

2 Ej. No. 8



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION  
DE CATALIZADORES Ru \ ZEOLITA

T E S I S

GIMENEZ ZAMUDIO CARLOS  
Q U I M I C O

1984



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

I	INTRODUCCION .....	1
II	ANTECEDENTES .....	3
	Posición del equilibrio y velocidad de reacción .....	3
	Factores que afectan la velocidad de reacción .....	4
	Catálisis .....	5
	Catalizador .....	5
	Ecuación de Arrhenius .....	8
	Complejo activado .....	9
	Energía de activación .....	10
	Catálisis homogénea .....	12
	Catálisis heterogénea .....	12
	Procesos químicos y físicos que tienen lugar sobre la superficie de los cata- lizadores .....	13
	Adsorción .....	15
	Propiedades importantes a considerar para un catalizador heterogéneo .....	18
	Factor geométrico .....	21
	Reacciones fáciles y de demanda ..	22
	Factor electrónico .....	23
	Efecto del grado de dispersión .....	24
	Métodos fisicoquímicos empleados para medir el grado de dispersión .....	24

Catalizadores máxicos y soportados .....	27
Soportes catalíticos .....	28
Zeolitas .....	30
Breve historia .....	31
Zeolitas minerales .....	31
Zeolitas sintéticas .....	33
Cristalografía de zeolitas .....	37
Zeolitas tipo Faujasita .....	40
Deshidratación de zeolitas .....	44
Separación de hidrocarburos por zeolitas .....	44
Acidez de las zeolitas .....	45
Métodos de preparación de catalizadores soportados .....	46
Hidrogenación de Benceno .....	48
Rayos X .....	50
Difracción de Rayos X .....	50
Tamaño de cristal .....	54
Fluorescencia de Rayos X .....	55
Cromatografía de gases .....	55
III DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	61
IV RESULTADOS .....	69
V CONCLUSIONES .....	80
VI BIBLIOGRAFIA .....	81

## I INTRODUCCION:

Aunque la catálisis ha influido enormemente en el desarrollo de la industria química en las últimas décadas, la importancia que está adquiriendo en la actualidad, tanto en los campos tradicionales como en otros nuevos es realmente sorprendente, incluso para los especialistas.

Haciendo una elección adecuada de los catalizadores, se pueden efectuar procesos en la dirección deseada y con la velocidad necesaria.

Hoy en día es inmenso el campo de aplicación de las reacciones catalíticas en la industria química. Baste sólo recordar que procesos tan importantes como la producción de ácido sulfúrico, la síntesis de amoníaco, la oxidación de amoníaco a ácido nítrico, etc., son procesos catalíticos.

Las necesidades de energía a escala mundial y la conveniencia de reservar el petróleo como materia prima para la industria química de base, están abriendo nuevos campos al empleo de catalizadores, los cuales ven incrementado su uso en una variedad inmensa de procesos en la química moderna.

Dentro de la catálisis heterogénea , las ----  
(\* ) zeolitas ( aluminosilicatos cristalinos) han tenido -  
un gran desarrollo en los últimos años tanto como catali-  
zador simple y catalizador bifuncional como por sus usos-  
de tamiz molecular y soporte catalítico.

Muchas son las ventajas que ofrecen las zeolitas  
y que han contribuido a su gran desarrollo dentro de la -  
catálisis, entre éstas, destacan la gran selectividad y -  
dispersión que se pueden obtener al soportar en ella un -  
metal, la resistencia a la sinterización, además de las -  
características intrínsecas de las zeolitas (característi-  
cas ácidas) que pueden favorecer las reacciones que se -  
realizan por mecanismos iónicos.

Los metales de transición poseen propiedades ca-  
talíticas lo que ha hecho que sean usadas en infinidad de  
procesos químicos, ya se trate de catálisis homogénea o -  
heterogénea.

(\* ) Nota : Por tratarse de un neologismo técnico  
Proveniente de dos palabras griegas ; zein -  
(hervir), y lithos (piedra), puede conservar  
se la ortografía Zeolita debido a la conser-  
vación de la grafía griega. También puede --  
aceptarse Ceolita con la ortografía castella-  
na. Se ha preferido la ortografía etimológi-  
ca por la similitud en otras lenguas ; ---  
Inglés Zeolite , frances Zéolithe , etc.

Objetivo .- Dentro de la catálisis heterogénea - el sistema Ru/zeolita ha sido poco estudiado principalmente en lo concerniente al aspecto estructural de la zeolita y su relación con el Ru al ser soportado por ella , - ésto ha alentado esta investigación con el propósito de - analizar dicho sistema y establecer una comparación con - otros sistemas catalíticos.

Para tal fin se ha desarrollado el presente trabajo el cual está organizado de la siguiente forma: Una primera parte de antecedentes que permite introducir al lector dentro del campo de la catálisis, de las características de los soportes catalíticos en especial de las zeolitas y de las técnicas de caracterización de catalizadores . La segunda parte describe las técnicas experimentales efectuadas, y una tercera etapa en la que se muestran los resultados obtenidos y las conclusiones que pueden obtenerse de los mismos.

## II ANTECEDENTES:

Una reacción química tiene dos características generales de primordial importancia: la posición del equilibrio y la velocidad de reacción. Al considerar el equilibrio químico, sólo nos interesan la estabilidad relativa de los productos y de los reactivos y las concentraciones relativas en equilibrio y no el camino desde el estado inicial al final. Por otra parte, al tratar de las velocidades de reacción interesa no sólo cuán rápidamente los reaccionantes se transformen en productos, sino también la secuencia de los procesos físicos y químicos por la cual ocurre esta conversión. Ciertamente, las velocidades de reacción se estudian para poder tener un conocimiento detallado de lo que hacen unas moléculas con otras cuando ellas reaccionan.

El comportamiento de un sistema químico puede estar determinado ya sea por los efectos de equilibrio o bien por las velocidades de reacción. Por ejemplo, cuando se agrega una pequeña cantidad de ión plata acuoso a una solución equimolar de iones cloruro y yoduro, inmediatamente se obtiene una pequeña cantidad de yoduro de plata sólido, y no cloruro de plata. Ocurre ésto, porque la reacción  $Ag^+ + I^- = AgI$  tiene una constante de equilibrio mucho mayor que la constante de reacción  $Ag^+ + Cl^- = AgCl$  de modo que el yoduro de plata es



el producto favorecido por las constantes de equilibrio.-

A diferencia de lo anterior, considerense las dos maneras como el alcohol etílico  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$  puede deshidratarse  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  usando ácido concentrado a una temperatura de  $170^\circ\text{C}$  o bien  $2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  usando ácido diluido a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$

El principal producto de la deshidratación puede ser el etileno o el éter dietílico, según sea la temperatura y la concentración del ácido. Esta selectividad no se debe a un cambio de las constantes de equilibrio. Más bien, el etileno se obtiene a una temperatura más alta, porque bajo estas condiciones se forma más rápidamente que el éter dietílico.

A una temperatura inferior, se invierte la situación; la velocidad de formación del éter dietílico es mayor que la del etileno. En general, cuando se mezclan dos compuestos cualesquiera, hay un gran número de reacciones que son posibles, pero la reacción o reacciones que en realidad se observan son aquéllas que se realizan más rápidamente.

El ejemplo anterior, muestra que es posible, influir en los productos de un cambio químico controlando los factores que afectan a las velocidades de reacción. -

Naturalmente, las velocidades de reacción están determinadas en mayor grado por la naturaleza de los reactantes, pero existen otros factores más gobernables, que también ejercen influencia. Como sugiere nuestro ejemplo, el primero de éstos es la concentración de los reaccionantes mismos y de ciertos reactivos añadidos, llamados catalizadores. La temperatura es también un parámetro muy importante. Dos factores adicionales se aplican solamente a las reacciones que se efectúan en las superficies de separación entre dos fases. Estas reacciones se clasifican como heterogéneas, e incluyen la combustión de partículas sólidas, la disolución de metales en ácido y la evaporación de sustancias condensadas. En tales sistemas, las velocidades de reacción aumentan a medida que aumenta el área de superficie disponible, y pueden aumentar aún más por una agitación que acelere el transporte de reactivo nuevo hacia la fase limitrofe. (1)

**Catálisis:** Hay muchas reacciones químicas que, aunque tienen constantes de equilibrios grandes se desarrollan a velocidades extremadamente pequeñas, para poder sacar ventaja de estas reacciones, especialmente en los procesos industriales, es importante controlar algunas maneras de aumentar sus velocidades. Este es el papel general de la catálisis. (2)

**Catalizador:** Existen muchas definiciones de lo que es un catalizador, la definición más usual dice ---

que un catalizador, es una substancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin experimentar ningún cambio. En la práctica, ésta definición ha resultado -- ser muy restringida. Hay muchos casos en que la presencia de una substancia aumenta la velocidad de una reacción al mismo tiempo que aumenta ella misma; y sin embargo, ésta substancia no es requerida en la estequiometría resultante de la reacción. Otra definición dice ; un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de -- una reacción química tomando parte intimamente en ella, -- pero sin llegar a parte de un producto. (3)

Otra dice que un catalizador es una substancia que aumenta la velocidad de una reacción y que puede recuperarse al final en su estructura original. (4) Un catalizador es un cuerpo o substancia que incrementa la velocidad de una reacción química sin ser consumido por ella. (5)

Otra definición dice que un catalizador es un componente complementario que toma parte en la composición del complejo activado sin tomar parte estequiométrica en el proceso total. (6)

Sin embargo la definición más aceptada dice -- que un catalizador es "una substancia que incrementa la velocidad a la cual un sistema químico alcanza el equilibrio sin sufrir cambio alguno en sí mismo". Si una --

substancia disminuye la velocidad de una reacción, se denomina inhibidor o catalizador negativo.

¿Cómo hacen los catalizadores para aumentar las velocidades de las reacciones?: La respuesta general es que ellos proveen caminos nuevos y más rápidos por los cuales una reacción puede proceder. Esto puede realizarse en una diversidad de maneras. De acuerdo con la teoría del compuesto intermediario puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactantes, un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación y facilita, caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar al catalizador en un estado tal que pueda seguir funcionando.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos. En la práctica industrial un catalizador se utiliza para aumentar la velocidad de una reacción química o para modificar la selectividad del proceso a un producto determinado.

Generalmente la velocidad de una reacción química puede considerarse como el producto de una constante  $k$ , por una función de las concentraciones de reactantes y productos.

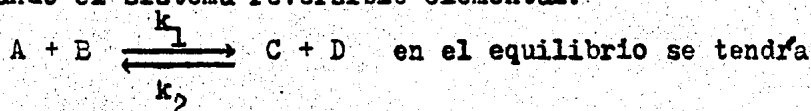
La constante  $k$  varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siguiendo la ecuación de Arrhenius  $k = A \exp(-E/RT)$ , donde  $A$  es una constante y  $E$  es la energía de activación del proceso.

La introducción de un catalizador adecuado en el sistema debe afectar favorablemente el par de valores correspondientes a  $E$  y  $A$ , y por tanto, aumentar la velocidad de reacción. (3,15)

Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de la transformación, pero en modo alguno, modifica las variables termodinámicas. De éste hecho se pueden derivar las consecuencias siguientes: a) un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.

b) El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico.

Considerando el sistema reversible elemental:

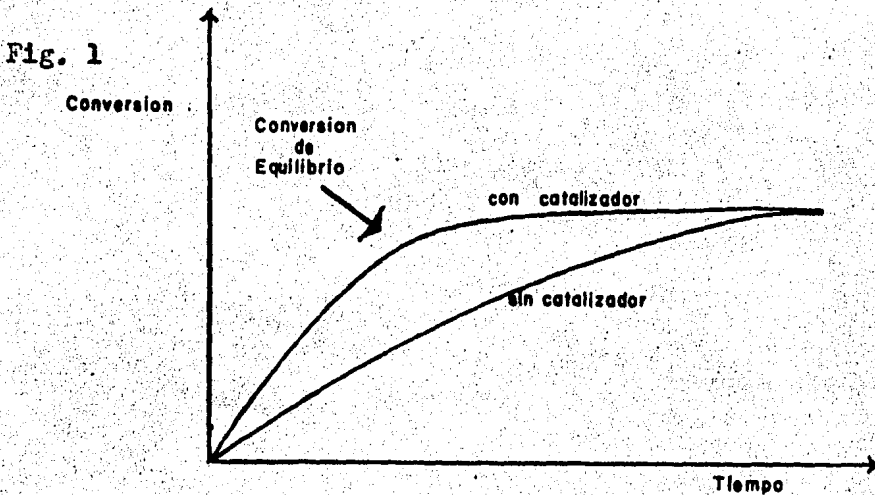


$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Dado que el valor de la constante de equilibrio  $K$ , no se altera por la presencia de un catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad  $k_1$  y de forma proporcio

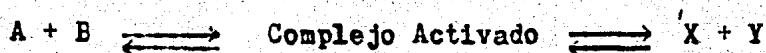
nal la correspondiente a la reacción inversa  $K_2$ .

Cuando la velocidad neta del sistema es nula, -- se alcanza la conversión de equilibrio. Esta conversión, que determina la extensión de la reacción se calcula a -- partir de la constante de equilibrio y por tanto, su va -- lor tampoco es afectado por la presencia de un catalizador. En la figura 1, se ha representado la conversión frente -- al tiempo de reacción de un sistema con y sin catalizador.



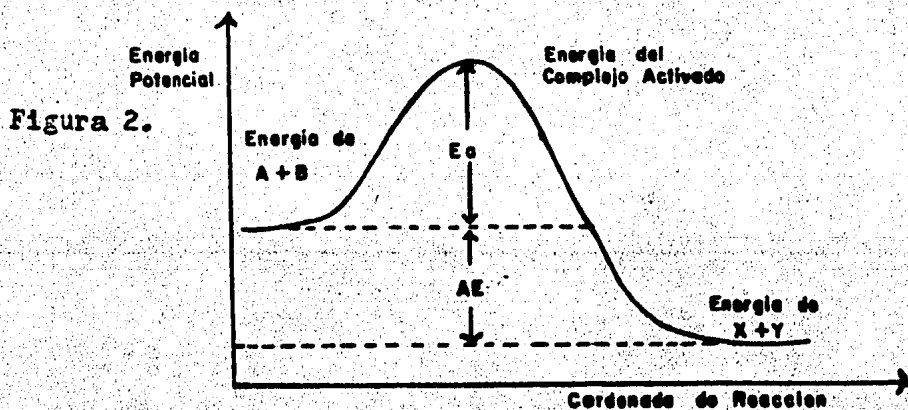
Complejo activado: El modelo de colisión para las velocidades de reacción dió lugar a la teoría del complejo activado. Se le considera como una especie transitoria -- necesaria a la reacción. Para una reacción simple de un -- solo paso, entre las moléculas A y B para formar los pro -- ductos X y Y, se asume que la colisión produce un comple -- jo activado de alta energía que puede separarse para for -- mar X y Y o alternativamente, los reactivos originales --

A y B. Es posible que el complejo activado se parezca a las sustancias reaccionantes o a los productos.



En la figura 2 se representa una curva de energía potencial como función de una coordenada de la reacción que presenta el progreso de la misma. Inicialmente A y B se encuentran apartadas una de la otra y la suma de sus energías potenciales se indica con un punto de partida arbitrario; cuando A y B se acercan una a otra, hay fuerzas de repulsión que entran en juego aumentándose la energía del sistema.

Para poder forzar la molécula a reaccionar, es necesario agregar energía. A cierta distancia de separación, la energía potencial llega a su máximo y se dice que se ha formado el complejo activado. Este puede entonces disminuir la energía potencial del sistema al formar X y Y o regresar a A y B la diferencia energética entre las materias primas A y B y la del complejo activado E, se conocen como energía de activación.



Solamente las moléculas más energéticas tienen suficiente energía cinética para alcanzar la energía potencial química del complejo activado. Al elevarse la temperatura, el número de moléculas que puede sufrir éste proceso de transformación energética aumenta, y el número de moléculas por unidad de tiempo que puede pasar la barrera de energía potencial, también se vé incrementado conduciendo a una velocidad mayor de reacción.

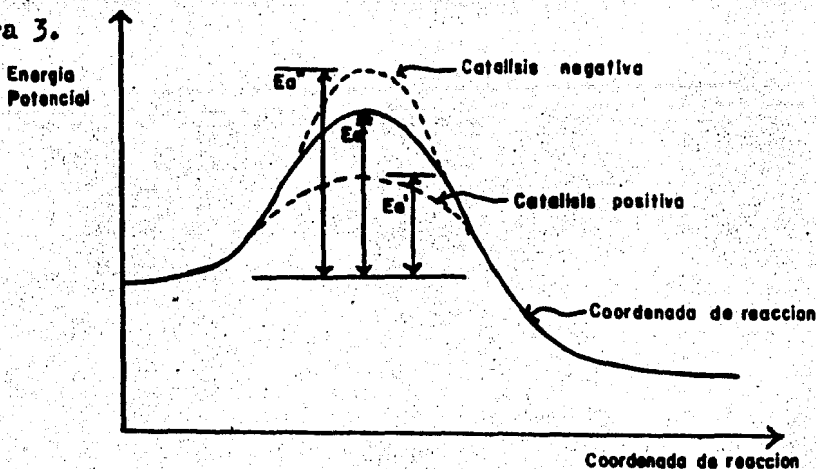
Nótese que la energía potencial de los productos X y Y es menor que la de A y B en una cantidad  $\Delta E$ . Este es el caso normal para las reacciones químicas de un sólo paso que se llevan a cabo natural o espontáneamente.

Como resultado de ésta diferencia de energía, la reacción es exotérmica; sin embargo se necesita energía para lograr llegar al complejo activado. Cuando éste produce X y Y, ésta energía de activación es recuperada, liberándose alguna energía adicional. (36,29)

En la figura número 3, puede apreciarse el efecto de los catalizadores sobre la energía de activación. Los catalizadores positivos disminuyen  $E_a$  (energía de activación no catalizada) hasta  $E_a'$ . Los catalizadores negativos, bloqueando el camino normal de la reacción, aumentarán  $E_a$  hasta  $E_a''$ . En éste caso disminuirá la velocidad de reacción.



Figura 3.



Se puede decir entonces que la función general de un catalizador consiste simplemente en suministrar un mecanismo adicional por medio del cual los reaccionantes pueden transformarse en productos. Este mecanismo alterno tiene una energía de activación menor que el mecanismo en ausencia de catalizador.

**Catálisis homogénea:** Una reacción homogénea es aquella en que todas las sustancias que intervienen, incluido el catalizador, están en la misma fase. Casi todas estas transformaciones se efectúan en fase gaseosa o fase líquida, siendo estas últimas las más numerosas y de mayor importancia industrial.

**Catálisis heterogénea:** Una reacción heterogénea es aquella en la que hay intervención de más de una fase, y generalmente se aplica en catálisis cuando hay interacción -- entre un sólido catalítico y al menos una fase distinta donde se encuentran los reactivos.

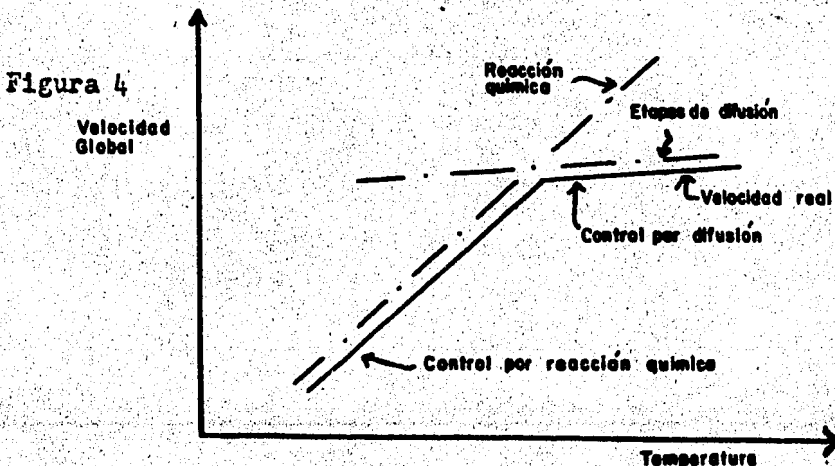
De acuerdo con los conceptos de Langmuir, Hougen y Watson, es aceptado que las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores, transcurren a través de los procesos químicos y físicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

- a) Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
- b) Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
- c) Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
- d) Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
- e) Desorción de los productos.
- f) Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
- g) Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos a, b, f y g son procesos de tipo físico mientras que los pasos c, d y e corresponden a fenómenos de naturaleza química. Las etapas a y g vienen determinadas por la dinámica molecular del sistema y principalmente por las características difusionales de reactantes y productos. La estructura porosa del catalizador y la velocidad de la transformación química, condicionan básicamente los fenómenos que tienen lugar en los pasos b y f. Las etapas

c y e dependen de las energías de activación de la adsorción y desorción de los reactantes y productos que intervienen en el proceso, así como la extensión de la propia reacción química. Por último la etapa d está determinada por las características de la transformación química.

Las condiciones de operación afectan de diferente manera cada una de las etapas que compone el proceso global. Así las etapas a y g son muy sensibles a la variación de flujo de alimentación o condiciones de agitación dentro del reactor, los pasos b y f pueden considerarse de escasa importancia en relación a la velocidad del proceso global, cuando se opere con catalizadores de baja actividad dispuestos en forma de pequeñas partículas, cuyos poros sean grandes y estén profusamente interconectados. Por otro lado, variaciones de presión y temperatura condicionan de forma especial la naturaleza y extensión de los pasos c, d y e.



Efecto de la temperatura sobre la etapa controlante de la reacción química.

Difusión externa: El transporte de reactivos y productos de la masa del fluido a la superficie del catalizador o viceversa, los representan los fenómenos de difusión que corresponden a las etapas a y g del proceso global.

Cuando alguno de éstos dos pasos controla el sistema, el catalizador no recibe la cantidad de reactante que potencialmente puede transformar, o bien se encuentra saturado de un producto cuya difusión a la masa del fluido es excesivamente lenta.

Difusión Interna: En algunos sistemas los fenómenos de difusión de reactivos o productos a través de la estructura porosa del catalizador, puede llegar a ser la etapa controlante del proceso global. Esto sucede particularmente cuando la reacción de superficie es muy rápida, el catalizador está en forma de gránulos o pastillas grandes y los poros son de diámetros pequeños.

Adsorción: En el campo de la catálisis heterogénea se denomina adsorción la interacción de la superficie de un sólido catalíticamente activo con alguno de los componentes que intervienen en la reacción química.

Este paso ocurre antes que la reacción superficial se lleve a cabo y por tal motivo, los catalizadores deben poseer adecuadas propiedades adsorbentes, además de

exhibir las funciones catalíticas necesarias.

En general, se distinguen dos tipos de adsorción: en el primero, la causa de que determinadas moléculas sean adsorbidas por la superficie de ciertos sólidos, reside en la tendencia que tienen éstas superficies de saturar sus valencias libres (covalentes o electrostáticas). Este tipo de adsorción donde se forman nuevos enlaces entre el gas y el sólido, se denomina quimisorción y su naturaleza responde a una verdadera reacción química. La otra forma se denomina adsorción física y en éstos sistemas las fuerzas que atraen a las moléculas hacia la superficie del sólido son semejantes a las que originan la condensación del vapor (fuerzas de Van der Waals).

Las etapas de adsorción y desorción corresponden a fenómenos de quimisorción.

En general se admite que en los catalizadores:

- a) La actividad catalítica es inversamente proporcional a la energía de activación de la quimisorción del reactante o reactantes.
- b) La actividad catalítica es directamente proporcional al grado de recubrimiento del reactante quimisorbido.

Interesan por tanto aquéllos sólidos capaces de grandes recubrimientos con energías de adsorción lo más pequeñas posible.

1.- Debido a la formación de enlaces, la energía que acompaña a la quimisorción es generalmente del orden de 10 a 100 kcal/mol. En la adsorción física éste valor es comparable al calor de condensación que frecuentemente está en el intervalo de 5 a 10 kcal/mol. En general ambos tipos de adsorción son exotérmicos.

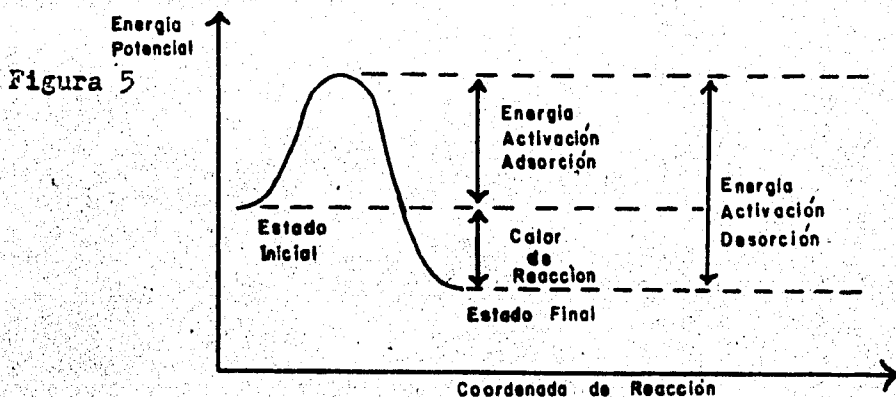


Diagrama energético del fenómeno de adsorción.

Una diferencia notable entre ambos tipos de adsorción radica en la velocidad con que alcanzan el equilibrio. En la adsorción física se puede considerar que el equilibrio se establece instantáneamente, debido al bajo valor de la energía de activación de éste proceso; sin embargo en la quimisorción la energía de activación es elevada y esto supone una velocidad de adsorción relativamente lenta. Análogamente a una reacción química, la velocidad de quimisorción se ve afectada sensiblemente por cambios en la temperatura de operación.

Entre los factores más importantes para un catalizador heterogéneo destacan:

- a) Actividad para la reacción.
- b) Selectividad.
- c) Area superficial y distribución de poros.
- d) Propiedades químicas.
- e) Propiedades físicas.
- f) Regeneración, además de precio y disponibilidad de las materias primas. (7)

a) Actividad: Se define como la cantidad de reactante que es transformado (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador.

Un catalizador con elevada actividad permitirá -- llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión -- conveniente y bajo tiempo de contacto y ésto hará posible la minimización de posibles degradaciones térmicas y disminuirá el aporte de energía.

b) Selectividad: Se entiende por selectividad de un producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables.

c) Area superficial y distribución de poros: Es característico de los catalizadores heterogéneos presentar una estructura

tura microporosa de notable complejidad, que puede llegar a tener una superficie interna superior a los  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las reacciones catalíticas son sin duda fenómenos superficiales y por tanto se verán en principio favorecidas -- por catalizadores de área elevada, sin embargo en ocasiones se preferirá el uso de catalizadores de superficie -- relativamente baja, con objeto de conseguir una selectividad adecuada.

d) Propiedades químicas: Un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes durante su tiempo de empleo. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados venenos, frecuentemente presentes en la corriente -- de reactivos que ha de transformarse.

En general, el fenómeno de envenenamiento es un -- problema de selectividad de adsorción: los venenos se adsorben fuertemente sobre el catalizador, impidiendo así -- que las moléculas de los reactivos tengan oportunidad de -- transformarse sobre centros activos. En otras ocasiones -- los venenos no solo originan la eliminación de centros activos sino que actúan como nuevos centros activos originando productos indeseables.

También existen sustancias llamadas promotores, -- cuya presencia en pequeñas cantidades en el catalizador -- aumenta la velocidad de reacción en forma considerable. -- Su acción es muy específica, de forma que siendo útiles en



una determinada reacción carecen de efecto o lo tienen o puesto en sistemas análogos.

e) Propiedades físicas: Este factor es de especial importancia a nivel industrial por ejemplo en los reactores de lecho fijo el catalizador debe soportar el peso de la columna que constituye la masa catalítica del reactor. Los catalizadores deben presentar una buena resistencia a la abrasión y erosión. Los catalizadores deben presentar también resistencia al impacto, para evitar su deterioro durante la carga del reactor.

f) Regeneración: La actividad de un catalizador, es decir el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica), tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina desactivación. Cuando la desactivación es lenta, se denomina envejecimiento, en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un proceso de envenenamiento. Una tercera forma de desactivación, es la seguida por el depósito de carbón, sobre la superficie del catalizador.

Por regla general, la textura y estructura de los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea y ésta es la razón fundamental del envejecimiento. Las causas más comunes de este fenómeno son:

- a) Recristalización de la masa catalítica.
- b) Aumento de tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta.
- c) Reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar a formas inactivas.
- d) Pérdida de materia activa.

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles. En éstos casos, mediante tratamientos denominados de regeneración o reactivación, puede conseguirse la recuperación total o parcial de las propiedades iniciales del catalizador.

Con el propósito de predecir el comportamiento de ciertos catalizadores se ha tratado de desarrollar correlaciones entre su actividad catalítica y factores geométricos y electrónicos de los sólidos que los componen.

**Factor Geométrico:** Se han encontrado numerosos sistemas catalíticos donde la distancia entre los átomos de la superficie del catalizador parece afectar decisivamente el valor de la energía de activación de la etapa de adsorción. Por otro lado, en ciertas reacciones los diferentes planos cristalinos de un sólido pueden presentar distinta actividad catalítica; sin embargo la utilización de técnicas de difracción de electrones de baja energía y microscopía electrónica, han puesto de manifiesto los grandes cambios de configuración que tienen lugar en la superficie del sólido durante el proceso catalítico.

El cristal metálico que se encuentra soportado -- puede variar en cuanto a su tamaño, siendo muy difícil obtener un tamaño de cristal determinado en la preparación del catalizador. Borekov (8) fué de los primeros en investigar la influencia que tenía el tamaño de cristal en la actividad catalítica, observando que, aún cuando el tamaño de cristal variase fuertemente, la actividad catalítica permanecía prácticamente constante. Boudart (9) estudió otras reacciones y observó que lo anterior no era una generalidad, puesto que para algunas reacciones la actividad dependía grandemente del tamaño de los cristales.

Boudart de acuerdo a éstas observaciones estableció una clasificación de las reacciones en fáciles y de demanda (o exigentes), siendo reacciones fáciles aquellas cuya actividad es independiente de la estructura y reacción de demanda a aquélla cuya actividad es dependiente de la estructura del catalizador.

Se menciona estructura ya que no solamente influye el tamaño del cristal sino también el arreglo geométrico de los átomos superficiales y la capacidad de los átomos para adsorber la molécula, ya que se ha visto que no todos los átomos superficiales tienen la misma capacidad de adsorción.

Lo anterior da como resultado el que se pueda hablar de que no todos los átomos superficiales sean sitios activos y que existan sitios selectivos para una reacción.

determinada. Lo anterior puede ser explicado como el resultado de que un cristal presente diferentes tipos de planos y que algunas reacciones presenten diferente actividad para los distintos planos.

**Factor Electrónico:** Se ha intentado relacionar las propiedades electrónicas de los metales y semiconductores con la actividad catalítica de éstos sólidos. Por ejemplo los metales del grupo VIII de la tabla periódica de los elementos, entre los que se encuentra el Ru, presentan átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y éstos son los que determinan sus propiedades químicas. De las propiedades físicas de los metales Pauling concluye que existen tres tipos de orbitales "d" de enlace los cuales participan, enlaces híbridos del tipo dsp; orbitales "d" metálicos que se encuentran involucrados en la conducción electrónica y orbitales "d" -- los cuales son de no enlace. Así, el porcentaje de carácter "d" es una medida del grado de participación de los electrones "d" en los enlaces híbridos dsp.

Sinfelt et al (43) han mostrado que la actividad catalítica para una serie de metales no soportados en la reacción de hidrogenólisis de n-heptano varía de la siguiente forma  $Ru > Ir > Rh \approx Pt \gg Pd$  ésta clasificación de la actividad catalítica corresponde a la variación del porcentaje de carácter "d" en el enlace metálico.

Efecto del grado de dispersión (tamaño de cristal): otro factor que puede influir en las características funcionales de un catalizador, es el grado de dispersión de la fase activa. El modo más exacto de conocer ésta variable sería la determinación de tamaño y orientación de los cristales que se forman en la superficie del soporte, lo cual no siempre es posible; incluso existen catalizadores donde la fase activa está presente en concentraciones tan pequeñas que no llega a formar agrupamientos.

En general, el grado de dispersión puede definirse como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, situadas en la superficie del catalizador, con respecto al total presente en la masa catalítica.

Parece evidente que si el tamaño de cristal influye en las características del catalizador, dicho efecto estará limitado para cristales inferiores a 50 Å. Con un mayor tamaño la fase activa tendrá un comportamiento másico y por tanto, independiente del tamaño de los cristales.

A los átomos del catalizador que toman parte en la reacción se les dá el nombre de sitios activos; a menor tamaño del cristal, mayor será el área superficial y por tanto mayor el número de átomos del metal que estén actuando. Por tanto, es necesario conocer el grado de dispersión en un catalizador soportado, ya que el número de sitios activos es una función de la dispersión del metal, para su determinación existen diferentes métodos fisicoquímicos (10).

Uno de éstos métodos consiste en determinar la -- cantidad de gas adsorbido por el metal que se encuentra -- en la superficie. A continuación se describen éstos mé -- todos para determinar la dispersión, basados en la adsor -- ción de un gas.

Mediciones Volumétricas.- Si se conoce la canti -- dad de gas admitida en un sistema que contenga un adsorben -- te la cantidad adsorbida puede calcularse a partir de la -- diferencia de presiones (presión inicial y presión en equi -- librio).(11)

Mediciones Gravimétricas.- En éste método la ma -- sa del material adsorbido se conoce directamente mediante -- el empleo de una microbalanza.

Por éste método la sensibilidad no disminuye a -- presiones altas del gas y por ésta razón es ventajoso sobre -- el método volumétrico.

La aplicación de la microbalanza a las medidas de -- adsorción es en relación con el incremento esperado de ma -- sa y la sensibilidad disponible (12). La microbalanza que -- generalmente es usada para trabajos de adsorción, es la mi -- crobalanza de haz luminoso, ésta consiste en una fuente lu -- minosa soportada en el centro de la cápsula por un soporte -- circular que atraviesa la sección y consta de una abrazade -- ra en una de las terminales que sostiene el portamuestra.

La microbalanza es simétrica por lo que la otra terminal tiene otra abrazadera que sostiene un contrapeso.

Para efectuar un estudio de adsorción de este tipo se requiere la formación de una superficie metálica limpia que permita suponer que las fuerzas que existen en el sistema se deban a la interacción adsorbato-adsorbente. Para poder limpiar la superficie metálica del catalizador se lleva a cabo una desgasificación a altas temperaturas.

Entre los métodos existentes para la determinación del tamaño de partícula soportada tenemos dos que son los de mayor uso, el análisis del ensanchamiento de línea de difracción de Rayos X (12, 13), en el que se hace uso de la información contenida en la forma del pico de una o más líneas de difracción provenientes de las muestras en cuestión, y el método de desviación de bajo ángulo, donde en principio todas las partículas en un sólido dividido contribuyen, pero en la práctica el componente en polvo que desvía es dependiente de su naturaleza química (14).

De éstos métodos de Rayos X y la determinación propiamente dicha del tamaño de partícula se hablará más adelante.

Preparación: El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido con la descripción detallada de su preparación (15),

es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador, vendrán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración.

En efecto, el gran número de variables que intervienen en los métodos de preparación y la relación directa entre la mayoría de ellas y el posterior comportamiento -- del catalizador, ocasionan que generalmente, los procedimientos de elaboración sean bastante críticos, y a veces muy -- complejos. Por ésta causa resulta extraordinariamente difícil establecer la sistemática de llevar al grado óptimo -- los métodos de preparación de catalizadores. Los escasos -- datos que existen sobre procedimientos detallados de fabricación están contenidos casi exclusivamente en la bibliografía de patentes, sin embargo, se conocen las técnicas generales de preparación (16), base de partida para el eventual desarrollo de determinado catalizador.

Catalizadores másicos y soportados: Los catalizadores másicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por ésto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. Son ejemplos de éstos catalizadores, el níquel Raney, el platino de Adams, la cromita de cinc, el molibdato de cobalto, las zeolitas, etc.

En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio-



se supone inerte. Ejemplos de éstos catalizadores son --  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Kieselguhr, Pd/carbón, etc.

Algunos catalizadores máxicos pueden ser emplea -  
dos como soportes de diversas sustancias activas, entre e -  
llos las alúminas y el sílice-alúmina, tanto en formas ---  
amorfias como zeolitas son materiales frecuentemente utili -  
zados con éste fin.

Soportes catalíticos: El objetivo principal de em -  
plear materiales como soporte, es obtener una mayor área -  
superficial del metal, para ello se utiliza una gran varie -  
dad de materiales, los cuales generalmente no presentan --  
actividad catalítica durante la reacción.

En principio cualquier sólido puede ser utilizado  
como soporte catalítico sin embargo, en la práctica la --  
variedad de materiales usados comúnmente está restringida-  
y solo unos cuantos, tales como sílice, alúmina, sílice-a-  
lúmina, zeolitas y carbón son preferidos sobre los demás.-  
Estos últimos son los soportes que han despertado mayor in -  
terés principalmente por sus propiedades estructurales y -  
su estereoselectividad en los procesos catalíticos. Exis -  
te una gran diversidad de condiciones bajo las cuales los-  
catalizadores metálicos soportados pueden| utilizarse y co -  
mo consecuencia de ello, una gran variedad de materiales -  
podrían ser empleados como soportes, muchos de éstos sopor -  
tes son partículas granulares, aunque también son utili --  
zados materiales fibrosos, así como materiales cerámicos --

monolíticos porosos, siendo éste último uno de los más importantes.

En general, las propiedades de los soportes dependerán:

- a) De la naturaleza del material.
- b) Del área específica superficial (Área superficial por unidad de masa).
- c) Su estructura porosa.

Los soportes de catalizadores metálicos no necesariamente deben ser inertes, ya que además de su función de controlar en algunos casos la morfología del metal soportado, también juegan un papel importante en la reacción catalítica junto con el metal. En éstos casos la acción catalítica sería llevada a cabo tanto por el metal como por el soporte, y reciben el nombre de catalizadores bifuncionales. Indudablemente los ejemplos mejor conocidos son los catalizadores de reacciones de reformación tales como platino/alúmina o platino/zeolita, en los cuales el soporte ácido funciona como sitio activo para la isomerización del ión carbonio, mientras que el platino suministra una función de hidrogenación/deshidrogenación. Es por esta razón que para la caracterización de éste tipo de catalizadores se requiera el conocimiento de ambos componentes: el metal y el soporte.

Entre los soportes usados más estudiados se encuentran los siguientes (12): Sílica, alúmina, cromia, ti-

tania, zirconia magnesia, toria, sílica-alúmina además de otras mezclas de óxidos, sulfatos, fosfatos, cloruros y carbonatos metálicos, zeolitas, polvos naturales, carbón, etc.

De los soportes anteriores las zeolitas han alcanzado en los últimos años una gran importancia dentro de la catálisis heterogénea y de ellas se hablará a continuación.

**Zeolitas:** Las zeolitas minerales fueron descubiertas por el Barón Cronstedt, mineralogista sueco. Encontrándose que éstos minerales son capaces de intercambiar sus cationes metálicos por tratamiento en disolución acuosa con varias sales.

Los aluminosilicatos amorfos de tipo gel han sido usados durante años para tratamiento de aguas. Los tamices moleculares "Zeolitas" son aluminosilicatos de tipo cristalino, Smith ha definido recientemente a las zeolitas como " un aluminosilicato cuyo armazón estructural encierra cavidades ocupadas por gran cantidad de iones y moléculas de agua, las cuales poseen considerable libertad de movimiento, permitiéndole el intercambio iónico y una deshidratación reversible" (17).

En 1925, Weigel y Steinhoff reportaron que la zeolita "cabazita" adsorbía vapor de agua, alcohol metílico y

etílico, pero la acetona y el benceno eran ampliamente excluidos.

Este es quizá el primer reporte en tamices moleculares del comportamiento de las zeolitas anhidras.

Aunque extensos estudios aportaron mucha información acerca de la naturaleza de las zeolitas minerales, las propiedades de intercambio, la ganancia y pérdida de agua así como la adsorción de gases y vapores fueron bastante misteriosas. Sin embargo surgió el concepto de estructura en forma de esponja. La aplicación de las técnicas de difracción de rayos X por Pauling (18) y Taylor (19) en los años 1930 (s) permitieron la determinación de la estructura de las zeolitas "Analcita" y "Natrolita".

El advenimiento de la "difracción de Rayos X" ha permitido una más positiva identificación de estructuras y composiciones complejas que los métodos poseídos anteriormente.

R.M. Milton inició el estudio de la síntesis y caracterización de zeolitas en 1948 que llevó a la preparación de una variedad de zeolitas sintéticas (20, 21). Antes de esto Barrer ha sintetizado la zeolita Mordenita y algunas otras variedades sintéticas (22, 23, 24).

Las zeolitas minerales: Se encuentran con frecuencia en cavidades de rocas basálticas y en rocas ígneas.

Numerosos estudios geológicos y mineralógicos - han permitido la localización de zonas en donde las zeolitas minerales se encuentran en abundancia. Se han llegado a conocer 40 diferentes especies (25, 26).

Las zeolitas ígneas pueden encontrarse como cristales bien desarrollados, (incluso de una pulgada de diámetro cuando el tiempo de formación ha sido largo), se piensa que han cristalizado en cavidades y fracturas aisladas de la corteza terrestre conteniendo soluciones acuosas, en períodos anteriores de actividad magmática. La sucesiva formación de algunas zeolitas vá acompañada usualmente por calcita, cuarzo y otros minerales hidratados.

En años recientes, las zeolitas minerales han sido encontradas en ambientes sedimentarios, y parecen haber sido producidos por la alteración de cenizas volcánicas -- por aguas de lagos salinos (27, 28). Los depósitos de -- zeolitas encontrados en ésta forma son complejos mineralógica y químicamente. Como resultado las propiedades físicas de las zeolitas no son uniformes; y tienen limitada -- utilidad comercial en procesos de adsorción comparándolas con las zeolitas sintéticas, las cuales debido a su manufactura controlada poseen composición y propiedades físicas uniformes.

La amplia variedad de formas en que se encuentran las zeolitas minerales tiene una gran importancia en el -- sentido geológico y como se verá, los procesos naturales --

por los cuales las zeolitas son formadas en ambientes sedimentarios similares a los procesos de síntesis corrientemente usados. En efecto es probable que las zeolitas sedimentarias hayan sido formadas continuamente en el fondo de los océanos.

Uno de los trabajos del Instituto Oceanográfico-Scripps ha mostrado que la zeolita fillipsita es una de las especies minerales más abundantes en la tierra. Está presente en concentraciones superiores al 50% de las inmensas áreas del fondo del Océano Pacífico. La zeolita está formada por la acción del agua de mar sobre el vidrio volcánico parcialmente devitrificado producto de erupciones volcánicas.

Es generalmente aceptado que durante la formación de los planetas ( particularmente la tierra ), el agua fué retenida en el proto-planeta en algún grado como silicato hidratado.

Las zeolitas sintéticas: El enfoque utilizado por Milton del Laboratorio Linde para la preparación de zeolitas fué usar un gel aluminosilicato altamente reactivo y recientemente preparado. Barrer y otros investigadores han usado una mezcla industrial menos reactiva. ( El término " gel " significa una mezcla acuosa metal-aluminosilicato el cual es preparado de cualquiera de las soluciones acuosas o fases sólidas reactivas ).

Geles típicos son preparados de soluciones acuosas de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio. Las zeolitas de sodio resultan cuando los geles son cristalizados a temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta  $150^{\circ}\text{C}$  a presión atmosférica o autógena (30). Es el método más conveniente para formar estos hidróxidos solubles de metales alcalinos, lo cual hace posible la preparación de mezclas gel muy homogéneas.

La estructura gel es producida por la polimerización de los aniones aluminato y silicato. La composición y estructura de éste polímero gel acuoso parece ser controlada por el tamaño y estructura de las especies polimerizantes (31). Las diferencias en la composición química y distribución del peso molecular de las especies iniciadoras en las soluciones de silicatos traen como consecuencia diferencias en las estructuras del gel y se ha encontrado que produce variaciones en las fases de las zeolitas.

Durante la cristalización del gel los iones sodio, aluminato y silicato aparentemente sufren un arreglo dentro de la ordenación de la estructura cristalina. Esto ocurre como consecuencia de una depolimerización del gel, debido a los iones hidroxilo presentes en la mezcla de reacción (como hidróxido de sodio). La formación de núcleos como pequeños cristales en continuo son la base de los cristales de la zeolita. Estos nú

cleos como en cualquier proceso de cristalización, continúan desarrollándose durante el período de cristalización. Gran número de los núcleos cristalinos son formados a partir de los geles supersaturados y el producto final consiste de un polvo blanco finamente dividido formado por pequeños cristales, usualmente de solo unos pocos micrones de tamaño.

Diferentes tipos de zeolitas son producidos cuando se cristalizan geles de aluminosilicatos de potasio. Lo que indica que el tipo de cationes hidratados presentes en los geles iniciadores es importante. Esto puede ser debido al tamaño del catión hidratado cerca del cual se forman las unidades estructurales de los poliedros aluminosilicatos que forman la estructura ordenada cristalina.

Generalmente, las estructuras de zeolitas más abiertas son las cristalizadas de geles que contengan sodio en lugar de aquéllos que contienen potasio como ión alcalino. El ión sodio hidratado es ligeramente mayor que el ión hidratado de potasio.

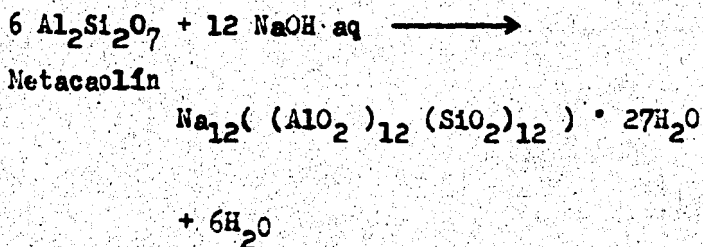
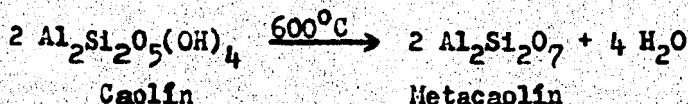
La unidad básica estructural requerida para la formación del núcleo cristalino es el octaedro truncado, formado de 24 tetraedros. La formación de ésta unidad por el rearrreglo de los aniones aluminato y silicato presentes en el gel acuoso es producido por las especies catiónicas hidratadas presentes. Las unidades poliédricas pue-



den unirse entonces dando forma a la ordenación cristalina de la zeolita como se ha indicado.

La cristalización del gel acuoso presenta un período de inducción el cual puede ser determinado por la formación sucesiva de los cristales como una función del tiempo.

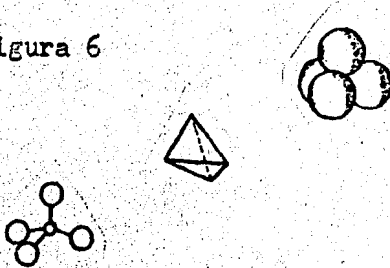
Las especies de zeolitas pueden también ser formadas por la reacción de otros aluminosilicatos activos con un medio alcalino. Por ejemplo al calcinar la arcilla de caolín se obtiene un metacaolín, el cual reaccionará a 100°C con hidróxido de sodio acuoso produciendo la zeolita sintética tipo A:



El metacaolín se forma por la descomposición térmica del caolín a 600-700°C. Este proceso puede ser similar a la conversión de ceniza volcánica a zeolitas a temperatura ambiente durante largos períodos.

Cristalografía de las zeolitas: Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, constituidos por arreglos ordenados de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  eslabonados entre sí por los oxígenos localizados en los vértices de los tetraedros, formando distribuciones espaciales específicas. Las zeolitas están constituidas por una serie de cavidades interconectadas entre sí formadas por un esqueleto de aluminosilicatos.

Figura 6



La representación de la coordinación tetraédrica de oxígeno con aluminio y silicio por el esqueleto tetraédrico, por esferas empacadas o tetraedro sólido.

El armazón de los silicatos incluye a los feldspatos, feldespatoideos y zeolitas (31). El ión aluminio es lo bastante pequeño para ocupar la posición central de tetraedro de 4 átomos de oxígeno, y la sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  en el esqueleto de los silicatos es común,

Sin embargo cada sustitución requiere la presencia de un ión alcalino o alcalino térreo, tal como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  con el fin de mantener la neutralidad eléctrica, y éstos están generalmente disponibles para intercambio con otros iones. En las zeolitas la sustitución máxima de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  es en relación 1 a 1 y permite un ordenamiento completo de los iones aluminio y silicio (32). La mínima sustitución ocurre en la zeolita mordenita y dá

una relación Al/Si de 1:5 (33)

A diferencia de los feldespatos las estructuras de las zeolitas contienen amplias cavidades llenas con moléculas de agua. Las cavidades están interconectadas entre sí.

Para ilustrar la relación entre la composición química y estructura usamos la fórmula:



donde Me = catión metálico, y "y", "x" son números enteros. Esta fórmula corresponde a una celda unitaria de la estructura de una zeolita. La porción entre paréntesis encierra la composición del esqueleto. La relación y/x varía entre 1 y 5.

Si bien otros iones debido a su tamaño y carga -- pueden situarse en los sitios tetraédricos (por ejemplo -  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ), estos no han sido encontrados en zeolitas naturales excepto en raros casos. Se han preparado actualmente variedades que contienen  $\text{Ge}^{4+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  en lugar de  $\text{Si}^{4+}$  y --  $\text{Al}^{3+}$  (32, 34). Cuando la zeolita está hidratada los cationes se encuentran completamente hidratados y se localizan en el centro de su esfera de coordinación constituida de moléculas de agua. Cuando el agua es removida los cationes se encuentran localizados en las paredes de la cavidad; por análisis estructural se encuentra que las distancias Na - O son muy cortas.

Actualmente se conoce una cuarentena de variedades naturales y una centena de zeolitas sintéticas (39).- Se les ha clasificado en tres grupos estructurales principales:

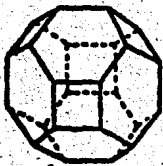
a).- Estructuras cúbicas (donde la unidad es la sodalita):

Faujasita, zeolitas sintéticas Y y 13X, Linde 4A, - Linde 5A, etc.

b) Estructuras ortorrómbicas: grupo de las mordenitas.

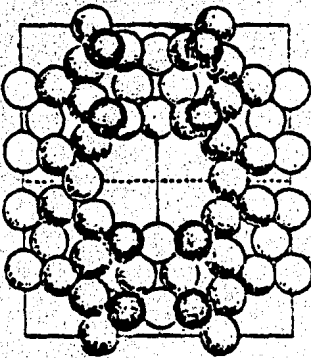
c) Estructuras romboédricas: cabazita, erionita, ofretita.

Figura 7



La unidad sodalita es un octaedro-truncado compuesto de 24 iones Al, - Si interconectados por 36 aniones - oxígeno. Ellos poseen 8 caras exagonales y 6 caras cuadradas.

Figura 8

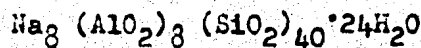


Estructuras ortorrómbicas. Mordenitas.

Al contrario de las zeolitas del -- grupo de la sodalita que se caracterizan por una estructura porosa tridimensional.

El diámetro libre de los canales es de 6.6 Å de diámetro. Y están interconectados por 2 canales muy pequeños de 2.8 Å de diámetro.

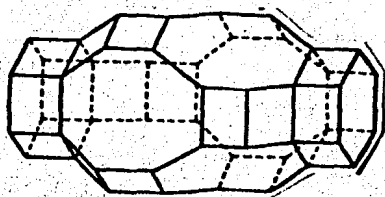
La forma general de las mordenitas es:



Red de átomos de -----  
oxígeno de la molécula

### Estructuras romboédricas.

Figura 9



Las cavidades de la red cristalina de la cabazita:

$(Ca_4 (AlO_2)_8 (SiO_2)_{16} \cdot 26 H_2O)$  son elipsoidales y se unen entre ellos por 2 ciclos octagonales de  $4.4 \times 3.1 \text{ \AA}$  de diámetro.

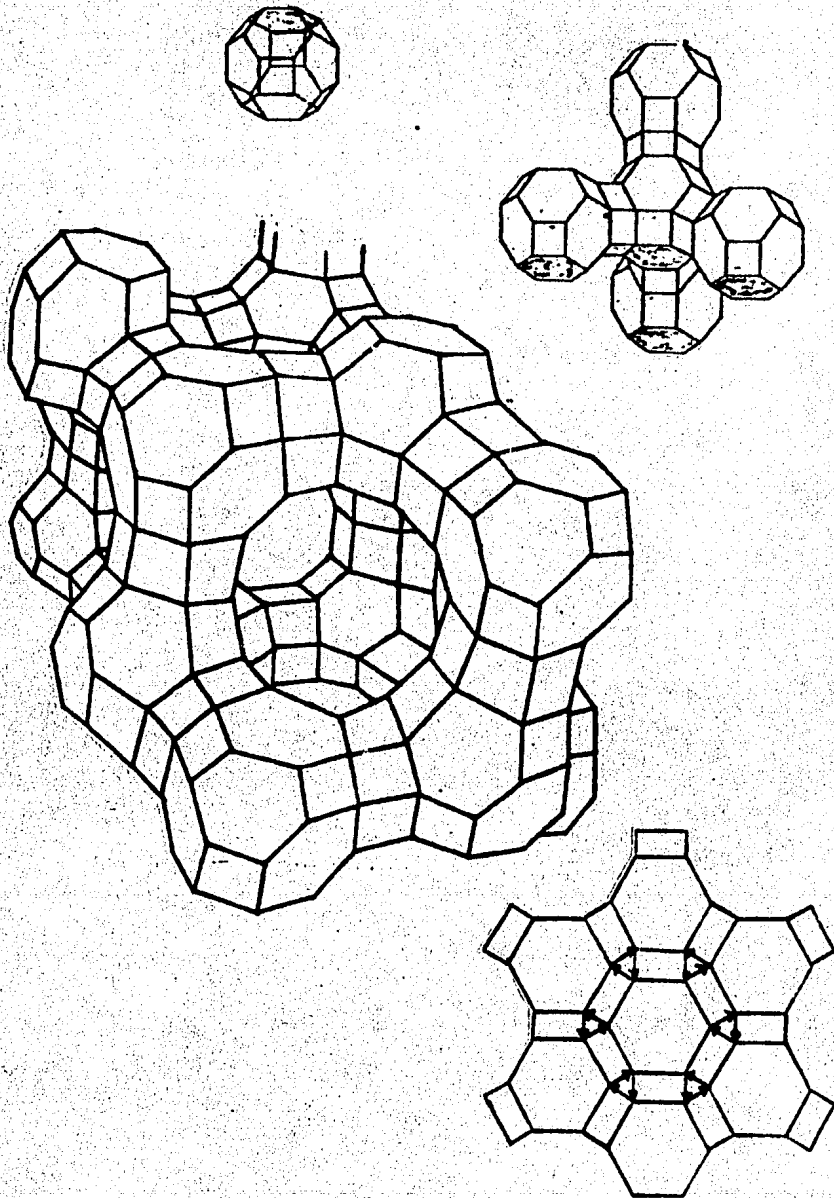
### Estructura de la cabazita.

La zeolita utilizada en ésta tesis ha sido una zeolita sintética del tipo faujasita.

La estructura básica de la zeolita tipo faujasita (X,Y) se muestra en la siguiente figura. (Figura 10)

Las dimensiones de los anillos o ventanas que comunican las cavidades, dependen del tipo de zeolitas, siendo para la faujasita de 4, 6, 8, 12 y 13 miembros, y de diámetros 1.8, 2.2, 4.3, 8-9 y 11-13  $\text{\AA}$  respectivamente. (37) Sin embargo, las dimensiones de la cavidad dependen básicamente del tipo de catión y del valor de la relación Si/Al, estos factores pueden ser usados para lograr determinadas propiedades específicas de tamiz en la zeolita. Un límite inferior en la relación (Si/Al = 1) en zeolitas-

Figura 10



Estructura principal de zeolitas X,Y.

de tipo faujasita implicaría forzosamente que los tetraedros de  $AlO_4^-$  estarían únicamente eslabonados a los -- grupos  $SiO_4$ , con lo cual se elimina la posibilidad de uniones entre sí, de los tetraedros  $AlO_4^-$ . El límite superior de la relación Si/Al para éste tipo de zeolita está situado en la región de 4.5 a 5.

Los estudios estructurales de zeolitas intercambiadas con iones metálicos, muestran que éstos iones tienden a localizarse en sitios específicos. Estos sitios - cationicos de las zeolitas X, Y se muestran en la figura 11.

Las zeolitas X y Y tienen dos grupos de cavidades. Las cavidades más grandes llamadas supercavidades - (gran cavidad) tienen un diámetro aproximado de 13 Å.

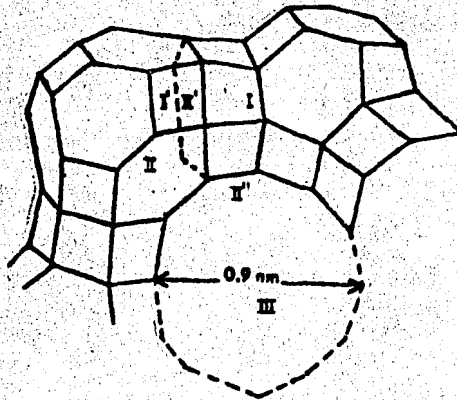
Las entradas a las supercavidades tienen un diámetro libre de 9 Å aproximadamente. La otra red de cavidades, las cuales son las más pequeñas en tamaño son llamadas cavidades sodalita. Ellas tienen un diámetro de 7 Å - y están conectadas a las supercavidades por aberturas que tienen 2.5 Å de diámetro libre. Las cavidades sodalitas - están unidas entre sí por prismas exagonales de 2.4 Å - de diámetro libre (44).

Hay seis grupos de sitios de cationes en las - - zeolitas X y Y (45).

- I En prismas exagonales .
- I' En cavidades sodalita adyacentes a los 6 anillos de los prismas exagonales.
- II En ventanas entre las cavidades sodalita y la gran cavidad.
- II' Proyectados dentro de la cavidad sodalita desde los 6 anillos del sitio 2.
- II'' En las grandes cavidades adyacentes a los 6 anillos
- III En cualquier lugar en la gran cavidad.

Los estudios cristalográficos sobre la zeolita Y indican que de un total de 51 iones de sodio que se encuentran por unidad de celda 17 se localizan en la cavidad sodalita. Los iones restantes se encuentran en la gran cavidad

Figura 11



Posiciones cationicas en las zeolitas.



Los campos eléctricos en las cavidades de las zeolitas, son debido a la presencia de cargas catiónicas, y han sido calculados para algunos casos especiales por - Pickert, et al (58).

El hecho que éstos campos dependan del tipo de - catión y de la relación Si/Al han permitido explicar la - especificidad catalítica de éstos materiales.

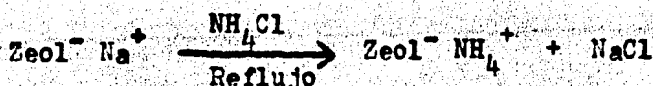
Deshidratación de Zeolitas: Cuando las moléculas de agua son removidas por la aplicación de calor en un razonable vacío, el armazón estructural de muchas zeolitas - se deforma. Sin embargo, las zeolitas más usadas como tamices moleculares y soportes catalíticos no exhiben ningún cambio apreciable en el armazón básico estructural -- cuando son deshidratados, aún bajo condiciones muy severas. Las moléculas de agua no afectan las posiciones específicas de cationes intercambiables en las zeolitas, -- y tampoco parecen tener ninguna función estructural -- y pueden ser removidas reversiblemente sin romper el esqueleto estructural.

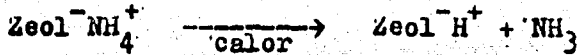
Separación de hidrocarburos: los efectos de tamiz molecular exhibidos por las zeolitas, pueden ser observados en el comportamiento de una forma de zeolita A al modificarse con  $\text{Ca}^{2+}$ . Si el ión de sodio en la zeolita tipo A es reemplazado por los iones de calcio, el tamaño de

o la apertura efectiva (determinada por medidas de adsorción) aumenta. La forma sódica no adsorbe el hidrocarburo lineal n-butano, pero después que aproximadamente un tercio de los iones sodio son reemplazados por los iones calcio (4 por unidad de celda), muchas cadenas rectas parafínicas son rápidamente adsorbidas. Todas las cadenas de hidrocarburos ramificados y ciclos son excluidos (35). Los hidrocarburos normales tienen un diámetro de sección transversal efectivo de 4,3 Å o mayor. Los hidrocarburos aromáticos son similarmente muy voluminosos.

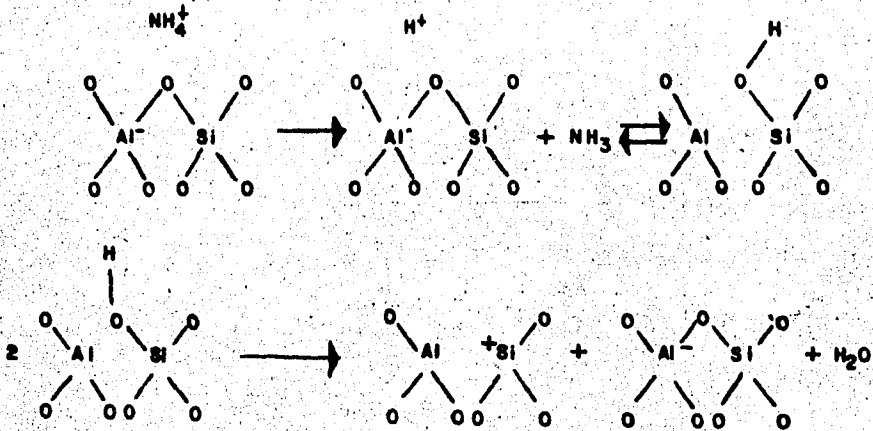
Por tanto, las zeolitas tamices moleculares, en este caso la forma de calcio de la zeolita tipo 5A puede ser usada para efectuar una separación de hidrocarburos. Esta es la única forma eficiente de producir parafinas normales de varias mezclas de hidrocarburos tales como el queroseno.

Acidez de las zeolitas: Los centros ácidos de las zeolitas son de dos tipos: de Bronsted y de Lewis. La acidez de Bronsted puede ser creada por intercambio de los cationes presentes inicialmente con los protones de un ácido, o por intercambio de dichos cationes por iones amonio y seguido de un tratamiento térmico con el fin de descomponer estos iones.





Los sitios ácidos de Lewis se obtienen por deshidroxilación, y se efectúa por la eliminación de una molécula de agua de dos centros protónicos adyacentes creando las irregularidades de estructura deficientes en electrones.



De aquí que la medida de los sitios ácidos este asociada con la presencia de tetraédros  $\text{AlO}_4^-$  en la red, y se podría pensar que los mejores catalizadores ácidos son aquellos en los cuales la razón Si/Al es baja. En realidad la densidad de sitios ácidos no puede ser por si misma la única causa de la actividad catalítica de las zeolitas ya que, la fuerza de los centros ácidos, la existencia de campos polarizantes en las cavidades y la estructura también son determinantes (39).

Métodos de preparación de catalizadores soportados: El procedimiento general para la preparación de los catalizadores consta de las siguientes etapas.- Selección

de las materias primas, purificación de las mismas, preparación de un compuesto intermedio, conversión a la forma deseada y activación.

Los principales métodos de preparación son (10,12):

a) Intercambio iónico: Consiste en una reacción entre los grupos funcionales superficiales del sólido y la sal en cuestión (iones). Una solución que contiene una sal simple o complejante capaz de disociarse, se pone en contacto con el material que ha de emplearse como soporte, con el cual el ión liberado en solución establece sustitución, estando así en disposición de ser usado o bien reducido para su posterior uso.

b) Impregnación: Esta forma es de fácil preparación por medio del llenado de los poros de un soporte con una solución de la sal metálica de interés y evaporando el disolvente (comunmente agua) y posteriormente se descompone o reduce la sal del metal. El contenido del metal puede ser calculado de la concentración de la solución.

c) Coprecipitación: Este método incluye la precipitación simultánea del metal y el soporte en solución.

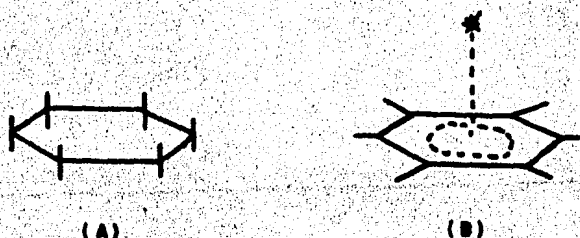
d) Depositación: Este método consiste en tener al soporte suspendido en una solución del metal o un compuesto del metal por depositar. Por ejemplo, un catalizador de Pd/carbón puede ser preparado por burbujeo de hidrógeno a través de una suspensión de carbón en solución de nitrato de paladio.

Hidrogenación de Benceno: La hidrogenación del benceno ha sido una reacción muy estudiada, y se ha encontrado que es una reacción (fácil) que no depende de la estructura del catalizador. Otro factor importante de ésta reacción es que presenta un solo producto de reacción, lo cual facilita la determinación de la actividad catalítica.

La adsorción de benceno fué representada en forma similar a la adsorción asociativa de olefinas en la teoría propuesta por Baladín et al (40), en donde se requería un sexteto de centros activos formando un sexteto regular, - éste fué un requisito geométrico limitativo (forma A de la figura 12), que excluía a todos los metales cúbicos de cuerpo centrado ( $\alpha$ -Cr,  $\alpha$ -Fe). Fué demostrada después una evidencia contraria, que el  $\alpha$ -Fe hidrógena al benceno.

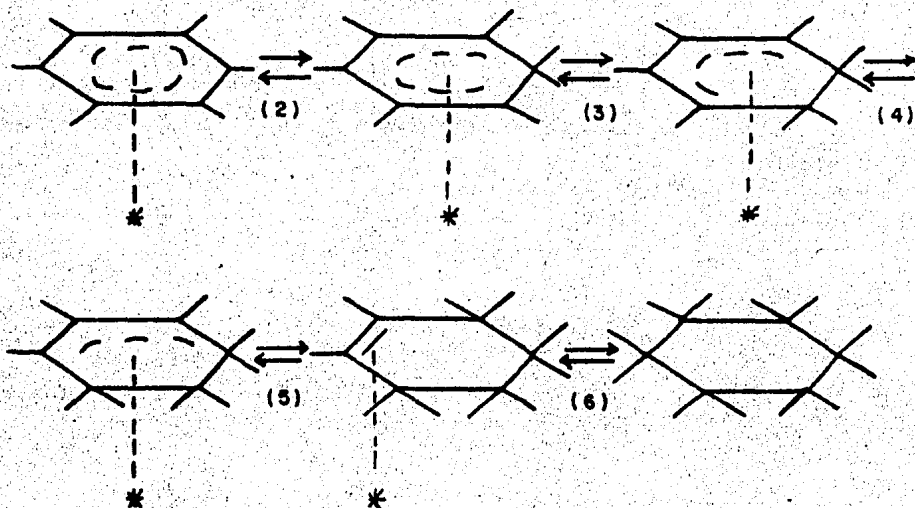
El descubrimiento de enlaces  $\pi$  del benceno en complejos ha conducido a muchos autores a postular el complejo  $\pi$  (B) como la forma más probable de adsorción de benceno:

Figura 12



Una adición ordenada de átomos de hidrógeno de la superficie del catalizador formaría una serie de especies  $\Pi$  enlazadas,  $C_6H_7$ ,  $C_6H_8$  y  $C_6H_9$ ;  $C_6H_{10}$  (Ciclo hexano no adsorbido) y  $C_6H_9$ ;  $C_6H_{11}$  (Estado medio hidrogenado de ciclohexano) pudiendo ser estas especies enlazantes sigma o pi.

Figura 13



Se esperan órdenes cinéticos entre 0.5 y 1 para  $H_2$ , y cercano a 0 para el  $C_6H_6$  en una amplitud de temperaturas donde la adsorción es fuerte.

El hidrógeno de la fase gaseosa puede atacar los complejos  $\Pi$ , añadiendo o quitando átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno añadidos en los pasos 2,3,4 y 5 - pueden estar en cualquier orientación al plano del anillo.

Rayos X : La difracción de rayos x por los cristales es un fenómeno importante porque puede emplearse para poner de manifiesto las ubicaciones relativas de los átomos en un sólido. Los resultados de los estudios de la difracción de rayos x, por tanto, contribuyen a mejorar la comprensión general de la estructura molecular, y de como está relacionada con las propiedades químicas y físicas.

Los diagramas de difracción se producen cada vez que la luz pasa a través de una estructura periódica, que posee características que se repiten regularmente, o cuando la luz es reflejada por una estructura de esta clase. Para que el diagrama resulte observable, la distancia que se repite en la estructura periódica debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación utilizada. Una red cristalina es una estructura periódica tridimensional, en donde la distancia que se repite es aproximadamente de  $10^{-8}$  cm. Así pues debemos esperar que se produzca el fenómeno de difracción cuando los rayos X de longitud de onda del orden de  $10^{-8}$  cm aproximadamente, pasen a través de un cristal.

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales mas pequeños contienen un gran número de átomos la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera -

el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está dada por la expresión de Bragg. Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre los planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo (41).

A la ecuación  $n\lambda = 2d \sin \theta$  se le llama ecuación de difracción de Bragg, en honor de W.L. Bragg, quien fué el primero que la dedujo y empleó para analizar la estructura de los cristales. La ecuación de Bragg tiene dos aplicaciones importantes; Si se conoce la distancia "d" entre dos planos de la red cristalina, entonces puede calcularse la longitud de onda de los rayos X por la medida del ángulo de difracción  $\theta$ . Este es el procedimiento que Moseley utilizó para determinar las longitudes de onda de los rayos X característicos emitidos por cada uno de los elementos, en sus investigaciones que condujeron a la determinación de los números atómicos. Si en cambio, se conoce la longitud de onda de los rayos X, pueden computarse los espacios interplanares característicos de un cristal, a partir de las medidas de los ángulos de difracción  $\theta$ . De éste modo, se puede obtener una representación com-

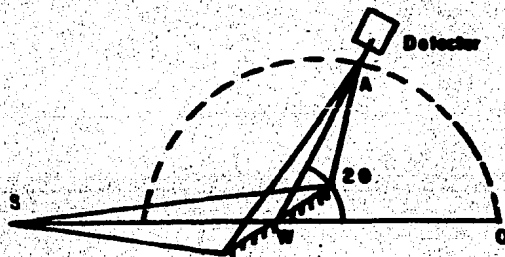


pleta de la estructura de la red cristalina.

Una derivación de la ecuación de Bragg demuestra que el hecho de que las reflexiones de los planos paralelos de las redes se refuercen unas a otras es una consecuencia de la distancia interplanar uniforme. Si la distribución de los átomos en los planos, o la distancia entre los planos paralelos llega a ser irregular, como es el caso en los líquidos y en los sólidos amorfos, no se observan diagramas nítidos de difracción de rayos X (1) .

En los últimos años se ha avanzado mucho en lo que se refiere a aparatos de difracción de rayos X, se han desarrollado paralelamente a las técnicas del tipo de Debye-Scherrer, los aparatos utilizando como detectores los contadores ( sea del tipo Geiger Muller, sea del tipo de centelleo ) . Estos detectores tienen una ventaja fundamental respecto a la técnica fotográfica y es que permiten mediciones de intensidades mucho más precisas que las proporcionadas por técnicas microfotométricas.

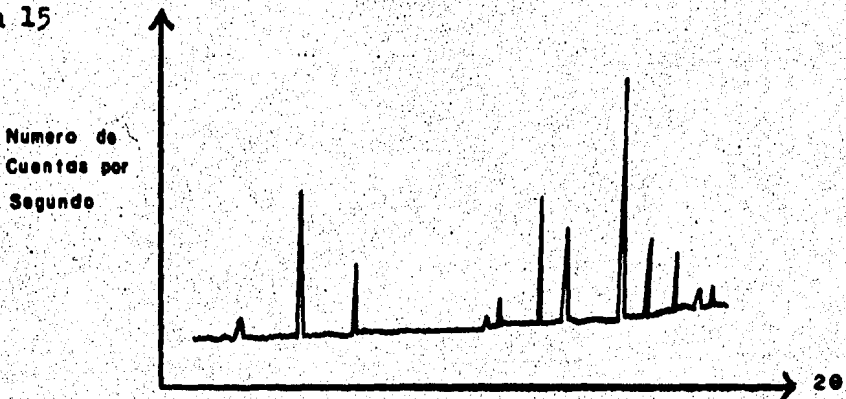
Figura 14.



En la Fig. 14 se muestra un diagrama de el aparato de difracción de polvos. La muestra de polvo se dispone sobre el soporte plano al cual llega el haz incidente, ligeramente divergente. Los rayos X difractados por la muestra se focalizan en A en una dirección que forma un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia. Se ubica en A la apertura muy fina de entrada del detector (ver la figura anterior). Para observar el haz difractado el detector debe girar un ángulo  $2\theta$  al mismo tiempo que la muestra gira sobre sí misma un ángulo  $\theta$ .

El detector cuenta el número de fotones que llegan en A y transmite su información mediante diversas ampliificaciones hasta un registrador que proporciona un diagrama de la intensidad del haz difractado respecto al ángulo de difusión  $2\theta$ , Figura 15.

Figura 15



Aspecto general de un patrón de difracción obtenido con un difractómetro.

Las medidas de posición de las líneas son ampliamente facilitadas por la graduación patrón que inscribe el sistema registrador, al mismo tiempo que el detector recorre el círculo de focalización (42).

La difracción de rayos X es ampliamente utilizado para la medición de tamaños de partícula (tamaños de cristal), entre los métodos más usados para este fin se tienen los siguientes; el análisis de ensanchamiento de línea de difracción de rayos X (12, 13), en el que se hace uso de la información contenida en la forma del pico de una o más líneas de difracción provenientes de las muestras en cuestión, y el método de desviación de bajo ángulo, donde en principio todas las partículas en un sólido dividido contribuyen, pero en la práctica el componente en polvo que desvía es dependiente de su naturaleza química. (14).

El análisis de ensanchamiento de línea por difracción de rayos X emplea la ecuación de Debye-Scherrer (14),

$$\beta = \frac{K \lambda}{B \cos \Theta}$$

donde  $\Theta$  es el ángulo de Bragg,  $K$  es una constante (0.99),  $\lambda$  es la longitud de onda de 1.5404 Å y  $\beta$  es igual a  $2\theta$ .

Esta ecuación permite calcular el tamaño de cristal cuando éstos están por debajo de 100 nm.

Utilizando la ecuación de Debye - Scherrer se calcula el tamaño promedio del cristal, la limitación de este método depende de la cantidad del metal soportado y algunas dificultades pueden ser encontradas con una cantidad de metal menor al 5% .

En el método de desviación de pequeño ángulo, se utiliza información contenida en la desviación de la radiación a pocos grados (  $5^{\circ}$  ) del rayo primario. Sin embargo el uso de este método para la estimación del tamaño de partícula en catalizadores ha sido limitado.

**Fluorescencia de rayos X:** En la fluorescencia de rayos X las radiaciones incidentes son rayos X muy energéticos que pueden ionizar los átomos de la muestra de tal manera que ellos emiten rayos X secundarios. Estudiando el espectro de emisión de la muestra, identificando cada línea se puede encontrar el elemento correspondiente y calcular su concentración relativa.

Hay que hacer notar que los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de polvos permiten identificar un compuesto al contrario de la fluorescencia de rayos X (FRX) que proporciona una información cuantitativa sobre los elementos que constituyen la muestra.

**Cromatografía de gases:** (41) La palabra cromato-

grafía viene de las palabras griegas khromatos (color) y graphos (escrito), y fué empleada por primera vez en 1906, por Miguel Tswett, botánico ruso, para describir la separación de pigmentos vegetales en distintas zonas coloreadas. Aunque la mayoría de las separaciones que se hacen actualmente son de compuestos incoloros, el término inicial de cromatografía se ha mantenido.

Todos los métodos cromatográficos van dirigidos fundamentalmente a la separación de dos o más sustancias. Las separaciones cromatográficas se consiguen mediante la distribución de los componentes de una mezcla entre una fase fija y otra que se desplaza, llamadas respectivamente, fase estacionaria y fase móvil. La separación entre dos sustancias empieza cuando una es retenida más fuertemente por la fase estacionaria que por la otra, que tiende a desplazarse más rápidamente en la fase móvil. Se ve entonces que el que halla cromatografía depende del hecho de que durante el paso por un sistema cromatográfico se multipliquen muchas veces las pequeñas diferencias del coeficiente de reparto o en la adsorción desorción de cada uno de los componentes de una mezcla ( el coeficiente de reparto se define de la siguiente forma :

$$K = \frac{\text{Cantidad de soluto por unidad de fase estacionaria}}{\text{Cantidad de soluto por unidad de fase móvil}}$$

Cuanto mayor es este factor de multiplicación mayor es la facilidad con que se separan los componentes y mejor el poder de resolución. Siguiendo éste criterio, se compara





La secuencia de una separación cromatográfica -- de gases es como sigue: una pequeña muestra del material a separar se inyecta en la corriente de un gas inerte, -- tal como nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, argón o helio que es conducida hasta una columna que contiene un medio apropiado, capaz de ir retardando el flujo, de manera gradual, de cada uno de los componentes individuales de la muestra que fluye a través de la columna. Los compuestos separados emergen a intervalos discretos (característicos de cada componente) y pasan a través de algún tipo de detector. Las diferencias en la adsorción o en el reparto sobre el material de la columna es el factor que hace posible la separación.

Como regla general, los análisis de gases se llevan a cabo en columnas de adsorción (cromatografía gas-sólido), mientras que los líquidos y sólidos volátiles se cromatografían en columnas de reparto (cromatografía gas-líquido).

Cuando los componentes que emergen de la columna pasan por el detector (en este caso de ionización de flama) dan lugar a la formación de una señal. Estas señales son muy débiles, por lo que es necesario amplificarlas antes de registrarlas.

Los registros consisten en dos partes básicas, -- una tira de papel continuo que avanza a una velocidad pre-



fijada, y una pluma móvil que se activa por la señal enviada por el amplificador. El proceso de la separación se refleja en una serie de picos sobre el papel, siendo el resultado análogo a un cromatograma.

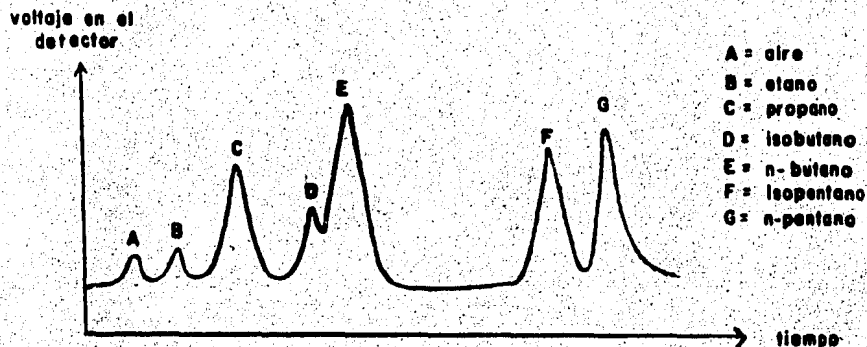


Figura 17

Cromatograma representando la separación de gases del petróleo, sobre alúmina, usando hidrógeno como gas portador.

El tiempo de aparición de un pico identifica el componente, y el área de dicho pico indica la concentración del componente en la mezcla. Aunque el método de cromatografía de gases está limitado a materiales volátiles (un 15% de todos los materiales orgánicos), la disponibilidad de cromatógrafos de gases que trabajan a temperaturas hasta de  $450^{\circ}\text{C}$ , las técnicas pirolíticas y la posibilidad de convertir muchos materiales en derivados volátiles, amplían la aplicabilidad de este método.

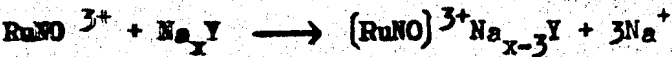
### III DESARROLLO EXPERIMENTAL

Es posible resumir el desarrollo experimental - en las siguientes etapas.

- a) Etapa preparativa que incluye el estudio de las condiciones del proceso de intercambio iónico entre una zeolita NaY y una sal compleja de  $Ru^{3+}$ , la influencia de los tratamientos térmicos a que se someten las muestras bajo una corriente gaseosa ( $O_2, N_2, H_2$ ) y que tendrán una influencia decisiva en la futura dispersión del catalizador.
- b) La segunda etapa corresponde a la caracterización del catalizador por métodos fisicoquímicos (difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, quimisorción gaseosa)
- c) La tercera etapa corresponde a la reacción prueba (hidrogenación de benceno) con el fin de determinar la actividad catalítica de las muestras.

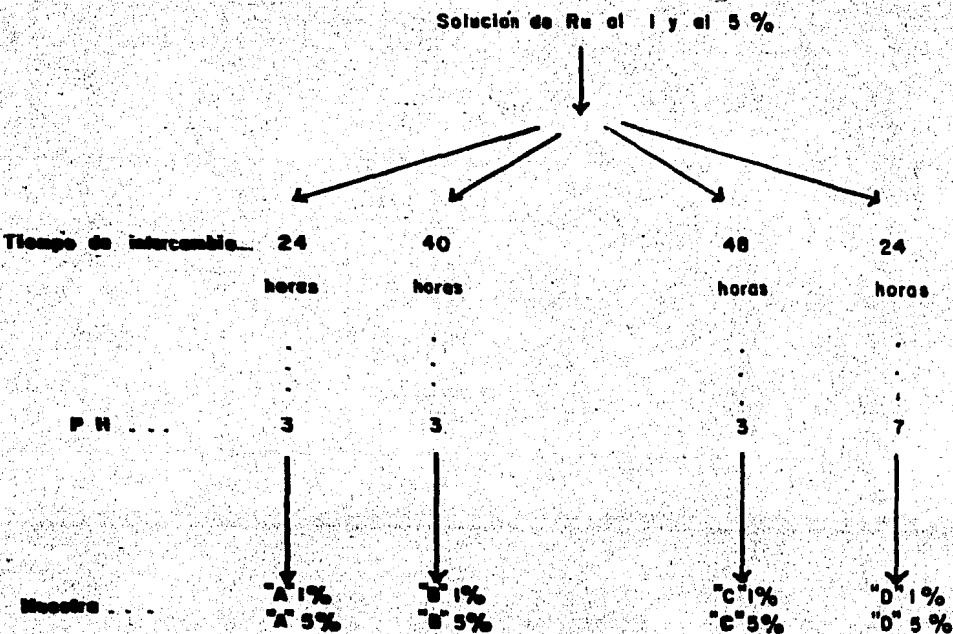
Preparación : Los catalizadores de zeolita soportados en zeolita sintética tipo Y fueron preparados por intercambio iónico, se utilizó para ello la zeolita sintética Y ( 31-200 Union Carbide ) y  $\{RuNOCl_3\}$  como fuente de rutenio para todos los catalizadores.

La reacción es la siguiente :



en donde  $Y = Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136} \cdot 250 H_2O$

En el intercambio iónico se estudió la influencia del pH y del tiempo de intercambio en soluciones de diferentes concentraciones de complejo metálico (una sol. al 1% y otra al 5% en peso de Ru) los valores de éstas variables se representan en el siguiente esquema.



Las muestras intercambiadas se filtraron de la sol. y se secaron en la estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  durante dos horas, éstas muestras se analizaron por fluorescencia de rayos X - con el fin de conocer la cantidad de Ru intercambiada así como por difracción de rayos X para determinar la estructura de las mismas. Para el análisis por difracción se utilizó un generador de rayos X con cátodo de cobre marca Philips tipo PW 1120/00 . Y los estudios de fluorescencia de rayos X fueron realizados con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X marca Philips tipo PW 1410.

**Tratamientos térmicos:** Posteriormente las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos empleando un reactor de vidrio en U con una placa de vidrio poroso, a éste reactor llega una línea que comunica con los diferentes cilindros de los gases utilizados en el tratamiento, el reactor se introdujo dentro de un horno tubular con un sistema de temperatura programada, con el fin de mantener velocidades de calentamiento uniforme y de presentar variaciones mínimas en el caso de utilizar temperatura constante. La temperatura fué registrada utilizando un termopar de cromel-alumel el cual estaba conectado a un termómetro digital.

Estos tratamientos térmicos consisten en elevar la temperatura de la muestra hasta una temperatura específica, la cual se mantiene por un tiempo definido, la muestra durante estos tratamientos térmicos se encuentra en -

una corriente constante de gas (oxígeno, nitrógeno e hidrógeno al efectuar la reducción), el objetivo de estos tratamientos es la eliminación del agua remanente al secado (estufa 110°C), la descomposición del complejo  $\{Ru(NO)^{3+}\}$  y la migración catiónica dentro de la zeolita.

Estos tratamientos se realizaron de la siguiente manera: Se tomaron de cada muestra intercambiada 3 porciones de 150 mg cada una y fueron introducidas dentro del reactor haciendo pasar a través de él una corriente de  $O_2$  (flujo 3.6 l/hora). Después de haber mantenido el flujo de oxígeno a temperatura ambiente durante una hora sobre el catalizador se incrementó suavemente la temperatura a una velocidad de 2°C/minuto utilizando el sistema de calentamiento de temperatura programada, hasta llegar a una temperatura de 200, 300 y 400°C para la 1ª, 2ª y 3ª muestra respectivamente; estas temperaturas se mantuvieron durante dos horas, en el caso de la muestra D los tratamientos se efectuaron también con flujo de nitrógeno.

Una vez concluidos los tratamientos térmicos, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y una porción de cada una de ellas fue analizada por difracción de rayos X para determinar la ubicación del  $Ru^{3+}$  dentro de la estructura de las zeolitas.

Reducción : A las muestras tratadas con oxígeno se les introdujo una corriente de nitrógeno durante media hora y posteriormente se introdujo hidrógeno gaseoso, ini

ciándose el calentamiento hasta una temperatura de  $440^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose constante la temperatura y la corriente de hidrógeno durante 10 horas. Esta etapa del tratamiento fue con el fin de efectuar la reducción del  $\text{Ru}^{3+}$  a Ru metálico.

Nuevamente las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X, con el fin de determinar la posición y tamaño de los cristales metálicos dentro de las zeolitas.

Con el fin de corroborar los resultados de tamaño de partícula determinados por difracción de rayos X se efectuaron estudios de quimisorción gaseosa ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) utilizando una electrobalanza marca Cahn tipo RG.

**Actividad catalítica:** Con objeto de determinar la actividad catalítica de las muestras reducidas, se utilizó la reacción de hidrogenación de benceno para lo cual, se empleó el sistema catalítico que se esquematiza en la figura 18.

Antes de efectuar la reacción de hidrogenación se reactivó el catalizador llevándolo a una temperatura de  $440^{\circ}\text{C}$  con flujo constante de hidrógeno (3.6 l/hora) durante un periodo de dos horas. Durante la reactivación el gas sigue la ruta a-b' de la línea (ver la figura 18), -- posteriormente se regula la temperatura del horno a la cual se efectúa la reacción, así como la temperatura del sa

turador, la cual siempre se mantiene constante en  $14^{\circ}\text{C}$  - con el fin de mantener la misma presión de vapor del reactivo, y asegurar de éste modo una mezcla benceno/hidrógeno con una relación molar constante.

Una vez que se alcanzaron las temperaturas deseadas tanto en el reactor como en el saturador, se pasa el flujo de hidrógeno por la ruta b-a', regulando la corriente del gas a una velocidad de 3.6 l/hora, se inyecta la mezcla gaseosa directamente a un cromatógrafo de gases -- determinándose de ésta manera la señal patrón del reactivo original. Posteriormente se ajustan las llaves, para que el flujo de hidrógeno siga la ruta b-b' y se efectúe la reacción deseada, de acuerdo a las condiciones previamente establecidas en el reactor: se analizan los productos inmediatamente por cromatografía de gases en un aparato Perkin Elmer, modelo Sigma 4b con detector de ionización de flama bajo las siguientes condiciones de operación: Columna para hidrogenación de acero inoxidable - de 0.32 cm., de diámetro por 2.0 m , de longitud, empacada con Carbowax 20 M sobre Chromosorb W al 8% .

- Temperatura de columna	90 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura de inyector	100 $^{\circ}\text{C}$
- Temperatura del detector	200 $^{\circ}\text{C}$
- Presión de hidrógeno	2.25 $\text{Kg}/\text{cm}^2$
- Presión de aire	2.25 $\text{Kg}/\text{cm}^2$
- Flujo de nitrógeno	90 ml/min.

El sistema catalítico empleado en la medición de la actividad catalítica se muestra en la figura 18.

Relación de las partes que componen el sistema catalítico que se muestra en la figura 18.

- A - Suministro de  $H_2$
- B - Desecador
- C - Trampa
- D - Saturador
- E - Vaso Dewar
- F - Termopozo
- G - Horno Eléctrico
- H - Reactor
- I - Termopar
- J - Termómetro Digital
- K - Programador de Temperatura
- L - Cromatógrafo
- M - Registrador
- N - Termómetro de Hg

Descripción de las principales partes que componen el sistema catalítico.

Suministro de  $H_2$  : Para lograr una alta pureza en el hidrógeno empleado en la reacción catalítica de hidrogenación de benceno se empleó un generador electrolítico de  $H_2$  .



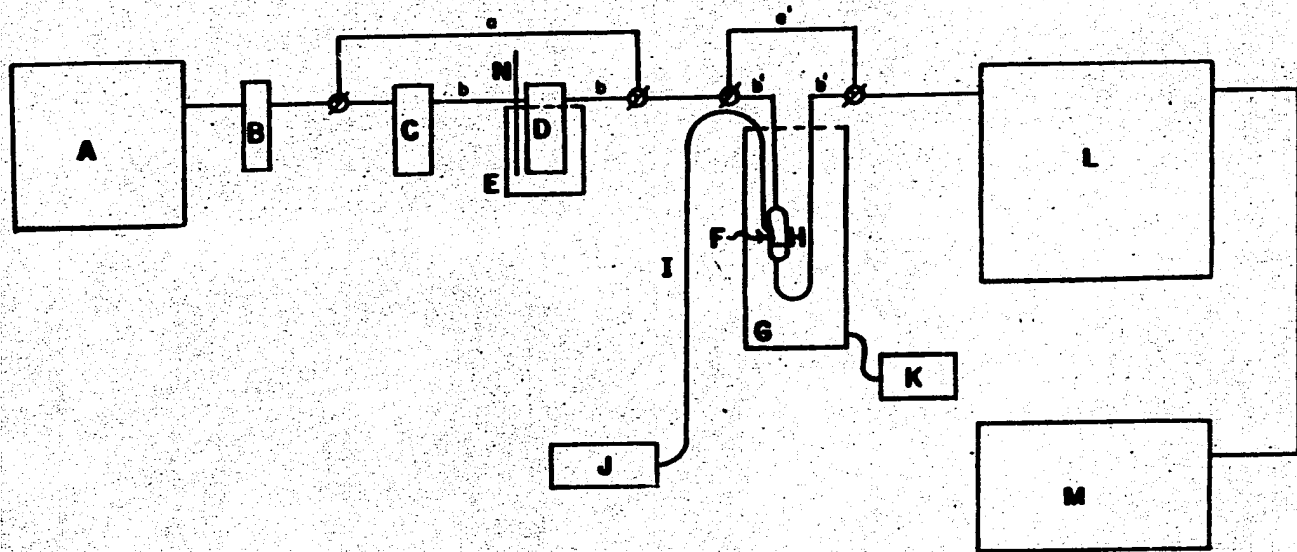


Figura 18  
Sistema Catalítico.

**Saturador:** Contiene al reactivo y se encuentra sumergido en un vaso Dewar, con el objeto de mantener una temperatura constante y por consiguiente una determinada presión de vapor del reactivo.

**Reactor:** Es el lugar donde se coloca el catalizador y se lleva a cabo la reacción, tiene un termoposo donde se coloca el termopar con objeto de obtener una lectura precisa de la temperatura a la cual se efectúa la reacción, el lecho fijo es de vidrio poroso.

**Cromatógrafo de gases:** El sistema catalítico se encuentra acoplado a un cromatógrafo de gases mediante una válvula de inyección. El cromatógrafo se usa con el objeto de efectuar la separación de los productos de reacción y reactivo, y poder efectuar un análisis cualitativo y cuantitativo de los mismos.

IV RESULTADOS :

Las muestras de zeolita-Ru fueron preparadas por intercambio ionico en solución. La zeolita NaY es agitada en una solución acuosa de  $\text{RuNOCl}_3$  a temperatura ambiente, en esas condiciones los iones  $\text{RuNO}^{3+}$  se intercambian con los iones  $\text{Na}^+$ . El intercambio se realizó a distintos valores de pH ( 3 y 7 ) y la agitación se mantuvo durante intervalos de 24, 40 y 48 horas. El sólido es lavado hasta eliminación completa de los iones  $\text{Cl}^-$  y posteriormente es secado en la estufa a  $110^\circ\text{C}$ . La composición del catalizador fue determinado por análisis del Ru presente en la muestra y se indica en la siguiente tabla. (dicho análisis fue realizado mediante la técnica de fluorescencia de rayos X)

Tabla I  
Intercambio Ionico

	pH=3			pH=7
	t=24 h	t=40 h	t=48 h	t=24 h
I	0.91	0.92	0.92	0.734
II	4.9	4.9	4.91	4.2

I representa la zeolita intercambiada al 1 %  
II representa la zeolita intercambiada al 5 %

De los resultados se puede notar que para las muestras intercambiadas a  $\text{pH}=3$  la influencia del tiempo para intervalos mayores a 24 horas no es decisiva lo cual implica que el intercambio se alcanza en las primeras 24 horas de agitación y que un periodo mayor de contacto no afecta la cantidad de  $\text{Eu}$  intercambiada a un  $\text{pH}$  de 7 efectuada en las mismas condiciones que las muestras anteriores presenta una cantidad inferior del metal intercambiado lo cual es consecuencia de la solubilidad del complejo a diferentes valores de  $\text{pH}$  de las soluciones.

Los catalizadores son deshidratados y el complejo es "descompuesto" por calentamiento bajo corriente de oxígeno o nitrógeno de acuerdo a las condiciones que se muestran en la tabla I'

Antes y después de los tratamientos todas las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX).

En la tabla II se muestran las diferentes condiciones de tratamiento térmico y reducción a que fueron sometidas las muestras con diferentes contenidos metálicos.

La muestra  $A_{1-I}$  representa una zeolita intercambiada al 1% de  $\text{Eu}$  y tratada bajo corriente de  $\text{O}_2$  a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$  y la muestra  $A_{5-I}$  representa una zeolita intercambiada al 5% sometida a un tratamiento con oxígeno a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ .

Tabla II

Tratamiento de las muestras intercambiadas

Muestra	Temp. Trat. $O_2$ ( $^{\circ}C$ )	Temp. Red. con $H_2$ ( $^{\circ}C$ )
A <sub>1</sub> -I	200	450
A <sub>1</sub> -II	300	450
A <sub>1</sub> -III	400	450

Temp. Trat.  $N_2$   
( $^{\circ}C$ )

E <sub>1</sub> -I	200	450
E <sub>1</sub> -III	450	450

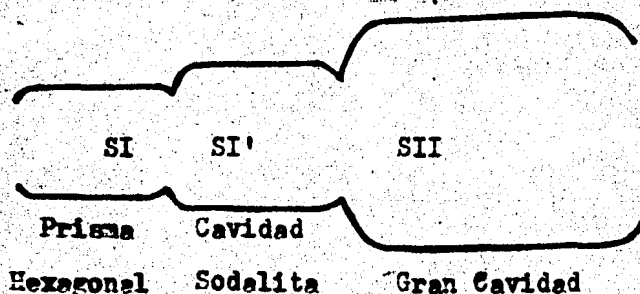
Temp. Trat.  $O_2$   
( $^{\circ}C$ )

A <sub>5</sub> -I	200	450
A <sub>5</sub> -II	300	450
A <sub>5</sub> -III	400	450

En la figura 19 se muestran esquemáticamente las posiciones de los diferentes sitios catiónicos dentro de las cavidades que componen la zeolita Y.

Figura 19

Zeolita Y tipo Faujasita



En la tabla III se muestran los resultados de la posición y la población de los sitios catiónicos para las diferentes muestras estudiadas, intercambiadas al 5% de Ru. Para las muestras Ru-300°C los sitios SI' son ocupados por 4 Ru<sup>3+</sup>, los otros iones Ru<sup>3+</sup> no han sido localizados y ocupan probablemente las grandes cavidades. En cambio para la muestra tratada bajo corriente de oxígeno a 450°C, 8 iones Ru<sup>3+</sup> ocupan los sitios SI' dentro de la cavidad sodalita.

Tabla III

Poblacion Catiónica

Muestra	Sitio SI	Sitio SI'	Sitio II	U <sup>0</sup>
Ru 400	5 Na <sup>+</sup>	11 Ru <sup>3+</sup>	18 Na <sup>+</sup>	
Ru 400-Red 450	10 Na <sup>+</sup>	3 Ru <sup>3+</sup>	14 Na <sup>+</sup>	8 Ru <sup>0</sup>
Ru 300	5 Na <sup>+</sup>	4 Ru <sup>3+</sup>	20 Na <sup>+</sup>	
Ru 300-Red 450	5 Na <sup>+</sup>	2 Ru <sup>3+</sup>	10 Na <sup>+</sup>	

Se puede afirmar que, a medida que se eleva la temperatura de tratamiento térmico, los iones Ru<sup>3+</sup> tienden a migrar hacia los sitios SI' localizados dentro de las cavidades sodalita. Estos iones están unidos a tres átomos de oxígeno de la red de la zeolita con distancias Ru-O de - 2.15 Å.

Para la muestra tratada bajo corriente de O<sub>2</sub> a 400°C y reducida a 450°C se observa que la mayoría de los iones Ru<sup>3+</sup> desaparecen de los sitios SI' y simultáneamente las cavidades sodalita se encuentran ocupadas (sitio U<sup>0</sup>) por átomos dispersos en una esfera de radio 2.5 Å. Este fenómeno ha sido observado para las zeolitas PdY, PtY y se atribuye a la reducción de los iones Ru<sup>3+</sup> en átomos de me-

tal  $Ru^0$  de acuerdo a la reacción:

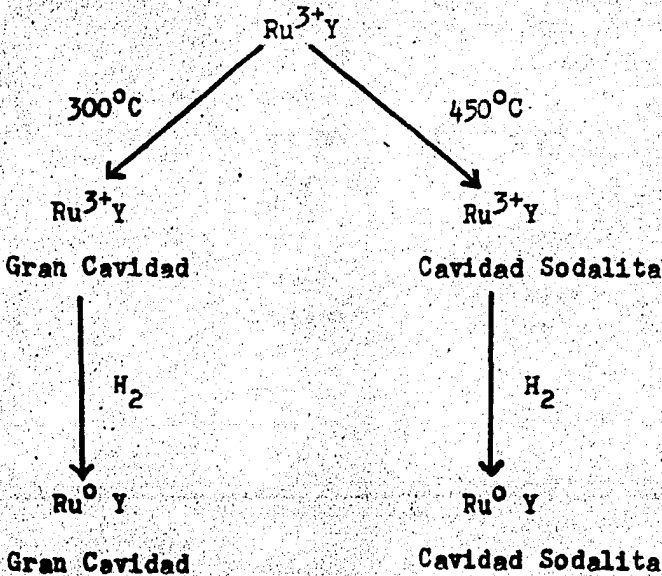


Se trata de una dispersión al estado atómico --- dentro de las cavidades sodalita de la estructura. En -- cambio las muestras tratadas a  $300^{\circ}C$  bajo oxígeno y reducida a  $450^{\circ}C$  los átomos de Ru metálico se encuentran dispersos dentro de las grandes cavidades.

Lo anterior es mostrado esquemáticamente - en la figura 20 .

Figura 20

Efecto de la temperatura sobre la muestra bajo corriente de  $O_2$  .





Los tamaños de partícula fueron determinados por el ensanchamiento de las líneas de difracción de Rayos X del metal y por medidas de quimisorción gaseosa. Estos valores se reportan en las tablas IV y V encontrándose una estrecha relación entre los valores determinados por ambas técnicas.

De los resultados para ambos tipos de muestras se encuentra que a medida que se incrementa la temperatura del tratamiento se tiende a favorecer una mayor dispersión lo cual esta acorde con los resultados de la población catiónica dentro de las diferentes cavidades de la zeolita.

Entre mayor sea la temperatura de tratamiento, se tiende a favorecer la población catiónica dentro de las cavidades mas internas de la zeolita y al efectuar la reducción catiónica de estas muestras se alcanzará una mayor dispersión metálica. En cambio para las muestras pretratadas a temperaturas bajas ( inferiores a  $300^{\circ}\text{C}$  ) la mayoría de los cationes de  $\text{Ru}^{3+}$  se encontrarán dentro de las grandes cavidades de tal manera que al efectuar la reducción de estas muestras se obtendrá una dispersión menor. Es interesante hacer notar que estas muestras no presentan destrucción de su estructura cristalina y que las partículas metálicas se encuentran ocluidas dentro de el cristal de la zeolita.

Tabla IV

Tamaño de partícula para zeolitas intercambiadas al 15 % de Rutenio.

Muestra	Tamaño de Partícula
A <sub>1</sub> -I	55 Å
A <sub>1</sub> -II	55 Å
A <sub>1</sub> -III	55 Å
E <sub>1</sub> -I	42 Å
E <sub>1</sub> -III	

Tabla V

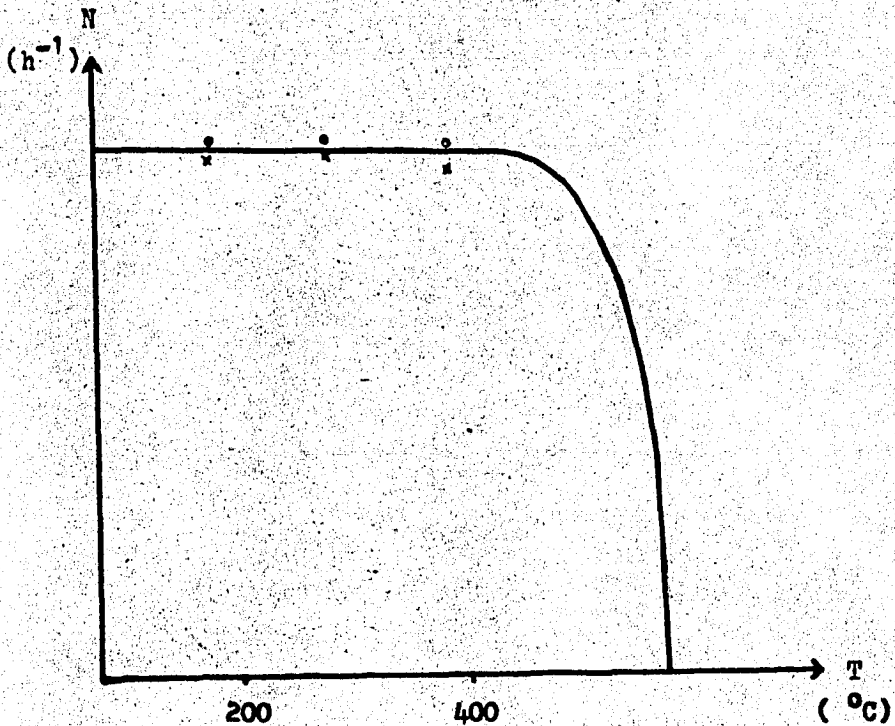
Tamaño de partícula para zeolitas intercambiadas al 5 % de Rutenio.

Muestra	Tamaño de partícula
A <sub>5</sub> -I	52 Å
A <sub>5</sub> -II	35 Å
A <sub>5</sub> -III	36 Å
E <sub>5</sub> -I	60 Å
E <sub>5</sub> -II	60 Å
E <sub>5</sub> -III	46 Å

Como etapa final se determinó la actividad catalítica del Ru en la reacción de hidrogenación de benceno. La reacción se efectuó a diferentes temperaturas y se determinaron las conversiones a estas condiciones de reacción.

La relación de la actividad catalítica de las zeolitas en función de las diferentes temperaturas de tratamiento térmico, se muestran en la figura 21 .

Figura 21



N = Turnover ( Act. Cat. por sitio activo por unidad de tiempo

T = Temperatura de tratamiento térmico .

Se encontró que para las zeolitas que fueron pretratadas bajo corriente de oxígeno desde temperatura ambiente hasta 400°C muestran una actividad por sitio constante. En el caso de las muestras tratadas a 450°C se presenta en todas ellas una disminución muy grande de la actividad catalítica y esta disminución se puede atribuir a una obstrucción de los poros de la zeolita lo cual dificultará el paso de los reactivos a los sitios activos metálicos localizados en el interior de la misma.

La energía de activación para la reacción de hidrogenación de benceno fué calculada mediante la ecuación de Arrhenius  $K = A \exp(-E/RT)$ , Figura 22, (en donde A es una constante y E es la energía de activación), encontrándose un valor de 8 Kcal/mol para estos catalizadores, el cual concuerda con el valor de energía de activación que aparece reportado en la literatura para catalizadores de Ru soportados en materiales similares.

Figura 22

Gráfica de la energía de activación para una muestra Ru-Zeolita

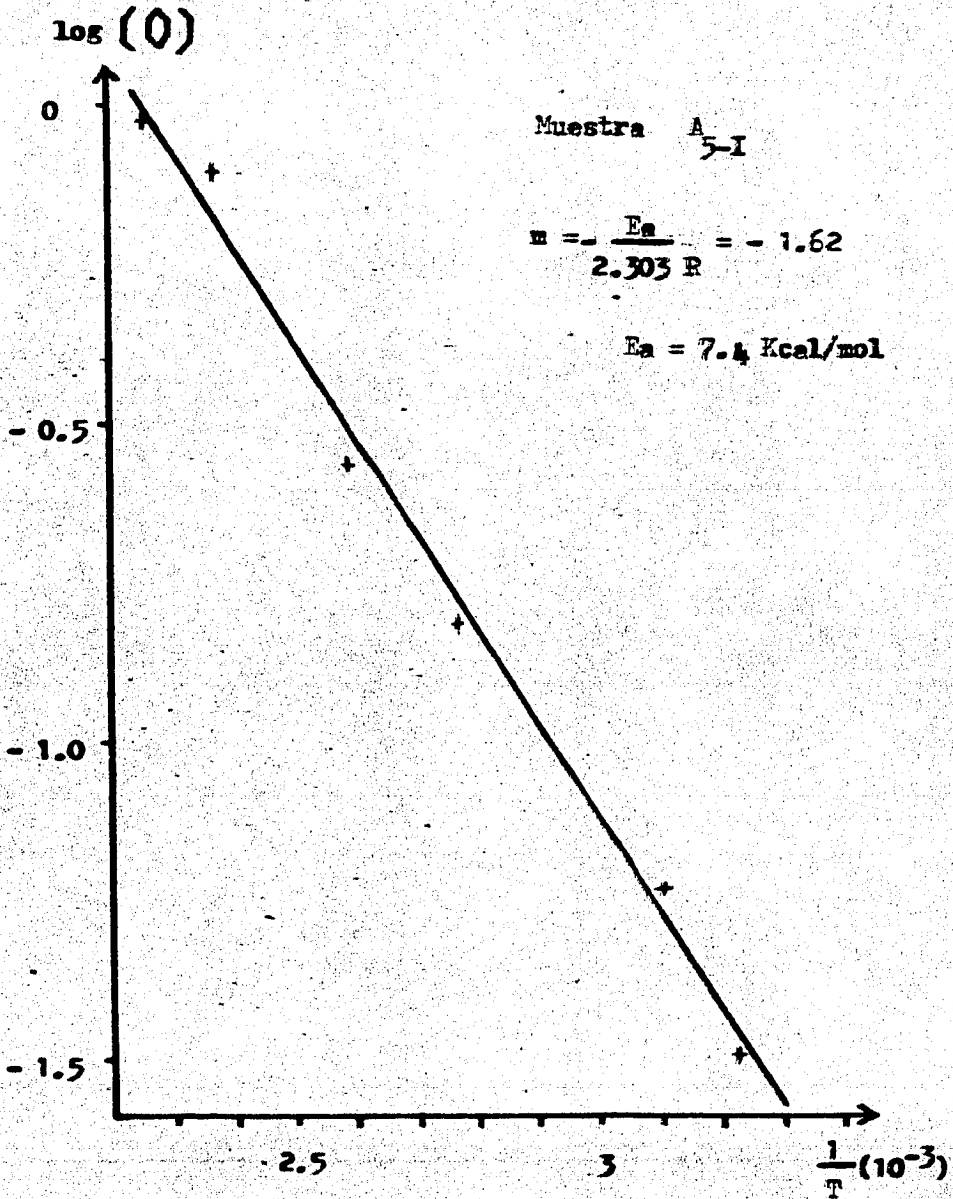


Tabla VI

Resultados de la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación de benceno de catalizadores de Ru en distintos soportes. ( Conversiones a 50°C ).

Huestra	Actividad Especifica (turnover h <sup>-1</sup> )
Ru/Soporte	x 10 <sup>-3</sup>
Ru/MgO <sub>2</sub>	8 000
Ru/C	241
Ru/SiO <sub>2</sub>	165
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47
Ru/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174
Ru/Y	140

## V CONCLUSIONES:

Fue posible en este estudio determinar las condiciones optimas para el intercambio iónico del  $Ru^{3+}$  dentro de la zeolita Y, determinar las estructuras de las zeolitas intercambiadas Ru-Y así como determinar la influencia que pueden tener los tratamientos térmicos a que se someten estas muestras sobre la población catiónica en estos materiales .

Esta información es importante dado que permite conocer en última instancia, la influencia que tiene sobre la dispersión metálica y por tanto sobre la actividad catalítica de estos materiales .

Se encontró que la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos metálicos también depende de los tratamientos dado que a  $450^{\circ}C$  se presenta una obstrucción de poro, razón por la cual la actividad de las muestras tratadas a ésta temperatura disminuye a un valor mínimo.

Con respecto a catalizadores con diferente contenido metálico se encontró una mayor dispersión para las zeolitas intercambiadas al 5 % .

Para la reacción prueba (hidrogenación de benceno) se encontró que los parámetros cinéticos son simila-

res con los de catalizadores de Ru depositado en soportes convencionales .



VI BIBLIOGRAFIA :

- (1) Thomas, J.M., y W.J. Thomas,  
Introduction to the Principles of Heterogeneous  
Catalysis,  
Academic Press, London, (1975).
- (2) Anderson, J.R.,  
Structure of Metallic Catalysts,  
Academic Press, London, (1962).
- (3) Blanco, J., y R. Linarte,  
Catalisis,  
Trillas, México, (1976).
- (4) Castellan, G.W.,  
Fisicoquímica,  
Fondo Educativo Interamericano S.A., (1976).
- (5) Barrow, M.G.,  
Química Física ,  
Reverté S.A.,  
2ª Edición, (1968).
- (6) Guerasimov, Y.,  
Curso de Química Física,  
Tomo II,  
Editorial Mir, Moscú.
- (7) Blanco, J., y R. Linarte,  
Catálisis,  
Trillas, México, (1976).

- (8) Abdenko, M.A., Borekov, G.K., y M.G. Slinko,  
Probl Kinetiki i Nataliza Akad. Nauk SSSR 9,61(1957)
- (9) Boudart, M., Aldag, A.W., Ptak, L.D. y J.E. Benson,  
On the Selectivity of Platinum Catalysts., J.Catal,  
11, 34-45 (1968).
- (10) Thomson, S.J., y G. Webb,  
Heterogeneous Catalysis,  
Oliver and Boyd, London, (1979)
- (11) Bond, C.G.,  
Catalysis by Metals,  
Academic Press, London, (1962)
- (12) Anderson, J.R.,  
Structure of Metallic Catalysts,  
Academic Press, London, (1975)
- (13) Klug, H.P. y L.G. Alexander,  
X-Ray Diffractions Producers,  
Wiley, New York, (1954)
- (14) Gallezot, P., Catal.Rev.Sci.Eng., 20. 1, 121-154  
(1979)
- (15) Germain, J.E., La Catalyse Heterogene Dunod. Paris,  
p 29 (1959).
- (16) Crapetta, F.G., y C.J. Plank,  
Catalysis  
Renhold, Nueva York I, (1957)

- (17) Breck, D.W., *Cristalline Molecular Sieves.*,  
*Journal of Chemical Education*, 41, 12, 678-689 (1964)
- (18) Pauling, L., *Proc.Nat.Acad.Sci., U.S.*, 16, 453 (1930)
- (19) Taylor, W.H., *Z.Krist.*, 74, 1 (1930).
- (20) Breck, D.W., Eversole, W.G. y R.M.Milton,  
*J.Am.Chem.Soc.*, 78, 2338 (1956)
- (21) Milton, R.M., U.S. Patent 2,882,243 y 2882,224,  
April 14, (1959)
- (22) Barrer, R.M., *J.Chem.Soc.*, 2158 (1948)
- (23) Barrer, R.M., *Discussions Faraday Soc.*, 40 ,  
195-206, (1944).
- (24) Barrer, R.M., y D.A. Ibbitson, *Trans.Faraday Soc.*,  
40, 195-206 (1944)
- (25) Deer, W.A., Howie, R. y J.Zussman,  
*Rock Forming Minerals. Vol 4; Framework Silicates*,  
John Wiley and Sons, New York, p 570-610 (1942)
- (26) Dana, E.S.,  
*Sistema de Mineralogy*,  
6th ed,  
John Wiley and Sons, New York, (1942).
- (27) Mompston, F.A., *Am.Mineralogist*, 45, 351, (1960)
- (28) Deffeyes, K.S., *J.Sediment.Petrol* 29, 602 (1959)
- (29) Oullette, J.R.,  
*Introducción a la Química Orgánica*,  
Harper and Row Latinoamericana , p 36, (1973)

- (30) Breck, D.W., Flanigen, E.M., y R.M. Milton,  
Abstracts of Papers, 137th Meeting of ACS, April  
(1960)
- (31) Flanigen, F.M., y D.W. Breck, Abstracts of Papers,  
137th Meeting of the ACS, April, (1960)
- (32) Reed, T.B., y D.W. Breck, J. Am. Chem. Soc., 78, 5972,  
(1956).
- (33) Meier, R.M., Z. Krist., 115, 439 (1961)
- (34) Barrer, R.M., Et Al., J. Chem. Soc., 195 (1959)
- (35) Breck, D.W., Et Al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5963  
(1956)
- (36) Breck, D.W.  
Molecular Sieves Zeolites,  
Wiley and Sons, (1967)
- (37) Turkevich, J., Zeolites as Catalysts I., Catalysts  
Reviews., 1, 1, (1967).
- (38) Pickert, P.E., Rabo, J.A., Dempsey, E., y V. Shannon,  
Proceeding 3rd International Congress on Catalysis.  
Amsterdam, p 714 (1965)
- (39) Fajulá, F., Les Zeolites Catalyseurs Acides Et Supports  
De Metaux De Transition, Centre Montpellierain  
D'actualisation en Chimie Organique, 16-20 Novembre,  
(1981).
- (40) Baladin, A.A., y J.J.Z. Brussow, Chem. Phys. 34,  
96 (1936).

- (41) Willard, H.H., Merritt, L.L., y J.A. Dean,  
Métodos Instrumentales de Análisis,  
Compañía Editorial Continental, S.A., México,  
(1978).
- (42) Bujor, M., a. Maquet,  
Difracción de Rayos-X y Microscopía Electrónica.,  
Facultad de Química, (1970)
- (43) Sinfelt, D.J.S. Yates., J. Catalysis, 10, 362 (1968)
- (44) Sherry, H.S., J. Phys. Chem., 70, 1158 (1966)
- (45) Barry, T.L., y L.A. Lay, J. Phys. Chem. Solids, 29,  
1395 (1968).