPS en la región del Pt4f.
(a)1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado a 300ºC,
(b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC 134

Figura Nº51. Espectros de XPS en la región del Ga3d para los sólidos,
(a) H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(b) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(c) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(d) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(e) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(f) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(g) Pt/Ga_2O_3 calcinado,
(h) Pt/Ga_2O_3 reducido 137

Figura Nº52. Espectros de XPS en la región Pd3d.
(a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(b) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(c) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(d) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(e) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido 141

Figura Nº53. Espectros de XPS en la zona del Ga3d.
(a) H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(b) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(c) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(d) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido,
(e) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(f) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido 144

Figura Nº54. Espectros ^{71}Ga en RMN-MAS (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 146

Figura Nº55. Espectros ^{71}Ga en RMN-MAS (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 147

Figura Nº56. Señales de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos (a) H-[Ga]ZSM5, (b) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (c) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 149

Figura Nº57. Señales de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los catalizadores de (a) H-[Ga]ZSM5, (b) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (c) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 152

Figura Nº58. Espectro de RPE de los sólidos (1) H-[Ga]ZSM5, (2) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, (3) 1%Pt/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 155

Figura Nº59. Espectros de RPE de los sólidos (1) H-[Ga]ZSM5, (2) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5, (3) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 157

Figura Nº60. Espectros de RPE de los sólidos (1) H-[Ga]ZSM5, (2) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (3) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 159

Figura Nº61. Espectros de RPE de los sólidos (1) H-[Al]ZSM5, (2) 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y (3) 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al =15) reducidos a 500ºC 160

Figura Nº62. Micrografías de Microscopia Electrónica de Transmisión (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 161

Figura Nº63. Micrografías de Microscopia Electrónica de Transmisión (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pd/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 161

Figura Nº64. Micrografías de los catalizadores (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pt/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 164

Figura Nº65. Micrografías de los catalizadores (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC 165

Figura Nº66. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo de reacción en la hidrogenación de tolueno (a) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 168

Figura Nº67. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 171

Figura Nº68. Distribución de productos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano sobre los catalizadores bifuncionales, (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 173

Figura Nº69. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción de los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%/Pd/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%/Pd/H-[Ga]ZSM5 175

Figura Nº70. Distribución de productos para los catalizadores bifuncionales (a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 177

Figura Nº 71. Relación de velocidades de formación de los productos de isomerización y craqueo a isoconversión del 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales (A) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (B) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (C) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y (D) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 180

Figura Nº72. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 181

Figura Nº 73. Distribución de productos para los catalizadores (a) H-[Ga]ZSM5, (b) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (c) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, (d) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 183

Figura Nº74. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 186

Figura Nº 75. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los catalizadores (a) H-[Ga]ZSM5, (c) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (c) 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y (d) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 188

Figura Nº76. Conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) 190

Figura Nº77. Distribución de Productos a isoconversión de 10% para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 192

Figura Nº78. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los soportes H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) 193

Figura Nº79. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los soportes H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) 194

Figura Nº80. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales.
(a) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5,
(b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Al]ZSM5 196

Figura Nº81. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los catalizadores (a) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pt/H-[Al]ZSM5 198

Figura Nº82. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los catalizadores (a) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, (b) 1%Pd/H-[Al]ZSM5 198

Figura Nº83. Distribución de Productos (MIBK/Hc) a isoconversión de 15% para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 201

Figura Nº84. Diámetro de partículas en el catalizador bifuncional de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 231

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla Nº1. Características Generales de las Zeolitas 09
Tabla Nº2. Clasificación de las Zeolitas respecto al tamaño de los poros 12
Tabla Nº3. Clasificación Estructural de las Zeolitas según Meier 13
Tabla Nº4. Clasificación estructural de las zeolitas según Breck 14
Tabla Nº5. Gasificación estructural de las zeolitas según Barrer 15
Tabla Nº6. Clasificación de acuerdo al contenido de Silicio 16
Tabla Nº7. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas18
Tabla Nº8. Factores que influyen en la Selectividad de Forma 21
Tabla Nº9. Procesos Industriales basados en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5 30
Tabla Nº10. Relación de orbitales s, p, d y f con la intesidad y el área de los picos 59
Tabla Nº11. Catalizadores empleados en hidrogenación 66
Tabla Nº12. Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en refinerías 67
Tabla Nº13. Características de la MIBK 72
Tabla Nº14. Condiciones de operación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS) 91
Tabla Nº15. Distribución de productos de la reacción de hidrocraqueo de n-heptano 105
Tabla Nº16. Bandas características de IR de las zeolitas ZSM5 114
Tabla Nº17. Características físico-químicas de los soportes zeolíticos 115
Tabla Nº18. Área superficial específica de los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 116
Tabla Nº19. Relación silicio metal estructural, Si/M (M=Ga, Al) a nivel superficial de los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 120

TablaNº20. Resultado del análisis de ^{29}Si RMN- MAS sobre el sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 123
Tabla Nº21. Relación Si/Ga de la zeolita H-[Ga]ZSM5 126
Tabla Nº22. Porcentaje de critalinidad de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 128
Tabla Nº23. Bandas características de IR de las zeolitas ZSM5 130
Tabla Nº24. Fase metálica introducida en el soporte H-[Ga]ZSM5 131
Tabla Nº25. Áreas superficiales específicas de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 132
Tabla Nº26. Energías de enlace determinadas por XPS (eV) 133
Tabla Nº27. Relación Si/Ga superficial de los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5 139
Tabla Nº28. Energías de enlace determinadas por XPS (eV) 140
TablaNº29. Relación Si/Ga superficial de los catalizadores de Pd/H-[Ga]ZSM5 145
Tabla Nº30. Resultados de los análisis de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 150
Tabla Nº31. Resultados de los análisis de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 153
Tabla Nº32. Dispersión de la fase metálica sobre los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 162
Tabla Nº33. Características físico-químicas de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 163
Tabla Nº34. Análisis realizados por EDX sobre los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 166
Tabla Nº35. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 25 minutos de reacción de los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) en la reacción de hidrogenación de tolueno 169

Tabla Nº36. Conversión inicial (Xo), actividad inicial (Ao) y actividad residual a los 80 minutos de reacción de los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 172

Tabla Nº37. Relación de velocidades de formación de productos de isomerización y de craqueo a isoconversión de 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 174

Tabla Nº38. Conversión inicial (Xo), actividad inicial (Ao) y actividad residual a los 80 minutos de los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 176

Tabla Nº39. Relación de velocidades de formación de productos de isomerización y de craqueo a isoconversión de 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 177

Tabla Nº40. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 182

Tabla Nº41. Cuadro de Distribución de Productos a isoconversión de 10% para los catalizadores H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 185

Tabla Nº42. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 186

Tabla Nº43. Cuadro de Distribución de Productos a isoconversión de 10% para los catalizadores H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) 189

Tabla Nº44. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 194

Tabla Nº45. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 196

Tabla Nº46. Cuadro de Distribución de Productos a isoconversión de 10% para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 200

Tabla Nº47. Resultados de análisis químico elemental por ICP 222

Tabla Nº48. Características principales de la energía de dispersión de rayos-X 229

1. INTRODUCCIÓN

El presente Trabajo Especial de Grado se realiza con el objetivo de estudiar el efecto del contenido de platino y paladio soportados sobre un galosilicato tipo MFI en la reacción de transformación de acetona, en atmósfera de hidrógeno, utilizando catalizadores bifuncionales de Pt,Pd/H-[Ga]ZSM5 bajo condiciones de operación estándar.

Para alcanzar los objetivos planteados se realizará la preparación y caracterización del soporte zeolítico en su forma protónica, así como la preparación de los catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5, con diferente contenido de fase metálica soportada, seguido por su caracterización con apoyo de los análisis físico-químicos realizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Infrarrojo (IR), Adsorción física de nitrógeno, Análisis Químico con plasma inductivamente acoplado (ICP) y de la caracterización físico-química mediante las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Adicionalmente, la evaluación estará complementada por un test catalítico, a través de las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano, y de la reacción de transformación de acetona a metíl isobutíl cetona (MIBK).

Estudios de la transformación de acetona a MIBK utilizando catalizadores metal/H-[Al]ZSM5, con fase metálica de Platino o Paladio, han arrojado como resultado una optima actividad y una excelente selectividad hacia el producto de

interés. Igualmente, han permitido determinar que las tres etapas necesarias para la síntesis a nivel industrial de este producto pueden ser transformadas en una sola etapa aparente con el uso de catalizadores bifuncionales.

En este estudio, serán empleados sólidos cuyo soporte a pesar de poseer una menor fuerza ácida que los correspondientes aluminosilicatos son capaces de catalizar las reacciones de aldolización, etapa limitante en el proceso, y adicionalmente pueden disminuir al máximo la desactivación, y así extender la vida útil de catalizador.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

Estudiar el efecto del contenido de Platino y Paladio soportados sobre el sólido H-[Ga]ZSM5 en la reacción de transformación de acetona.

2.2. Objetivos Específicos

1. Síntesis y caracterización del H-[Ga]ZSM5.

2. Preparación de los catalizadores Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 empleando el método de intercambio-impregnación.

3. Análisis físico-químico de los sólidos preparados a través de Difracción de Rayos-X, Adsorción fisica de Nitrógeno y Análisis Químico Elemental.

4. Caracterización físico-química empleando la técnica de Análisis químico elemental con plasma acoplado inductivamente (ICP).

5. Caracterización físico-química empleando la técnica de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

6. Caracterización físico-química empleando la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS).

7. Caracterización físico-química empleando la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión a fin de determinar la dispersión de la fase metálica soportada.

8. Caracterización físico-química empleando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS).

9. Evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos, mediante la reacción modelo de Hidrogenación de tolueno bajo condiciones estándar.

10. Evaluar los catalizadores preparados, mediante la reacción modelo de Hidrocraqueo de n-heptano bajo condiciones estándar.

11. Efectuar la transformación de Acetona a MIBK sobre cada uno de los catalizadores preparados, con la finalidad de determinar el efecto de la interacción Pt-Ga y Pd-Ga en las propiedades catalíticas.

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

3.1. CATÁLISIS

La catálisis es una rama de la química que se ocupa del estudio de las reacciones químicas tomando en cuenta el mecanismo a nivel molecular de las transformaciones. Este término agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten incrementar la velocidad con la que trascurre una reacción química[(1)].

De acuerdo con las condiciones del medio y el sustrato, la catálisis se puede clasificar en[(2)]:

- *Catálisis homogénea*: en la que todos los elementos se hallan en una misma fase.
- *Catálisis heterogénea*: en la que están presentes por lo menos dos fases en la mezcla de reacción, generalmente, intervienen un catalizador sólido y una fase líquida o vapor, o ambas.

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

Analizando el efecto del catalizador utilizando la teoría de colisiones, la reacción sin catalizador entre una molécula gaseosa de A y una de B se lleva a cabo por el camino marcado con una línea continua de manera similar a lo ilustrado en la Figura Nº1[(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 fijos sobre la superficie (línea de guiones). Las moléculas de productos se desorben (o escapan) del sitio activo con otra pequeña energía que conduce al estado final +K (doble línea).

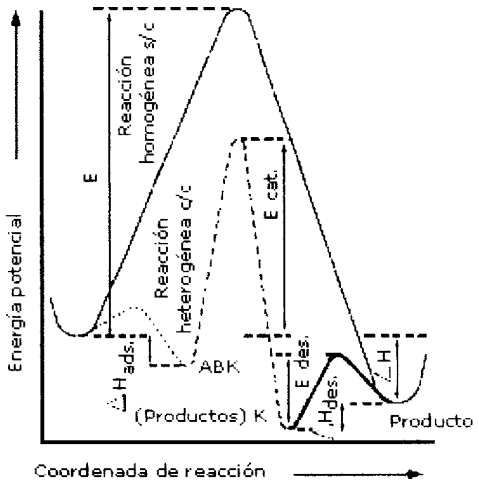


Figura Nº1. Curva de la energía potencial a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo

Las principales características que distinguen a un catalizador son[1]:

- Un catalizador no puede actuar en reacciones termodinámicamente imposibles ($\Delta G^o > O$) debido a que la termodinámica delimita su campo de acción.
- Para una reacción en equilibrio, el catalizador no modifica el valor de la constante de equilibrio (Ke), esto quiere decir que un catalizador de una reacción lo es igualmente para la reacción inversa.
- El catalizador puede tener uno o dos efectos sobre un sistema, un efecto acelerador o un efecto orientador. En el segundo caso, la función catalítica se observa en la variación de los valores de selectividad de un proceso cuando varias direcciones son termodinámicamente posibles.

- El catalizador tiene una vida limitada, sin embargo, en lapsos cortos, se puede decir que permanece inalterado.

3.2. GENERALIDADES DE LAS ZEOLITAS

3.2.1. Definición y características generales de las zeolitas

Las zeolitas son minerales de origen natural o sintético que presentan una estructura cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros TO_4 (T = Si, Al, Ga, B, Fe, Ge, P, C, Co, entre otros) unidos entre sí por átomos de oxígeno comunes. Las zeolitas más comunes están constituidas por tetraedros de AlO_4 y SiO_4, con una relación total de átomos de Silicio y Aluminio a átomos de Oxígeno de 1:2. Como consecuencia de la diferencia de los estados de oxidación que presentan los iones Si^{+4} y Al^{+3}, este arreglo 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 Nº2. Los cationes de compensación mencionados, se ubican dentro de los espacios huecos de la red, lo cual les confieren 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].

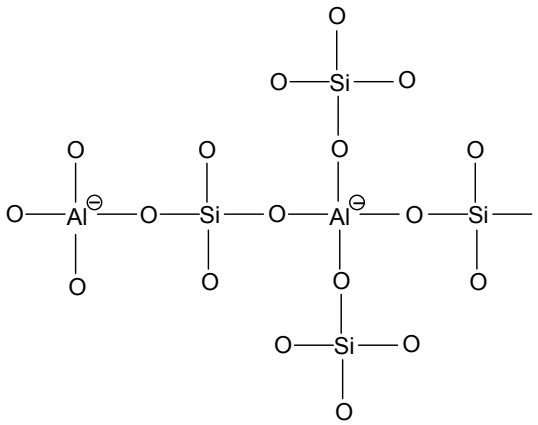


Figura Nº2. Estructura del Aluminosilicato

La transferencia de materia entre el espacio intracristalino de los canales y cavidades y el medio que rodea a la zeolita, esta limitada por el diámetro de los poros de la zeolita ya que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra[4] .

La fórmula química de la celda unitaria de una zeolita según la más reciente definición puede escribirse como[5]:

$$X\, M^{+}_{1/n}\, [\, (T_{(1)}0_2)_x(T_{(2)}O_2)_{y...}]_m\, x^{-}\, .\, zA \qquad [1]$$

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)

En general, la expresión entre corchetes representa la composición de la red cristalina, M es un catión de valencia n, m es el número de moléculas de agua y la suma (x+y) indica el número total de tetraédros (sitios T). La relación y/x (relación Si/Al) es un factor que ejerce gran influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de estos sólidos.

Algunas de las características generales de las zeolitas se resumen en la Tabla Nº1. Estas características dependen esencialmente de la estructura y de la composición química de los sólidos[5].

Tabla Nº1. Características Generales de las Zeolitas

Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de cavidades	6 a 12 Å
Superficie interna	varios cientos de m^2/g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100 g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm^3/g
Estabilidad térmica	200°C hasta más de 1000°C

3.2.2. Estructura

Una estructura cristalina se define como el arreglo espacial de los átomos en la celda unitaria y la relación entre ellos, es decir, las distancias y los ángulos interatómicos[6].

Las zeolitas son sólidos cristalinos con una unidad estructural básica formada por tetraedros de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, normalmente de Si o Al, conectados de manera que cada átomo de oxígeno pertenece a dos tetraedros contiguos. De acuerdo con la regla empírica denominada regla de Lowestein[3], dos átomos de Aluminio coordinados tetraédricamente no pueden ocupar posiciones adyacentes en una red cristalina. En 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.

Basado en estudios cristalográficos, Meier[7] propuso una clasificación estructural de las zeolitas que implica la existencia de 8 unidades secundarias de construcción (SBU).

En base a las SBU se ha propuesto una clasificación estructural de las zeolitas. En ella cada grupo o familia de zeolitas viene caracterizado por una SBU particular. Así, por ejemplo, se tiene el grupo C5-T1 o grupo de la mordenita, al cual pertenecen entre otras, la mordenita, la ZSM-5, la ZSM-11 y la ferrierita, entre otras.

Como consecuencia del hallazgo de nuevas estructuras de zeolíticas, se ha ampliado el número de unidades secundarias de construcción. La Figura Nº3 presenta las diferentes SBU encontradas en las zeolitas. Estas unidades, que pueden presentar hasta 16 átomos T, se derivan asumiendo que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. En algunos casos se encuentran combinaciones de unidades secundarias de construcción.

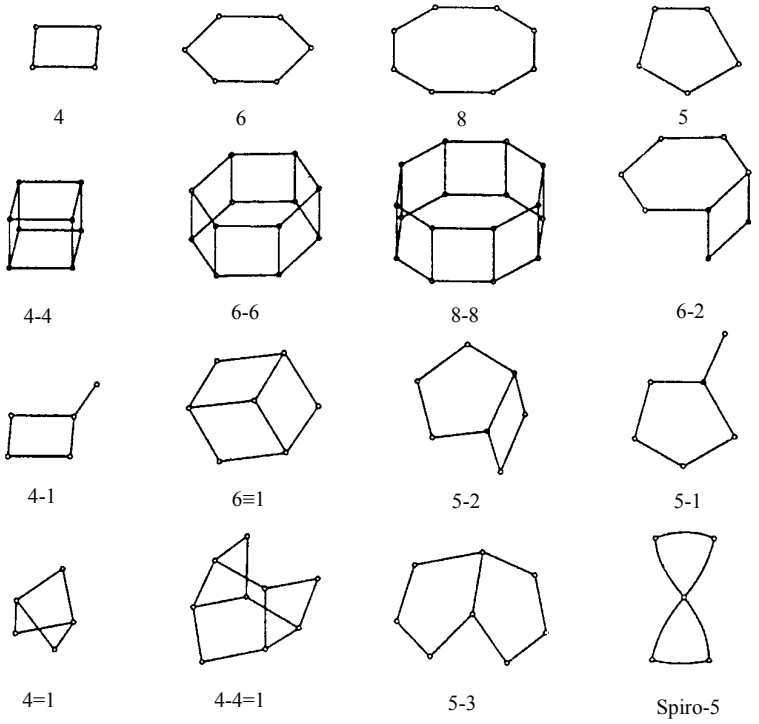


Figura Nº3. Unidades secundarias de construcción, SBU

De igual manera la estructura de una zeolita puede describirse empleando unidades poliédricas, las cuales se muestran en la Figura Nº4[5].

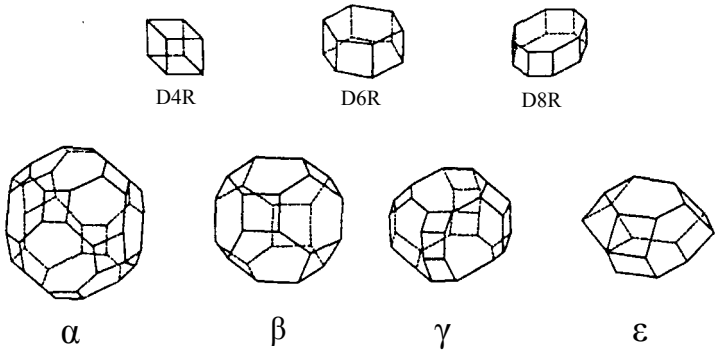


Figura Nº4. Algunos poliedros presentes en estructuras zeolíticas: α (26-edro Tipo I) o cubooctaedro truncado; β (14-edro Tipo I) u octaedro truncado; γ (18-edro); ε (11-edro); D4R o doble anillo de 4 miembros; D6R o doble anillo de 6 miembros (prisma hexagonal); D8R o doble anillo de 8 miembros

En la Figura Nº5 se muestra la geometría de los tetraedros de AlO_4^- y SiO_4^-. La carga negativa del enrejado aniónico de Al-O-Si es balanceada por la presencia de cationes mono y/o divalentes intercambiables (cationes de compensación: Na^+, K^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}, Ba^{+2}, etc)[3].

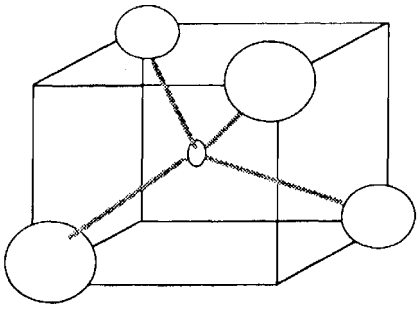


Figura Nº5. Geometría de los tetraedros de $(Al0_4)^-$ y $(Si0_4)^-$ que conforman el enrejado aniónico de un tectosilicato

3.2.3. Clasificación

En la actualidad existe un gran número de clasificaciones para las zeolitas, en esta sección sólo serán expuestas las más utilizadas.

3.2.3.1. Según el tamaño de poro

Esta clasificación de las zeolitas considera el número de átomos de oxígenos que forman los anillos o poros por los cuales se accede al espacio intracristalino. Esta clasificación de las zeolitas es la más común debido a que el tamaño de poro determina su posible aplicación industrial.

De acuerdo al tamaño de poro las zeolitas pueden clasificarse en: zeolitas de poro extragrande, de poro grande, de poro mediano, y de poro pequeño; lo cual depende del número de átomos de oxígeno que forman los anillos en la abertura que da acceso al espacio intracristalino. En la Tabla Nº2 se muestra esta clasificación[8].

Tabla Nº2. Clasificación de las Zeolitas respecto al Tamaño de los poros

Zeolita	Atomos de O en la abertura	Diámetro de poro (Å)	Ejemplos
poro extragrande	18	$\Theta > 9$	$AlPO_4$-8, VPI-5, MCM9
poro grande	12	$6 < \Theta < 9$	Y, B, Ω, Mordenita
poro mediano	10	$5 < \Theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
poro pequeño	8	$3 < \Theta < 5$	Erionita, A, SAPO-34

3.2.3.2. Según su estructura

Existen tres clasificaciones diferentes según el tipo de estructura de la zeolita. La primera propuesta por Meier, basada en estudios cristalográficos, expone una clasificación de las zeolitas, mostrada en la Tabla Nº3, basada en la existencia de ocho (8) grupos estructurales a los cuales se les llamó "unidades de construcción secundaria" (SBU) originadas por la unión de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- combinados en forma sencilla. Esta combinación de elementos estructurales durante el proceso de cristalización, conducirá a la estructura final de la zeolita[7].

Tabla Nº3. Clasificación Estructural de las Zeolitas según Meier

ZEOLITA	TO_4	Si/Al	ZEOLITA	TO_4	Si/Al	ZEOLITA	TO_4	Si/Al
Grupo			Grupo			Grupo		
C4			C5-T1			C6-C6		
Grupo de la			Grupo de la			Grupo de la		
Filipsita			Mordenita			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	
Amicita	16	1-3	ZSM-5	96	<20	Linde N	768	
Garronita	16		ZSM-1 1	96				
Yugawaralita	16							
Merlinoita	32							
Grupo			Grupo			Grupo		
C4-C4			C6			C4-C4=T1		
Grupo de la			Grupo de la			Grupo de la		
Analcita			Chabazita			Heulandita		
Analcita	48		Sodalita	12		Brewsterita	16	
Leucita	48	1-3	Cancrinita	12		Heulandita	36	2.5-5
Wairakita	48		Ofertita	18		Stilbita	72	
Pollucita	48		Losod	24	2.5-4	Stellerita	72	
A	192		Gmelinita	36		Barretita	72	
			Liotita	36				
			Chabazita	36				
			Mazzita	36				
			Erionita	36				
			Aghanita	48				
			Levynita	54				
Grupo						Grupo		
C4=T1						C8		
Grupo de la						Grupo de la		
Natrolita						Laumontita		
Edingtonita	10					Laumontita	24	1-2
Gonnardita	20							
Thomsonita	40	1-2						
Natrolita	40							
Scolecita	40							
Mesolita	120							

Si/Al: Rango de la relación Si/Al en el Grupo Estructural; $T0_4$, Número de tetraedros por celda unitaria.

Según Breck[9], la segunda clasificación es de acuerdo a la unidad estructural secundaria, la cual establece siete (7) grupos. Esta clasificación es mostrada en la Tabla Nº4.

Tabla Nº4. Clasificación estructural de las zeolitas según Breck

GRUPO 1 (U.S.E. S4R/4/)	GRUPO 3 (U.S.E D4r/4-4/)
- Analcina - Harmoton - Philipsita - Gismondina - Zeolita P - Paulingita - Laumontita - Yugawaralita	- Zeolita A - ZK-4
GRUPO 2 (U.S.E S6R/6/)	**GRUPO 4 (U. S. E S6R/6-6/)**
- Erionita - Thomsonita - Offretita - Zeolita T - Levinita - Zeolita Omega - Hidrosdalita - Losod	- Faujasita - Estilbita - Brewsterita - Zeolita X - Zeolita Y - Chabacita - Gmelinita - ZK-5 - Zeolita L
GRUPO 5 (U.S.E/4-1/)	**GRUPO 7 (U.S.E /4-4-1/)**
- Natrolita - Solecita - Mezolita - Gonnardita - Edintonita	- Heulandita - Clinoptilonilita
GRUPO 6 (U.S.E/5-1/)	
- Mordenita - Dakiardita - Ferrieita - Epistilbita - Bikiatita	

Barrer[10] establece en una tercera clasificación, siete (7) grupos mostrados en la Tabla Nº5.

Tabla Nº5. Clasificación estructural de las zeolitas según Barrer

GRUPO DE ANALCIMA	- Garronita
- Analcima	GRUPO DE LA MORDENITA
- Warakita	- Mordenita
- Leucita	- Ferrierita
- Pollucita	- Dachiardita
GRUPO DE LA NATROLITA	- Bikiatita
- Natrolita	GRUPO DE LA CHABA CITA
- Scolecita	- Chabacita
- Mesolita	- Gmelinita
- Thomsonita	- Erionita
- Gonnardita	- Offretita
- Edingtonita	- Levynita
- Metanatrolita	- Mazzita
GRUPO DE LA HEULANDITA	- Zeolita L
- Heulandita	- Hidrato de sodalita
- Clinoptilonilita	- Hidrato de Cancrinita
- Stilbita	GRUPO DE LA FAUJASITA
- Stellerita	- Faujasita (zeolita X y Y)
- Barrerita	- ZSM-3
GRUPO DE LA PHILIPSITA	- Paulingita
- Philipsita	- Zeolita A
- Harmoton	- Rho

3.2.3.3. Clasificación de acuerdo al contenido de Silicio

Las zeolitas también pueden clasificarse según el contenido de silicio en: zeolitas de bajo contenido, de contenido intermedio, de alto contenido y silícicas (sin Aluminio). Esta relación tiene gran influencia tanto en las propiedades físicas como en las propiedades físico-químicas del sólido. La clasificación de las zeolitas de acuerdo al contenido de silicio se muestra en la Tabla Nº6[11].

Tabla Nº6. Clasificación de acuerdo al contenido de Silicio

Contenido de Silicio	Relación Si/Al	Tipo de Zeolita
Bajo	1.0 < Si/A1 < 2.5	- A y X
Intermedio	2.5 < Si/A1 < 10.0	- Naturales: Eroinita Chabazíta Mordeníta - Sinteticas: Y , L
Alto	10.0 < Si/Al < ∞	- ZSM-5 - ZSM- 11
Silicica	Sin Aluminio	- Silicalita

A partir de 1992, existe una nueva forma establecida por Meier y Olson, que clasifica a las zeolitas y los materiales semejantes basándose solamente en la topología idealizada de la estructura, ignorándose la relación Si/Al, los cationes y las moléculas de agua presentes en los canales zeolíticos[5].

3.2.4. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas

Las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, poseen características de especial interés como: la porosidad (tamaño y forma), centros activos que constituyen los centros ácidos y una estructura muy regular.

Conocida su importancia como tamiz molecular, se dio paso a la fabricación de zeolitas sintéticas (silicoaluminatos), todo ello con el fin de moderar su acidez y obtener así tamaños de poros y cationes específicos para reacciones de determinada actividad y selectividad.

En los procesos industriales las zeolitas son utilizadas[5]:

• como Adsorbentes:
En procesos de purificación y de separación debido a su gran capacidad de adsorción, lo cual depende del volumen poroso y del diámetro de los poros.

• como Intercambiadores Iónicos:
Para disminuir la dureza de aguas domésticas e industriales y para la purificación de aguas servidas. Recientemente esta capacidad de intercambio se ha aprovechado para utilizar a ciertas zeolitas como soporte de fertilizantes, drogas medicinales y para capturar desechos radioactivos.

• como Catalizadores o Soportes de Catalizadores:
El reemplazo en numerosos procesos industriales de los catalizadores convencionales por zeolitas, es debido a mejoras en la actividad y en la selectividad. Estas mejoras están relacionadas a una mayor acidez y/o a estructuras cristalinas que, por el tamaño de sus poros y cavidades, ejercen una selectividad geométrica o de forma, tanto hacia los reactivos, como hacia los productos o hacia los estados de transición.

Existen otras propiedades de las zeolitas que demandan grandes volúmenes de estos materiales, por lo que en procesos industriales se limita el empleo de zeolitas sintéticas por razones de costo, esta situación estimula la utilización de zeolitas naturales. Esas propiedades son:

• *Reactividad en estado sólido*: Utilizada en la producción de materiales de construcción donde la zeolita se emplea como aditivo puzzolánico al cemento portland para la elaboración de morteros y hormigones de alta resistencia.

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

• *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[5]. En la Tabla Nº7 se resumen las aplicaciones industriales de las zeolitas.

Tabla Nº7. Aplicaciones Industriales de las Zeolitas

Adsorción
Purificación: • Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural) • Purificación de gases industriales (adsorción de $C0_2$ y agua) • Anticontaminantes ambientales: - Adsorción de NO_x y SO_x provenientes de la combustión de gasolinas - Eliminación de compuestos orgánicos de residuos industriales y aguas superficiales (BTX, etilbenceno) • Soporte de plaguicidas Separación: • Parafinas lineales de ramificadas • Xilenos • Olefinas
Intercambio Iónico
• Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca^{+2}y Mg^{+2}) • Eliminación de iones NH_4^+ 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})

Continuación Tabla Nº 7.

Catalizadores y Soportes de Catalizadores
• Craqueo catalítico • Hidrocraqueo • Hidroisomerización • Transformación de metanol en gasolina • Alquilación • Isomerización de aromáticos C_8 • Polimerización • Química inorgánica • Química fina
Otras aplicaciones
• Formulación de detergentes • Cemento Portland • Filtración • Materia prima

3.2.5. Actividad y Selectividad

La combinación tridimensional de tetraedros TO_4, que da origen a la estructura cristalina de las zeolitas, genera espacios vacíos dentro de las estructuras, los cuales son accesibles a través de los poros que son de forma y tamaños diferentes, y por ende limitan la entrada, formación y salida de las moléculas muy grandes. Los sitios ácidos ubicados en la estructura microporosa de la zeolita determinan la actividad de la misma, definida por la fuerza de esos sitios[12].

3.2.5.1. Actividad

La gran actividad que presentan las zeolitas, impuso su utilización como catalizadores. Ello es debido tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares. La elevada actividad que presentan estos sólidos se explica en gran parte por[13]:

- Una densidad mucho mayor de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que los sílicealúminas amorfas).
- Una concentración mucho mayor de reactivos en las cercanías de los centros activos debido a una concentración capilar de los centros 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.

3.2.5.2. 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 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:

3.2.5.2.1. Una selectividad geométrica o de forma

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

* selectividad hacia los reactivos
* selectividad hacia los productos
* selectividad hacia los estados de transición.

En la Tabla Nº8 se indican los parámetros de la zeolita que influyen sobre cada tipo de selectividad.

Tabla Nº8. Factores que influyen en la Selectividad de Forma

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

3.2.5.2.1.1. Selectividad 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 lo 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. En consecuencia el reactivo no difunde a los sitios catalíticamente activos y no sufrirá ninguna transformación, o lo hace muy lentamente y tendrá conversiones muy bajas[14]. La figura Nº6a demuestra esquemáticamente este tipo de selectividad.

3.2.5.2.1.2. Selectividad hacia los productos

Relacionada con la dificultad o imposibilidad que encuentran ciertas moléculas de productos de una reacción, en su difusión hacia el exterior de los poros de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de las moléculas más pequeñas, porque sólo aquellas moléculas que poseen un diámetro cinético menor que el tamaño de poro del sólido, podrán difundir desde el espacio intracristalino al espacio exterior de la zeolita. La selectividad hacia los productos se puede observar en la figura Nº6b.

3.2.5.2.1.3. Selectividad hacia los estados de transición

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 se puede visualizar en la figura Nº6c.

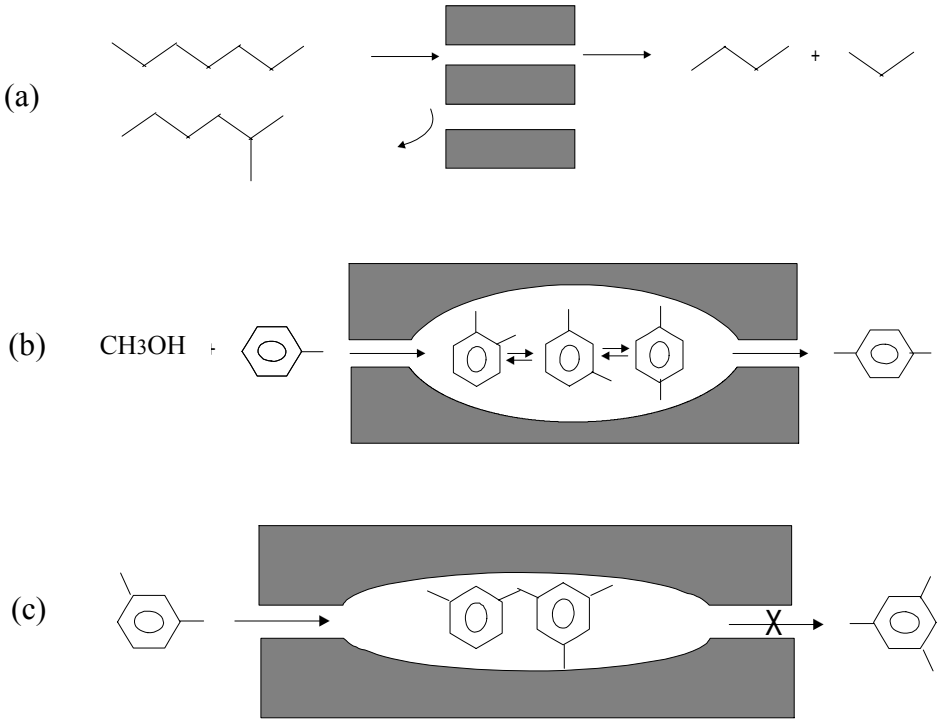


Figura Nº6. Tipos de selectividad geométrica: **(a)** Selectividad a reactantes; **(b)** Selectividad a productos; **(c)** Selectividad a estados de transición

3.2.5.2.2. Una 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 intracristalino. En catálisis esta

selectividad depende de la fuerza y distribución de los sitios ácidos así como de los gradientes de campo eléctrico dentro de las cavidades de las zeolitas[5].
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).

3.2.6. Estabilidad

La estabilidad es la propiedad que posee un catalizador de mantener su actividad durante un cierto tiempo. La misma está relacionada con la velocidad de desactivación del catalizador.

En el caso de las zeolitas, la desactivación está esencialmente determinada por la variación de la estructura de poro (tamaño y estructura de canales), la relación Si/Al presente en dichos sólidos, así como por causas físicas o químicas (deposición de coque). Se ha demostrado en numerosos estudios que la mayor desactivación ocurre en zeolitas de poro grande y/o en zeolitas con estructura de canales del tipo unidimensional[15].

Otros estudios han demostrado que la presencia de un metal noble soportado en una zeolita aumenta la estabilidad de la misma en la conversión de hidrocarburos, lo que se debe a la rápida hidrogenación de moléculas precursoras de coque.

3.3. ZEOLITA ZSM-5

3.3.1. Definición

Las zeolitas de estructura tipo MFI o ZSM-5 son sólidos de poro mediano (de 5 a 6Å 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 entonces la unidad de construcción T_8O_{16}. Según la clasificación estructural de Meier dicha zeolita pertenece al grupo C_5-T_1 (Tabla Nº2) y presenta la siguiente fórmula empírica por celda unitaria[16]:

$$Na_nM_nSi_{96-n}0_{192} \cdot 16H_20 \qquad (M=Si, Al, Ga, B, ...) \qquad [2]$$

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 Nº7a. Las mismas se unen a través de sus bordes para formar cadenas, como puede observarse en la figura Nº7b, las cuales al combinarse generan láminas características de las zeolitas pentasil, figura Nº7c. La combinación de estas láminas conducen a la estructura tridimensional de la zeolita[5].

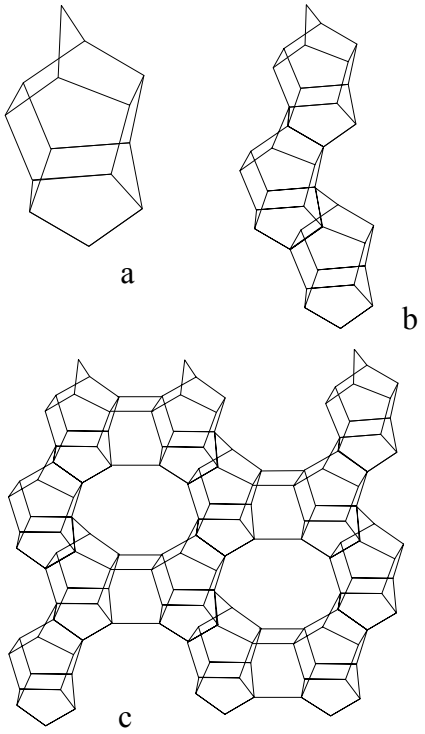


Figura Nº7. Estructura Característica de la Zeolita ZSM-5: **(a)** Unidad de 8 ciclos de 5 tetraedros; **(b)** Cadenas; **(c)** Láminas

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

a=20.10-20.07Å b=19.90-19.86Å c=13.40-13.36Å

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 monoclínica, la cual presenta dos sistemas de canales elípticos que se entrecruzan, uno rectilíneo y otro sinosoidal, a los cuales se ingresa

por estructuras formadas por anillos de 10 átomos de oxígeno de diámetro cercano a los 6Å.

Los anillos de diez átomos de oxigeno 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[17]. Los canales en zig-zag presentan dimensiones comprendidas entre 5.1 y 5.7Å, mientras que las dimensiones de los canales rectos están entre 5.4 y 5.6Å. El espacio libre en la intersección de los canales es de 9Å y el total vacío resultante ocupa alrededor del 33% del volumen del cristal[16].

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 Nº8.

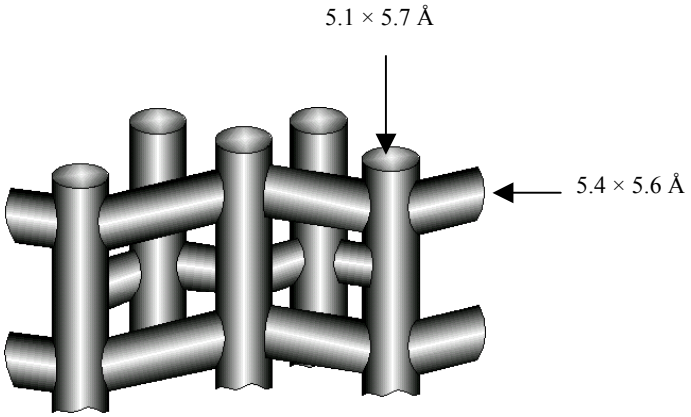


Figura Nº8. Sistema de Canales de la Zeolita ZSM-5

3.3.3. Selectividad

La ZSM-5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir 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 5.6Å, o sea que difiere de las zeolitas

de poros grandes como las faujasitas o la mordenitas así como de las de poro pequeño como la erionita 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[18].

3.3.4. Síntesis de las Zeolitas

La síntesis de las zeolitas es un área de la química hidrotérmica bastante compleja, donde la hidrotérmica está referida a la cristalización en sistemas acuosos. La naturaleza de la zeolita viene determinada básicamente por factores cinéticos. Haciendo variar la composición de las soluciones y las condiciones operatorias es posible sintetizar zeolitas de diferentes estructuras o la misma zeolita con diferentes composiciones químicas. La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de una serie de relaciones molares, cada una de las cuales tendrá una influencia específica en la síntesis de la zeolita[5].

3.3.5. Mecanismo de formación de las Zeolitas

Para producir una zeolita del tipo deseado, se requiere una serie de pasos que involucran como etapas intermedias la formación de un hidrogel de aluminosilicato y la cristalización de este gel, siempre bajo condiciones cuidadosamente controladas. La síntesis se realiza a partir de tres soluciones acuosas: NaOH, $NaAl(OH)_4$ y Na_2SiO_3; estas soluciones son típicamente transparentes y fluidas. Se mezclan el NaOH con el aluminato de sodio hasta homogenizar la solución, luego se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla, proceso que se efectúa muy lentamente, notándose que la solución resultante se vuelve turbia, a partir de ese momento el líquido se vuelve gelatinoso y viscoso, es decir, se forma el gel.

Durante la cristalización del gel, los iones sodio, los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a formar la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidroxilos (OH) presentes en la mezcla reactiva. A continuación comienza la formación de núcleos, que sirven de base para que se formen los cristales grandes de zeolita durante el período de cristalización. Como en los geles supersaturados se forma un gran número de núcleos cristalinos, el producto final consiste en un polvo finamente dividido en pequeños cristales usualmente de sólo una micras[18].

Esta secuencia se ilustra esquemáticamente como sigue[19]:

$$NaOH\ (aq) + NaAl(OH)_4\ (aq) + Na_2SiO_3\ (aq) \qquad [3]$$

$$\downarrow \quad 25^{o}C$$

$$Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_cNaOH * H_2O \qquad [4]$$

(fase gel)

$$\downarrow \quad (25\text{-}175^{o}C)$$

$$Na_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]*zH_2O + \text{solución nutriente} \qquad [5]$$

(fase cristalina)

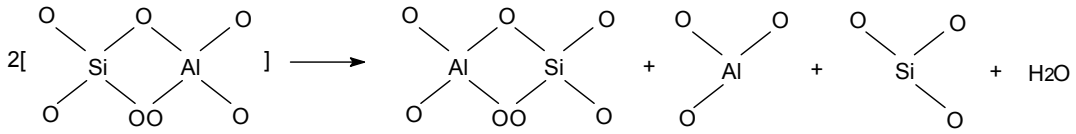
El proceso de síntesis de la zeolita ZSM-5 no difiere mucho de las síntesis convencionales, salvo que el componente alcalino que promueve el proceso de polimerización del gel es una base aminada orgánica como el hidróxido de tetrapropilamonio (TPA), introducido en solución para que alrededor de estas macromoléculas se ordenen los tetraedros de silicio y aluminio. Una vez conseguida la cristalización se eliminan las moléculas orgánicas y sólo queda el sólido zeolítico, es decir, un esqueleto compuesto de tetraedros de silicio y aluminio cuya porosidad se debe a la estructura del TPA. Las condiciones típicas de cristalización requieren temperaturas entre 150 y 200ºC y tiempos de 1 a 7 días.

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis, es decir, las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura de cristalización y la naturaleza y concentración de la mezcla reaccionante, así como de la presión y agitación entre otros[18].

3.3.6. Funciones

El descubrimiento o síntesis de zeolitas con poros de tamaño mediano y grande, ha producido un gran impacto en el mundo científico, industrial y tecnológico, debido a sus propiedades físico-químicas y catalíticas, producto de la fuerza y la densidad de los sitios ácidos, así como de la selectividad geométrica que la estructura porosa ejerce a los reactivos, productos y estados de transición voluminosos. Esto ha conducido al desarrollo comercial de una gran cantidad de procesos industriales de refinación y petroquímica[12].

La zeolita ZSM-5 es un aluminosilicato de relación Si/Al > 10 con una baja propiedad hidrofílica, debido a su bajo contenido de aluminio, se le atribuye la presencia de los sitios ácidos Lewis debido a la formación de aluminio tricoordinado, formado de acuerdo al siguiente esquema reaccional[20]:



Su tamaño de poro, su alta resistencia térmica e hidrotérmica y su fuerte acidez dan a las zeolitas pentasil grandes posibilidades de aplicación, no sólo en la industria petrolera sino también en petroquímica y química fina[5].

Las zeolitas ZSM-5 juegan un papel cada vez más importante en lo que se refiere a aditivos de octanaje debido a que esta estructura posee la propiedad de craquear

selectivamente las parafinas lineales, responsables del bajo octanaje de las gasolinas[21].

Puede obtenerse una idea de la importancia industrial de esta zeolita en la Tabla Nº9, la cual resume algunos procesos de refinación y petroquímica que tienen su razón de ser en la selectividad de forma de la zeolita ZSM-5[22].

TABLA Nº9. Procesos Industriales basados en la selectividad de forma de la Zeolita ZSM-5

Proceso	Tipo de Selectividad	Objetivo	Principal característica
M-Forming	Reactante	Aumento del octanaje de la gasolina e incremento de la calidad en las fracciones de combustible	Craqueo selectivo de parafinas lineales y alquilación de aromáticos por fragmentos de craqueo
Isomerización de Xilenos	Restricción estado de transición y producto	Producción selectiva de p-xileno	Altos rendimientos y largo ciclo de vida
Desproporción de Tolueno	Producto	Fabricación de Bencenos y Xilenos a partir de Tolueno	Eliminación de reacciones colaterales
Metanol a Gasolina	Restricción estado de transición y producto	Conversión de Metanol a gasolina de alto octanaje	Síntesis de hidrocarburos restringida al rango de gasolina incluyendo aromáticos

3.3.7. Metalosilicatos

El aluminio y/o el silicio pueden ser sustituidos, total o parcialmente en las estructuras silícicas, por elementos de similar tamaño y configuración electrónica que están estrechamente relacionados a ellos en la tabla periódica. La sustitución del aluminio por galio ó silicio por germanio no modifica significativamente los parámetros de síntesis.

En una estructura zeolítica, átomos T de las posiciones tetraédricas pueden ser sustituidos por otros átomos trivalentes, entre los que destaca el Galio cuyo radio iónico y requerimiento de coordinación es compatible con las características inherentes a los sitios T. El material que se obtiene de esta sustitución isomórfica es de estructura similar al aluminosilicato y es conocido como metalosilicato o con el nombre proveniente del elemento sustituto del aluminio, es decir, galosilicato. Debido a las grandes posibilidades de aplicación catalítica que posee el material mencionado, este sólido ha sido sintetizado con una estructura cristalina análoga a la ZSM5. De los metalosilicatos el mas ampliamente estudiado y desarrollado ha sido la zeolita [Ga]-ZSM5, uno de los objetivos del presente trabajo especial de grado.

Existe la posibilidad de modificación de algunas propiedades del sólido como consecuencia de la sustitución del aluminio por otros elementos, específicamente, la variación de la electronegatividad del átomo T que se ve reflejada como un cambio en la fuerza intrínseca de los sitios ácidos, especialmente los de tipo Brönsted (T-O-H). Cabe destacar que los galosilicatos poseen numerosas aplicaciones catalíticas en aromatización de propano y butano, entre otros.

Se han usado varios métodos para introducir las especies de galio en las zeolitas. Entre ellas se pueden citar: la síntesis hidrotérmica directa, que genera especies de Ga^{+3} en el armazón de la estructura zeolítica, la mezcla física de Ga_2O_3 y H-zeolita con el Galio en una fase separada, el tratamiento de zeolitas post-síntesis a través de soluciones acuosas de sales con Ga^{+3} por impregnación o intercambio iónico, inclusive con especies gaseosas de $GaCl_3$ o de trimetil Galio que por la deposición de vapor incorporan el galio en el armazón[20]. Sin embargo, la forma más empleada experimentalmente, para lograrlo es a través de una reacción hidrotérmica donde la zeolita de partida (ZSM5 o ZSM11) previamente calcinada, es añadida a una solución acuosa de Ga_20_3/NaOH.

El grado de galificación depende del volumen de la solución y del tiempo de tratamiento. El conjunto de métodos analíticos que permiten verificar la incorporación de los átomos de galio en la estructura zeolítica es amplio[23]. Se han realizados estudios de pruebas catalíticas que demuestran que el galio que ocupa los sitios tetraédricos presenta un comportamiento similar al aluminio en los aluminosilicatos. Pero una vez que el galosilicato es sometido al proceso de calcinación, una fase secundaria de óxido de galio puede producirse; alterando significativamente la actividad catalítica de los materiales y la selectividad de los procesos estudiados[24].

Aparentemente, la galificación esta controlada por la concentración de defectos en la estructura zeolítica. En la medida que un mayor número de nidos de hidroxilos estén presentes en la zeolita, un mayor número de átomos de galio podrán ser incorporados en la estructura. Luego, la reactividad de una zeolita a un proceso de galificación esta muy relacionada con los defectos de su estructura; es decir, con la calidad de su cristal. Cristales perfectos de zeolita no pueden ser galificados. Como en el caso de la aluminación, en la zeolita galificada también están presentes impurezas de especies de galio extra-estructurales[25].

Los resultados reportados por Shu y colaboradores[26], muestran que zeolitas que contienen en su estructura especies de Galio son catalizadores excelentes para la aromatización del propano. Las especies de Galio son capaces de reforzar la producción de aromáticos significativamente, independientemente de la técnica usada en la preparación del catalizador. En estudios realizados sobre alumino-galosilicatos H-[Ga, Al]-ZSM-5 sometidos a condiciones severas de calcinación (T>600ºC), se ha determinado que la degaliación es acompañada por la formación de especies de óxido de Galio extraestructurales, relacionadas a la reducción del número de sitios ácidos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano[27].

El Galio también ha sido incorporado a la estructura de zeolitas $AlPO_4$-11 por Cesáiano y colaboradores[28] con la finalidad de evaluar la integridad cristalina de este tamiz molecular, en el cual aún después del tratamiento térmico muy severo, tanto la cristalinidad como la capacidad de adsorción se mantuvieron a pesar de observarse un 25% de degaliación. Adicionalmente, este sistema se ha estudiado con impregnación de Pt como catalizadores Pt/GaSAPO-11 por Vieira y colaboradores[29], mostrando rendimientos más altos en la formación de productos generados por deshidrogenación en la transformación de n-butano.

Adicionalmente se ha mostrado[30] que los catalizadores de Ga/ZSM-5 son eficientes en la amoxidación de propeno con conversiones del 50% y selectividades del orden de 45% al acrilonitrilo. Sin embargo, la menor fuerza de los sitios ácidos del galosilicato (MFI) comparado con el aluminosilicato (MFI) puede ser la responsable de la poca actividad observada en la deshidrogenación del metano.

Estos efectos beneficiosos del Galio en la aromatización de alcanos y la selectividad hacia los productos de interés, también ha sido observada por Biscardi e Iglesias[31], cuando introdujeron los iones de Ga a la estructura zeolítica por impregnación o técnicas de intercambio iónico, incluso en los casos cuando el precursor del catalizador consistió en Ga_2O_3/HZSM5 a través de mezclas físicas. Aparentemente, el Ga_2O_3, luego del proceso de reducción, es probablemente una de las especies activas en las reacciones y este actúa como un catión de la zeolita después de su incorporación en la estructura del sólido.

De la comparación realizada en las propiedades catalíticas de galosilicatos de estructura MFI calcinados bajo flujos de aire a varias temperaturas, Guisnet y colaboradores[15] han concluido que el galio tetraédrico es inactivo en las reacciones de deshidrogenación, proceso que ocurre a través de un mecanismo bifuncional que involucra la participación de especies de oxido de galio, ubicados fuera de red y de sitios protónicos.

Resultados recientes[32], mostraron que los catalizadores Ga-Pt-SAPO-11 con galio soportado (sin Pt) presentaron una actividad deshidrogenante en la transformación de n-butano que varió con el contenido de galio incorporado, sugiriendo que existe un contenido óptimo de galio. No obstante, cuando se hace el cálculo de la conversión específica con ayuda de la técnica TPR, se obtienen valores muy cercanos entre las actividades, ello indica que las especies de galio reducidas, probablemente a Ga(I), son las responsables de la actividad deshidrogenante. El mecanismo que operaría sería a través de abstracción de un hidruro de n-butano por las especies de Ga^+ reducidas (ácidos Lewis), seguida por la donación de un protón para formar la olefina, hidrógeno y regeneración de las especies Ga^+. De ser así, no cabría esperar quimisorción con las especies de Ga(I) reducidas, como sí ocurre sobre sitios metálicos de Pt(0).

3.4. CATALIZADORES BIFUNCIONALES

3.4.1 Definición y Aplicaciones

Un catalizador bifuncional es aquel que tiene dos fases activas, mediante las cuales puede acelerar diferentes reacciones[47]. Numerosos procesos industriales de refinación y petroquímica emplean catalizadores que presentan dos funciones, una hidrogenante y/o deshidrogenante y una ácida. Estos catalizadores son empleados en reacciones de:

a. Eliminación de heteroelementos (hidrotratamiento).

b. Ruptura de enlaces C-C (hidrocraqueo, selecto reformado, desparafinado,...).

c. Rearreglos (reformado, isomerización de gasolinas ligeras, isomerización del corte aromático C_8 , ...).

d. Deshidrocicloligomerización (aromatización de parafinas).

La transformaciones químicas sobre estos catalizadores bifuncionales, se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidro-deshidrogenantes y desde luego, las etapas de transporte entre estos sitios activos del sólido.

3.4.2 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[34].

Estudios de 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 está 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 cual ha sido sometido el sólido.

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

I. Los mecanismos de reducción, causantes de la dispersión de la fase metálica sobre las cavidades zeolíticas.
II. 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 los catalizadores de este tipo, 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[33].

3.4.3. Introducción del metal en la matriz zeolítica

Las zeolitas protónicas que poseen metales nobles dispersos en su estructura, cumplen un papel muy importante en la catálisis de reacciones de hidrogenación, hidrocraqueo e hidroisomerización. Es preferible hacer la incorporación de metales de transición en la estructura zeolítica cuando la misma se encuentra en su forma amónical o protónica. Para lograr resultados satisfactorios se deben seguir procedimientos similares a los propuestos para la desaluminación mediante fluorosilicato. Existen diferentes formas de introducir el complejo metálico en un sólido catalítico, sin embargo, los procedimientos más frecuentemente usados para introducir el metal noble dentro de la estructura zeolítica son[35]:

- Intercambio iónico
- Intercambio 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[33, 34].

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. 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, considerando desde luego, la naturaleza del precursor utilizado. Las sales precursoras del metal normalmente utilizadas son los aminocomplejos más estables de cada metal, por ejemplo: $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ y $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$, para el platino y paladio, respectivamente.

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[34].

3.4.3.1. Técnica de Intercambio iónico

Esta técnica 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 constante por un tiempo prolongado. Es necesario controlar cuidadosamente el pH para evitar que la sal metálica pueda hidrolizar y, de esta forma prevenir un colapso de la estructura zeolítica.

El reemplazo de los cationes de compensación (distribuidos a través de la estructura intracristalina) en el intercambio iónico, produce una buena dispersión del metal. Sin embargo, la capacidad de intercambio iónico del sólido depende de la relación Si/Al intrareticular. Como consecuencia del incremento en el parámetro Si/Al, disminuye la capacidad total de intercambio iónico debido a que se tienen menos átomos de aluminio sobre los cuales llevarse a cabo la compensación de cargas negativas por los cationes. De manera similar, al disminuir la relación Si/Al, el número de cationes intercambiados será mayor ya que hay más átomos de aluminio presentes dentro de la red intracristalina.

Es importante destacar que el logro de una dispersión uniforme de la fase metálica sobre el soporte, no depende del proceso de intercambio iónico, la homogeneidad en la dispersión de la fase metálica es dependiente de la temperatura de calcinación del sólido, porque esta última contribuye considerablemente a los procesos de sinterización de las fases soportadas[19].

3.4.3.2. Técnica de Intercambio iónico por competición

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

En el caso del platino, la sal compleja de tetraaminplatino (II), $Pt(NH_3)_4Cl_2$, se ioniza generando el ión complejo $Pt(NH_3)_4^{+2}$ 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. Es importante destacar que esta técnica de intercambio no garantiza, en ningún momento una repartición macroscópica homogénea; debido a que los iones complejos $Pt(NH_3)_4^{+2}$ 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.

Si la velocidad de intercambio se controla adecuadamente, es más probable que el anclaje del complejo $Pt(NH_3)_4^{+2}$ sea homogéneo en la zeolita, y bajo estas condiciones permitirá la difusión de los iones hasta el interior del grano del sólido. Para que esto sea posible, el intercambio debe realizarse en presencia de un ión competidor (NH_4^+), cuya función principal, es desplazar el equilibrio de intercambio hacia la izquierda, disminuyendo así la velocidad de este proceso y permitiendo la existencia de iones $[Pt(NH_3)_4^{+2}]_{zeolita}$ en solución, los cuales posteriormente podrán migrar al interior del grano.

$$2(NH_4^+)_{zeolita} + [Pt(NH_3)_4^{+2}]_{solución} \leftrightarrow 2(NH_4^+)_{solución} + [Pt(NH_3)_4^{+2}]_{zeolita} \quad [6]$$

De esta manera, una parte importante de los iones complejos $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ anclados en la periferia del grano del sólido, podrán volver a la solución y por consiguiente, tendrían la posibilidad de poder migrar hacia la parte más interna del grano de la zeolita produciéndose finalmente una repartición mucho más homogénea del ión $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$ (36).

3.4.3.3. Técnica de Intercambio-impregnación

Esta técnica 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(37).

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(38).

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 impregnación y la cantidad de metal depositado; el adecuado control de cada uno de ellos será determinante en los resultados ha obtener. En la mayoría de los casos, la dispersión del metal sobre el soporte no es uniforme y tiende a una alta concentración en la superficie externa del mismo.

3.4.3.4 Síntesis Directa

Esta técnica es relativamente nueva en la preparación de catalizadores de metal soportado en zeolitas, y consiste en incorporar el metal durante la síntesis del sólido zeolítico[37].

En este método, la capacidad de intercambio metálico, no está limitada por el contenido de aluminio en la red. Motivado a que el metal se encuentra en la carga de síntesis, las propiedades químicas de las especies metálicas tendrá un efecto directo sobre el producto final.

3.4.4. Condiciones de activación del catalizador bifuncional metal/zeolita

Después de la introducción del complejo metálico en el soporte zeolítico, es necesario realizar un proceso de calcinación para descomponerlo, seguido por un proceso de reducción para obtener el metal en su estado más reducido (valencia cero) y eliminar las moléculas de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del metal[33].

El tratamiento térmico es la etapa final en la preparación del catalizador y su realización incorrecta puede tener efectos considerables en la eficacia del catalizador. Para obtener una buena dispersión microscópica del metal, lo que se traduce en un catalizador más efectivo, es necesario seleccionar las condiciones de calcinación y reducción adecuadas, de tal manera que se evite la migración y aglomeración del metal.

En el caso del catalizador Pt/zeolita, se ha encontrado que el factor determinante para su buena dispersión es la temperatura de calcinación. Numerosos trabajos han definido que la mayor dispersión se logra a 300°C[36], la cual es la mínima

temperatura necesaria para descomponer completamente el complejo $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$. Esta formación se puede explicar a través de las siguientes reacciones químicas:

1) Descomposición del complejo tetramino

$$Pt(NH_3)_4^{-2} \rightarrow Pt(NH_3)_x^{+2} + (4 - X)NH_3 \quad [7]$$

2) Descomposición del complejo de amina

$$Pt(NH_3)_x^{-2} \rightarrow Pt^0NH + 2H^+ (X\text{-}1)NH_3 \quad [8]$$

3) Autoreducción de los iones Pt^{+2}

$$2Pt^0 - NH \rightarrow 2Pt^0 + N_2 + H_2 \quad [9]$$

$$Pt + 2NH_3 + H_2 \rightarrow Pt(NH_3)_2H_2 \quad [10]$$

Por debajo de la temperatura óptima, una parte importante del complejo parece permanecer inalterado, por lo que el tratamiento subsiguiente con el hidrógeno provocaría la formación de especies inestables, las cuales conducirán a la aglomeración del metal a través de nuevas especies.

Este fenómeno se puede observar a través de las reacciones químicas involucradas en el proceso, mostradas a continuación:

1) Formación transitoria de un hidruro neutro

$$Pt(NH_3)_4^{+2} + 2H_2 \rightarrow Pt(NH_3)_2H_2 + 2H^+ + 2NH_3 \quad [11]$$

2) Reducción del Platino

$$Pt(NH_3)_2H_2 \rightarrow Pt^0 + 2NH_3 + H_2 \quad [12]$$

Cuando la temperatura de calcinación es superior a los 300°C, la dispersión del metal soportado disminuye de manera considerable, como consecuencia de la formación de especies intermedias, las cuales son muy inestables y móviles permitiendo mayores grados de aglomeración del platino.

Por estas razones, es recomendable efectuar la calcinación con incrementos de temperatura controlados y bajo un fuerte flujo de aire seco, puesto que se ha comprobado que produce una excelente dispersión de platino sobre la zeolita del tipo ZSM-5[36], adicionalmente es importante destacar que aumentos muy violentos de temperatura originarían la migración de especies del interior a la corona del catalizador formando aglomerados.

En la activación de los catalizadores metal-zeolita, como en el caso del Paladio, las condiciones deben escogerse para evitar la migración y aglomeración del metal y al mismo tiempo para producir su completa reducción, debido a que el metal en estado de oxidación cero es mas activo en hidro-deshidrogenación. En este caso, las mejores condiciones no están bien definidas, sin embargo, independientemente de la estructura zeolítica, la mejor dispersión se obtiene al calcinar el $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$-zeolita en un sistema dinámico y con altura de lecho, flujo de aire seco, velocidad de incremento de temperatura (hasta alcanzar los 500ºC) tales que el agua y el amoniaco desorbidos tengan muy poco contacto con el catalizador. Las temperaturas de reducción bajo hidrógeno son necesarias para la reducción completa del metal. Esta reducción debe realizarse cuidadosamente para evitar la migración del metal hacia la superficie, seguida de un incremento muy lento de temperatura hasta los 500ºC para asegurar la reducción completa de los iones.

La descomposición del complejo $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$ puede describirse a través de las siguientes reacciones:

$$[Pd(NH_3)_4]^{+2} \rightarrow Pd(NH_3)_x^{+2} + (4 - x)NH_3 \qquad [13]$$

$$[Pd(NH_3)_x]^{+2} \rightarrow Pd^0 - NH + 2H^+ + (x - 1)NH_3 \qquad [14]$$

$$2Pd^0 - NH \rightarrow 2Pd^0 + N_2 + H_2 \qquad [15]$$

$$2Pd^0 + 2NH_3 + H_2 \rightarrow Pd(NH_3)_2H_2 \qquad [16]$$

3.4.5. Influencia de las propiedades de red sobre el comportamiento bifuncional de los sistemas metal/zeolita

3.4.5.1 Influencia de la acidez del soporte

La actividad y selectividad de hidrocraqueo es afectada por la adición de agua. La velocidad del hidrocraqueo sobre Pd/REX y la razón de productos iso/normal aumenta con la adición de agua, debido a que el campo electrostático de los cationes de tierra raras disocia las moléculas de agua produciéndose nuevos sitios ácidos. La actividad de craqueo sobre zeolitas Pt/H-Y es suprimida por adición de agua, posiblemente por disminución de cristalinidad de la zeolita o por formación de productos que disminuyen la acidez. Esto indica que debe considerarse un mecanismo de función dual.

Se ha observado que mediante la adición de níquel a mordenitas ácidas aumenta la actividad de hidroisomerización e hidrocraqueo y se forma menos metano. Este efecto se explica por un mecanismo de función dual donde metales del grupo VIII regulan la concentración del ión carbonio por formación de alquenos e hidrogenación. La conversión de n-alcanos sobre zeolitas ácidas monofuncionales requiere de un pequeño número de sitios super ácidos. La isomerización de n-hexano sobre zeolitas ácidas con platino, un catalizador bifuncional, necesita de sitios de fuerza mucho menor. Para el craqueo de cumeno se necesitan sitios ácidos de mucha menor acidez que los anteriores[38].

En el caso de los catalizadores Pd/zeolita, la introducción del metal Pd en el soporte zeolítico origina una disminución de la concentración de los sitios ácidos de este, no obstante, los sitios ácidos de la zeolita también causan modificaciones sobre el Pd ya que ocurre un cambio en su densidad electrónica, por lo que la superficie del metal presenta déficit de electrones, razón por la cual la actividad de los catalizadores en la

hidrogenación del benceno disminuye y en la deshidrogenación del ciclohexano, aumenta[39].

En la isomerización de n-hexano, la acidez del soporte zeolítico tiene gran influencia en la velocidad de reacción; se tiene la siguiente secuencia de actividad:

$$NaX < LiY < CaY < MgY \qquad [17]$$

Esta secuencia está relacionada con el aumento del campo electrostático del catión y con el aumento en la acidez promedio. El hecho de que la de isomerización sobre Li-Y sea cinco (5) veces mayor que sobre Na-Y, corrobora que están involucrados sitios ácidos débiles en esta reacción.

3.4.5.2 Influencia de la relación Si/Al

Se ha encontrado que la razón molar Si/Al de la red de mordenitas ácidas con Pd, influye en la velocidad de hidroisomerización de n-pentano, y que la máxima velocidad se encuentra para relaciones molares entre 10 y 25, y más precisamente, cerca de 16. Este mismo máximo en actividad determinado por la razón Si/Al, se encuentra de igual manera para el craqueo de cumeno sobre mordenitas ácidas.

3.4.6. Zeolitas que contienen Pt y Pd

Los metales Pt y Pd se pueden introducir en el soporte zeolítico por intercambio iónico de los complejos $Pt(NH_3)_4^{+2}$ y $Pd(NH_3)_4^{+2}$ respectivamente[33].

En el caso del Pt la introducción del metal en la zeolita involucra el uso de la sal compleja cloruro de tetraaminplatino (II), $Pt(NH_3)_4Cl_2$, debido a que esta se ioniza fácilmente generando el ión complejo $Pt(NH_3)_4^{+2}$, precursor estable que no se hidroliza fácilmente bajo determinadas condiciones de pH y con el cual se puede

alcanzar excelentes dispersiones sí las condiciones de activación utilizadas, no provocan su migración. Sin embargo, es bueno resaltar que este método de intercambio no garantiza una buena repartición macroscópica homogénea del metal; debido a que los iones complejos $Pt(NH_3)_4^{+2}$ generalmente tienden a intercambiarse de forma preferencial en la periferia de los granos de zeolita, especialmente sí la velocidad de intercambio es superior a la velocidad de difusión del ión.

Estudios realizados sobre la dispersión del Pt en la zeolita han llevado a las siguientes conclusiones[33]:

1. Un tratamiento con aire u oxígeno previo a la reducción produce un aumento en la dispersión.
2. La temperatura de calcinación óptima depende de la naturaleza del catión cooperante.
3. El agua de hidratación promueve la movilidad de los iones platino.
4. El tratamiento con oxígeno es más eficiente cuando se descompone el complejo amoniacal.
5. Dependiendo de la temperatura de calcinación los iones Pt^{+2} se localizan en supercajas o en cajas sodalitas.
6. Puede existir Pt disperso en estado atómico en las cajas sodalitas, pero no quimisorbe moléculas de hidrógeno.

En la sección 3.4.4. se hace mención a la importancia de las condiciones de activación en la dispersión del metal en la zeolita. En ella se hizo notar que el factor determinante para una buena dispersión del platino, es la temperatura de calcinación y que sus condiciones pueden ser escogidas de manera tal que se evite la migración y la aglomeración del metal y además permita su reducción completa.

Con el fin de favorecer la dispersión del Pt sobre la zeolita ZSM5 es necesario realizar el proceso de calcinación con un cronograma de temperatura bien controlado y bajo un fuerte flujo de aire seco[34].

Folefoc y Dwyer[40], basados en la importancia de la dispersión del metal en el soporte zeolítico, y en su uso eficaz como catalizadores soportados, han estudiado los efectos de la activación sobre sólidos Pt/H-ZSM5, encontrando que la dispersión de las partículas de Pt sobre la zeolita ZSM5 varía como una función de la temperatura de activación, y determinando que la mayoría del Pt puede encajar en los canales e intersecciones de la zeolita a bajas temperaturas y se va desplazando a la superficie formando conglomerados mayores a medida que aumenta.

En estudios realizados en XPS y TPR sobre catalizadores Pt-Co/H[Al]-ZSM5, Gutierrez y Petunchi[41] han encontrado que la actividad presentada por este sólido podría explicarse por el efecto cooperativo de las especies activas Pt^0, Pt^{+2}, Co^{+2} y H^+ del reactante que refuerzan la habilidad del catalizador para adsorber NO en la reacción de N_2.

En otros estudios realizados Chao y colaboradores[42] han demostrado que en los sistemas Pt/Ga/H-beta, las especies de Ga existen principalmente como unidades de Ga_2O_3 aisladas después de la calcinación, y en la reducción, los cationes de Ga(III) están fuera de la red, formando oligómeros de Ga o enlazados a películas de platino metálico. Dando a entender que la naturaleza química de Ga y Pt bajo tratamiento redox y las reacciones que los involucra no sólo son interesantes, sino que también tienen una importante aplicación industrial y de investigación.

Machado y colaboradores[43, 44] han observado en el sistema el Pt/GaSAPO-11 que la adición de platino causa un aumento en la acidez Lewis del sólido a la par de una disminución de los sitios ácidos brønsted del mismo. Adicionalmente, la incorporación paulatina de Pt (0.25 y 1% en peso) a este catalizador, se tradujo en un

incremento de la conversión de hasta un 60% en la reacción de deshidroisomerización de n-butano, fundamentalmente debido a un incremento de la actividad hidrogenolizante. Estos investigadores no descartan una fuerte interacción Pt-Ga, que pudiera llegar hasta la formación de una aleación o una especie bimetálica que evitaría la sinterización de los átomos de Pt inhibiendo la hidrogenólisis.

Se ha establecido que la incorporación de los átomos del metal se produce por la sustitución de los átomos de aluminio estructural y no por sustitución isomórfica de los átomos de silicio, o en defectos en la red cristalina; y la efectividad del proceso de incorporación del metal a la estructura de la zeolita se puede verificar mediante DRX, IR, STEM, análisis químico y ensayos catalíticos[5].

3.4.7. Efecto del agregado de las funciones hidro-deshidrogenante sobre las propiedades catalíticas

Los catalizadores bifuncionales tienen la capacidad de tener simultáneamente dos funciones activas, una función hidro-deshidrogenante y una función ácida; la primera es producida por la introducción de una fase metálica, mientras que la segunda está garantizada por los sitios ácidos de la zeolita. Como ambas funciones intervienen durante la transformación de los reactantes en productos, es de esperarse que la actividad, la estabilidad y la selectividad del catalizador dependan del equilibrio o balance entre estas dos funciones[38].

El balance entre las funciones metálica y ácida puede ser representado por la relación entre el número de átomos metálicos accesibles y el número de sitios ácidos, M/H (nPt/nA, sí el metal es platino)[33]. El efecto de la función balance (nM/nA) sobre la evolución de las propiedades catalíticas de los sólidos utilizados se puede estudiar empleando la reacción de hidrocraqueo del n-heptano sobre catalizadores bifuncionales con una relación molar igual (PH_2/Pn-C_7 = 9), a 350°C de temperatura y presión atmosférica.

Bajo estas condiciones la actividad inicial de estos catalizadores se incrementa linealmente para pequeños valores del parámetro nPt/nA (relación entre el número de átomos de platino accesibles y el número de sitios ácidos fuertes), para luego permanecer constante, según se observa en la figura N°9.

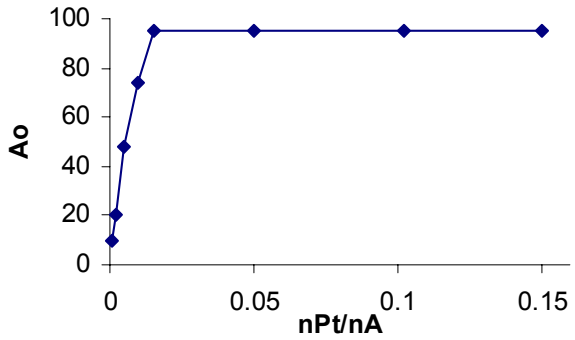


Figura Nº9. Evolución de la actividad inicial de los catalizadores bifuncionales (Pt-HY), Ao (mm/h*g) en función de la relación nPt/nA

Cuando el número de sitios ácidos fuertes y el número de sitios hidrogenantes guarda una relación nPt/nA$\leq$0.03, las olefinas intermediarias que alimentan los sitios ácidos pueden sufrir una o varias transformaciones sucesivas antes de alcanzar un sitio metálico. Esta condición ocasiona que la actividad del catalizador en la isomerización y/o en el craqueo por sitio ácido no sea la máxima, y que adicionalmente algunos sitios ácidos puedan estimular la formación de coque, causando una desactivación rápida del catalizador.

Para valores en la relación nPt/nA>0.03, las olefinas pueden transformarse en olefinas monorramificadas antes de encontrarse con los sitios hidrogenantes. Bajo estas circunstancias, el número de sitios ácidos activos entre dos de estos sitios es

demasiado pequeño para permitir el craqueo de las moléculas, ocasionando que la actividad en la isomerización por sitio ácido sea máxima.

Si el metal presente en la zeolita es promotor de acidez debería observarse un incremento sostenido de actividad al aumentar nPt/nA, lo cual no ocurre. Lo que sucede realmente es que para bajos contenidos de platino, no existen suficientes sitios metálicos para suministrar intermediarios olefínicos a todos los sitios ácidos activos, y la actividad crece de manera casi lineal con el aumento del número de sitios metálicos accesibles. Bajo estas circunstancias, la etapa limitante de la reacción depende del número de centros metálicos[45].

Para contenidos de platino mayores, la actividad permanece constante, como consecuencia de que el número de sitios metálicos accesibles es suficiente para suministrar intermediarios olefínicos a todos los sitios ácidos activos. En estas condiciones, la etapa limitante de la reacción se efectúa sobre la función ácida, de allí que la actividad global dependa sólo del número de sitios ácidos para aquellos sólidos que cumplen con la relación $nPt/nA \geq 0.03$[33].

3.5. Técnicas de caracterización

Antes de realizar la evaluación catalítica de las zeolitas sintetizadas y modificadas es necesario una caracterización de cada una de las muestras a utilizar, lo que permitirá determinar su grado de pureza y cristalinidad y de esa manera garantizar que los sólidos posean las propiedades catalíticas deseadas.

Las técnicas de análisis convencional empleadas en la caracterización de zeolitas son la Difracción de Rayos-X, la adsorción física de gases y el análisis químico elemental. Debido a las limitaciones inherentes a cada uno de los métodos se hace necesario el empleo de otras técnicas para obtener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa de las muestras. Por las razones antes expuestas, la

caracterización de los catalizadores será complementada en este trabajo por las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

3.5.1. Difracción de Rayos-x (DRX)

Los métodos difractométricos se basan en la interacción de las ondas electromagnéticas con los planos del sólido cristalino[5].

Cuando un haz de rayos-X incide sobre un átomo, sus electrones son puestos a oscilar alrededor del núcleo como resultado de la perturbación ocasionada por el campo eléctrico oscilante de los rayos-X. El dipolo formado por la oscilación de los electrones actúa, como una fuente de radiación de la misma frecuencia que la radiación incidente. A este tipo de "dispersión" se le llama comúnmente *dispersión coherente*. Los estudios de difracción por cristales, se obtienen fundamentalmente en procesos de dispersión coherente.

La conformación de un material cristalino puede ser representada por un número infinito de celdas unidades idénticas conectadas entre sí. Por ello para describir la estructura de este tipo de materiales, es suficiente describir solo 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 (ver Figura Nº10)[46]:

$$n\lambda = 2\, d_{hkl}\, \mathrm{Sen}\, \theta_{hkl} \qquad [18]$$

donde:

n = 0, 1, 2, 3,.....,

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 k 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.

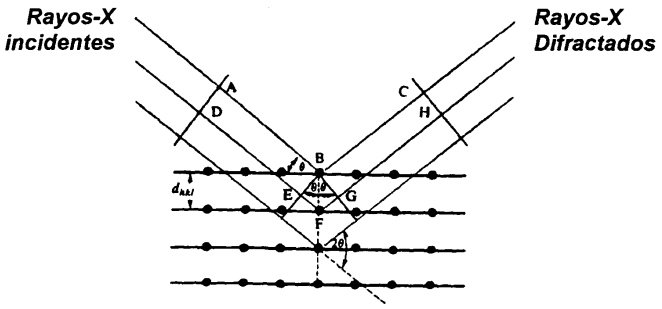


Figura Nº10. Representación geométrica de la derivación de la ecuación de Bragg

Todo patrón de rayos X esta caracterizado por un conjunto de líneas en posiciones 2Θ y un conjunto de intensidades relativas I. Aunque es una de las técnicas más utilizadas en determinaciones cualitativas, la difracción de rayos X presenta el inconveniente de que dichas determinaciones se hacen en forma relativa por comparación de las intensidades de ciertos picos de difracción de la muestra en cuestión con las de un patrón, el cual se considera perfectamente puro y cristalino. Debe tenerse sumo cuidado tanto en la selección de los picos de difracción cuyas

intensidades van a compararse, como en el grado de hidratación de las muestras ya que algunos picos varían sensiblemente de intensidad con el grado de hidratación de del sólido[5].

3.5.2. Adsorción física de nitrógeno

Los estudios de la adsorción física de gases, como técnica utilizada ampliamente para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos, se realiza utilizando modelos que permiten estudiar y describir el proceso de la adsorción sobre superficies. Estos modelos son: el modelo de Langmuir, el modelo de Brunauer Emmett y Teller, entre otros[25].

Cuando un sólido activado (degasificado) se pone en contacto con un gas en un ambiente cerrado, la superficie de aquel atrae a las moléculas del gas. Al cabo de un cierto tiempo, aumentará la concentración del gas cerca de la superficie del sólido, fenómeno que se conoce como *adsorción*[47].

La energía superficial intrínseca de cada sólido (adsorbente), hace que éste tenga mayor ó menor afinidad por las moléculas del gas (adsorbato). En la adsorción física la energía de atracción es del orden de 10 ó menos Kcal/mol, ésta se lleva a cabo dosificando una cantidad conocida de un gas inerte, generalmente nitrógeno, a una presión relativa bien determinada, hacia el lecho donde se encuentra el sólido a ser estudiado. El porta muestra que contiene el sólido se sumerge en un recipiente criogénico (usualmente nitrógeno líquido a –196ºC) para que el gas dosificado pueda condensar en la superficie del sólido. La cantidad adsorbida se cuantifica siguiendo la caída en la presión original del gas. Esto se repite para diferentes dosificaciones de gas.

La cantidad adsorbida a una presión P, está descrita por la expresión:

$$\text{Cantidad adsorbida (moles/g)} = f\,(P/Po)_{S,G,T} \qquad [19]$$

donde P/Po es la presión parcial del gas (la cual rige la adsorción), siendo Po la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo. Como se ve de esta relación, la cantidad adsorbida está directamente relacionada con la presión parcial, manteniendo el sólido, el gas y la temperatura constantes. A esta relación se le denomina la isoterma de *adsorción.* Por lo tanto, una isoterma de adsorción no es más que una gráfica que representa el volumen de gas adsorbido en función de la presión relativa.

Sólidos de diferentes texturas poseen isotermas de adsorción de diferentes formas, ya que la forma de la isoterma va directamente ligada a la manera en qué las moléculas del gas son adsorbidas, y por ende a las diferentes formas y tamaños de los poros [(48).].

Existen cinco tipos diferentes de isotermas de adsorción, y todas ellas están directamente ligadas a texturas específicas de distintos sólidos. Estas son mostradas en la Figura Nº11. La Isoterma del tipo I: también se conoce como isoterma de Langmuir y se caracteriza por un alto grado de adsorción a presiones relativas muy bajas, ésta es característica de sólidos microporosos, para los cuales el pozo energético se encuentra en su máximo potencial. La extrapolación de la parte plana de la isoterma hasta una presión relativa de cero, permite obtener el volumen microporoso del sólido (Vm)[(48)].

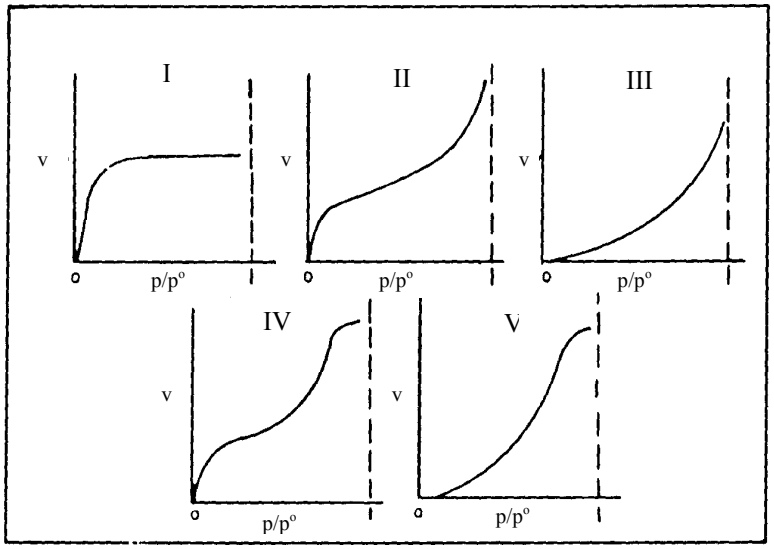


Figura Nº11. Clasificación de las isotermas de adsorción según Brunauner

Una vez obtenido Vm, el área (AS) se calcula por la expresión:

$$AS = \frac{Vm\ ml/g}{22414\ ml/mol} * NA * \sigma \qquad [20]$$

donde:

NA = Número de Avogadro = $6.023*10^{23}$ moléculas/mol

σ = sección eficaz de la molécula de adsorbato.

3.5.3. Análisis químico por emisión atómica

Esta técnica de caracterización 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[49]:

$$A = \varepsilon.\ b.\ c \qquad [21]$$

donde:

A: Absorbancia

ε: coeficiente de absortividad molar

b: Espesor de la celda (cm)

c: Concentración (g/1)

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 ε.b corresponde a la pendiente cuando la misma es una línea recta.

3.5.4. 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[5]. De igual manera se han realizado estudios en[50]:

- Evaluación de polímeros y compuestos poliméricos.
- Evaluación de semiconductores.
- Evaluación de procesos de corrosión, entre otros.

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

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) o Análisis químico por espectroscopia electrónica (ESCA), 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.

Para estudios en el campo de la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) se requieren fotones de alta energía. Los fotones frecuentemente usados son las fuentes de radiación de Kα de Al y de Mg con energías de 1487 y 1254 eV respectivamente y con una línea de 0.8 y 0.9 eV de anchura[51].

La interacción de un fotón del rayos-X con una muestra ocasiona la expulsión de un fotoelectrón, tal como es esquematizado en la Figura Nº12, 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[50].

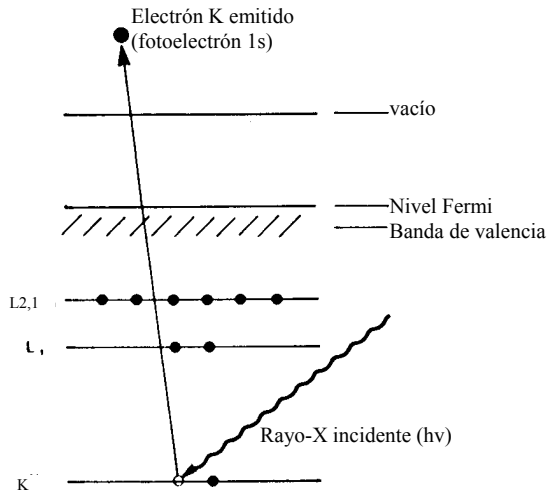


Figura Nº12. Esquema del proceso de fotoionización

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. La ecuación de Einsten suministra la relación entre esta energía cinética E_{EK} y la energía de enlace E_B:

$$E_{EK} = h\upsilon - E_B \qquad [22]$$

La misma permite calcular la energía de enlace E_B midiendo la energía cinética E_{EK}, $h\upsilon$ 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 fotoelectrones 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 cual corresponde; aunque también depende de la probabilidad de fotoemisión[(5)]. 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[(51)].

Cada elemento tiene un espectro de "impresión digital" y cuando varios elementos están presentes en la misma superficie, éstos pueden identificarse claramente y sus estados químicos son determinados por la energía de sus fotoelectrones, a través de sus centros de energía. Sin embargo, la información obtenida de la espectroscopia de fotoelectrón de rayos-X con respecto a los cambios químicos es mucho más importante, ya que los cambios en los niveles de energía en los centros pueden medirse y relacionarlo al ambiente químico[(52)].

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 alto vacío, controlado por una computadora especializada[(50)]. Los espectrómetros electrónicos deben operar bajo un

vacío de 10^{-6} a 10^{-10} torr (condición ideal). A presiones superior que 10^{-6} torr, los electrones se dispersan y es difícil que sean detectados.

Un espectro de XPS típico se ilustra en Figura Nº13 y se rotulan las señales de acuerdo a los elementos que originan cada una [52].

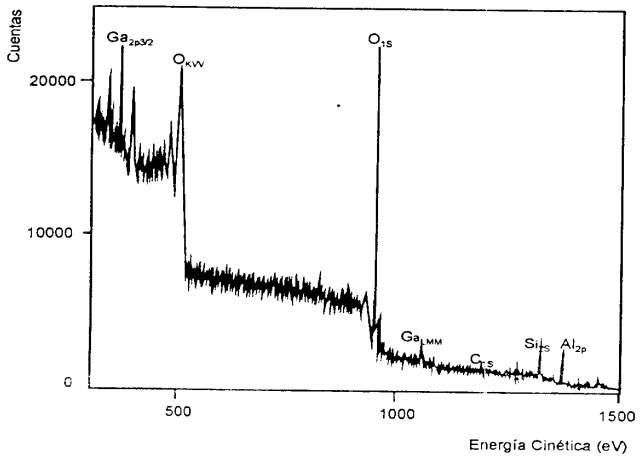


Figura Nº13. Espectro XPS de un catalizador de galio soportado sobre una zeolita H-ZSM5, después de reacción

Los picos observados en un espectro de XPS pueden agruparse en tres categorías: los picos de fotoemisión de los niveles internos, los de niveles de valencia y los picos debido a la emisión de electrones Auger.

Los niveles de energía internos son representados por los orbitales s, p, d y f, la separación de energía también depende del número atómico Z. Los niveles s, p, d y f despliegan intensidades y anchuras diferentes. La Tabla Nº10 muestra la relación spin/orbital, las relaciones de las proporciones entre los picos, las intensidades y el área en los orbitales s, p, d y f [52].

Tabla Nº10. Relación de los orbitales s,p,d y f con la relación intesidad y el área de los picos

Orbital	Intensidad	Área
s	1/2	-
p	1/2 : 3/2	1 : 2
d	3/2 : 5/2	2 : 3
f	5/2 : 7/2	3 : 4

Los niveles de valencia son originados por los electrones de muy baja energía (0-20eV) en los niveles de enlace. La banda de valencia en los espectros de XPS tienen importancia analítica, sin embargo, es complicado diferenciar entre varios elementos que no muestran cambios químicos significativos en los espectros[52].

3.5.5. Resonancia Magnética Nuclear del Estado sólido (RMN-MAS)

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear es una de las técnicas analíticas establecida para la caracterización de materiales sólidos. Con el empleo de esta técnica se logra información estructural detallada sobre el entorno local y el comportamiento dinámico de los núcleos bajo estudio. Materiales porosos tales como algunos tipos de tamices moleculares (zeolitas, metalozeolitas, aluminofosfatos (AlPOs) y silicoaluminofosfatos (SAPOS) y metaloaluminofosfatos (MeAPSOs)), han sido extensamente estudiados por RMN del estado sólido[53].

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si y ^{27}Al se ha impuesto como uno de los métodos de estudio de los tamices moleculares, como consecuencia de los interesantes resultados que logra aportar. La aplicación de RMN de ^{29}Si y ^{27}Al al estudio de los cambios estructurales acaecidos en los sólidos antes mencionados, debido a los diferentes procesos de modificación, es sumamente importante puesto que ha permitido aclarar una serie de hechos experimentales que hasta hace muy poco tiempo eran motivo de controversias.

En general, para una zeolita, el silicio (tetraédrico) que forma parte de la red cristalina puede encontrarse en cinco posibles entornos químicos, los cuales normalmente se representan como Si(nAl), donde n indica el número de átomos de aluminio unidos a cada átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno. En la figura Nº14 se presentan algunos ejemplos.

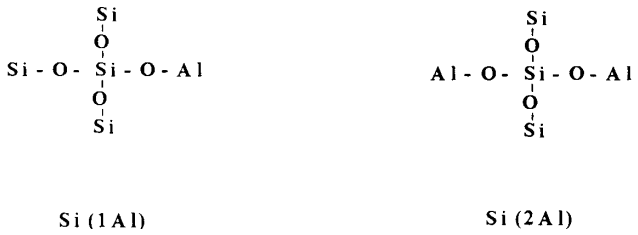


Figura Nº14. Algunos ejemplos de posibles arreglos de Silicio (tetraédrico) en las Zeolitas

La espectroscopia de RMN de ^{29}Si provee una prueba directa de la sustitución de uniones (-O-A1-O-) por uniones (-O-Si-O-), lo cual permite una determinación cuantitativa de la distribución de las diferentes unidades de construcción Si(OSi)4n(OAl)n y por ende de la relación Si/Al intrareticular. Para ello basta integrar adecuadamente cada una de las señales y emplear la formula [23].

$$(Si/Al)_{NMR} = \frac{\Sigma\, In}{0.5\, \Sigma\, n\, In} \qquad [23]$$

donde In corresponde al área de cada uno de los picos en el espectro de RMN. La ecuación anterior es valida porque se supone que en la estructura de la zeolita no existen uniones del tipo Al-0-Al y cada átomo de aluminio esta unido a cuatro átomos de silicio a través de oxígenos (regla de Loewenstein).

Este tipo de determinación constituye hoy en día un análisis de rutina y permite comparar los valores de la relación Si/Al obtenidas por RMN con las estimadas por

otros métodos químicos, suministrando información sobre la presencia o no de Aluminio extrareticular en la zeolita analizada.

Dado que el desplazamiento químico de los átomos de silicio está directamente relacionado con la distancia existente entre átomos de silicio, se obtienen cinco señales diferentes, donde cada una de ellas depende del número de átomos de aluminio que el átomo de silicio tenga en su segunda esfera de coordinación (Figura Nº15); estos diferentes átomos de silicio se designan Si(4Al), Si(3AI), Si(2A1), Si(1 Al) y Si(0Al).

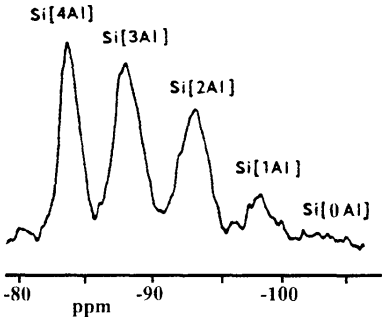


Figura Nº15. Rangos de los desplazamientos químicos de los átomos de ^{29}Si en zeolitas

Engelhardt y colaboradores[54, 55], demostraron que esos cinco picos se producen por las cinco posibles distribuciones de silicio y aluminio alrededor de un núcleo de silicio en el centro de un tetraedro $Si0_4$.

De los espectros de RMN MAS de ^{29}Si se puede determinar el ordenamiento de los átomos de silicio y aluminio en la red, ya que las áreas de cada uno de los picos son directamente proporcionales a la población de las respectivas unidades estructurales en la muestra[53].

En otros tipos de RMN, recientemente se ha generalizado el estudio de los cambios estructurales que ocurren en un sólido zeolítico, después de un tratamiento

determinado o después de su evaluación catalítica, empleando la Resonancia Magnética Nuclear de diversos núcleos sensibles ($^{17}0$, ^{23}Na, ^{77}Li, ...). En el caso de los metalosilicatos se tienen ejemplos de aplicaciones de RMN muy interesantes; tal es el caso del RMN de ^{71}Ga en la determinación del número de átomos de galio por celda unitaria y/o el número de especies extraestructurales de galio (EFGS) presentes, en un galosilicato que ha sido tratado por calcinación o por tratamiento con vapor de agua a diferentes temperaturas[5].

3.5.6. Microscopia Electrónica de transmisión

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

Cualquier estudio por microscopia electrónica demanda del investigador un conocimiento previo y detallado de la muestra. Esto es, en primera instancia conocer las fases cristalinas presentes y el tamaño de los cristales, datos que se pueden obtener por DRX. En zeolitas la microscopia electrónica se ha utilizado en dos de sus formas: Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, siglas en inglés), que se impuso rápidamente sobre la Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), al ofrecer imágenes valiosas, en cuanto a morfología y relación entre las fases presentes, sin descartar la rapidez de preparación de las muestras[56].

3.5.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es el proceso de absorción selectiva de fotones de la energía, dado por la ecuación [24].

$$h\upsilon = g\ \mu_B\ B \qquad [24]$$

donde:

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

υ: la frecuencia del fotón

g: igual a 2.0023 para el electrón libre

μ_B: Magnetón de Bohr ($9.2740078*10^{-21}$ ergios/gausio)

B: Campo inducido

El paramagnetismo electrónico, o simplemente paramagnetismo, es la propiedad de ciertas sustancias de magnetizarse, en una magnitud proporcional, en la dirección y sentido a un campo magnético exterior. Esta propiedad se debe al número de electrones desapareados que posee. La cancelación implica la existencia de pares de electrones de espín opuestos en los átomos, iones o moléculas. En general, las especies paramagnéticas contienen un número impar de electrones. Sin embargo, esta propiedad no sólo 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)[57].

Esta técnica se impuso rápidamente como herramienta de investigación; sin embargo, no ocupa en el laboratorio analítico un lugar relevante porque la interpretación de sus resultados no se puede sistematizar muy fácilmente, debido a que el momento magnético del electrón es dos o tres órdenes de magnitud superior al de los núcleos y, como tal, mucho más sensible al medio que lo rodea. Por otra parte, su aplicación se limita a sustancias con electrones desapareados, que no son tan abundantes como las sustancias con núcleos magnéticos. Con todas estas limitaciones la resonancia paramagnética electrónica no tiene rival en el estudio de iones paramagnéticos en cristales únicos.

En un sistema de átomos o moléculas de espín S = ½, la aplicación de un campo magnético cuantifica a los electrones desapareados en dos estados de diferente energía correspondientes a m_s = + ½ y m_s = - ½, como se ilustra en la Figura Nº16. Puesto que la población del nivel superior es menor que la del inferior a temperatura finita, es de esperar que parte del exceso de electrones del nivel inferior pueda ser desplazado al superior por absorción de fotones de energía e igual a la diferencia de energía entre los mismos.

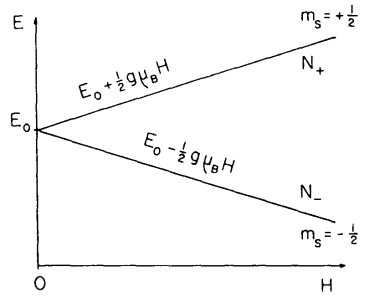


Figura Nº16. Efecto de un campo magnético sobre la energía de un electrón desapareado

Como se mencionó anteriormente, un fotón de la energía dada por la ecuación [24] puede promover a un electrón desapareado del nivel inferior al superior en una sustancia paramagnética en un campo aplicado H. Si al ir aumentando la población de los electrones promovibles en el nivel superior, la absorción de fotones supera el equilibrio termodinámico a la temperatura de trabajo, los electrones van a estar más excitados que el medio, denominado genéricamente como retículo, y van a tender a relajarse calentando el cristal, descendiendo así al nivel inferior sin emisión de fotones. Este fenómeno, es conocido como el relajamiento por interacción espín-retículo, el cual permite que la absorción de fotones tenga lugar en forma estacionaria. Gracias a este proceso de relajamiento, la resonancia se puede entonces observar en forma continua.

Un equipo convencional de detección se puede dividir en cinco unidades funcionales a saber:

1) el electroimán con su fuente de alimentación y mecanismos reguladores y de medida;
2) el klystron productor de microondas con su fuente de alimentación y las unidades de estabilización y medida;
3) el puente de guías de microondas incluyendo la cavidad resonante y el dispositivo detector;
4) la electrónica de proceso y registro de la señal;
5) los dispositivos para medir a diferente temperatura.

3.5.8. Caracterización de catalizadores bifuncionales basada en reacciones modelo

Numerosos procesos industriales utilizan catalizadores en los cuales la zeolita ácida es modificada por el agregado de una función hidro-deshidrogenante (Ni, Pd o Pt)[58]. 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 presentan dos de los test más utilizados experimentalmente.

3.5.8.1. Hidrogenación de tolueno

La hidrogenación catalítica 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[59].

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

Estudios recientes en la hidrogenación competitiva de benceno y tolueno sobre diferentes metales del grupo VIII[60], reflejan un incremento en la relación de las constantes de adsorción de tolueno a benceno en la forma Pd < Pt < Rh < Ir.

En la Tabla Nº11 se presentan los catalizadores comúnmente utilizados en hidrogenación:

Tabla Nº11. Catalizadores empleados en hidrogenación

Tipo de catalizador	Descripción
Catalizadores soportados	Ni Pd sobre alúmina o silica Sulfuro de Ni-Mo/Al_2O_3 Sulfuro de Ni-W /Al_2O_3
Catalizadores másicos	Ni aglomerado en pastillas Ni/Raney
Catalizadores solubles	Compuestos de Ni + reductor organometálico

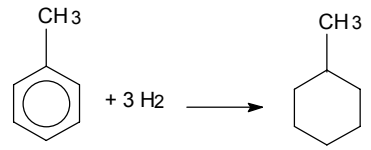
La hidrogenación de hidrocarburos aromáticos es de interés tanto para la industria de la refinación como para la industria química. En la Tabla Nº12 se presenta un resumen de las principales aplicaciones en la refinería.

Tabla Nº12. Reacciones de hidrogenación de aromáticos que se llevan a cabo en las refinerías

Corte	Procedencia	Objetivo	Uso final
Gasolina Especial	Destilación directa del crudo	Menos tóxico	Solventes
Kerosén	Destilación directa del crudo	Mejorar la combustión	Combustible
Gasóleo	Destilación directa del crudo	Mejorar la combustión	Combustible Diesel
Parafinas	Destilación y separación del crudo	Menos tóxico	Parafinas medicinales

La adición de hidrógeno a una molécula insaturada se traduce en una disminución de entropía del sistema. Las exigencias termodinámicas limitan las gamas de presión y temperatura para obtener las transformaciones completas. Generalmente, es preferible trabajar a bajas temperaturas y a presiones elevadas[61].

En el proceso de hidrogenación de hidrocarburos aromáticos, los enlaces H-H y C=C son destruidos y reemplazados por los enlaces C-H y un enlace C-C[62]. La reacción típica de hidrogenación de Tolueno es mostrada en la Figura Nº17:



Tolueno Metilciclohexano

Figura Nº17. Reacción de hidrogenación de Tolueno

Esta reacción es altamente exotérmica, liberando 48.95 Kcal por cada mol del compuesto aromático convertido.

En estudios previos[36] de hidrogenación de tolueno sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/HZSM-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 (Figura Nº18).

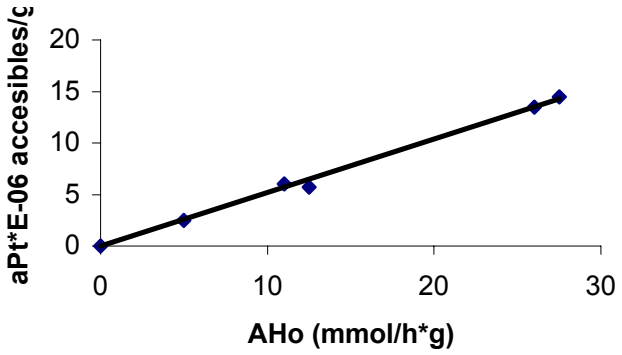


Figura N°18. Actividad hidrogenante de catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5 y Pt/H-Y

A partir de la actividad hidrogenante se puede estimar el número de moles de platino accesibles y naturalmente la relación nPt/nA[38].

3.5.8.2. Hidrocraqueo e hidroisomerización de alcanos (Hidrocraqueo de n-heptano)

El comportamiento catalítico de catalizadores bifuncionales a base de zeolitas, en hidroconversión (hidroisomerización e hidrocraqueo) de n-heptano, depende no sólo de las características de los sitios activos (ácidos y metálicos) sino también de la estructura porosa del sólido. El tamaño de los poros, el espacio disponible en las cercanías de los sitios ácidos y el modo de difusión (mono-, bi- o tridimensional), son los responsables de las diferencias que se observan en la actividad, estabilidad y selectividad de las diferentes zeolitas. Estas diferencias, y particularmente las que

corresponden a parámetros relacionados con la formación de isómeros mono-ramificados y productos de craqueo, permiten determinar el tamaño y las características del espacio en las cercanías de los sitios ácidos[5].

La transformación sobre catalizadores bifuncionales se efectúa a través de una sucesión de etapas químicas, que involucran los sitios ácidos y los sitios hidro-deshidrogenantes, y etapas de transporte entre dichos sitios[45]. El esquema reaccional simplificado para la transformación de alcanos se muestra en la figura Nº19:

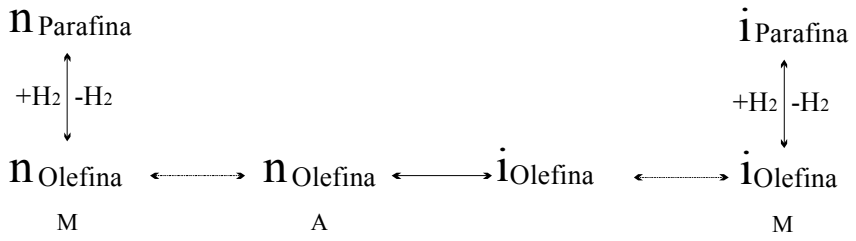


Figura N°19. Esquema de reacción simplificado para la transformación de alcanos sobre catalizadores bifuncionales

a) Las n-parafinas (nP) se deshidrogenan sobre un sitio hidro-deshidrogenante para formar la n-olefinas (nO).
b) La n-olefinas son transportadas en fase gaseosa desde los sitios metálicos hasta los sitios ácidos.
c) Las n-olefinas son isomerizadas y/o craqueadas sobre los sitios ácidos a través de iones carbenios.
d) La iso-olefinas formadas (iO) y las olefinas provenientes del craqueo son transportadas en fase gas hasta los sitios hidro-deshidrogenantes.
e) Las iso-olefinas y las olefinas provenientes del craqueo son hidrogenadas sobre los sitios hidro-deshidrogenantes para producir la iso-parafinas (iP) y los alcanos ligeros[45].

Los mecanismos de isomerización y craqueo de alcanos son relativamente simples. Las isomerizaciones se realizan por migración, "saltos" de alquilo (Figura N°20a) o a través de intermediarios ciclopropanos protonados (Figura N°20b), mientras que las reacciones de craqueo se producen por escisión en posición β a la carga de los carbocationes formados (Figura N°20c)[63]

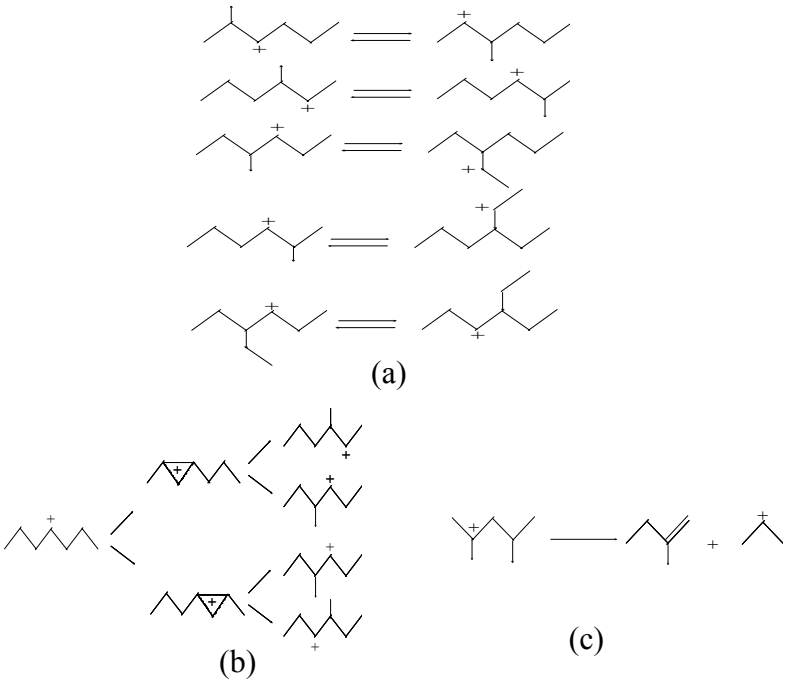


Figura N°20. Mecanismos de isomerización y craqueo en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano

En los catalizadores bifuncionales metal noble-zeolita, la transformación de alcanos y naftenos se realiza a través de una sucesión de etapas químicas y de transporte entre los sitios ácidos y los sitios metálicos. La función metálica sólo debe deshidrogenar alcanos o naftenos e hidrogenar los intermediarios olefínicos mientras que la función ácida debe isomerizar y craquear dichos intermediarios olefínicos. Un balance entre ambas funciones, hace que la etapa limitante de la reacción se realice sobre los sitios ácidos[63].

En las reacciones de hidrocraqueo e hidroisomerización, el platino, el paladio y el níquel presentan una actividad hidro-deshidrogenante importante, y en general, puede lograrse bajo condiciones bien definidas de activación y con una fase metálica bien dispersa en la zeolita[19].

En el caso de la transformación de n-heptano, sobre catalizadores Platino-zeolita, las propiedades catalíticas no sólo dependen de la estructura porosa de la zeolita (espacio disponible cerca de los sitios activos y camino de difusión de reactantes y productos), sino que dependen, igualmente, de las características de los sitios activos, y en particular, del balance entre los sitios ácidos y deshidrogenantes, representado por la relación nPt/nA (nPt: número de átomos de platino accesibles; nA: número de sitios ácidos fuertes o sitios ácidos para los cuales el calor de adsorción de amoniaco es superior a 100 $kj*mol^{-1}$)[45].

3.6. SÍNTESIS DE LA MIBK

3.6.1. Metíl isobutil cetona

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, tales como barnices, lacas, pinturas, estabilizadores, así como en la extracción de sales inorgánicas[64]. Esta cetona asimétrica también es utilizada particularmente como disolvente en revestimientos a partir de nitrocelulosa y resinas de vinilo, gracias a su capacidad para formar soluciones de baja viscosidad con altas concentraciones de sólidos. Algunas de sus propiedades físico químicas se presentan en la Tabla Nº 13[65]:

Tabla Nº13. Características de la MIBK

Punto de ebullición normal [ºC]	115.8
Punto de fusión normal [ºC]	-84.7
Presión de vapor a 20ºC [mm Hg]	15
Punto de inflamación (copa abierta) [ºC]	23.4
Solubilidad en agua	No

3. 6.2. Producción de MIBK a escala industrial

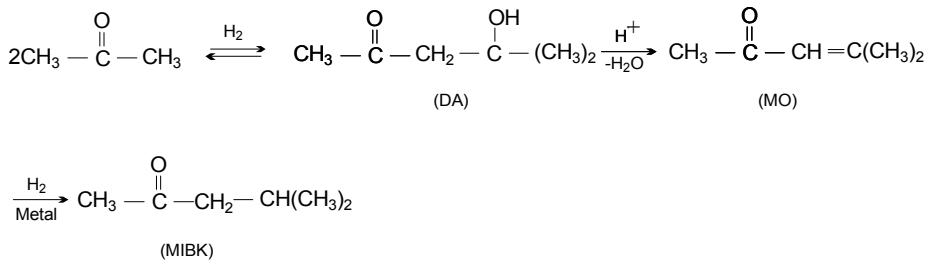
La producción comercial a gran escala se efectúa en fase líquida, a una presión total en el rango de 10 a 100 atm, mediante un proceso catalítico que involucra varias fases sucesivas, como son:

♦ La Aldolización de la acetona (Ac) para generar la diacetona alcohol (4-hidroxi-4-metíl-2-pentanona ó DA), a través de una reacción bimolecular catalizada por centros de alta y moderada fuerza ácida[66].

♦ La Deshidratación de la DA catalizada por sitios de baja fuerza ácida, permite obtener la cetona α-β insaturada, también llamada mesitil óxido (4-metíl-3-penten-2-ona ó MO).

♦ La Hidrogenación selectiva del doble enlace olefínico del MO, sobre centros metálicos para producir metil isobutil cetona (MIBK).

El esquema reaccional permite entender el proceso**:**

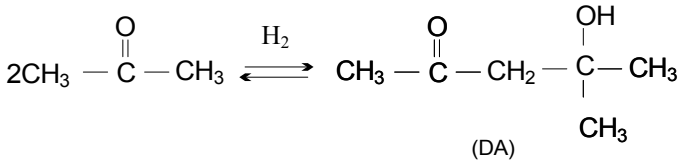


[25]

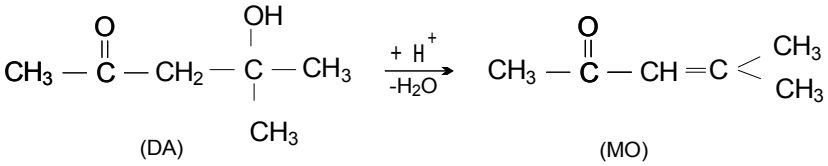
La síntesis a través de este proceso requiere el uso de reactivos altamente contaminantes, como $Ba(OH)_2$, NaOH, H_3P0_4, y H_2S0_4, como catalizadores en la etapa de aldolización y deshidratación. Adicionalmente, este método de síntesis debe utilizar algunas etapas de separación de los productos, reactantes intermediarios (DA y M0), que contribuyen en gran medida con la contaminación medioambiental[64].

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.

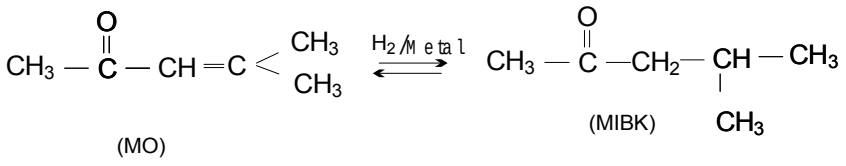
1. En tres etapas, el proceso comienza con la aldolización, en la cual dos moléculas de acetona se unen para formar la 4-hidroxi-4-metil-2-pentanona (DA), regularmente catalizada por bases y ácidos minerales, la segunda etapa que corresponde a la deshidratación de la DA, permite formar la 4-metil-3-penten-2-ona (MO), catalizada por ácidos minerales (generalmente se utiliza ácido fosfórico o sulfúrico), realizada en fase líquida a una temperatura entre 90-130ºC con una excelente selectividad; y finalmente la etapa correspondiente a la hidrogenación selectiva del doble enlace olefínico (C=C) del MO, la cual normalmente se efectúa sobre fases metálicas soportadas, conduciéndose a la formación de la 4-metil-2-pentanona (MIBK)[67].



[26]



[27]



[28]

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.

$$2\ Ac \rightarrow MO \rightarrow MIBK \qquad [29]$$

La reacción en dos etapas, es quizá 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[34] 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/Al_20_3.

3. En una sola etapa, a partir de la acetona e hidrógeno pero bajo una catálisis bifuncional[36].

$$2\ Ac \rightarrow MIBK \qquad [30]$$

Algunos autores han realizado estudios acerca de la transformación de la acetona sobre zeolitas[68, 69], tales como: H-ZSM5, HY, SAPO-5 y ALPO-5. Los resultados obtenidos muestran que a temperaturas 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, lo cual ha sido sugerido por otros autores[69].

La reacción en una sola etapa, a partir de la acetona e hidrógeno requiere el empleo de catalizadores bifuncionales, tales como: paladio soportado sobre MgO/SiO_2 , Nb_20_5 y también Ni/Mg0[69]. Sin embargo estos catalizadores presentan ciertos problemas, mayormente con la selectividad al producto de interés, dada la diversidad en el diámetro del poro, el espacio disponible en los canales del sólido; permitiendo la formación interna y salida de compuestos muy voluminosos[38].

3.6.3. Producción de MIBK a escala de laboratorio

El proceso de producción de MIBK, puede llevarse a cabo a nivel de laboratorio en una sola etapa aparente, a presión atmosférica y con el uso de catalizadores bifuncionales del tipo metal noble/H-ZSM5, involucrando las etapas del método original[70], de las cuales, las etapas (i) y (ii) que corresponden a las ec. 26 y 27, son catalizadas por sitios ácidos y la (iii), ec. 28, por los centros hidro-deshidrogenantes. Sin embargo, según estudios realizados por Melo y colaboradores[71] 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 la estabilidad catalítica, son independientes de la densidad de sitios ácidos que poseen los sólidos MFI.

No obstante, este proceso presenta las siguientes desventajas[66]:

1. La presencia de una reacción en paralelo parásita (Esquema A, Figura N°21) que origina la formación de hidrocarburos livianos (Hc, fundamentalmente propano), hace que la producción de MIBK se realice con una menor selectividad.
2. Al operar a una alta relación molar Ac/H_2, 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 (Esquema B, Figura N°21).

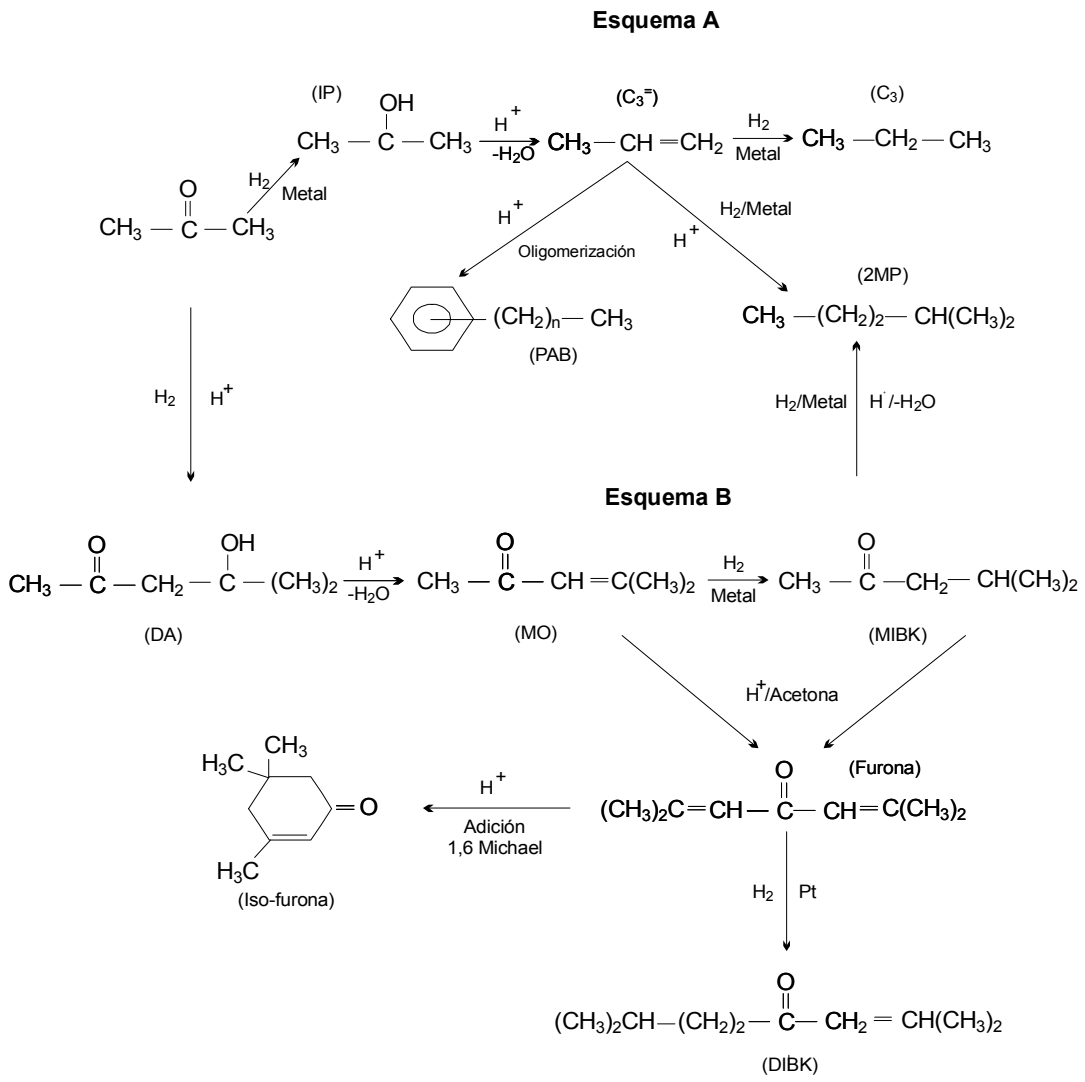


Figura N°21. Esquema reaccional de la transformación de la acetona

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.

Estudios cinéticos preliminares de esta reacción sobre catalizadores bifuncionales, han permitido determinar las condiciones óptimas de operación[34], a fin de sintetizar la metíl isobutíl cetona con una excelente selectividad y una mayor actividad y

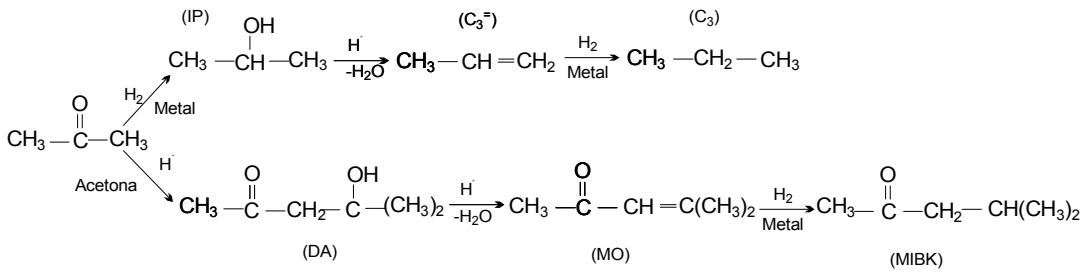
estabilidad catalítica. En este sentido se demostró que a presión atmosférica, se debe trabajar a baja presión parcial de hidrógeno y elevada presión parcial de acetona, siendo la más adecuada, la relación $P_{Ac}/P_{H2} = 3$.

Adicionalmente se estableció, que la temperatura óptima de reacción a presión atmosférica y relación de presiones de acetona e hidrógeno igual a 3 ($P_{Ac}/P_{H2} = 3$), utilizando catalizadores bifuncionales del tipo metal/zeolita tipo MFI es 160°C, dado que a esta temperatura se produce la menor desactivación del catalizador y la mayor selectividad (70-90%) al producto de interés (MIBK).

3.6.4. Importancia de los catalizadores bifuncionales en la aldolización de la acetona

La transformación de la acetona bajo estas condiciones y sobre catalizadores bifuncionales metal/H-ZSM5 tiene lugar a través de los procesos propuestos en el esquema de reacción (ecuaciones [31a] y [31b]) a través de dos vías:

- La primera, que requiere de la hidrogenación-deshidratación-hidrogenación podría llevar a la formación de propano (ecuación [31a]), es decir, la hidrogenación del doble enlace olefínico (C=O) de la acetona, conduciendo a la formación del propano a través de una serie de intermediarios reaccionales.
- La otra vía que permite la transformación de la acetona a través de la hidrogenación-deshidratación-aldolización para producir la MIBK (ecuación [31b]), requiere una catálisis por sitios ácidos de una fuerza elevada, que permitiría la aldolización de dos moléculas de acetona para formar diacetona alcohol (DA); la cual por ser un alcohol terciario, muy probablemente se deshidrate sobre los mismos sitios ácidos donde se forma, generando el mesitil óxido (MO), sustancia que actúa como una de los principales precursores del coque depositado en sólidos de este tipo[67].



[31a] y [31b]

Recientemente se ha comenzado a estudiar la síntesis de la MIBK a partir de acetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal-zeolita, motivado a los beneficios que aporta la doble función de estos catalizadores que adicionalmente permiten obtener un incremento hacia los productos de interés debido a sus propiedades estructurales de selectividad hacia los estados de transición y hacia los productos[36].

3.6.5. Transformación de la acetona a MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM5

La transformación de la acetona a metilisobutilcetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Al]ZSM5, es un sistema sumamente complejo e interesante, lo cual ha llamado la atención de algunos grupos de investigadores, que han dedicado tiempo al estudio de este sistema[72, 73].

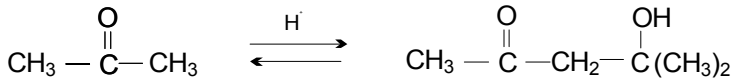
Gracias al atractivo de las ventajas que ofrece el método de obtención de la MIBK en una sola etapa aparente, utilizando catalizadores bifuncionales (principalmente del tipo Pt/H-[Al]ZSM5), se ha estudiado dicho proceso para obtener catalizadores más activos, selectivos y estables, es decir, para que formen la menor cantidad posible de residuos carbonosos[70].

En estudios realizados por Melo y colaboradores[64], se determinó el efecto de la relación nPt/nA en las propiedades catalíticas (la actividad, estabilidad, y selectividad) y en la formación de coque en estos sólidos. Los catalizadores

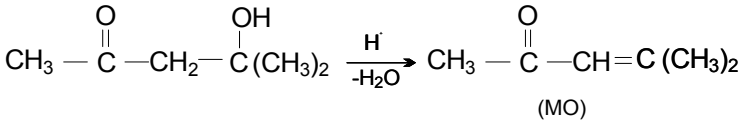
empleados (Pt/H-[Al]ZSM5) muestran una dependencia evidente de las propiedades catalíticas con relación a los centros metálicos y los sitios ácidos presentes (nPt/nA). La actividad inicial, que es la actividad del catalizador a un tiempo t=0 por sitio ácido (Ao/nA), y la actividad residual, que es la fracción de actividad que posee el catalizador una vez transcurrido una determinada cantidad de tiempo de reacción (Ar = At/Ao), aumentan inicialmente hasta alcanzar un valor constante para relaciones nPt/nA>0.015. Donde se muestra que la actividad, la estabilidad y la cantidad de coque depositado en los catalizadores son una función de la proporción del nPt/nA. Adicionalmente, se muestra que la transformación de la cetona en MIBK tiene lugar por medio de un mecanismo bifuncional.

Estos resultados muestran que una vez que los catalizadores alcanzan su relación nPt/nA óptima, la actividad y la estabilidad son máximas y la formación de coque es mínima. Además, la pérdida de actividad en estos sólidos se relaciona a la cantidad de coque depositado, dificultando los accesos del sustrato a los centros activos necesarios para la transformación de la acetona.

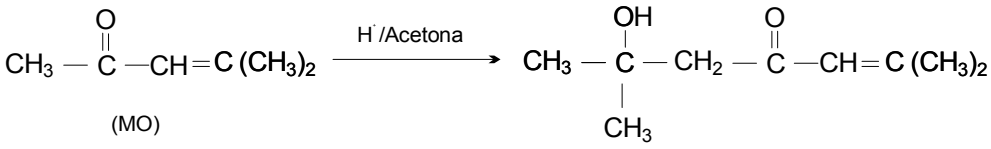
La naturaleza de estos residuos de carbono varian considerablemente como los cambios de nPt/nA. Para los catalizadores con nPt/nA <0.015, ocurren reacciones que requieren sólo catálisis ácida y favorecen la formación de residuos de carbono oxigenados, como la isofurona. La formación de estos productos puede explicarse por medio del esquema de la reacción siguiente[64]:



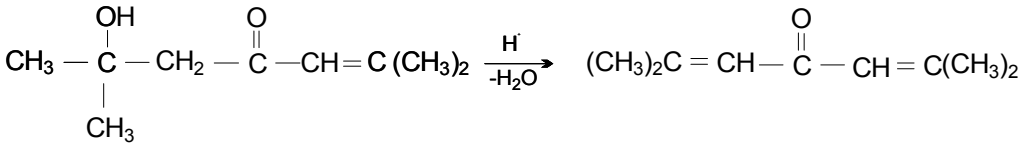
[32]



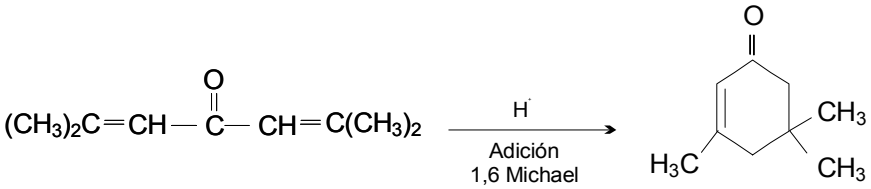
[33]



[34]



[35]



(Iso-furona) [36]

En contraste con lo anterior, los catalizadores con una relación nPt/nA alta (nPt/nA> 0.015), favorecen las reacciones de hidrogenación de la acetona y de reactantes intermediarios, como el propeno, MO, furona, entre otros[64].

Estudios realizados sobre catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Al]ZSM5 y Pt/H-[B]ZSM5 con dispersiones similares de metal muestran que las propiedades catalizadoras dependen de la densidad y fuerza de los sitios ácidos de los catalizadores, y que la etapa limitante de la reacción de síntesis de la MIBK se lleva a cabo sobre los sitos ácidos del aluminosilicato, pero no sobre los del borosilicato, afectando considerablemente la selectividad de la reacción[66].

En otros trabajos realizados por Melo[74], en las condiciones indicadas anteriormente, sobre el efecto de la relación nPt/nA en la selectividad y actividad de los catalizadores Pt/H-[Al]ZSM5, se ha determinado que inicialmente la etapa limitante tiene lugar sobre los sitios metálicos y luego, una vez que los catalizadores poseen suficientes centros hidro-deshidrogenantes, la etapa cinética limitante se realiza sobre

los centros ácidos. Sin embargo en el caso de la MIBK, parecen existir dos posibilidades para la etapa limitante sobre los centros ácidos: la aldolización de la acetona y la deshidratación de la diacetonalcohol alcohol (DA)[34].

Los resultados obtenidos muestran que a las condiciones de operación mencionadas las propiedades catalíticas (actividad, estabilidad y selectividad) y la formación de coque dependen considerablemente de la relación entre el número de sitios hidro-dehidrogenantes accesibles (centros metálicos, nPt) y el número de sitios ácidos teóricos (nA), esto es la denominada función balance nPt/nA. Los cambios en la magnitud de este parámetro afectan considerablemente la naturaleza de los residuos carbonosos formados durante la reacción[67].

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

En estudios previos[70] durante la transformación de Acetona 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. El uso de catalizadores bifuncionales a base de platino y paladio soportados sobre aluminosilicatos, ha permitido determinar que estos presentan una elevada selectividad hacia el producto de interés (MIBK) en el orden del 70 y 90% respectivamente[19], pero estos catalizadores presentan la desventaja de desactivarse rápidamente. En este sentido se ha tratado de disminuir al máximo la desactivación, seleccionando soportes que posean sitios ácidos de menor fuerza, lo que conllevaría a disminuir severamente las reacciones de formación de coque que los desactivan. Por esta razón y con el objeto de disminuir la fuerza ácida, se ha creído conveniente utilizar como soporte de la fase metálica un galosilicato tipo MFI, cuyos sitios ácidos tienen una menor fuerza que el correspondiente aluminosilicato, pero sin embargo son sólidos capaces de catalizar las reacciones de aldolización y al mismo tiempo extender la vida útil del catalizador.

El presente Trabajo Especial de Grado tiene como objetivo estudiar el efecto del contenido de Platino y Paladio soportados sobre el sólido H-[Ga]ZSM5 en la reacción de Transformación de Acetona. Se realizará la preparación y caracterización del soporte zeolítico en su forma protónica, así como la preparación de los catalizadores bifuncionales 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, y la caracterización con apoyo de los análisis físico-químicos realizados a través de las técnicas de Difracción de Rayos-X, Infrarrojo (IR), Adsorción Física de Nitrógeno y

Análisis Químico Elemental, y de la caracterización físico-química mediante las técnicas de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS), Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS), Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET); evaluación que será complementada por el test catalítico, a través de las reacciones modelo de Hidrogenación de Tolueno e Hidrocraqueo de n-heptano, así como de la reacción de transformación de acetona a metíl isobutíl cetona (MIBK).

4.1. Preparación y Caracterización del soporte zeolítico

4.1.1. Preparación del soporte

En la síntesis de la zeolita del tipo MFI denominada galosilicato, se emplea Galio (Ga) como metal estructural, siguiendo el método propuesto por Guth y Caullet[(75)]; una vez obtenido el sólido, se procede a lavar hasta pH neutro para eliminar el exceso del agente orientador (Tribromuro de tetraetil amonio).

Seguidamente el tamiz molecular [Ga]-ZSM5, se somete a la siguiente secuencia de etapas:

Se utiliza un tratamiento térmico para eliminar la humedad del sólido cristalino, así como de otros agentes que lo contaminen, siguiendo el protocolo de calcinación que se presenta esquematizado en la figura Nº22:

- Se calcina bajo flujo de nitrógeno (1ml/g×s), aumentándose la temperatura a una velocidad de 1ºC/min hasta 200°C, permaneciendo a esta temperatura durante dos horas (2h), luego se incrementa la temperatura a 370°C (a 1ºC/min.), y se deja durante cuatro horas (4h), finalmente se eleva la temperatura hasta 550°C (a

1ºC/min.) y después de una hora (1h) se cambia el flujo de nitrógeno por el de aire seco, calcinándose a esta temperatura por un período de doce horas (12h).

- Una vez culminado el tratamiento térmico, el sólido se intercambia con una solución de Acetato de Amonio ($NH_4C_2H_3O_2$) 2M a la temperatura de 90°C durante aproximadamente veinticuatro horas (24h).

- La zeolita obtenida es filtrada para separarla de la solución amoniacal, y luego es secada en la estufa por un período de doce horas (12h) aproximadamente.

- Finalmente se vuelve a calcinar siguiendo el procedimiento descrito en el primer punto bajo intenso flujo de aire seco a una razón de 1ml/g×s.

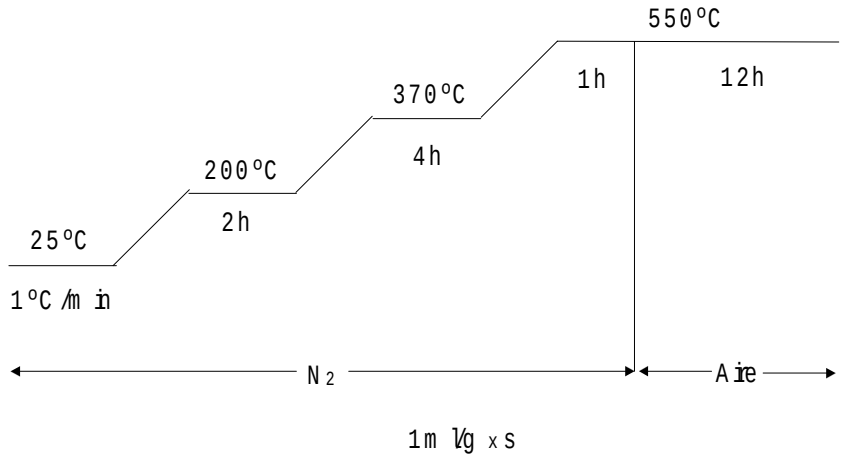


Figura N°22. Protocolo de calcinación para la zeolita ZSM-5

4.1.2. Caracterización del sólido obtenido

A continuación se presentan la técnicas de caracterización a emplear con el sólido cristalino ZSM-5 preparado. Esta zeolita será caracterizada por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), adsorción física de nitrógeno, análisis químico por emisión atómica, mediante plasma acoplado inductivamente (ICP), espectroscopia

fotoelectrónica de rayos-X (XPS), resonancia magnética nuclear (RMN-MAS), resonancia paramagnética electrónica (RPE), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX).

4.1.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La DRX se realiza con el objetivo de verificar que el sólido obtenido corresponde a uno del tipo MFI. El análisis es realizado por el método de polvo, en el cual el sólido es finamente triturado en un mortero y colocado en un portamuestra, para luego hacerlo interaccionar con la radiación Kα del ánodo de cobre. Los resultados así obtenidos serán comparados con difractogramas patrones reportados en la literatura[76, 77].

Los difractrogramas de DRX se obtendrán en un equipo Marca Siemens, Modelo D-5005 (Figura Nº23) ubicado en el Laboratorio de Difracción de Rayos-X del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC); a las siguientes condiciones de operación:

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

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

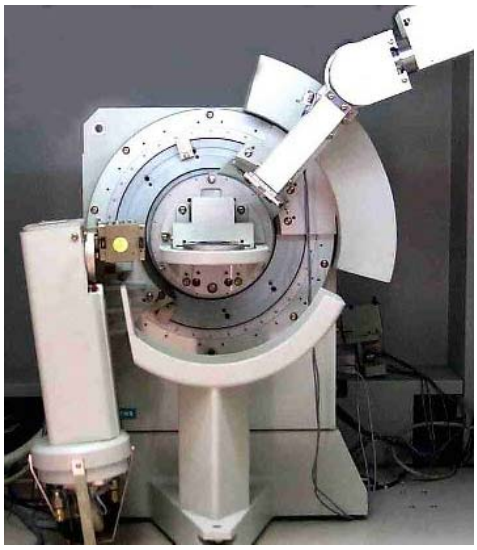


Figura Nº 23. Difractómetro de rayos-X

4.1.2.2. Adsorción física de nitrógeno

Esta técnica se realiza para determinar el área superficial específica aproximada del sólido a través de la adsorción de moléculas sonda (N_2), empleando el método de BET para evaluar las propiedades texturales.

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

El equipo empleado es el analizador de área superficial Marca Micromeritics, Modelo 2010 (Figura Nº24) ubicado en el Laboratorio de Fisicoquímica de superficies del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

El análisis se realiza bajo las siguientes condiciones de operación[78]:

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

El software utilizado para procesar los datos en el módulo de control del sistema ASAP 2010 se encuentra bajo ambiente Windows capacitando la ejecución automática del análisis de muestras, el cual esta basado en el método de BET [78].

Figura Nº24. Equipo de Adsorción Física de Nitrógeno

4.1.2.3. Análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP)

Técnica aplicada con la finalidad de determinar la composición química como porcentaje de cada sustancia elemental en el soporte zeolítico y adicionalmente, obtener la relación Si/M (M = Al, Ga,...) y la fórmula por celda unitaria del sólido sintetizado. Dicho análisis es efectuado en un Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente Marca JOBIN YVON Modelo JY-24 (Figura Nº25) perteneciente al Laboratorio de Geoplasma del Instituto de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

El equipo utilizado posee un nebulizador en V y una cámara del nebulizador tipo Scott, bajo las siguientes condiciones de operación:

- Gas: Argón
- Flujo de gas plasmógeno: 15 l/min.
- Flujo del nebulizador: 0.8 l/min.

Los análisis son procesados en el programa ISA JY ICP system versión 3.5 (14 out 90).

Figura Nº25. Espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP)

4.1.2.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

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

Los análisis son realizados en un Espectrómetro Fotoelectrónico de rayos X Marca VG Scientific, Modelo ESCALAB 220i-XL (Figura Nº26), el mismo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia del Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC). Los espectros obtenidos son procesados en el programa Eclipse V2.1 rev07. Bajo las siguientes condiciones de operación:

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

Figura Nº26. Equipo de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

4.1.2.5. Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS)

A través de la espectroscopia de RMN-MAS de ^{29}Si y ^{71}Ga se busca determinar cuantitativamente la distribución de las diferentes unidades de construcción $Si(OSi)_{4n}(OGa)_n$ para calcular la relación Si/Ga intrareticular en el soporte zeolítico, debido a que esta técnica es una prueba directa de la sustitución de uniones (-O-Si-O) por uniones (-O-Ga-O).

Con esta información, en principio es posible determinar los ambientes que rodean al Galio, así como calcular el Galio que se encuentra fuera de la estructura (Galio extrareticular) a partir de la cantidad de Galio intrareticular y la cantidad total de Galio presente en la muestra, determinado por la técnica de ICP.

Las muestras a ser analizadas se colocan en un ambiente rico en acetíl-acetona ($C_5H_8O_2$), utilizando en nuestro caso, reactivo de la casa Scharlau Chemie. Este procedimiento permite una mejor detección de la señal a 0ppm que corresponde al Galio que se encuentra ubicado fuera de la estructura del sólido.

El equipo Marca Bruker, Modelo Avance 300MHz (Figura Nº27) se encuentra ubicado en el Laboratorio Nacional de Resonancia Magnética Nuclear en el Centro de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

En la tabla Nº14 se muestran las condiciones a los análisis de RMN-MAS para este tipo de muestras:

Tabla Nº14. Condiciones de operación de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN-MAS)

Parámetros	^{29}Si	^{71}Ga
Frecuencia (MHz)	56.9	91.5
Pulso	30º	30º
Tiempo de pulso (s)	5	0.5
Ancho de barrido (ppm)	300	800
Promedio de scan x espectro	8 000	100 000

El programa que procesa los datos es el Winnmr 1D versión 2.5 en ambiente Windows, el cual permite realizar tratamientos especiales como deconvolución de señales y comparación entre los diferentes espectros obtenidos.

Figura Nº27. Equipo de Resonancia Magnética Nuclear con sonda para sólidos (RMN-MAS)

4.1.2.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE), es empleada como una técnica auxiliar que permite determinar la presencia o no de especies paramagnéticas en los sólidos usados como catalizadores.

El equipo utilizado es el Espectrómetro Varian E-Line century series X-band operado bajo el modo TE_{102} (Figura Nº28) ubicado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

La muestra recién activada es colocada en un portamuestra de vidrio en forma de tubo de ensayo 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 de las muestras se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- Presión y temperatura ambiental
- Número de barridos: 1
- Tiempo de barrido: 5min
- Campo magnético:

  Campo Central: 2 500 000 gauss

  Rango: 5 000 000 gauss

  Ganancia: 2×10^4

El programa que procesa los datos es el Flipper versión 2.0

Figura Nº28. Equipo de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

4.2. Preparación, activación y caracterización de los catalizadores bifuncionales Pt,Pd/H-[Ga]ZSM5

Se utiliza una serie de catalizadores bifuncionales tipo Pt/H-MFI y Pd/H-MFI, con porcentajes de Pt y Pd que garanticen una población de centros metálicos necesarios para el mejor desempeño[79], estos sólidos serán preparados con contenidos metálicos de 0.1, 0.5 y 1%, respectivamente.

4.2.1. Preparación de los catalizadores bifuncionales

La preparación de estos catalizadores bifuncionales, se realiza utilizando el método de intercambio-impregnación en condiciones de competencia de las H-zeolitas con complejos precursores que puedan descomponerse fácilmente[80]. A continuación se presenta la metodología a seguir en la preparación de los catalizadores bifuncionales: Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5.

El metal es introducido en el soporte zeolítico en su forma ácida utilizando el método antes mencionado. En este método se emplea una sal precursora del metal que en el caso de los catalizadores de Platino el cloruro de tetraaminplatino (II) hidratado [$Pt(NH_3)_4Cl_2*H_2O$] y en los catalizadores de Paladio es el cloruro de tetraaminpaladio (II) hidratado [$Pd(NH_3)_4Cl_2*H_2O$].

Los iones complejos ($Pd(NH_3)_4^{+2}$ y $Pt(NH_3)_4^{+2}$) reemplazan a los protones y/o cationes de compensación dentro de la estructura zeolítica, proceso este que ocurre de manera preferencial en la periferia del grano del soporte utilizado, por esta razón se recomienda el uso de un ión competidor (NH_4^+), a fin de obligar la migración del ión precursor al interior del grano del soporte[80].

El método de intercambio-impregnación ha resultado ser el mas eficiente para asegurar una concentración del metal en la proporción deseada, en cada uno de los catalizadores a preparar[34].

El proceso de intercambio-impregnación consiste en diluir la masa del complejo precursor en agua destilada para formar una solución que contenga una concentración del metal próxima a 400 ppm y luego se añade la zeolita. Posteriormente se regula el pH del medio (7 para impregnar Pt y 10 para Pd) agregando una solución de hidróxido de amonio NH_4OH (al 1M para Pt y al 4M para Pd) y se mantiene bajo agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Luego, se evapora a sequedad, calentando a 60°C. Esta evaporación debe ser lenta a fin de asegurar la eliminación del solvente de manera paulatina y evitar pérdida del ión complejo $A(NH_3)_3^{+2}$.

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

Las condiciones utilizadas para el intercambio-impregnación entre el ión precursor y la zeolita H-[Ga]ZSM5, se presentan a continuación:

- Temperatura ambiente.
- Uno (1) a tres (3) gramos de soporte zeolítico (bajo la forma protónica).
- Ión precursor aportado por la sal compleja $A(NH_3)_4Cl_2{*}H_2O$ (A=Pt,Pd).
- Agua destilada necesaria para que la concentración del metal sea de 400 ppm.
- pH = 7 para platino y pH = 10 para paladio.
- Agitación continua de la mezcla por veinticuatro horas (24h) consecutivas.
- Evaporación a sequedad calentando a 60°C.

4.2.2. Activación de los catalizadores bifuncionales

Las condiciones de activación a utilizar con éstos catalizadores son muy específicas, debido a que se corre el riesgo de obtener sólidos muy bien intercambiados pero catalizadores bifuncionales con una fase metálica poco dispersa. A través de la activación, los precursores $Pt(NH_3)_4^{+2}$ y $Pd(NH_3)_4^{+2}$, se reducen a Pt y Pd metálicos, respectivamente.

El proceso de activación de los catalizadores bifuncionales consta de dos etapas: una de calcinación bajo corriente de aire seco, y una de reducción en atmósfera de hidrógeno.

4.2.2.1. Calcinación

En el caso del catalizador bifuncional de Pt/H-[Ga]ZSM5, para calcinar un (1) gramo de sólido, en un reactor de vidrio, se hace pasar aire seco a razón de 5.55ml/g×s y se eleva la temperatura hasta 150°C a una velocidad de 1ºC/min manteniéndose durante dos (2) horas, luego se incrementa a 300°C (a 1ºC/min) y se mantiene este valor por un período de seis hora (6h). El plan de tratamiento térmico se presenta en la figura Nº29.

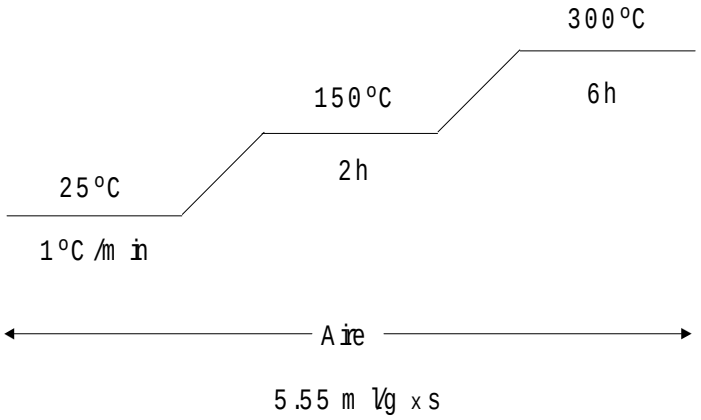


Figura N°29. Protocolo de calcinación para la zeolita Pt/H-[Ga]ZSM5

De manera similar, para calcinar un (1) gramo de catalizador Pd/H-[Ga]ZSM5, se inyecta aire seco a razón de 5.55ml/g*s, elevando la temperatura desde la temperatura ambiental hasta 200°C con una velocidad de 1ºC/min. El sistema permanece así durante dos (2) horas, y finalmente se eleva hasta 500°C (a 1ºC/min.), permaneciendo a esta temperatura no menos de seise (6) horas. En la figura Nº30 se presenta el protocolo de calcinación para el catalizador bifuncional Pd/H-[Ga]ZSM5.

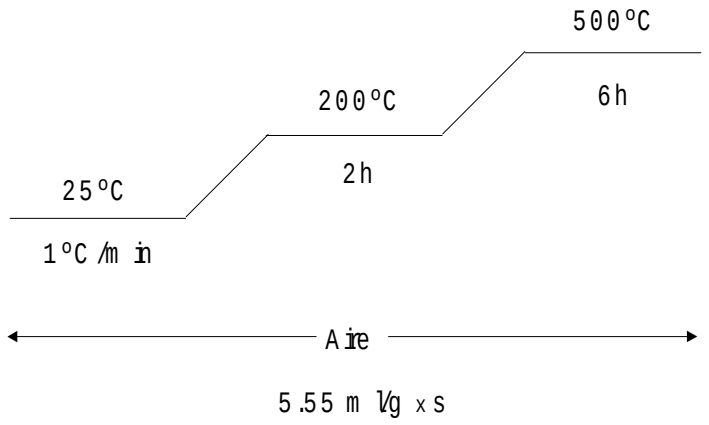


Figura N°30. Protocolo de calcinación para la zeolita Pd/H-[Ga]ZSM5

4.2.2.2. Reducción

Para reducir 100 mg de catalizador A/H-[Ga]ZSM5 (A = Pd, Pt) se hace pasar un flujo de hidrógeno seco de 60ml/min. y se aumenta la temperatura desde la ambiental hasta 500°C, con un incremento de 1ºC/min., manteniéndose por un periodo de seis horas (6h).

4.2.3. Caracterización de los catalizadores bifuncionales

La caracterización de los catalizadores bifuncionales es realizada utilizando las mismas técnicas de caracterización empleadas con el sólido cristalino H-[Ga]ZSM5. Estas zeolitas son caracterizados por las técnicas DRX, adsorción física de nitrógeno, análisis químico elemental mediante la técnica ICP, XPS, RMN-MAS, RPE, MEB,

EDX y MET. Los análisis son realizados en los mismos equipos y bajo las mismas condiciones experimentales de operación con las que se caracteriza al soporte zeolítico.

4.2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X se realiza en los sólidos sintetizados con el objetivo de verificar que la estructura no sufrió modificaciones durante la preparación de los catalizadores bifuncionales.

4.2.3.2. Adsorción física de nitrógeno

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

4.2.3.3. Análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP)

Técnica aplicada con la finalidad de determinar la composición porcentual real de la fase metálica dispersa (Pt y Pd) en la zeolita.

4.2.3.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Técnica de caracterización superficial utilizada para determinar la presencia de componentes específicos y los estados de oxidación de los elementos constituyentes del sólido en diferentes etapas del proceso de impregnación y activación. Permitiendo verificar la incorporación de los metales (Pt y Pd) y observar los cambios ocurridos como consecuencia de la variación de la cantidad en la impregnación de los mismos en el soporte.

4.2.3.5. Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS)

Esta técnica permite observar las modificaciones de los ambientes que rodean al Galio por la incorporación de diferentes concentraciones de metal (Pt y Pd) en la estructura zeolítica. Los catalizadores a analizar deben ser sometidos al mismo pretratamiento con acetíl-acetona al que se expone el soporte, de forma similar a la mencionada anteriormente.

4.2.3.6. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Técnica auxiliar que permite determinar los cambios en los estados electrónicos de los catalizadores sintetizados, visualizando la formación de especies diamagnéticas o paramagnéticas en la estructura zeolítica.

4.2.3.7. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La dispersión de la fase metálica en los catalizadores preparados es determinada con esta técnica, para ello es empleado un Microcopio Electrónico de Transmisión Marca Phillips Modelo CM-10 perteneciente al Centro de Microbiología del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Previo al análisis se prepara la muestra, en forma de polvo, sobre una rejilla por dispersión colocando una pequeña cantidad en una solución de alcohol al 30% y aplicando ultrasonido por 5 minutos, luego una porción es tomada con una pipeta y se aplica una gota sobre una rejilla cubierta con colodión y carbón, para finalmente secarla con una lámpara con bombillo de 100w.

El microcopio es operado a 120Kv de aceleración y se evaluarán los catalizadores con cantidades de metal extremo, es decir, los catalizadores de Pt y Pd de 0.1 y 1%, respectivamente.

4.2.3.8. Reacciones de caracterización

4.2.3.8.1. Reacción de hidrogenación de tolueno

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

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

- Temperatura de reacción: 110°C.
- Presión total: 1 atm.
- Relación de presiones parciales $P_{H2}/P_{Tolueno}$: 4
- Velocidad de tiempo espacial (WSHV): $21.5h^{-1}$

4.2.3.8.2. Reacción de hidrocraqueo de n-C_7

Esta reacción de hidrocraqueo se lleva a cabo con el objetivo de evaluar la acidez y la función hidro-deshidrogenante de la fase metálica de los catalizadores bifuncionales preparados, más específicamente, para evaluar el efecto de la denominada función balance (número de centros metálicos / número de sitios ácidos).

La reacción se realiza bajo las siguientes condiciones de operación:

- Temperatura de reacción: 350°C
- Presión total: 1 atm.
- Relación de presiones parciales de los reactivos ($P_{H2}/P_{n\text{-}C7} = 4$)

La reacción se realiza a 350°C, a presión atmosférica y con una relación H_2/n-heptano igual a 4 para cubrir todo el rango de conversión (2-80%) y obtener una distribución detallada de los productos. En la misma se emplean diferentes pesos de catalizador (50-200 mg) y/o diferentes flujos de n-heptano (0.1-12 ml/h)[5].

Las reacciones modelo de caracterización (hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-C7) de los catalizadores bifuncionales de Pt y Pd, se realizarán en un equipo ubicado en el Laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela. El equipo esta conformado principalmente por tres sistemas:

1. Sistema de alimentación y medición de reactivos:

Conformado por todos los dispositivos especiales (válvulas y conexiones) para alimentar los reactivos al reactor, incluyendo una percusora Kd Scientific de una sola jeringa.

2. Sistema de reacción:

Constituido por un horno eléctrico tubular que proporciona calor a un reactor tubular de vidrio que esta conectado a un espiral de precalentamiento, el mismo asegura que el reactivo (tolueno o n-heptano) llegue en forma gaseosa al lecho catalítico. La temperatura del horno es medida por un termopar y regulada por un controlador de temperatura PID Self&Tune plus para mantener las condiciones térmicas de la reacción antes mencionada.

3. Un sistema de análisis de productos:

Los productos de la reacción pasan a través de tubería termostatizada mediante una manta de calentamiento y son recogidos en una trampa de efluentes o alimentados a un cromatógrafo de gases HP 5890 con una columna capilar OV-101 de 25m de longitud cuando la válvula de inyección al cromatógrafo se encuentra abierta. En el cromatógrafo es determinada la composición de los efluentes del reactor que posteriormente son impresos en un integrador.

En la figura N°31 se muestra un diagrama esquemático de este equipo.

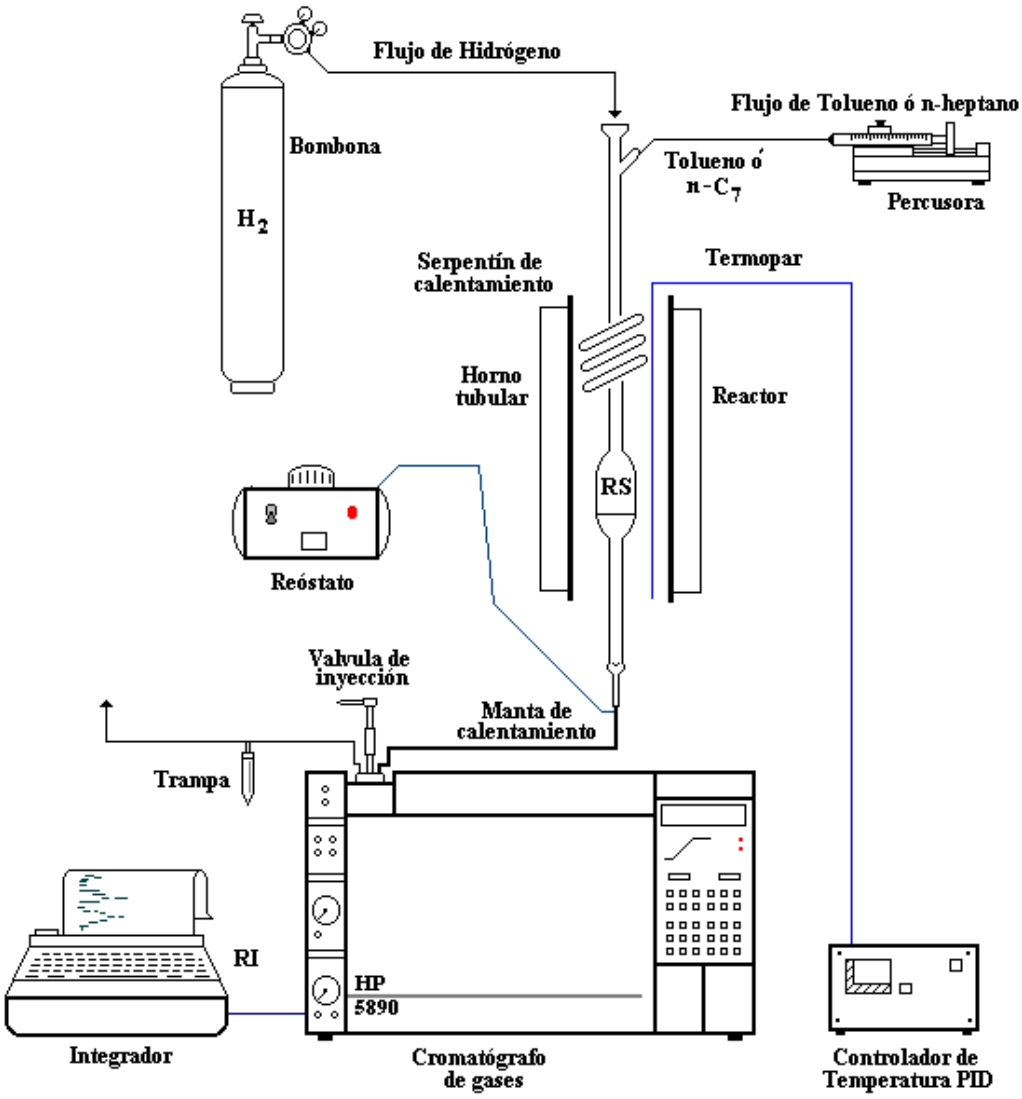


Figura N°31. Diagrama esquemático del equipo de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano

En las figuras Nº32 y 33 se muestran los cromatogramas característicos de las reacciones de Hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano respectivamente.

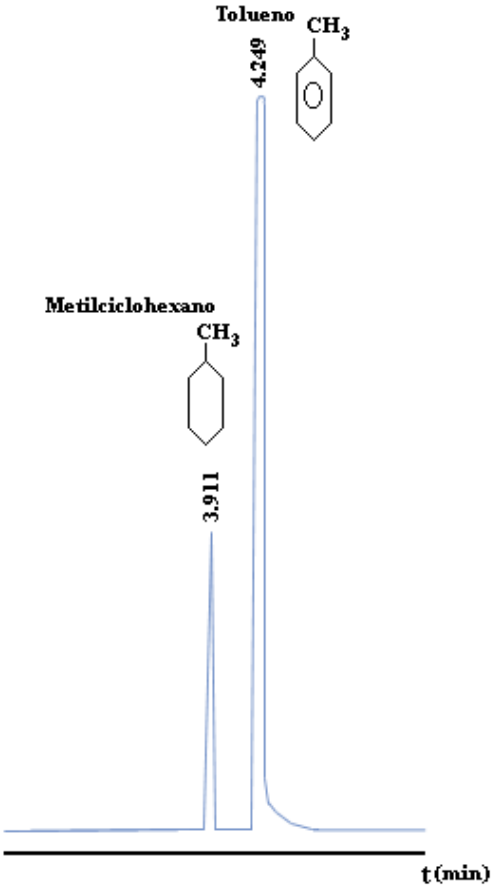


Figura Nº32. Cromatograma característico de la hidrogenación de tolueno

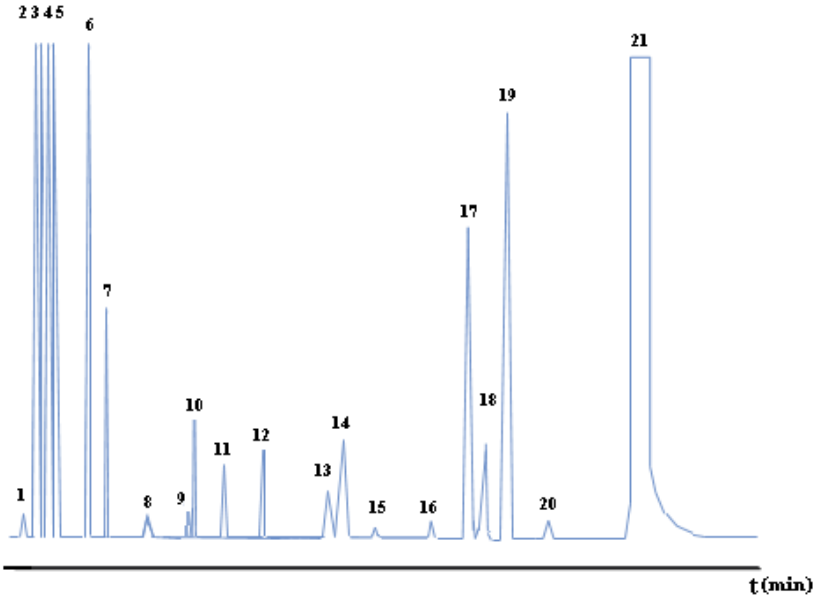


Figura Nº33. Cromatograma característico de la reacción de hidrocraqueo de n-heptano

Los productos del cromatograma característico de la transformación de n-heptano son:

1) metano
2) etano
3) Propano
4) iso-butano
5) n-butano
6) iso-pentano
7) n-pentano
8) dimetil-2,2 butano
9) dimetil-2,3 butano
10) metil-2 pentano
11) metil-3 pentano
12) n-hexano
13) dimetil-2,2 pentano
14) dimetil-2,4 pentano
15) trimetil-2,2,3 tolueno
16) dimetil-3,3 pentano
17) metil-2 hexano
18) dimetil-2,3 pentano
19) metil-3 hexano
20) etil-3 pentano
21) n-heptano

En la Tabla Nº15 se muestra la distribución de los productos del cromatograma característico de la transformación de n-heptano.

Tabla Nº15. Distribución de productos de la reacción de hidrocraqueo de n-heptano

Productos de craqueo	Productos de isomerización	
metano (C_1)	Compuestos	Compuestos
etano (C_2)	Mono-ramificados	Bi-ramificados
Propano (C_3)	metil-2 pentano	dimetil-2,2 butano
iso-butano (i-C_4)	metil-3 pentano	dimetil-2,3 butano
n-butano (n-C_4)	metil-2 hexano	dimetil-2,2 pentano
iso-pentano (i-C_5)	metil-3 hexano	dimetil-2,4 pentano
n-pentano (n-C_5)	etil-3 pentano	trimetil-2,2,3 tolueno
n-hexano (n-C_6)		dimetil-3,3 pentano
n-heptano (n-C_7)		dimetil-2,3pentano

4.3. TRANSFORMACIÓN DE ACETONA A METILISOBUTIL CETONA (MIBK)

La reacción de transformación de acetona a metilisobutilcetona (MIBK), puede realizarse en una sola etapa aparente empleando un catalizador bifuncional[36], cuya función ácida permita catalizar las etapas de aldolización y deshidratación, mientras que la función hidro-deshidrogenante se encargaría de la hidrogenación selectiva del doble enlace olefínico de la acetona α-β insaturada (MO); la cual es formada previamente por deshidratación de la diacetonalcohol (DA). Esta reacción se lleva a cabo en un reactor dinámico bajo condiciones de operación mencionadas a continuación.

La síntesis de la metil isobutil cetona (MIBK) a partir de la acetona y el hidrógeno se llevará a cabo utilizando catalizadores bifuncionales del tipo Pt,Pd/H-[Ga]ZSM5 bajo las siguientes condiciones de reacción[36]:

- Temperatura de reacción: 160°C
- Presión total: 1 atm.
- Relación de presiones: $P_{Ac}/P_{H2} = 3$
  - Presión parcial de acetona: 0,75atm.
  - Presión parcial de hidrógeno: 0,25atm.
- Velocidad Espacial (WSHV): variable (a partir de $9{,}4h^{-1}$)

El equipo utilizado en la transformación de acetona a MIBK se encuentra ubicado en el laboratorio de Refinación y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, su diagrama esquemático es mostrado en la figura Nº34. Esta constituido por tres sistemas:

1. Sistema de alimentación y medición de reactivos:

Constituido por las líneas, válvulas y accesorios necesarios para introducir los reactivos al reactor. En esta sección se encuentra incluida la perfusora Metrohm 725 Dosimat, la misma permite la inyección de un flujo fijo de acetona al reactor.

2. Sistema de reacción:

Este sistema esta conformado por un horno refractario que suministra el calor necesario a un reactor tubular de vidrio de lecho fijo conectado a un serpentín, para garantizar que el reactivo llegue en forma gaseosa al lecho catalítico; adicionalmente posee un termopar que permite medir la temperatura del lecho, la cual es regulada por un controlador de temperatura PID Self&Tune Plus.

3. Sistema de recuperación y análisis de productos:

Los efluentes del reactor pasan directamente a través de una válvula de inyección a un cromatógrafo conectado en línea, o a una trampa para productos de reacción según sea su posición. El análisis de las muestras son realizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo HP 6890, equipado con un detector de ionización a la llama y una columna capilar de tipo CHROMPACK SIL 5 CB de 30m de longitud; 0,25mm de diámetro nominal y una composición de 5% feníl metíl siloxano, la cual permite la determinación de la composición de los productos generados por la mezcla reaccionante a diferentes tiempos de reacción y velocidades espaciales.

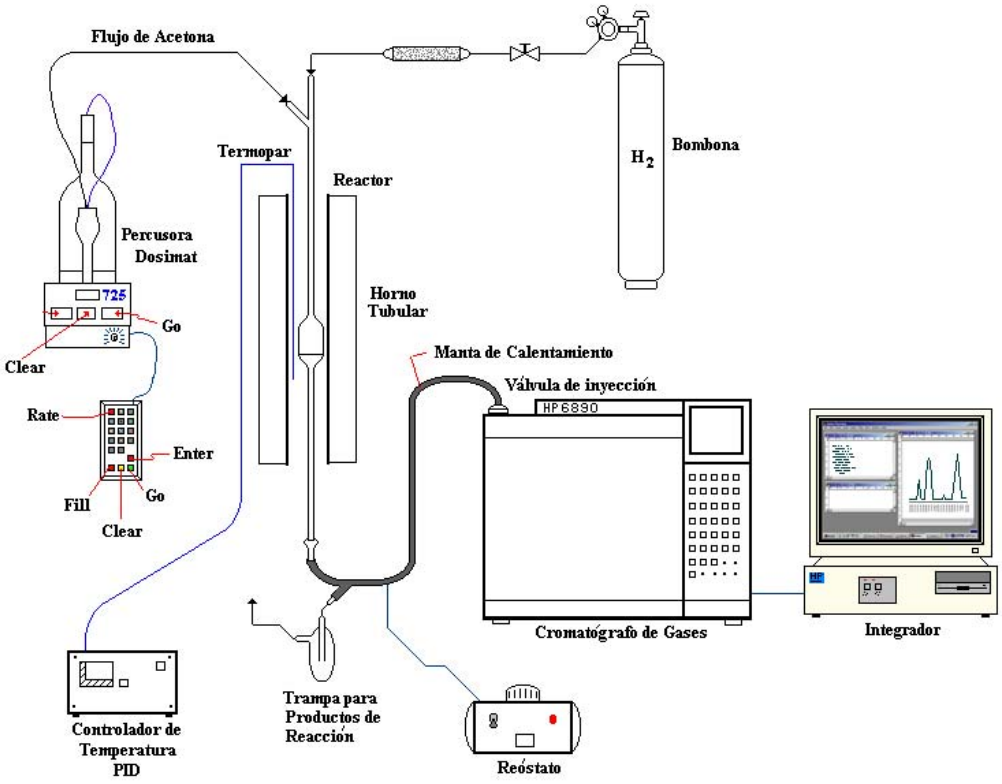


Figura N°34. Diagrama esquemático del equipo para la transformación de la acetona a MIBK

Los resultados obtenidos registrados en el integrador marca Hewlett Packard, permite obtener los cromatogramas respectivos, a continuación en la figura Nº35 se muestra un cromatograma característico a manera de ejemplo.

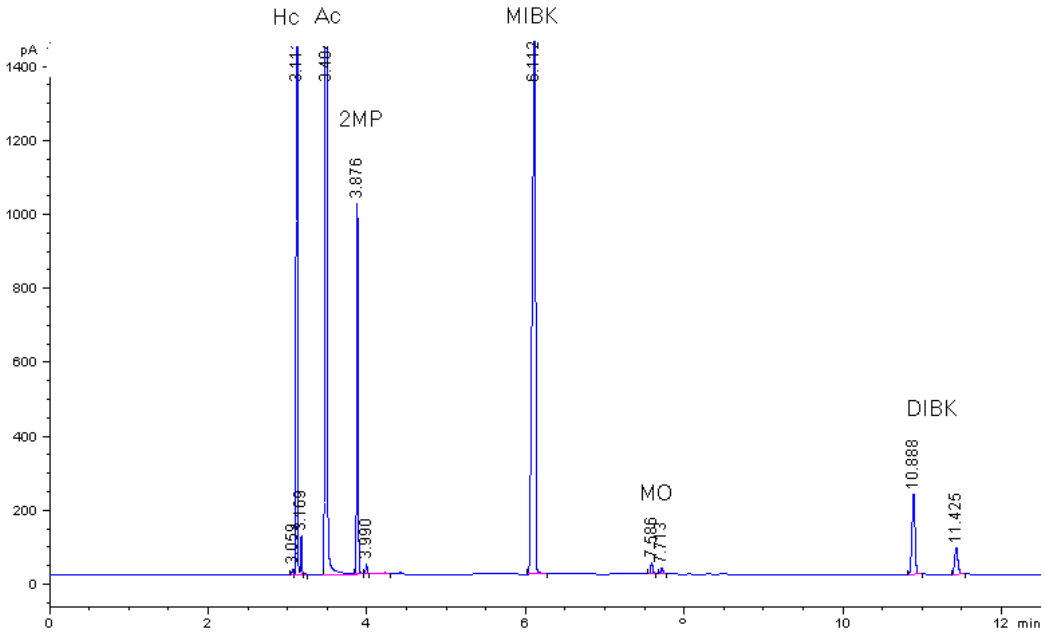


Figura Nº35. Cromatograma característico de la reacción de transformación de Acetona a MIBK

5. CAPÍTULO DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos sobre los sistemas estudiados en el presente Trabajo Especial de Grado, así como los determinados con el empleo de otro sistema utilizado como comparación. La misma se ha estructurado en tres partes para su mejor comprensión: la primera y segunda parte, corresponden a la caracterización físico-química de la zeolita sintetizada y de los catalizadores bifuncionales preparados; esta última ha sido complementada por las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano. La tercera parte está constituida por el estudio realizado sobre los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 en la reacción bajo estudio, la transformación de acetona a MIBK.

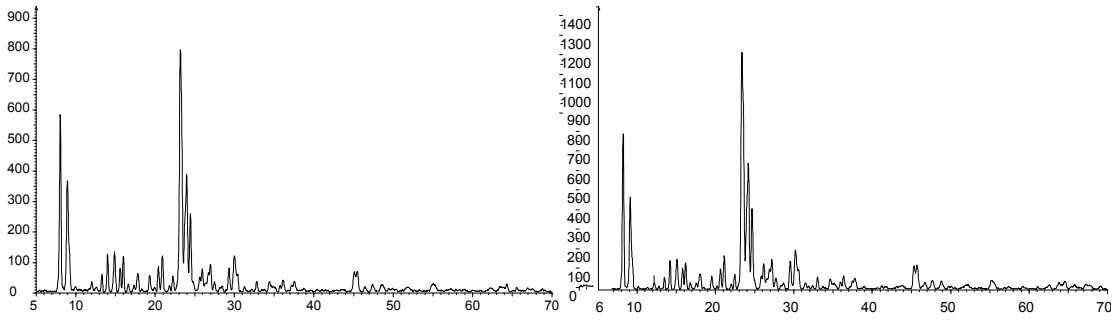
Como ha sido mencionado en la sección anterior, a los soportes zeolíticos galosilicato y aluminosilicato se les ha introducido una fase metálica de platino y paladio, empleando como precursores las sales complejas de $Pt(NH_3)_4Cl_2$ y $Pd(NH_3)_4Cl_2$, utilizando en cada uno de los casos el método de intercambio-impregnación para garantizar que todo el metal quede en la estructura. Los sólidos preparados fueron calcinados y reducidos siguiendo los protocolos establecidos para favorecer la mayor dispersión posible del metal en la zeolita[81]. Finalmente, los catalizadores bifuncionales obtenidos han sido evaluados por las técnicas de caracterización de DRX, IR, ASE, ICP, XPS, RMN, RPE, MET, MEB, EDX, y las reacciones de caracterización de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano. Adicionalmente, estos análisis han sido complementados con una evaluación catalítica a través de la transformación de acetona a MIBK.

El aluminosilicato tipo MFI utilizado como soporte en la preparación de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Al]ZSM5 y Pd/H-[Al]ZSM5, empleado como sistema de comparación, ha sido suministrado al Laboratorio de Petróleo y Petroquímica de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela por el Lic. Ricardo Morales, sólido sintetizado durante su Tesis de Pregrado a presentar ante la Universidad Simón Bolívar[82].

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES ZEOLÍTICOS

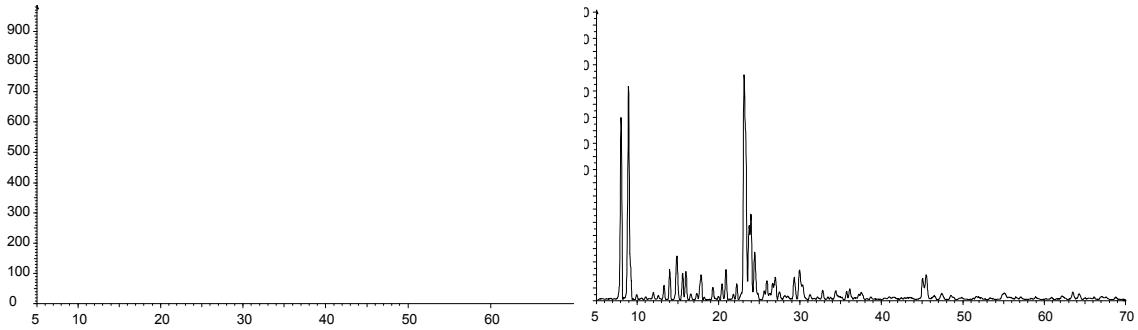
5.1.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

Esta técnica ha sido empleada con la finalidad de identificar los soportes zeolíticos en su forma protónica como del tipo MFI, con apoyo de los difractogramas correspondientes a las zeolitas patrones. La comparación de los difractogramas de DRX de las muestras sintetizadas con el patrón reportado se realiza de manera cualitativa comparando los ángulos (2θ) de las líneas de difracción observadas. En las figuras Nº36 y 37 se presentan los diagramas de rayos X de las zeolitas sintetizadas y de los patrones utilizados como referencia.



(a) **(b)**

Figura Nº36. Difractograma de rayos-X, **(a)** H-[Ga]ZSM5 en forma protónica, **(b)** patrón de referencia del H-[Ga]ZSM5



(a) **(b)**

Figura Nº37. Difractograma de rayos-X, **(a)** H-[Al]ZSM5 en forma protónica y **(b)** patrón de referencia del H-[Al] ZSM5

En las figuras Nº36(a) y 37(a) es posible observar que los sólidos analizados presentan difractogramas bien definidos, con picos característicos de las zeolitas tipo MFI[76, 77] evidenciando la ausencia de otras fases cristalinas. Las posiciones de los picos de difracción corresponden a los de los difractogramas utilizados como patrones de referencia y la buena definición de las señales indica un alto grado de orden estructural. Adicionalmente, los mismos presentan líneas bases bastante planas, lo cual confirma la escasa presencia de material amorfo en las muestras analizadas.

En base a los resultados obtenidos se puede decir que han sido obtenidos sólidos bastante cristalinos con simetría ortorrómbica como era de esperarse[83], lo cual parece indicar que ambos soportes, H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 presentan un alto grado de pureza y cristalinidad.

De igual manera es posible realizar una comparación cuantitativa de la cristalinidad de los soportes, por medio de la relación de la intensidad relativa de las líneas de difracción características de la muestra problema con las intensidades relativas de las líneas de difracción de una muestra tomada como referencia, por comparación de las unidades de los picos ubicados entre 22 y 25º 2Θ CuK (Apéndice II)[84].

De acuerdo a este análisis el soporte zeolítico galosilicato (H-[Ga]ZSM5) presenta un porcentaje de cristalinidad del 99.7%, mientras que en el soporte aluminosilicato (H-[Al]ZSM5) es del 90.6%, resultados que confirman las aseveraciones realizadas anteriormente.

5.1.2. Infrarrojo (IR)

La técnica de infrarrojo ha sido utilizada en el presente estudio con el objetivo de confirmar el resultado obtenido por difracción de rayos-X con la muestra del galosilicato. En este sentido, en la figura Nº38 se muestra el espectro de IR para el sólido H-[Ga]ZSM5.

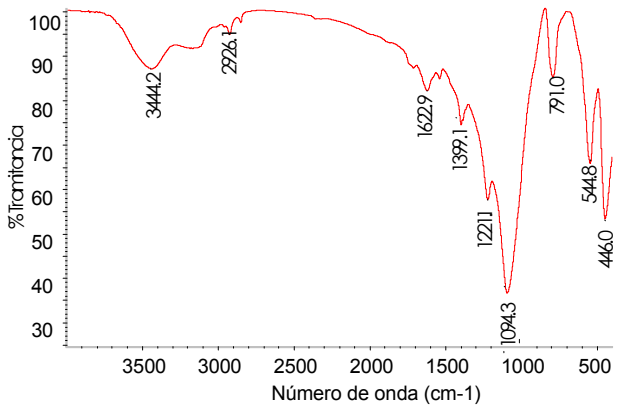


Figura Nº38. Espectro de IR del soporte zeolítico H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº38 se puede observar que la muestra sintetizada presenta sólo las bandas características de la zeolita ZSM5[(85)]. La comparación del resultado obtenido con la asignación completa de las bandas de IR reportadas en la bibliografía se muestra en la tabla Nº16 presentada a continuación.

Tabla Nº16. Bandas características de IR de las zeolitas ZSM5

Sólido	Estiramiento Asimétrico		Estiramiento Simétrico		Doble anillo	Enlace T-O
$ZSM5_{Teórico}$	1225.0	1093.0	790.0	-	550.0	450.0
$ZSM5_{Exp.}$	1221.1	1094.3	791.0	-	544.8	446.1

La banda ubicada a 550 cm^{-1} es asignada a un doble anillo de cinco tetraedros, fuertemente distorsionado, formado por la combinación de dos unidades secundarias de construcción, C_5T_1, típicas de las zeolitas tipo MFI[86]. Sin embargo, es difícil cuantificar la intensidad de la misma con la metodología empleada para la fabricación de la pastilla (Apéndice III), es más adecuado utilizar la relación de densidades ópticas de las bandas ubicadas entre 550 y 450 cm^{-1}.

La utilización de la relación I_{550}/I_{450} en la modalidad de absorbancia para determinar el porcentaje de pureza de los sólidos sintetizados se basa en el hecho de que la zeolita ZSM5 presenta dos bandas entre 550 y 450 cm^{-1}, mientras que la sílica amorfa sólo muestra la banda a 450 cm^{-1} [85]. En base a esta acotación se pudo determinar que la relación I_{550}/I_{450} se encuentra alrededor de 0.8, valor característico de zeolitas tipo MFI que posen un alto grado de pureza y cristalinidad, confirmando de esta manera el resultado reportado previamente por DRX.

5.1.3. Análisis Químico por Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP)

La técnica de análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP) permite determinar la cantidad porcentual de cada uno de los elementos presentes en la muestra analizada.

A través de los resultados obtenidos es posible estimar la relación de los metales que forman parte de la estructura. Para este caso en particular, por tratarse de un galosilicato y un aluminosilicato fue posible establecer la relación silicio/galio y

silicio/aluminio total presente en ambos sólidos. De igual manera, se pudo calcular la fórmula teórica de malla, el número de sitios ácidos teóricos por gramo de catalizador y el peso molecular de los sólidos analizados (Apéndice IV).

Sin embargo, el número de sitios ácidos teóricos obtenidos no necesariamente corresponde con los sitios ácidos activos de los sólidos, debido a que sólo los átomos de galio y aluminio intra-reticulares, es decir en conformación tetraédrica, son capaces de generar los sitios ácidos Brönsted. A continuación se presentan en la Tabla Nº17 los resultados obtenidos de los análisis realizados por ICP a los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5.

Tabla Nº17. Características físico-químicas de los soportes zeolíticos

Sólido	Relación Si/Metal estructural	Fórmula de malla	Sitios ácidos teóricos $nA*10^{20}$ (sitios/g)	Peso Molecular (g/mol)
H-[Ga]ZSM5	16	$H_{5.48}Na_{0.06}Ga_{5.54}Si_{90.35}O_{192}$	5.54	6023.0
H-[Al]ZSM5	15	$H_{5.94}Na_{0.16}Al_{6.10}Si_{90.00}O_{192}$	6.10	5768.8

5.1.4. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

La adsorción física de nitrógeno es una técnica de caracterización que juega un papel muy importante en catálisis heterogénea. La misma ha sido utilizada en la determinación del área superficial específica (ASE) de los sólidos bajo estudio (Apéndice V), con el objetivo de verificar que los soportes zeolíticos utilizados no presenten una porosidad bloqueada, lo cual contribuiría a una drástica disminución de su área superficial interna, limitando de esta manera el número de sitios sobre los cuales se llevarían a cabo las transformaciones químicas, mermando así tanto su capacidad de adsorción como su actividad catalítica.

Los resultados obtenidos sobre los estudios realizados en los soportes zeolíticos son reportados en la Tabla Nº18.

Tabla Nº18. Área superficial específica de los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5

Soporte zeolítico	Área superficial específica experimental (m^2/g)	Área superficial específica teórica (m^2/g)
H-[Ga]ZSM5 (16)	380	390
H-[Al]ZSM5 (15)	373	370

En base a estos resultados es posible apreciar que las áreas superficiales específicas de ambos sólidos están muy próximas a los resultados reportados en la bibliografía[87], lo cual permite deducir que estas zeolitas presentan una estructura con porosidad abierta y un tamaño de poro mediano característico de estructuras tipo MFI, esto último corrobora los resultados obtenidos por DRX.

5.1.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Los soportes zeolíticos galosilicato (H-[Ga]ZSM5, Si/Ga=16) y aluminosilicato (H-[Al]ZSM5, Si/Al=15) a utilizar en la preparación de los catalizadores bifuncionales, se han evaluado por la técnica de caracterización de XPS con el fin de determinar los elementos o compuestos constituyentes de las muestras a nivel superficial, así como su estado de oxidación, y adicionalmente establecer la relación silicio/metal estructural a nivel superficial (Si/M, con M = Ga, Al) de los sólidos analizados.

En los análisis de XPS sobre el soporte galosilicato, se han estudiado las regiones de Ga2p y Ga3d para el Galio, Si2s y Si2p para el Silicio, y adicionalmente las regiones del O1s, O2s y C1s correspondientes a las señales del oxígeno y carbono, respectivamente. Mientras que para el aluminosilicato se ha estudiado la región del Al2p para el aluminio, en sustitución de la señal de galio.

Adicionalmente, se ha analizado una muestra de Ga_2O_3 preparada a partir de nitrato de galio para establecer la energía de enlace característica de esta señal bajo las condiciones de operación utilizada, con el objetivo de que la misma sirva de apoyo en consideraciones posteriores. Estudiando los niveles de fotoemisión del Ga3d, O1s y C1s para el galio, oxígeno y carbono, respectivamente. En todos los casos se ha tomado al C1s a 284.6 eV como parámetro de estandarización para la corrección de todas las energías de enlace de las señales obtenidas.

En estudios previos realizados sobre el galosilicato, obtenido en su forma protónica a una temperatura de calcinación de 500ºC, se pudo visualizar por medio del espectro de fotoemisión del C1s que todavía se encontraban presentes en la muestra residuos del agente orientador (TPA) utilizado en la síntesis de la zeolita, el cual posiblemente afectaría las propiedades físico-químicas de la misma. Por esta razón, se procedió a modificar ligeramente el protocolo de calcinación utilizado, estableciéndose una nueva temperatura de calcinación para el soporte a 550ºC. Esta nueva condición no se considera que contribuya a una posible degaliación del sólido, de acuerdo a los resultados reportados en la bibliografía[88].

Otros estudios realizados por Liu y colaboradores[89] sobre el proceso de calcinación realizado a 550ºC para eliminar completamente las moléculas del agente orientador en el galosilicato, permitieron comprobar la ausencia de cambios en la simetría de los granos del sólido sintetizado. No obstante, los principales cambios debido a la modificación en la temperatura de calcinación se observaron en el aumento de las intensidades relativas de los picos (101) y (200) en la región (2Θ) entre 6-10º, mostrando los efectos del agua y las moléculas orgánicas.

La figura Nº39 muestra una comparación de los estudios de XPS realizados en la región del O2s y Ga3d sobre los soportes zeolíticos galosilicato (Si/Ga=16) y aluminosilicato (Si/Al=15) en su forma protónica.

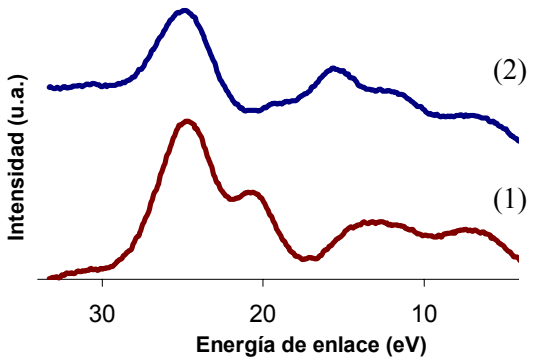


Figura Nº39. Espectros de XPS de la región O2s de los sólidos **(1)** H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC; **(2)** H-[Al]ZSM5 reducido a 500ºC

En la misma es posible apreciar la significativa diferencia en la región cercana a los 20 eV, relacionada a la ausencia de la señal de galio (Ga3d) en el sólido aluminosilicato, tal y como era de esperarse. De igual manera, en la figura Nº40 se muestran los espectros de fotoemisión del O2s y Ga3d en los sólidos H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Ga_2O_3, respectivamente.

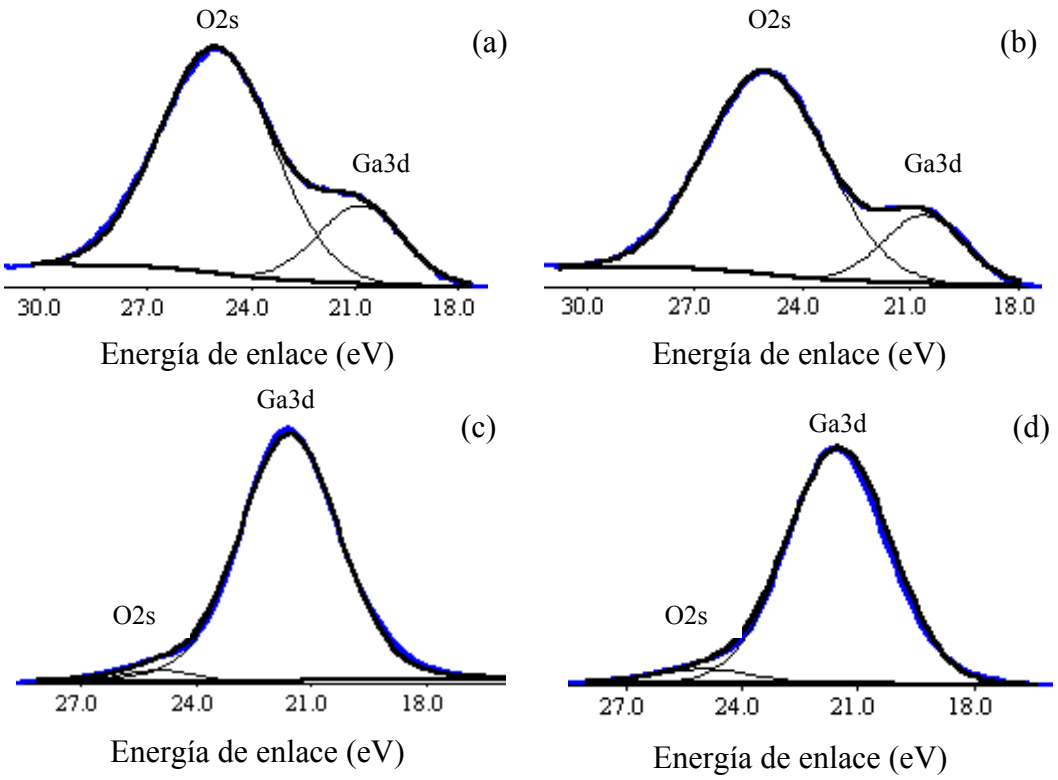


Figura Nº40. Espectros de XPS de la región O2s y Ga3d. **(a)** H-[Ga]ZSM5 calcinado a 550ºC, **(b)** H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC, **(c)** Ga_2O_3 calcinado a 500ºC, **(d)** Ga_2O_3 reducido a 500ºC

En estas figuras se observa como la señal del Ga3d es parcialmente solapada por el O2s ubicada a 25.0 eV. Las muestras H-[Ga]ZSM5 calcinada en corriente de aire a 550ºC (Figura Nº40 **(a)**) y H-[Ga]ZSM5 reducida en atmósfera de hidrógeno a 500ºC (Figura Nº40 **(b)**) presentan a la especie de Galio a una energía de enlace de alrededor de los 20.6 eV en un sólo estado de oxidación relacionado a Ga^{III} [90]. Adicionalmente, se puede visualizar que no hay cambios apreciables en las señales del sólido calcinado y reducido producto de la culminación del proceso de activación.

Esto último ha sido corroborado por los análisis realizados a la muestra de Ga_2O_3 calcinado y reducido (Figura Nº 40 **(c)** y **(d)**), los cuales muestran una señal a una energía de enlace de 21.5 eV atribuible a Ga, posiblemente en conformación

tetraédrica, generado por las moderadas condiciones térmicas aplicadas al sólido durante las etapas de su activación.

Finalmente, los análisis realizados a los soportes galosilicato y aluminosilicato, han permitido cuantificar las señales de silicio, galio y aluminio presentes en las muestras, por medio de las cuales se ha podido establecer las relaciones Si/Ga y Si/Al de ambos sólidos a nivel superficial. Los resultados obtenidos son reportados en la tabla Nº19.

Tabla Nº19. Relación silicio metal estructural, Si/M (M=Ga, Al) superficial de los catalizadores H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5

Catalizadores	$(Si/M)_{XPS}$
H-[Ga]ZSM5	16.2
H-[Al]ZSM5	14.1

En la misma es posible apreciar, que las relaciones determinadas a partir de los resultados obtenidos por XPS a nivel superficial, son muy similares a los resultados obtenidos por análisis químico por emisión atómica, lo que nos indica que nos encontramos en la presencia de sólidos que poseen una estructura homogénea y una similar densidad de sitios ácidos.

5.1.6. Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS)

La Resonancia Magnética Nuclear ha sido utilizada en esta investigación como una herramienta para la caracterización del galosilicato tipo MFI, al aportar información estructural detallada sobre el entorno local de los núcleos estudiados (^{71}Ga y ^{29}Si).

5.1.6.1. RMN-MAS del ^{71}Ga

Trabajos previos sobre las zeolitas del tipo H-[Ga]ZSM5, demuestran que las señales de estos sólidos están desplazadas a campos magnéticos más elevados que los correspondientes aluminosilicatos[91].

En la figura Nº41 se presenta el espectro de ^{71}Ga en RMN-MAS del sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16), expuesto durante veinticuatro horas (24h) a una atmósfera saturada en Acetíl-acetona (acac) de acuerdo a lo recomendado en la bibliografía[88].

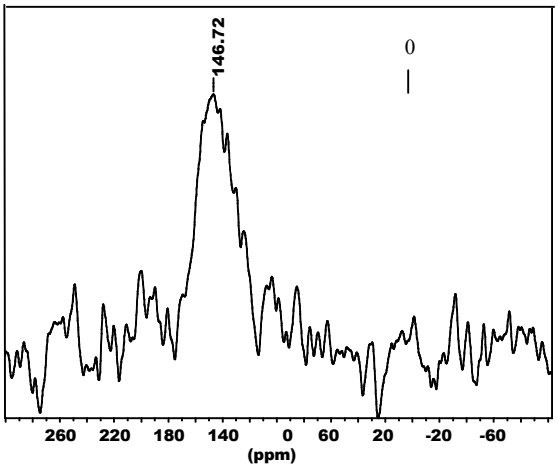


Figura Nº41. Espectro ^{71}Ga en RMN-MAS H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

La figura Nº41 sólo muestra una señal a δ=+146,72 ppm relacionada al ión Ga^{+3} identificada como especie de galio en coordinación tetraédrica[92]. En concordancia con los resultados de XPS, no se detectaron otras especies de Ga, en particular las que pudieran atribuirse a Ga(III) en coordinación octaédrica, como por ejemplo Ga_2O_3 que haya sido segragado por los tratamientos térmicos aplicados.

Finalmente, en otros estudios[91] se ha encontrado una correlación lineal entre los desplazamientos químicos de las señales de ^{27}Al y ^{71}Ga, la cual resulta sumamente útil en la interpretación de los datos de RMN-MAS en el estudio de zeolitas con moléculas de Galio sustituidas, permitiendo una mayor comprensión de los resultados obtenidos en esta señal.

5.1.6.2. RMN-MAS del ^{29}Si

El espectro en Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS) de ^{29}Si del soporte H-[Ga]ZSM5 es presentado en la figura mostrada a continuación.

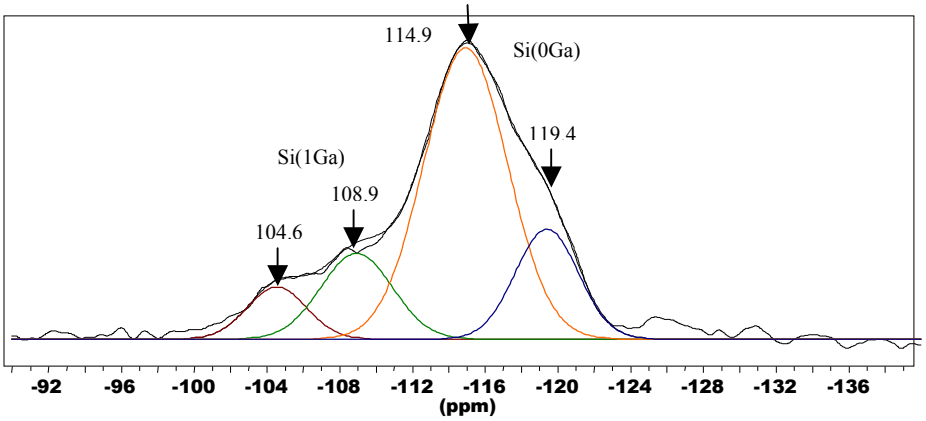


Figura Nº42. Espectro de ^{29}Si en RMN-MAS del sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

La figura Nº42 permite observar la presencia de cuatro señales ubicadas a δ=-104.6, δ=-108.9,δ=-114.9, δ=-119.4, respectivamente. Es conocido que en las estructuras cristalinas como las zeolitas, sus principales señales se encuentren ubicadas a δ=-109, δ=-115, las cuales son asignadas a los grupos Si(1Ga) y Si(0Ga)[91], respectivamente. Adicionalmente, todas aquellas señales presentadas a campos magnéticos superiores podrían ser asignadas a sitios estables de Si(0Ga) localizados en la estructura cristalina del pentasil.

Sin embargo, es posible que las mismas sean perturbadas por la disminución en los ángulos Si-O-Si en los sitios de reemplazo por incorporación del Galio, los cuales deben ser balanceados por el incremento de los ángulos vecinos, causando el desplazamiento de la señal[93]. Este razonamiento se puede realizar de manera similar para el caso del hombro de la señal de Si(1Ga) (δ=-109 ppm), debido a que la densidad electrónica es mayor en esa zona. Estos resultados plantean la posible presencia de defectos que sólo se forman en muestras con bajo contenido de galio[89],

sugiriendo que el pico en δ=-104 ppm pudiera deberse a un solapamiento del pico Si(1Ga) y el defecto en la señal.

Es posible realizar una evaluación del porcentaje de cada Si(nGa) al determinar las proporciones de intensidades de los diferentes ambientes químicos que rodean al núcleo del silicio basado en la deconvolución de los espectros de ^{29}Si en RMN-MAS, lo que permite cuantificar el aporte de los defectos estructurales a la señal de $I_{Si(1Ga)}$. De esta manera se puede calcular la relación (Si/Ga) intrareticular a través de una integración adecuada, utilizando la ecuación de Klinowski[94] presentada en la sección 3.5.5. del capítulo 3, e igualmente determinar analíticamente la existencia de especies de galio extraestructurales por comparación con los resultados de análisis químico por emisión atómica de la zeolita. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla Nº20.

TablaNº20. Resultado del análisis de ^{29}Si RMN- MAS sobre el sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Sólido	Si(nGa)	δ (ppm)	$(Si/Ga)_{RMN}$	$(Si/Ga)_{Quím}$	$(Si/Ga)_{Extraestruc.}$	Ga × $c.u._{Extraestruc.}$
H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-104.6 -108.9	19.60	16.0	3.6	20.9
	Si(0Ga)	-114.9 -119.4				

c.u.≡ celda unitaria

La técnica de caracterización de RMN-MAS es una herramienta ampliamente utilizada para determinar la presencia de especies de Galio extrareticular, a través de una señal ubicada a δ=0 ppm, la cual no se hizo visible en el análisis realizado a la muestra H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº41). Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla Nº20 se puede apreciar que en el galosilicato ha sido posible determinar una aproximación analítica de la presencia de especies de Ga extraestructurales que no se habían observado previamente a nivel superficial por la técnica de XPS en la región del Ga3d, a pesar de la elevada sensibilidad que la caracteriza.

5.1.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica ha sido utilizada para estudiar el comportamiento magnético de las muestras. En la figura Nº43 se presentan los espectros de RPE, a una ganancia de 2×10^4 gauss, del soporte zeolítico galosilicato (H-[Ga]ZSM5, Si/Ga=16) en las dos etapas del proceso de activación, (1) calcinado bajo corriente de aire seco y (2) reducido en atmósfera de hidrógeno.

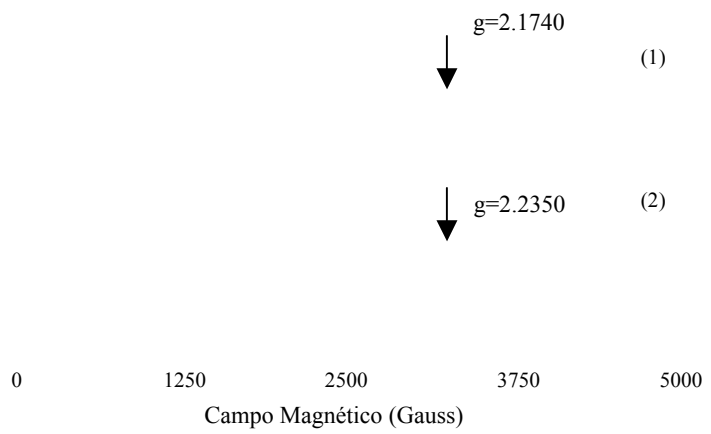


Figura Nº43. Espectro de RPE, **(1)** H-[Ga]ZSM5 calcinado a 550ºC; **(2)** H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC

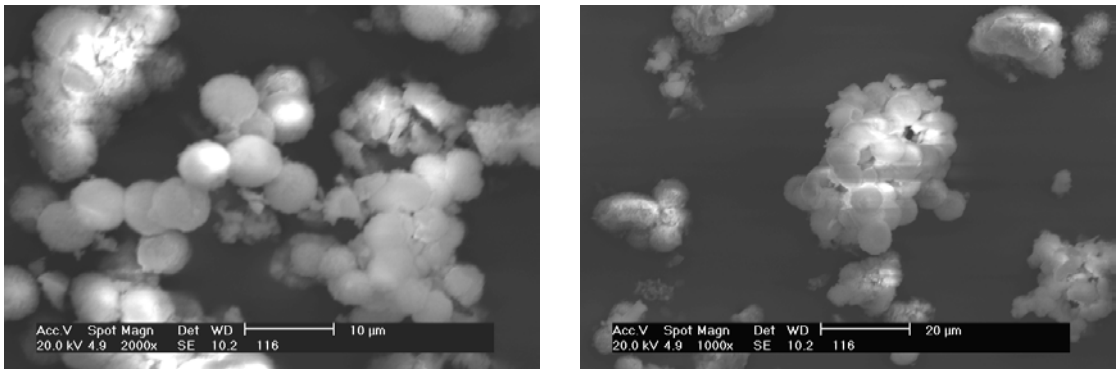
En la figura Nº43 se puede observar que ambas señales son parecidas, y evidencian una actividad magnética. Las mismas son características de especies que forman parte de la estructura, y el cambio que se observa de la muestra calcinada a la muestra reducida pudiera ser atribuible a la posible formación de centros activos en diferentes sitios que estarían actuando como centros paramagnéticos.

Al eliminar el agente orientador durante la etapa de preparación del soporte en forma protónica, quedan electrones libres que generan centros activos con ambientes magnéticos distintos, los cuales son responsables de la envolvente observada alrededor de g = 2.2, por los efectos de los tratamientos que se le han aplicado al sólido.

El soporte reducido (Figura Nº43 (2)) presenta una señal un poco más ancha sugiriendo que la segunda etapa del proceso de activación genera algunos cambios en el estado magnético del sólido, ocasionado presumiblemente por la generación de un mayor número de electrones desapareados.

5.1.8. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido ha permitido la determinación del tamaño y morfología de los granos formados en la zeolita galosilicato tipo MFI. Las micrografías obtenidas a través de esta técnica de caracterización son mostradas en la figura Nº44.



(a) **(b)**

Figura Nº44. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de la zeolita H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), a y b pertenecen a la misma muestra

Los granos del soporte zeolítico galosilicato en forma protónica presentan una morfología esférica con tamaño promedio de partícula de 5.8 micrones, lo cual concuerda con los valores reportado por la bibliografía[93]. Adicionalmente, se puede observar que algunos de los granos se encuentran dispersos (Figura Nº44 (a)) y otros en forma aglomerada (Figura Nº44 (b)).

5.1.9. Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX)

El análisis químico ha sido realizado sobre la muestra H-[Ga]ZSM5 mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (Apéndice VI). En la Tabla Nº21 se reporta la relación Si/Ga determinada por los análisis de EDX realizado sobre varios granos de la muestra.

Tabla Nº21. Relación Si/Ga de la zeolita H-[Ga]ZSM5

Zeolita	$(Si/Ga)_{EDX}$	$(Si/Ga)_{Quím}$
H-[Ga]ZSM5	15.8	16.0

En la tabla Nº21 se observan valores muy similares en la relación Si/Ga determinada por EDX y análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, lo cual ha permitido verificar que efectivamente ha sido obtenido un sólido de una alta densidad de sitios ácidos. Adicionalmente, estos resultados nos indica la confiabilidad del método químico utilizado y de la relación Si/Ga estructural. De igual manera, confirman que nos encontramos en la presencia de un sólido de un alto grado de pureza y cristalinidad de acuerdo a lo reportado previamente por DRX, IR y XPS.

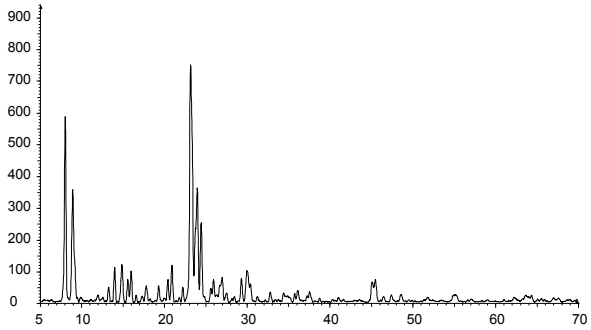
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES BIFUNCIONALES DE GALOSILICATO

Una vez caracterizados los soportes zeolíticos se procedió a la preparación de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 siguiendo los procedimientos descritos en las secciones 4.2.1. y 4.2.2. del capítulo 4. La caracterización de los catalizadores bifuncionales obtenidos ha sido realizada de manera similar a la del soporte zeolítico utilizando de las técnicas de DRX, IR, ASE, ICP, XPS, RMN, RPE, MEB y EDX. Adicionalmente, esta caracterización ha sido complementada mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) y las reacciones modelo de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano.

Los análisis de los catalizadores bifuncionales preparados van a permitir establecer una correlación de sus propiedades físico-químicas con su comportamiento catalítico, y de igual manera predecir el éxito de su aplicación en diversos procesos industriales.

5.2.1. Difracción de Rayos-X (DRX)

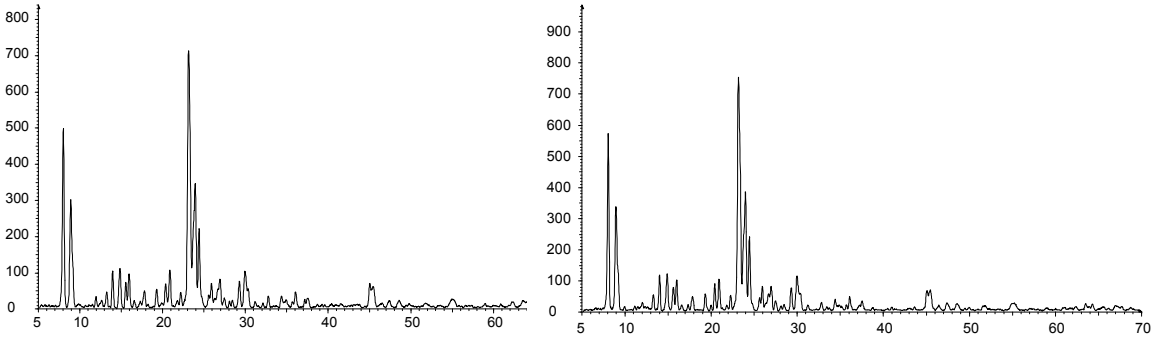
La caracterización por DRX de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº45 y 46, respectivamente) ha permitido verificar que la estructura zeolítica no se ha modificado luego de los tratamientos térmicos aplicados durante la preparación de los catalizadores bifuncionales, y que los mismos han mantenido el alto grado de pureza y cristalinidad presentada por el soporte.



(a) **(b)**

Figura Nº45. Difractogramas de los catalizadores bifuncionales

(a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y **(b)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)



(a) **(b)**

Figura Nº46. Difractogramas de los catalizadores bifuncionales

(a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En la Tabla Nº22 se presentan los porcentajes de cristalinidad de los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato obtenidos por DRX en la etapa previa y posterior al proceso de impregnación de la fase metálica soportada.

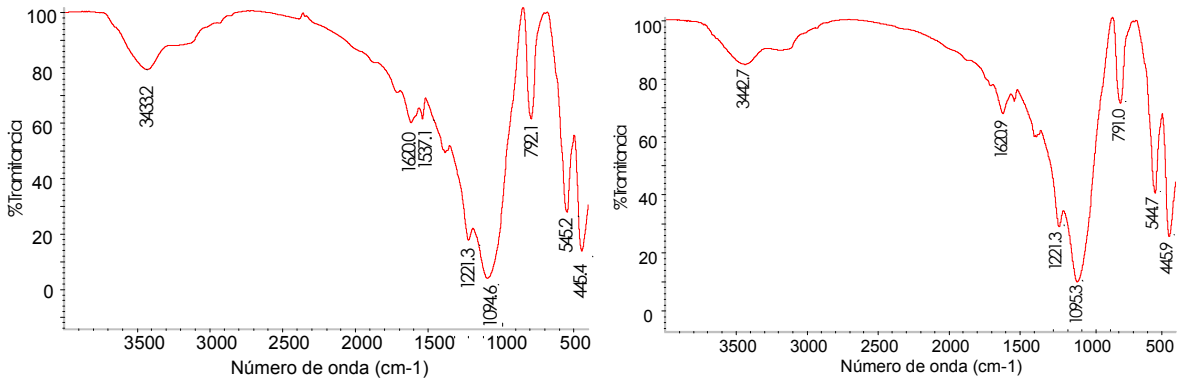
Tabla Nº22. Porcentaje de cristalinidad de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) determinados por DRX

Catalizadores bifuncionales	Porcentaje de cristalinidad previo a la impregnación	Porcentaje de cristalinidad posterior a la impregnación
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	99.7	95.8
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	99.7	94.7
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	99.7	95.7
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	99.7	96.0

Es posible apreciar en la comparación cuantitativa por DRX, que la perdida de cristalinidad es mínima como consecuencia de la incorporación de la fase metálica soportada y luego de los tratamientos térmicos aplicados. También es importante destacar que en ninguna de las muestras estudiadas se observaron señales correspondientes a las sales precursoras utilizadas en la preparación de los catalizadores bifuncionales, ni tampoco las correspondientes a otras fases cristalinas debido a la posible formación de compuestos metálicos. Adicionalmente, la horizontalidad y el bajo valor de background observado en la línea base confirman la ausencia de materiales amorfos[33].

5.2.2. Infrarrojo (IR)

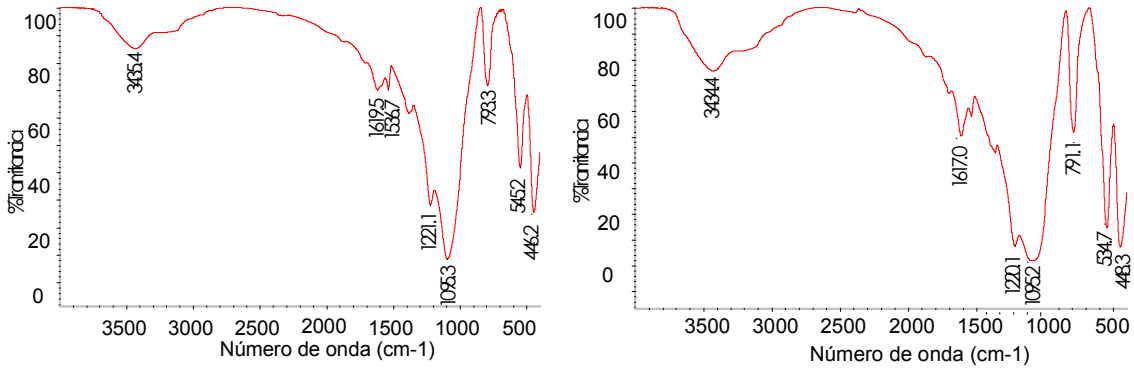
Los estudios de infrarrojo se han llevado a cabo con la finalidad de validar los resultados obtenidos por difracción de rayos-X. Los espectros de infrarrojo de los sólidos de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) son mostrados en las figuras Nº 47 y 48.



(a) **(b)**

Figura Nº47. Espectros de IR de los catalizadores bifuncionales

(a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) **(b)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)



(a) **(b)**

Figura Nº48. Espectros de IR de los catalizadores bifuncionales

(a) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En las figuras Nº47 y 48 se puede visualizar que los sólidos preparados presentan las bandas características de la zeolita ZSM5[85], las mismas son intensas y están bien definidas, lo cual indica un alto grado de cristalinidad. Las bandas correspondientes a los picos ubicados en las regiones cercanas a 1225 cm^{-1} y 550 cm^{-1} han sido asignadas a cadenas y bloques de anillos de cinco miembros, respectivamente (figura Nº7, capítulo 3).

Adicionalmente, se ha realizado una comparación de las señales obtenidas en base a la asignación completa de las bandas, las cuales son mostradas en la Tabla siguiente.

Tabla Nº23. Bandas características de IR de las zeolitas ZSM5

Catalizadores bifuncionales	Estiramiento Asimétrico		Estiramiento Simétrico		Doble anillo	Enlace T-O
$ZSM5_{Teórico}$	1225.0	1093.0	790.0	-	550.0	450.0
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	1221.3	1094.6	792.1	-	545.2	445.4
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	1221.3	1095.3	791.0	-	544.7	445.9
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	1221.1	1094.8	793.3	-	545.2	446.2
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	1220.1	1095.2	791.1	-	543.7	448.3

La tabla Nº23 muestra que todas las bandas se ubican a similares valores de frecuencia, la pequeña variación en la posición de las mismas puede deberse presumiblemente a la diferencia en las fases metálicas soportadas y a la presencia de dos concentraciones distintas para cada una de ellas.

Un cálculo de la pureza de las muestras, utilizando la relación de las intensidades ópticas I_{550}/I_{450} en la modalidad de absorbancia indica que la relación en todas las muestras se encuentra cercana a 0.8 valor reportado para zeolitas altamente puras[85], confirmando los resultados obtenidos previamente por DRX para los sólidos preparados.

5.2.3. Análisis Químico por Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamnente (ICP)

Esta técnica de caracterización ha sido utilizada con el objetivo de determinar la cantidad real de fase metálica (platino o paladio) soportada sobre la estructura zeolítica en los catalizadores bifuncionales preparados. Los resultados obtenidos experimentalmente son presentados a continuación en la Tabla Nº24.

Tabla Nº24. Fase metálica introducida en el soporte H-[Ga]ZSM5

Catalizador bifuncional	Valor experimental (%)	Valor teórico (%)
xPt/H-[Ga]ZSM5	0.11	0.10
xPt/H-[Ga]ZSM5	0.48	0.50
xPt/H-[Ga]ZSM5	0.53	1.00
yPd/H-[Ga]ZSM5	0.09	0.10
yPd/H-[Ga]ZSM5	0.47	0.50
yPd/H-[Ga]ZSM5	0.74	1.00

En los resultados reportados anteriormente, es posible apreciar que el contenido de metal disperso sobre la superficie zeolítica, coincide bastante bien con la cantidad teórica para los catalizadores bifuncionales de 0.1% y 0.5% de fase metálica soportada. Sin embargo, en los casos de los sólidos de 1% de metal (Pt ó Pd), el valor experimental se desvía sensiblemente del valor esperado, a pesar de que en todos los casos se utilizó el método de intercambio-impregnación para introducir la fase metálica soportada, por lo cual estos resultados pueden atribuirse a errores de tipo experimental.

Por esta razón, estos resultados van a ser considerados como experimentales y en lo consecutivo se continuará con la nomenclatura utilizada hasta el momento para identificar a los catalizadores bifuncionales preparados.

5.2.4. Adsorción Física de Nitrógeno (ASE)

Una vez obtenidos los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato se les ha realizado una medición del área superficial específica, empleando la técnica de adsorción física de nitrógeno, con la finalidad de verificar que los sólidos preparados no presentan una porosidad bloqueada hacia la molécula de gas adsorbato, lo que pudiera ocurrir como consecuencia de los tratamientos aplicados durante su preparación, originando una merma tanto de su capacidad de

adsorción como en su actividad catalítica. En la Tabla Nº25 presentada a continuación son reportados los resultados obtenidos por esta técnica.

Tabla Nº25. Áreas superficiales específicas de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	Área superficial específica (m^2/g)
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	378
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	375
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	379
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	382

Como se puede apreciar los poros de los sólidos analizados presentan una baja obstrucción hacia la molécula de nitrógeno, evidenciado por la cercanía de los valores obtenidos experimentalmente a los reportados en la literatura[87], lo cual indica que los catalizadores bifuncionales preparados poseen una estructura porosa abierta, y un alto grado de cristalinidad, lo cual había sido previamente reportado por la técnica de Difracción de rayos-X e IR.

5.2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X se ha utilizado en la caracterización de la superficie de los catalizadores bifuncionales de platino y paladio sobre galosilicato con el objetivo es determinar los estados de oxidación de la fase metálica soportada y de la especies de Galio presentes, lo que pudiera explicar los resultados catalíticos a obtener con cada uno de estos sólidos.

Los análisis de XPS han sido realizados en los niveles de fotoemisión del Ga, Si, O y C mencionados en la sección 5.1.5. del presente capítulo, los cuales se han complementados con el estudio de las regiones de Pt4f y Pd3d para los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato, respectivamente. Adicionalmente,

han sido estudiadas las regiones del Pt4f, Ga 3d, O2s, O1s y C1s en el sólido Pt/Ga_2O_3 con la finalidad de establecer la energía de enlace característica de estas señales bajo las condiciones de operación utilizada. En todos los espectros se ha tomado como parámetro de referencia la señal del C1s 284.6 eV, para la corrección de las energías de enlace de los diferentes elementos.

5.2.5.1. Catalizadores Bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

La Tabla Nº26 presenta algunos valores de energía de enlace obtenidos en muestras calcinadas en corriente de aire a 300ºC y reducidas en atmósfera de hidrógeno a 500ºC de los catalizadores bifuncionales con 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, y en las figuras Nº49 y 50 se muestran la análisis realizados en el nivel Pt4f para el platino.

Tabla Nº26. Energías de enlace determinadas por XPS (eV)

Zeolitas	Señal					
	Pt4f		Ga3d	Ga2p		O1s
	7/2	5/2		3/2	1/2	
H-[Ga]ZSM5 calcinado	-		-	20.7	1145.8	1118.8	532.5
H-[Ga]ZSM5 reducido	-		-	20.5	1145.7	1118.6	532.5
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido	-		21.6	20.6	1146.0	1119.0	532.5
0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado	-		21.5	20.6	1146.3	1119.3	532.5
0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido	-		21.4	20.4	1146.3	1119.3	532.5
1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado	74.9 76.2	71.6 72.8	21.9	20.7	1145.8	1118.8	532.5
1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido	74.1 75.1 75.9	70.8 71.8 72.6	21.6	20.5	1145.5	1118.5	532.5

En la figura Nº49 se reportan los espectros obtenidos por XPS en la región de fotoemisión del Pt4f para los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y en la figura Nº50 los del sólido 1%Pt/H-[Ga]ZSM5.

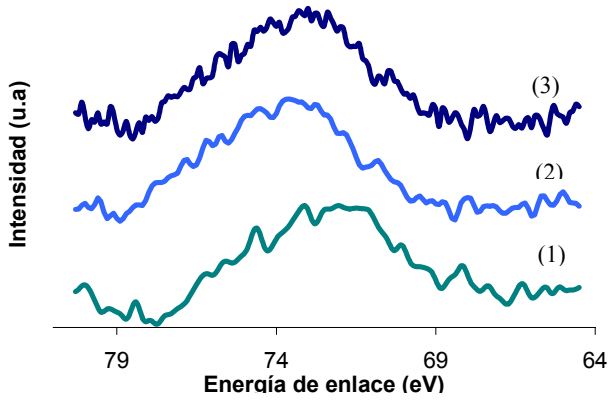


Figura Nº49. Espectros de XPS en la región del Pt4f.
(1) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido, (2) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado,
(3) 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido

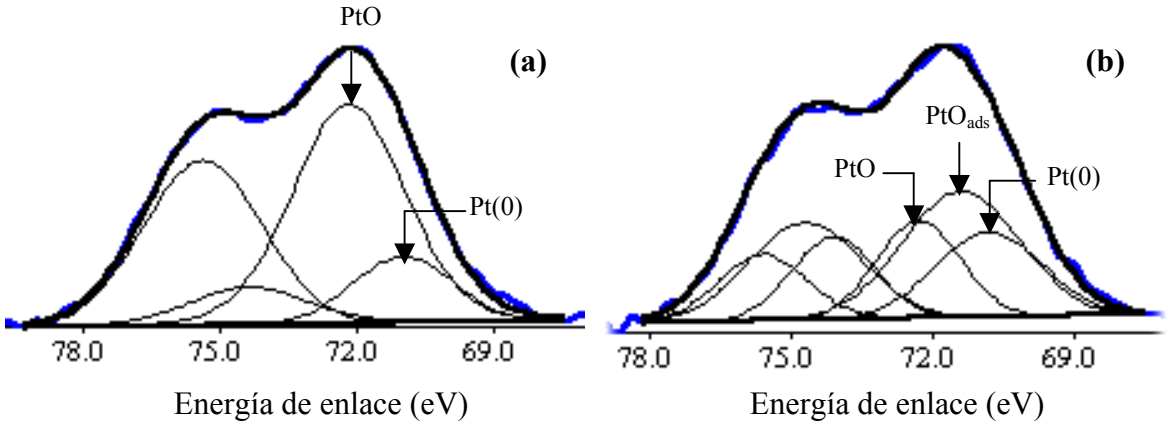


Figura Nº50. Espectros de XPS en la región del Pt4f. **(a)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado a 300ºC, **(b)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido a 500ºC

En los espectros de los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº49) se aprecia que la señal del doblete característico del Pt4f no se encuentra bien definida y en su lugar se observa una señal ancha en la que no se logra

identificar de manera clara los estados de oxidación de las especies de Pt presente en las muestras; esto es posiblemente motivado a la pequeña cantidad de fase metálica presente en la superficie de los sólidos. Sin embargo, también se puede pensar que nos encontramos en la presencia de una señal de Pt que se encuentra atenuada por la fuerte interacción que pudiese tener la fase metálica de platino con el soporte galosilicato.

No obstante, en las figuras Nº50 **(a)** y **(b)** se puede apreciar como la señal correspondiente al Pt4f del catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado y reducido muestra su doblete característico. Permitiendo determinar en el caso del sólido calcinado (Figura Nº50 **(a)**) la presencia de dos estados de oxidación para el Pt, el primero a una energía de enlace de 71.6 eV y el segundo a 72.8 eV, los cuales corresponden a Pt en forma metálica[95] y a óxido de platino (PtO)[96], respectivamente.

La figura Nº50 **(b)** muestra al catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido, en las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo las evaluaciones catalíticas. La misma permite visualizar la presencia de un doblete más ancho que en la muestra calcinada de este sólido, bajo estas condiciones se pudiera sugerir la presencia de tres estados de oxidación correspondientes al platino en forma metálica (Pt4f) a un nivel de energía de 70.8 eV[95], óxido de platino (PtO_{ads})[96] a 71.8 eV en el cual el Pt y el oxígeno se encuentran quimisorbidos, de acuerdo a lo reportado en varios mecanismos de oxidación[97, 98] y óxido de platino (PtO)[96] a 72.6 eV.

Luego de la reducción a 500ºC bajo flujo de hidrógeno la señal que originalmente era atribuible a PtO se divide en dos señales, una pequeña que sigue estando en la región del PtO y otra mayor correspondiente al PtO_{ads}, permaneciendo invariable la cantidad de platino metálico. Evidenciando que a pesar de haber realizado este tratamiento térmico todavía se encuentran presentes en la superficie de la estructura cristalina especies de platino que no se han reducido totalmente.

Los resultados mostrados en las figuras Nº 49 y 50, inducen a pensar en la posibilidad de que nos encontramos en la presencia de un límite de cantidad de fase metálica soportada de platino, a partir de la cual el galio que se encuentra presente en el soporte zeolítico no es suficiente para seguir atenuando la señal como ocurre con el catalizador de 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, y por lo tanto, el platino en la muestra 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 se hace completamente visible a la técnica de XPS mostrando la señal del doblete característico en el nivel de energía analizado (Pt4f).

Adicionalmente, han sido analizadas las señales correspondientes a los espectros de fotoemisión del Ga3d. En la figura Nº51 se encuentra el espectro de XPS del soporte H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y el sólido Pt/Ga_2O_3.

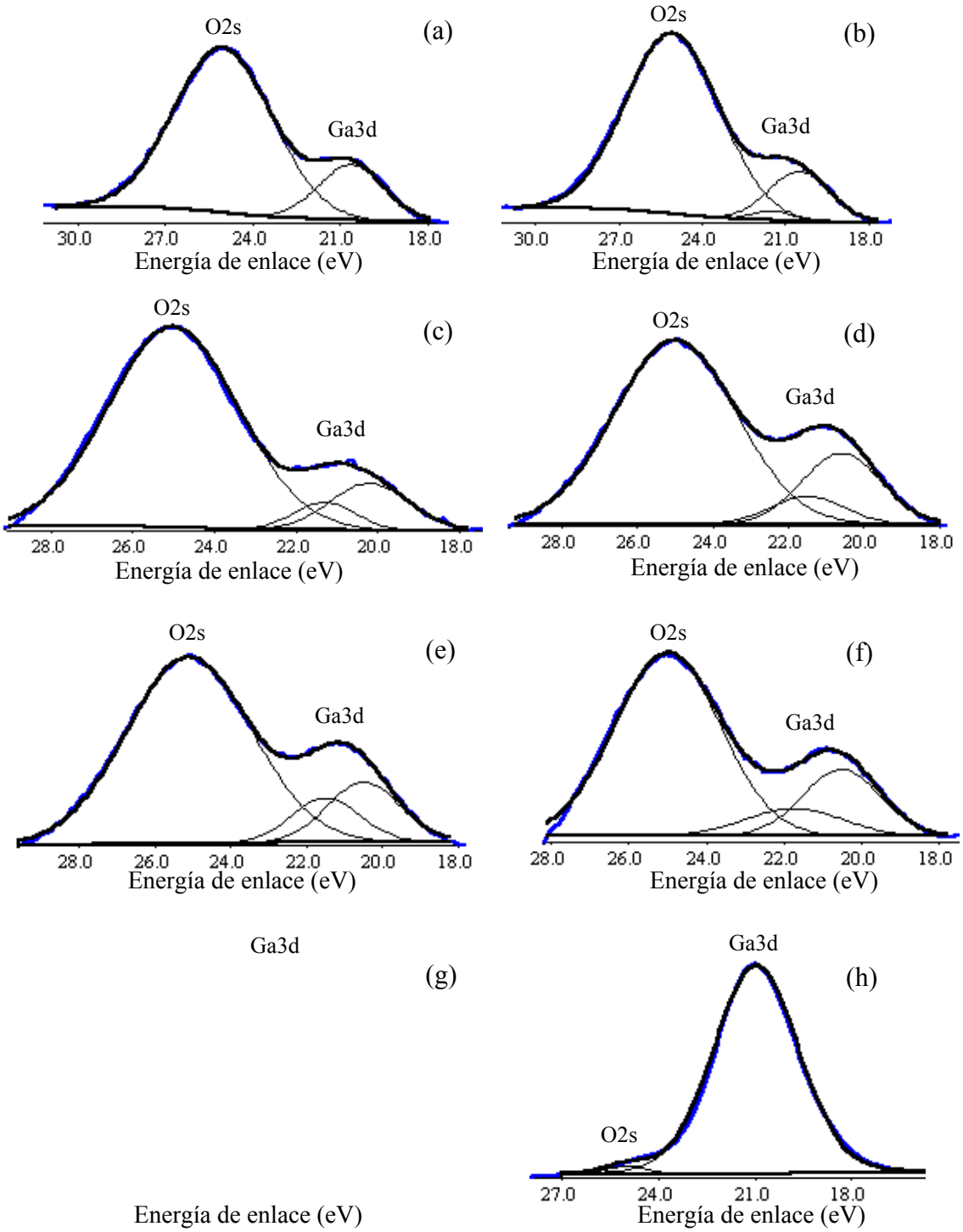


Figura Nº51. Espectros de XPS en la región del O2s y Ga3d para los sólidos, **(a)** H-[Ga]ZSM5 calcinado, **(b)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido, **(c)** 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado, **(d)** 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido, **(e)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado, **(f)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido, **(g)** Pt/Ga_2O_3 calcinado, **(h)** Pt/Ga_2O_3 reducido

Se puede visualizar en los espectros de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 de la Figura Nº51 **(b)**, **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, que la señal asignada a una especie de Ga(III) presente a 20.6 eV en el soporte H-[Ga]ZSM5 calcinado (Figura Nº 51 **(a)**) está acompañada por otra señal ubicada alrededor de los 21.5 eV, la cual puede ser atribuible a una especie de Ga(III) en otro ambiente químico. Los resultados obtenidos nos inducen a pensar en la posibilidad de que la señal del Ga3d en el soporte zeolítico corresponda a una especie de Ga(III) intrareticular, presumiblemente en conformación tetraédrica, y la nueva señal determinada en los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato este relacionada a la presencia de una especie de galio que se ha originado como consecuencia de su migración y como producto de la incorporación de platino como fase metálica soportada.

Al comparar las señales de XPS de las muestras calcinadas de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 en la región del Ga3d (Figuras Nº51 **(c)** y **(e)**), se puede observar que la intensidad de la banda asignada al Ga(III) en conformación tetraédrica aumenta proporcionalmente con la cantidad de platino soportado. Mientras que en las muestras reducidas en atmósfera de hidrógeno (Figuras Nº51 **(b), (d)** y **(f)**) esta última señal disminuye para generar el crecimiento de otra que puede estar relacionada a la formación de una segunda especie de galio, posible responsable de la interacción platino-galio.

Este comportamiento sólo se observa una vez incorporado el metal en la estructura zeolítica y se agudiza luego de concluido el proceso de activación, originándose posiblemente como consecuencia de la distribución de las cargas entre las especies de Pt y Ga que dejan electrónicamente descompensado al Pt, siendo esta misma situación la responsable del desplazamiento de la señal del galio a mayores energías de enlace. Lo mencionado anteriormente no se puede visualizar en el sólido Pt/Ga_2O_3 (Figura Nº51 **(g)** y **(h)**), en el cual la señal del Ga3d a 20.9 eV atribuible a Ga_2O_3[99] presenta un pequeño desplazamiento a una menor energía de enlace luego de incorporada la fase metálica de platino.

Con relación al sistema de Pt/Galosilicato, las modificaciones más importantes se observan en los sólidos con 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinados y reducidos. Las mismas están relacionadas con la disminución de la señal atribuible al Ga(III) intrareticular y al aumento de la señal ubicada a una mayor energía de enlace. Estos resultados parecen sugerir que la presencia del platino en el soporte zeolítico galosilicato favorece la migración del galio en la estructura, el cual junto a otras especies de galio, posiblemente pequeñas cantidades de Ga_2O_3, Ga, entre otras, pudiese estar interactuando con una de las especies de Pt detectadas por esta técnica.

De igual manera, también es posible determinar la relación Si/Ga de los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato a nivel superficial. Los resultados obtenidos son reportados en la tabla Nº27 presentada a continuación.

Tabla Nº27. Relación Si/Ga superficial de los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	$(Si/Ga)_{XPS}$
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	14.7
0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5	14.1
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	14.3

En la misma se puede apreciar que la relación silicio galio determinada a nivel superficial por XPS es similar para los sólidos de Pt/Galosilicato sin importar la cantidad de fase metálica soportada, lo cual permite deducir que la estructura zeolítica se ha mantenido homogénea luego de los tratamientos aplicados durante la incorporación del platino como fase metálica soportada. Sin embargo, la diferencia observada puede estar relacionada al incremento de la concentración de Ga, lo que pareciera estar de acuerdo con la salida de galio reticular hacia la superficie externa como consecuencia de su migración en la estructura zeolítica cuando se encuentra en presencia de platino, confirmando lo mencionado previamente.

5.2.5.2. Catalizadores Bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

La tabla Nº28 muestra los valores obtenidos mediante el estudio de XPS en el nivel de fotoemisión Pd3d de los sólidos 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).

Tabla Nº28. Energías de enlace determinadas por XPS (eV)

Zeolitas	Señal					
	Pd3d		Ga3d	Ga2p		O1s
	5/2	3/2		3/2	1/2	
H-[Ga]ZSM5 calcinado	-		-	20.7	1145.8	1118.8	532.5
H-[Ga]ZSM5 reducido	-		-	20.5	1145.7	1118.6	532.5
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido	-		-	20.9	1145.9	1119.4	532.7
0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado	341.6 342.3 343.3	336.2 336.9 337.9	-	20.9	1145.8	1118.8	532.5
0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido	340.3 341.4	334.9 336.0	-	20.8	1145.5	1118.5	532.6
1%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado	341.1 342.2 342.8	335.7 336.8 337.4	-	20.8	1146.2	1119.2	532.7
1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido	340.5 341.4	335.1 336.1	-	20.7	1146.1	1119.1	532.9

En la figura Nº51 se presentan los espectros de la región de fotoemisión del Pd3d sobre los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).

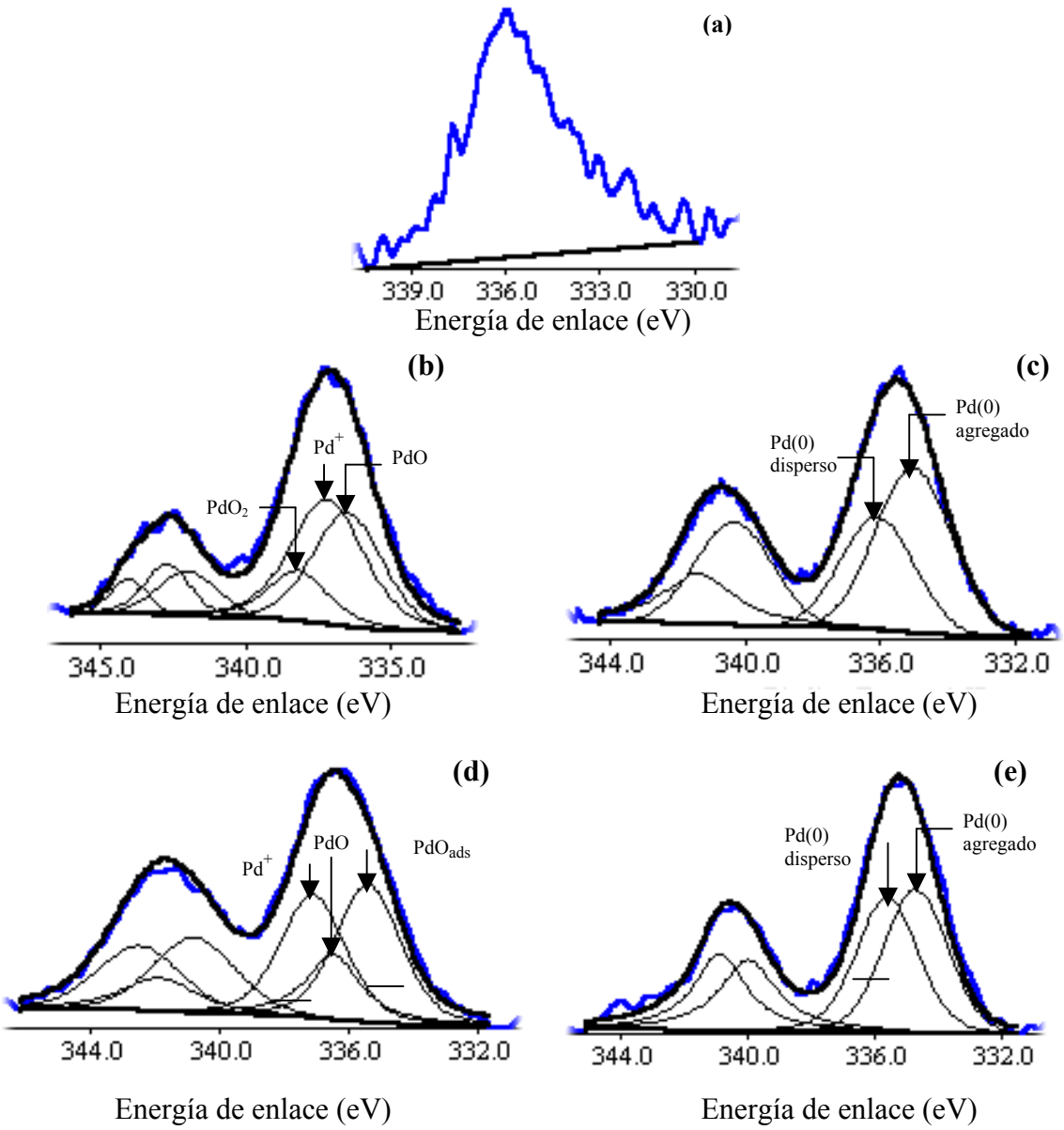


Figura Nº52. Espectros de XPS en la región Pd3d. **(a)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido, **(b)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) calcinado, **(c)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido, **(d)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) calcinado y **(e)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido

El espectro del sólido 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº52 (a)), al igual que en el caso del catalizador 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, presenta una señal que no se asemeja al doblete característico del Pd3d, y de manera similar al catalizador de platino esto se ha atribuido a la baja concentración de metal presente en la superficie del sólido.

No obstante, en el catalizador bifuncional de 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº52 (b) y **(c)**), es posible apreciar la presencia de tres señales en el nivel de fotoemisión del Pd3d para el sólido calcinado, ubicadas a un nivel de energía de 336.2 eV, 336.9 eV y 337.9 eV, las cuales son asignadas a PdO, Pd^+ en sitios catiónicos[101] y PdO_2[96], respectivamente. Mientras que en la muestra reducida se presentan dos señales, la primera ubicada a un nivel de energía de 334.9 eV y la segunda a 336.0 eV. Dichas señales son atribuibles a Pd^0 en forma de agregados y Pd^0 atómicamente disperso[100], respectivamente.

Evidenciando que a diferencia de lo obtenido para el Pt/H-[Ga]ZSM5, la fase metálica presente a nivel superficial en el sólido 0.5%Pd/Galosilicato ha sido reducida totalmente sobre el galosilicato luego del tratamiento térmico aplicado bajo atmósfera de hidrógeno, encontrándose mayormente como Pd(0) en forma de aglomerados.

Adicionalmente, los resultados obtenidos para el nivel de fotoemisión de Pd3d en los catalizadores bifuncionales de 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado y reducido, sugieren que la ausencia del doblete característico de la señal del Pt4f en los sólidos de 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 calcinado y reducido, no se encuentra relacionada con la baja concentración de la fase metálica en la superficie del sólido, sino más bien a la posible existencia de una interacción del Pt con el Ga que aparentemente puede atenuar la señal del platino (Pt4f).

En base a los resultados obtenidos con el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado (Figura Nº52 **(d)**) se puede observar que están presentes tres estados de oxidación

para el paladio, el pico de menor energía (a 335.7 eV) a semejanza de lo observado con el Pt, corresponde a PdO_{ads} (20Å)[100], siendo la señal intermedia (a 336.8 eV) asignada a PdO y el último pico (a 337.4 eV) se asigna a $Pd^{+}_{(sitios\ catónicos)}$[101]. Cuando se analiza el espectro de XPS del catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 reducido (figura Nº52 **(d)**) encontramos señales con energías de enlace en 335.1 eV y 336.1 eV, las cuales son atribuidas a Pd^0 en forma de agregados (cristales 20Å) y Pd^0 atómicamente disperso[100].

Al realizar una comparación entre los estados de oxidación de los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato (calcinados y reducidos) durante el proceso de activación, se puede observar que a nivel superficial el paladio soportado sobre la estructura zeolítica es reducido, generalmente a Pd(0) en forma de agregados; mientras que en los casos de los catalizadores de platino sólo se logra reducir un parte de la fase metálica y el resto permanece como especies oxidadas de platino, aportando una nueva evidencia de la interacción de la fase metálica de platino soportada con el soporte galosilicato que no ocurre cuando se soporta paladio.

Los espectros de fotoemisión para la señal del Ga3d de los catalizadores de Pd/Galosilicato son mostrados a continuación, en la figura Nº53.

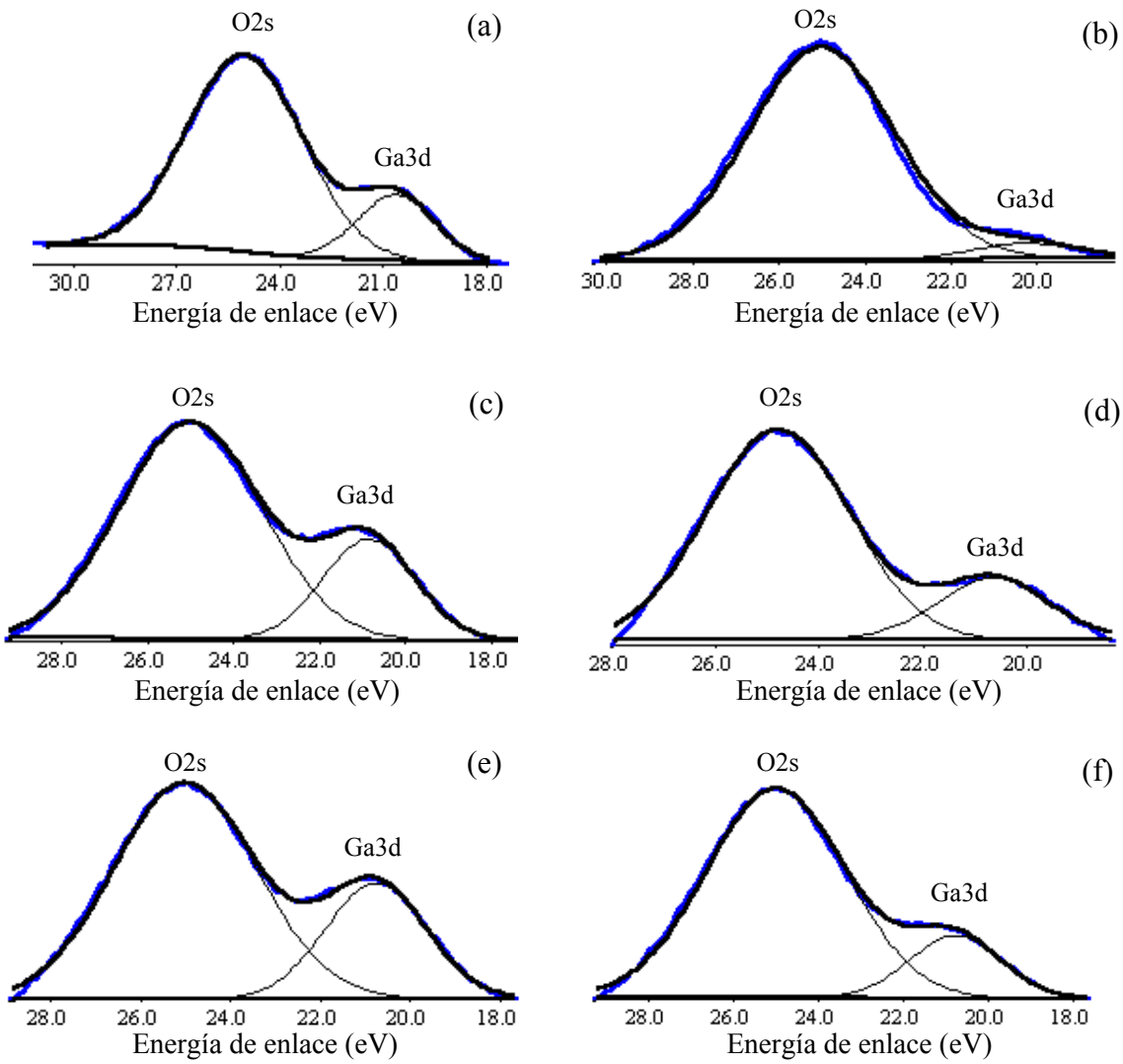


Figura Nº53. Espectros de XPS en la zona del O2s y Ga3d. **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) calcinado, **(b)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido, **(b)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) calcinado, **(d)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido, **(e)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 calcinado (Si/Ga=16), **(f)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido

Es posible apreciar en estas figuras que la señal a ≈ 20.8 eV, atribuible a especies de Ga(III) en la región del Ga3d que se encuentra presente en los sólidos de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº53 **(b)**, **(c)**, **(d)**, **(e)** y **(f)**, respectivamente), corresponde a la observada previamente en el

galosilicato (calcinado y reducido), así como una señal que aparece en los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5.

Sin embargo, en los catalizadores de Pd/Galosilicato es importante destacar que la misma no sufre modificaciones aparentes debido a la presencia de diferentes concentraciones de paladio en la estructura, y adicionalmente no se observa la presencia de otras especies de Ga, lo cual demuestra que el paladio no parece inferir en la formación de galio en otros estados de oxidación, sugiere que el paladio no interactúa con las especies de galio predominantes en el sólido.

Finalmente, en la tabla Nº29 han sido establecidas las relaciones Si/Ga superficial de los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.

TablaNº29. Relación Si/Ga superficial de los catalizadores de Pd/H-[Ga]ZSM5

Catalizadores bifuncionales	$(Si/Ga)_{XPS}$
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	15.8
0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5	16.1
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	15.9

Los resultados obtenidos muestran que la relación Si/Ga determinada a nivel superficial por XPS en todos los casos es similar a la suministrada por el análisis químico realizado por ICP al soporte zeolítico, sugiriendo que la cantidad de paladio soportado no influye sobre este parámetro. Lo observado previamente puede apoyar la hipótesis de que ciertamente el paladio no provoca la salida del galio estructural y no interactúa con él.

5.2.6. Resonancia Magnética Nuclear del Estado Sólido (RMN-MAS)

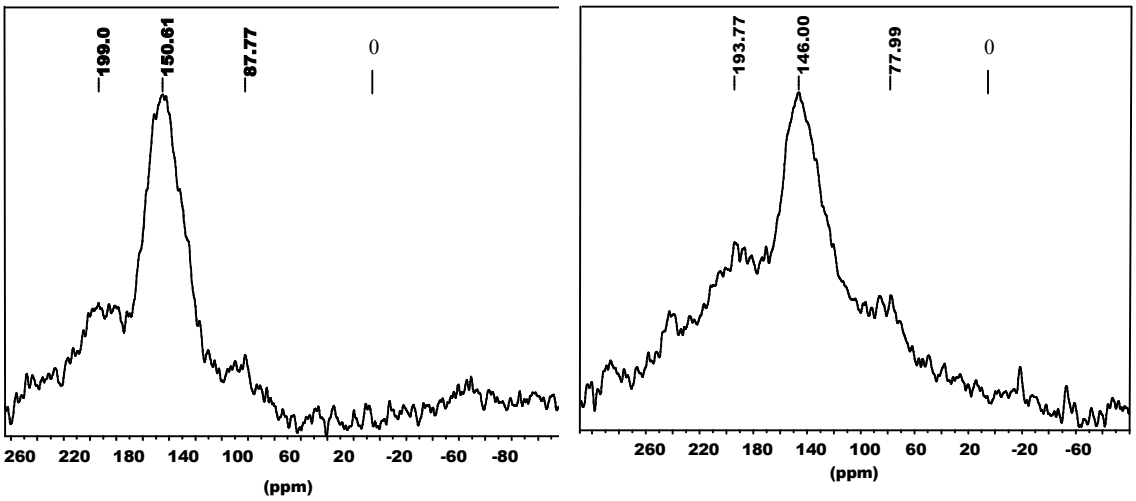
La Resonancia Magnética Nuclear ha sido utilizada en el estudio de los entornos locales de los núcleos de Silicio y Galio al analizar las señales de ^{71}Ga y ^{29}Si.

5.2.6.1. RMN-MAS del ^{71}Ga

De manera similar a la empleada en el análisis del soporte zeolítico, los catalizadores bifuncionales fueron sometidos a un pretratamiento con Acetíl-acetona (acac) con el objetivo de mejorar la detección de la señal de ^{71}Ga.

5.2.6.1.1. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº54 se muestran los espectros de ^{71}Ga en RMN-MAS de los sólidos 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) expuestos durante 24h a una atmósfera rica en acetíl-acetona.



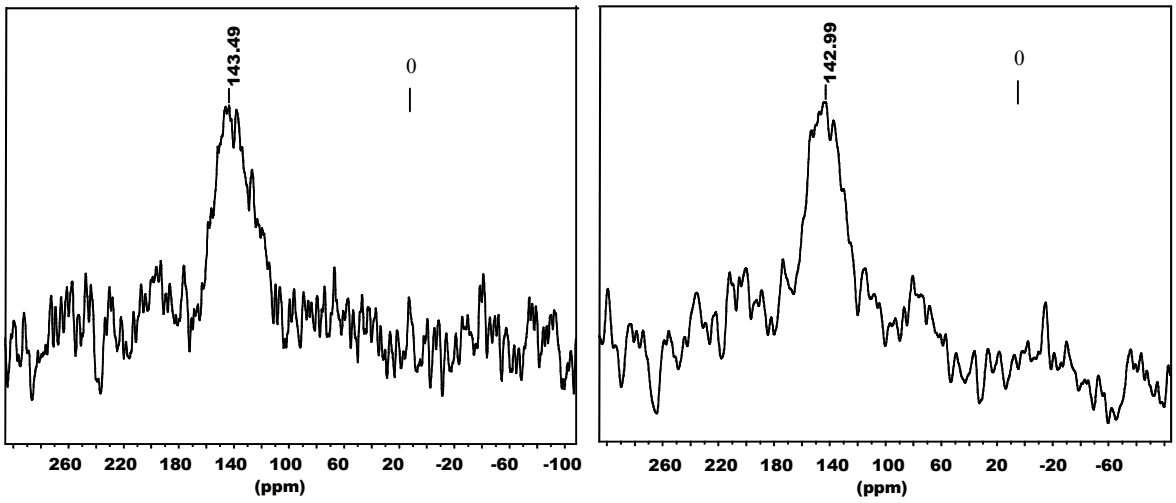
(a) (b)

Figura Nº54. Espectros ^{71}Ga en RMN-MAS (a) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) y (b) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

En los mismos se observa una señal alrededor de δ=+150 ppm identificada como especie de galio en coordinación tetraédrica[92]. A pesar de haber realizado el pretratamiento con el solvente durante 24 horas sobre los sólidos a analizar[88], los resultados de la figura Nº54 **(a)** y **(b)** muestran que la señal de galio ubicada a δ=0 ppm atribuible a galio en coordinación octaédrica, al igual que en los análisis de XPS, no pudo hacerse visible bajo las condiciones de operación utilizadas en estos estudios.

5.2.6.1.2. Catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

De manera semejante a la sección anterior, en la figura Nº55 se muestran los resultados obtenidos para el ^{71}Ga en RMN-MAS en los catalizadores de paladio sobre galosilicato.



(a) (b)

Figura Nº55. Espectros ^{71}Ga en RMN-MAS **(a)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) y **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

En los mismos se puede observar la presencia de la señal característica del galio en coordinación tetraédrica ocupando posiciones intra-reticulares[102], mientras que tampoco se visualiza la señal atribuible al galio de coordinación octaédrica a

δ=0 ppm, posiblemente motivado a que las condiciones de operación bajo las cuales se analizaron las muestras, no permitieron detectar la posible presencia de estas especies, a pesar del tratamiento realizado con la acetíl-acetona de acuerdo a lo recomendado por la bibliografía[88].

Sin embargo, es importante resaltar que las señales detectadas por esta técnica en los catalizadores bifuncionales de 1%Pd/Galosilicato (δ=+143 ppm) se encuentra desplazada con relación al sólido de 1%Pt/Galosilicato (δ=+146 ppm), siendo esta última señal muy similar a la determinada en el soporte galosilicato (δ=+146.7 ppm); resultado que puede ser atribuido al predominio de la señal del galio sobre la de platino, lo cual sugiriere que posiblemente el galio se encuentre atenuando la señal del platino en la técnica de RMN-MAS, lo cual esta en concordancia con la presencia de una interacción Pt-Ga.

5.2.6.2. RMN-MAS del ^{29}Si

Adicionalmente, los catalizadores bifuncionales preparados han sido evaluados mediante Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido (RMN-MAS) de ^{29}Si, con el objetivo de determinar los entornos químicos alrededor del núcleo de silicio.

5.2.6.2.1. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº56 se muestran los espectros de RMN-MAS de ^{29}Si de los siguientes sólidos: H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga =16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga =16). En los mismos es posible observar las modificaciones en las señales de Si(nGa) de los catalizadores bifuncionales preparados al variar la cantidad de la fase metálica soportada (0.1 y 1%).

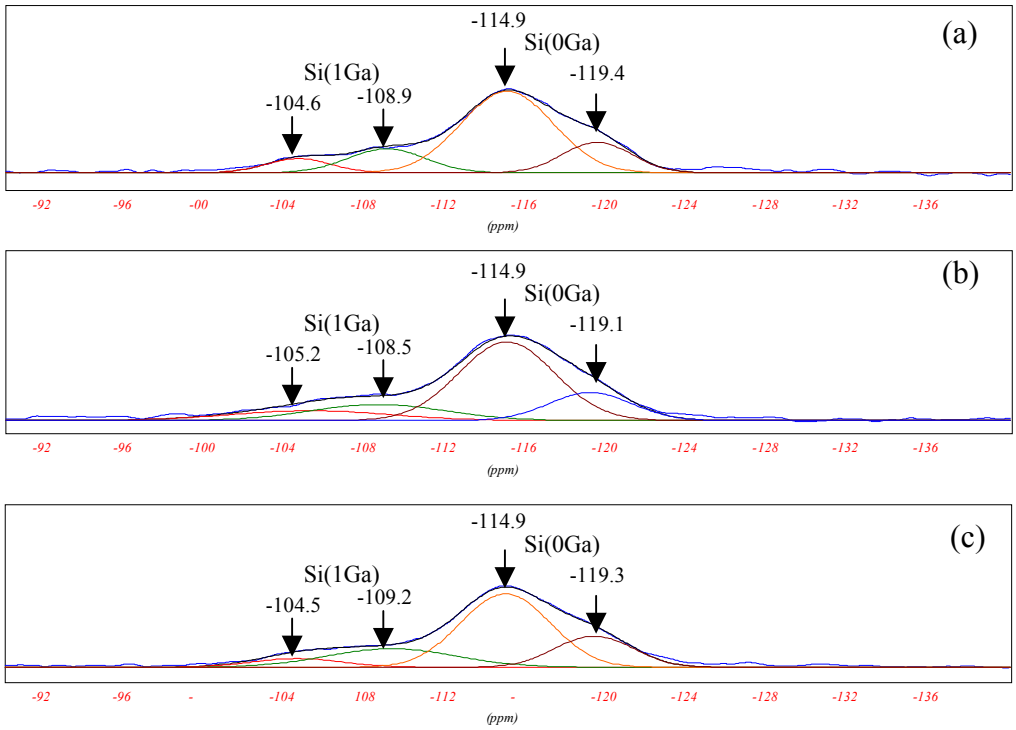


Figura Nº56. Señales de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(c)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En general, los espectros[89] de ^{29}Si en RMN-MAS (Figura Nº56) muestra dos picos principales a δ=-109 y δ=-115 ppm asignados a Si(1Ga) y Si(0Ga) respectivamente[103], y hombros en δ=-104 y δ=-119 ppm. Los hombros que aparecen a δ=-104 ppm y δ=-119 ppm, son atribuibles a los enlaces Si-O$^-$, balanceados por cationes de compensación (Na^+ y TPA^+)[104] y a la señal de Si(0Ga) cristalográficamente no equivalente, respectivamente.

Los espectros obtenidos para los catalizadores H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 presentan señales asignables a Si(1Ga) a δ=-104.6 y δ=-108.9 ppm, δ=-105.2 y δ=-108.5 ppm, δ=-104.5 y δ=-109.3 ppm, respectivamente y de igual manera a Si(0Ga) en δ=-114.9 y δ=-119.4, δ=-114.9 y δ=-119.1, δ=-114.9 y δ=-119.3, respectivamente. Cabe destacar que las modificaciones nombradas sólo se

visualizaron en las señales correspondientes al Si(1Ga) de los catalizadores bifuncionales mencionados anteriormente.

Al incorporar platino a la estructura zeolítica la señal Si(1Ga) presenta pequeñas modificaciones; que en el caso del catalizador 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 es posible observar una ligera disminución de la señal de Si(1Ga) a menor campo ubicado a δ=-105.2 ppm, situación que puede deberse a la sustitución de algunos cationes de compensación por la incorporación de Pt a la estructura zeolítica.

Sin embargo, esta señal a δ=-104.5 ppm al igual que su homóloga de Si(1Ga) a un mayor campo (δ=-109.2 ppm) aumentan discretamente al analizar la muestra de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, posiblemente ocasionado por las modificaciones en el entorno químico del silicio, producto de los cambios generados en la configuración electrónica del sólido como consecuencia de la incorporación del platino.

En la tabla Nº30 se muestran los resultados obtenidos de la deconvolución realizada a los espectros de ^{29}Si en RMN-MAS de los catalizadores bifuncionales de platino sobre galosilicato, asumiendo que los picos tienen forma Gaussiana y Lorenciana.

Tabla Nº30. Resultados de los análisis de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5

Sólidos (Si/Ga = 16)	Si(nGa)	δ (ppm)	(Si/Ga) A. Quím	(Si/Ga) RMN	(Si/Ga) Extraest.	Ga*c.u Extraest.
H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-104.6 -108.9	16.0	19.6	3.6	20.9
	Si(0Ga)	-114.9 -119.4				
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-105.2 -108.5	16.0	17.6	1.6	37.7
	Si(0Ga)	-114.9 -119.1				
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-104.5 -109.2	16.0	17.3	1.3	41.3
	Si(0Ga)	-114.9 -119.3				

c.u.≡ celda unitaria

Debido a que la presencia de defectos estructurales favorecen el aumento de la contribución de la señal de Si(1Ga), el número de defectos ha sido determinado directamente de los espectro mediante una variante de la fórmula usada para las zeolitas reportada en la bibliografía[105, 83]. El objetivo de restar esta contribución a la señal obtenida, y de esta manera poder verificar la presencia de galio extrareticular en la estructura de los catalizadores bifuncionales, que no haya sido detectable en la señal de ^{71}Ga en RMN-MAS.

En base a los resultados obtenidos, es posible confirmar la presencia de especies de galio extraestructurales que no se habían hecho visibles en los espectros de RMN-MAS, mismas que pudieran contribuir con la interacción con las partículas de platino. Adicionalmente, se puede apreciar que a medida que se aumenta la cantidad de fase metálica soportada, disminuye la relación Si/Ga extraestructural, lo que sugiere una mayor cantidad de Ga fuera de la estructura, lo cual pudiera deberse a una migración de especies de galio desde la estructura a la superficie del sólido.

5.2.6.2.2. Catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

Seguidamente, son mostrados en la figura Nº57 los espectros de ^{29}Si en RMN-MAS del sólido H-[Ga]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, los cuales fueron debidamente deconvolucionados. En los mismos, se puede apreciar de manera similar a los sólidos de Pt/H-[Ga]ZSM5, que las señales de Si(1Ga) y Si(0Ga) se encuentran representadas por dos componentes en cada una de las muestras analizadas.

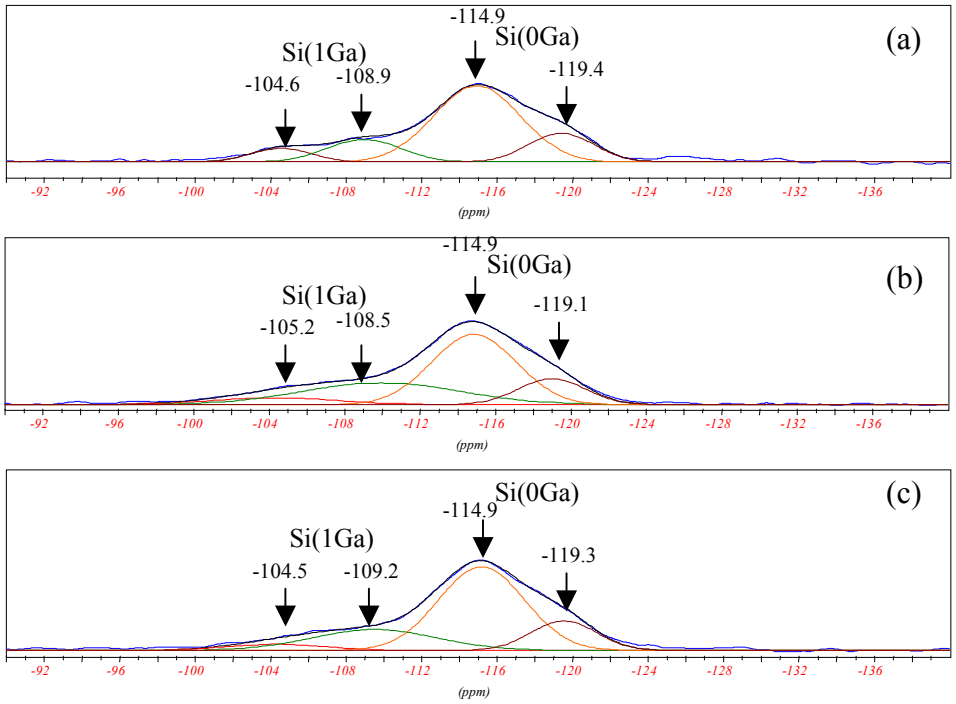


Figura Nº57. Señales de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los catalizadores de **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16), **(b)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16), **(c)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

Las señales correspondientes a δ=-104.3 y δ=-109.7 ppm en el sólido de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y δ=-104.3 y δ=-109.5 ppm para el 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 son asignadas a Si(1Ga)[91], mientras que la señal a δ=-114.9 y δ=-118.9 ppm, δ=-115.2 y δ=-119.5 ppm, son atribuidas a Si(0Ga) para ambos catalizadores respectivamente.

La figura anterior nos permite apreciar que la contribución de las señales relacionadas a Si(1Ga) son muy similares en los catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5 a pesar de la diferencia en la cantidad de fase metálica soportada, todo esto pudiese estar relacionado a un proceso de degaliación durante las etapas de calcinación y reducción de los sólidos. Sin embargo, es importante destacar que a la señal de δ=-104 ppm se adiciona una contribución de otra señal que es atribuible a grupos silanoles de acuerdo a lo reportado en la bibliografía[93], y por esta razón la

estimación de la relación Si/Ga para la señal ^{29}Si en RMN-MAS a partir de las intensidades no se puede realizar de una forma directa.

De igual manera que para los catalizadores de Pt/Galosilicato, en la Tabla Nº31 son presentados los resultados obtenidos para la relación Si/Ga a partir de la deconvolución de las señales de ^{29}Si en RMN-MAS de los sólidos de Pd/Galosilicato.

Tabla Nº31. Resultados de los análisis de ^{29}Si en RMN-MAS sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Sólidos (Si/Ga = 16)	Si(nGa)	δ (ppm)	**(Si/Ga)** A. Quím	**(Si/Ga)** RMN	**(Si/Ga)** Extraest.	**Ga*c.u** Extraest.
H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-104.6 -108.9	16.0	19.6	3.6	20.9
	Si(0Ga)	-114.9 -119.4				
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-105.2 -108.5	16.0	16.9	0.9	51.1
	Si(0Ga)	-114.9 -119.1				
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	Si(1Ga)	-104.5 -109.2	16.0	16.8	0.8	53.9
	Si(0Ga)	-114.9 -119.3				

c.u.≡ celda unitaria

Los mismos confirman la existencia de especies de galio extraestructurales, las cuales no fueron detectadas a nivel superficial por XPS. Sin embargo, los resultados obtenidos muestran que la estructura zeolítica del galosilicato de tipo MFI utilizado en la preparación de los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) es estable luego de la incorporación de la fase metálica, tal y como se había establecido previamente por las técnicas de difracción de rayos-X, infrarrojo y adsorción física de nitrógeno.

Lo anterior ha sido nuevamente demostrado por la técnica de resonancia magnética nuclear del estado sólido dada la poca variación de la relación Si/Ga determinadas por RMN-MAS y análisis químico por emisión atómica que presentan las muestras de Pd/H-[Ga]ZSM5. Ahora, es importante resaltar que esta diferencia es mucho mayor cuando se trata de los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5, lo que posiblemente pudiera estar relacionado a una mayor cantidad de especies de Ga que se encuentran presumiblemente fuera de la estructura cristalina en conformación octaédrica, las cuales pudiesen contribuir a la interacción con los agregados de platino.

5.2.7. Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)

Esta técnica ha sido empleada en la evaluación de los sólidos obtenidos para complementar el estudio de caracterización de los catalizadores bifuncionales. El objetivo es estudiar el comportamiento magnético de los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato para posteriormente correlacionarlo con su comportamiento catalítico.

5.2.7.1. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº58 se muestran los espectros de RPE a una ganancia de 2×10^4 Gauss para los sólidos H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), los cuales fueron calcinados en presencia de aire y reducidos in situ en atmósfera de hidrógeno.

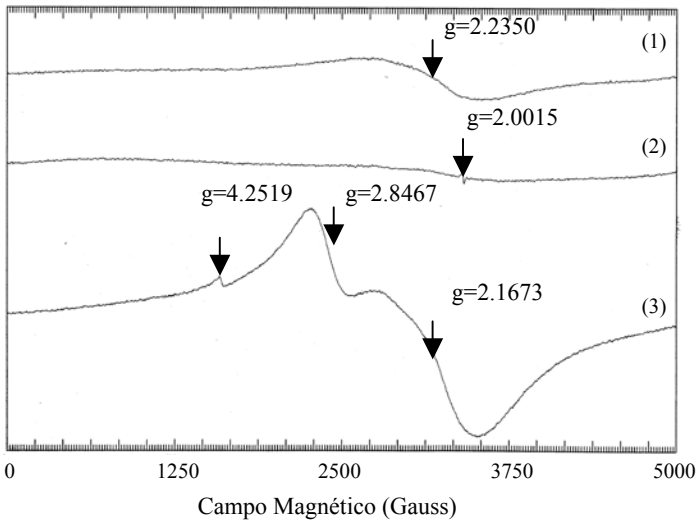


Figura Nº58. Espectros de RPE de los sólidos **(1)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido a 500ºC, **(2)** 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido a 500ºC, **(3)** 1%Pt/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducido a 500ºC

En la misma es posible visualizar las modificaciones en las señales al aumentar la cantidad de platino como fase metálica soportada sobre el galosilicato. La señal obtenida en el sólido H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº58 (1)) evidencia la existencia de paramagnetismo en el sólido. Mientras que el catalizador bifuncional 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº58 (2)) se observa la disminución de la contribución paramagnética por parte del soporte zeolítico. Sin embargo, la misma muestra una señal atribuible a un electrón desapareado, el cual puede corresponder a un electrón libre que haya quedado atrapado dentro de la estructura del sólido luego del tratamiento térmico aplicado bajo intensa corriente de hidrógeno.

Estos resultados sugieren que buena parte del platino que se encuentra presente en el catalizador bifuncional 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, no ha sido reducido bajo las condiciones utilizadas en el proceso de activación. Situación que posiblemente sea la responsable del comportamiento diamagnético que se observa en la muestra (figura Nº58 (2)).

En el catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 reducido en atmósfera de hidrógeno a 500ºC (Figura Nº58 (3)) se puede apreciar como las condiciones magnéticas de la muestra se han modificado, lo cual es reflejado por el espectro de RPE de dicho catalizador, modificaciones que pueden atribuirse a la presencia de platino en dos estados de oxidación diferentes, tal y como ha sido evidenciado en la superficie catalítica mediante la técnica de XPS.

Este sistema policristalino muestra señales paramagnéticas en dos sitios donde se ve la resonancia a g = 2.1614 y g = 2.8423, respectivamente. La primera relacionada a un momento angular orbital nulo (=0) en una zona magnética muy activa, que no se encuentra afectado por campos magnéticos vecinos y que adicionalmente presenta una señal pequeña por simetría a un campo más bajo ubicado a g = 4.2519. Esta segunda señal se encuentra relacionada posiblemente a un ambiente magnético diferente. Sin embargo, ambas estarían relacionadas a especies de Pt^0 y Pt^{+2} que se caracterizan por presentar un comportamiento paramagnético.

Para el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, las condiciones de activación no parecen ser las adecuadas para lograr la reducción de todas las especies de platino en la muestra, lo que muy posiblemente este ocasionando que el sólido presente el comportamiento paramagnético evidenciado por RPE (figura Nº58 (3)). De igual manera, se podría pensar que el origen de este comportamiento sea debido al platino soportado que no pudo reducirse totalmente, tal y como ha sido observado por XPS a nivel superficial sobre el soporte.

Los investigadores Crabb y Marshall[106] han realizado estudios de RPE sobre catalizadores bimetálicos de Pt-Fe/Al_2O_3 y Pd-Fe/Al_2O_3 en los cuales se visualizan dos señales, una a g = 4.3 asignada a Fe^{III} en ambiente ortorrómbico, y la otra a g = 2.1 atribuible a una aleación Pt-Fe metálico relacionada a efectos geométricos o electrónicos.

5.2.7.2. Catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº59 se muestran los espectros de RPE a una ganancia de 2×10^4 Gauss del sólido H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y los catalizadores bifuncionales 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), los cuales fueron calcinados en presencia de aire y reducidos in situ en atmósfera de hidrógeno.

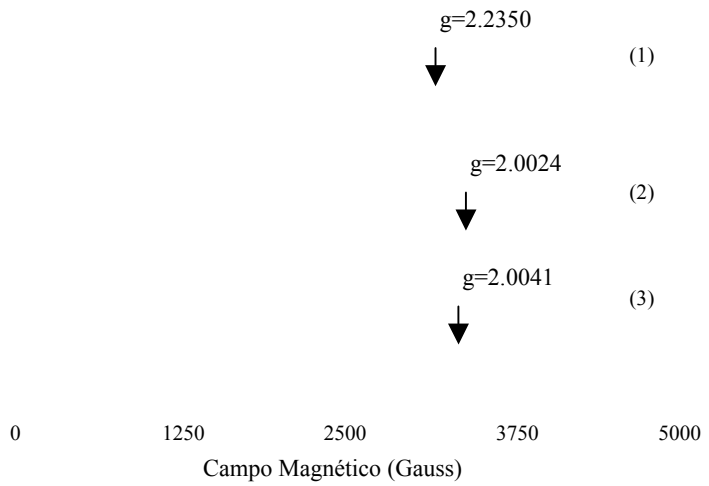


Figura Nº59. Espectros de RPE de los sólidos **(1)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(2)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(3)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC

Al comparar las señales de los catalizadores bifuncionales de 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 con el soporte zeolítico (FiguraNº59) se puede apreciar que en ambos casos se presenta una modificación de la señal del sólido de partida, lo cual pareciera estar relacionado al aumento de especies diamagnéticas en la estructura cristalina de los catalizadores preparados producto del llenado de los sitios activos del soporte durante la incorporación de la fase metálica soportada. Sin embargo, la señal que se observa a g=2.0024 en el sólido de 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (FiguraNº59(2)), puede ser atribuible a un electrón desapareado que se haya quedado atrapado dentro de la estructura luego del tratamiento térmico aplicado bajo corriente de hidrógeno.

Estudios realizados sobre catalizadores Pd/ZSM5[107] reducidos en atmósfera de H_2, muestran a un "g" axial con $g\perp$ = 2.12 y $g\parallel$= 2.7-2.95, usualmente asignadas a especies de Pd^I intercambiadas con la zeolita.

5.2.7.3. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5, Pt/H-[Al]ZSM5, Pd/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Al]ZSM5

Los resultados obtenidos previamente, han motivado a la realización de nuevos estudios de resonancia paramagnética electrónica sobre catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) y Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), todo ello con la finalidad de establecer una comparación entre los sistemas de M/galosilicato y M/aluminosilicato, y poder de esta manera visualizar a través de esta técnica la influencia que pudiera tener la fuerza de los sitios ácidos presentes en el sólido, en la formación de especies paramagnéticas en los catalizadores impregnadas con platino ó paladio.

En este sentido, a continuación son presentados en las figuras Nº60 y 61 los espectros de RPE a una ganancia de 2×10^4 Gauss de los sólidos de Pt,Pd/galosilicato (Si/Ga=16) y Pt,Pd/aluminosilicato (Si/Al=15) calcinados en corriente de aire y reducidos in situ en atmósfera de hidrógeno.

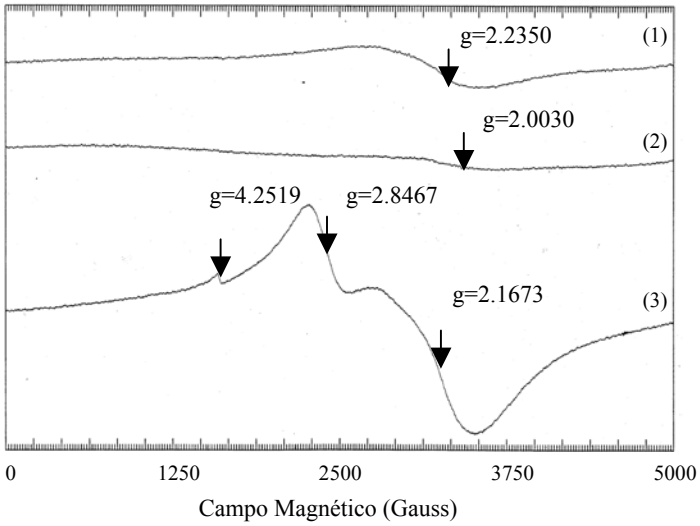


Figura Nº60. Espectros de RPE de los sólidos **(1)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(2)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(3)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC

En esta figura es posible apreciar las modificaciones de las señales del galosilicato a medida que se deposita metal (Pd ó Pt) sobre su superficie; presentando en el primero de los casos (Figura Nº60 (2)) una señal muy débil que evidencia la presencia de un número pequeño de especies con un comportamiento paramagnético, y en el segundo (Figura Nº60 (3)) una banda ancha atribuible a la suma de muchas señales de especies paramagnéticas en la muestra.

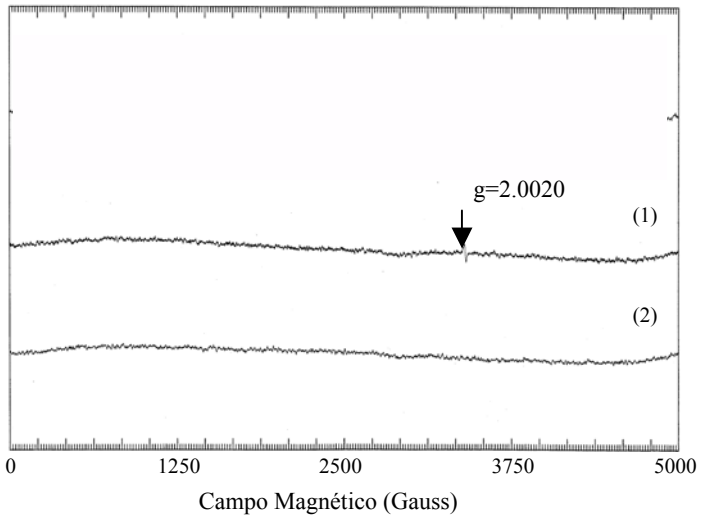


Figura Nº61. Espectros de RPE de los sólidos **(1)** 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al =15) y **(2)** 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al =15) reducidos a 500ºC

Diferencias considerables se observan en los catalizadores de Pt y Pd soportados sobre aluminosilicato (Figura Nº61 (1) y (2)), en los que se aprecian las señales características de muestras diamagnéticas, pudiéndose visualizar en el caso del sólido 1%Pt/H-[Al]ZSM5 una señal relacionada a un electrón desapareado que posiblemente se encuentre libre en su estructura.

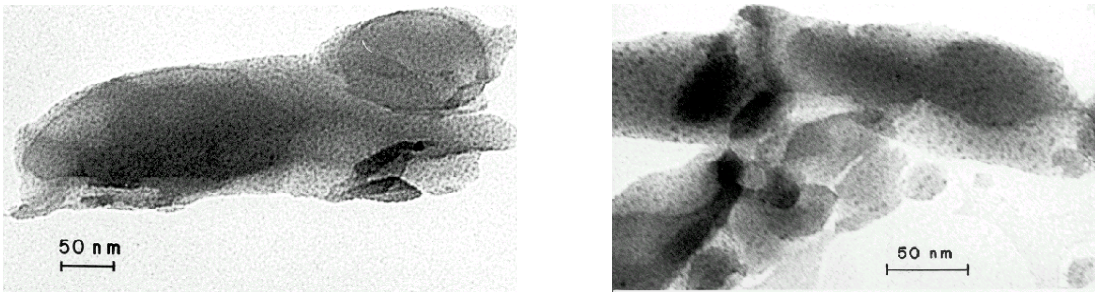
Resultado que contrasta con trabajos previos realizados por Melo y colaboradores[108], en los cuales se ha reportado la presencia de una señal paramagnética sobre un catalizador bifuncional de 0.5%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=40). Induciendo que posiblemente la densidad de sitios ácidos en el soporte zeolítico posea una considerable influencia en el comportamiento magnético de los catalizadores bifuncionales obtenidos.

5.2.8. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La Microscopia Electrónica de transmisión (MET) es una técnica fundamental y determinante en el estudio de la dispersión de la fase metálica soportada en los catalizadores bifuncionales preparados. Estos análisis permiten establecer el tamaño

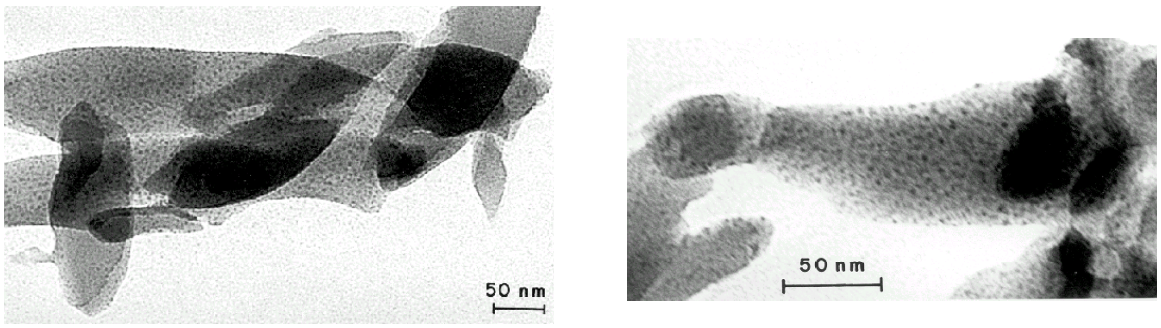
promedio de partícula (d), empleado para estimar el porcentaje de dispersión del metal sobre la superficie del sólido (Apéndice VII)

En las figuras Nº 62 y 63, son mostradas las micrografías tomadas a las muestras de los sólidos 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, respectivamente.



(a) **(b)**

Figura Nº62. Micrografías de Microscopias Electrónicas de Transmisión, obtenidas de la superficie interna de los catalizadores bifuncionales **(a)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5(Si/Ga=16),
(c) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC



(a) **(b)**

Figura Nº63. Micrografías de Microscopias Electrónicas de Transmisión, obtenidas de la superficie interna de los catalizadores bifuncionales **(a)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pd/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC

Los resultados obtenidos de la dispersión de la fase metálica soportada sobre cada uno de estos catalizadores bifuncionales preparados, son resumidos en la Tabla Nº32 presentada a continuación.

Tabla Nº32. Dispersión de la fase metálica sobre los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales (Si/Ga=16)	Dispersión de la fase metálica (%)
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	82
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	84
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	90
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	77

Estos resultados permiten visualizar que en cada uno de los sólidos analizados, la dispersión (D) de la fase metálica (Pt ó Pd) sobre el soporte zeolítico es elevada y muy similar entre los diferentes catalizadores preparados (Tabla Nº 32). Esto indica que la metodología empleada en la preparación de los catalizadores bifuncionales, es realmente eficiente, dado que permite obtener sólidos con una fase soportada suficientemente dispersa. Este método que obliga al ión precursor de la fase metálica a migrar a toda la superficie zeolítica, permitiría la obtención de sólidos homogéneamente intercambiados una vez calcinados y reducidos a las temperaturas optimas reportadas en la bibliografía[81, 109], es decir, 300ºC y 500ºC para el Pt y el Pd, respectivamente.

Estas premisas llevarían a alcanzar resultados como los reportados en la Tabla Nº 32. Sin embargo, si no se procede con el suficiente cuidado, estos catalizadores pudieran presentar una bidispersión de la fase metálica, dado que una calcinación y reducción con incrementos de temperatura superiores a 1ºC/min, provocarían una migración del metal hacia la superficie externa del sólido, generándose la sinterización del mismo, lo cual no es nada deseable para el desempeño de los catalizadores bifuncionales.

Con los resultados aportados por la técnica de microscopia electrónica de transmisión no sólo se estimo el porcentaje de dispersión para cada catalizador, sino que adicionalmente ha sido posible estimar el número de moles de metal accesibles por gramo de catalizador[110]. En la Tabla Nº33 son reportadas las características físico-químicas más resaltantes de los catalizadores bifuncionales de Pt/Galosilicato y Pd/Galosilicato.

Tabla Nº33. Características físico-químicas de los catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales (Si/Ga=16)	Cantidad de metal (%)	nMetal * 10^{-5} (mol)	Dispersión de la fase metálica (%)
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	0.11	0.5	82
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	0.53	2.3	84
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.09	0.8	90
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.74	5.4	77

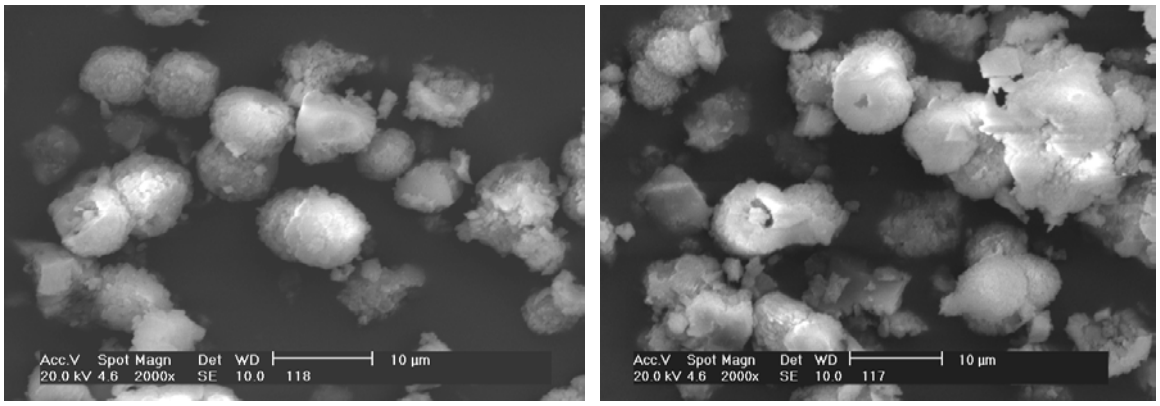
En la misma es posible apreciar como el número moles de sitios metálicos activos para el catalizador de 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es más del doble de los moles de sitios activos para el catalizador de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, lo cual quiere decir que el primero es capaz de tener una mayor función hidro-deshidrogenante. Mientras que para los catalizadores bifuncionales con menor cantidad de metal soportado (0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5) el número de moles de metal accesible son similares.

5.2.9. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La técnica de microscopia electrónica de barrido ha sido empleada como una herramienta de apoyo en la caracterización de los catalizadores bifuncionales preparados, con la finalidad de determinar el tamaño y morfología de sus granos.

5.2.9.1. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº64 se muestran las fotografías de microscopia electrónica de barrido de los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos en atmósfera de hidrógeno a 500ºC.



(a) **(b)**

Figura Nº64. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores **(a)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y **(b)** 1%Pt/ H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC

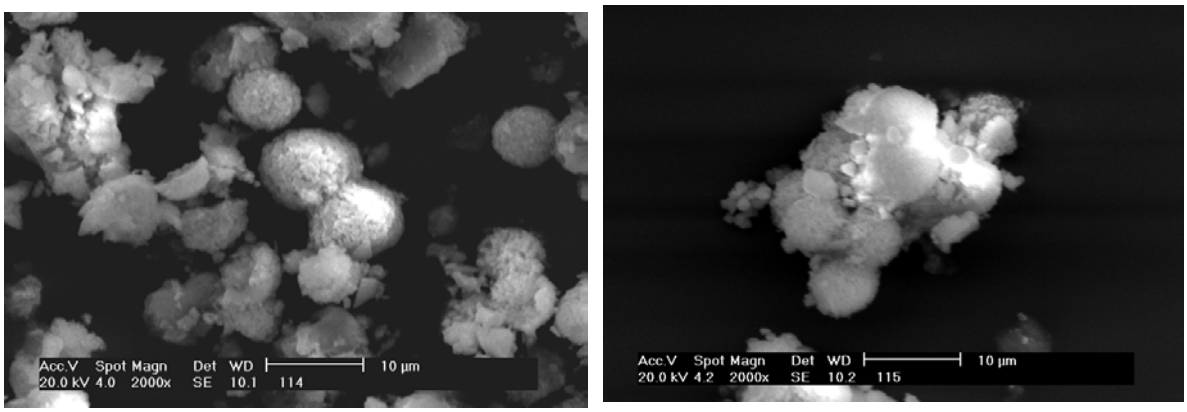
Las micrografías mostradas en la figura Nº64 (a) y (b) permiten observar que la introducción de una mayor concentración de fase metálica no afecta sustancialmente la morfología de los granos de la zeolita. Adicionalmente, se puede visualizar que el tamaño de los granos es muy similar para ambos sólidos, presentando morfologías principalmente esféricas con un tamaño promedio de 7.7 y 8.5 µm para los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, respectivamente. También es posible observar que algunos de los granos se encuentran dispersos mientras que otros están aglomerados.

Es importante destacar que la presencia de granos en forma aglomerada aumenta proporcionalmente a la cantidad de fase metálica soportada, es decir, en el catalizador 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 se observa una menor presencia que en el caso del catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5.

El estudio por microscopia electrónica de barrido reafirma que los sólidos obtenidos no han sufrido modificaciones en su estructura cristalina luego de los tratamientos aplicados en su preparación, lo cual se encuentra de acuerdo con lo determinado previamente por rayos-X e infrarrojo.

5.2.9.2. Catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

En las figuras Nº65 (a) y (b) se muestran las fotografías tomadas a los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).



(a) **(b)**

Figura Nº65. Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores **(a)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) reducidos a 500ºC

En las micrografías presentadas en la figura Nº65 se puede apreciar como no solamente cambia el tamaño de los granos sino que adicionalmente los mismos sufren algunas modificaciones en su morfología producto de la incorporación de la fase metálica soportada, lo cual se encuentra posiblemente relacionado con la atracción generada entre los granos de sólido al ir aumentando la densidad electrónica.

Las zeolitas de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 muestran granos de forma esférica, con un tamaño promedio de 9.2 µm; mientras que la zeolita 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 presenta granos esféricos de 8.3 µm.

5.2.10. Espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X (EDX)

Los análisis químicos realizados sobre los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), con la técnica de espectroscopia de dispersión de energías de rayos-X para determinar la relación Si/Ga de los sólidos impregnados son mostrados en la Tabla Nº34.

Tabla Nº34. Análisis realizados por EDX sobre los catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores Bifuncionales	$(Si/Ga)_{EDX}$	$(Si/Ga)_{Quím}$	$\%M_{EDX}$	$\%M_{MET}$
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	15.9	16.0	0.1075	0.11
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	$\simeq$ 11.8	16.0	$\simeq$ 0.73	0.53
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	15.8	16.0	0.15	0.09
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	15.9	16.0	1.1	0.74

Los mismos han permitido visualizar que en los sólidos 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) la relación Si/Ga aportada por EDX es similar a la suministrada por análisis químico por emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

No obstante, en el sólido 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 la posibilidad de efectuar análisis puntuales con esta técnica ha permitido determinar la ausencia de galio en algunos granos y mayor presencia del mismo en pequeñas zonas de otros, es decir, esta muestra no parece ser tan homogénea como se había afirmado previamente en base a los resultados aportados por los análisis realizados por DRX, IR y MET. Esta

peculiaridad pudiese estar relacionada a las condiciones en las que se encontraba el soporte utilizado en la preparación del catalizador o producto de la migración del Ga por efecto del Pt.

La zeolita empleada en la impregnación se encontraba en forma protónica y la incorporación de una mayor cantidad de sal precursora de Pt, a través del complejo Keller, ocasionó posiblemente una rápida desprotonación de la estructura[(111)], originando una mayor acidez en el medio, la cual fue evidenciada por una brusca disminución del pH en la solución, lo que pudo haber causado la erosión observada en la partículas del sólido, tal y como se aprecia en la figura Nº64 (b). Este proceso posiblemente se encuentre relacionado a una degalización de la estructura, lo que pudiera favorecer la presencia de las especies de Ga(III) que han sido previamente observadas por XPS e inducidas por RMN-MAS.

Adicionalmente, se ha determinado a través de los análisis de EDX que la cantidad experimental de fase metálica soportada sobre los sólidos 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es similar a la teórica. No obstante, el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (figura Nº65 **(b)**) presenta unas partículas pequeñas con una mayor concentración del metal, relacionado posiblemente a la aglomeración de especies de Pd durante el proceso de reducción, lo cual había sido determinado a nivel superficial por los resultados de XPS.

La muestra 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 presenta diversos valores de fase metálica en sus granos, esto posiblemente se encuentre relacionado a la migración de las especies de Ga que permitan una irregular exposición de las partículas de platino en el sólido.

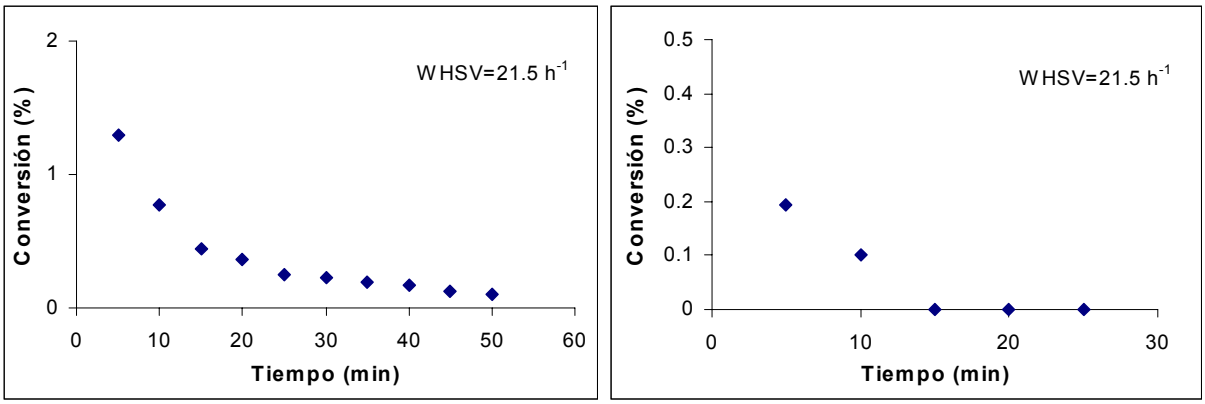
5.2.11. Reacciones Modelo

La caracterización físico-química de los catalizadores bifuncionales del tipo metal/Galosilicato ha sido complementada con evaluaciones catalíticas apoyadas en las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano.

5.2.11.1. Reacción de Hidrogenación de Tolueno

Esta reacción es utilizada como una reacción modelo para la caracterización de los catalizadores bifuncionales, el objetivo es evaluar la actividad hidrogenante de los sólidos preparados, la cual es dependiente del número de centros metálicos activos presentes en cada una de las muestras. La reacción fue realizada bajo condiciones estándar, mostradas en la sección 4.2.3.8.1. del capítulo 4, utilizando los catalizadores bifuncionales de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.

En la figura Nº66 se muestran las curvas de evolución de la conversión de tolueno en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales del tipo 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.



(a) **(b)**

Figura Nº66. Evolución de la conversión global de tolueno en función del tiempo de reacción en la hidrogenación de tolueno **(a)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) y **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

En las curvas de desactivación de los catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 mostradas en la figura Nº66 (a) y (b), se puede observar que ambos sólidos presentan una rápida pérdida de actividad al comienzo de la reacción. A partir de estas curvas es posible la determinación de la conversión inicial de tolueno (Xo) de los catalizadores evaluados, realizando la extrapolación de las curvas de desactivación a un tiempo de reacción igual a cero.

Una vez determinado este valor se puede calcular su actividad inicial (Ao), así como obtener la actividad residual de cada uno de estos sólidos, establecida a través de la relación entre la actividad que presenta el catalizador a un tiempo de reacción de 25 minutos de reacción y su actividad inicial. Los resultados obtenidos son mostrados en la tabla Nº35.

Tabla Nº35. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 25 minutos de reacción de los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5
(Si/Ga=16) en la reacción de hidrogenación de tolueno

Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial Xo [%]	Actividad inicial Ao [mmol/g*h]	Actividad residual a los 25 min.
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	2.2	5.2	0.11
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.4	0.8	0.00

En la misma se puede apreciar que la actividad inicial del catalizador de 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es 0.8, aproximadamente siete veces menor que la del 1%Pt/H-[Ga]ZSM5. Adicionalmente, se puede observar que ambos sólidos se desactivan muy rápidamente presentando una baja actividad residual a los 25 minutos de reacción, respectivamente.

La baja actividad hidrogenante del catalizador de paladio sobre el galosilicato ya ha sido observada en trabajos previos[36, 70] realizados sobre sistemas zeolíticos del tipo

Pd/H-MFI, en el cual se ha utilizado como soporte de la fase metálica un aluminosilicato de relación Si/Al=40.

Dado que la actividad catalítica presentada por estos sólidos en la reacción de hidrogenación de tolueno depende únicamente del número de centros metálicos activos y accesibles, se debería esperar que ambos catalizadores presenten actividades muy similares. Sin embargo, los resultados obtenidos no se corresponden con lo esperado, a pesar de que los catalizadores fueron preparados bajo el mismo protocolo. De acuerdo a lo reportado por microscopia electrónica de transmisión, se demuestra que ambos sólidos poseen dispersiones muy cercanas entre sí.

No obstante, el comportamiento catalítico observado deja ver que el paladio soportado sobre el galosilicato, no hidrogena las moléculas de tolueno, aparentemente por ser más selectivo que el platino, lo cual pudiera deberse a que el primero es incapaz de hidrogenar los dobles enlaces olefínicos que forman parte de un aromático[109].

Por otra parte, se observa curiosamente que el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, presenta una actividad hidrogenante relativamente baja respecto a los catalizadores de platino/aluminosilicato, lo cual no puede ser atribuido a bajas dispersiones de la fase de platino soportado. Considerando que dicho comportamiento esta en plena concordancia con los resultados encontrados en las evaluaciones por XPS y RPE, se confirma aún más la tesis de una interacción platino-especies de galio.

5.2.11.2. Reacción de hidrocraqueo de n-heptano

Existen otras reacciones modelo que permiten caracterizar a los catalizadores bifuncionales, este es el caso del hidrocraqueo de n-heptano, aplicada a los catalizadores bifuncionales metal noble/zeolita la cual es empleada con el objetivo de evaluar la denominada función balance, la cual se define como la relación entre el número de centros metálicos a el número de sitios ácidos (nM/nA).

Esta evaluación ha sido realizada bajo condiciones estándar y a una velocidad espacial (WHSV) variable (sección 4.2.3.8.2., capítulo 4) sobre los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.

5.2.11.2.1. Catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº67 se muestra la evolución de la conversión global del n-heptano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 a un tiempo de contacto variable.

(a) **(b)**

Figura Nº67. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción sobre los catalizadores bifuncionales **(a)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En base a los datos suministrados por los gráficos, es posible determinar la conversión (Xo) y actividad inicial (Ao), así como la actividad residual (Ar) a los 80 minutos de reacción a una velocidad espacial de WHSV = 13.7h^{-1}. Los resultados obtenidos son reportados en la Tabla Nº36 mostrada a continuación.

Tabla Nº36. Conversión inicial (Xo), actividad inicial (Ao) y actividad residual a los 80 minutos de reacción de los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

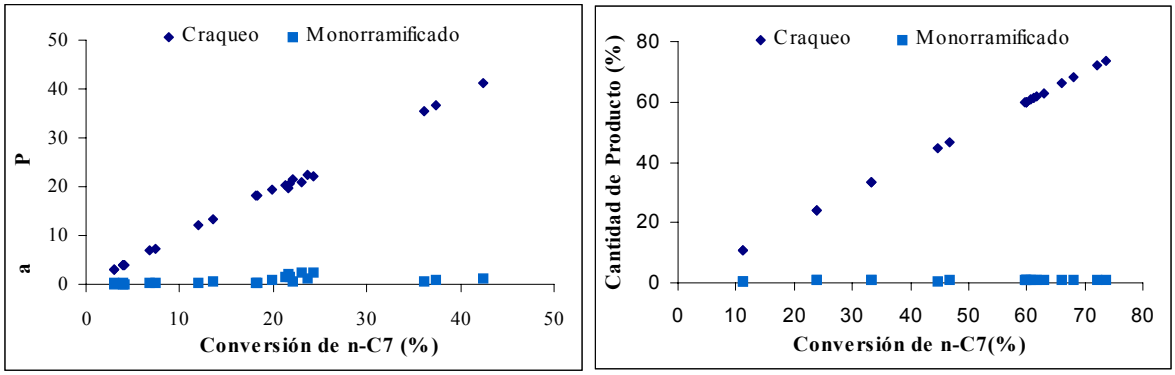
Catalizadores bifuncionales (Si/Ga=16)	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]	Actividad residual a los 80 min.
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	25.4	34.8	0.72
1% Pt/H-[Ga]ZSM5	71.2	97.5	0.84

En la misma se puede apreciar que el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 muestra una actividad total inicial de aproximadamente tres veces superior a la obtenida con el catalizador 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5. De igual manera, la actividad residual a los 80 minutos de reacción, permite visualizar que el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 presenta una mayor estabilidad que el 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, lo cual debería atribuirse a la presencia de un mayor número de centros metálicos sobre el 1%Pt/H-[Ga]ZSM5.

Ahora bien, dado que ambos sólidos poseen el mismo número de sitios ácidos, se pudiese entender que existe una función balance más equilibrada sobre el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5. Estos resultados comprueban que la relación de número de centros metálicos a número de sitios ácidos (nPt/nA) es característica para cada catalizador como se ha reportado previamente[66, 110].

Al estudiar la distribución de productos a diferentes tiempos de reacción, es posible realizar una clasificación de los mismos en dos grupos: los productos de craqueo (C) y los productos de isomerización (I), este último constituido por los compuestos mono-ramificados y bi-ramificados de acuerdo a lo expuesto en la tabla Nº15 de la sección 4.2.3.8.2. del presente Trabajo Especial de Grado. En este sentido, a continuación son presentados en la figura Nº68 la distribución de productos

generados en la transformación de n-heptano utilizando los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5.



(a) **(b)**

Figura Nº68. Distribución de productos en la reacción de hidrocraqueo de n-heptano sobre los catalizadores bifuncionales, **(a)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Como se puede observar, los sólidos bajo estudio generan productos de craqueo en mucha mayor proporción que los de isomerización, siendo los productos de craqueo primarios aparentes, mientras que los productos mono-ramificados secundarios aparentes. De igual manera que con los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, sólo generan isómeros del tipo mono-ramificados.

Esto se puede atribuir en el caso del primer sólido a la baja cantidad de centros metálicos soportados sobre la estructura, lo que conduciría a que se comportase como un catalizador ácido. Mientras que en el caso del sólido 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 la ausencia de productos de isomerización bi-ramificados podría llevar a pensar que los centros metálicos presentes no se encontrasen activos, lo que conduciría a que no se formasen por desdrogenación, los intermediarios olefínicos que alimentarían los sitios ácidos que catalizan las reacciones de isomerización[(67)]. Sin embargo, este comportamiento es también a consecuencia de la falta de espacio, lo cual impediría alojar los intermediarios necesarios para la formación de los isómeros bi-ramificados.

En la tabla Nº37 se presenta la relación de productos de isomerización a productos de craqueo (I/C) a isoconversiones de 10% y 20% para los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).

Tabla Nº37. Relación de velocidades de formación de productos de isomerización y de craqueo a isoconversión de 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	Relación I/C para una isoconversión del 10%	Relación I/C para una isoconversión del 20%
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	0.08	0.06
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	0.04	0.04

En la misma es posible apreciar que para ambas conversiones de n-C_7 se obtienen valores relativamente bajos de la relación I/C, estos resultados se pueden explicar a través del esquema presentado en la figura Nº19 de la sección 3.5.8.2. del capítulo 3, en el que se plantea que al entrar en contacto los reactivos con la superficie del catalizador las n-parafinas (n-C_7) se convierten en n-olefinas (n-$C_7^=$) por medio de un proceso de des-hidrogenación sobre centros metálicos, las mismas al isomerizarse se transforman en iso-olefinas que al ser transportadas a los centros metálicos sufren un proceso de hidrogenación que permite que se conviertan en isoparafinas.

Si en este proceso, la población de intermediarios olefínicos formados es muy baja, debido a que la fase metálica se encuentra poco dispersa sobre el soporte zeolítico; y adicionalmente, en las etapas de transporte las iso-olefinas no encuentran centros metálicos activos disponibles, sino por el contrario, al difundir no encuentran con muchos sitios ácidos, no tienen otra vía que la de craquearse sobre esos sitios.

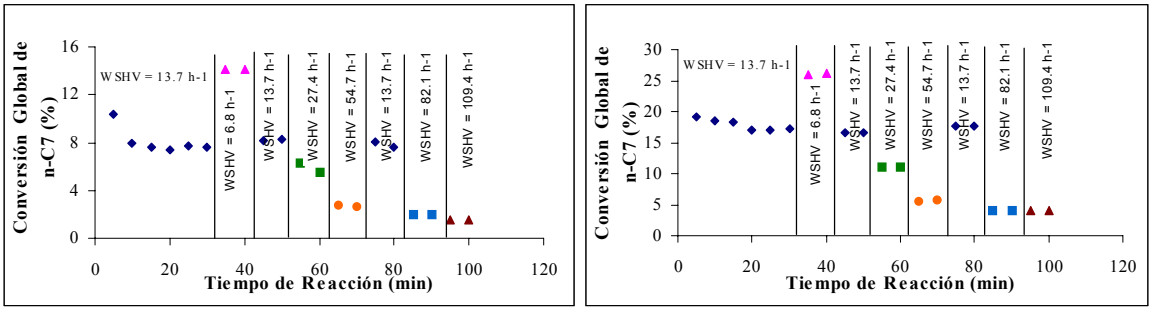
Sin embargo, análisis previos realizados sobre estos sólidos con apoyo de la técnica de microscopia electrónica de transmisión han permitido determinar, que los mismos presentan una excelente dispersión, razón por la cual el comportamiento observado en este estudio catalítico no se puede relacionar a la mala dispersión de la fase metálica.

Estos resultados pudieran conducir a pensar que los centros metálicos del platino se encuentran inhabilitados hacia las reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, justificando adicionalmente el comportamiento de estos sólido en la reacción de hidrogenación de tolueno.

Por tanto, la baja relación I/C del catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, podría justificarse por la inactividad ó pasividad de los centros metálicos presentes en la muestra, lo cual no favorece la formación de los intermediarios olefínicos necesarios para que se lleven a cabo las reacciones de isomerización.

5.2.11.2.2. Catalizadores bifuncionales de del tipo Pd/H-[Ga]ZSM5

Como consecuencia de las observaciones realizadas anteriormente se ha creído pertinente hacer una evaluación semejante sobre los catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16). En este sentido, a continuación se presentan en la figura Nº69 la evolución de las conversiones de n-heptano en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).



(a) **(b)**

Figura Nº69. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción de los catalizadores bifuncionales **(a)** 0.1%/Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%/Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

A partir de los datos suministrados por la figura Nº69 (b) es posible determinar la conversión (Xo), actividad inicial (Ao) y la actividad residual a los 80 minutos de reacción para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), los cuales son reportados en la tabla Nº38 mostrada a continuación.

Tabla Nº38. Conversión inicial (Xo), actividad inicial (Ao) y actividad residual a los 80 minutos de reacción de los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales (Si/Ga=16)	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]	Actividad residual a los 80 min.
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	12.0	16.4	0.65
1% Pd/H-[Ga]ZSM5	20.2	27.7	0.88

En la misma es posible observar que el sólido de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 presenta una actividad inicial de prácticamente la mitad de la actividad presentada por el sólido 1%Pd/H-[Ga]ZSM5. Este resultado puede atribuirse de manera similar a la mencionada en el caso del catalizador 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, a que el sólido de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 posee una relación de centros metálicos a sitios ácidos mucho más baja que el sólido 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, causando que el primero también se comporte como un catalizador desbalanceado, con características fundamentalmente de un sólido ácido. De igual manera, ello justificaría su rápida desactivación y su poca estabilidad respecto a el sólido 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Tabla Nº38).

A continuación, se presenta en la figura Nº70 la distribución de los productos en función de la conversión de h-heptano.

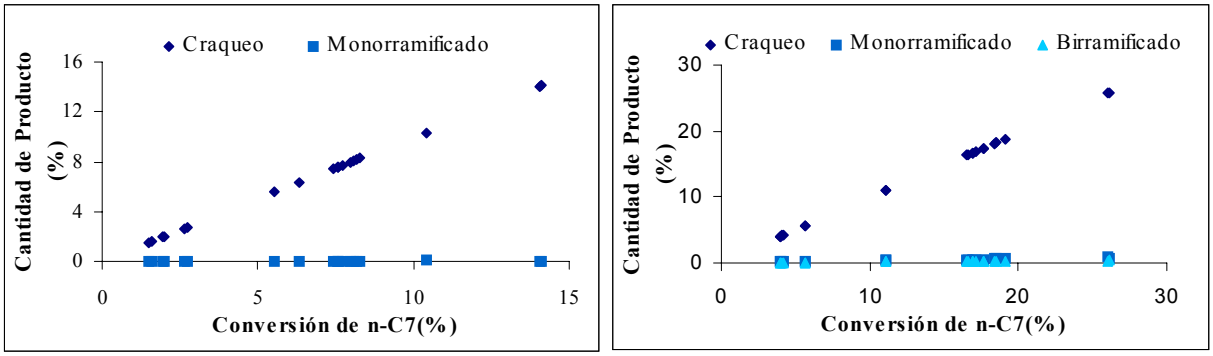


Figura Nº70. Distribución de productos para los catalizadores bifuncionales **(a)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En la figura Nº70 **(a)** es posible apreciar los productos generados en esta reacción sobre el catalizador de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5. Se observa que los productos de craqueo son mayoritarios y primarios aparentes, y los de isomerización mono-ramificados, son minoritarios y secundarios aparentes. Adicionalmente, se puede visualizar que el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 genera igualmente productos de craqueo como mayoritarios y primarios aparentes, además de una mayor cantidad de productos de isomerización, siendo el único de los sólidos estudiados que produce isómeros bi-ramificados, como minoritarios y secundarios aparentes.

Seguidamente, en la Tabla Nº39 se presenta la relación de velocidades de formación de productos de isomerización y de craqueo para los catalizadores de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 a conversiones de 10 y 20%, respectivamente.

Tabla Nº39. Relación de velocidades de formación de productos de isomerización y de craqueo a isoconversión de 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	Relación I/C para una isoconversión del 10%	Relación I/C para una isoconversión del 20%
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.04	0.05
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.06	0.10

El comportamiento experimentado por el catalizador de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es confirmado por los resultados reportados en la tabla Nº39, en la que se evidencia una relación de productos de isomerización a productos de craqueo mucho menor que la presentada por el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, comprobando de esta manera que nos encontramos en la presencia de un catalizador completamente desbalanceado, es decir, un sólido donde la densidad de sitios ácidos es muy superior a la de los centros metálicos, que son requeridos en la generación de los intermediarios olefínicos necesarios para alimentar a los sitios ácidos donde se lleva a cabo la isomerización.

La mayor producción de productos de isomerización, especialmente la presencia de compuestos bi-ramificados, utilizando el catalizador bifuncional 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 se puede explicar por la mayor densidad de centros metálicos activos presente, determinados por la microscopia electrónica de transmisión. Sin embargo, es apreciable en estos catalizadores (Pd/H-[Ga]ZSM5), que presentan un comportamiento bastante similar a los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5, lo que sugiere que su conducta está básicamente regida, por la falta de espacio para albergar a los intermediarios olefínicos que conducen a la formación de los productos de isomerización.

5.2.11.2.3. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5

En las secciones anteriores se pudo observar que para la reacción de hidrocraqueo de n-heptano, la conversión inicial obtenida con los catalizadores de Pt/H-[Ga]ZSM5 son mayores que la alcanzada con los catalizadores de Pd/H-[Ga]ZSM5, comportamiento que no puede atribuirse a diferencias en la fuerza en los sitios ácidos de los catalizadores estudiados; sin embargo, se pudiera pensar en la posibilidad de que siendo el platino más hidrogenante que el paladio[109], pudieran los centros metálicos activos de platino, actuar como centros activos para reacciones de hidrogenólisis[112], situación que muy probablemente no se presenta con los catalizadores de paladio.

La hidrogenólisis que pudo haber ocurrido sobre el Pt en los sólidos de Pt/H-[Ga]ZSM5, se evidencia por las bajas concentraciones de C_4, observadas durante la reacción de hidrocraqueo de n-C_7. Posiblemente la misma se encuentre relacionada a la presencia de un soporte no muy ácido, la cual se ve disminuida para el sólido de Pd/H-[Ga]ZSM5 debido a que este metal es comúnmente utilizado para evitar de manera eficiente la hidrogenólisis. Sin embargo, se puede visualizar que a mayores WHSV, menores son las conversiones y junto con ellas disminuye también la hidrogenólisis.

El comportamiento mostrado en las gráficas Nº68 y 69 ocasiona que la actividad inicial en los catalizadores bifuncionales de galosilicatos con 0.1% de metal soportado presenten una diferencia del doble (Tablas Nº37 y 38), mientras que la de los de 1% de platino y paladio sobre galosilicatos sea más del triple para un WHSV=13.7h^{-1}. Adicionalmente, los sólidos con menor cantidad de fase metálica soportada presentan una menor estabilidad a la de los sólidos de mayor densidad de centros metálicos, la cual es estimada a través de la actividad residual a los 80 minutos de reacción, situación que pudiera sustentarse en que son catalizadores desbalanceados, producto del bajo contenido de fase metálica soportada.

Los bajos valores presentados en las tablas Nº 37 y 39 en la relación de velocidades de formación de los productos de isomerización y de craqueo (I/C) son característicos de los catalizadores del tipo MFI, más específicamente, de la ZSM5[108] debido probablemente a que la estructura presentada por estos de sólidos favorecen la selectividad del tipo geométrica o de forma hacia los estados de transición y de los productos poco voluminosos.

En la figura Nº71 se puede visualizar la reacción de velocidad de formación de los productos de isomerización a productos de craqueo para los sólidos Pt/galosilicato y Pd/galosilicato al 10% y 20% de isoconversión.

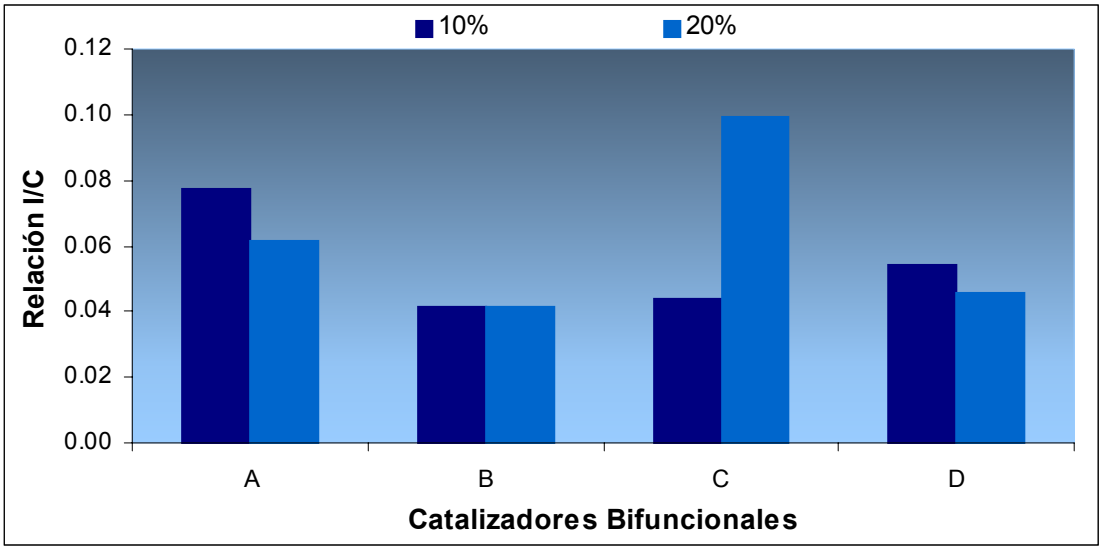


Figura Nº 71. Relación de velocidades de formación de los productos de isomerización y craqueo a isoconversión del 10 y 20% para los catalizadores bifuncionales (A) 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), (B) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), (C) 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y (D) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Podemos observar en dicho gráfico, que no importa cual sea la conversión, la relación de I/C<<1, lo que es característico para catalizadores de este tipo, ello debería ser fundamentalmente atribuido al poco volumen disponible en torno a los sitios activos del catalizador (nM y nA).

5.3. Transformación de Acetona a MIBK

Las técnicas espectroscópicas utilizadas en la caracterización de los catalizadores deben estar complementadas por estudios catalíticos que permitan observar el comportamiento de los sólidos preparados, fundamentalmente en su actividad, estabilidad y muy especialmente en la selectividad hacia los productos de interés. En este sentido, una vez caracterizados los catalizadores bifuncionales a través de las técnicas mencionadas anteriormente, los mismos han sido utilizados en el estudio de la reacción de interés, la cual para el presente Trabajo Especial de Grado es la transformación de acetona a metíl isobutíl cetona.

Esta reacción se lleva a cabo a nivel de laboratorio partiendo de acetona e hidrógeno con el fin de sintetizar la MIBK en una sola etapa aparente, utilizando los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5. Las condiciones de reacción fueron las establecidas en trabajos previos[(34)]. La misma va a permitir estudiar la influencia del efecto del contenido de la fase metálica soportada sobre un galosilicato del tipo MFI en su comportamiento catalítico.

5.3.1. Catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5

A continuación en la figura Nº72 son mostradas las curvas de conversión global de acetona en función del tiempo de reacción para el soporte H-[Ga]ZSM5 y los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 a un WHSV = $9.4h^{-1}$.

Figura Nº72. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Utilizando los datos aportados por la figura Nº72, es posible determinar la conversión (Xo), actividad inicial (Ao) y de igual manera obtener a partir de este último valor la actividad residual (Ar) a los 80 minutos de reacción a una velocidad espacial (WHSV) de $9.4h^{-1}$. Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla Nº40.

Tabla Nº40. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]	Actividad residual a los 80 min.
0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	12.5	20.3	0.03
0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5	13.7	22.2	0.07
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	15.3	24.7	0.10

Al realizar una comparación entre el soporte zeolítico utilizado y los catalizadores bifuncionales de xPt/H-[Ga]ZSM5 (x = 0.1%, 0.5%, 1%) se puede observar que la actividad inicial (Ao) de estos sólidos aumenta proporcionalmente con el contenido de fase metálica soportada, este comportamiento pudiera estar relacionado con el número de centros metálicos activos presentes en su estructura, mostrando la mayor actividad inicial el sólido 1%Pt/H-[Ga]ZSM5. La rápida perdida de actividad que experimentan estos catalizadores es motivado posiblemente a la formación de compuestos carbonosos[(70)], los cuales envenenan los sitios activos a los pocos minutos de iniciada la reacción, lo cual induce a pensar que la reacción de transformación de acetona se lleva a cabo en la estructura interna del sólido.

El coque formado es retenido en los poros de la zeolita posiblemente debido a su baja volatilidad, a la adsorción sobre los sitios ácidos y/o a un diámetro cinético cercano o mayor al tamaño de poro de la zeolita. Estos compuestos carbonosos inhiben el acceso de los reactivos a los sitios activos (ácidos y metálicos) de los sólidos.

En la tabla Nº40 adicionalmente es posible observar la baja estabilidad que poseen los catalizadores bifuncionales 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, medida por la actividad residual que presentan estos sólidos a los 80 minutos de reacción.

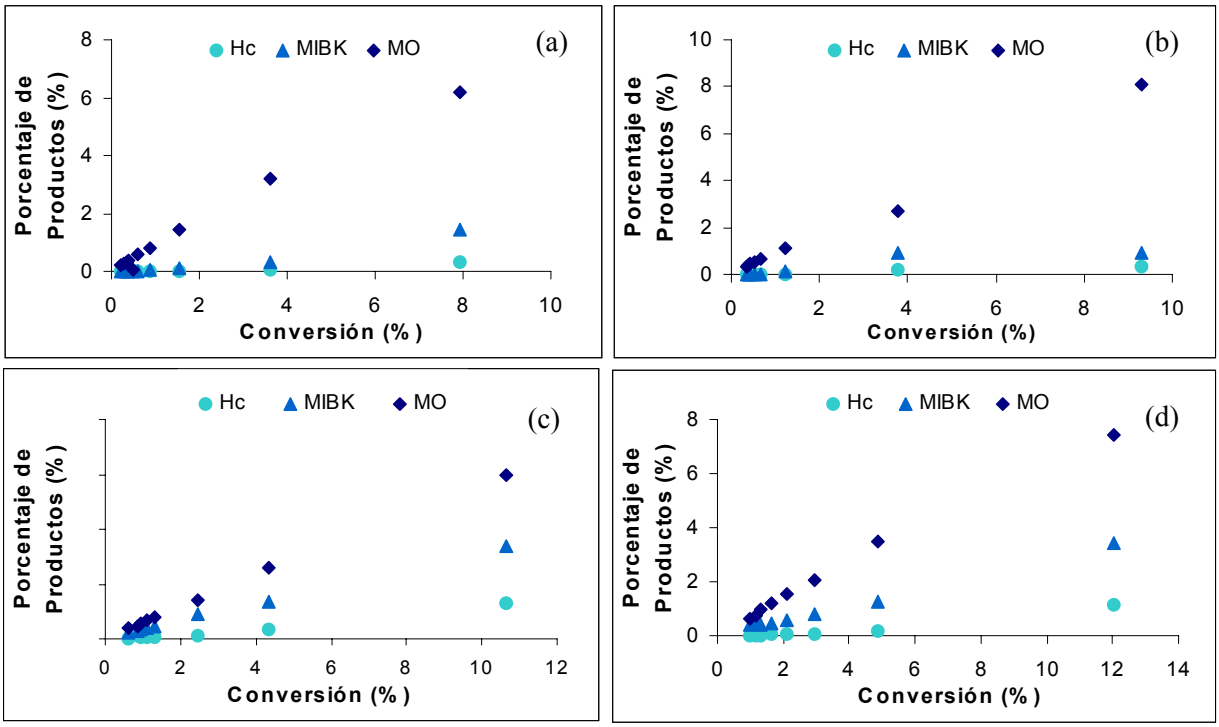


Figura Nº 73. Distribución de productos sobre los catalizadores **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(c)** 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(d)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), durante la transformación de acetona

En la distribución de productos generados por el soporte zeolítico (Figura Nº 73 (a)) se puede observar que el mismo posee sitios ácidos con la suficiente fuerza para catalizar la etapa de aldolización de dos moléculas de acetona (según el esquema reaccional [31a] y [31b]). Adicionalmente este resultado confirma que la formación del mesitíl óxido sólo requiere de una catálisis ácida y que las especies de Ga tetraédrico son inactivas a las reacciones de hidro-deshidrogenación. La drástica desactivación experimentada por este sólido se debe a la deposición de elevadas concentraciones de residuos carbonosos en la estructura interna del sólido MFI.

Sin embargo, se observa que no hay cambio en la selectividad de todos los catalizadores del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 preparados (0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5), tal y como se aprecia en la figura Nº73, donde se puede ciertamente visualizar en todos los casos como producto primario

aparente y mayoritario al mesitíl óxido (MO) y como productos minoritarios y secundarios aparentes a la metíl isobutíl cetona (MIBK) y los hidrocarburos livianos (Hc). Estos resultados indican sin dudad alguna que la fase metálica de platino soportada sobre el galosilicato, no permite hidrogenar el doble enlace olefínico del MO ni el doble enlace carbonilo del MO y de la acetona, lo que permitiría formar la MIBK, y a el metil isobutil carbinol e isopropanol, intermediarios que conducen a los productos 2MP y C_3.

Por el contrario, estos sólidos presentan un comportamiento similar al del soporte galosilicato, no observándose una influencia aparente de la fase metálica que se ha soportado sobre la estructura cristalina, fenómeno que sin duda alguna apoya la hipótesis presentada en trabajos previos[67, 113].

Por otra parte, partiendo de que el MO es uno de los principales precursores del coque, se debe suponer que la gran cantidad de mesitíl óxido que no es hidrogenado continuara reaccionando con la acetona para producir moléculas de gran tamaño y elevado peso molecular, las cuales se quedan atrapadas en la estructura interna de los sólidos, ocasionando la rápida desactivación de estos catalizadores, tal y como se aprecia en la figura Nº72. Es importante destacar que el comportamiento presentado por el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, el cual posee las características de sólidos con una muy baja relación nPt/nA, es decir, lo que generalmente se conoce como catalizadores bifuncionales desbalanceados.

Por esta razón, los resultados obtenidos sugieren que los centros metálicos del platino apoyados sobre el galosilicato tipo MFI estarían comportándose de una manera no activa hacia las reacciones de hidrogenación de los dobles enlaces tanto carbonílicos como olefínicos y que las especies de Ga(III), detectadas por XPS, que estén fuera de la red se encuentren formando oligómeros de Ga o estén enlazados al reducido número de especies de platino metálico, afectando su normal desempeño en la etapa de hidrogenación.

Una manera de visualizar el comportamiento de estos catalizadores es analizando la selectividad hacia los productos generados en la transformación de la acetona, los cuales son mostrados en la Tabla Nº41 a la conversión de 10%.

Tabla Nº41. Cuadro de distribución de productos a isoconversión de 10% para los catalizadores H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Productos	Isoconversión de los Catalizadores bifuncionales			
	H-[Ga]ZSM5	0.1%Pt/H-[Ga]ZSM5	0.5%Pt/H-[Ga]ZSM5	1%Pt/H-[Ga]ZSM5
Hc	0.33	0.41	0.69	0.77
2MP	0	0	0	0
MIBK	1.01	1.79	2.33	2.82
MO	8.66	7.80	6.97	6.41
DIBK	0	0	0	0

En la misma se puede apreciar claramente lo ya expuesto, es decir, para todos los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 el producto mayoritario es la acetona α-β insaturada (MO).

5.3.2. Catalizadores bifuncionales de Pd/H-[Ga]ZSM5

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de la MIBK sobre el sistema de paladio soportado sobre galosilicato. En la figura Nº74 puede apreciarse la evaluación catalítica realizada al soporte H-[Ga]ZSM5 y a los catalizadores bifuncionales 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 a las condiciones estándar y un WHSV=9.4h^{-1}.

Figura Nº74. Evolución de la conversión en función del tiempo de reacción en la transformación de Acetona a MIBK. 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

En base a los datos aportados por la figua Nº74 es posible calcular la conversión (Xo) y actividad inicial (Ao), así como la actividad residual (Ar) a los 80 minutos de reacción a una velocidad espacial (WHSV) de $9.4h^{-1}$ y condiciones estándar. Estos resultados son presentados en la Tabla Nº42.

Tabla Nº42. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Catalizadores bifuncionales	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]	Actividad residual a los 80 min.
0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	6.1	9.9	0.09
0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5	9.5	15.4	0.18
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	12.7	20.5	0.91

En la misma es posible observar que la actividad inicial (Ao) presentada el siguiente comportamiento: Ao(1%Pd/H-[Ga]ZSM5) > Ao(0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5) > Ao(0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5), estos resultados son atribuibles al número de centros metálicos activos presente en cada uno de estos sólidos.

Como estos catalizadores poseen igual densidad de sitios ácidos, pero presentan una variación en la cantidad de centros metálicos, la mayor actividad inicial obtenida con los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 puede atribuirse a la mayor densidad de centros metálicos que poseen en su estructura.

Con relación a la estabilidad, la misma se ha estimado en base a la actividad residual mostrada en la tabla Nº42, lo que indica que los catalizadores bifuncionales de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5, poseen una menor estabilidad en relación al 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, lo cual posiblemente esta relacionado no sólo a la razones antes expuestas, sino también a la presencia del agua generada durante la etapa de deshidratación de los alcoholes, intermediarios reaccionales en la formación del propano, lo que pudiera estar contribuyendo a la rápida pérdida de actividad presentada por los catalizadores de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5. Sin embargo, lo anterior no se observa en el caso del catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, el cual mantiene una gran estabilidad a los 80 minutos de reacción, indicando que se trata de un catalizador muy balanceado.

La distribución de los productos sobre los catalizadores de Pd/H-[Ga]ZSM5 generados durante la reacción de transformación de acetona mostrados en la figura Nº75, permite visualizar la influencia de la densidad de los centros metálicos de paladio en la selectividad hacia los productos de reacción.

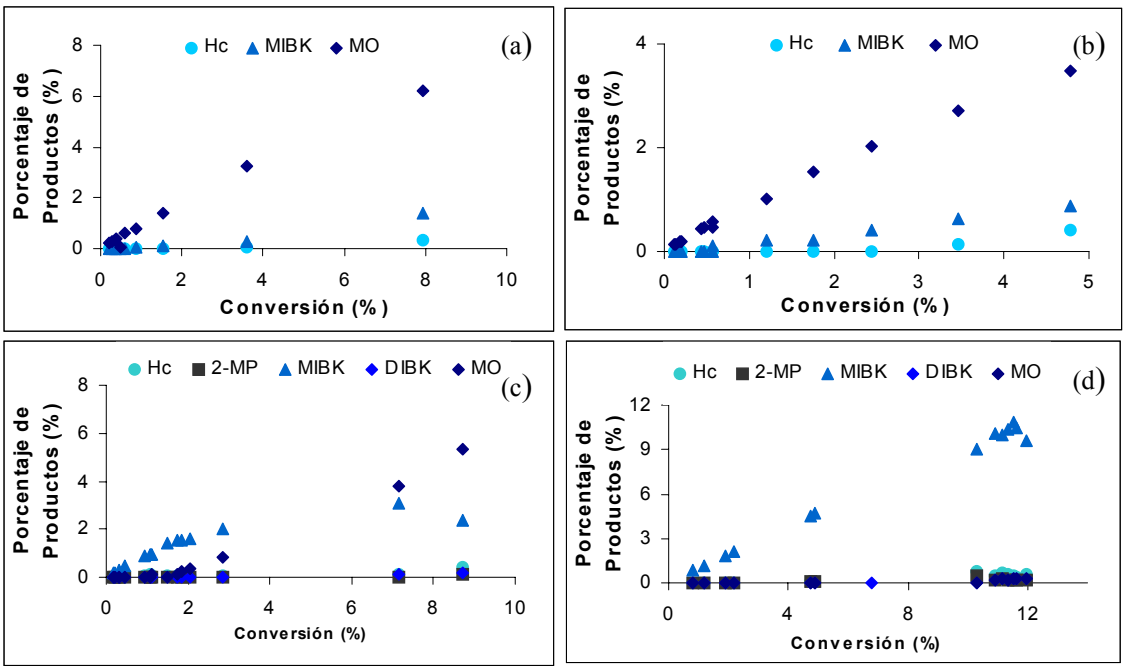


Figura Nº 75. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK sobre los catalizadores **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(c)** 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y **(d)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Es apreciable en las figura Nº75 **(a), (b), (c) y (d)**, que a medida que aumenta el contenido de paladio soportado, se modifica sensiblemente la selectividad de los productos generados. Se puede observar que tanto el H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº 75 **(a)**) y el 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº 75 **(b)**) generan fundamentalmente MO y trazas de MIBK e Hc. Mientras que no sucede así para los sólidos 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº 75 **(c)**) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº 75 **(d)**), en los cuales se observa un cambio en la selectividad que favorece la producción de MIBK como producto primario aparente y mayoritario, y el resto de los productos generados en la reacción como minoritarios y secundarios aparentes, entre los cuales se encuentran el mesitíl óxido (MO), hidrocarburos ligeros (Hc), 2-metíl pentano (2-MP) y la diisobutíl cetona (DIBK).

Las observaciones mencionadas son evidenciadas al analizar la selectividad hacia los productos generados en la transformación de acetona expresado la isoconversión al 10%, las mismas son presentadas a continuación en la Tabla Nº43.

Tabla Nº43. Cuadro de distribución de productos a isoconversión de 10% para los catalizadores H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Productos	**Isoconversión de los Catalizadores bifuncionales**			
	H-[Ga]ZSM5	0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5	0.5%Pd/H-[Ga]ZSM5	1%Pd/H-[Ga]ZSM5
Hc	0.33	0.57	0.56	0.22
2MP	0	0	0.07	0.11
MIBK	1.01	2.38	2.15	9.37
MO	8.66	7.05	7.00	0.14
DIBK	0	0	0.22	0.16

En esta tabla se puede visualizar el cambio de selectividad que experimentan los sólidos estudiados hacia la MIBK a medida que aumenta la densidad de los centros metálicos soportados en los catalizadores bifuncionales (x)Pd/H-[Ga]ZSM5, (x=0.1%, 0.5, 1%). El reducido número de centros metálicos presentes en el sólido de 0.1%Pd/H-[Ga]ZSM5 lo obliga a comportarse como una catalizador ácido, mientras que el 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 tiende a ser un catalizador más balanceado posiblemente motivado a la mayor cantidad de centros metálicos y a la buena dispersión de los mismos, de acuerdo a lo reportado por microscopia electrónica de transmisión.

5.3.3. Catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5

En la figura Nº76 se muestran las conversiones en función del tiempo para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 a una velocidad espacial de $9.4h^{-1}$.

Figura Nº76. Conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga = 16)

Los resultados obtenidos de la figura Nº76 muestran que la actividad inicial en el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es similar a la actividad total inicial del 1%Pt/H-[Ga]ZSM5. Sin embargo, a los 80 minutos de reacción la estabilidad del catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es 0.9, lo que significa que es diez veces superior a la 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, tal y como puede apreciarse en las Tablas Nº40 y 42. Estos resultados no pueden ser atribuibles a la densidad de los centros metálicos, fuerza y/o densidad de los sitios ácidos ni a la estructura porosa del sólido MFI utilizado como soporte, porque estos parámetros son similares para ambos catalizadores.

No obstante, como son los catalizadores bifuncionales que poseen la mayor relación de centros metálicos a sitios ácidos de las series de sólidos estudiados, éstos han debido presentar solamente una pequeña desactivación, e igualmente su actividad residual ha debido permanecer relativamente elevada en ambos casos, motivado a que este tipo de comportamiento es característico de catalizadores balanceados, tal y como sucede con el catalizador bifuncional 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.

Con relación a la distribución de productos de los catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Figura Nº73 y 75, respectivamente) las diferencias observadas entre ambos sólidos se puede explicar a través del siguiente análisis:

En la transformación de acetona a MIBK sobre catalizadores bifuncionales del tipo metal noble/zeolita es posible obtener los productos generados por el esquema reaccional mostrado en las ecuaciones [31a] y [31b] sección 3.6.4. del capítulo 3, debido a que ambas reacciones son factibles de llevarse a cabo sobre estos sólidos. El esquema [31a] lleva a la formación de propano a través de un proceso de hidrogenación-deshidratación-hidrogenación, mientras que por medio del esquema [31b] es posible la formación de la MIBK, a través de las reacciones de aldolización-deshidratación-hidrogenación.

Como en este tipo de sólidos los intermediarios de reacción generados sobre los sitios ácidos tienen la probabilidad de encontrar en su difusión, suficientes centros metálicos activos sobre los cuales se pueden hidrogenar, no deberían contribuir mayormente a la formación de residuos carbonosos que los desactiven, sólo la presencia de una pequeña cantidad de coque formado puede disminuir su actividad a lo largo del tiempo. Este comportamiento no se observa en el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, muy por el contrario su comportamiento se asemeja al de un catalizador desbalanceado.

Por lo tanto, la conducta catalítica presentada sólo puede ser atribuible a la ausencia de centros metálicos activos a los procesos de hidrogenación. Esta circunstancia se puede asociar a la interacción del platino con el metal estructural del soporte, bajo la forma de Ga(III), tal y como ha sido inducido por XPS, RMN, RPE y EDX.

En la figura Nº77 se muestra la selectividad de los catalizadores bifuncionales de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 a isoconversiones de 10%.

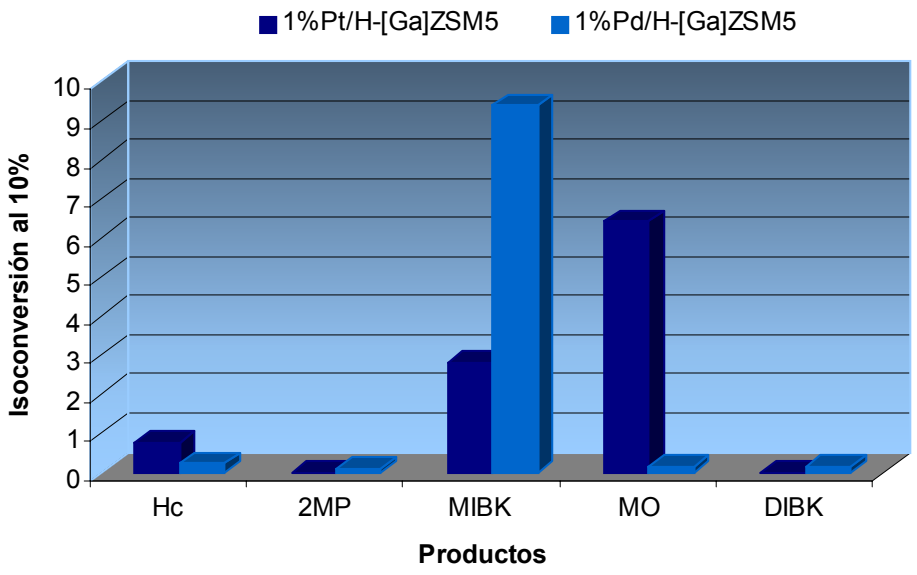


Figura Nº77. Distribución de Productos a isoconversión de 10% para los catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

Al analizar la selectividad de los productos obtenidos a isoconversiones del 10% (Figura Nº77), es posible apreciar que el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 no es muy activo a la hidrogenación de los dobles enlaces olefínicos (C=C) y carbonílicos (C=O); lo cual se refleja en las bajas proporciones en las que se forman la MIBK y el propano.

El catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 presenta una elevada selectividad hacia la MIBK (90%), posiblemente relacionado a la presencia de dos factores: el primero es la existencia de una mayor cantidad de centros metálicos activos hacia la hidrogenación, y el segundo es la mayor selectividad del paladio hacia la hidrogenación del doble enlace olefínico de la cetona α-β-insaturada (MO), lo cual se comprueba por la presencia de bajas concentraciones de los demás productos (Hc, MO, 2MP, DIBK).

Estos resultados contrastan con los obtenidos en estudios previos en la transformación de acetona[64, 66, 70, 71, 108, 110] en catalizadores del tipo Pt/H-[Al]ZSM5 y

Pd/H-[Al]ZSM5. En estos sólidos ha sido observada una elevada selectividad hacia la MIBK, y en los que se evidencia el mayor poder hidrogenante del platino en relación al paladio, lo cual ya ha sido reportado[109].

5.3.4. Soportes zeolíticos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5

Adicionalmente, se ha creído conveniente complementar el estudio catalítico en la transformación de acetona con los sólidos utilizados como soportes de la fase metálica (H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5), con el objetivo de comparar la influencia de la fuerza de los sitios ácidos en la reacción bajo estudio. La evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción a una WHSV de 9.4 h^{-1} es mostrada a continuación, en la figura Nº78.

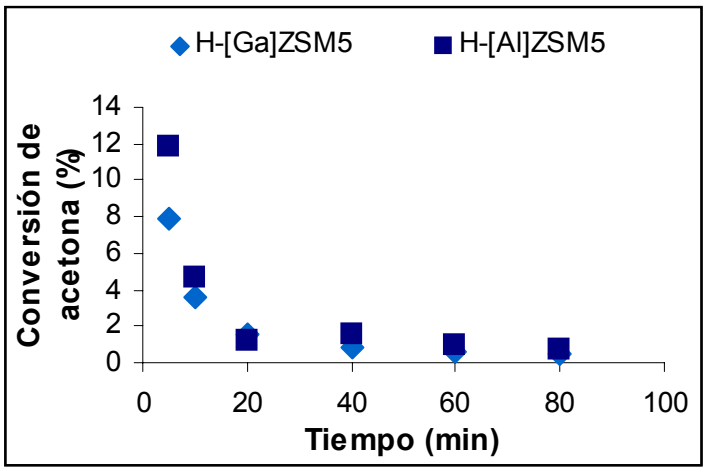


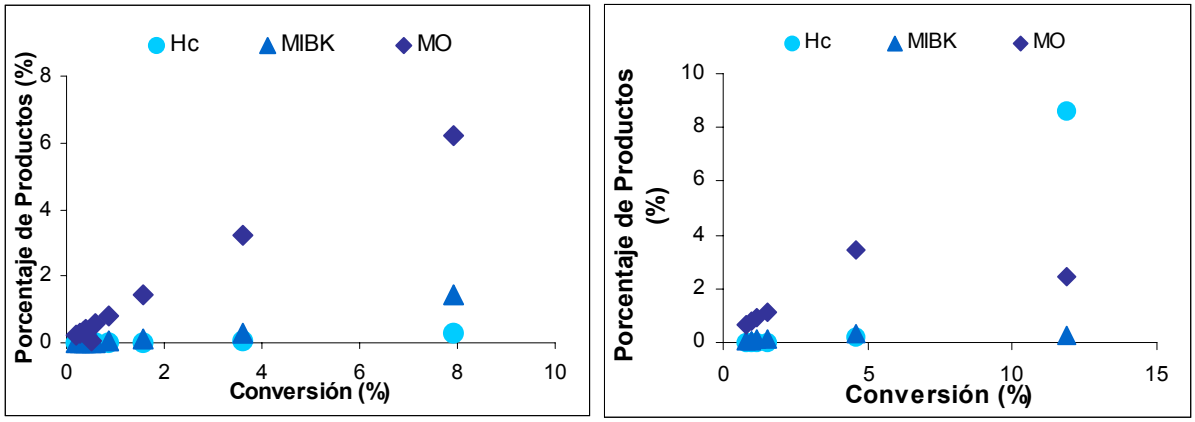
Figura Nº78. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los soportes H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

La figua Nº78 permite calcular la conversión (Xo) y actividad inicial (Ao) de los sólidos H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 a una velocidad espacial (WHSV) de 9.4h^{-1}. Los mismo son reportados en la Tabla Nº42.

Tabla Nº44. Conversión inicial y actividad inicial sobre los sólidos H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

Sólidos	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]
H-[Ga]ZSM5	10.1	16.4
H-[Al]ZSM5	15.4	25.0

En la figura Nº78 se puede observar como ambos sólidos se desactivan rápidamente a los pocos minutos de iniciada la reacción, siendo la actividad inicial del soporte aluminosilicato casi dos veces mayor que la del galosilicato. A continuación, la figura Nº79 muestra la distribución de productos de los sólidos de H-[Ga]ZSM5 y H-[Al]ZSM5 en la transformación de acetona.



(a) (b)

Figura Nº 79. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los sólidos **(a)** H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** H-[Al]ZSM5 (Si/Al = 15)

En la distribución de productos generados sobre los soportes zeolíticos (Figura Nº79) se puede observar que ambos sólidos presentan, en general, al MO como producto mayoritario y primario aparente, y el resto de los productos de la reacción como minoritarios y secundarios aparentes.

Estos resultados muestran que ambos soportes poseen sitios ácidos con la suficiente fuerza para catalizar la etapa de aldolización de dos moléculas de acetona, etapa

limitante de la reacción. Adicionalmente, confirman que la formación del mesitíl óxido sólo se requiere de una catálisis ácida, es decir, al utilizar en la transformación de acetona como catalizador un soporte zeolítico sin fase metálica soportada se obtiene como producto mayoritario aparente y primario al MO.

Estos resultados ya fueron reportados en estudios previos[34] en los que se plantea que todos los productos de la reacción de acetona se forman por medio de una catálisis bifuncional, con excepción de la cetona α-β-insaturada (MO) que se genera a través de una catálisis ácida. La drástica desactivación experimentada por ambos sólidos se debe a la deposición de elevadas cantidades de residuos carbonosos en su estructura.

5.3.5. Catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Al]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5

A los fines de poder comparar los resultados anteriores con los obtenidos sobre los catalizadores de Pt, Pd/H-[Al]ZSM5, han sido preparados los sólidos 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15) para ser utilizados en la reacción de transformación de acetona bajo condiciones estándar.

En la figura Nº80 se puede observar la evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pt/H-[Al]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 a una WHSV de 9.4 h^{-1}.

(a) **(b)**

Figura Nº80. Evolución de la conversión de acetona en función del tiempo de reacción para los catalizadores bifuncionales. (a) 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), (b) 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

La Tabla Nº45 muestra la conversión (Xo) y actividad inicial (Ao), así como la actividad residual (Ar) a los 80 minutos de reacción a una velocidad espacial (WHSV) de $9.4h^{-1}$ y condiciones estándar.

Tabla Nº45. Conversión inicial, actividad inicial y actividad residual a los 80 minutos de reacción sobre los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

Catalizadores bifuncionales (Si/Ga=16)	Conversión inicial [%]	Actividad inicial [mmol/g*h]	Actividad residual a los 80 min.
1%Pt/H-[Ga]ZSM5	15.3	24.7	0.09
1%Pt/H-[Al]ZSM5	69,0	111.8	0.14
1%Pd/H-[Ga]ZSM5	12.7	20.5	0.86
1%Pd/H-[Al]ZSM5	85,8	138.9	0.14

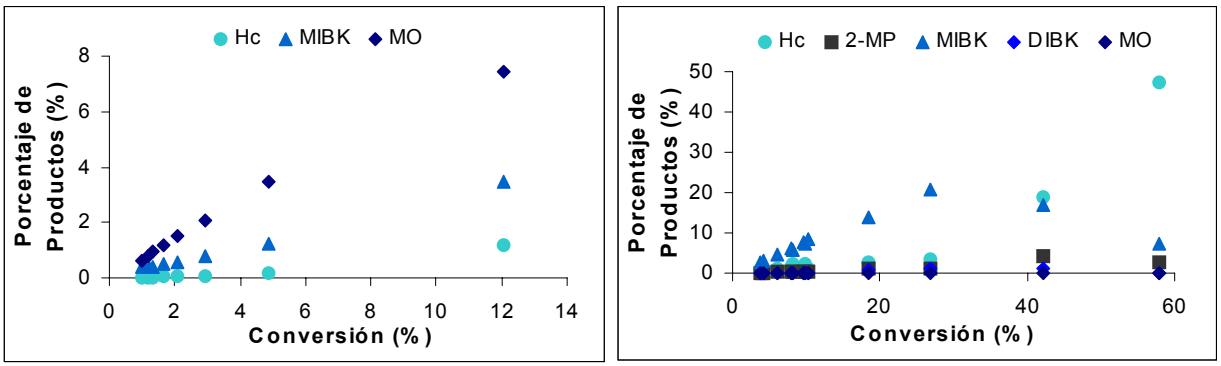
En la tabla Nº45 se aprecia que la actividad inicial en la transformación de acetona sobre el catalizador 1%Pt/H-[Al]ZSM5 es casi cinco veces superior a la obtenida

sobre 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, y la del catalizador 1%Pd/H-[Al]ZSM5 casi siete veces mayor a la reportada sobre el 1%Pd/H-[Ga]ZSM5.

Confirmando que la actividad inicial de los sólido de platino y paladio soportados sobre aluminosilicato son mayores a la de los catalizadores bifuncionales con galosilicato como soporte. Adicionalmente, se ha estimado la estabilidad de estos catalizadores en base a la actividad residual mostrada en la Tabla Nº45, siendo el catalizador 1%Pt/H-[Al]ZSM5 casi dos veces más estable que el 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, mientras que el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 posee una estabilidad de alrededor de seis veces superior al 1%Pd/H-[Al]ZSM5.

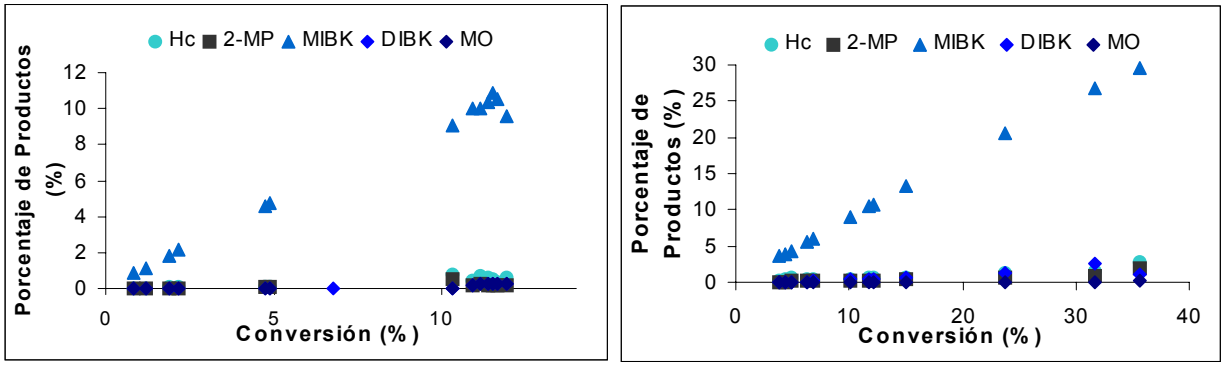
Estos resultados pudieran explicarse en el caso del sólido 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 por el reducido número de centros metálicos activos que posee, lo cual ha sido sustentado mediante la caracterización realizada. Mientras que el resto de los catalizadores (1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5, 1%Pd/H-[Al]ZSM5) poseen suficientes centros metálicos activos para que se lleve a cabo la etapa de hidrogenación, lo cual conduce a una mayor producción metíl isobutíl cetona, disminuyendo simultáneamente la generación de mesitil óxido, uno de los principales precursores del coque que los desactiva.

A continuación, se presenta en las figuras Nº81 y Nº82 la distribución de productos en la transformación de acetona de los catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, 1%Pt/H-[Al]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5, respectivamente.



(a) **(b)**

Figura Nº81. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los catalizadores **(a)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)



(a) **(b)**

Figura Nº82. Distribución de productos en la transformación de Acetona a MIBK para los catalizadores **(a)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(b)** 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

La distribución de productos presentada en la figura Nº81 **(a)** muestra que sobre el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 se genera MO como producto mayoritario aparente y primario, y los otros productos de la reacción (MIBK y HC) como minoritarios y secundarios aparentes. Mientras que en el caso del catalizador 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (figura Nº81 **(b)**) se observa una cambio de selectividad, al generarse a elevadas conversiones Hc como producto mayoritario aparente y primario, y a menores

conversiones MIBK como producto mayoritario aparente y primario, siendo el resto de los productos (Hc, MO, 2MP y DIBK) minoritarios y secundarios aparentes.

Los catalizadores de Paladio soportados sobre galosilicato y aluminosilicato (Figuras Nº82 **(a)** y **(b)**, respectivamente) presentan una muy elevada selectividad hacia la MIBK, siendo ésta generada como producto mayoritario aparente y primario; y los demás productos de la reacción como minoritarios y secundarios aparentes.

Es importante resaltar que los catalizadores bifuncionales 1%Pd/H-[Ga]ZSM5, 1%Pd/H-[Al]ZSM5 y 1%Pt/H-[Al]ZSM5 generan como producto de la reacción a la metíl isobutíl cetona (MIBK), hidrocarburos ligeros como el propano (Hc), 2-metíl propano (2MP), diisobutíl cetona (DIBK) y el mesitíl óxido (MO). En contraste con el catalizador 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 que solamente genera como productos de reacción al MO, y en menor proporción la MIBK y los Hc, resultados que evidencian nuevamente la inactividad de sus centros metálicos hacia las reacciones de hidrogenación y los cuales estan en completa concordancia con las evaluaciones hechas a los catalizadores bifuncionales mediante XPS.

Adicionalmente, se puede destacar que las selectividades de los principales productos obtenidos en la transformación de acetona coinciden con las determinadas en las reacciones de hidrogenación de tolueno e hidrocraqueo de n-heptano, sugiriendo que los centros metálicos del platino soportado sobre el galosilicato tipo MFI, estarían inactivos en todas estas reacciones de manera similar a la observada para sistemas de galosilicatos (Si/Ga=42) de sólidos con una menor densidad de sitios ácidos reportada en trabajos anteriores[(67)].

Las observaciones mencionadas también se pueden visualizar al analizar la selectividad hacia los productos generados en la transformación de acetona a través de la isoconversión al 10% de los catalizadores bifuncionales 1%Pt/H-[Ga]ZSM5,

1%Pt/H-[Al]ZSM5, 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5, presentadas en la Tabla Nº46.

Tabla Nº46. Cuadro de distribución de productos a isoconversión de 10% para los catalizadores 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

Productos	Isoconversión de los Catalizadores bifuncionales			
	1%Pt/H-[Ga]ZSM5	1%Pt/H-[Al]ZSM5	1%Pd/H-[Ga]ZSM5	1%Pd/H-[Al]ZSM5
Hc	0.77	1,63	0.22	0,66
2MP	0	0	0.11	0
MIBK	2.82	7,71	9.37	8,92
MO	6.41	0,01	0.14	0,04
DIBK	0	0	0.16	0

En la misma se puede observar el cambio de selectividad que experimentan los catalizadores bifuncionales al variar la naturaleza de los centros metálicos y la fuerza de los sitios ácidos. Siendo los sólidos de Pd/Galosilicato los que presentan la mayor selectividad hacia la producción de MIBK, comportamiento que se observa de manera mas discreta en el Pt/aluminosilicato. Mientras que sobre el Pt/H-[Ga]ZSM5 se evidencia la mayor producción de MO sobre MIBK. Todo lo anterior se traduce en el hecho de que existe un compromiso entre la fuerza de los sitios ácidos y la fase metálica soportada sobre la estructura que es determinante para la generación del producto de interés, en este caso la MIBK.

Igualmente, se ha expresado la selectividad de estos catalizadores mediante la relación de velocidades de formación de metíl isobutil cetona e hidrocarburos ligeros (MIBK/Hc) a 10% de conversión.

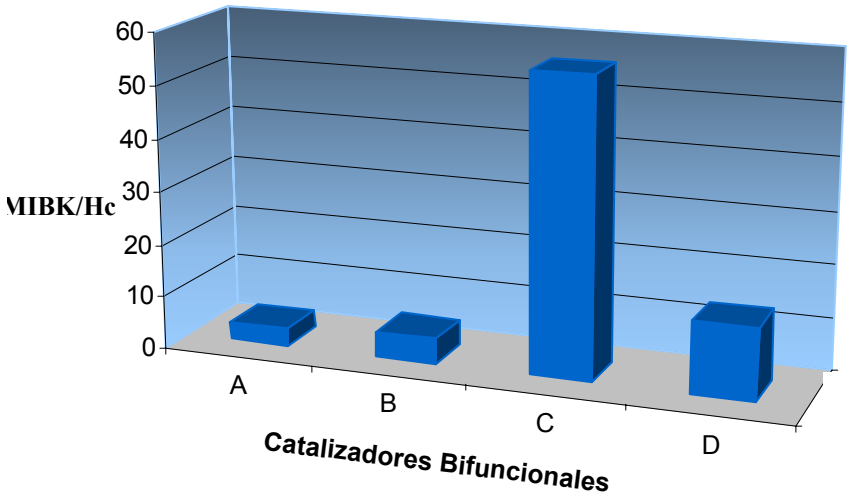


Figura Nº83. Distribución de Productos (MIBK/Hc) a isoconversión de 10% para los catalizadores **(A)** 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16), **(B)** 1%Pt/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15), **(C)** 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16) y **(D)** 1%Pd/H-[Al]ZSM5 (Si/Al=15)

La Figura Nº83 muestra que el catalizador 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 es más selectivo hacia la formación de MIBK, este comportamiento se debe a que el paladio es capaz de hidrogenar selectivamente disminuyendo la producción de Hc, y adicionalmente este sólido posee una elevada densidad de centros metálicos activos, lo cual es lo mas adecuado para catalizar la etapa de hidrogenación del doble enlace olefínico de la cetona α-β- insaturada (MO) para generar la MIBK.

Con relación al catalizador bifuncional 1%Pt/H-[Ga]ZSM5, estos resultados se pueden explicar en base al siguiente análisis: la aldolización de dos moléculas de acetona se puede llevar a cabo sobre todos los catalizadores, sin embargo, en este sólido se forma una alta concentración de MO y una baja concentración de MIBK debido a la presencia de sitios de fuerza ácida elevada y la ausencia de centros metálicos activos que sean capaces de catalizar la etapa de hidrogenación necesaria

para la conversión del MO en MIBK. Por el contrario, en el catalizador de platino sobre aluminosilicato se forma una mayor cantidad de MIBK producto de la presencia de los sitios metálicos activos necesarios para tal fin sobre este sólido.

El fenómeno descrito anteriormente no se observa sobre los catalizadores de 1%Pd/H-[Ga]ZSM5 y 1%Pd/H-[Al]ZSM5, los cuales son altamente selectivos a la MIBK, y adicionalmente son sólidos muy estables porque entre otras cosas presentan una concentración muy baja de MO, situación que impide la formación de las macromoléculas que los desactivan.

Los resultados obtenidos catalíticamente permiten comprobar que definitivamente los sitios metálicos activos del platino sobre el galosilicato tipo MFI se encuentran prácticamente anulados hacia las reacciones de hidrogenación de los dobles enlaces carbonílicos y olefínicos, debido probablemente al hecho de que alguna de las especies de Pt este interactuando con especies de galio estructurales y/o extraestructurales, lo cual se encuentra soportado por los resultados de caracterización realizados sobre este sistema.

6. CONCLUSIONES

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

- La caracterización ha demostrado que los sólidos obtenidos son de un alto grado de pureza y cristalinidad, y con las características físico-químicas deseadas, considerándose aptos para la evaluación catalítica.
- La elevada dispersión de la fase metálica soportada, determinada por MET, en los catalizadores bifuncionales preparados confirma la eficiencia del método de intercambio-impregnación y lo reafirma como una metodología a tomar en consideración para introducir metal en la matriz zeolítica.
- En los catalizadores bifuncionales metal/Galosilicato reducidos, las especies de Pt presentes en los sólidos Pt/H-[Ga]ZSM5 no se reducen totalmente en la presencia de Ga, mientras que en los Pd/H-[Ga]ZSM5 sólo se registraron especies metálicas de Pd.
- El Pt soportado sobre la zeolita tiene un efecto sobre el Ga estructural, induciendo su salida para formar al menos especies de Ga de tipo Ga_2O_3.
- Los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 se comportan como catalizadores desbalanceados, aún en el caso del sólido de mayor contenido de fase metálica soportada. Predominando en todo momento la función ácida.
- La naturaleza de la fase metálica soportada sobre los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-[Ga]ZSM5 y Pd/H-[Ga]ZSM5 tiene un efecto importante en actividad, estabilidad y selectividad en la transformación de acetona a MIBK:
    - La actividad total inicial de los catalizadores preparados aumenta con la actividad hidro-deshidrogenante. Evidenciando que las propiedades catalizadoras no sólo dependen del metal soportado, sino también de la relación nM/nA (M=Pt, Pd); (A=Ga, Al).

- La selectividad hacia el producto de interés se encuentra relacionada con la naturaleza de la fase metálica soportada. Los sólidos Pt/H-[Ga]ZSM5 son más selectivos hacia la producción del mesitíl óxido (MO), mientras que los de Pd/H-[Ga]ZSM5 generan en mayor proporción y como producto principal aparente, la metíl isobutíl cetona (MIBK).

- Todo lo anterior confirma que la capacidad hidrogenante del Pt se encuentra disminuida por la presencia del Ga en la zeolita, lo cual los convierte a los catalizadores bifuncionales Pt/H-[Ga]ZSM5 en sólidos poco atractivos para ser utilizados en la síntesis de la MIBK a partir de acetona e hidrógeno, al menos bajo las condiciones de operación utilizadas en el estudio catalítico realizado en el presente trabajo.
- Los resultados obtenidos de la caracterización físico-química y del estudio catalítico evidencian la presencia de una interacción Pt-Ga sobre los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 del tipo electrónico y/o geométrico.

7. RECOMENDACIONES

Los estudios realizados permiten sugerir las siguientes recomendaciones:

- Realizar un análisis de reducción a temperatura programada (TPR) a los catalizadores bifuncionales para determinar la adecuada temperatura de reducción de la especies presentes e igualmente descartar la posibilidad de sinterización de la fase metálica en los sólidos preparados. Este análisis va a permitir conocer la cantidad de metal a reducir en las muestras, los estados de oxidación en los que se encuentra presente e incluso podría incorporar una nueva prueba de la interacción de la fase metálica con el soporte.
- Realizar los análisis de TPR por el método de Schölten en los catalizadores bifuncionales de Pt/H-[Ga]ZSM5 para evitar los problemas del factor de estequiometría en sistemas continuos.
- Realizar un análisis de oxidación a temperatura programada (TPO) para determinar la temperatura de oxidación, la cantidad de metal presente y los estados de oxidación por los que pasa la fase metálica soportada. Estas técnicas se utilizan con el objetivo de observar las condiciones experimentales que es capaz de soportar la fase activa antes de sinterizar la fase metálica.
- Realizar la quimisorción de hidrógeno sobre los sólidos estudiados, tomando en consideración que en los catalizadores bifuncionales de Pt/galosilicato se debe evitar la adsorción por spill-over (cantidad de gas adsorbida por el soporte debido a la presencia de platino); y en los catalizadores bifuncionales de Pd/galosilicato se debe minimizar la formación de hidruros realizando la quimisorción a temperaturas superiores a los 80ºC porque se ha demostrado que a temperaturas menores se observa el fenómeno de quimisorción acompañado de absorción en el paladio.

- Determinar el calor isostérico de adsorción para verificar la existencia de una distribución homogénea de los sitios activos en los catalizadores preparados para corroborar los resultados aportados por MET y la actividad catalítica.
- Realizar RMN-MAS en modalidad cuadrupolar para determinar la relación Si/Ga sin la influencia de la señal de los sinalones.
- Realizar los análisis de Resonancia Paramagnética Electrónica protegiendo con solvente aquellas muestras que corran riesgo de modificar fácilmente su estado de oxidación al entrar en contacto con el ambiente durante su traslado.
- Realizar análisis con EXAFS para conocer los estados de oxidación que posee los elementos constituyentes de las muestras y los ambientes químicos que rodean a las especies de Pt y Ga, respectivamente.
- Complementar los análisis de Microscopia electrónica de Transmisión (MET) con Difracción de Electrones para determinar si las muestras son estables.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORALES, O.
   Minera Net, S.A. El sitio de la Minería.
   Sitio Web: http://Mineranet.com/catalizadores2.asp
2. BENDER, M. y BRUBACHER, L.
   Catálisis y acción enzimática. Editorial Reverté, S.A. (1977).
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. Zeolite Chemistry and Catalysis, J. A. Rabo ED., ACS Monograph, Washington D.C., 171. (1976).
5. GIANNETTO, G.; MONTES, A. y RODRÍGUEZ, G.,
   Zeolitas. Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales. Editorial Innovación Tecnológica. Facultad de Ingeniería. 2ª edición, (2000).
6. STUCKENSCHMIDT, N.,
   Abstract Book of 4th Euroworkshop on Natural Zeolites: Occurrence, Propieties and Uses, FEZA, Isschia, Italy, (1997).
7. MEIER, W.M.,
   Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind., London, (1968) 10.
8. GIANNETTO, G.,
   Desaluminación de zeolitas Y con vapor de agua. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1987).
9. BREK, D.
   Zeolite Molecular Sieves, (J. Wiley and Sons Eds.), New York, (1974).
10. BARRER, R. M.; BAYNHAM, J. W.; BULTITUDE, F. W.y MEIER,W. .M.
    J. Chem. Soc., (1959) 195.

11. OSSENKOPP, E.,
Síntesis de zeolitas con materia prima nacional. Trabajo Especial de Grado. UCV. (1987).

12. EXPOSITO, L.M.,
Síntesis y Caracterización de zeolitas Beta y ZSM-20 a base de Aluminio y Galio. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).

13. GIANNETTO, G.; PEROT, G. y GUISNET,M.,
Proc. Int. Symp. Zeolite Catalysis. Siofok, (1985) 467.

14. CHEN, N.Y.,
Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Marcel Dekker Ed., E.E.U.U. (1997).

15. MAGNOUX, P.; CARTRAUD, P.; MIGNARD, S. y GUISNET, M.
J. Catal., 106 (1987) 235.

16. OLSON, D.H.; HAAG, W.O.; LAGO, R.M.,
J. Catal., 61 (1980) 390.

17. DOS SANTOS, F.,
Síntesis de zeolitas tipo MFI en ausencia de cationes inorgánicos. Efecto de la concentración de Aluminio y Galio sobre la velocidad de cristalización. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1994).

18. FUENTES, S. y DÍAZ, G.
Catalizadores ¿la piedra filosofal del siglo XX?
Sitio Web: http://redescolar.ilce.edu.mx

19. GÓMEZ, C.
Transformación de Acetona en Metíl Isobutíl Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pd-Cu/HZSM-5. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).

20. THOMAS, J.M. y LIU, X.S.,
J. Phys. Chem., 90 (1986) 4843.

21. ANDREU, P., FRANCO, C., MACHADO, F. y MARTÍNEZ, N.
Programa Iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo. Sub-Programa V: Catalizadores y Adsorbentes. Ediciones Técnicas Intevep, (1992).

22. SCIAMANNA, R., GUISNET, M. y GIANNETTO, G.,
Zeolitas, Rev. Soc. Venezolana de Química, 10 (3) (1987) 14.

23. GONZÁLEZ, Y.,
Síntesis y Caracterización de las Zeolitas Beta y ZSM-20. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1982).

24. ENDOH, A.; NISHIMIYA, K.; TSUTSUMI, K y TAKAISHI, T.,
Stud. Surf. Sci. Catal., 46 (1989) 779.

25. FIGUEIREDO, J.L.
2do Curso Iberoamericano sobre Tamices Moleculares, (D. Cardoso et al. Eds.), CYTED-UFS, Brasil, (1995), pág.183.

26. MA, D.; SHU, Y.; ZHANG, C.; ZHANG, W.; XU, Y. y BAO, X.
J. Mol. Catal. A: Chemical 168 (2001) 139.

27. MONTES, A.; GABÉLICA, Z.; RODRÍGUEZ, A. y GIANNETTO, G.
Appl. Catal. A: General 169 (1998) 87.

28. CÉSAIANO, L.; LÓPEZ, C. y MACHADO, F.
Memorias V Congreso Venezolano de Química. (2001). pág.1118.

29. PFAFF, C.; BETANCOURT, P.; MACHADO, F.; LÓPEZ, C.; GOLDWASSER, J. y RAMÍREZ, M.
Memorias V Congreso Venezolano de Química. (2001). pág.1115.

30. DEROUANNE, S. y HAMID, A.
Catalysis Today, 64 (2001) 129.

31. BISCARDI, J.A. e IGLESIAS, E.
Catalysis Today, 31 (1996) 207.

32. MACHADO, F. y LÓPEZ, M.
Actas de 11º Congresso Brasileiro de Catalise. 1º Congresso de Catalise do MERCOSUR. Conferencia plenaria. (2001) pág. 13.

33. CYTED. Tamices Moleculres. 1er Curso Iberoamericano. Ediciones Técnicas INTEVEP, (1993).
Sitio Web: http://www.cyted.org/

34. MELO, L.,
Estudio de la Transformación de la acetona a Metíl Isobutíl Cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt/H-ZSM-5. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1995).

35. ALARCÓN, W. y DÍAZ, A.
Preparación y caracterización de catalizadores bifuncionales del tipo PT/(H-ZSM-5 y Al_2O_3) para la reacción de hidrogenación de benceno en fase líquida. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).

36. MELO, L.
Tranformation selective de l`acetona en methylisobutylcétone sur des catalyseurs Pt et Pd/H-ZSM-5. Tesis Doctoral en Química Aplicada. Universidad de Poitiers. (1994).

37. VELÁSQUEZ, D.,
Transformación de acetona a metíl isobutíl cetona sobre catalizadores bifuncionales del tipo bimetálico Pt-Cu/H-ZSM-5. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1997).

38. CARDOZO, L.,
Efecto de la densidad y fuerza de los sitios ácidos en la transformación de acetona a metíl isobutíl cetona (MIBK) sobre catalizadores bifuncionales del tipo Pt-HZSM5. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1996).

39. GUCZI, L.,
Stud. Surf. Sci. Catal. Número 75-B (1985).

40. FOLEFOC, G. y DWYER, J.
J. Catal. 136, 43-49 (1992).

41. GUTIERREZ, L. y PETUNCHI, J.O.
Instituto de Investigaciones Catalíticas y Petroquímicas INCAPE, Argentina.
Sitio Web: http://www.ceribe.gov.ar/c.../centros.htm

42. CHAO, K.; WEI, A.; WU, H. y LEE, J.
Microporous and Mesoporous Materials, 35-36 (2000) 413.

43. VIEIRA, A., TOVAR, M. A., PFAFF, C., BETANCOURT, P., MÉNDEZ, B., LÓPEZ, C.M., MACHADO, F.J., GOLDWASSER, J. y RAMÍREZ, M.
Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 269.

44. MACHADO, F. J.; LÓPEZ, C. M.; GOLDWASSER, J.; MÉNDEZ, B.; CAMPOS, B.; ESCALANTE, C.; TOVAR, C. y RAMÍREZ, M.
Zeolites, 19 (1997) 387.

45. GIANNETTO, G.,
Hydroisomérisation et hydrocraquage du n-heptane sur catalyseurs platine zéolithes: facteurs determinant l`activité et la sélectivité. Tesis Doctoral en Ciencias Físicas. Universidad de Poiters, Francia. (1985).

46. DELGADO, J. M.
Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Mérida. (2000). pág. 20.

47. ROSS, S. y OLIVER, J.P.,
On Physical Adsorption, Intersciences Ed., London, (1964) Ch. 2.

48. YUNES, S.
Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Mérida. (2000). pág. 52.

49. SKOUG, D. y WEST, D.
Análisis instrumental. Nueva Editorial Interamericana. 2ª Ed. México, (1984).

50. WATTS, J.
X-ray Photoelectron Spectroscopy. Surface Science Tecniques. Edited by J.M.Walls and R.Smith. Pergamon. (1994).

51. CARLSON, T.A.
X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Benchmark paper in physical chemistry and chemical physics. Oak Redge National Laboratory Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. (D.A. Shirley Ed.), Nortoh-Hollan Amsterdam. (1978).

52. ADEM, E.
VG Scientific XPS Handbook. A data source of XPS spectra of elements and compounds. Introduction to XPS. VG Scientific Limited. The Birches Industrial Estate. (1991).

53. MÉNDEZ, B.
Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Mérida. (2000). pág. 122.

54. LIPPMAA, E., MÄGI, M., SAMOSOM, A., TARMARK, M. y ENGELHARDT, G.
J. Am. Chem. Soc., 103, 4992, (1981).

55. ENGELHARDT, G., LOHSE, U., LIPPMAA, E., TARMARK, M. Y MÄGI
Z. Anor. Llg. Chem., 49, 482, (1982).

56. URBINA, C.
Memorias Taller de Caracterización Básica de Materiales Catalíticos y Adsorbentes. Mérida. (2000). pág. 65.

57. McMILLAN, J.,
Paramagnetismo Electrónico. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de Asuntos Científicos. Editado por la Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. E.E.U.U., (1975).

58. GUISNET, M.; PEROT, G.,
Zeolite: Science and Tecnology, NATO ASI Series, (F.R. Ribeiro et al. Eds.), Martinus Nijhoff Pub., The Hague, Vol. E80 (1984) 397.

59. WATSON, A.
Oil Gas J., 8 (11), 179 (1976).

60. PHOUNG,T. T., MASSARDIER, J., and GALLEZOT, P.
J. Catal., 102, 456 (1986).

61. MARZUKA, S.
Efecto de Aditivos sobre la hidrogenación catalítica en fase líquida en la fracción C-61: Estudio de variables. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona, España. (1985).

62. MARZUKA, S.
Hidrogenación Catalítica de Aromáticos. Efecto de Sustituyentes y de Aditivos sobre la actividad catalítica. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ingeniería. UCV. (1991).

63. GIANNETTO, G.; PEROT, G.; GUISNET, M.
Ind. Eng. Chem., Res. Dev., 25 (1986) 481.

64. MELO, L., GIANNETTO, G., ALVAREZ, F., MAGNOUX, P. y GUISNET, M.
Catalysis Letters 44 (1997) 201.

65. KIRK, R. y OTHMER, D.
Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo IV. Celofán-Cobre. Editorial Hispano-América. John Wiley & Sons. México, (1962) pág. 411.

66. MELO, L., GIANNETTO, G., CARDOZO, L., LLANOS, A., GARCÍA, L. MAGNOUX, P., GUISNET, M., y ALVAREZ, F.
Catalysis Letters, 60 (1999) 217.

67. MELO, L., LLANOS, A., GIANNETTO,G., GARCÍA, L.
Memorias Congreso Iberoamericano de Catálisis. Portugal, (2000), pág. 78.

68. LAVAUD, N., GUISNET, M. y MAGNOUX, P.
XIII Encuentro Nacional de catálisis. Ediciones Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería UCV. (1995).
Sitio Web: http://strix.ciens.ucv.ve/~.../congr95.htm

69. KUBELKOVA, L., CEJKA, J., NOVAKOVA, J., BOSACEK, V., JIRKA, Y y JIRU, P.
Stud. Surf. Sci. Catal., 49 (1989) 1203.

70. 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).

71. MELO, L., LLANOS, A., GARCÍA, L., YÁNEZ, F., PAPA, J., GUISNET, M., y GIANNETTO, G.
Revista Facultad de Ingeniería. UCV. 12 (1) (1997) 21.

72. CHEN, P.; CHU, S.; GHANG, N.; CHUANG, T.; y CHEN, L.
Stud. Surf. Sci. Catal., 46 (1984) 83.

73. REITH, W.; DETTMER, M.; WIDDECKE, H. y FLEISCHER, B.
Stud. Surf. Sci. Catal., 59 (1991) 487.

74. MELO, L., RAMBI, R., DOMINGUEZ, J., MAGNOUX, P. y GUISNET, M.
Stud. Surf. Sci. Catal., 78 (1993) 701.

75. GUTH, J.L., CAULLET, P.,
J. Chim. Phys., 83 (1986) 103.

76. VON BALLMOS, R. y HIGGINS, J. B.
Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Zeolites, 10 (5) (1990) 445S.

77. TREACY, M. y HIGGINS, J.
Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. Published on behalf of the Structure Comisión of the International Zeolite Association. Fourth Revised Edition, (2001).

78. FERREIRA, D. y RAMIREZ, E.
Modificación de la estructura porosa de carbones activados. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2000).

79. MARCILLY. M.,
Rev. Inst. Francais Petrol., XXXIV, (1970) 405.

80. RIBEIRO, F. y MARCILLY, Ch.
Rev. Inst. Francais Petrol., XXXIV (1979) 405.

81. GIANNETTO, G.; PEROT, G. y GUISNET, M.
Stud. Surf. Sci. Catal., 20 (1985) 265

82. MORALES, R.
Transformación de acetona sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt-Sn/H-ZSM5.Trabajo Especial de Grado. Departamento de Química. USB. (2002).

83. XINSHENG, L. y KLINOWSKI, J.
J. Phys. Chem., 96 (8) (1992) 3403

84. DEROUANE, E; DETREMMERIE, S.; GABÉLICA, Z. y BLOM, N.
Applied Catalysis, 1 (1981) 201

85. JANSEN, J.C.; VAN DER GAGA, F.J. y VAN BEKKIUM, H.
Zeolites, 4 (1984) 369

86. JACOBS, P. y MARTENS, J.
Synthesis of Hifh Silica Aluminosilicate Zeolites, Elesevier, Ámsterdam, (1987).

87. ROLLMANN, L.D.; VALYOCSIK, E.W.; SHANNON, R.D.
Inorganic Synthesis. Wiley Interscience. Ed. Mac Graw Hill. Vol. 22. (1983) pág. 61.

88. BAYENSE, C.; VAN HOFF, J.; KENTGENS, A; HAAN, J. y VANDEVEN,L.
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 17 (1989) 1292

89. LIU,X. y KLINOWSKI, J.
J. Phys. Chem., 96 (8) (1992) 3403

90. CARLI, R. y BIANCHI, C.L.
Applied Surf. Sc., 74 (1994) 99

91. BRADLEY, S.; HOWE, R.. y KYDD, R.
Mag. Res. Chem., 31 (1993) 883

92. KYUNG, H.; TIMKEN,C. y OLDFIELD, E.
J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7669

93. FRICKER, R.; KOSSLICK, H.; LISCHKE, G. y RICHTER,M.
Chem. Rev. 2000, 100, 2303-2405

94. ESCARD, J.; PONTVIANNE, B. y CONTOUR, J.P.
J. Elect. Spectros., 6 (1975) 17

95. KIM, K.S.; WINOGRAD, N. y DAVIS, R.E.
J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 6296

96. BANCROFF, M; ADAMS, I.; COATSWORTH, L.; BENNEWITZ, D.; BROWN, J. y WESTWOOD, W.
Analy. Chem., 1975, 47, 586

97. REDDY, A.; GENSHAW, M. A. y BOCKRIS, J.
J. Chem. Phys., 48 (1968) 671.

98. THACKER, R. y HOARE, J.P.
J. Elect. Chem., 1 (1971) 30.

99. WAGNER, C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E. y MOULDER, J.F.
Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (End of Book).

100. VENDRINE, J.C.; DUFAUX, M.; NACCACHE, C. y IMELIK, B.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 74 (1978) 440.

101. KUMAR, G.; BLACKBURN, J.R.; MODDEMAN, W.E.; ALBRIGE, R.G. y JONES, M.M.
Inorg. Chem., 11 (1972) 296

102. GABELICA, Z.; MAYENES, C.; MONQUE, R.; GALIASSO, R. y GIANNETTO, G.
Micropores Materials, Ed. M.L. Ocelli y H.E. Robson , Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, pág. 150.

103. ENGELHARDT, G. y MICHAEL, D.
High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites; Wiley: Chichester, UK, (1987).

104. KEIJSPER, J. J.; POST, M. F. M., reference 1 pág.28

105. ENGELHARDT, G.; LOHSE, U.; LIPPMAA, E.; TARMAK, M. y MAGI,M.Z
Anorg. Allog. Chem. 1981,482, 49.

106. CRABBS. E. y MARSHALL, R.
Appl. Catal. A: General, 217 (2001) 41.

107. STOKES, L.; MURPHY. D.; FARLEY, R.; ROWLANDS, C. v BAILEY, S.
Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 621.

108. MELO, L.; LLANOS, A.; MEDIAVILLA, M. y MORONTA, D.
J. Mol. Catal., 177 (2002) 281.

109. LE PAGE, J. F.; COSYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRANCK, J. P; JACQUIN,Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINO, G.; MIQUEL, J.; MONTARNAL, A.; SUGIER, H. y VAN LANDEGHEM, H.
Catalyse de contact, conception, preparation et mise ouvre des catalyseurs industriels. Editions Tecnip. Paris. (1978).

110. MELO, L.; LLANOS, A.; GARCÍA, L.; MAGNOUX, P.; ALVAREZ, F.; GUISNET, M. y GIANNETTO, G.
Catalysis Letters, 51 (1998) 207

111. PRASERTHDAM, P.; MONGKOLSIRI, N.; KANCHANAWANICHKUN, P.
Catalysis Communications, 3 (2002) 191

112. CARIELLO, C. y CORRALES, G.
Estudio de la transformación de n-Decano sobre catalizadores bifuncionales de fuerza ácida moderada. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (2000).

113. MELO, L.; LLANOS, A.; MEDIAVILLA, M.
Memorias V Congreso Venezolano de Química (2001), pág. 1160.

114. GUISNET, M. y GNEP, N.S.
Cat. Today, 31 (1996) 275

115. GONZÁLEZ, J.,
Hidroisomerización de n-Octano sobre catalizadores bifuncionales y bimetálicos del tipo Pt/H-Y, Pt/H-Beta y Pt/-Cu/H-Y. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. UCV. (1999).

116. WEBB, P. y ORR, C.
Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation Norcross, Ga USA, (1997).

117. WHITE, T.E.
Catal. Rev., 8 (1973) 117

118. FOLEFOC, G.N. y DWYER, H.S.
J. Catal., 39 (1975) 44.

APÉNDICE I

Determinación de la masa de sal compleja y de agua destilada a utilizar en el método de intercambio-impregnación

En base a la masa de la zeolita a utilizar y al porcentaje de metal que se desea introducir, es posible determinar las cantidades de sal que se debe usar en la impregnación del soporte zeolítico y la de agua destilada necesaria para garantizar una concentración de 400ppm de metal en la solución[115], esto se logra a través de las siguientes ecuaciones:

$$M_{sal} = \left(\frac{m_{zeolita} * \%Metal}{100\% - \%Metal} \right) * \left(\frac{M_{sal}}{M_{Metal}} \right) \qquad [39]$$

donde:

M_{sal}: masa de sal necesaria (g)

$m_{zeolita}$: masa del soporte zeolítico (g)

%Metal: porcentaje del metal que se desea soportar

M_{sal}: peso molecular de la sal de metal (g/mol)

M_{metal}: peso atómico del metal (g/mol)

$$V = \left(\frac{\frac{\%Metal * m_{zeolita}}{100\% - \%Metal}}{400\,ppm} \right) * 1000 \qquad [40]$$

donde:

V: volumen de agua necesaria para diluir la sal.

APÉNDICE II

Determinación del grado de cristalinidad de una zeolita

E1 porcentaje de cristalinidad de las muestras se determina por comparación de las intensidades de los picos ubicados entre 22 y 25º 2Θ CuK [84].

$$\%\,cristalinidad = \left(\frac{área\ de\ pi\cos de\ la\ muestra}{área\ de\ pi\cos de\ la\ muestra\ patrón} \right) * 100\% \qquad [41]$$

El área de los picos se determina analíticamente utilizando el programa Origin 6.0, a partir de los datos suministrados por el programa del difractometro Marca Siemens, modelo D-5005 y de las muestras patrones reportadas en la bibliografía[76, 77].

APÉNDICE III

Preparación de la muestra para IR

Las muestras estudiadas fueron preparadas por medio de la técnica del pastillaje con bromuro de potasio (KBr), mezclando 3% en peso de zeolita con 97% en peso de KBr[86], finamente pulverizado y secado en estufa durante 16 horas a 120ºC. Todos los espectros fueron tomados a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro marca Nicolet modelo Magna IR 560 E.S.P., con el programa EZ omnic E.S.P.

APÉNDICE IV

Cálculo de la relación Si/Ga y de la Fórmula de Malla

La suma de los átomos de Silicio y metal estructural por celda unitaria en la zeolita ZSM-5 es 96, y mediante el análisis químico elemental realizado a los soportes zeolíticos es posible obtener la relación Si/Ga y Si/Al, respectivamente. De igualk manera, determinar la fórmula de malla por celda unitaria.

Los resultados del análisis químico elemental realizado al soporte galosilicato es mostrado a continuación en la Tabla Nº47.

Tabla Nº47. Resultados de análisis químico elemental por ICP

Elemento	Concentración (ppm)
Si	383
Ga	60
Na	0.23

La determinación de la relación Si/Ga es presentada a continuación:

Para el Si:

$$C(mol/lt) = \frac{C(ppm) \times 0.101mg \times 1.10^{-3}(g/mg)}{0.1lt \times PM(g/mol)} \qquad [42]$$

$$C\ (mol/lt) = \frac{383\,ppm \times 0.101mg \times 1.10^{-3}\ g/mg}{0.1lt \times 28.06g/mol} = 1.38 \times 10^{-2}\ mol/lt$$

Para el Ga:

$$C\,(mol/lt) = \frac{60\,ppm \times 0.101mg \times 1.10^{-3}\,g/mg}{0.1lt \times 69.72g/mol} = 8.69 \times 10^{-4}\ mol/lt \qquad [43]$$

Por lo tanto, la relación Si/Ga para el sólido analizado es:

$$Si/Ga = \frac{C_{Si}\,(mol/lt)}{C_{Ga}\,(mol/lt)} = \frac{1.38 \times 10^{-2}}{8.69 \times 10^{-4}} = 16 \qquad [44]$$

Para determinar la fórmula de malla es necesario calcular el número de átomos de Silicio y Galio presente por celda unitaria, utilizado el sistema de ecuaciones siguiente:

$$\begin{cases} Si/Ga = 16 \\ Si + Ga = 96 \end{cases} \qquad \begin{cases} Si \times c.u. = 90.0 \\ Ga \times c.u. = 6.0 \end{cases} \qquad [45]$$

De acuerdo a los resultados obtenidos en la tabla Nº45 existe una pequeña proporción de iones de Na^+ en la estructura zeolítica, indicando que el sólido no se encuentra totalmente en su forma protónica. Sin embargo, es posible determinar el número de átomos de H^+ y de Na^+ presente por celda unitaria en la zeolita, a partir de las siguientes fórmulas.

En el caso del Na^+:

$$C\,(mol/lt) = \frac{0.23\,ppm \times 0.101mg \times 1.10^{-3}\,g/mg}{0.1lt \times 22.99g/mol} = 1.01 \times 10^{-5}\ mol/lt \qquad [46]$$

Como la muestra de zeolita analizada estaba disuelta en 100 ml de solución de ácido nítrico (HNO_3), la cantidad de moles presente en la solución es de:

$$moles\ de\ Na^{+} = 1.01 \times 10^{-5}\ mol / lt \times 0.1 lt = 1.01 \times 10^{-6}\ mol \qquad [47]$$

El número de átomos de sodio presentes en la estructura es de:

$$N^{o}\ de\ átomos\ Na^{+} = 1.01 \times 10^{-6}\ moles \times \frac{6.02 \times 10^{23}\ átomos\ de\ Na^{+}}{1\ mol\ Na^{+}} \qquad [48]$$

$$N^{o}\ de\ átomos\ Na^{+} = 6.08 \times 10^{17}\ átom\ Na$$

Para una masa de 0.1g, el número de sitios ácidos totales presentes en el interior de la estructura zeolítica es:

$$moles\ de\ zeolita = \frac{masa\ de\ zeolita}{PM\ \ de\ zeolita} \qquad [49]$$

$$moles\ de\ zeolita = \frac{0.1g}{6021.72\ g / mol} = 1.66 \times 10^{-5}\ mol$$

Conocida la relación molar entre el galio y la zeolita como:

$$\frac{moles\ de\ Galio}{moles\ de\ zeolita} = \frac{6}{1} \qquad [50]$$

$$moles\ de\ Galio = 6 \times 1.66 \times 10^{-5}\ mol = 9.96 \times 10^{-5}\ mol$$

Como teóricamente el número de átomos de cationes de compensación es igual al número de átomos de Galio presentes en la zeolita, es decir, es el número de cargas negativas a compensar. Los átomos de H^{+} en la estructura son:

$$moles\ Ga = moles\ \ H^{+}(teóri\cos) \qquad [51]$$

El número de átomos de H^{+} que deberían estar presentes es:

$$átomos\ \ H^{+}(teóri\cos) = 9.96 \times 10^{-5}\ mol \times \frac{6.02 \times 10^{23}\ átomos}{1 mol} = 6.0 \times 10^{19}\ átomos \qquad [52]$$

El porcentaje de sitios envenenados con Na^+ es:

$$\%Na = \frac{\textit{átomos de Na}}{\textit{átomos de } H^+} \times 100\% = \frac{6.08 \times 10^{17}\ \textit{átomos Na}}{6.0 \times 10^{19}\ \textit{átomos } H^+} \times 100\% = 1.01\%\ Na \qquad [53]$$

El número de Na por celda unitaria:

$$Na^+ (\times c.u.) = \frac{1.01\% \times 6.0\ (Ga \times c.u.)}{100\%} = 0.06\ (Na \times c.u.) \qquad [54]$$

Finalmente, el número de H^+ por celda unitaria es:

$$H^+ (\times c.u.) = 6.0\ (Ga \times c.u.) \times 0.066.0\ (Na \times c.u.) = 5.94\ (H^+ \times c.u.) \qquad [55]$$

Por lo tanto, la fórmula de malla de la zeolita es:

$$H^+_{5.94}Na^+_{0.06}Ga_{5.54}Si_{90.35}O_{192.00}$$

APÉNDICE V

Determinación del área superficial por el método de BET[116]

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

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

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

Siendo su expresión descrita por:

$$\frac{P/Po}{\nu(1-P/Po)} = \frac{1}{\nu_m \times C} = \frac{(C-1)}{\nu_m \times C} \times \frac{P}{Po} \qquad [57]$$

donde:

ν_m : Volumen de la monocapa

ν: Volumen Adsorbido

P: Presión del gas

Po: Presión de saturación del gas

C: Parámetro del modelo

$$C \cong e^{\left(\frac{H_1 - H_2}{RT}\right)} \qquad [58]$$

donde:

H_1: Calor de Adsorción de la primera capa

H_2: Calor de licuefacción

R: Constante de los gases

T: Temperatura absoluta

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

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

$$\nu = \frac{\nu_m \times C \times P/Po \times \left[1-(n+1)\times(P/Po)^n + n\times(P/Po)^{n+1}\right]}{(1-P/Po)\times\left[1+(C-1)\times P/Po - C\times(P/Po)^{n+1}\right]} \qquad [59]$$

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

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

$$P/\nu \times (Po - P) = 1/\nu_m \times P/Po \qquad [60]$$

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

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

$$S = \frac{\nu_m \times \sigma \times Na}{m \times \nu_0} \qquad [61]$$

donde:

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

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

m: masa de la muestra (g)

ν_0: volumen molar del gas (22414 cm^3/mol)

APÉNDICE VI

Características principales del análisis químico por EDX

En la microscopía electrónica de barrido son utilizados dos sistemas de detección de rayos X, uno dispersivo de longitud de onda (WDX de wavelength-dispersive y otro dispersivo de energía (EDX de energy-dispersive); sus características técnicas más importantes se detallan en la siguiente tabla.

Tabla Nº48. Características principales de la energía de dispersión de rayos-X

Características	Difractómetro tipo EDX
Resolución de energía a 5.9 KeV	150 eV
Angulo sólido	0.03 ; ajustable
Eficiencia del detector	100% (entre 3-15 KeV)
Sensibilidad al elemento Wt %	0.1% Depende de la matriz
Diseño mecánico	Sin partes móviles
Adquisición del espectro	Paralelo
Velocidad del análisis	De segundos a minutos

Las muestras ha analizar son sometidas a un recubrimiento con oro puro en un cobertor iónico Marca Baltec, Modelo Sputter Coater SCD-050, a 12mA por 60 seg. para generar una capa de aproximadamente 10Å de espesor. Este procedimiento tiene como objeto hacer a la muestra conductiva.

Una vez realizado este tratamiento las mismas son estudiadas en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca Phillips, Modelo XL-30, manejado por el Programa Microscope Control. Adicionalmente, las muestras son analizadas con apoyo de la técnica de energía dispersiva de rayos-X (EDX) sobre zonas puntuales por medio del

equipo marca EDAX, modelo DX-4, utilizando el programa EDX.2af para cuantificar las especies presentes en la zona irradiada.

APÉNDICE VII

Cálculo de la dispersión de la fase metálica soportada utilizando microscopía electrónica de transmisión (MET)

Se toman las micrografías de las muestras a estudiar de manera aleatoria y se seleccionan zonas con más de 500 partículas metálicas. Seguidamente, se clasifican estas partículas por tamaño y frecuencia de aparición y se presentan en un gráfico de barras el número de partículas en función de su diámetro en nm, como la mostrada a continuación

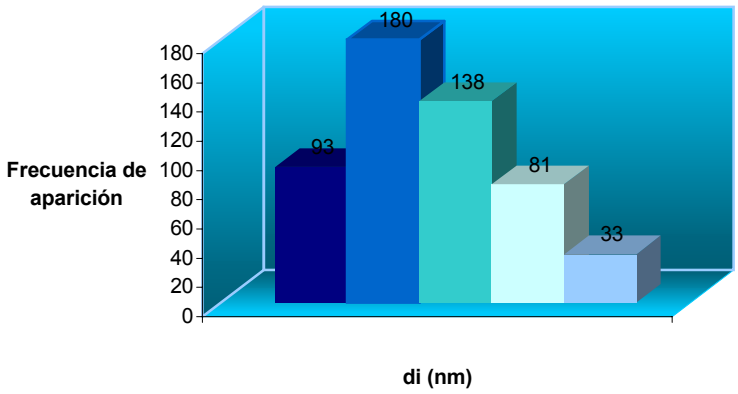


Figura Nº84. Diámetro de partículas en el catalizador bifuncional de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16)

estos datos permiten la determinación del diámetro promedio de partícula ($đ_i$) con apoyo de la ecuación[117, 118]:

$$\overline{d}_i = \left(\frac{\sum_{i=0}^{n} n_i \times d_i^{\,3}}{\sum_{i=0}^{n} n_i \times d_i^{\,2}} \right) \qquad [62]$$

donde:

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

d_i: diámetro de partícula metálica (nm)

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

$$\bar{d}_i = \left(\frac{(93)\times(0.34)^3 + (180)\times(0.68)^3 + (138)\times(1.02)^3 + (81)\times(1.36)^3 + (33)\times(1.70)^3}{(93)\times(0.34)^2 + (180)\times(0.68)^2 + (138)\times(1.02)^2 + (81)\times(1.36)^2 + (33)\times(1.70)^2} \right)$$

$$\bar{d}_i = 1.19\ nm$$

La dispersión de la fase metálica es determinada usando la expresión[118]:

$$D\ (\%) = f` \times \frac{100\%}{\bar{d}_i\ (nm)} \qquad [63]$$

donde:

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

$f`$: factor de corrección (nm)

$$D\ (\%) = 1\ nm \times \frac{100\%}{1.19\ nm} = 84\%$$

Considerando la presencia de partículas básicamente esféricas sobre la base de los resultados obtenidos de MET, el factor de corrección f`$\simeq$1. Obteniendo una dispersión de la fase metálica del 84% en el catalizador bifuncional de 1%Pt/H-[Ga]ZSM5 (Si/Ga=16).