

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



CARACTERIZACION DE Pd/ZEOLITA Y DETERMINACION  
DE SU ACTIVIDAD CATALITICA

T E S I S

OCTAVIO GONZALEZ HITA

Q U I M I C O

1 9 8 2



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.

## I N D I C E .

	Pág.
Resumen.	1
I. Introducción.	2
1.- Generalidades.	2
2.- Soportes Catalíticos.	6
2.1.- Sílice.	8
2.2.- Sílice de Area Pequeña.	10
2.3.- Alúmina.	11
2.4.- Alúmina de Baja Area Superficial.	12
2.5.- Mezclas Sílice-Alúmina.	13
2.6.- Carbón.	14
2.7.- Zeolitas y Polvos Naturales.	15
3.- Reacciones Fáciles y Exigentes.	25
3.1.- Hidrogenación de Benceno.	26
3.2.- Hidrogenólisis de Isopentano	26
II. Parte Experimental	29
1.- Síntesis del Catalizador.	30
2.- Tratamientos Térmicos.	31
3.- Caracterización de Pd/Zeolita.	33
4.- Tren Catalítico.	35

	Pág.
III. Resultados y Discusión	38
1.- Resultados.	38
2.- Discusión.	46
IV. Conclusión.	49
V. Bibliografía.	50

## R E S U M E N.

El propósito principal de este trabajo es encontrar -- las condiciones óptimas para producir el catalizador Pd/zeolita, y encontrar si presenta una actividad catalítica satisfactoria en dos tipos de reacciones diferentes; hidrogenación de benceno e hidrogenólisis de isopentano.

En el capítulo I, se trata de una manera concisa la -- clase de soportes que se utilizan en la preparación de catalizadores soportados, tanto a nivel industrial como de laboratorio.

La parte experimental explica la técnica empleada en la preparación del catalizador, así como los tratamientos -- térmicos que se efectúan antes de las reacciones.

Los resultados se presentan en una forma directa, es -- decir ya hechas las operaciones matemáticas respectivas.

## I. Introducción

### 1.-Generalidades.

Los metales de transición catalizan una gran variedad de reacciones por quimisorción de uno o más de los reactivos, creando una perturbación electrónica y geométrica de la molécula del sustrato, lo cual conduce a un incremento en la velocidad de la reacción catalizada.

De los resultados experimentales, se ha encontrado que la reactividad química de los metales de transición tiende a decrecer conforme aumenta el número atómico, debido al llenado sucesivo de los orbitales d. Por esta razón en el grupo IB la habilidad del metal a la quimisorción por medio de enlaces covalentes disminuye dramáticamente, ya que los orbitales d se encuentran totalmente ocupados.

De acuerdo a lo anterior, los metales que se encuentran a la derecha de los periodos de transición y que forman el grupo VIII presentan una actividad alta como catalizadores.

En general se alcanza una actividad catalítica máxima cuando se presenta una fuerza intermediaria de quimisorción - como ocurre en el caso de los metales de transición. Una adsorción muy débil implicaría una muy pequeña modificación de las moléculas del reactivo por lo que su reactividad no se --

verá afectada grandemente, mientras que una fuerte adsorción implicaría la formación de un compuesto estable, el cual cubriría la mayor parte de la superficie catalítica. En general la actividad catalítica de los metales de transición concuerdan con esta idea.

Junto a los factores electrónicos mencionados anteriormente se suma la influencia de la estructura superficial y la topografía sobre la actividad catalítica, la cual ha sido demostrada ampliamente.

A continuación mencionamos algunos ejemplos al respecto: En películas de níquel preparadas en condiciones de Ultra Alto Vacío ( U.H.V.), la naturaleza de los productos del intercambio de etano o propano con deuterio dependen de la estructura de la superficie de una manera tal, que ha sido interpretada como indicio que la formación de un doble enlace Carbono-Metal es favorecida en planos superficiales de bajos índices.

En la hidrogenólisis e isomerización de alcanos con catalizadores de platino se han propuesto varios mecanismos de reacción, y dependiendo del tipo de reacción serán importantes tanto la baja coordinación de los átomos metálicos superficiales como los planos superficiales de bajo índice. La

reacción de benceno con deuterio o hidrógeno sobre catalizadores de níquel, es sensible a la estructura del catalizador, aunque los resultados de varios grupos de investigadores no concuerdan de una manera satisfactoria.

No es nuestro propósito explorar aquí la química de tales reacciones en detalle, sino únicamente dirigir la atención a la necesidad de efectuar el trabajo experimental con catalizadores que hayan sido caracterizados estructuralmente con tanto detalle como sea posible.

El que sólo algunos procesos catalíticos sean sensibles a la estructura superficial no debería causarnos sorpresa, las reacciones varían de acuerdo a los requerimientos estéricos necesarios para la formación de los intermediarios de reacción adsorbidos sobre el catalizador, en general uno esperaría que entre mayor sea el grado de complejidad molecular será también mayor el grado de especificidad superficial del catalizador. Otras especies adsorbidas diferentes del intermediario específico de la reacción, pueden tener un efecto importante sobre el funcionamiento de un catalizador, estas especies adsorbidas pueden originarse de diferentes maneras, podrían formarse por ejemplo del mismo reactivo, se encuentra que con frecuencia se presenta este fenómeno por ejemplo en -

Las reacciones de hidrocarburos sobre metales de transición, particularmente con aquellos catalizadores que en principio son preparados en un estado de elevada pureza superficial.

Los productos residuales de la deshidrogenación extensiva o de la fragmentación de las moléculas son con frecuencia fuertemente adsorbidos y algunas de sus características más importantes han sido revisadas por Anderson y Baker (1), de manera alterna, el material contaminante podría ser depositado sobre la superficie metálica deliberadamente durante la preparación del catalizador, o bien puede suceder que la adsorción del material se efectúe de una manera incontrolada. Esto ocurre con frecuencia en técnicas de preparación de catalizadores metálicos en donde el método de preparación del catalizador ha sido optimizado con respecto al funcionamiento de una manera empírica.

Si bien la presencia de algún material fuertemente adsorbido puede reducir el área del metal disponible para la adsorción del reactivo, su presencia no necesariamente sería perjudicial para el funcionamiento del catalizador, en algunos casos el material adsorbido puede alterar (en general reduce) el calor de adsorción del reactivo incrementando así su reactividad, además un promotor adsorbido puede suprimir el -

autoenvenenamiento por medio de la adsorción irreversible del reactivo, de esta manera la concentración del intermediario - adsorbido puede incrementarse. Finalmente el material adsorbido puede generar sitios de adsorción del reactivo de configuración específica, así, si el tipo de reacción efectuada por adsorción de reactivos es sensible a la geometría del sitio - activo, puede modificarse de esta manera el desarrollo total de la reacción.

En base a todos estos antecedentes, enfatizamos la necesidad de caracterizar los catalizadores si se quiere entender su participación en las reacciones químicas.

## 2.- Soportes Catalíticos.

Con el objeto de obtener una mayor área superficial -- del metal, se utilizan una gran variedad de materiales como - soportes, 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 comunmente esta restringida y solo unos cuantos, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, zeolitas y carbón son preferidos sobre los demás. Estos últimos son --

los soportes que han despertado mayor interés principalmente debido a sus propiedades estructurales y a sus estereoselectividades en los procesos catalíticos. Sin embargo hay un intervalo muy amplio de condiciones bajo las cuales los catalizadores metálicos soportados pueden utilizarse y como consecuencia de ello, una gran variedad de materiales podrían ser empleados como soportes, muchos de estos soportes son particulares granulares, aunque también son usados los materiales fibrosos, así como cerámicos monolíticos porosos, siendo este último uno de los más importantes.

En general, las propiedades de los soportes dependerán: a) de la naturaleza del material, b) el área específica superficial (área superficial por unidad de masa), y c) la estructura porosa.

El empleo de materiales como soportes se ha estudiado últimamente con gran interés, la finalidad principal de los mismos es la de conseguir una mayor área superficial de metal y otro aspecto importante es que el soporte debe ser inerte durante el proceso, es decir no debe participar en la catálisis de la reacción, sin embargo los soportes de catalizadores metálicos no necesariamente deben ser inertes, ya que además de su función de controlar en algunos casos la morfología del

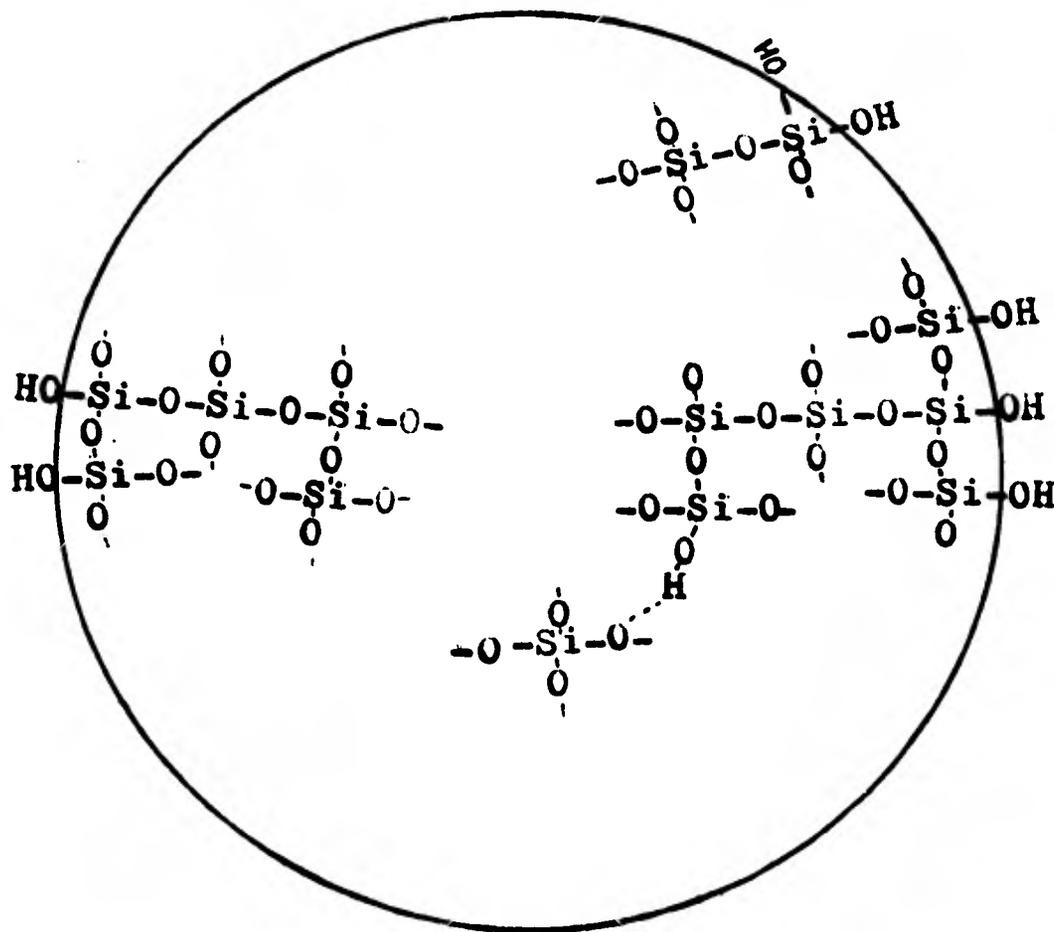
metal soportado, también juegan un papel importante en la reacción catalítica junto con el metal. En estos casos, la acción catalítica sería llevada a cabo tanto por el metal como por el soporte, denominándose en estos casos al catalizador como bifuncional. Indudablemente los ejemplos mejor conocidos 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 ion carbonio, mientras que el platino suministra una función de hidrogenación/deshidrogenación. Es por esta razón que para la caracterización de este tipo de catalizadores se requiera el conocimiento de ambos componentes: el metal y el soporte.

A continuación se hablará de una manera sencilla sobre las propiedades y características más importantes de los soportes catalíticos más estudiados.

### 2.1.- Sílice.

Sílice o gel de sílice de gran área superficial, es un polvo amorfo que se puede obtener mediante la polimerización de ácido silícico, la cual se efectúa por la condensación de grupos silanol ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ), algunos de los cuales pueden estar en forma ionizada, para formar grupos siloxanos ( $-\overset{\cdot}{\text{Si}}-\text{O}-\overset{\cdot}{\text{Si}}-$ ).

Si la concentración de grupos silanol es bastante alta se produce el hidrosol de sílice, las partículas producidas son aproximadamente esféricas y su estructura principal consiste de arreglos tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  no ordenados (fig 1).



**Fig.1** Representación esquemática de la estructura de partícula en sílice coloidal o gel de sílice altamente hidratado en la superficie.

La morfología general (pero no la arquitectura molecular detallada) del hidrosol de sílice e hidrogel de sílice es típica de los hidróxidos, los cuales son precipitados en condiciones amorfas. El diámetro medio de las partículas primarias en el gel de sílice ha sido estimado por varios métodos incluyendo rayos X, y un valor promedio de 3-6 nm ha sido informado en la literatura<sup>(2)</sup>, sin embargo no hay duda que la dimensión media de las partículas primarias puede variar extensamente, dependiendo de las condiciones de preparación. Las características físicas del gel, tales como el área superficial específica y el diámetro medio del poro, pueden ser controladas de acuerdo al método de preparación<sup>(3)</sup>, sin embargo para dar una idea de la magnitud de las dimensiones, los "xerogels" comunes tienen áreas superficiales específicas en el intervalo de 200 a 800 m<sup>2</sup>/g con diámetro de poro medio entre 2-7 nm, los "aerogels" comunes tienen un intervalo de 500-800 m<sup>2</sup>/g con poros de 2-5nm. Ambos tipos de geles son razonablemente estables a temperaturas de 497°C.

## 2.2.- Sílice de Area Pequeña.

Este tipo de sílice no presenta porosidad interna en su totalidad como es el caso de la sílice sintetizada de gran

área superficial, en las muestras comerciales este tipo de material tiene un contenido de sílice de un 95.0 %, los otros componentes más importantes son alúmina y los óxidos metálicos de magnesio, calcio y sodio. Las áreas superficiales específicas están situadas en el intervalo de 0.1-0.6 m<sup>2</sup>/g., con un diámetro de poro promedio de 2-40 μm.

### 2.3.- Alúmina.

La química estructural de la alúmina es complicada por la existencia de un gran número de fases diferentes y por los efectos de los diferentes métodos de preparación. Cuando el precipitado está formado de una solución de aluminio, la naturaleza del precipitado es determinada por las condiciones de reacción tales como velocidad, temperatura y pH., sin embargo aun cuando el precipitado inicial es un hidrogel, la estructura amorfa nunca es retenida en la deshidratación, y la conversión a una forma cristalina puede ocurrir si se permanece en un medio acuoso.

Una gran variedad de productos de deshidratación han sido caracterizados de: a) los materiales que se utilizan, -- b) las condiciones de reacción y c) el contenido máximo de impurezas (tanto iones metálicos extraños, como agua residual).

La situación es compleja porque muchos de estos productos no presentan grandes diferencias termodinámicas entre sí y además sus estructuras están estrechamente relacionadas.

Bajo las diferentes condiciones de reacción, el  $\alpha$ -alúmina sera el producto final de deshidratación a altas temperaturas ( $1197^{\circ}\text{C}$ ). En la práctica, se puede disponer de un intervalo amplio de áreas superficiales específicas y de dimensiones medias de poros para alúminas deshidratadas, dependiendo de la naturaleza del material, su tamaño de partícula y de las condiciones de deshidratación. Las muestras comercialmente disponibles tienen áreas superficiales específicas alrededor de los  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### 2.4.- Alúmina de Baja Area Superficial.

La calcinación de alúmina activa a temperaturas superiores de  $1197^{\circ}\text{C}$ , favorece la formación de  $\alpha$ -alúmina y como consecuencia también resulta una pérdida drástica del área superficial. Este tipo de alúmina se encuentra en el mercado como gránulos o esferillas aglutinadas, y el área superficial específica se encuentra en el intervalo de  $0.1$  a  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , con un diámetro de poro de  $0.5$  a  $2.0 \mu\text{m}$ , presentando una composición generalmente mayor al  $99.5 \%$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en algunos

casos se incorpora una pequeña proporción de sílice (1-4 %), lo cual incrementa la facilidad de aglutinamiento y reduce la porosidad. Si las cantidades de sílice añadidas son muy grandes (10 a 20 %), el producto es preparado por fusión y los -- gránulos que se obtienen presentan áreas específicas de 0.02 a 0.3 m<sup>2</sup>/g y diámetro de poro de 5 a 60 μm.

### 2.5.- Mezclas Sílice-Alúmina.

El hidrogel de sílice-alúmina es usualmente preparado por co-precipitación de ambos componentes, o bien por precipitación de un hidrogel de alúmina en presencia de un hidrogel de sílice de reciente preparación. Se han utilizado también - métodos preparativos basados en la hidrólisis del éster para síntesis de muestras a escala de laboratorio y Ryland<sup>(4)</sup> da algunos detalles característicos.

La morfología general de los geles de sílice-alúmina - es considerablemente similar al gel de sílice; el material -- no posee una estructura cristalina, lo cual es común de las - muestras que no han sido calcinadas por arriba de 797°C. Las partículas primarias poseen una dimensión de diámetro de poro promedio de 3-5 nm y las áreas superficiales se encuentran en el intervalo de 200 a 700 m<sup>2</sup>/g.

Prácticamente los catalizadores tienen un contenido de alúmina de 10 a 30 % en mol, y el aluminio se encuentra distribuido en la estructura del gel con una variación en el grado de uniformidad dependiendo de las condiciones de preparación. En general se esperaría que la coprecipitación podría dar una distribución más uniforme que la precipitación de un hidrogel de alúmina sobre un hidrogel de sílice.

## 2.6.- Carbón.

Los tipos de carbón que han sido usados como soportes para metales catalíticos son: carbón activado, carbón negro, grafito y tamiz de carbón sintético molecular.

Los catalizadores en que se emplea este tipo de materiales tienden a ser usados en laboratorios de investigación, la estructura y la química del carbón activado, carbón negro y grafito han sido revisados previamente<sup>(5, 6)</sup>, el carbón activado es preparado por la pirólisis de un polímero sintético o natural, a una temperatura superior de 697°C. La activación subsecuente consiste de una oxidación controlada, a una temperatura aproximada de 897°C, la cual remueve los residuos de la pirólisis de la superficie, incrementando de esta manera el área superficial accesible por eliminación de algo de car-

bón para abrir los poros bloqueados y para incrementar la aspereza en la superficie interna.

En el estado de actividad, el carbón contiene hidrógeno residual 1-3 %, oxígeno 2-20 %, azufre 0.0-0.1 %, nitrógeno 0.0-0.2 % y residuo inorgánico. La mayor parte del oxígeno se encuentra adsorbido y es un producto del proceso de activación, la naturaleza del residuo inorgánico depende del origen del material que se utilice, pero para una buena calidad de carbón activado, un total de 0.3-3.0 % cae en el intervalo típico, el residuo contiene restos de metales alcalinos, hierro, aluminio y sílice. La densidad aparente del carbón activado - está en el intervalo de 0.6-1.2 Kg/dm<sup>3</sup>, comparada con la del grafito de 2.27 Kg/dm<sup>3</sup>, esto indica que la estructura interna del poro es muy extensa y las áreas superficiales específicas son superiores al orden de 1000 m<sup>2</sup>/g.

#### 2.7.- Zeolitas y Polvos Naturales.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos, constituidos por arreglos ordenados de tetraedros de SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, eslabonados entre sí por los oxígenos localizados en los vértices de los tetraedros, formando distribuciones espaciales específicas. Las zeolitas sintéticas más comunes, están consti-

tuidas por una serie de cavidades, interconectadas entre sí -  
formadas por un esqueleto de aluminosilicatos. Las estructu--  
ras de las zeolitas más importantes en catálisis han sido re-  
visadas por Venuto y Landis<sup>(7)</sup>, así como en una revisión re--  
ciente de sus propiedades generales<sup>(8)</sup>.

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

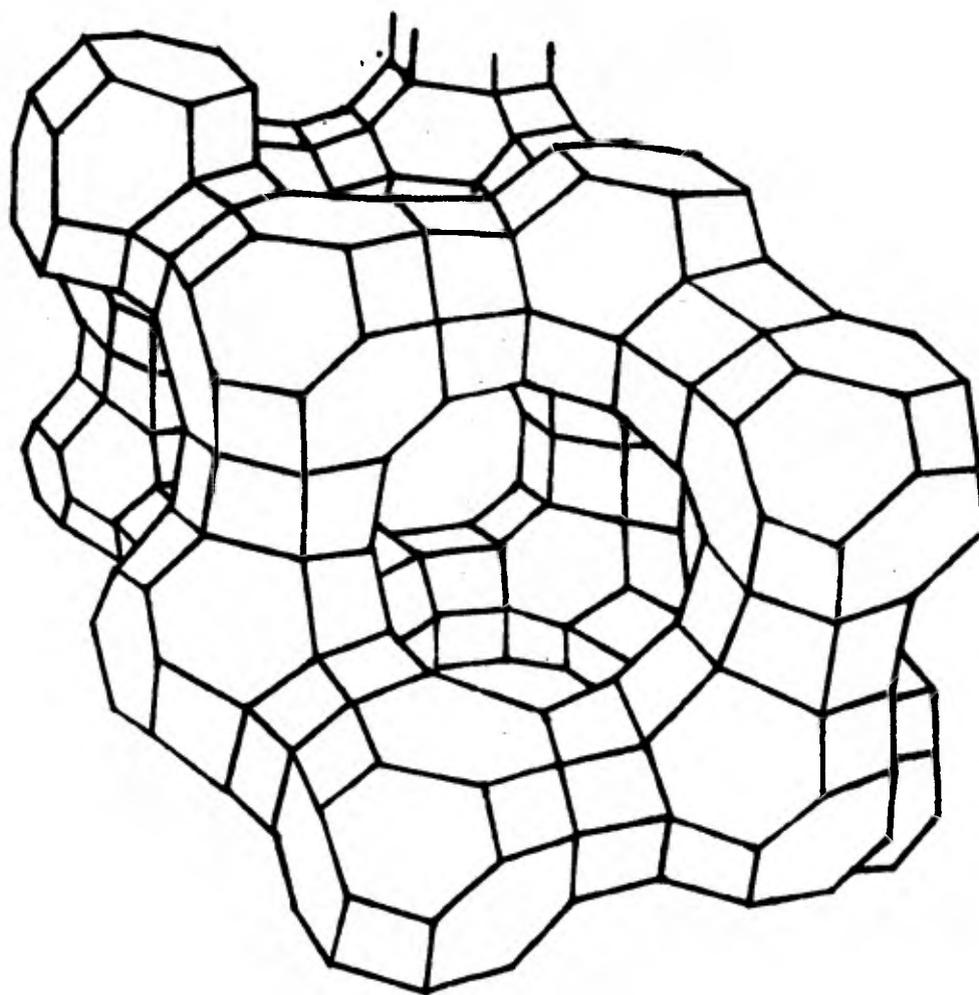


Fig. 2. Estructura principal de zeolitas X, Y.

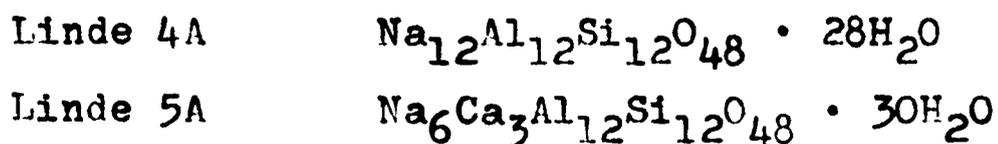
La estructura de las zeolitas presentan diversas cavidades, las cuales llegan a constituir una red compleja de poros, en las cavidades o poros, generalmente se encuentra una gran cantidad de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie, las cuales pueden ser desalojadas al someterlas a tratamiento térmico.

Las dimensiones de los anillos o ventanas que comunican las cavidades, dependen del tipo de zeolita, siendo para la faujasita de 4, 6, 8, 12 y 18 miembros, y de diámetros 1.8, 2.2, 4.3, 8-9 y 11-13 Å respectivamente<sup>(9)</sup>. Sin embargo, las dimensiones de la cavidad dependen básicamente del tipo de ca tión y del grado 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 de tipo faujasita, implicaría forzosa-- mente 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 de  $AlO_4^-$ . El límite superior en la relación Si/Al para este tipo de zeolita esta si tuado en la region de 4.5 a 5.0 .

Recientemente, Kerr<sup>(10)</sup> nos muestra en una revisión, - que la relación Si/Al puede llegar a tener valores muy altos

como es el caso de una nueva zeolita, designada zeolita beta, la cual marcó una nueva era en la ciencia y tecnología en las zeolitas. La zeolita beta, es sintetizada por reacción de mezclas muy ricas en silicio ( Si/Al = 10 a 200), conteniendo iones sodio e iones tetrapropilamonio<sup>(11)</sup> a una temperatura aproximada a 100°C, otro tipo especial de zeolita designada como ZSM-5 ha sido preparada con grados de Si/Al > 20. Se han llegado a sintetizar muestras de ZSM-5 esencialmente con SiO<sub>2</sub> con estructura de zeolita.

La zeolita Linde A, nos muestra un ejemplo del efecto de la carga del catión, en este caso hay un incremento en el diámetro de la ventana, cuando los iones sodio están reemplazados por iones calcio ( $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ ), la composición de la celda es:



Las zeolitas X, Y en la forma de sodio, pueden adsorber alrededor de 18 g de ciclohexano, y aproximadamente 30 g de agua por cada 100 g de muestra (activada) libre de agua, - estos valores muestran que las cavidades están completamente llenas de agua, con una densidad cercana a la normal del lí-

quido. Wadlinger, R. et al<sup>(12)</sup>, encontraron que la zeolita -- beta adsorbe aproximadamente el mismo peso de ciclohexano y -- agua, y ésta es la primer zeolita conocida, en la cual la capacidad de adsorción de agua no excede en forma substancial a la adsorción de ciclohexano.

Así como en el caso de la sílice-alúmina amorfa, la -- neutralidad eléctrica requiere que por cada unidad de  $AlO_4^-$ , -- debe haber una unidad de carga positiva proporcionada por un catión. Los cationes que neutralizan a los tetraedros de  $AlO_4^-$  se localizan en las cavidades y pueden ser intercambiados, mo dificando sus propiedades adsorbentes, así como las catalíti- cas.

Los estudios estructurales de zeolitas intercambiadas con iones metálicos, muestran que estos iones tienden a localizarse en sitios específicos. Estos sitios catiónicos, de -- las zeolitas X, Y se muestran en la figura 3. El sitio  $S_I$  está localizado en el centro del prisma hexagonal, eslabonado a dos cajas sodalite, las cuales tienen 6 oxígenos coordinados. El sitio  $S_{II}$  se encuentra ligeramente adelante de la cara hexagonal de la caja sodalite y tiene 3 oxígenos coordinados, los sitios  $S_{II}$  y  $S_{III}$  están favorecidos por cationes con carga univalente. Sin embargo la localización del sitio preciso y el cam

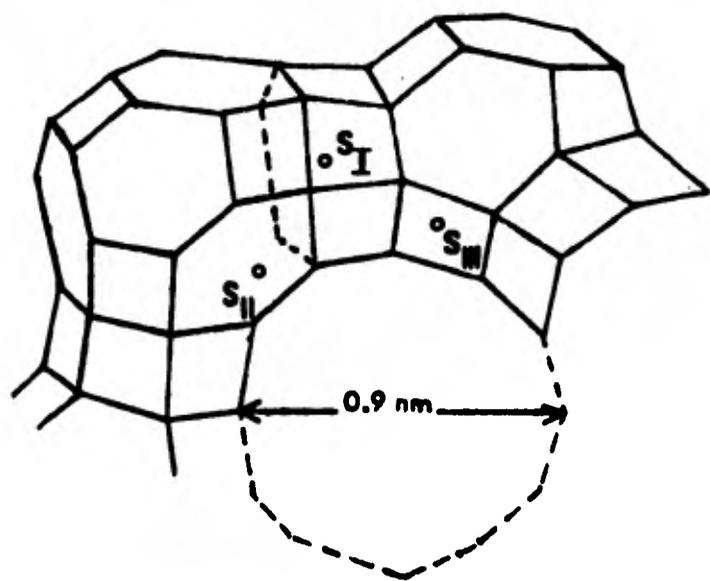


Fig. 3. Posiciones de intercambio catiónico en zeolitas X, Y. (Ref. 13).

po eléctrico asociado, depende de la relación Si/Al, ésto es muy particular para los sitios  $S_I$ , pues en este caso, el sitio está coordinado con oxígenos de más de un tetraedro de  $AlO_4^-$ . Los campos eléctricos en las cavidades de la zeolita, son debidos a la presencia de cargas catiónicas, y han sido calculados para algunos casos especiales por Pickert, et al<sup>(14)</sup>.

El hecho que estos campos dependan del tipo de catión y de la relación Si/Al, ha prmitido explicar la especificidad del sitio catalítico.

Se ha encontrado que las zeolitas X, Y en la forma de sodio, contienen suficientes grupos hidroxilos para terminar

los enrejados en la superficie. Como en el gel de sílice-alúmina, la presencia de una cantidad controlada de agua adsorbida, es importante para las propiedades catalíticas de las zeolitas intercambiadas con metales de transición.

El área superficial total, determinada por adsorción de gas, depende de la dimensión molecular del gas adsorbido - sin embargo, usando adsorción de nitrógeno se obtiene un intervalo de 500 a 700 m<sup>2</sup>/g.

Otros polvos naturales, que también pueden ser utilizados como soportes catalíticos son la kaolinita, montmorillonita y attapulgita. El poder ácido de estos materiales se ha determinado<sup>(15)</sup> y se ha comprobado claramente que en su forma original, su acidez es un poco débil, pero este aspecto puede incrementarse bastante por intercambio de hidrógeno.

La aplicación de este tipo de materiales en la industria se ha venido incrementando bastante, y en la actualidad tienen un papel muy importante en los procesos de desintegración e hidrodésintegración<sup>(16, 17)</sup>. La gran mayoría de los procesos comerciales emplean principalmente tres tipos de zeolitas: faujasita (X, Y), ZSM-5 y mordenita. Por muchos años se pensó que los aluminosilicatos cristalinos, con su estructura porosa uniforme, eran soportes catalíticos menos efica-

ces que el gel amorfo de sílice-alúmina. Los catalizadores modernos para desintegración contienen 10% de tierra rara, intercambiada con: zeolita, polvo semisintético o polvo natural.

El uso de catalizadores con zeolitas, incrementa bastante la selectividad para la obtención de gasolinas con bajos porcentajes de gas y coque, y un elevado número de octanos. Se puede obtener un mejor rendimiento en la obtención de gasolina, de un barril de petróleo crudo, empleando zeolitas como catalizadores.

A continuación se presenta un cuadro que muestra los porcentajes de rendimiento en la obtención de gasolinas, con dos tipos de catalizadores.

Cuadro 1. Rendimiento de productos (Ref. 16).

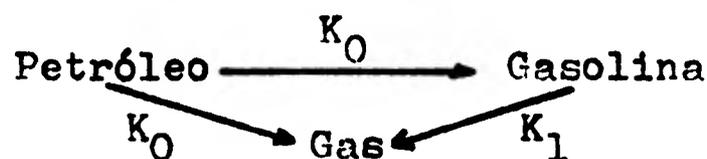
	SiAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorfo	Zeolita H-Y	Diferencia
Conversión(% en vol.)	35.6	35.6	-
C <sub>5</sub> + gasolina(% en vol.)	22.1	29.2	+7.1
C <sub>4</sub> (% en vol.)	8.7	6.2	-2.5
Gas seco(% en peso)	5.2	3.5	-1.8
Coque (% en peso)	4.3	1.4	-2.9

El incremento en el número de octanos, es debido al --  
 elevado contenido de aromáticos e isoparafinas presentes en --  
 la gasolina, como se muestra a continuación

Cuadro 2. Composición de la gasolina obtenida de la desinte-  
 gración con aluminosilicatos cristalino y amorfo (Ref. 16).

	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zeolita	Diferencia
	amorfo	H-Y	
Parafinas, %	13	23	+10
Olefinas	17	5 <sup>00</sup>	-12
Naftenos	41	23	-18
Aromáticos	29	49	+20

Las diferencias en los resultados obtenidos, son debi-  
 das a la gran habilidad de transferencia de hidrógeno sobre --  
 la zeolita, y se ha propuesto el siguiente modelo:



La desintegración secundaria K<sub>1</sub>, es inhibida sobre la  
 zeolita, y esto se debe a la formación rápida de parafinas y

aromáticos a partir de olefinas y naftenos, además la estructura de estos materiales es mucho más refractaria siendo más resistentes a desintegraciones secundarias.

En 1977, la Mobil Oil Co., introdujo un catalizador -- para desintegración, el cual contenía de 0.1 a 50 p.p.m. de platino, el metal funciona como un catalizador de combustión, durante la regeneración reduciendo el coque residual y promoviendo la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

Se ha mencionado anteriormente, que las zeolitas tienen mucha aplicación en procesos de hidrodésintegración, la cual es un proceso catalítico de la desintegración normal en presencia de hidrógeno con un catalizador bifuncional, dicho catalizador tiene propiedades tanto de hidrogenación-deshidrogenación como para desintegración. Algunos procesos han sido desarrollados por compañías tales como Chevron, Union Oil Co, Exxon, Gulf Oil, para utilizar nuevos catalizadores tales como zeolita X, Y intercambiada con platino o paladio en cantidades relativamente pequeñas (< 10 %), o con Ni, Ru, Rh e Ir, con la finalidad de obtener un mejor rendimiento en la producción de gasolinas.

### 3.- Reacciones Fáciles y Exigentes.

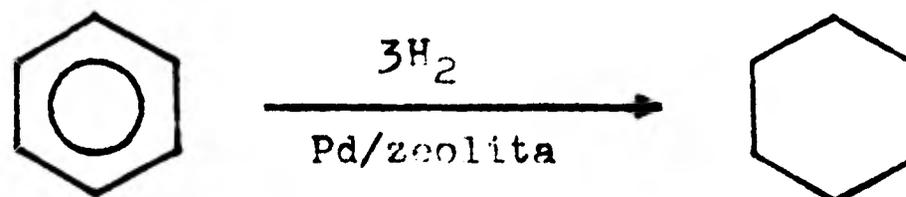
Las partículas metálicas que se encuentran soportadas, pueden variar en cuanto a su tamaño, dependiendo de las condi ciones de preparación del catalizador. Buodart<sup>(18)</sup> ha demos-- trado que para algunas reacciones, la actividad depende del - tamaño de las partículas, y en base a ésto, estableció una di visión de las reacciones en fáciles y exigentes, nombrando -- reacción fácil aquella cuya actividad es independiente de la estructura del catalizador, y reacción exigente aquella cu-- ya actividad es dependiente de la estructura. Al mencionar el término estructura, no solamente se considera el tamaño de -- partícula, sino que también se refiere al arreglo geométrico de los átomos superficiales, y a la capacidad de los átomos - para adsorber la molécula, ya que se ha demostrado que no to-- dos los átomos superficiales tienen la misma capacidad para - adsorber la molécula.

De acuerdo a lo anterior, se puede mencionar que no to dos los átomos superficiales son sitios activos, y se puede - considerar que hay sitios selectivos para una reacción deter-- minada<sup>(19)</sup>. Lo anterior puede ser explicado como el resultado de que un cristal presente diferentes tipos de planos<sup>(20)</sup>, y por lo tanto, que algunas reacciones presenten diferente acti

vidad para los distintos planos.

### 3.1.- Hidrogenación de Benceno.

De acuerdo a la clasificación de Boudart, la hidrogenación de benceno es una reacción fácil, pues se ha demostrado que no es sensible a la estructura del catalizador. Un factor importante en esta reacción, es que presenta un solo producto lo cual facilita la determinación de la actividad catalítica.



Dado que al efectuar esta reacción, no se observó una desactivación del catalizador, fue posible realizar varias -- conversiones catalíticas a diferentes temperaturas, con el -- fin de tener una relación de la conversión catalítica con respecto a la temperatura, de esta manera se puede efectuar la - determinación de la energía de activación gráficamente de --- acuerdo a la ecuación de Arrhenius.

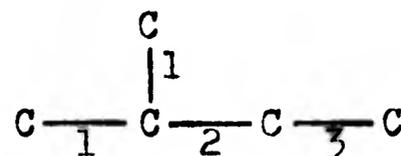
### 3.2.- Hidrogenólisis de Isopentano.

Esta reacción consiste en la ruptura de enlaces C-C en

la molécula de isopentano, y debido a que ésta reacción depende de la estructura del catalizador<sup>(21)</sup>, se denomina como una reacción exigente, en concordancia a la clasificación de --- Boudart.

Debido a que el enlace que se rompe puede ser cualquiera de los presentes, es necesario determinar todas las posibilidades de rupturas en la molécula, de esta manera existen -- tres tipos de rupturas de enlaces C-C con la formación de cinco productos diferentes:

	Tipo de ruptura	Productos
	1	C <sub>1</sub> , n-C <sub>4</sub>
	2	C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub>
	3	C <sub>1</sub> , iso-C <sub>4</sub>
Total	3	C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> n-C <sub>4</sub> , iso-C <sub>4</sub>



De acuerdo a lo anterior, se puede preveer que los enlaces más accesibles a la ruptura serían 1 y 3, y se propondría el siguiente orden en el porcentaje de los productos:



Sin embargo, las moléculas de los productos son susceptibles de volver a ser adsorbidas por el catalizador, y se -- pueden efectuar nuevos rompimientos de enlaces C-C, es decir es factible que se efectuen desintegraciones secundarias, y - en este caso es difícil preveer la distribución de los productos.

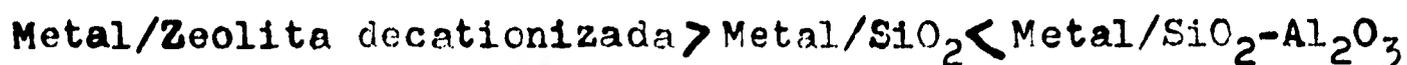
## II. Parte Experimental

Entre las técnicas más empleadas, para depositar un metal en la superficie de un sólido, se encuentran:

- La impregnación sucesiva
- La coprecipitación
- El intercambio iónico

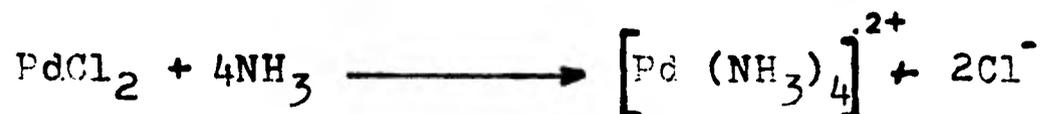
Ya que la técnica de intercambio iónico, es la que da los mejores resultados, en la obtención de catalizadores de tipo zeolítico (22, 23, 24) a escala experimental, será la que se utilice en el presente trabajo. El soporte que se utilizó fue una zeolita del tipo NaX, cuyas propiedades químicas y estructurales, han sido revisadas recientemente por Tamayo<sup>(8)</sup> siendo una muy importante, la acidez de la zeolita.

Es evidente, que hay una influencia importante en la actividad catalítica debido a las propiedades ácidas del soporte, Boudart<sup>(25)</sup> en la reacción de hidrogenación de etileno con catalizadores de Pt/zeolita, y Figueras<sup>(26)</sup>, en la hidrogenación de benceno con Pd/zeolita, muestran que esta actividad metálica varía de la siguiente manera:



### 1.- Síntesis del Catalizador.

La obtención del cloruro de tetra-amin Pd(II)<sup>(27)</sup>, se efectuó de acuerdo a la siguiente ecuación:



Procedimiento: se colocaron 166.64 mg de PdCl<sub>2</sub> en un vaso de precipitados, y se le agregaron 5 ml de una solución, conteniendo cantidades iguales de agua e hidróxido de amonio concentrado ( D=0.898 ). La mezcla es evaporada en un baño de vapor de agua, hasta que presente un débil olor a amoniaco. La solución obtenida, de un color amarillo pálido, se ajustó a un volumen de 10 ml.

El cloruro de tetra-amin paladio (II), obtenido en la solución acuosa, es adicionado a 0.9 g de zeolita NaX deshidratada, cuya fórmula es Na<sub>86</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>86</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>103</sub>, y tiene un peso molecular de 13,238 (zeolita Linde de Union Carbide), esta mezcla se mantuvo en agitación continua, a temperatura ambiente durante 24 hr.

Pasado este tiempo, la zeolita se filtró al vacío, y se lavó con tres porciones de agua desionizada de 5 ml cada una, posteriormente se sometió a una deshidratación en estu

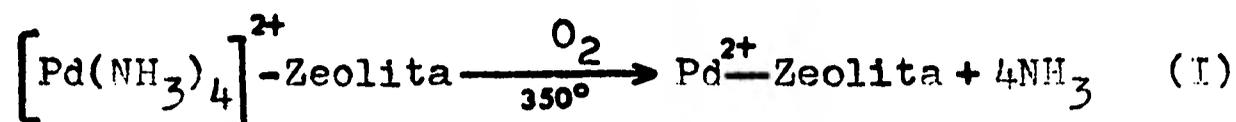
fa a la temperatura de  $110^{\circ}\text{C}$ ., durante 4 hr.

A las muestras de catalizador obtenidas, se les determinó el contenido de sodio y paladio, así como la cantidad de sodio presente en la zeolita antes del intercambio iónico, por absorción atómica, encontrando un déficit significativo de sodio después del intercambio iónico. Este resultado concuerda con los obtenidos por Chukin, B. V. et al<sup>(28)</sup>, esto es explicado por el intercambio de los iones  $\text{Na}^+$  con los iones  $\text{NH}_4^+$ , presentes en la solución de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ , simultáneamente con la introducción del metal, este intercambio iónico secundario se ve favorecido pues la solución de cloruro de tetraamin paladio (II), contiene un pequeño número de iones amonio.

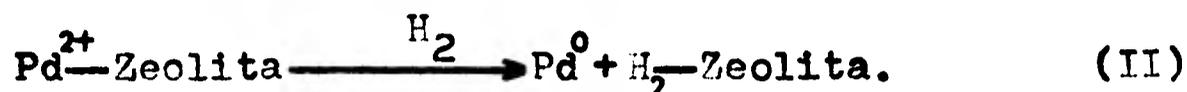
## 2.- Tratamientos Térmicos.

Al efectuar el intercambio iónico  $\text{Na}^+ - \text{Pd}^{2+}$ , el paladio se fija en la gran cavidad de la zeolita (fig. 2), y se encuentra en forma de complejo como  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , para poder expulsar el amoníaco, se efectúa un tratamiento térmico bajo corriente de oxígeno a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$ . por un periodo de 2 hr., con una velocidad de calentamiento de  $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para evitar migraciones del metal hacia el exterior de las cavidades, de la estructura porosa de la zeolita.

La descomposición de los cationes complejos de tetra--amin paladio (II), en una atmósfera oxidante, a diferencia de un calentamiento en vacío, daría lugar a la formación de  $\text{Pd}^{2+}$ (26) de acuerdo a la siguiente reacción.



Finalmente, para reducir el metal, se activaron las -- diferentes porciones de muestras en el intervalo de 200-500°C, bajo flujo de hidrógeno por periodos de 1 a 2 hr. Durante la subsecuente reducción en una atmósfera de hidrógeno, el  $\text{Pd}^{2+}$  es reducido a un estado de valencia cero, con la formación de la zeolita en la forma ácida.



Las reacciones I y II han sido confirmadas experimentalmente por Landau, M. et al<sup>(29)</sup>, debido al incremento en la intensidad de la banda de los grupos oxidrilos en el espectro de infra rojo.

De esta manera, se obtiene el metal adsorbido en los -- sitios I, II y III de las cavidades de la zeolita (fig. 3).

Los tratamientos térmicos se efectuaron en el reactor esquematizado en la figura 4.

### 3.- Caracterización de Pd/Zeolita.

Se efectuaron estudios de difracción de rayos X<sup>(30)</sup>, para determinar la estructura de las muestras obtenidas, así como la influencia de los tratamientos térmicos, antes y después de las reacciones, sobre el tamaño de partícula. Estos estudios se realizaron utilizando la radiación  $K\alpha$  de un tubo de Cu.

Con la finalidad de probar la actividad catalítica de las muestras, se efectuaron las reacciones de hidrogenación de benceno y la de hidrogenólisis de isopentano, utilizando un reactor diferencial (fig 4). Antes de efectuar la reacción la muestra era activada a la temperatura deseada (200, 250, 350, 400 °C.), por períodos de una a dos horas, bajo corriente de hidrógeno (10 ml/15 seg) siguiendo el gas la ruta a-b' de la línea (ver fig. 4), posteriormente se regula la temperatura del horno a la cual se desea efectuar la reacción, así como la temperatura del saturador, la cual siempre se mantuvo constante en 14.0°C, con el fin de mantener la misma presión de vapor del reactivo, y asegurar de este 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, pasamos el flujo de hidrógeno por la ruta b—a', regulando la corriente del gas a una velocidad de 10 ml/seg, se inyecta la mezcla gaseosa directamente a un cromatógrafo de gases determinándose de esta manera la cromatografía estandar 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, analizando los productos inmediatamente por cromatografía de gases en un aparato Perkin Elmer, modelo 3920 con detector de ionización de flama bajo las siguientes condiciones de operación:

a) Columna para hidrogenación, de acero inoxidable, de 0.32 cm. de ancho por 2.0 mts de longitud, empacada con Carbowax 20M sobre Chromosorb W al 8 %.

- Temperatura de la columna	70.0°C
- Temperatura del inyector	100.0°C
- Temperatura del detector	200.0°C
- Presión de hidrógeno	2.25 Kg/cm <sup>2</sup>
- Presión del aire	2.25 Kg/cm <sup>2</sup>
- Flujo de nitrógeno	60.0 ml/min.

b) Columna para hidrogenólisis, de acero inoxidable de 0.32 cm de ancho por 2 mts de longitud, empacada con escualeno al 20 % sobre Chromosorb B.

- Temperatura del inyector	120°C
- Temperatura de la columna	25°C
- Temperatura del detector	120°C
- Presión de hidrógeno	2.25 Kg/cm <sup>2</sup>
- Presión del aire	2.25 Kg/cm <sup>2</sup>
- Flujo de nitrógeno	30 ml/min.

#### 4.- Tren Catalítico.

El tren catalítico empleado en la medición de la conversión catalítica, se muestra en la figura 4.

Descripción de sus partes:

- A - Suministro de H<sub>2</sub>
- B - Desecador
- C - Saturador
- D - Vaso Dewar
- E - Termómetro
- F - Horno eléctrico
- G - Reactor
- H - Termómetro digital

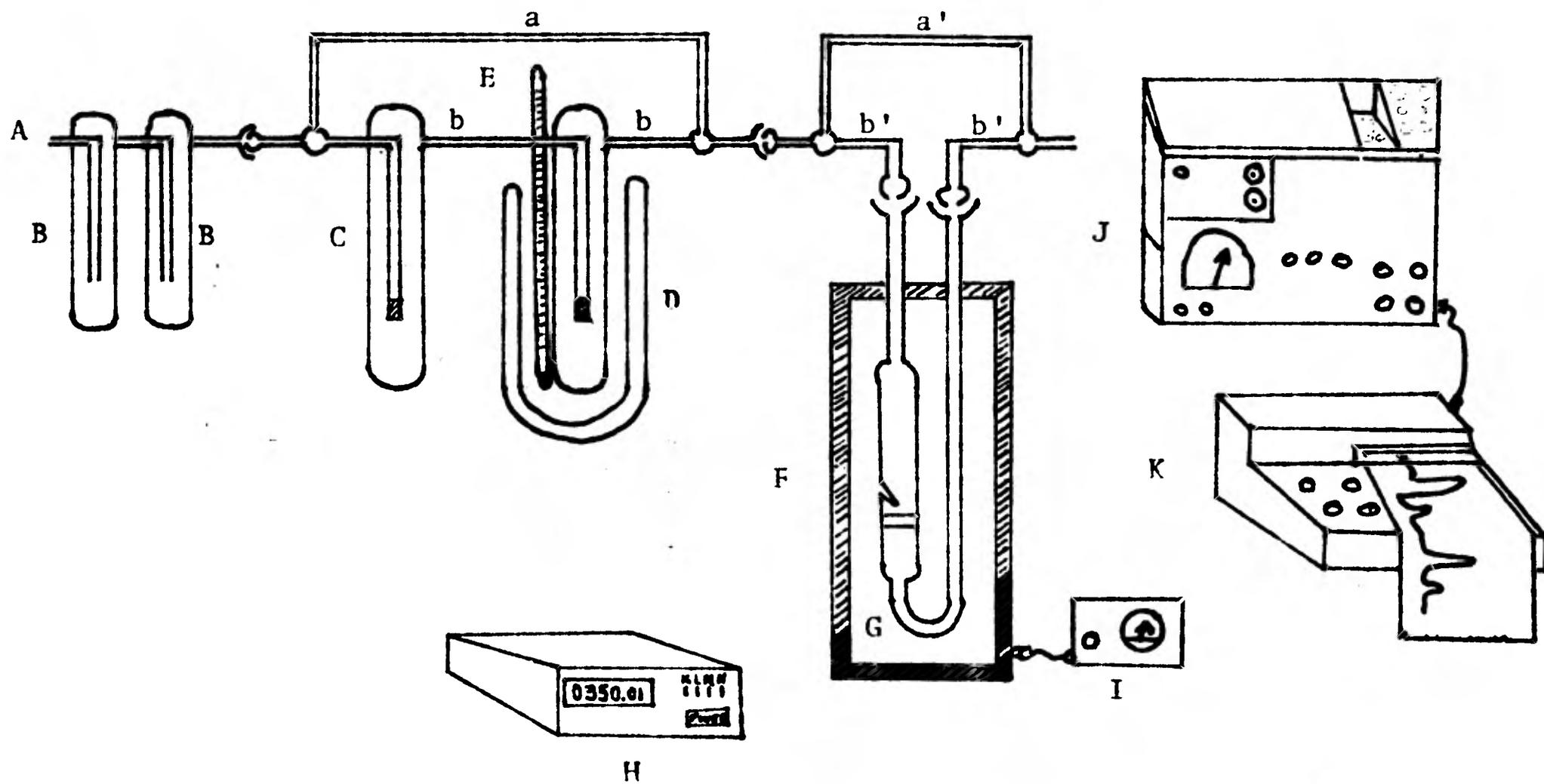


Fig. 4. Tren Catalítico.

I - Reóstato

J - Cromatógrafo

K - Registrador

Desecador: contiene zeolita como materia desecante.

Saturador: contiene 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 de reactivo.

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

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

### III. Resultados y Discusión

#### 1.- Resultados.

Con el fin de probar la reproductibilidad en la preparación del catalizador, se prepararon dos muestras por separado de Pd/zeolita de 1 y 2 g. respectivamente, bajo las mismas condiciones de elaboración. El contenido de paladio presente en las muestras, se determinó por absorción atómica, encontrando la misma cantidad de metal en las muestras y el valor que se obtuvo fue de  $6.781 \pm 0.156$  % en peso ( ver gráfica 1 ).

Las muestras fueron sometidas bajo diferentes tratamientos térmicos para determinar la influencia de éstos en la estructura del catalizador, y comparar su efecto sobre el tamaño de partícula. Las muestras intercambiadas con  $\text{Pd}^{2+}$  fueron estudiadas para el análisis de sus estructuras cristalinas -- por difracción de rayos X, por el método de Debye-Scherrer. -- Los resultados nos indican que todas las muestras presentan -- una estructura cúbica de simetría  $Fd3m$ .

En el caso de las muestras activadas a  $300^{\circ}\text{C}$ ., bajo corriente de oxígeno, el 15 % de los iones  $\text{Pd}^{2+}$  se encuentra en el interior de las cavidades sodalite en el sitio  $S_{II}$ , y el 85 % restante se encuentra localizado en el sitio  $S_{III}$  en el interior de la gran cavidad. El parámetro de celda de estas ---

muestras es de 24.72

Se estudiaron varias muestras, previamente activadas - bajo corriente de oxígeno y reducidas bajo corriente de hidrógeno a temperaturas de 250, 300, 400 y 500°C. Las condiciones en las que se encontró una reducción total fue a la temperatura de 500°C., bajo corriente de hidrógeno, y de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X para las muestras tratadas a diferentes temperaturas de reducción, los átomos metálicos tienden a formar pequeños aglomerados, los cuales tenderán a migrar a la superficie progresivamente en función de la temperatura de reducción, se encontró también una variación en las dimensiones de los aglomerados de paladio localizados en el interior de la zeolita, de acuerdo a las condiciones de calentamiento.

Fue posible determinar las dimensiones de los aglomerados de paladio mediante las medidas de ensanchamiento de las líneas de difracción del metal. Los valores se presentan en la tabla 1, en función de las diferentes condiciones de tratamiento.

La tabla 2, contiene los resultados obtenidos en la reacción de hidrogenación de benceno a ciclohexano, esta reacción se efectuó con varias muestras activadas en el interva

lo de 200 a 500°C., bajo corriente de hidrógeno por periodos de 1 a 2 hr.

Las conversiones máximas que se observan en esta tabla se efectúan cuando la temperatura de activación fluctúa entre 250 y 350°C., en éste caso la máxima conversión es de 26.08 % en mol y ocurre cuando el catalizador se activa a 300°C., durante 2 hr. En base a los resultados obtenidos anteriormente, se efectuaron varias determinaciones de conversión catalítica a diferentes temperaturas de reacción, pero bajo una sola temperatura de reactivación de la muestra, siendo esta de 300°C., estos resultados se resumen en la tabla 3, en donde la máxima conversión que se observa es de 36.5 %.

Con los datos obtenidos de las conversiones a diferentes temperaturas, se graficó el inverso de la temperatura contra el logaritmo de la concentración de ciclohexano, y en base a la ecuación de Arrhenius, se obtiene el valor de la energía de activación (ver gráfica 2). El cálculo de la energía de activación se efectuó ajustando los valores resumidos en la tabla 3, por regresión lineal, y se obtiene un valor de  $E_a = 12.5$  Kcal/mol. Este valor concuerda con los que se han informado en la literatura, al utilizar catalizadores de éste tipo.

Tabla 1. Influencia de los tratamientos térmicos  
en el tamaño de partícula.

No de muestra.	Temperatura de activación °C.	Tamaño de partícula Å.
101	250	32.0
102	300	40134
103	500	70.73

Tabla 2. Influencia de la temperatura de activación en la conversión de benceno a ciclohexano.

Temperatura de activación °C.	[  ] % en mol obtenidos.	Temperatura de reacción °C.
200 <sup>a</sup>	14.2	48.5
	21.4	54.0
250 <sup>a</sup>	13.02	41.8
	17.47	45.0
	24.42	50.0
300 <sup>b</sup>	18.02	40.0
	26.08	50.0
350 <sup>b</sup>	12.42	40.0
	20.6	45.0
400 <sup>b</sup>	21.48	50.0
500 <sup>a</sup>	10.08	40.0
	---	50.0

a- Tiempo de activación 1 hr.

b- Tiempo de activación 2 hr.

Tabla 3. Variación de la conversión catalítica con respecto a la temperatura de reacción.

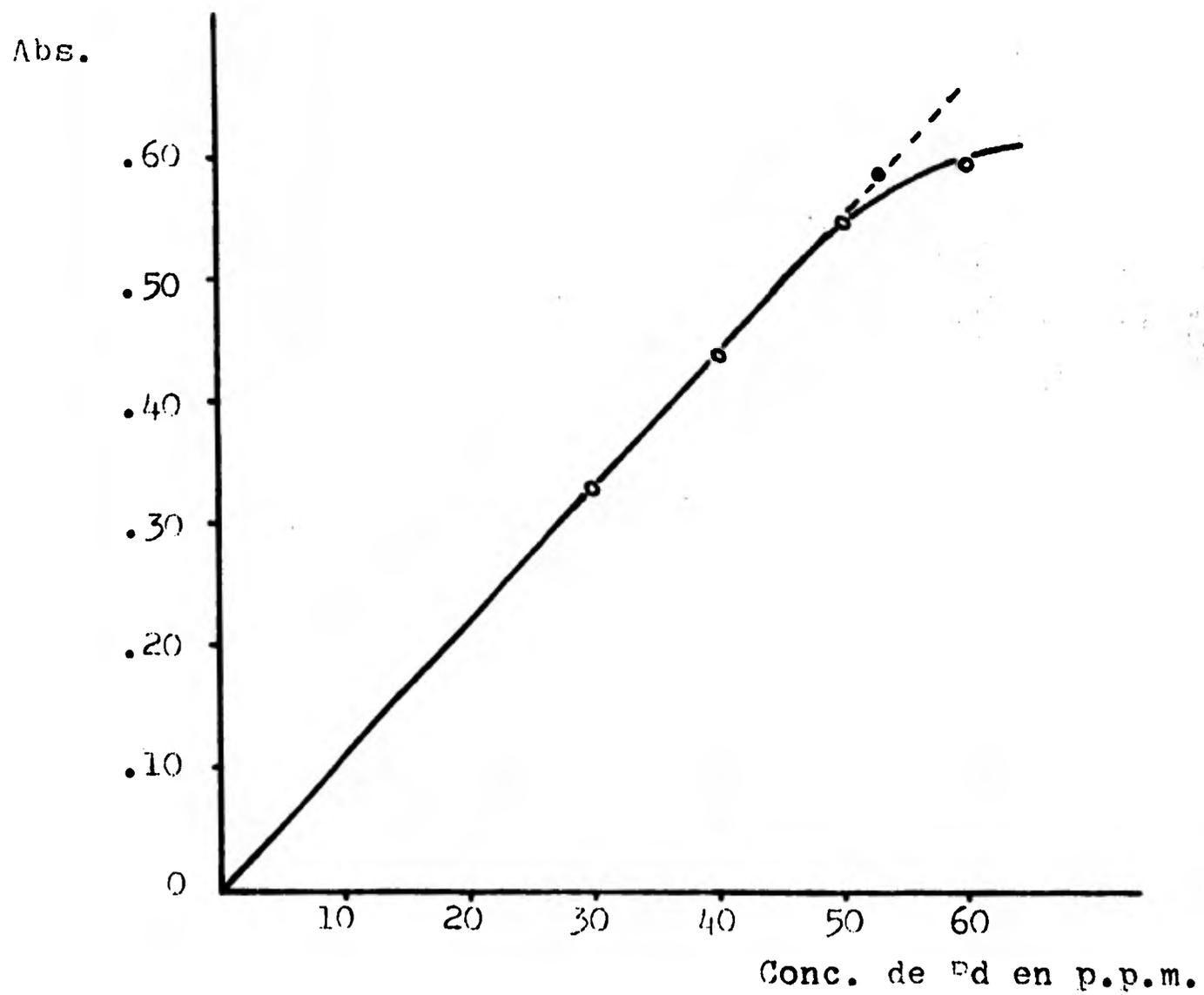
Temperatura de reacción °K.	$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$ °K.	[O] % en mol.	log[O]
303.0	3.300	7.9725	0.90159
307.9	3.248	8.1225	0.90968
308.4	3.243	10.2225	1.00955
308.8	3.238	9.8225	0.99222
313.0	3.195	12.4225	1.09420
314.8	3.177	13.0225	1.11469
318.0	3.145	17.4725	1.24235
318.5	3.140	18.5725	1.26887
323.0	3.096	24.4225	1.38779
328.0	3.049	36.4425	1.56160

Temperatura de activación 573°K.

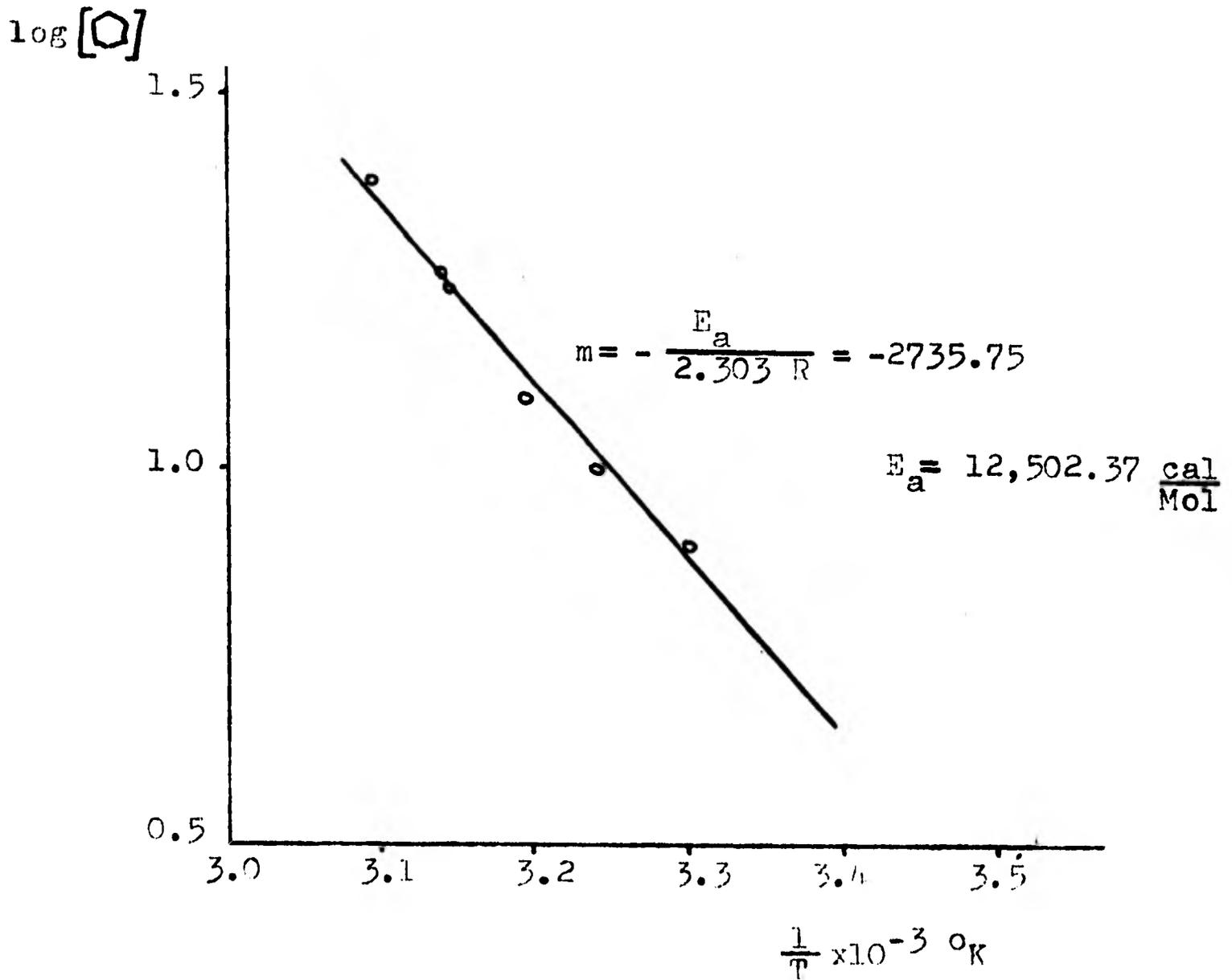
Tabla 4. Distribución de productos en la hidrogenólisis de isopentano.

Productos.	% en mol.
$C_1$	4.46
$C_3$	2.51
iso- $C_4$ + n- $C_4$	12.07
neo- $C_5$	10.49
iso- $C_5$	70.47

Temperatura de reacción 350°C.



Gráfica 1. Determinación del contenido de Pd en las muestras.



Gráfica 2. Determinación de la  $E_a$  en la reacción de hidrogenación de benceno.

La tabla 4 contiene la distribución de productos obtenidos en la hidrogenólisis de isopentano, en esta reacción -- efectuada a 350°C., encontramos una conversión total de 29.53%

## 2.- Discusión.

La determinación del metal se calculó por absorción -- atómica, la gráfica 1 contiene los resultados obtenidos, y se puede ver que cuando aumenta la concentración de Pd, la representación pierde su linearidad debido a las desviaciones de la ley de Lambert y Beer cuando las concentraciones son altas, el valor obtenido por extrapolación nos da una concentración de  $6.781 \pm 0.156$  %, y cae dentro del rango de resolución del aparato el cual es de 1-100 p.p.m.

La preparación de catalizadores es un proceso que requiere mucha atención, puesto que es relativamente difícil obtener un catalizador con un determinado tamaño de partícula. Los tratamientos térmicos son la parte de la preparación que más afecta al tamaño de la partícula, y a la dispersión del metal. Si el calentamiento progresivo es muy rápido durante el tratamiento térmico, después del intercambio iónico, los iones de  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  pueden migrar fácilmente hacia el exterior de las cavidades de la zeolita, y esto influirá en la disper-

ción del metal, disminuyéndola considerablemente, esto fomenta el fenómeno de aglutinamiento de metal con el consecuente aumento en el tamaño de partícula, aún después de haber eliminado el amoníaco del complejo de paladio, la velocidad de calentamiento durante la reducción del metal puede ser un poco más alta ( 2°C./min.), pero lenta puesto que también pueden suceder procesos de aglutinamiento y migración del metal hacia el exterior de las cavidades de la zeolita. Esto no es muy favorable, ya que si el metal se encuentra en la superficie externa de la zeolita, las moléculas que no pueden pasar por las cavidades pueden ser adsorbidas, y se perdería la estereoselectividad del catalizador, además, si una reacción es dependiente de la estructura, es decir, del arreglo geométrico de los átomos, el catalizador será más eficiente mientras más dispersos estén los átomos del metal, lo cual involucra un tamaño de partícula pequeño, puesto que la dispersión es inversamente proporcional al tamaño de partícula.

Se ha demostrado también<sup>(31, 32)</sup> que para dispersiones muy altas (> 95 %), los catalizadores presentan una resistencia considerable al envenenamiento por azufre, y esto es un factor muy importante para el tiempo de vida del catalizador.

En nuestro caso, el tamaño de partícula oscila entre -

30 y 40 Å cuando la temperatura de reducción esta entre 250 y 300°C., estos valores son bastante buenos, tomando en cuenta que la concentración de paladio es relativamente alta.

La actividad del catalizador en las dos reacciones fue satisfactoria, pues en los dos casos fue del orden del 30 %. En ambas reacciones no se observa un cambio notable en la estructura del catalizador, por lo que se deduce que debe tener un tiempo de vida alto.

La distribución de productos en la reacción de hidrogenólisis presenta un orden diferente al propuesto previamente en el capítulo I, y puede explicarse en base a que el sistema catalítico puede funcionar como catalizador bifuncional, es decir que el soporte participa también en la reacción química y puede favorecer la reacción de isomerización, mientras que el metal favorece la hidrogenación, este fenómeno explicaría la presencia del neopentano, el cual tiene un porcentaje de 10.5 % en mol.

#### IV. Conclusión

Se estudió la actividad catalítica de Pd/zeolita en dos tipos de reacciones diferentes, y se encontró que el catalizador presenta una actividad satisfactoria, esta actividad está estrechamente relacionada con el tamaño de partícula.

De acuerdo a los tratamientos térmicos a que se sometió el catalizador, el tamaño de partícula más favorable se obtiene cuando la temperatura de reducción es de 300-350°C.

Este catalizador presenta un tiempo de vida grande, puesto que no se apreció una pérdida de cristalinidad considerable, aún después de efectuadas las reacciones, de tal manera que puede ser reactivado fácilmente con tratamientos térmicos y ser utilizado nuevamente.

En general los resultados que se obtuvieron concuerdan con los que se han informado en la literatura para sistemas catalíticos similares, logrando de esta manera los objetivos planteados al principio de este trabajo.

## V. Bibliografía.

- 1.- Anderson, J.R. and Baker, B.G. In Chemisorption and Reactions on Metallic Films. (J.R. Anderson, ed), Academic Press, London, Vol. 2 (1971)p. 63
- 2.- Alkins, P.B., Shull, C.G. and Roess, L.C. Ind. Eng. Chem. 32, 327 (1945).
- 3.- Iler, R.K. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press, Ithaca (1975).
- 4.- Ryland, L.B., Tamele, M.W. and Wilson, J.N. Catalysis. --- (P.H. Emmett, ed.) Vol. 7, Reinhold, N.Y. (1960)p. 1
- 5.- Boehm, H.P. Advances in Catalysis. 16, 179 (1966).
- 6.- Van de Plas Th. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts. (B.G. Linsen ed.), Academic Press London (1970)p. 435
- 7.- Venuto, P.B. and Landis, P.S. Advances in Catalysis. 18, 259 (1968).
- 8.- Tamayo, O.P. Tesis. Estudio de la Actividad Catalítica de una Zeolita Intercambiada con Cerio III. Universidad Nacional Autónoma de México. México (1981).
- 9.- Turkevich, J. Zeolites as Catalysts I. Catalysis Reviews. 1, 1 (1967).

- 10.- Kerr, G.T. The Synthesis and Properties of Two Catalytically Important Zeolites. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23(1-2) 381-91 (1981).
- 11.- Argauer, R.J. and Landolt, G.R., U. S. Patent 3,702,886 (1972). *Rf. C.A.* 71, 114,760u.
- 12.- Wadlinger, R.L., Kerr, G.T. and Rosinski, E.J., U. S. Patent 3,308,069 (1967) *Rf. C.A.* 67, 26245s.
- 13.- Anderson, J.R. Structure of Metallic Catalysts. Academic Press. London (1975)p 75-81.
- 14.- Pickert, P.E., Rabo, J.A., Dempsey, E. and Shomaker, V. --- Proceeding 3rd International Congress on Catalysis. -- Amsterdam (1965)p. 714.
- 15.- Tanabe, K. Solid Acids and Bases., Kodansha, Tokyo and Academic Press. New York (1970).
- 16.- Heineman, H., Technological Applications of Zeolites in Catalysis. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 23 (1-2) 315-28 (1981).
- 17.- Bolton, A.P. Zeolite Chemistry and Catalysis (ACS Monograph 171), N. Y. (1976)p. 714.
- 18.- Boudart, M., Aldag, A.W., Ptak, L.D. and Benson, J.E. On the Selectivity of Platinum Catalysts. *J. Catal.* 11, - 35-45 (1968).
- 19.- Maurel, R., Leclercq, G. and Barbier, J. Activity of Metallic Catalysts. IV. Influence of the Nature of the -

Support and Effect of Sulfur-containing Poisons on Two Examples of Demanding Reactions. *ibid.* 32, 324-31 (1975).

- 20.- Somorjai, G.A. and Blakely, D.W. Mechanism of catalysis of hydrocarbon reactions by platinum surfaces. *Nature.* 258, (5536) 580-3 (1975).
- 21.- Leclercq, G., Leclercq, L. and Maurel, R. Hydrogenolysis of saturated hydrocarbons. II. Comparative hydrogenolysis of some aliphatic light hydrocarbons on platinum--alumina. *J. Catal.* 44, 68-75 (1976).
- 22.- Samanos, B., Boutry, P. and Montarnal, R., *C. R., Acad. -- Sci.* 273, 575 (1972).
- 23.- Benesi, H.A., Curtis, R.M. and Studer, M.P., *J. Catal.* 10, 328 (1968).
- 24.- Gómez, R. and Figueras, F., *Rev. Ins. Mex. Pet.* 5 (1) 47 (1973).
- 25.- Boudart, M. *Fifth Int. Congress of Catalysis.* (1972), p. 100.
- 26.- Figueras, F., Gómez, R. and Primet, M., *Adv. Chem. Ser.--* 121, 480 (1973).
- 27.- *Inorganic Syntheses.* (John C. Bailar, Jr. ed.), Mc --- Graw-Hill Book Company, Inc. Vol. 4, N.Y. (1953)p. 179-81.
- 28.- Chukin, G.D. et al. Nature of the interaction of the me

tallic component with the support in metal-zeolite catalysts. I. Effect of the metallic component on the properties of the zeolite surface in Pd-zeolite catalysts. *Kinetika i Kataliz.* 17 (5)1273-80 (1976).

- 29.- Landau, M.V. et al. Nature of the interaction of the metallic component with the support in metal-zeolite catalysts. II. Sulfur resistance of the metallic component in Pd-zeolite hydrogenation catalysts. *ibid.* 1281-87 (1976).
- 30.- Klug, H.P. and Alexander, L.G., *X-Ray Diffraction Procedures*. Chap 9 (Wiley, ed.), New York (1954).
- 31.- Fuentes, S. and Figueras, F. Hydrogenolysis of cyclopentane and hydrogenation of benzene on palladium catalyst of widely varying dispersion. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 74, 174-81 (1978).
- 32.- Fuentes, S. and Figueras, F. Kinetics of self-poisoning of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the hydrogenolysis of cyclopentane: Influence of the dispersion of palladium and sulfare poisoning. *J. Catal.* 54, 397-404 (1978).