

UAM-I
CBI

EFECTO DEL SOPORTE EN LA ACTIVIDAD
CATALITICA DEL Pt/ZEOLITA

tesis que presenta el

✓ Q. HERNANDO CARVAJAL FLORES,

Para la obtención del grado de

✓ MAESTRO EN QUIMICA

octubre, 1986 ✓

U. A. M. IZTAPALAPA BIBLIOTECA

Nov. 87. 1. 1. 1.

ESTA TESIS FUE REALIZADA EN EL
LABORATORIO DE CATALISIS DEL
DEPARTAMENTO DE QUIMICA DE LA
UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPO-
LITANA-IZTAPALAPA, BAJO LA DI-
RECCION DEL DR. ALBERTO ALAR-
CON DIAZ.

070771

A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS SOBRINOS

A TODAS LAS PERSONAS QUE
ME BRINDARON SU APOYO

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alberto Alarcón Díaz, director de la presente tesis.

Al Dr. Ricardo Gómez Romero, Jefe del Area de Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Al Instituto Colombiano de Especialización Técnica y Estudios Superiores en el Exterior (ICETEX), Regional Boyacá por el crédito educativo que facilitó la realización de los Estudios de Maestría en la UAMI-México.

JURADO ASIGNADO:

DR. RICARDO GOMEZ

DRA. ANA MAUBERT

DR. ALBERTO ALARCON

S U M A R I O

INTRODUCCION

CAPITULO I. CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Definición de catalizador	1
Clasificación de los sistemas catalíticos	2
Clasificación de los catalizadores hetero- gúneos	5
Zeolitas, características generales	13
Clasificación y estructura de canales internos	19
Propiedades y usos de las zeolitas	25
Propiedades catalíticas	27
Aspectos principales de las zeolitas del grupo IV	30
Aspectos principales de las zeolitas del grupo VI	35
La acidez en zeolitas	39
Propiedades catalíticas de partículas metá- licas soportadas en zeolitas	47

CAPITULO II. DATOS EXPERIMENTALES

Preparación y activación de los catalizadores	59
---	----

Caracterización de la superficie metálica	72
Cálculos y resultados, quimisorción de Hidrógeno	83

CAPITULO III. DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE BENCENO Y O-XILENO

Hidrogenación de benceno	92
Parte experimental	94
Método experimental	97
Cálculos	101
Hidrogenación de O-Xileno	104
Parte experimental	104
Método experimental	108
Resultados y discusión, Hidrogenación de Benceno	110
Resultados y discusión, Hidrogenación de O-Xileno	123

CAPITULO IV. ESTUDIO DE LA DESACTIVACION Y ENVENE- NAMIENTO PARA LOS CATALIZADORES Pt/ZEOLITAS

Introducción	135
--------------	-----

Parte Experimental	138
Resultados y discusión	150
CONCLUSIONES	152
BIBLIOGRAFIA	155

INTRODUCCION

Los catalizadores metálicos soportados en zeolitas son ampliamente usados en la refinación del petróleo, en la industria química y petroquímica⁽²⁵⁾. El desarrollo de estos catalizadores ha jugado un papel importante en las nuevas Teorías Catalíticas, en el empleo de nuevos catalizadores polifuncionales y en la elaboración de nuevos procesos catalíticos. Las propiedades excepcionales de estos catalizadores dependen principalmente del estado y dispersión del componente metálico^(12,13,74).

La dispersión del metal sobre el soporte desempeña un papel importante en la utilización eficiente del catalizador. Se ha encontrado que el uso de zeolitas como soporte permite obtener dispersiones casi a la escala atómica según los trabajos de Rabo y colaboradores⁽⁵¹⁾. Esta alta dispersión depende de los métodos de preparación y de las condiciones de tratamientos a que son sometidos los catalizadores antes de la reducción^(58,75).

El comportamiento de las partículas metálicas que

presentan una alta dispersión son de gran interés ya que, además de los efectos que presenta sobre la geometría atómica superficial hay evidencias que sus propiedades electrónicas intrínsecas son diferentes a las de las partículas grandes.

Por otro lado la combinación de la alta dispersión metálica y el medio químico excepcional de las zeolitas han convertido a los sistemas metal zeolita en un campo ideal para analizar la influencia del soporte sobre las propiedades del metal.

Las reacciones de hidrogenación se han considerado como insensibles a la estructura y por consiguiente son adecuadas para estudiar la modificación de las propiedades intrínsecas del metal por efecto del soporte.

Es interesante la reacción de hidrogenación de o-xileno debido a los dos tipos de isómeros que se producen debido a que requieren de condiciones diferentes para su formación. Con este objeto se ha estudiado la hidrogenación de o-xileno sobre platino depositado en diferentes zeolitas con el fin de analizar el efecto del tipo de

zeolita en la actividad y selectividad metálica.

Se prepararon por intercambio iónico la siguiente serie de catalizadores PtHNaY, PtHY, PtCaY, PtCeY y Pt-Mordenita con porcentaje de metal variable. Posteriormente los catalizadores fueron sometidos a tratamientos térmicos y químicos adecuados con el fin de obtener una alta dispersión metálica. La reducción se efectuó a 300°C y 450°C bajo corriente de Hidrógeno.

También se realizó la reacción de Hidrogenación de o-xileno envenenado con tiofeno, con el objeto de estudiar la modificación de las propiedades electrónicas del metal en presencia del azufre.

CAPITULO I

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

DEFINICION DE CATALIZADOR

La palabra catálisis la usó por primera vez Berzelius en 1836⁽¹⁾ para describir una variedad de observaciones experimentales, concernientes al efecto producido por una traza de algunas sustancias en las velocidades de las reacciones químicas; a dichas sustancias se le llamó catalizadores, en la actualidad se considera como catalizador a aquella sustancia que incrementa la velocidad a la cual una reacción química se acerca al equilibrio, sin ser consumida apreciablemente en el proceso^(1,2).

Según las teorías más aceptadas que explican el comportamiento de estos materiales la función del catalizador será la de disminuir la energía de activación lo cual significa que la reacción catalizada procede por un camino nuevo y energéticamente más favorable.

CLASIFICACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

Los sistemas catalíticos se han clasificado en dos categorías:

Catálisis Homogénea: se considera como catálisis homogénea cuando el catalizador y el reactante se encuentran en la misma fase, por ejemplo la deshidratación de alcoholes con H_2SO_4 para producir olefinas.

Catálisis Heterogénea: es cuando el catalizador está en una fase distinta a la de los reactantes y la reacción tiene lugar en la interfase.

De acuerdo a los conceptos de Langmuir , Hougen y Watson, las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, se efectúan a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden resumirse en las siguientes etapas: (3,4)

1. Difusión de los reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.

2. Difusión de los reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de los reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son fenómenos de tipo físico, mientras que los pasos 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química, los pasos 1 y 7 están determinados 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 transformación química, condicionan básicamente los fenómenos que

tienen lugar en los pasos 2 y 6. Las etapas 3 y 5 dependen de las energías de activación de adsorción y desorción de los reactantes y productos que intervienen en el proceso, así como la propia extensión de la reacción química.

Por último, la etapa 4 está determinada por las características de la transformación química que ocurre entre las especies adsorbidas.

Se considera que las siete etapas propuestas en el esquema anterior se producen en serie de tal forma que cualquiera de ellas puede controlar la velocidad global del proceso, cuando se alcance el estado estacionario, la velocidad de la etapa más lenta será la que determine la velocidad global del sistema, pudiéndose considerar que las etapas restantes están en equilibrio.

Las condiciones de operación afectan de diferente manera cada una de las etapas que componen el proceso global. Así las etapas 1 y 7 son muy sensibles a la variación del flujo de alimentación o de las condiciones de agitación del reactor. Los pasos 2 y 6 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, las variaciones de presión y temperatura condicionan de forma especial la naturaleza y extensión de los pasos 3, 4 y 6.

CLASIFICACION DE LOS CATALIZADORES HETEROGENEOS

Los catalizadores heterogéneos pueden dividirse en dos grupos distintos:⁽²⁻⁹⁾

- A. No Metales
- B. Metales

A. NO METALES

Estos catalizadores pueden ser subdivididos de acuerdo a su conductividad eléctrica:

- a) Oxidos metálicos semiconductores
- b) Oxidos metálicos no conductores

a) Óxidos metálicos semiconductores

Son óxidos que por acción del calor ganan o pierden oxígeno y presentan una cierta conductividad eléctrica; integran este grupo de catalizadores la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición que por la facilidad con que intercambian oxígeno superficial, presentan excelentes propiedades catalíticas en procesos de oxidación parcial o total.

Entre los óxidos metálicos semiconductores, los que pierden oxígeno se denominan semiconductores tipo n, (ejemplo TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5). La semiconductividad del ZnO es debida a los electrones adquiridos por los átomos del metal.

En el caso de óxidos que ganan oxígeno se llaman semiconductores tipo p (ejemplo NiO , CoO , Cu_2O). En este caso el catión cede electrones teniendo lugar la conductividad mediante huecos positivos; se considera que el movimiento de huecos positivos en una dirección es equivalente a la emigración de electrones en la dirección opuesta.

b) Óxidos metálicos no conductores

En este grupo se integran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos. Estos compuestos carentes de electrones libres dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos de tipo ión carbonio o carbanion. Además son óxidos inorgánicos de elementos que poseen un único estado de oxidación y en consecuencia incapaces de presentar las propiedades de los óxidos de la primera parte.

Está totalmente comprobada la presencia de centros activos básicos y ácidos en la superficie de estos sólidos. De acuerdo con Bronsted (un ácido es una sustancia capaz de ceder un protón), Lewis (ácido Lewis aceptores de pares de electrones).

Los Silico-Aluminatos y la Alúmina son los óxidos más importantes, se emplean principalmente en las reacciones de deshidratación, isomerización, alquilación y deshidrogenación.

B. METALES

En este grupo están comprendidos los metales del gru-

po VIII, estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. La acción de estos catalizadores se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales "d" disponibles y esto es lo que determina sus propiedades químicas. De las propiedades físicas de los metales, Pauling concluye que existen tres tipos de orbitales "d" asociados a cada átomo en el estado sólido: orbitales "d" de enlace, los cuales participan en enlaces híbridos del Tipo dsp ; orbitales "d" metálicos que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica y orbitales "d" atómicos 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 .

Los metales en general son buenos catalizadores para reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno, como son hidrogenación, deshidrogenación e hidrogenólisis, pero pobres catalizadores para la adición o eliminación de átomos de oxígeno.

Dependiendo de las características del catalizador metálico, podemos considerar dos subdivisiones importantes:

- a) Constituidos por una sola fase metálica
- b) Constituidos por dos fases: metálica y soporte

a) Dentro de esta primera categoría se incluyen los catalizadores constituidos por el metal únicamente y dadas las características de la catálisis heterogénea, con el fin de considerar una mejor área del metal se incluyen agregados que cumplan con este requisito, generalmente se utilizan polvos metálicos, metales coloides y films metálicos evaporados.

b) Metales soportados

Hay un gran número de ventajas en el depósito de metales catalíticamente activos en un soporte en el cual puede dispersarse en pequeños cristales dando como resultado una gran superficie de metal en relación al total del metal usado.

Esta dispersión de partículas de metal en un medio poroso no metálico, ha sido usado por muchos años, tales catalizadores clásicos contenían grandes cantidades de metal,

entre 10 y 50% en peso.

Recientemente como resultado del uso de metales nobles en la refinación catalítica de la gasolina, la catálisis se ha desarrollado con pequeñas cantidades de metal sobre ciertos materiales (soporte), tales como γ -Alúmina, η -Alúmina, gels de Sílice Alúmina, Arcillas, Carbón Activado, Titania, Magnesia y Alúmino Silicatos Cristalinos (Zeolitas).⁽⁸⁾

El grado de dispersión del metal se define como la razón de átomos de metal superficiales sobre el número total de átomos de metal presentes en el soporte, esta relación en condiciones óptimas es bastante alta y cercana a la Unidad. En ciertos casos la dispersión atómica ha sido considerada como el objetivo principal en la preparación de un catalizador ideal.

El soporte puede mejorar también la disipación del calor de reacción, retarda la sinterización de los cristales del metal con el resultado de una pérdida de superficie activa y aumento de la resistencia al envenenamiento dando por consiguiente una larga vida al catalizador.

Los catalizadores metálicos soportados son usados en la refinación del petróleo, en la industria química y petroquímica⁽¹⁰⁾. También son importantes en la síntesis de Amoníaco, conversión de hidrocarburos con vapor de agua para gas de síntesis, hidrocraquin, hidrorrefinación, Hidroalquilación, Isomerización de parafinas y cicloalcanos, Hidroisomerización de olefinas, dienos y aromáticos, isomerización de etil benceno a xilenos, reducción de compuestos orgánicos, oxidación, la síntesis de Fischer-Tropsch⁽¹¹⁾, etc.

El estudio de catalizadores metálicos soportados es importante para la Teoría Catalítica, para el desarrollo de nuevos catalizadores polifuncionales y nuevos procesos catalíticos. Las propiedades de estos catalizadores depende sobre el estado y dispersión del componente metálico⁽¹²⁻¹⁴⁾.

Aquí se puede distinguir entre los metales que están soportados en un sólido el cual es catalíticamente inactivo y presenta pequeña o ninguna interacción químico con el metal, por otro parte existen los catalizadores bifuncionales en donde ambos, el metal y el soporte son catali-

zadores activos.

Tan pronto como fue factible la síntesis a escala industrial de las zeolitas, y determinadas sus propiedades físicas, se observó que pueden facilitar una alta dispersión metálica y fue entonces cuando estos materiales adquirieron una gran importancia en la preparación de este tipo de catalizadores.

Las zeolitas han demostrado ser activas y estables térmicamente para soportar especies metálicas de transición. Debido a su comportamiento bifuncional y su alta actividad y su mejor tolerancia al azufre que los catalizadores amorfos convencionales han recibido amplio uso en varios procesos de refinación de Petróleo⁽¹⁵⁾. Esto ha dado origen a múltiples publicaciones debido al peculiar comportamiento de las zeolitas⁽¹¹⁾.

Para poder delucidar su comportamiento es necesario conocer de cerca las características principales de estos materiales.

ZEOLITAS

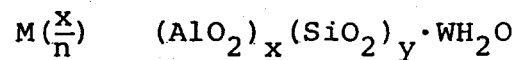
Dentro de los diferentes materiales inorgánicos descubiertos de amplio interés científico y que ha recibido una aplicación importante se encuentran los compuestos llamados zeolitas⁽¹⁶⁾.

Las zeolitas del griego "Zeo" hervir y "Lithos" piedra, fueron denominadas así por el Barón de Constadt a mediados del Siglo XVIII quien observó que por calentamiento parecían hervir y fundirse al mismo tiempo⁽¹⁷⁾. Sin embargo antes de analizar las propiedades de estos materiales nos surge la pregunta.

¿Qué es una zeolita?

Las zeolitas son compuestos cristalinos sintéticos o naturales formados por Si, Al y cationes del grupo IA y IIA principalmente^(7,16,18,19).

La fórmula de la zeolita se expresa en base a la composición de la celda cristalográfica.



donde:

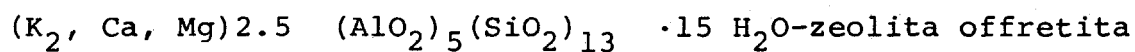
M = es un catión intercambiable de valencia n, que en el caso de zeolitas naturales es un ión alcalino o alcalino térreo.

W = número de moléculas de agua.

$\frac{x}{y}$ = tiene valores de 1 a 5 dependiendo de la estructura.

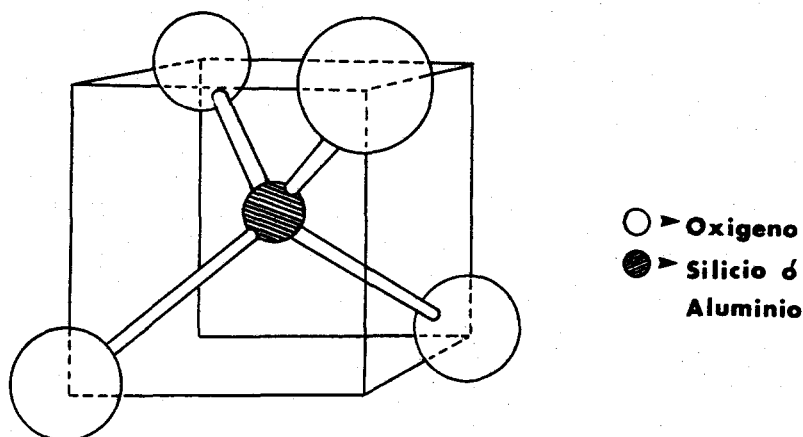
(x+y) = esta suma corresponde al número total de tetraedros en la celda unitaria.

Ej:

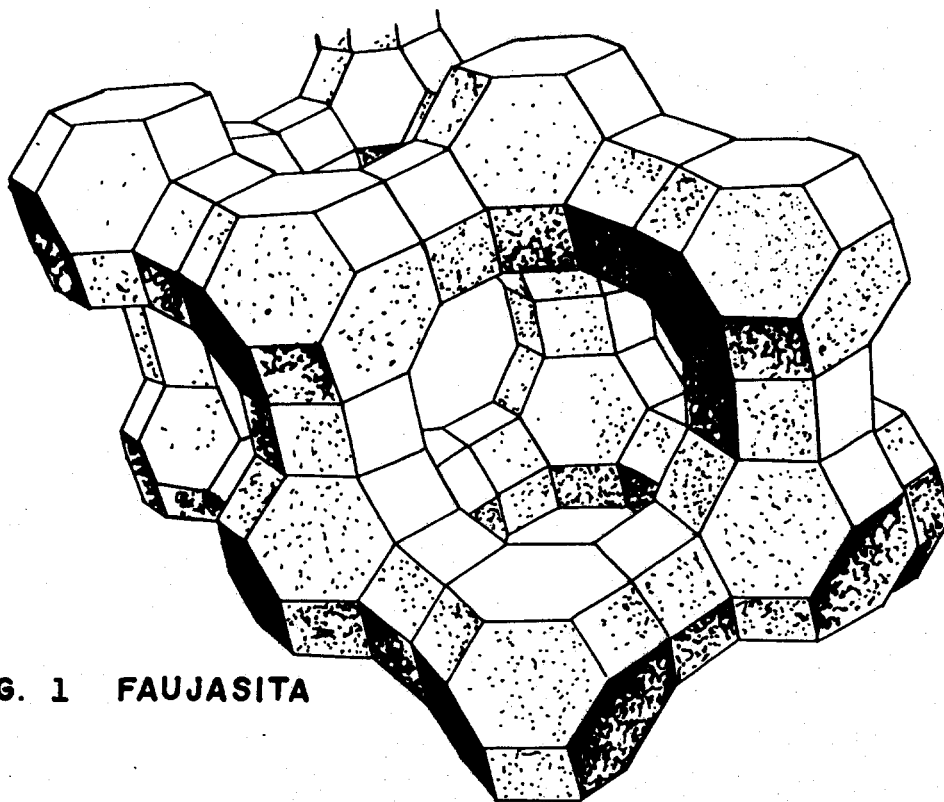
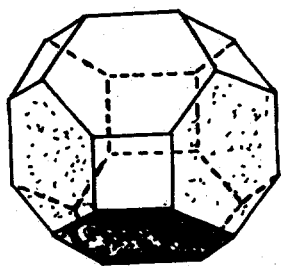
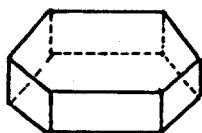
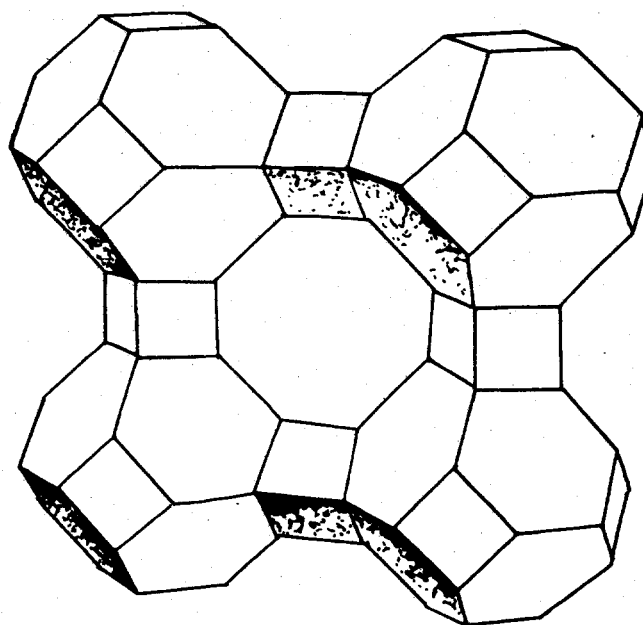


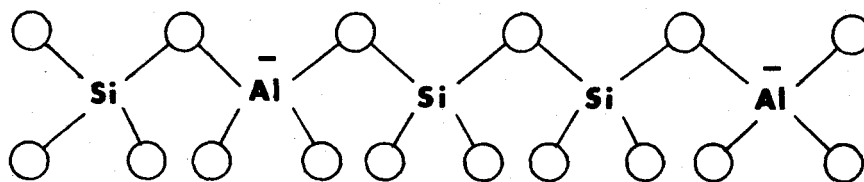
A continuación analizaremos cómo está constituida la estructura cristalina:

Los átomos de Silicio, Aluminio, Oxígeno se enlazan formando estructuras tetraédricas en las que los átomos de Silicio y Aluminio están localizados en el centro y los átomos de oxígeno en los vértices de dichos tetraedros.



Las estructuras anteriores se enlazan formando una malla tridimensional de tetraedros, la unión se efectúa por intermedio de los átomos de oxígeno compartidos como se muestra a continuación:

**FIG. 1 FAUJASITA****FIG. 2****(a)****(c)****(b)**



El encadenamiento de estos tetraedros y su distribución espacial da origen a poliedros que se ordenan en una simetría determinada constituyéndose la estructura cristalina característica de la zeolita.

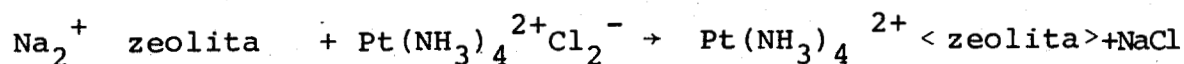
De tal manera que en las zeolitas de tipo Faujasita (Fig. 1), el arreglo de los tetraedros permite la formación de la estructura característica de este tipo de zeolitas constituida por la Unidad Sodalita (Fig. 2a.), el prisma hexagonal (Fig. 2c.).

En el caso de zeolita A, (Fig. 2b.) la diferencia con la Zeolita Tipo Faujasita, estriba en que la Unidad Sodalita se une por medio de unidades cúbicas.

Las estructuras obtenidas presentan cavidades de di-

versas formas y tamaños que juntas llegan a constituir una red compleja de poros y canales que les dan la propiedad de funcionar como tamiz molecular.

Las cavidades normalmente se encuentran ocupadas por W moléculas de agua que se encuentran interaccionando a las paredes internas del cristal y que por calentamiento pueden ser liberadas, o reemplazadas por otro tipo de moléculas siempre y cuando las dimensiones y formas de tales moléculas y de los poros de la zeolita así lo permitan. Los cationes que neutralizan los tetraedros de AlO_4^- , se encuentran dentro de las cavidades pueden ser intercambiados por otros cationes si se mantiene en contacto con la solución apropiada⁽³³⁾. Por ejemplo en la siguiente reacción:

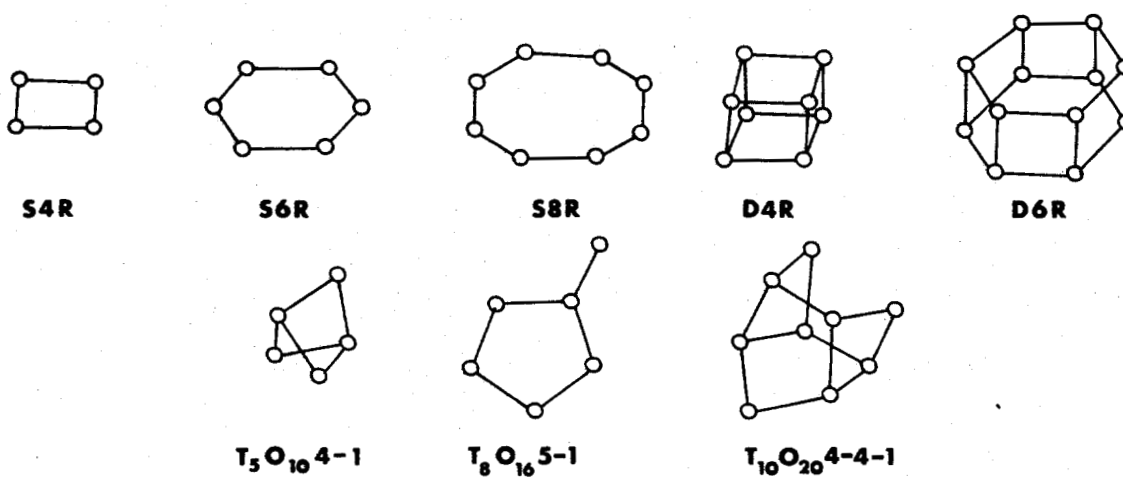


Los cationes sodio han sido sustituidos por el catión tetraamino platino II.

CLASIFICACION DE LAS ZEOLITAS

Se ha propuesto la clasificación de las zeolitas en base a sus propiedades estructurales por Smith⁽¹⁹⁾, Fisher⁽²⁰⁾, Meier⁽²¹⁾ y Breck⁽²²⁾.

El origen de la diversidad de zeolitas radica en el tipo del arreglo espacial de los tetraedros. Estos pueden disponerse espacialmente formando unidades poliédricas secundarias (SBU). Estas unidades se representan como sigue:



En algunos casos la estructura de la zeolita puede considerarse en términos de las unidades poliédricas participantes y que se indican a continuación:

Cubo octaedro truncado α (26-Hedron Tipo I)

Octaedro truncado β (14-Hedron Tipo I)

Estructura doble de 8 anillos, D8R,

Estructura doble de 6 anillos, DGR

Unidad γ , 18-Hedron

Unidad ϵ , 11-Hedron

En la estructura de cada zeolita se encuentra asociado un arreglo específico de los indicados anteriormente, denominados (SBU); unidad estructural secundaria, estos arreglos pueden ser clasificados en siete grupos:

Grupo	Unidad Estructural	Ejemplo
1	S4R	Analcima, gismondina
2	S6R	Erionita, ofretita, levinita, omega
3	D4R	A 2K-4
4	D6R	Faujasita, X, Y
5	Unidad T_5O_{10}	Natiolita, Escolécita
6	Unidad T_8O_{16}	Mordenita, Daquiardita
7	Unidad $T_{10}O_{20}$	Heulondita, clinoptilolita.

Estructura de canales internos en zeolita

La naturaleza del espacio vacío y la interconexión de estos espacios que podemos considerar como canales en el caso de zeolitas deshidratadas, es importante para determinar las propiedades físicas y químicas.

Se han clasificado tres tipos de canales, dependiendo de su orientación⁽¹⁶⁾.

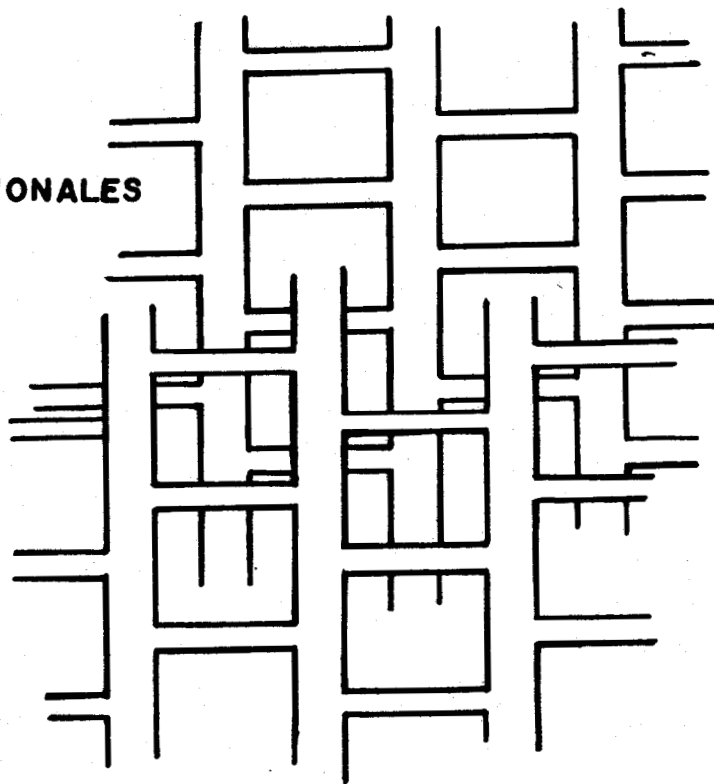
1. Sistema de Canal Unidimensional

Los canales se dirigen en una sola dirección, no existe intercomunicación entre ellos.

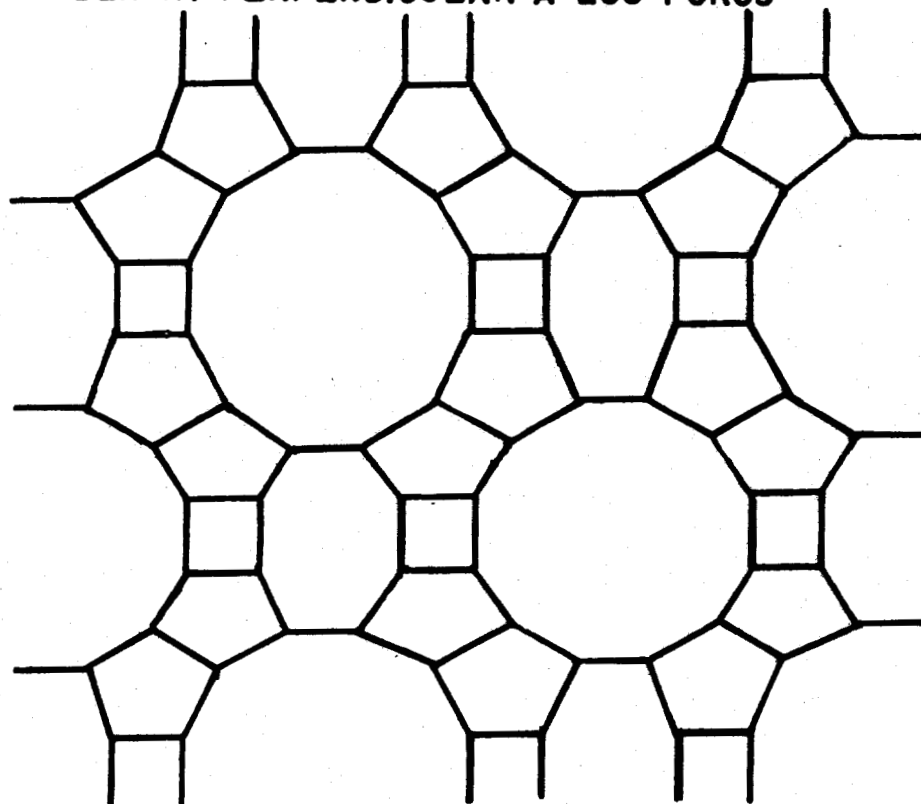
2. Sistema de Canal Bidimensional

Los principales canales se dirigen paralelos a (c) y están interconectados por pequeños canales en la dirección a, de tal forma que las moléculas pueden fluir en dos direcciones y un ejemplo donde se presenta este sistema es en la zeolita mordenita. Ver (Fig. 3 y 4).

**FIG. 3 CANALES BIDIMENSIONALES
EN MORDENITA**



**FIG. 4 SECCION TRANSVERSAL DE LA ESTRUCTURA
DE MORDENITA PERPENDICULAR A LOS POROS**



3. Sistema de canales en tres direcciones

Dependiendo de su tamaño podemos hablar de:

a. Canales equidimensionales

El diámetro de todos los canales es igual y a su vez están interconectados entre sí. Las moléculas pueden fluir en tres direcciones.

Las Zeolitas, Faujasita, Erionita, X e Y, presentan este tipo de canales. Ver (Fig. 5 y 6).

b. Canales no equidimensionales

Este segundo tipo consiste en la intersección de canales en tres direcciones y cuyo diámetro libre es diferente, pueden contener uno o dos canales equidimensionales que se une a un tercer canal más pequeño.

Dentro de este tipo se encuentran las zeolitas: Gmelinita, ofretita.

FIG. 5 SISTEMA DE CANALES EN LA DIRECCION
(I.I.O.) DE FAUJASITA Y ZEOLITA X E Y

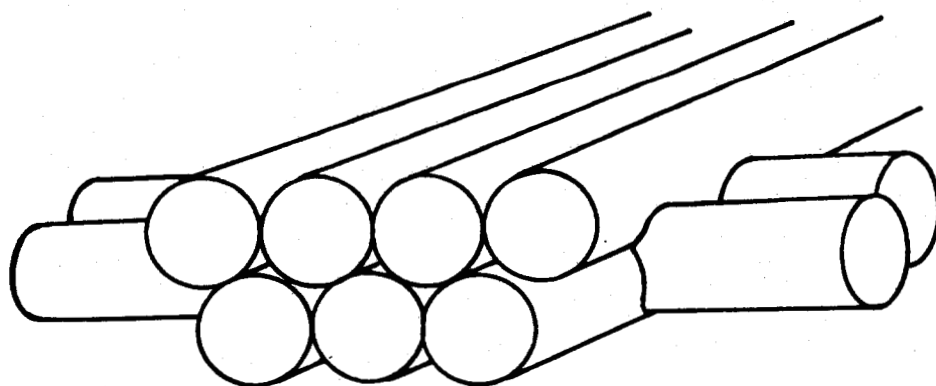
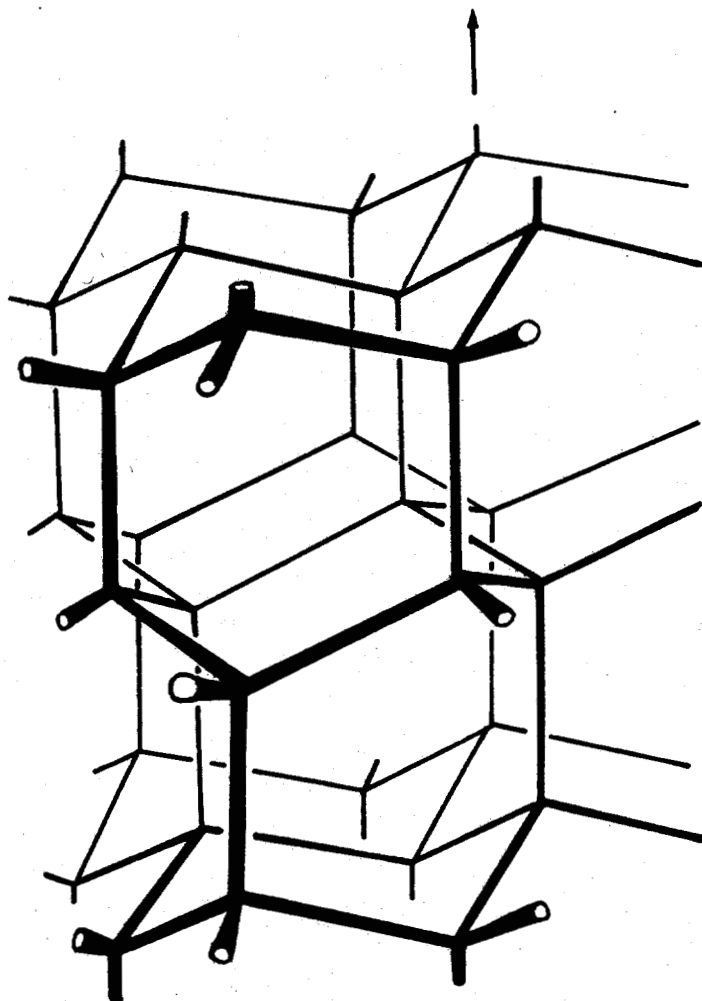


FIG. 6 LOS CANALES COMO UN ARREGLO
DE TUBOS TRASLAPADOS

PROPIEDADES Y USOS DE LAS ZEOLITAS

Las propiedades y usos de las zeolitas han sido objeto de estudio de muchas disciplinas científicas: química inorgánica, orgánica, fisicoquímica, bioquímica, cristalografía y catálisis.

La variedad de aplicaciones incluye: procesos de separación y recuperación de hidrocarburos, separación de los componentes del aire, protección de iones radiactivos de los desechos radiactivos, separación de los isótopos del hidrógeno, en catálisis para la transformación de hidrocarburos, en el craquéo catalítico, en donde fue usado por primera vez en 1962, actualmente el 95% de la capacidad instalada el cual corresponde a decenas de barriles diarios de petróleo emplean las zeolitas como catalizadores.

Las zeolitas no sólo existen como compuestos naturales sino que a partir de 1948 investigadores de la Union Carbide sintetizaron estos materiales haciendo su aparición las primeras zeolitas sintéticas^(3,7,16).

Entre las propiedades características de estos compuestos que podemos relacionar con su estructura se encuentran (25,16)

1. Alto grado de hidratación.
2. Baja densidad y un gran volumen vacío cuando está deshidratada.
3. Estabilidad térmica de la estructura durante el proceso de deshidratación.
4. Permite el intercambio iónico.
5. Los átomos dentro de la estructura están distribuidos regularmente formando cavidades o canales.
6. Adsorben gases y vapores.
7. Presentan propiedades catalíticas.

Dentro de esta variedad de propiedades presentadas por estos compuestos aquellas de interés para nosotros son las propiedades catalíticas

PROPIEDADES CATALITICAS DE LAS ZEOLITAS

Al analizar los diferentes trabajos efectuados sobre la participación de las zeolitas en procesos catalíticos es posible efectuar una clasificación de las mismas dentro de tres grupos que se mencionan a continuación (3,11,18,23,24).

- a. Catalizador ácido
- b. Empleo como soporte de especies catalíticas activas como ejemplo consideramos los metales soportados en estos materiales.
- c. Catalizador bifuncional.

a. Catalizador ácido

Es generalmente aceptado que un catalizador ácido es un catalizador capaz de producir iones carbonio sobre su superficie debido a la presencia de centros activos ácidos y básicos.

De acuerdo a Bronsted un ácido es una sustancia ca-

paz de ceder un protón, mientras que una base es aquella capaz de aceptarlo. Por otro lado, se considera un ácido según la definición de Lewis a los aceptores de pares de electrones y como base de Lewis a los donadores de estos pares de electrones.

Está demostrado que las zeolitas pueden presentar centros ácidos de Bronsted y/o de Lewis por lo cual estos materiales pueden catalizar reacciones en las que intervengan sitios activos de esta naturaleza.

b. Catalizador Monofuncional

Bajo ciertas condiciones las zeolitas que contienen metales pueden actuar como soporte inerte al depositar una fase activa sobre estos materiales. El caso más típico es el depósito de especies metálicas sobre estos materiales. Sin embargo ya que el estado del componente metálico depende de la composición y estructura de la zeolita las propiedades de estos catalizadores dependen significativamente del soporte zeolítico.

c. Catalizador bifuncional

Se conocen como catalizadores bifuncionales a aquellos materiales que pueden presentar actividades catalíticas diferentes. Generalmente estos catalizadores son producto de la combinación de dos materiales diferentes, entre los ejemplos más comunes de catalizadores bifuncionales se tiene a los que presentan actividades en reacciones de tipo ácido y de hidrogenación-deshidrogenación. Específicamente es factible combinar en el caso de metales depositados en zeolitas, la actividad ácida presentada por la zeolita propiamente dicha y la actividad hidrogenante-deshidrogenante del componente metálico.

ASPECTOS PRINCIPALES DE LAS ZEOLITAS GRUPO IV (16-25)

La estructura cristalina de las zeolitas del grupo IV está caracterizada por la unidad estructural D6R (estructura doble de 6 anillos), como la unidad de estructura secundaria SBU.

En este grupo se integran los minerales; Chabazita, gmelinita y faujasita, las zeolitas sintéticas; R, relacionada al mineral chabazita, zeolitas X e Y, relacionadas al mineral Faujasita, Zeolitas L y 2K-5.

ESTRUCTURA TIPO FAUJASITA

En este subgrupo se integran, Zeolita Natural Faujasita y zeolitas sintéticas X e Y, las cuales presentan una estructura esquelética Aluminosilicato topológicamente similar, sin embargo debido a la proporción de AlO_4 y SiO_4 diferentes entre los diversos Aluminosilicatos son especies distintas con características químicas y físicas diferentes.

070771

Su estructura cristalina es bastante estable y contienen el mayor espacio vacío dentro de todas las zeolitas conocidas. Esta última propiedad permite el acceso y difusión rápida de moléculas dentro de su estructura.

Las características generales de las Zeolitas Tipo Faujasita están dadas en la Tabla 1. Los datos de composición química indican una distribución compleja de cationes que incluyen Sodio, Calcio y cantidades variables de Potasio y Magnesio.

La composición química de las Zeolitas X e Y, está relacionada al método de síntesis. La diferencia se encuentra en la distribución de Si, Al dentro de los sitios tetraédricos, la cual está en función de la relación de $\frac{Si}{Al}$.

En Zeolitas X e Y la relación entre el número de átomos de Aluminio (N_{Al}) y la relación $\frac{Si}{Al}$ está dada por:

$$N_{Al} = \frac{192}{(1+R)}$$

donde $R = \frac{N_{Si}}{N_{Al}}$

TABLA 1. Zeolita: Faujasita

Grupo estructural: 4

COMPOSICION QUIMICA

Fórmula típica del óxido: $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Na}, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 \text{ SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Contenido celda unitaria: $\text{Na}_{12} \text{Ca}_{12} \text{Mg}_{11} ((\text{AlO}_2)_{59} (\text{SiO}_2)_{133}) \cdot 235 \text{ H}_2\text{O}$

Variaciones: K, Mg; observado en cantidades variables

DATOS CRISTALOGRAFICOS

Simetría:

Cúbica

Densidad: 1.95 g/cc

Grupo espacial:

Fd3m

Volumen celda unitaria 15,014 Å

Constante celda unitaria: $a = 2469 \text{ Å}$

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Estructura cristalina:

Octaedro truncado β , enlazados a través de unidades DGR; arreglo similar como se unen los átomos de carbono en el diamante.

SBU:

DGR, 16/ue Volumen vacío: 0.47 cc/cc

Sistema de canales:

Tridimensional

Apertura libre:

12-anillos 7.4 Å; 6 anillos 2.2 Å

Molécula adsorbida más grande:

$(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{N}$

Diámetro cinético:

8.0 Å

TABLA 2. Zeolita Y

Grupo estructural: 4

COMPOSICION QUIMICA

Fórmula típica del óxido: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8 \text{ SiO}_2 \cdot 8.9 \text{ H}_2\text{O}$

Contenido celda unitaria: $\text{Na}_{12} \text{Ca}_{12} \text{Mg}_{11} (\text{AlO}_2)_{56} (\text{SiO}_2)_{136} 250 \text{ H}_2\text{O}$

Variaciones: $\text{Na/Al } 0.7 \text{ a } 1.1; \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 1.5 \text{ a } 3$

DATOS CRISTALOGRAFICOS

Simetría:

Cúbica

Densidad: 1.92 g/cc

Grupo espacial:

Fd3m

Volumen celda: 14.9 a 15.3 Å³

Unitaria

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Octaedros truncados β , unidos a través de unidades DGR (prismas hexagonales).

SBU:

D6R

volumen vacío 0.48 cc/cc

Sistema de canales:

Tridimensional

Aperturas libres:

12 anillos, 7.4 Å, 6 anillos 2.2 Å

Molécula adsorbida más

grande:

$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$

Diámetro cinético:

8.1 Å

Los iones Aluminio N_{Al} en la celda unitaria de la Zeolita X varía de 96 hasta 77, en Zeolita Y N_{Al} es cerca de 76 a 48. Los valores de R varían de 1 a 5 para Zeolita X y de 1.5 hasta 3 para Zeolita Y.

En la Tabla 2 se presentan las propiedades generales de la Zeolita Y.

ASPECTOS PRINCIPALES DE LAS ZEOLITAS GRUPO VI⁽¹⁶⁻²⁵⁾

Las zeolitas del grupo VI presentan como unidad de estructura secundaria (SBU) la configuración T_8O_{16} , llamada también unidad de seis tetraedros (5-1).

En este grupo se integran los minerales: Mordenita, Dachiardita, Ferrierita, Epistilbita, Bikitaita, Zeolita sintética Mordenita de poro grande (zeolón).

MORDENITA

La zeolita mordenita posee una mayor cantidad de átomos de silicio en su estructura que las zeolitas de tipo faujasita, la relación $\frac{Si}{Al}$ es aproximadamente de 5.

La estructura cristalina consiste de anillos de cuatro y cinco miembros tal como se muestra en la Fig. 4. Su alta estabilidad térmica ha sido atribuida precisamente a la presencia de un gran número de estos anillos de cinco miembros energéticamente similares.

TABLA 3. Propiedades generales de la zeolita tipo mordenita

Grupo estructural:	6	
Otra designación:	Ptibolita, arduinita, flokita, deeckita	
COMPOSICION QUIMICA		
Fórmula tipo óxido:	$\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ SiO}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	
Fórmula celda unitaria:	$\text{Na}_8 (\text{AlO}_2) (\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$	
Variaciones:	$\text{Si}/\text{Al} = 4.17$ a 5; $\text{Na Ca} > \text{K}$	
DATOS CRISTALOGRAFICOS		
Simetría:	Ortorrómbica	Densidad: 2.13 g/cc
Grupo espacial:	CmCn	Volumen celda unitaria: $2794 \text{ \AA}^3$
PROPIEDADES ESTRUCTURALES		
Estructura cristalina:	Cadenas complejas de anillos de 5 tetraedros enlazados a través de anillos de 4. Las cadenas consisten de anillos de 5 tetraedros de SiO_4 y un sólo tetraedro de AlO_4 . El sistema principal es paralelo a C; pequeños canales paralelos a.b (Ver Fig. 3).	
SISTEMA DE CANALES		
Apertura libre	12 anillos $\perp$ al eje C $6.7 \times 7.0 \text{ \AA}$ 8 anillos $2.9 \times 5.7 \text{ \AA} \perp$ a 6	
Molécula adsorbida más grande:	C_2H_4	
Diámetro cinético:	$3.9 \text{ \AA}$	

TABLA 4. Propiedades generales Mordenita Sintética

Grupo estructural: 6
 Otra designación: Zeolón

COMPOSICION QUIMICA

Fórmula tipo óxido: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9-10 \text{ SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Fórmula celda unitaria: $\text{Na} \cdot 87 (\text{AlO}_2) 8.7 (\text{SiO}_2) 39.3 \quad 24 \text{ H}_2\text{O}$

Variaciones: $\text{Si}/\text{Al} = 4.5 \text{ a } 5$

PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Estructura cristalina: La disposición espacial de los tetraedros es similar a la zeolita natural.

SBU: Unidad estructural $\text{T}_{8\text{O}_{16}}$ o 5-1

Sistema de canales: Bidimensional paralelo a a y c

Apertura libre: 12 anillos $\perp$ a C; $6 \times 7 \times 7 \text{ \AA}$

Molécula adsorbida más grande:



Díámetro cinético: $6.2 \text{ \AA}$

En la zeolita deshidratada las moléculas pequeñas pueden difundirse libremente a través de los canales, pero para las moléculas grandes el sistema permite únicamente el movimiento en una dimensión, pudiendo además estar sujeta a limitaciones difusionales por bloqueo de los poros o por la presencia de materiales amorfos o cationes en los canales. Los gases como N_2 y O_2 son rápidamente adsorbidos mientras que hidrocarburos tales como CH_4 son adsorbidos lentamente.

La forma sintética conocida como Mordenita de poro grande no presenta problemas difusionales, esto se debe a que el diámetro de poro es mayor, no posee materiales extraños, los cuales podrían ser la causa de bloqueo en los poros de la zeolita natural.

En la Tabla 3 y 4 se presentan las propiedades generales de la Zeolita Mordenita Natural y Sintética.

LA ACIDEZ EN ZEOLITAS

Modelos de acidez

Los primeros trabajos reportados sobre las propiedades catalíticas de las zeolitas X e Y^(26,27), fueron ampliadas por investigaciones que detectaron la presencia de centros ácidos y grupos hidróxilos en estos catalizadores^(26,28,29). Los métodos utilizados para medir la acidez en los catalizadores Silico-Alúmina dieron resultados que condujeron a concluir que estos materiales presentan diferencias con las zeolitas. En contraste con los catalizadores Silico-Alúmina, las zeolitas presentan la facilidad de intercambiar cationes polivalentes, los cuales aumenta considerablemente el número de sitios protónicos⁽²⁸⁾. En 1963 Hirschler⁽³⁰⁾ sugirió que la acción polarizante del catión tiende a dejar libre el protón del grupo hidróxilo que está unido al Silicio o al Aluminio, o a un protón del agua adsorbida sobre el mismo catión, entre más fuerte sea el campo electrostático del catión dará como resultado una mayor acidez.

mite caracterizar los sitios ácidos de Bronsted y de Lewis^(32,33). La concentración ácida se determina cuantitativamente y se efectúa mediante la absorción con piridina, recientemente se ha utilizado 2-6-dimetil piridina para diferenciar los centros ácidos de Bronsted y de Lewis ya que el impedimento estérico en el Nitrógeno evita su coordinación con los átomos de Aluminio.

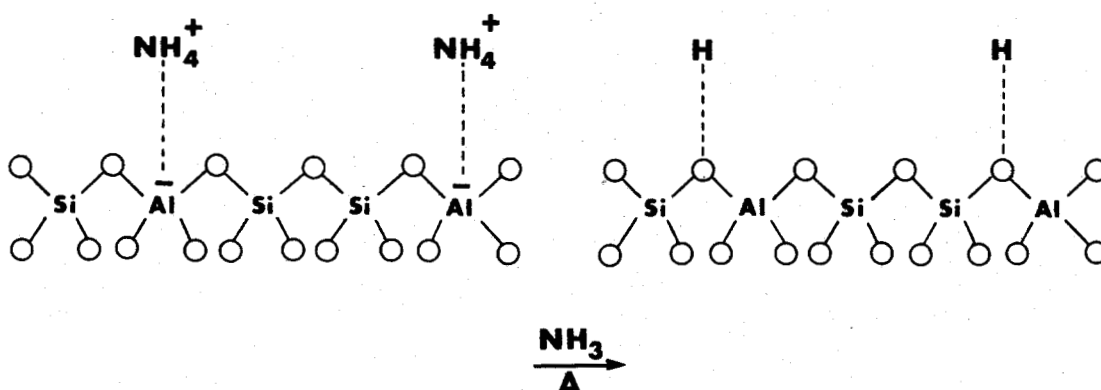
La espectroscopía de RMN también se ha empleado para caracterizar la movilidad del protón y su interacción con los cationes mediante el estudio de la relajación y de la amplitud de la línea⁽³⁴⁻³⁵⁾.

También es factible conocer el número de centros ácidos en zeolitas amoniadas midiendo la cantidad de Oxígeno utilizado para oxidar el ión amonio⁽³⁶⁾.

Los sitios ácidos pueden ser generados de varias maneras:

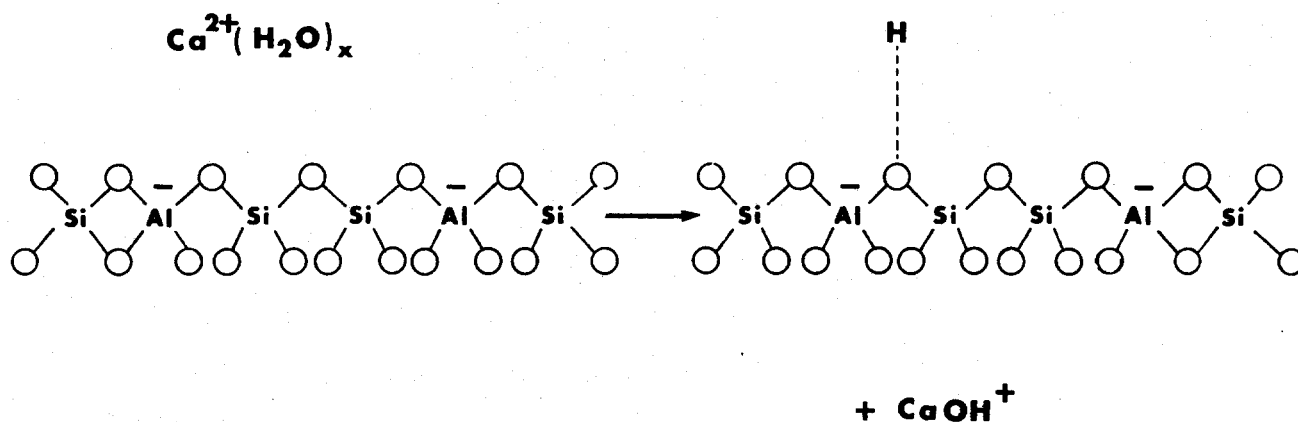
1. La descomposición térmica de zeolitas intercambiadas con iones amonio produce la forma protonada creando por consiguiente los sitios ácidos^(16,37). En esta descom-

posición térmica se desprende Amoníaco e Hidrógeno el que va a unirse con el oxígeno para formar el grupo hidróxilo.



A altas temperaturas se produce la deshidroxilación o sea la pérdida del grupo hidroxilo formándose agua y sitios ácidos de Lewis.

2. Por hidrólisis de cationes divalentes. Se ha comprobado la formación de grupos hidróxilos en las zeolitas intercambiadas con cationes polivalentes la cual es debida a disociación de la molécula de agua ocasionada por los campos electrostáticos generados por el catión.



El número de grupos hidroxilos está relacionado al poder polarizante del catión^(38,39).

3. La reducción con Hidrógeno de cationes metálicos de transición también produce H^+ -zeolitas.

4. Los sitios ácidos de Bronsted son también generados por cationes divalentes soportados en Zeolitas que reaccionan con compuestos haluro a temperatura ambiente y con CO_2 en el intervalo de temperatura de 150-400°C.

En la actualidad los trabajos publicados señalan la dificultad de encontrar una correlación directa y general entre acidez y actividad catalítica debido a que es imposible determinar cuáles sitios ácidos son efectivamente activos en los procesos catalíticos.

A continuación comentaremos algunos tópicos relacionados con la dificultad que se presenta al determinar la fuerza ácida.

1. Movilidad del protón

Las dificultades se originan en las propiedades del protón mismo y depende de varios factores: pretratamiento de las zeolitas, especies adsorbidas, intervalos de temperatura.

El movimiento del protón considera dos fenómenos:

a. Los protones en cavidades inaccesibles pueden ser atraídos por especies adsorbidas como agua y cationes polivalentes.

b. La frecuencia del salto dependerá del reactivo titulante.

2. Número de sitios activos

Mientras que las medidas de acidez suministran valores cercanos a 10^{21} , 10^{20} sitios por gramo, de acuerdo con

el número de sitios ácidos potenciales, los estudios de la actividad dan resultados cercanos a estos valores sólo cuando se efectúa su envenenamiento con bases.

3. Adsorción competitiva sobre el catión y centros ácidos

Los resultados catalíticos y de adsorción sugieren que hay una adsorción competitiva de un reactivo R sobre el catión y los sitios ácidos de una zeolita.

PROPIEDADES CATALITICAS DEL METAL

En los catalizadores metal-zeolita los sitios activos no están constituidos solamente por la fase metálica, sino por otra serie de especies asociadas con la estructura zeolítica, tales como protones, cationes, sales ocluidas y defectos de la estructura cristalina como es el caso de átomos de aluminio tricordinados. Estos sitios adicionales y especialmente los sitios ácidos, pueden desempeñar un papel directo en las reacciones conocidas como bifuncionales o polifuncionales o afectar las propiedades catalíticas del metal. Estas propiedades desde luego pueden estar condicionadas por propiedades electrónicas del metal.

A continuación comentaremos algunos de los aspectos relacionados con la accesibilidad del metal, localizado en el interior de las zeolitas. La actividad catalítica estará influenciada por la dispersión y accesibilidad del reactivo a las partículas metálicas.

El metal localizado dentro de las cavidades de las zeolitas puede ser innacesible a moléculas de reactivo muy voluminosas que no pueden entrar al sistema poroso principal,

o que presenten una difusión muy lenta. Como sería el caso de la inactividad de PtCaY al 0.53% en peso de metal en la reacción de hidrogenación de mesitileno cuando el platino se encuentra exclusivamente en el interior de las zeolitas⁽⁴⁰⁾.

En cambio el Benceno fue hidrogenado selectivamente en presencia de trietilbenceno sobre Pt-Faujasitas. Sin embargo la estereoselectividad a la entrada de los poros juega un papel menos importante en las faujasitas debido a la apertura comparativamente grande del sistema de poros en estas zeolitas.

Si los poros son bloqueados por moléculas adsorbidas fuertemente, los reactivos no podrán entrar ni difundirse dentro de los poros zeolíticos. Kubo et al⁽⁴¹⁾ observaron que la velocidad de hidrogenación de etileno sobre PtNaY al 0.5% disminuye rápidamente con el tiempo si la corriente de Hidrógeno contiene vapor de agua, por otro lado encontraron que no se presenta desactivación si el catalizador es preparado por impregnación de sal de Pt debido a que en estas condiciones casi todo el metal se encontraría en el exterior de la zeolita, Martynyuk et al⁽⁴²⁾

han demostrado que las actividades de zeolitas para con la descomposición de H_2O_2 es mucho más baja que sobre catalizadores Pt/SiO_2 , esto demuestra claramente que la difusión de las moléculas de reactivo hacia los sitios activos está impedida por la condensación de agua en los poros. Similarmente Turkevich et al.⁽⁴³⁾ demostraron que el platino soportado en la zeolita es activo para la hidrogenación de etileno y poco activo en la descomposición de H_2O_2 y diferente para el platino localizado en la superficie externa. Los residuos carbonáceos formados durante la reacción pueden bloquear los poros conduciendo a una desactivación del catalizador. Este bloqueo de poros por los productos de reacción es común en la condensación de olefinas, ciclización y reacciones de aromatización. Los defectos en la estructura cristalina también pueden restringir la difusión de las moléculas reaccionantes, hacia los sitios activos. La actividad en la hidrogenación de benceno presenta una disminución después de tratar térmicamente el catalizador PtNaHY cerca de 600°C , lo cual fue atribuido a defectos del cristal producidos durante el tratamiento térmico, el cual impide la difusión de las moléculas por el bloqueo de los poros del catalizador⁽⁴⁴⁾.

Aún cuando las moléculas puedan penetrar y difundirse libremente en el interior de los canales, en algunos casos no podrán interactuar con las partículas metálicas localizadas en el sistema de poros secundarios, (unidad sodalita y prisma hexagonal, ya que estas cavidades tienen una apertura limitada de $2.2 \text{ \AA}$). Minachev et al^(45,46) han estudiado con detalle la influencia que tienen las temperaturas de pretratamiento y de reducción sobre la actividad en los catalizadores PtNaY al 0.6% con la hidrogenación de etileno. Observaron que el calentamiento del catalizador en aire, entre 550 y 650°C conduce a una mayor actividad. Esto fue interpretado gracias al trabajo de Gallezot⁽⁴⁷⁾, el cual demuestra que bajo estas condiciones de tratamiento y la reducción posterior, el platino permanece atrapado en la cavidad sodalita donde es inaccesible tanto para la quimisorción de Hidrógeno como para las moléculas reaccionantes. Minachev et al⁽⁴⁷⁾ observaron una mayor conversión a Etano, cuando trabajaron con muestras pretratadas en aire entre 200 y 380°C y reducidas entre 200 y 380°C, bajo estas condiciones debido a que el platino está 100% disperso en la gran cavidad. Gallezot et al⁽⁴⁴⁾ al efectuar su estudio sobre catalizadores PtNaNH₄Y

070771

pretratados en aire a 600°C y reducidos a 300°C, encontraron que la velocidad de hidrogenación de Benceno por peso de catalizador se incrementa continuamente, a medida que el catalizador se trata térmicamente a temperaturas más altas, mientras que el turnover se mantiene constante. Este comportamiento fue evidenciado por trabajos anteriores⁽¹⁶⁾ mostrando que los átomos de platino no disponibles para la quimisorción de Hidrógeno y para la reacción migran fuera de las cavidades sodalita para formar partículas de 15 a 20 Å^o que quimisorben Hidrógeno y catalizan la reacción en una gran cantidad.

Todos los resultados anteriores, favorecen el considerar que todas las posibles causas de inaccesibilidad del metal deben de tomarse en cuenta antes de efectuar las interpretaciones de los datos cinéticos. Otro punto que generalmente no se toma en consideración en los diferentes trabajos son las limitaciones de las velocidades de reacción por la difusión en los poros de la zeolita.

Es interesante considerar también los factores que afectan a los sitios activos en el interior del cristal de la zeolita o en la superficie externa y por este motivo se-

r  necesario considerar la influencia del tamaño de partícula y los efectos del soporte.

En lo que se refiere a las zeolitas metálicas (de manera más general, los catalizadores metálicos soportados) la influencia de la disposición de los átomos en la superficie de las partículas metálicas sobre las propiedades catalíticas ha sido más difícil de conocer. Las proporciones relativas de átomos en esquinas, v rtices y caras están relacionadas con el cambio de tamaño de partícula, pero las estadísticas de átomos superficiales y sus implicaciones en catálisis permanecen a nivel especulativo. Se ha mostrado recientemente⁽²⁶⁾ que las partículas de Pt localizadas en el interior de Zeolitas Y presentan el empaquetamiento normal fcc del metal en presencia de Hidrógeno por lo tanto no es necesario considerar una estructura especial tal como el empaquetamiento atómico icosaédrico con el fin de explicar las propiedades catalíticas de estos materiales. Por otro lado, las propiedades electrónicas de pequeñas partículas también han sido objeto comparativamente de un mayor estudio y los cambios de estas propiedades con el tamaño de partícula y con el soporte ha sido necesario considerarlos para interpretar los da-

tos cinéticos de platino y paladio depositados en el interior de las zeolitas.

En el estudio de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, Dalla Betta y Boudart⁽¹³⁾ encontraron que el Turnover(N) para la hidrogenación de Etileno es la misma sobre aglomerados de Platino localizados en las grandes cavidades de la Zeolita PtNaY al 0.54% que sobre PtSiO₂ al 0.53%. Sin embargo si se encuentran presentes cationes multivalentes N es aproximadamente cuatro veces mayor en la Zeolita. Se relacionó este incremento en la actividad con el efecto del campo electrostático del catión y se sugirió que los aglomerados de Pt deficientes en electrones se comportan de una manera más similar al Iridio, el cual tiene un mayor porcentaje de carácter "d" y que por lo tanto serán más activos que el platino para la hidrogenación de etileno.

Gallezot et al⁽⁴⁴⁾ al estudiar la reacción de hidrogenación de Benceno encontraron que las velocidades de esta reacción sobre partículas de 10 Å de Pt en Zeolitas PtNaHY son comparables a las que presenta los catalizadores de

tos cinéticos de platino y paladio depositados en el interior de las zeolitas.

En el estudio de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, Dalla Betta y Boudart⁽¹³⁾ encontraron que el Turnover(N) para la hidrogenación de Etileno es la misma sobre aglomerados de Platino localizados en las grandes cavidades de la Zeolita PtNaY al 0.54% que sobre PtSiO₂ al 0.53%. Sin embargo si se encuentran presentes cationes multivalentes N es aproximadamente cuatro veces mayor en la Zeolita. Se relacionó este incremento en la actividad con el efecto del campo electrostático del catión y se sugirió que los aglomerados de Pt deficientes en electrones se comportan de una manera más similar al Iridio, el cual tiene un mayor porcentaje de carácter "d" y que por lo tanto serán más activos que el platino para la hidrogenación de etileno.

Gallezot et al⁽⁴⁴⁾ al estudiar la reacción de hidrogenación de Benceno encontraron que las velocidades de esta reacción sobre partículas de 10 Å de Pt en Zeolitas PtNaHY son comparables a las que presenta los catalizadores de

$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ o Pt/SiO_2 . Sin embargo no cambia con el número de sitios de Bronsted o con la deshidroxilación, indicando que las propiedades ácidas de la zeolita no tienen una influencia apreciable. Tomando en consideración el hecho de que las partículas de platino localizadas en las grandes cavidades pueden interaccionar únicamente con moléculas de Benceno en las cuatro ventanas de las grandes cavidades, se condujo que el platino ocluido debe ser ligeramente más activo que partículas más grandes en un soporte no zeolítico. Por otro lado, se encontró que (N) era cerca de tres veces mayor sobre cristalitos de 15 a 20 Å de Pt ocluidos en microcristales de zeolitas que sobre partículas de 10 Å de las grandes cavidades. Se ha sugerido que durante el crecimiento de las partículas de 15 a 20 Å muchos enlaces Si-O-Al deben ser rotos produciendo átomos de aluminio tricordinados. Estas especies localizadas en la vecindad inmediata del metal podrían proporcionar sitios adicionales para la adsorción del Benceno o su campo electrostático podría incrementar la reactividad de las moléculas. Los experimentos de envenamiento con amoníaco confirman la hipótesis de acuerdo a lo cual estos sitios adicionales están participando en el aumento de velocidad.

Nacache et al.⁽⁴⁹⁾ encontraron que la velocidad de hidrogenación de ciclopropano a 295°K es 100 veces más rápida sobre partículas de platino de 10 Å o en partículas de 15 a 20 Å con zeolitas PtNaY que sobre catalizadores Pt/Al₂O₃ o Pt/SiO₂. La presencia de cationes Ce³⁺ produce un incremento de velocidad del triple mientras que los sitios de Bronsted y el tamaño de partícula no ejercen ninguna influencia. De este trabajo se concluyó que estos datos no pueden interpretarse en términos de la deficiencia electrónica del metal y que podría pensarse que este aumento de velocidad de las zeolitas podría deberse al efecto del campo electrostático de la zeolita al desestabilizar el anillo tensionado del ciclopropano por lo que incrementaría su reactividad. Por consiguiente el incremento de actividad del PtCeY podría deberse al efecto aditivo del campo electrostático de los cationes Ce³⁺.

En el trabajo de Figueras et al.⁽⁵⁰⁾ se encontró que las actividades de las zeolitas PdY en la reacción de hidrogenación de Benceno son incrementados por la presencia de sitios de Bronsted o cationes multivalentes. Fue propuesto que el paladio al interaccionar con los sitios

aceptores de electrones se convierte en una especie deficiente en electrones y tiende a comportarse de una manera similar al Rodio el cual es más activo que el Paladio para esta reacción particular.

Sensibilidad del metal ante el envenenamiento, según el trabajo de Rabo et al⁽⁵¹⁾ se encontró que la velocidad de la isomerización de n-hexano sobre Zeolita PtCaY al 0.5% que contenía platino atómicamente disperso, no era modificada por la presencia de Tiofeno (10 ppm) en el hidrocarburo alimentado, mientras que las zeolitas impregnadas con platino y que contienen partículas más grandes eran desactivadas rápidamente. De acuerdo a estos autores el platino disperso atómicamente se combina con menor fuerza con el azufre que en el caso de partículas que presentan baja dispersión y también se enlazan con mayor fuerza con el Hidrógeno de tal manera que esta evita aún más la reacción de envenenamiento.

Se ha sugerido⁽⁵²⁾ que la resistencia al envenenamiento con azufre podría deberse a una energía de enlace menor de los átomos de azufre con los aglomerados de platino deficiente en electrones.

Chukin et al⁽⁵³⁾ encontraron que el Paladio en una Zeolita PdNaNH_4Y desaluminizada presenta una fuerte resistencia al envenenamiento con azufre, debido a la transferencia electrónica del paladio a los sitios protónicos fuertes, lo que impide al metal de interaccionar con los átomos de azufre aceptores de electrones. Esto es comprobado al efectuar el intercambio de los protones con iones Na^+ en solución de NaOH lo que ocasiona una disminución en la resistencia al azufre del catalizador, ocasionando una drástica disminución en la velocidad de hidrogenación del O-Xileno conteniendo un 0.5% de Tiofeno.

Gallezot et al⁽⁴⁴⁾ encontraron que el envenenamiento de Platino con amoníaco en catalizadores PtY y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ es función del tamaño de partícula, entre más pequeño sea el tamaño de partícula, mayor será el efecto de envenenamiento en la Hidrogenación de Benceno y la temperatura de regeneración al vacío.

Esto permitió concluir que debido al efecto de tamaño intrínseco las partículas más pequeñas y especialmente las partículas de $10 \text{ \AA}$ localizadas en el interior de las zeolitas tiene el carácter deficiente en electrones más pronunciado y son envenenadas en mayor magnitud por las molé-

culas de amoniaco donadores de electrones. El envenenamiento con azufre también se demostró que era dependiente del tamaño de partícula. Los átomos de azufre aceptores de electrones son removidos con mayor facilidad de las partículas muy pequeñas deficientes en electrones.

De la discusión que hemos efectuado previamente aparece de una manera clara que el Platino y Paladio localizados en el interior de las zeolitas tipo faujasita, presentan actividades catalíticas significativamente diferentes de las observadas en estos metales sobre soportes no zeolíticos. En un gran número de casos, estas grandes discrepancias pueden explicarse en términos de la accesibilidad del metal gracias a un mejor conocimiento de la dispersión metálica y de su localización. Sin embargo, sus actividades catalíticas siguen siendo no usuales y esta se atribuye preferentemente a las modificaciones de las propiedades electrónicas del metal. La pregunta de cuáles de estas modificaciones son debidas al efecto del tamaño intrínseco o a un efecto del soporte que considere una transferencia electrónica del metal hacia la zeolita queda a discusión.

CAPITULO II

DATOS EXPERIMENTALES

PREPARACION Y ACTIVACION DE LOS CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores metal-zeolita, (11,54-56) comprende dos etapas.

- a. La introducción del metal o precursor metálico dentro de las cavidades de la zeolita.
- b. Los tratamientos que determinan la dispersión final del metal.

se ha enunciado que la dispersión de metales soportados en zeolitas depende de su preparación y activación y desde luego determinará su empleo en las diferentes reacciones que catalizan.

Los catalizadores fueron preparados utilizando el método de intercambio iónico⁽⁵⁴⁾. Este consiste en la reacción de sustitución de los cationes originales de la zeolita por

cationes simples o complejos en solución acuosa en los cuales el ión metálico presente en la solución sustituye al catión localizado en el interior de la zeolita. La sal utilizada fue $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+} \text{Cl}_2$; esta permite obtener catalizadores con alta dispersión metálica, resistentes al azufre y propiedades catalíticas superiores a aquellos preparados con ácido cloroplatínico. (57)

Se prepararon dos series de catalizadores en diferentes concentraciones:

Serie (1): PtHNaY , PtHY , Pt-Mordenita

Serie (2): PtCaY , PtCeY

Preparación de Catalizadores Serie (1)

La manera como se prepararon los catalizadores, serie (1), se expone en los siguientes pasos:

Se peso una determinada cantidad de zeolita (NaY , NH_4Y , Mordenita) se sometió a deshidratación en una estufa durante una hora a 110°C .

070771

Se preparó una solución acuosa de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ de una concentración determinada, con el fin de obtener el porcentaje deseado del metal intercambiado dentro de la zeolita.

Luego se efectúa el intercambio iónico, tomando cierta cantidad de zeolita y añadiendo un volumen adecuado de solución de la sal, posteriormente la mezcla se somete a agitación durante casi veinte horas, con el objeto de lograr el máximo intercambio. Al finalizar el proceso se filtra la muestra, se lava con agua tridestilada, luego se seca en una estufa durante varias horas, obteniéndose de esta manera sintetizado el catalizador intercambiado.

Preparación de catalizadores Serie (2), Catalizador PtCeY

La zeolita (NaY) se llevó a una estufa para deshidratación, luego se pesó la cantidad requerida para el intercambio con Cerio. Se prepararon 100 ml de solución de sulfato de Cerio(III) al 0.4%, se ajustó el pH a 5 con H_2SO_4 al 1%. Luego la solución anterior se mezcló con cierta canti-

dad de zeolita, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente durante 20 horas, posteriormente se filtró, se lavó con agua tridestilada, finalmente se secó en una estufa, obteniéndose la zeolita intercambiada CeY.

La zeolita obtenida en el paso anterior, se le agregó una solución de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$; utilizando un volumen adecuado para obtener un intercambio al 1% de platino. La mezcla se mantuvo en agitación, por espacio de 20 horas a temperatura ambiente, finalmente se filtró y se secó, obteniéndose así el catalizador PtCeY.

Preparación del catalizador PtCaY

La zeolita NaY, se deshidrató en una estufa a 110°C , por varias horas, posteriormente se le adicionó 100 ml de solución de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ manteniéndose en agitación la mezcla por espacio de 20 horas, al final se filtró y se secó, obteniéndose el catalizador intercambiado CaY.

La zeolita intercambiada CaY del paso anterior, se le agregó un volumen adecuado de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, con el objeto

de tener un porcentaje de intercambio de Pt al 1%. Esta mezcla también se mantuvo en agitación por 20 horas, a temperatura ambiente. Finalmente se filtra y se seca, obteniéndose el catalizador PtCaY.

Tratamiento de los catalizadores

Los catalizadores metal-zeolita, son sometidos a tratamientos térmicos y químicos apropiados con el fin de descomponer el complejo presente, reducir los iones de Pt, permitir la migración y dispersión del metal en los diferentes sitios de la zeolita, la cual es un factor determinante en la actividad y selectividad del catalizador.

La importancia de estos tratamientos es corroborada también por publicaciones difundidas con este aspecto, el cual muestra que la forma de preparar, calcinar y reducir, tiene un mayor efecto sobre la actividad, selectividad, como es el caso de los catalizadores PtY⁽⁵⁷⁾.

Kubo y colaboradores⁽⁵⁸⁾ encontraron que para catalizadores PtNaY, calcinados en aire a 300°C, conduce a una

máxima quimisorción de Hidrógeno, actividad en Hidrodemetilación de Tolueno y deshidrogenación de Ciclohexano.

Dalla Betta y Boudart⁽⁵²⁾ han mostrado que la descomposición del Ión $\text{Pt}(\text{NH}_3)^{2+}$; intercambiado con zeolita Y a 350°C en oxígeno, bajo reducción con Hidrógeno contiene aglomerados metálicos de platino altamente activos para Hidrogenación, Isomerización e Hidrogenólisis.

La obtención de platino altamente disperso en Zeolitas Y, debido a tratamientos preliminares con aire a 350°C, fue confirmado también por Gzaran⁽⁵⁹⁾.

Gallezot y colaboradores, también encontraron platino altamente disperso y alta actividad favorecida por procedimientos adecuados de calcinación^(44,49).

Rabo y colaboradores⁽⁵¹⁾, reportaron que puede obtenerse platino disperso atómicamente por reducción de una zeolita 0.5% PtCaY. Kubo y colaboradores⁽⁵⁸⁾ fueron los primeros en investigar en detalle la influencia de las condiciones de tratamientos sobre la dispersión del platino, encontrando que se forman partículas de 15 a 55 Å, al tratar

térmicamente la zeolita PtNaY 0.25% en aire, a 300°C, seguido por reducción de Hidrógeno a 500°C durante 3 horas.

En el caso de la zeolita PdNaNH₄Y, la cual fue estudiada por difracción de Rayos X, microscopía electrónica, para caracterizar la posición del catión, la dispersión y las propiedades del paladio como una función del tratamiento bajo oxígeno e hidrógeno, se llegó a la conclusión que la posición del catión y el estado final de dispersión, están determinados por la temperatura de activación bajo oxígeno⁽⁵⁶⁾. El catalizador se somete a calentamiento entre 290-870°K, bajo flujo de oxígeno, las modificaciones estructurales del catalizador se van observando por el registro de patrones de difracción de rayos X, los cuales van indicando el rearrreglo de los cationes por desorción de las moléculas de NH₃ y H₂O.

Minachev et al⁽⁶⁰⁾ han mostrado que la reducción de los cationes metálicos de transición en zeolitas está acompañado por una migración del metal a la superficie externa del cristal de zeolita. Dicha migración, tamaño del cristal o reducción no puede depender solamente del contenido metálico, sino que dependen de otros factores, tales como naturaleza química del catión, grado de intercambio iónico, la relación Si/Al, la posibilidad de migración de los cationes a sitios ocultos,

tales como el prisma hexagonal en zeolitas X e Y, la localización del catión en el enrrejado antes de la reducción, el cual vuelve a depender sobre el nivel de intercambio, la energía del enlace del catión, el grado de hidrólisis y la apertura de los poros de la zeolita.

El factor de migración durante el tratamiento, también ha sido analizado, por ejemplo, en la medida de la actividad catalítica, en la hidrogenación de benceno, estudiada en función de la temperatura de reducción, en donde se ha encontrado una relación directa de la actividad con dicha temperatura de reducción, debido a que los átomos de paladio inaccesibles de la unidad sodalita, salen para formar partículas activas de $20\text{\AA}^{(61)}$.

En otro reporte, se ha demostrado por análisis de la estructura cristalina, que las partículas metálicas se forman en la cavidad sodalita por reducción con hidrógeno entre 300 y 470°K , a temperaturas más altas de reducción se produce la migración y sinterización de estos átomos hacia los canales para formar partículas de $20\text{\AA}^{(62)}$.

En el caso de Mordenita por efectos de los tratamientos la aglomeración de los átomos metálicos se incrementa

considerablemente debido a la mayor proximidad de los átomos metálicos⁽⁶³⁾.

Las condiciones de tratamiento de los catalizadores utilizados en este trabajo fueron las siguientes (Fig.7.):

a. Calcinación del catalizador en flujo de oxígeno. Se inició desde temperatura ambiente, llevando la temperatura hasta 180°C, aquí se estabilizó durante dos horas, luego de este tiempo se condujo a la temperatura de 450°C donde permaneció durante 12 horas. Esta etapa tiene por finalidad descomponer el complejo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ sin reducción significativa del ión Pt^{2+} .

b. Se somete el catalizador en un flujo de nitrógeno a 300°C por dos horas, para extraer el agua residual. El flujo de nitrógeno no afecta en nada la textura del catalizador.

c. Reducción del catalizador en flujo de hidrógeno, primero durante dos horas a 300°C y posteriormente otras 2 horas a 450°C.

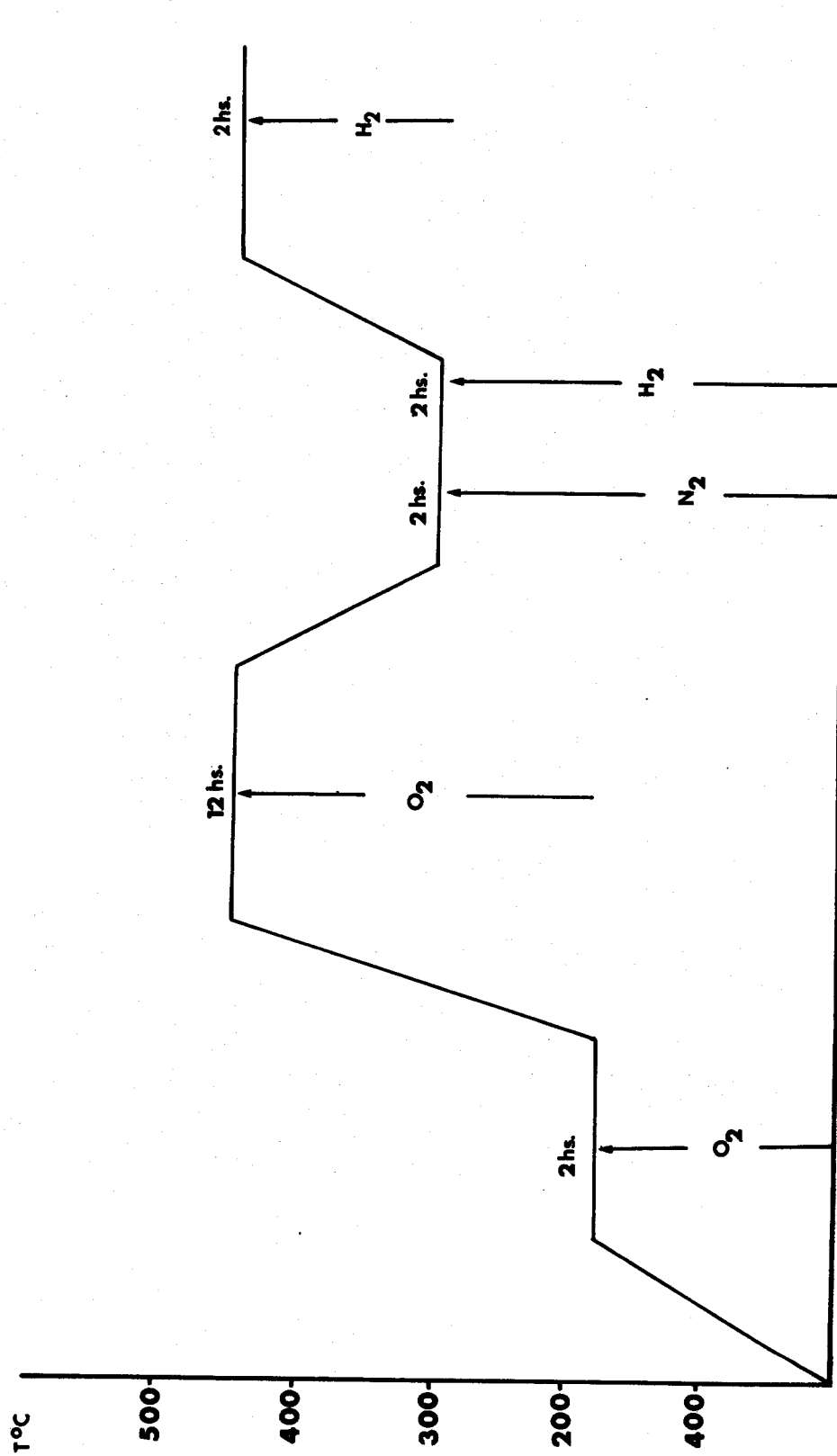


DIAGRAMA DE TRATAMIENTOS

FIG. 7

El flujo de los gases en todos los casos fue de 1 ml/seg a través de un reactor en forma de U de lecho fijo poroso, en donde se deposita el catalizador (Fig. 8).

El sistema se coloca dentro de un horno eléctrico, el aumento de temperatura se hace lento, a una velocidad de calentamiento aproximado de 50°C/hora.

El catalizador así tratado estará listo para ser utilizado en la reacción catalítica. Los catalizadores obtenidos y sus contenidos metálicos son reportados en la Tabla 5.

Para corroborar el grado de intercambio de metal en la zeolita, los catalizadores se analizaron utilizando el método de absorción atómica, obteniéndose los resultados que se indican para cada uno de los catalizadores en la Tabla 5.

C CATALIZADOR
O ORIFICIO PARA
TERMOPAR
H HORNO

V PLACA DE VIDRIO
POROSO
T TERMOPAR

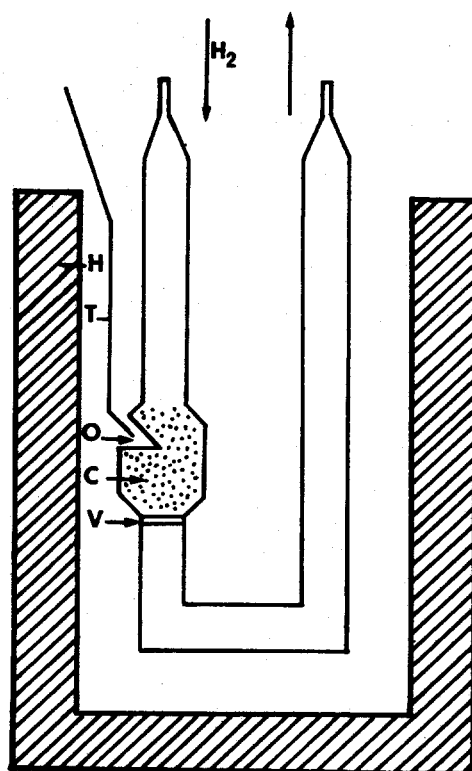


FIG. 8
SISTEMA DE REDUCCION

TABLA 5 . CONTENIDO METALICO FINAL DE LOS CATALIZADORES Pt/Zeolitas.

Catalizador	% Metal	Clase de catalizador
PtHY	1	Serie (1)
PtHY	3	
PtHNaY	1	
PtHNaY	3	
Pt-Mordenita	3	
Pt-Mordenita	1	
PtCaY	1	Serie (2)
PtCeY	1	

CARACTERIZACION DE LA SUPERFICIE METALICA

La interacción metal reactivo involucrado en el proceso catalítico depende principalmente del área superficial específica del metal, la cual generalmente es expresada en términos de la dispersión o % de dispersión y que se define como el número total de átomos metálicos en la superficie del catalizador dividido entre el número total de átomos metálicos presentes^(8,54,64).

En el caso de los sistemas metal zeolita, la dispersión del metal depende:

- a. De la localización de las partículas metálicas en la estructura de la zeolita; cavidades y canales⁽⁵⁴⁾.
- b. De los tratamientos térmicos y químicos apropiados para lograr la reducción del metal. Esta etapa es fundamental para la ubicación de las partículas metálicas dentro de la zeolita, especialmente zeolitas tipo faujasita^(56,60).

c. Del contenido y tipo de catión

La localización y dispersión del metal en zeolitas, puede efectuarse utilizando métodos físicos y químicos⁽⁵⁴⁾.

Métodos físicos

Los más utilizados son:

- a. Microscopía electrónica
- b. Método de difracción de rayos X

La microscopía electrónica se emplea para determinar el tamaño de partícula de metales en zeolitas tipo faujasita^(49,65,66). Existen técnicas adecuadas para poder apreciar el metal dentro y fuera de la zeolita; mediante la determinación de la curva de distribución de los tamaños de partícula se puede conocer el valor medio del tamaño del cristal.

La difracción de rayos X permite conocer el tamaño de partículas metálicas por el estudio del ensanchamiento de las bandas de las líneas de difracción⁽⁵⁶⁾.

La exactitud de la información de estos datos depende de la cantidad de metal presente y de la magnitud de los factores de dispersión atómica.

Este método también suministra información acerca de la posición del catión dentro de la estructura zeolítica⁽⁵⁶⁾.

Métodos Químicos

Están basados en la adsorción específica de gases (como hidrógeno, oxígeno o monóxido de carbono) sobre la superficie del metal.

La determinación de la cantidad adsorbida se puede realizar utilizando diferentes técnicas como son⁽⁶⁷⁾:

1. Técnicas volumétricas: en donde se mide la variación de presión de un gas cuando se pone en contacto con la superficie, esto permite calcular la cantidad de volumen adsorbido del gas por la superficie metálica.

2. Técnicas gravimétricas: Se determina el cambio

de peso al adsorberse el gas sobre la superficie metálica.

La adsorción directa de un gas sobre la superficie metálica es el método más utilizado para la medida de la dispersión de metales soportados, y requiere de una superficie perfectamente limpia que no contenga residuos de hidrógeno, oxígeno o alguno de los gases normalmente utilizados que pudiera ocasionar errores en la medición.

En este trabajo se utilizó el método de adsorción química, utilizando la técnica volumétrica.

Generalmente se clasifica la adsorción de gases sobre un sólido en dos clases, dependiendo del tipo de fuerza que participan en este fenómeno.

- a. Fisisorción o adsorción de tipo físico
- b. Quimisorción o adsorción de tipo químico

En la fisisorción la capa adsorbida, está unida a la

superficie por fuerzas de Van der Waals y en la quimisorción los enlaces existentes son de naturaleza química, la primera es reversible, mientras que la segunda no.

Por otra parte, los calores de adsorción para la quimisorción son en general muy superiores a los de la fisisorción, así también la velocidad con que se alcanza el equilibrio en esta última es instantánea, debido al bajo valor de la energía de activación para este proceso, sin embargo en la quimisorción la energía de activación es elevada y esto implica una velocidad de adsorción relativamente lenta.

La fisisorción puede transformarse en quimisorción a altas temperaturas cuando existe suficiente energía térmica para sobrepasar la energía de activación del proceso de formación de enlaces.

La quimisorción no tiene lugar cuando no existe contacto directo con la superficie, lo que implica que sólo se efectúa en capas monomoleculares (Monocapa) a diferencia de la adsorción física en la que puede formarse multicapas.

La quimisorción es selectiva, lo que implica que sólo

ciertos gases se quimisorben sobre determinados materiales.

En equilibrio y a temperatura constante la representación de la relación entre la presión del gas y la cantidad adsorbida se conoce como isoterma de adsorción. La isoterma más conocida , Isoterma de Langmuir, cuya aplicación tiene una base teórica y su utilización es muy conveniente en el fenómeno de quimisorción.

La quimisorción de Hidrógeno ha sido ampliamente usada para evaluar la dispersión metálica en zeolitas⁽⁵⁴⁾.

El diseño preciso del Sistema usado en la determinación volumétrica del gas quimisorbido depende del tipo de sólido que se estudie y del método elegido para limpiar o preparar la muestra.

En el presente trabajo se empleó el sistema que se indica en la Fig. 9 , consta de una celda en donde se coloca la muestra y un sistema de calentamiento formado por un horno y conectado a un reóstato para el control de la temperatura (la medida de la temperatura se hace valiéndose de un termopar conectado a un termómetro digital marca

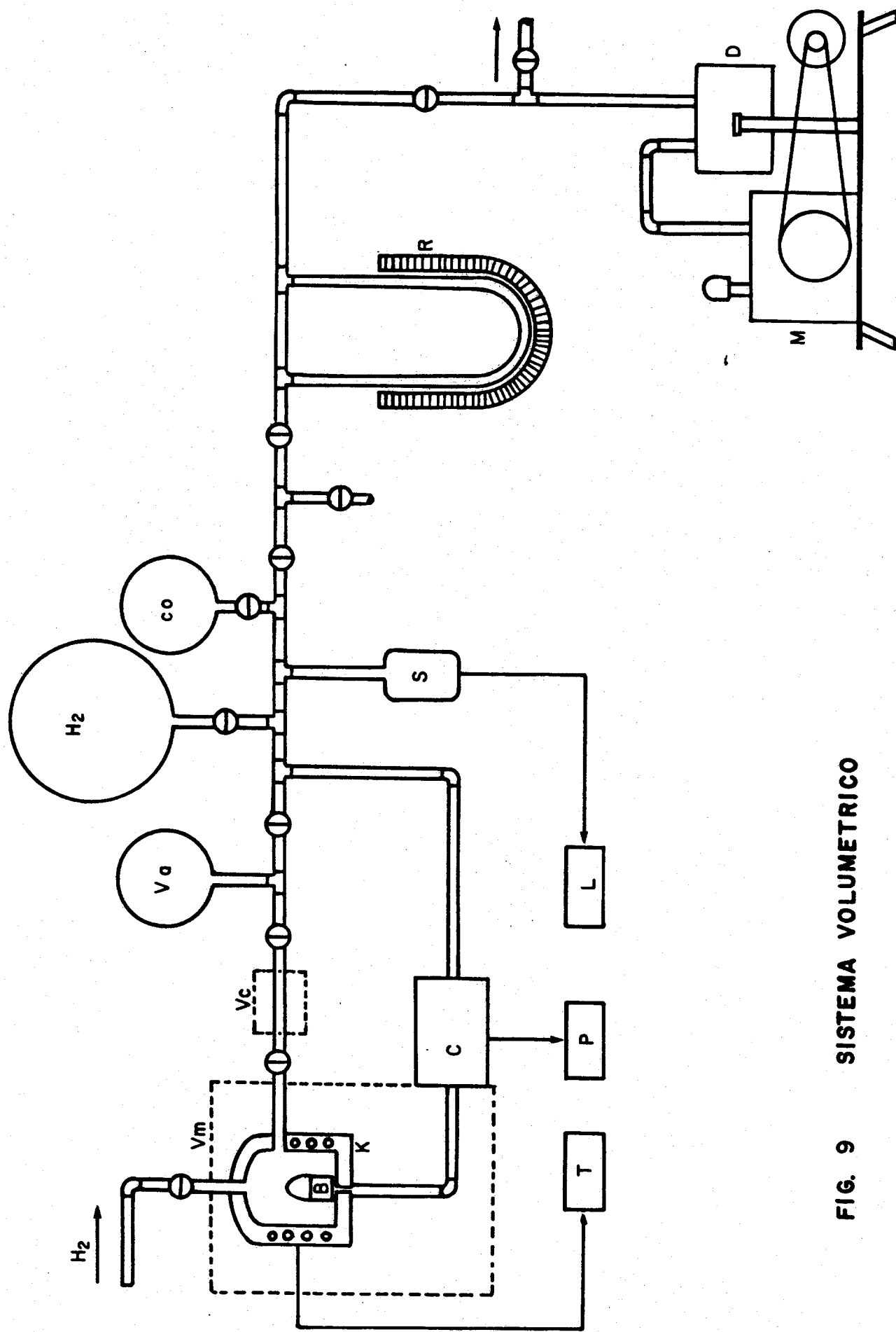


FIG. 9 SISTEMA VOLUMETRICO

SISTEMA VOLUMETRICO

Vm	Volumen muerto
Vc	Volumen calibrado
Va	Volumen de reserva
T	Termómetro digital
K	Sistema de calentamiento
C	Transductor de presión
P	Medidor digital de presión
L	Medidor de vacío
R	Trampa de N ₂ líquido
M	Bomba mecánica
D	Bomba de difusión de aceite
B	Canastilla (muestra)
S	Pirani Vacuum Gauge 10 ⁻³

Fluke 2190A), de una sección para el almacenamiento de los gases y de un sistema de vacío. Todo el sistema está construido de vidrio Pyrex incluyendo el sistema de vacío, este último consta de:

Una bomba mecánica acoplada a una bomba de difusión de aceite que permite alcanzar un vacío del orden de 10^{-6} Torr.

Un manómetro tipo MocLeod que se emplea para medir el vacío.

Un medidor digital de presión marca Valydine CD-23.

Válvula para alto vacío construida de teflón.

El procedimiento para efectuar la medición volumétrica es el siguiente:

Una masa determinada del catalizador se coloca en una canastilla de vidrio pyrex, la que se introduce en la celda en donde es pretratado a 400°C durante una hora y media en flujo de hidrógeno para asegurar la eliminación de óxidos

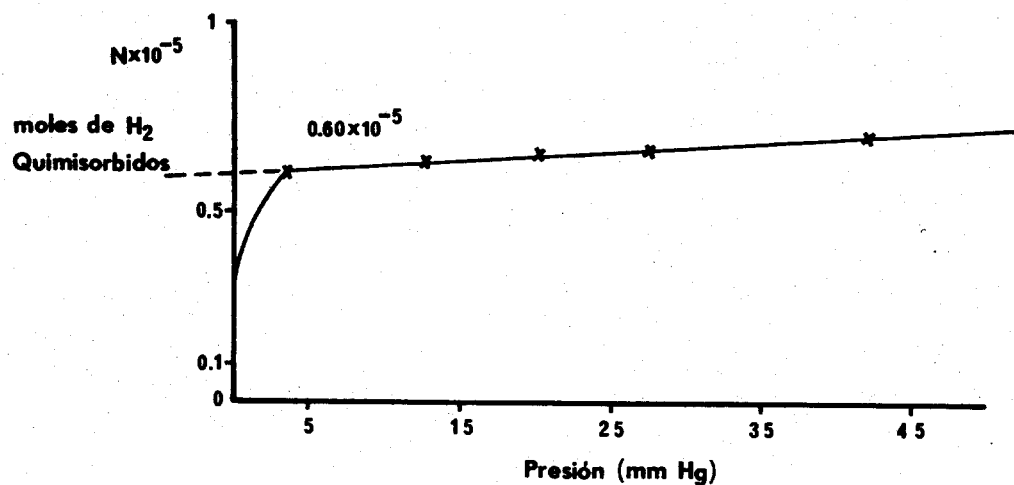


Fig. 10 Isotherma de Adsorción de Hidrogeno para el catalizador Pt Ca Y 1%

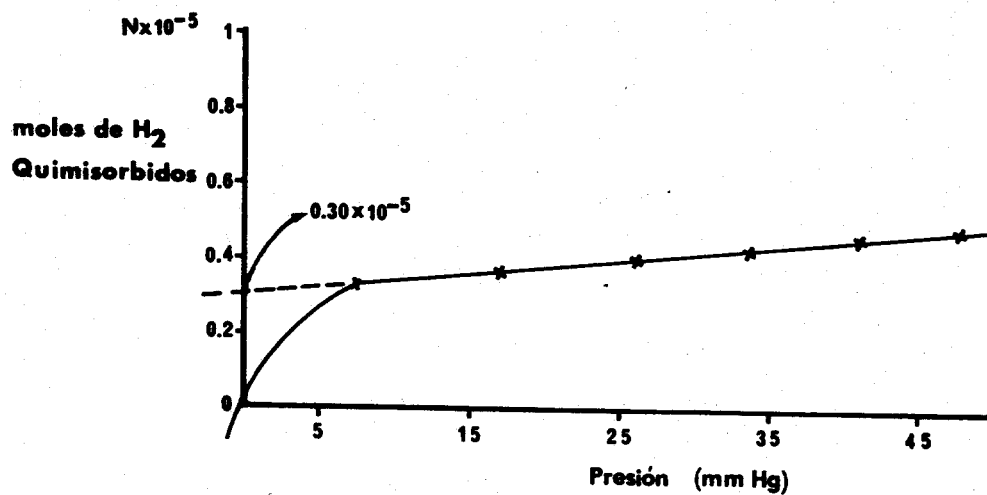


Fig. 11 Isotherma de Adsorción de Hidrogeno para el catalizador PtH Y 1%

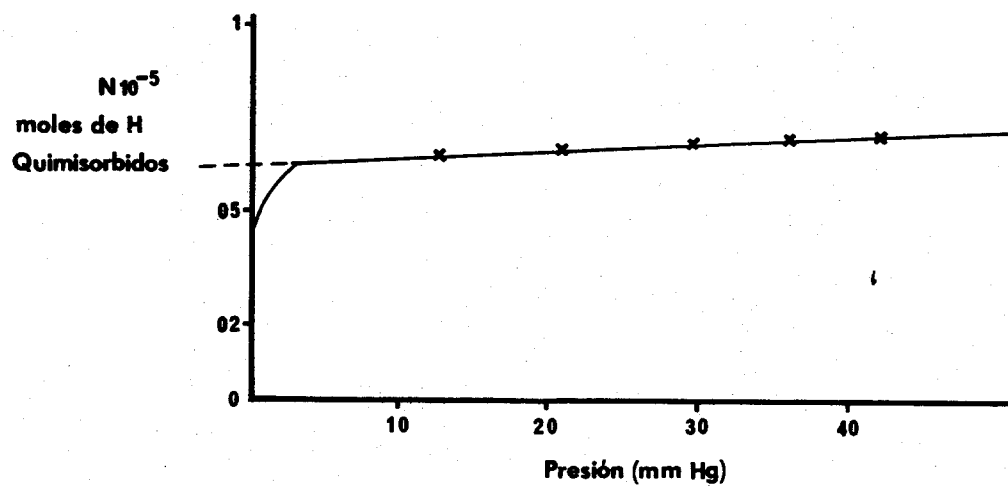


Fig:12 Isotherma de Adsorcion de Hidrogeno para el catalizador Pt Ce Y 1%

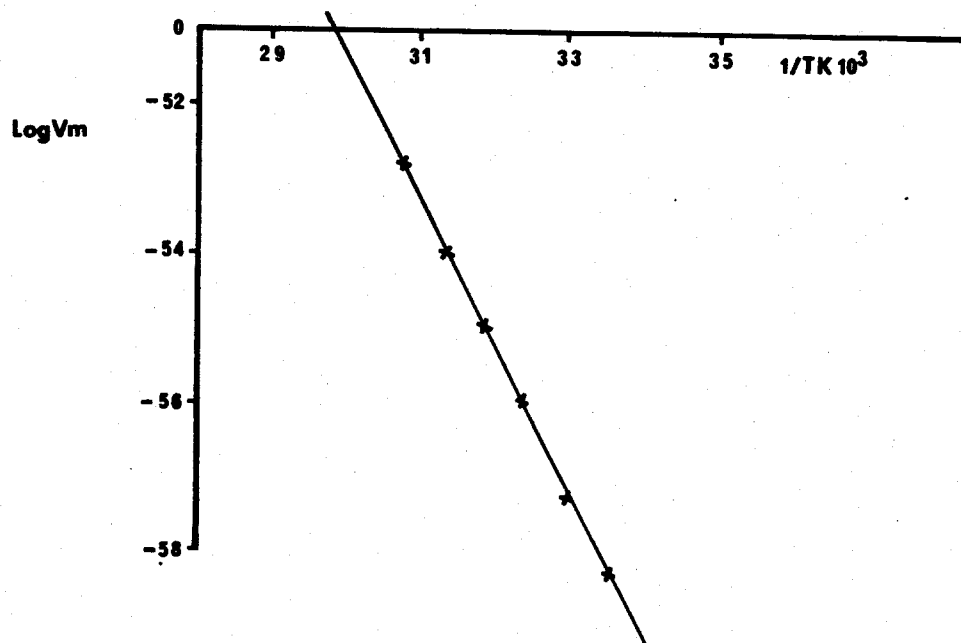


Fig:17 Diagrama de Arrhenius para la Hidrogenación de Benceno en el catalizador PtHY 1%

superficiales del metal. Posteriormente se trata al vacío (10^{-6} Torr) durante una hora a 400°C con el fin de eliminar el hidrógeno superficial, y a continuación se realizan las medidas de quimisorción a 25°C , introduciendo Hidrógeno a presiones variables.

Antes de relacionar la cantidad de hidrógeno gaseoso quimisorbido en el área superficial, debe conocerse la estequiometría del enlace entre el adsorbato y el adsorbente, en este caso se considera una estequiometría de un átomo de hidrógeno adsorbido por átomo de platino.

Cálculos . El número de moles adsorbidos por la muestra se calcula haciendo un balance de masa entre el número total de moles de gas introducidos al sistema y el número de moles residuales en el sistema cuando se ha alcanzado el equilibrio. Esta operación se realiza a diferentes presiones con el objeto de obtener una isoterma de adsorción. Ver Fig. 10 y 11.

El volumen de gas quimisorbido se obtuvo por medicio-

nes del cambio de presión del gas adsorbido, determinado con el medidor digital de presión. El volumen del espacio muerto fue determinado previamente. En base a la ecuación de los gases ideales se obtuvo finalmente el volumen de gas quimisorbido para las muestras en cada operación.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo fueron:

Para la primera inyección (1a. aproximación)

$$n_i(1) = P_i \left(\frac{V_B}{RT} \right) \quad n(R1) = P_{f1} \left(\frac{V_B + V_m}{RT} \right)$$

$$n_a(1) = n_i(1) - n_{R1}$$

(2a. aproximación)

$$n_2 = n_i(1) - P_{f1} \frac{V_B}{RT} \quad n_i(2) = n_i(1) + n_2$$

$$n_{R2} = P_{f2} \left(\frac{V_B + V_m}{RT} \right) \quad n_a(2) = n_i(2) - n_{R2}$$

(3a. aproximación)

$$n_3 = n_i(1) - P_{f3} \frac{V_B}{RT} \quad n_i(3) = n_i(2) + n_3$$

$$n_{R3} = P_{f3} \left(\frac{V_B + V_m}{RT} \right) \quad n_a(3) = n_i(3) - n_{R2}$$

Para n inyecciones la fórmula general corresponde:

$$n_j = n_{iJ} - P_f(n-1) \frac{NB}{RT} \quad n(J) = n_J + n_i(J-1)$$

$$n_{RJ} = P_f J \left(\frac{V_B + V_m}{RT} \right) \quad n_{aJ} = n_i(J) - n_{R_2}$$

$n_a(J)$ = Número de moles quimisorbidos

$n_i(J)$ = Número de moles inyectados

n_J = Número de moles inyectados totales

n_{RJ} = Número de moles residuales

P_i = Presión inicial (torr)

$P_f J$ = Presión residual

V_B = Volumen calibrado

V_m = Volumen muerto

Para este sistema se tuvo en cuenta los siguientes valores de V_B y V_m .

$$V_B = 1.63 \times 10^{-3} \ell \quad V_B + V_m = 16.79 \times 10^{-3} \ell$$

$$V_m = 15.16 \times 10^{-3} \ell$$

Los resultados de quimisorción para una de las mues-

tras analizadas son los siguientes:

Quimisorción :	Hidrógeno	Pi = 102.3 (torr)
masa:	200 mg	VB = $1.63 \times 10^{-3} \ell$
% peso metal:	1%	Vc + Vm = $16.79 \times 10^{-3} \ell$

CATALIZADOR Pt-C e Y

	mmHg	Atmósferas	T°C	T°K	Nads x 10 ⁻⁵
Pf1	3.18	4.18×10^{-3}	24.6	297.6	0.61
Pf2	12.42	0.0163	24.6	297.6	0.65
Pf3	21.1	0.0277	24.6	297.6	0.66
Pf4	28.9	0.0380	24.2	297.2	0.681
Pf5	36.0	0.0473	24.2	297.2	0.689
Pf6	42.4	0.0557	24.5	297.5	0.699
Pf7	48.2	0.0634	24.7	297.7	0.706

Para otra de las muestras se trabajó con los siguientes parámetros:

Quimisorción: Hidrógeno $P_i = 103.9 \text{ mmHg}$
 masa: ' 200 mg $V_c = 1.63 \times 10^{-3} \text{ l}$
 % Peso metal: 1% $V_c + V_m = 14.89 \times 10^{-3} \text{ l}$

CATALIZADOR Pt H Y 1%

	mmHg	Atmósferas	T°C	T°K	Nads $\times 10^{-5}$
Pf1	7.31	9.61×10^{-3}	24.6	297.6	0.325
Pf2	17.16	0.022	24.6	297.6	0.388
Pf3	26.1	0.0343	24.7	297.7	0.428
Pf4	34.1	0.0448	24.8	297.8	0.469
Pf5	41.3	0.0543	24.8	297.9	0.504
Pf6	47.7	0.0627	24.9	297.9	0.541
Pf7	53.4	0.0702	24.8	297.8	0.577

En la construcción de las isotermas se representa el número de moles adsorbidos en función de la presión y permite conocer la cantidad de gas necesario para formar la monocapa adsorbida, al efectuar la extrapolación de la isoterma a presión cero. Ver Figuras 10, 11 y 12.

En el caso del catalizador Pt-C e Y y Pt-Y fue :

Pt-C e Y 1% $n(\text{ads}) = 0.62 \times 10^{-5}$ moles de hidrógeno

Pt-Y 1% $n(\text{ads}) = 0.30 \times 10^{-5}$ moles de hidrógeno

Con este valor se puede calcular el No. de sitios de platino/g de catalizador, lo cual permite calcular el porcentaje de dispersión del metal:

$$\%D = \frac{\text{sitios de Pt/g de metal}}{\text{sitios totales/g de metal}} \times 100$$

Con el fin de determinar el tamaño de cristal se utiliza la siguiente ecuación:

$$\phi = \frac{K_{Pt}}{\%D} \quad K_{Pt} = 1000 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Los resultados para los diferentes catalizadores y que

incluyen el número de moles adsorbidos, $\%D$, ϕ , están indicados en la Tabla 6.

Los resultados de quimisorción de hidrógeno que aparecen indicados en la Tabla 6 se encuentra que los catalizadores PtHY, PtHNaY, con diferentes concentraciones metálicas (1% y 3%) presentan una dispersión similar y un tamaño de partícula del orden de $16 \text{ \AA}$. Este resultado concuerda con los que se reportan en la literatura ^(49,54), en donde para catalizadores preparados en condiciones similares, independientemente del contenido metálico la dispersión obtenida es homogénea.

El tamaño de partícula y dispersión para los catalizadores intercambiados con calcio y cerio, presentan una dispersión alta (superior al 100%) y tamaño promedio de partícula de $8 \text{ \AA}$. Lo anterior puede explicarse debido al campo polarizante producido por los cationes polivalentes favorece una alta dispersión en el sentido de que en el intercambio inicial, ocupan el mayor número de sitios dentro del cristal, dejando relativamente menos sitios para los cationes platino durante el intercambio, permitiendo de

TABLA 6

QUIMISORCION DE HIDROGENO (VOLUMETRIA)

Catalizador	%	Moles adsorbidos	Sitios de Pt g de catali.	Sitios de Pt- g. de metal	% D	ϕ
Pt-H-Y	1	0.30×10^{-5}	1.8×10^{19}	1.8×10^{21}	58.8	17
Pt-H-Y	3	0.98×10^{-5}	5.90×10^{19}	1.96×10^{21}	64	15.6
Pt-Na-Y	1	0.34×10^{-5}	2.04×10^{19}	2.047×10^{21}	66	15
Pt-Na-Y	3	0.9×10^{-5}	5.42×10^{19}	1.80×10^{21}	58.8	17
Pt-H-M	1	0.74×10^{-5}	4.45×10^{19}	4.45×10^{21}	145	7.0
Pt-CeY	1	0.62×10^{-5}	3.73×10^{19}	3.73×10^{21}	121.55	8.2
Pt-CaY	1	0.60×10^{-5}	3.61×10^{19}	3.61×10^{21}	117	8.5

esta forma un menor agrupamiento facilitando obviamente la dispersión. (Ver resultados). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Naccache⁽⁴⁹⁾.

Los resultados obtenidos para el catalizador Mor-denita es diferente respecto a los demás catalizadores, lo que indica que la dispersión y por consecuencia el tamaño de partícula, es una función del tipo de estructura zeolítica.

Por lo que concluimos que la presencia de iones Ca^{2+} y Ce^{3+} dentro de los catalizadores zeolíticos favorece la formación de pequeñas partículas con un tamaño de 8 Å.

CAPITULO III

DETERMINACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA REACCION DE HIDROGENACION DE BENCENO Y O-XILENO

Una reacción comúnmente seleccionada como prueba catalítica es la hidrogenación de Benceno.^(7,55,68,69)

Esta reacción es de una gran relevancia técnica y un modelo adecuado para estudiar la actividad catalítica de metales soportados debido a las características siguientes:

a. La velocidad de reacción depende esencialmente del número de sitios activos y esta necesita muy poco de átomos metálicos contiguos.⁽⁷⁰⁾

b. Es una de las más importantes dentro de la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y ha sido tema de estudio sobre diferentes metales y soportes. Es adecuada para deducir y estudiar la actividad catalítica del

metal, debido a que se tiene un sólo producto de reacción, el ciclohexano, facilitando de esta forma los análisis cuantitativos y cualitativos de la reacción.^(6,7)

c. La reacción de hidrogenación de benceno se considera como una reacción fácil, es decir en la cual su actividad específica es independiente a la estructura superficial, al arreglo geométrico de los átomos superficiales, al tamaño del cristal y a la forma de preparar el catalizador. (9,68)

d. Las zeolitas con metales soportados actúan como catalizadores monofuncionales, siendo considerada la zeolita como soporte inerte del metal activo, sin embargo el estado del componente metálico depende de la composición y estructura del cristal de zeolita.

En este trabajo se estudia la hidrogenación de benceno con el propósito de evaluar la actividad catalítica de los diferentes catalizadores preparados e investigar la influencia de acidez del soporte en las propiedades catalíticas del platino.

Los catalizadores estudiados fueron PtHNaY, PtHY, PtCeY, PtCaY, Mordenita en concentraciones de 1% y 3%.

PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación de la actividad catalítica en la hidrogenación de Benceno, se utiliza un sistema cuyo diagrama aparece en la Fig. 13 y que consta de las siguientes partes:

1. Un saturador de vidrio donde se coloca el reactivo al cual se le hace llegar el gas de arrastre (Hidrógeno) para saturación a una presión parcial y temperatura constante.

2. Un reactor de vidrio de lecho fijo en donde se coloca el catalizador y a este se mantiene en contacto con un termopar el cual está conectado a un termómetro digital con el objeto de conocer la temperatura a la cual se realiza la reacción. El lecho fijo está construido de vidrio poroso.

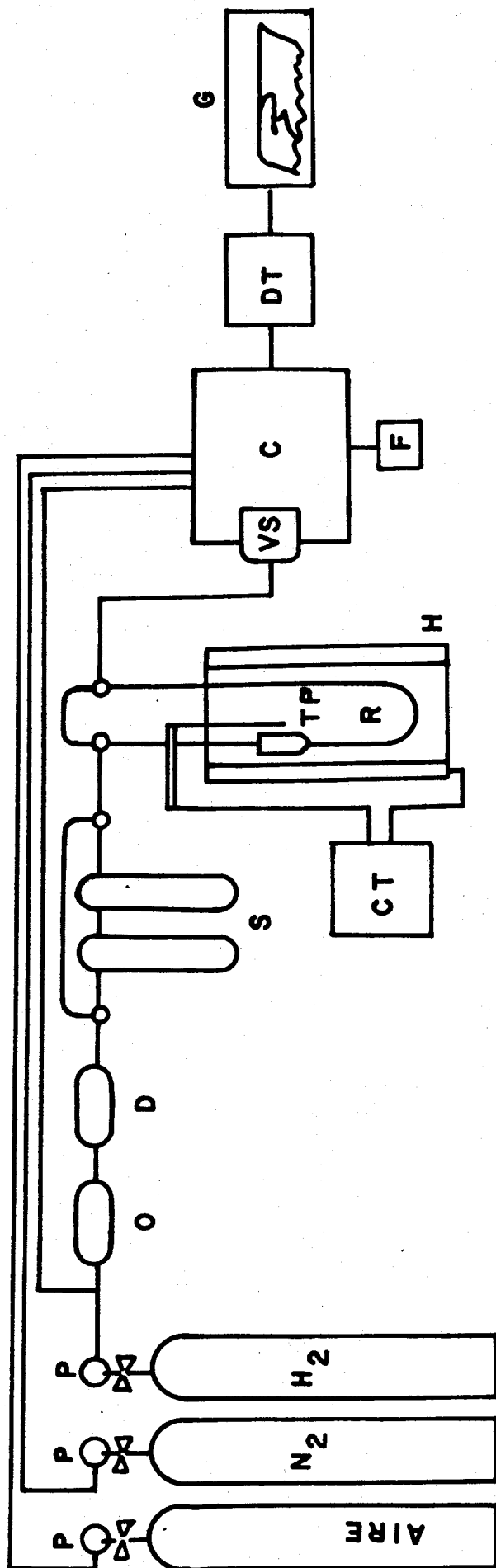


FIG: 13 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL TREN CATALITICO Y DEL SISTEMA DE DETECCION:

(P) Medidor de presión; (A) Desecador; (O) Trampa de oxígeno (S) Saturador
 (R) Reactor (TP) Termopar; (CT) Controlador de temperatura; (H) Horno
 (VS) Valvula de muestreo; (C) Cromatógrafo (F) Medidor de flujo (D) De-
 -tector; (G) Graficador.

3. Horno eléctrico. A este se conecta un reóstato para controlar la temperatura del sistema.

4. Cromatógrafo de gases. Instrumento que permite la separación y análisis de los productos de la reacción cualitativa y cuantitativamente. Las características del cromatógrafo son marca Shimadzu modelo GC8A con detector de ionización de flama, con una columna de acero inoxidable de 1/8 de pulgada y tres metros de longitud, empacada con carbowax 20M sobre cromosorb W al 5%.

Condiciones de trabajo

Temperatura de la columna	70°C
Temperatura del detector	100°C
Presión de hidrógeno	0.9 Kg/cm ²
Presión gas acarreador (N ₂)	1.5 Kg/cm ²
Presión aire	0.2 Kg/cm ²
Velocidad de flujo	$\frac{10 \text{ ml}}{10 \text{ seg}}$, 10 ml/5 seg
Tiempos de retención absolutos:	Benceno 4.15 min Ciclohexano 1.89 min

El reactivo usado para la reacción fue Benceno, marca Phillips, la velocidad inicial para la hidrogenación realizada a presión atmosférica fue obtenida a bajas conversiones para evitar efectos de transferencia de calor y masa.

Los datos de presión de vapor del Benceno en función de la temperatura, está indicado en la Tabla 7 . Esta información aparece en la Fig. 14 , a partir de esta gráfica se puede determinar la presión de vapor a una determinada temperatura.

La temperatura del saturador fue de 14°C , por tanto la presión de vapor corresponde a 55 mmHg (Ver gráfica).

Con los parámetros expuestos se procedió a determinar la actividad catalítica.

METODO EXPERIMENTAL

En el reactor se coloca una masa dada de catalizador redu-

TABLA 7

PRESION DE VAPOR DEL BENCENO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

T°C	PvmmHg	T°K	$\frac{1}{T^{\circ}K} 10^{-3}$	log Pv
-36.7	1	236.3	4.231	0
-11.5	10	261.5	3.824	1
7.6	40	280.6	3.563	1.60
15.4	60	288.4	3.467	1.77
26.1	100	299.1	3.343	2
42.2	200	315.2	3.172	2.30
60.6	400	333.2	3.00	2.60
80.1	760	353.1	2.832	2.88

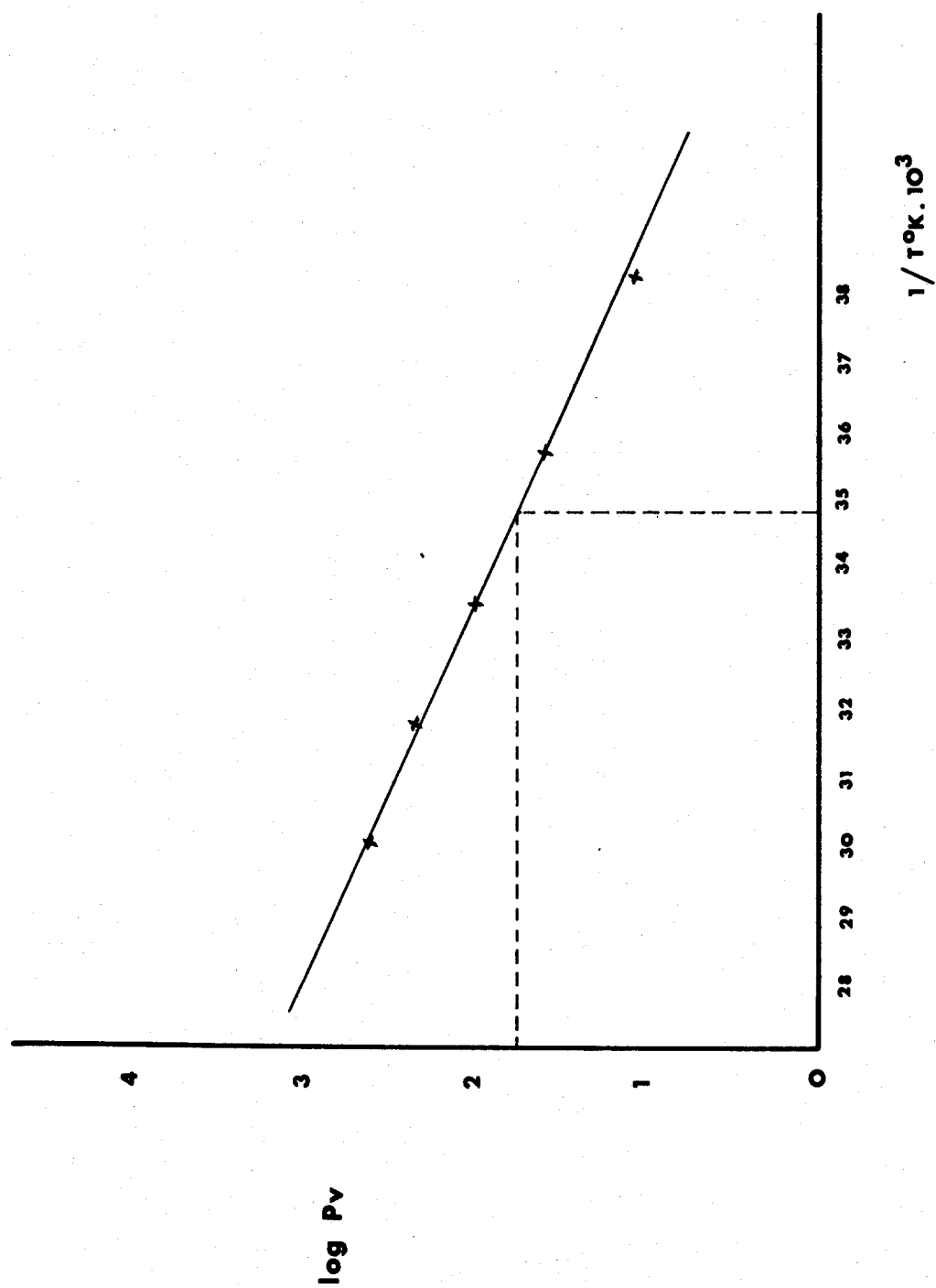


Fig : 14 Grafica $\log P_v / \frac{1}{T^{\circ}K.10^3}$, en base a datos reportados en la bibliografía para Benceno.

cido y se reactiva elevando la temperatura hasta 400°C , bajo una corriente de hidrógeno durante una hora y media. Enseguida se enfría a la temperatura a la cual se inicia el paso del reactivo por el sistema.

En condiciones establecidas se realiza la hidrogenación con el paso del Benceno sobre el catalizador a diferentes temperaturas, desde temperatura ambiente hasta 100°C . Inmediatamente se hacen pasar muestras al cromatógrafo para su análisis, esto se hace inyectando los productos de la reacción, por medio de una válvula de gases.

Los resultados son procesados estadísticamente por intermedio de un integrador, estos resultados son dados en porcentajes de conversión del producto, a partir de esta información se obtienen los parámetros de actividad catalítica.

CALCULOS

Para la medida de la actividad catalítica se han calculado como parámetros, velocidad específica y turnover.

La velocidad de reacción se expresa generalmente como los moles de reactivo transformado por segundo y por gramo de catalizador. En el caso particular sería, los moles de Benceno transformados por segundo y por gramo de catalizador, empleando la siguiente expresión para su cálculo:

$$Y = \frac{D}{22400} \times \frac{P}{760} \times \frac{1000}{m} \times \frac{273}{T} \times \frac{\%C}{100}$$

En donde:

D = Velocidad de flujo (gasto de hidrógeno en ml/seg)

T = Temperatura sistema reaccionante

P = Presión de vapor del reactivo en el saturador

m = masa del catalizador

%C = Porcentaje de conversión

Actividad por sitio activo de metal (Turnover). Este parámetro expresa el número de moléculas de benceno convertidas a ciclohexano por átomo de platino expuesto por hora, calculado para diferentes temperaturas.

Para evaluarlo se utilizó la siguiente expresión:

$$N = \frac{V N 3600}{\text{número de sitios activos}}$$

en donde:

V = velocidad de reacción ($\text{seg}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ mol}$)

No sitios activos = sitios g^{-1} de catalizador

N = número de Avogadro

3600 = factor de conversión

La energía de activación es un parámetro cinético importante. La ecuación de Arrhenieus nos expresa la velocidad en función de la energía de activación

$$V = f(P) \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

$$V = K = K_a = e^{-E_a/RT}$$

En donde:

$f(P)$ = factor preexponencial que está en función de las presiones parciales, independiente de la temperatura.

T = temperatura de la reacción

Al graficar el logaritmo de la velocidad contra el inverso de la temperatura obtenemos una línea recta cuya pendiente es igual a la energía de activación dividida por la constante de los gases.

$$\log V = \log \%C = \log K - \frac{E_a}{(2.3)RT}$$

V = velocidad o porcentaje de conversión

Por medio de la pendiente $m = - \frac{E_a}{(2.3)R}$ de esta última expresión podemos conocer la energía de activación para el proceso.

HIDROGENACION DE o-Xileno

PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación de la actividad catalítica en la hidrogenación de orto xileno, se utilizó el mismo sistema empleado para la reacción de Benceno, cuyo diagrama está indicado en la Fig. 13.

La columna cromatográfica, presenta las mismas características físicas; longitud, material de empaque, similar a la empleada para la hidrogenación de benceno. Excepto se varían las condiciones de trabajo.

Temperatura de la columna:	100°C
Temperatura del detector:	100°C
Presión de hidrógeno:	0.9 Kg/cm ²
Presión gas acarreador (N ₂)	1.5 Kg/cm ²
Velocidad de flujo	$\frac{10 \text{ ml}}{10 \text{ seg}}$; $\frac{10 \text{ ml}}{5 \text{ seg}}$

Tiempos de retención absolutos:

o-xileno	7.8 min
trans, 3,2,dimetil ciclohexano	1.9 min
cis, 1,2, dimetil ciclohexano	2.3 min

El reactivo utilizado fue o-xileno, marca Phillips y la velocidad inicial para la hidrogenación a presión atmosférica se determinó a bajas conversiones, para evitar limitaciones de difusión de calor y masa.

Los datos de presión de vapor del o-xileno en función de la temperatura están indicados en la Tabla 8 y graficados en la Fig. 15.

A partir de esta gráfica se puede calcular la presión de vapor a la temperatura en la cual se efectúa la reacción. En este caso fue a 14°C y según como aparece en la gráfica corresponde a 3.4 Torr.

TABLA 8

PRESION DE VAPOR DEL O-XILENO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

T°C	Pv mmHg	T°K	$\frac{1}{T^{\circ}K \times 10^3}$	log Pv
-3.8	1	269.2	3.71	0
20.2	5	293.2	3.41	0.698
32.1	10	305.1	3.27	1
45.1	20	318.1	3.14	1.30
59.5	40	332.5	3.00	1.60
68.8	60	341.8	2.92	1.77
81.3	100	354.3	2.82	2
100.2	200	373.2	2.67	2.30
121.7	400	394.7	2.53	2.60
144.4	760	417.4	2.39	2.88

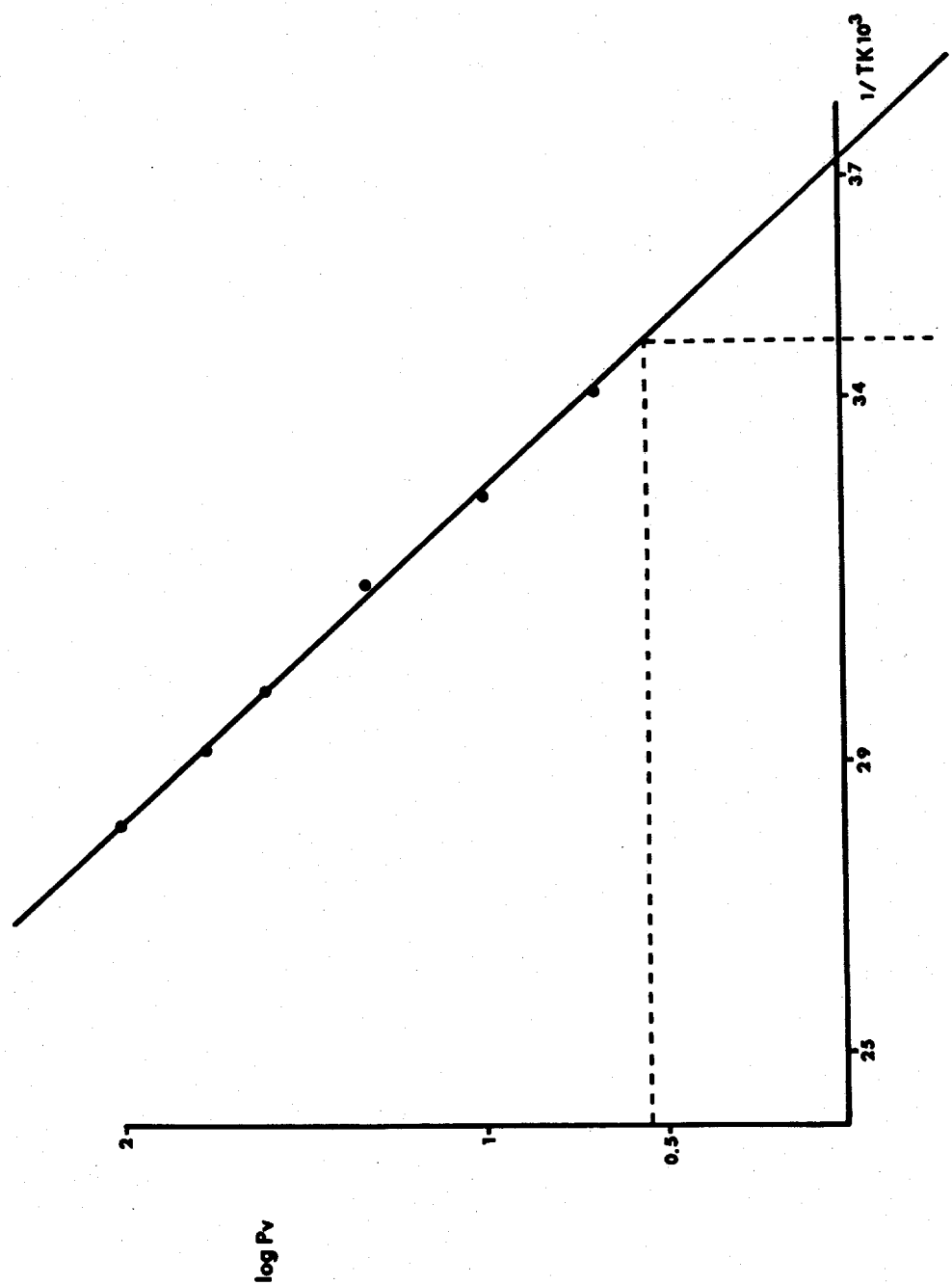


Fig:15 Gráfica $\log P_v / \frac{1}{T_K} 10^3$, en base a datos reportados en la bibliografía para orto-xileno

METODO EXPERIMENTAL

En el reactor se coloca una masa dada de catalizador reducido y se eleva la temperatura hasta 450°C, la muestra se mantiene bajo una corriente de Hidrógeno durante una hora y media, posteriormente se enfría a temperatura ambiente, a partir del cual se inicia el paso de la mezcla reaccionante (o-xileno + hidrógeno), sobre el catalizador. La reacción se efectúa a temperatura ambiente hasta 50°C.

Cálculos

Los diferentes parámetros cinéticos determinados en esta reacción fueron: la velocidad por gramo de catalizador, la velocidad específica por sitio y selectividad de los productos obtenidos.

Velocidad

Para calcular la velocidad de reacción se tomó en base a los moles de o-xileno transformado, en la forma-

ción de los dos isómeros; cis-1,2-dimetil ciclohexano y trans-1-2-dimetil ciclohexano, es decir se calculó la velocidad de formación de cada isómero, para esto se utilizó la fórmula expresada anteriormente en la reacción de hidrogenación de benceno. ,

Selectividad

La selectividad de un catalizador es una de las propiedades más importantes. Cuando una reacción tiene varias direcciones termodinámicamente posibles, el catalizador favorece preferentemente una de las direcciones posibles en que puede orientarse la reacción.

La selectividad para la hidrogenación de o-xileno, se calculó en relación al isómero cis-1,2-dimetil ciclohexano producido, utilizando la siguiente expresión:

$$S = \frac{a}{a + b}$$

S = selectividad

a = % conversión; cis-1,2-dimetil ciclohexano

b = % conversión; trans-1,2-dimetil ciclohexano

RESULTADOS Y DISCUSION

a) Hidrogenación de benceno

En las Tablas 10, 11, 12, 13, 14 y 15 se presentan los resultados de la reacción de hidrogenación de benceno, para los diferentes catalizadores estudiados en función de la temperatura de reacción. Estos datos nos permitieron calcular las diferentes energía de activación, en la Fig. 16 se representa los datos para la reacción - efectuados sobre el catalizador de PtCaY y que permitió determinar la energía de activación según la ecuación de Arrhenius y en la Fig. 17 para el catalizador PtY. En la Tabla 9 se presenta los valores de energías de activación de la reacción sobre los diferentes catalizadores encontrándose que los valores obtenidos son similares a los que aparecen en la literatura, lo cual implica que el mecanismo seguido es el mismo para esta reacción sobre el platino.

La actividad catalítica de los catalizadores PtHY, PtHNaY, PtCaY, PtCeY, Pt-Mordenita, en la reacción de hidrogenación de benceno efectuado a 50°C se presenta en la Ta-

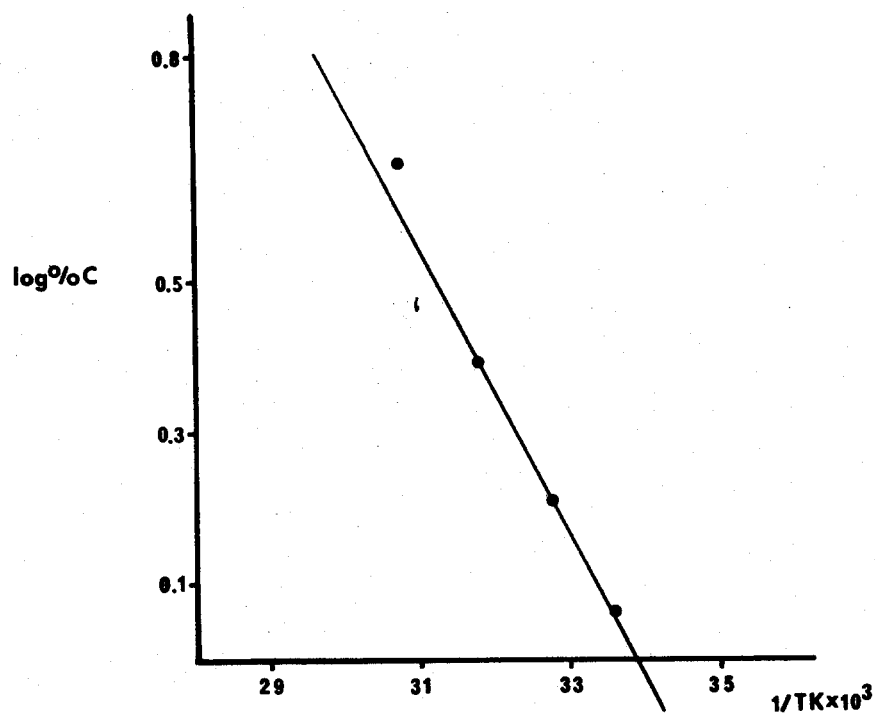


Fig.16 Diagrama de Arrhenius para la Hidrogenación de Benceno en el Catalizador Pt Ca Y 1%

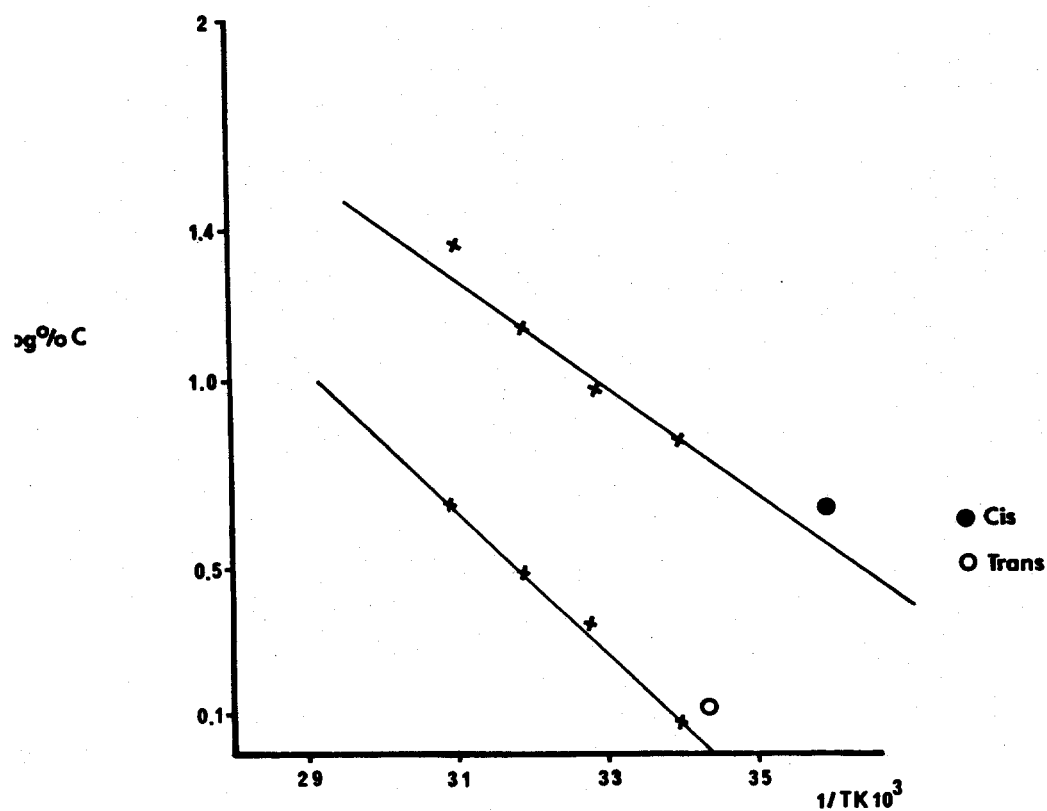


Fig. 21 Diagrama de Arrhenius para la Hidrogenación de orto-xileno en el Catalizador Pt Ce Y 1%

TABLA 9 . ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN PARA LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN DE BENCENO

Catalizador	PtHY 1%	PtHY 3%	PtHNaY 1%	PtCaY 1%	PtCeY 1%	Pt-Mordenita
Ea Kcal/mol	10.01	10.6	7.1	9.23	13	7.7

TABLA 10
 ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
 PthY 1%.

T °C	$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	%C	V	N(h ⁻¹)
24	3.36	0.32	1.49 x 10 ⁻⁶	179
30	3.30	0.41	1.88 x 10 ⁻⁶	227
35	3.24	0.55	2.54 x 10 ⁻⁶	306
40	3.19	0.70	3.20 x 10 ⁻⁶	385
45	3.14	0.92	4.23 x 10 ⁻⁶	509
50	3.09	1.12	5.12 x 10 ⁻⁶	617
60	3.0	1.86	8.47 x 10 ⁻⁶	1021
75	2.8	3.97	18.07 x 10 ⁻⁶	2177

m = 13 mg

Flujo = 10/5

TABLA 11

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
PthY 3%.

T °C	$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	%C	V	$N(h^{-1})$
25.7	3.34	0.62	2.866×10^{-6}	105
30.0	3.30	1.25	5.7044×10^{-6}	209
35	3.24	1.72	7.83×10^{-6}	288
40	3.19	2.67	12.17×10^{-6}	447
45	3.14	3.37	15.35×10^{-6}	564
50	3.09	5.71	26.039×10^{-6}	956

m = 13 mg

Flujo - 10/5

TABLA 12
 ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
 PtHNaY 1%.

T°C	$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	%C	V	N(h ⁻¹)
27	3.33×10^{-3}	0.90	4.098×10^{-6}	434
30	3.30	0.98	4.189×10^{-6}	443
35	3.24	1.04	4.7355×10^{-6}	501
40	3.19	1.22	5.55×10^{-6}	587
45	3.14	1.41	6.420×10^{-6}	680
50	3.95	1.62	7.376×10^{-6}	780
60	3.0	2.34	10.654×10^{-6}	1128

m = 13 mg

Flujo - 10/5

TABLA 13
ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
Pt-MORDENITA 1g.

T °C	$\frac{1}{T}$	%C	V	N(h ⁻¹)
25	3.35	0.066	4.88×10^{-8}	2.37
31.6	3.28	0.091	6.73×10^{-8}	3.27
40	3.19	0.077	5.69×10^{-8}	2.77
50	3.09	0.038	6.14×10^{-8}	2.99
71.3	2.90	0.21	15.63×10^{-8}	7.65
87	2.77	0.50	36.99×10^{-8}	18
100	2.68	1.26	93.23×10^{-8}	45.42

m = 40 mg

Flujo - 10/10

Pt-M-1g

TABLA 14

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
Pt-CaY 1%.

T°C	$\frac{1}{T} \times 10^{-3}$	% C	V	$N(h^{-1})$
23.8	3.36	1.16	5.28×10^{-6}	317.28
31.2	3.28	1.63	7.42×10^{-6}	445.76
41.2	3.18	2.55	11.61×10^{-6}	697.36
50	3.08	4.65	21.27×10^{-6}	1271.6
70	2.91	12.71	57.87×10^{-6}	3475

Catalizador Pt-Ca-Y

m = 13 mg

Flujo - 10/5

TABLA 15

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA EL CATALIZADOR
Pt-Ce-Y 1%.

T°C	$\frac{1}{T}$	%C	V	N(h ⁻¹)
25.6	3.34	2.09	9.51x10 ⁻⁶	553
31	3.28	2.94	13.38x10 ⁻⁶	778.18
40.4	3.19	5.61	25.54x10 ⁻⁶	1484
50.5	3.09	13.98	63.65x10 ⁻⁶	3700

m = 13 mg

Flujo = 10/5

Pt-Ce-Y- 1%

TABLA 16

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE BENCENO PARA LOS CATALIZADORES
Pt/ZEOLITA A LA TEMPERATURA DE 50°C.

Catalizador	% Metal	%C	V	$N(h^{-1})$	$\phi \text{ \AA}$
Pt-H-Y	1	1.126	5.1898×10^{-6}	617	17
Pt-H-Y	3	5.7187	26.039×10^{-6}	956	15.6
PtHNaY	1	1.62	7.376×10^{-6}	780	15
PtCaY	1	4.65	21.17×10^{-6}	1 271	8.5
PtCeY	1	13.98	31.18×10^{-6}	3 700	8.2
Pt-Mordenita	1	0.083	6.14×10^{-6}	2.99	7.0

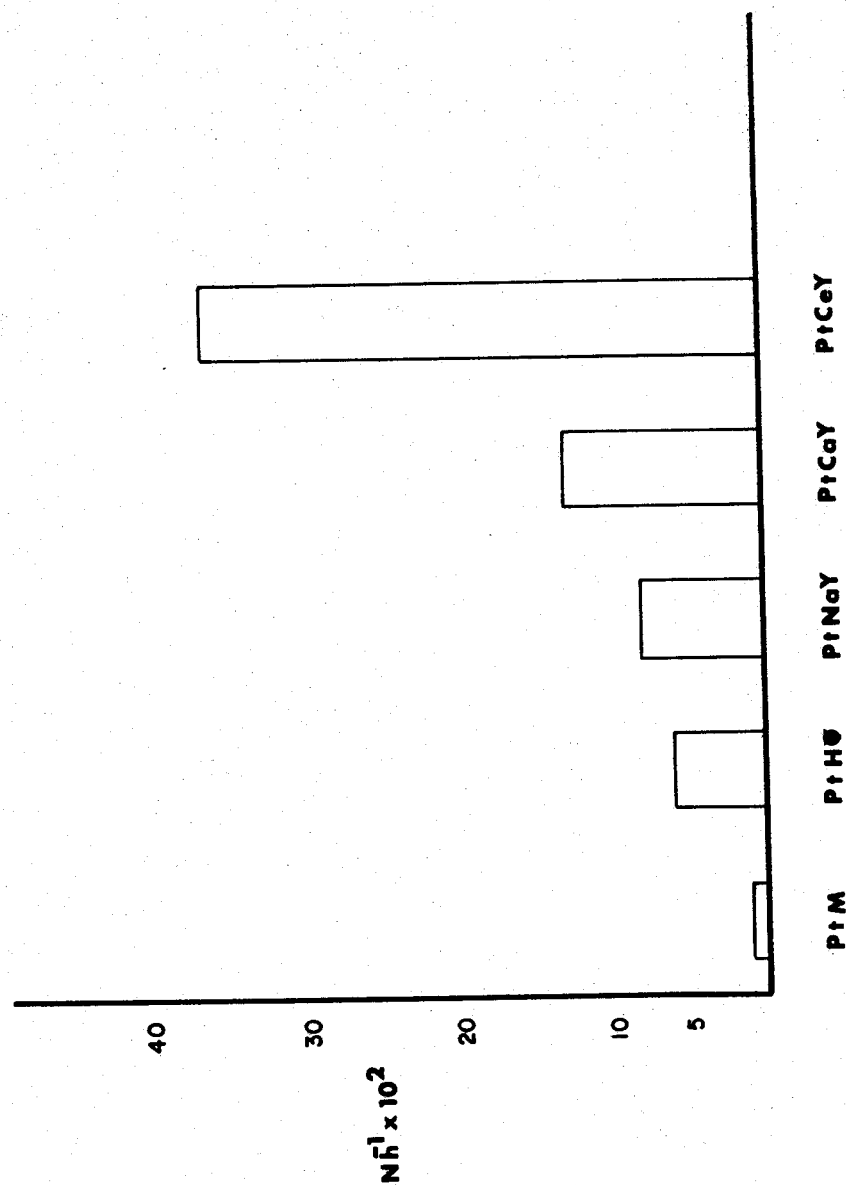


FIG: 18 HIDROGENACION DE BENCENO T = 50 °C

bla 16 . De los resultados presentados encontramos que en el caso del catalizador PtHY, PtHNaY, se encuentran valores de velocidad específica por sitio superiores a los reportados en el trabajo de Dorling and Moss, para catalizadores de Pt/SiO₂, (71) es importante tener en cuenta que estos catalizadores presentan un tamaño de partícula promedio de 15 Å en todos los casos, estos cristales ocasionarían una destrucción parcial de la estructura del aluminosilicato lo cual fue comprobado al analizar los diagramas de difracción de rayos X de estos materiales. Esta modificación de la estructura ocasionaría el rompimiento de alguno de los enlaces Al-O-Si lo cual implicaría la presencia de átomos de Aluminio Tricordinados, estos átomos aluminicos localizados en la vecindad inmediata de la superficie metálica modificaría la velocidad de la reacción catalítica, proporcionando sitios adicionales para la adsorción del benceno debido a sus propiedades de aceptores de electrones o su campo electrostático podría polarizar de una manera muy importante las moléculas de benceno los cuales presentarían una mayor actividad.

Al analizar los resultados obtenidos al efectuar la reacción sobre los catalizadores Pt-CaY y PtCeY encontramos

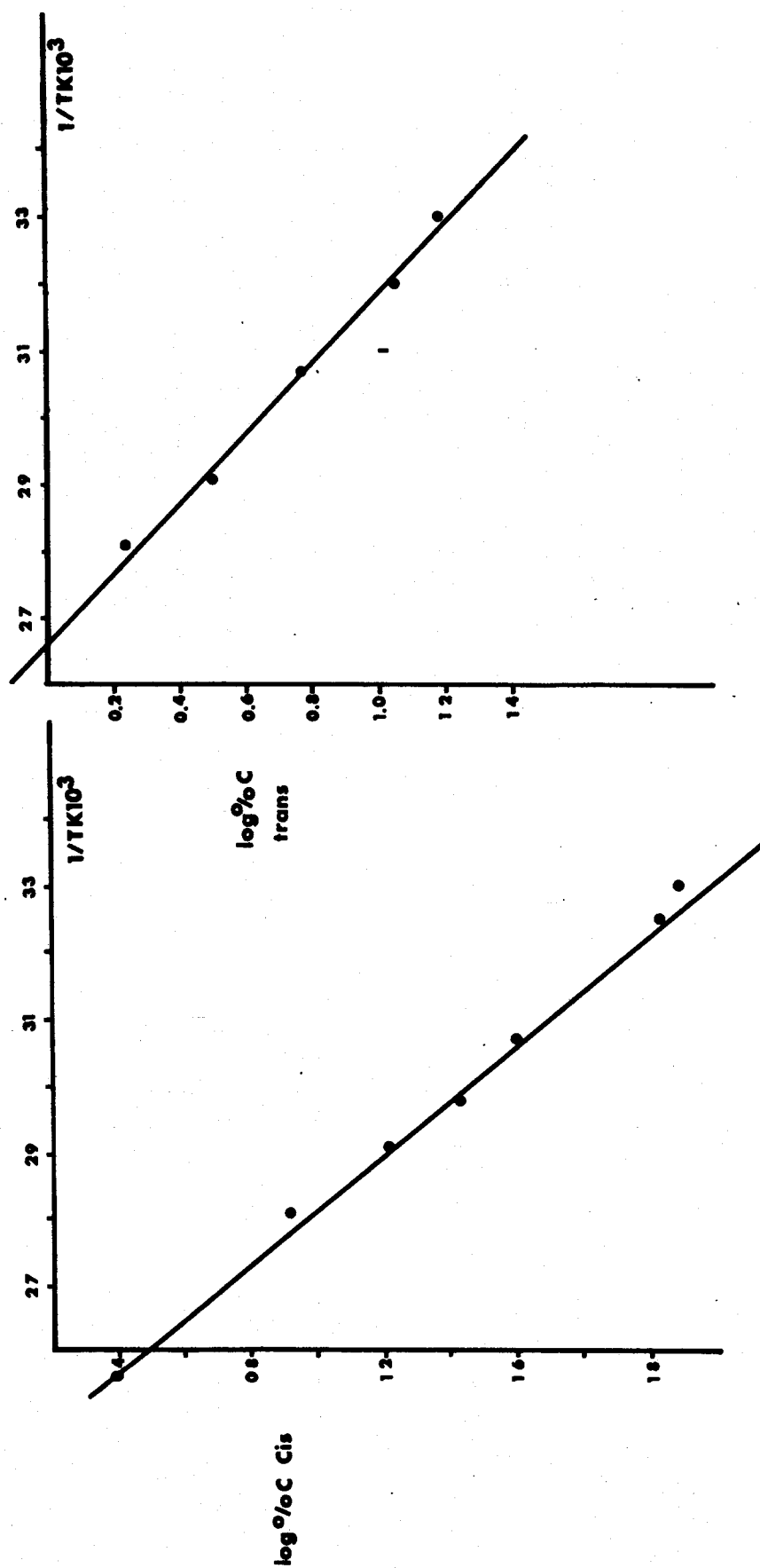
en el caso del catalizador PtCaY la actividad por sitio es el doble a los resultados obtenidos en los catalizadores PtHY y comparativamente el catalizador PtCeY es seis veces más activo que el catalizador PtHY, Fig. 18 en ambos casos el incremento del efecto polarizante al introducir un catión divalente (Ca^{2+}) o trivalente (Ce^{3+}) implicaría un incremento en la actividad (52). Es importante también considerar que la presencia de estos cationes polivalentes afectan las propiedades del platino ocasionando un carácter deficiente en electrones más fuerte del metal lo cual ocasionaría un incremento en la actividad, ya que estos catalizadores dado el tamaño de partícula ($8\text{\AA}$) el único efecto que se presenta y que afectara la actividad es la presencia del campo polarizante de los cationes polivalentes.

En el caso del catalizador Pt-Mordenita, a pesar de tener una alta dispersión metálica su actividad catalítica es inferior a la de los catalizadores soportados en zeolita Y y esto se debe a la naturaleza de la Zeolita mordenita que impide la libre difusión del benceno dentro de su estructura, efectuándose la reacción de hidrogenación solamente sobre el metal localizado en el exterior de la zeolita.

b) Hidrogenación de o-xileno

Los resultados de actividad catalítica de los diferentes sistemas estudiados se representan en las siguientes Tablas 18,19,20, 21 y 22 donde se presentan los resultados de % de conversión, velocidad específica por sitio de formación de los dos isómeros y la selectividad en función de la temperatura de reacción. Encontramos que la actividad específica obtenida para el catalizador PtHY es el doble a lo que se reporta para un catalizador similar $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽⁹⁾. Estos resultados nos permitieron calcular las energías de activación a partir de los diagramas de Arrhenius los cuales se representan en las Figs. 19, 20, 21, para la reacción efectuada sobre Pt-Mordenita, PtHY y PtCeY. Fue posible calcular las energías de activación para la reacción de formación del isómero cis e isómero trans. En la Tabla 17 se representan los valores de energía de activación para los diferentes catalizadores estudiados, los resultados obtenidos concuerdan con los que aparecen en trabajos reportados en la literatura 9 ± 1 Kcal/mol para la energía de activación de aparición del isómero cis y de 11 ± 1 Kcal/mol para la formación del isómero trans, estos valores diferentes en

Fig:19 Diagrama de Arrhenius para la Hidrogenación de orto-xileno en el catalizador Pt-Mordenita - 1%



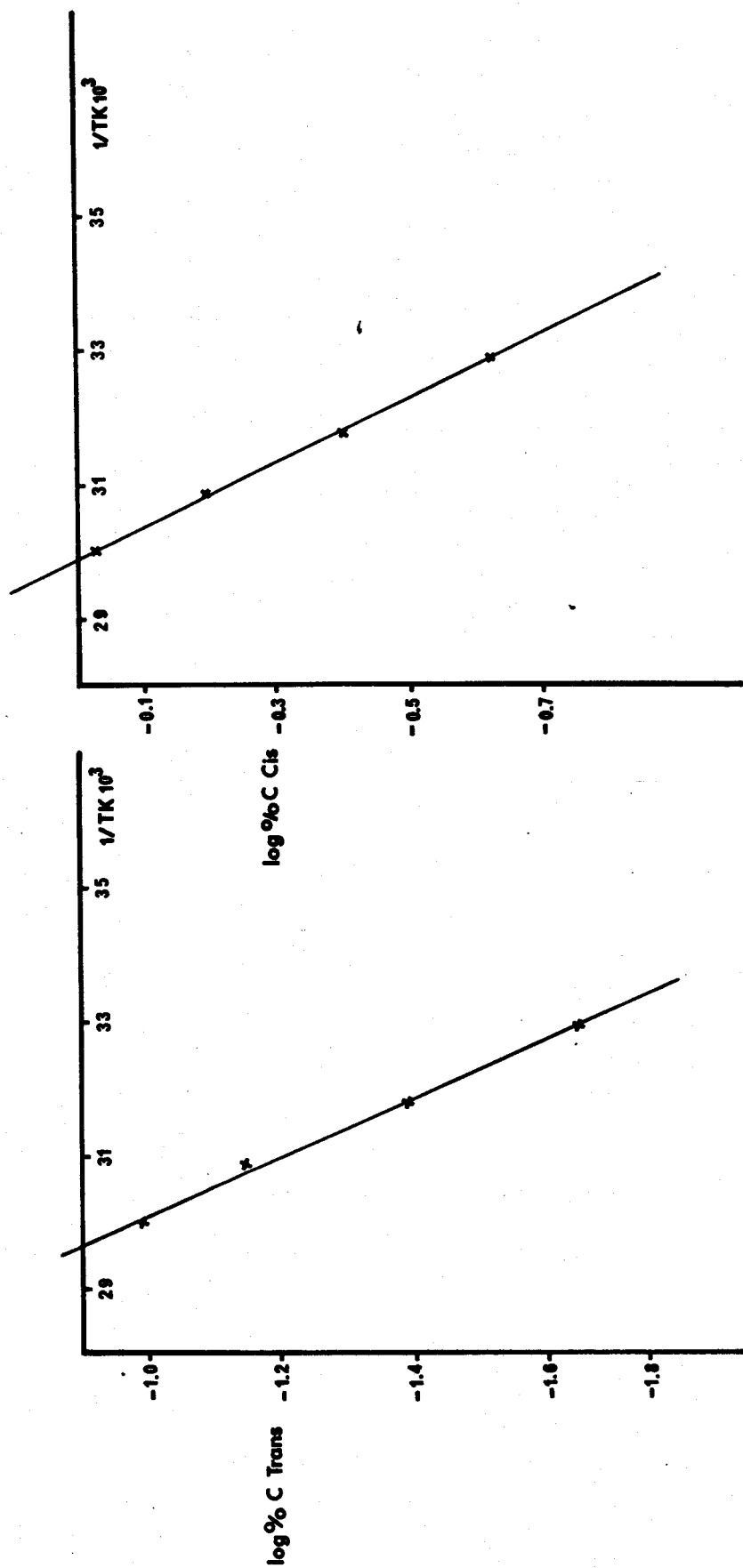


Fig:20 Diagrama de Arrhenius para la Hidrogenación de orto-xileno en el catalizador PtHV 1%

TABLA 17

ENERGIA DE ACTIVACION PARA LA REACCION DE HIDROGENACION DE O-XILENO

Catalizador	PthY 1%		PthNay 1%		PtCay 1%		PtCey 1%		Pt-Mordenita	
	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans	cis	trans
Ea										
Kcal/mol	8	10.1	10.4	12.5	10.53	14	8.72	11.5	8.09	10.66

TABLA 18
ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA EL CATALIZADOR PTHY 1%

T°C	%C trans	%C cis	N(h ⁻¹)trans	N(h ⁻¹)cis	N(h ⁻¹)total	Selectividad
30.4	0.022	0.2366	0.138	1.48	1.62	91
40.5	0.0402	0.3965	0.25	2.49	2.74	90
50.5	0.1245	0.66	0.74	4.19	4.93	84
60.3	0.1494	0.8989	0.75	5.66	6.41	83
70	0.1613	1.0721	1.01	6.74	7.76	83
80	0.1977	1.1824	1.24	7.4	8.69	84
90	0.3071	1.6328	1.93	10.27	12.21	84
100	0.585	2.47	3.68	15.55	19.23	80

TABLA 19

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA EL CATALIZADOR P₄HNAY 1%.

T°C	%C trans	%C cis	N(h ⁻¹)trans	N(h ⁻¹)cis	N(h ⁻¹)total	Selectividad
28.2	0.052	0.2981	0.28	1.64	1.92	85
40.5	0.118	0.6156	0.61	3.40	4.025	83
50.4	0.2377	1.1981	1.32	6.65	7.97	83
60.3	0.4355	2.0227	2.41	11.19	13.60	82
70	0.6278	3.0299	3.47	16.76	20.25	82
80.5	1.0422	4.5966	5.77	25.44	31.21	81
90	1.5749	6.6293	8.71	36.70	45.42	80

TABLA 20

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA EL CATALIZADOR Pt-MORDENITA 1%.

T°C	%C trans	%C cis	N(h ⁻¹)trans	N(h ⁻¹)cis	N(h ⁻¹)total	Selectividad
26.8	0.008	0.066	0.020	0.16	0.18	89
36.8	0.009	0.085	0.022	0.216	0.23	90
52	0.024	0.162	0.06	0.41	0.47	87
61.8	0.037	0.24	0.094	0.61	0.70	86
70.6	0.058	0.348	0.147	0.88	1.031	85
82.2	0.119	0.568	0.30	1.44	1.74	82
100	0.265	0.88	0.67	2.23	2.9	76

TABLA 21

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA EL CATALIZADOR Pt-CaY 18

T°C	%C trans	%C cis	N(h ⁻¹) trans	N(h ⁻¹) cis	N(h ⁻¹)total	Selectividad
25.2	0.59	3.71	9.97	62.70	72.67	86
30.5	0.77	5.12	12.97	86.55	99.52	86
41.2	2.56	11.96	43.24	202.17	245.41	82
50	3.63	14.19	61.32	301.27	362.59	79

TABLA 22

ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA EL CATALIZADOR Pt-Cey 1%.

T°C	%C trans	%C cis	N(h ⁻¹)trans	N(h ⁻¹)cis	N total	Selectividad
25.9	1.18	7.24	19.29	118	137.29	85
31.2	2.26	9.95	3.7	162.76	199.76	81
40	3.08	13.15	50.34	215	265.34	81
50	6.10	23.38	99.8	382.55	482.35	79

TABLA 23
ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO PARA LOS CATALIZADORES
Pt/ZEOLITA A LA TEMPERATURA DE 50°C.

Catalizador	%C trans	%C cis	$N(h^{-1})_{trans}$	$N(h^{-1})_{cis}$	N total	Selectividad
PtHY 1%	0.1245	0.66	0.74	4.19	4.93	84
PtHNaY 1%	0.2377	1.1981	1.32	6.65	7.97	83.4
PtCaY 1%	3.63	14.19	61.32	301.27	362.59	79
PtCeY 1%	6.10	23.38	99.8	382.55	482.35	79
Pt-Mordenita 1%	0.024	0.16	0.06	0.41	0.47	87

la energía de activación están relacionados con el requerimiento geométrico necesario para la formación de los diferentes isómeros.

En la Tabla 23 se encuentran resumidos los resultados de la hidrogenación de o-xileno efectuado sobre los catalizadores PtHY 1%, PtHNaY 1%, PtCaY 1%, PtCeY 1% y Pt-M 1% efectuado a 50° C.

Es interesante hacer notar que los catalizadores PtHY y PtHNaY presentan una actividad específica similar y también el valor de la selectividad presenta el mismo valor, estos resultados se obtuvieron para esta serie de catalizadores independientemente del contenido metálico, recordemos nuevamente que en estos catalizadores el tamaño de partícula es muy similar (del orden de $15\text{\AA}$).

Sin embargo, al estudiar la actividad del catalizador PtCaY la actividad es 45 veces mayor a los dos catalizadores anteriores y esta actividad será superior aún para el caso del catalizador de PtCeY. Podemos considerar que en parte este incremento en la actividad se debe a la

disminución del tamaño de partícula prácticamente en los dos últimos catalizadores, tenemos partículas de 8Å. Sin embargo, es altamente significativo el hecho de la variación de la selectividad que representan estos catalizadores en relación a la presentada por la serie de catalizadores PtHY y PtHNaY. Nuevamente la introducción de una especie positiva polivalente implicaría la presencia de un efecto polarizante modificando la naturaleza electrónica del platino, como lo habíamos comentado previamente, se incrementaría el carácter deficiente en electrones del metal, favoreciendo en este caso el aumento en la actividad catalítica.

Los catalizadores Pt-M, presentaron una actividad mínima y esto podría aplicarse en base al efecto del tamiz molecular de esta zeolita que impide la entrada de la molécula de o-xileno efectuándose la reacción únicamente sobre el metal localizado en el exterior de la zeolita.

CAPITULO IV

ESTUDIO DE LA DESACTIVACION Y ENVENENAMIENTO PARA LOS
CATALIZADORES Pt/ZEOLITAS

INTRODUCCION

La actividad catalítica de los metales estará afectada en cierto grado por el proceso de desactivación normal y por la sensibilidad del metal al envenenamiento por parte de contaminantes en las sustancias reaccionantes.

Rabo y colaboradores⁽⁵¹⁾ al estudiar la isomerización de n-hexano sobre 0.5% PtCaY, conteniendo platino disperso atómicamente encontraron que no fue afectado por la adición de 10 ppm de tiofeno, mientras que las partículas más grandes soportadas fueron desactivadas inmediatamente. Estos autores plantean que el platino disperso atómicamente se une más fácilmente con el hidrógeno que con el azufre protegiéndolo del envenenamiento. Además sugieren⁽⁵²⁾ que la resistencia al azufre se debe a la energía de enlace menor de los átomos de azufre electronegativos con los aglomerados de platino deficientes electró-

nicamente.

En los estudios de envenenamiento con H_2S para la reacción de conversión de n-butano ⁽⁷²⁾ se observó que entre mayor sea el carácter electrofílico mayor es la resistencia al envenenamiento por azufre, debido al enlazamiento más débil del platino con el azufre electronegativo.

Cosyns y colaboradores ⁽⁷³⁾, encontraron que las velocidades de hidrogenación competitiva de benceno y alquilbencenos sobre platino, fueron modificados fuertemente por envenenamiento con azufre. El azufre influye en la selectividad y cambia la velocidad de reacción. Esto fue explicado a que el azufre induce deficiencia electrónica del platino favoreciendo la adsorción de la molécula que presente mayor carácter donador de electrones.

Dalla Betta y Boudart ⁽⁵²⁾ han sugerido que la resistencia al envenenamiento en catalizadores metal zeolita está asociado a la deficiencia de electrones en el metal, debido a la transferencia de electrones del metal al soporte.

El envenenamiento del platino como catalizador por azufre, es un problema importante en muchos procesos catalíticos, vemos como Rabo y colaboradores fueron los primeros en analizar este comportamiento y en evidenciar que esta cualidad del platino para con el azufre está dependiendo fuertemente sobre la estructura electrónica del metal. Por lo tanto es interesante preparar catalizadores metálicos más adecuados alterando sus propiedades electrónicas, las cuales podrían inducir cambios de actividad en reacciones sensibles a la estructura tales como hidrogenólisis, la isomerización y una mayor resistencia al envenenamiento por azufre. Tales modificaciones de las propiedades electrónicas para un metal dado pueden ser inducidas cuando se cambia el tamaño de partícula, el medio ambiente que rodea al metal, incluyendo las propiedades ácidas del soporte, etc. Esto último puede variarse sobre catalizadores PtY, el cual puede obtenerse estados homogéneos de dispersión, tamaño adecuado de partícula, además las propiedades del soporte pueden ser ajustadas cambiando la acidez por intercambio de cationes polivalentes.

En este trabajo se ha investigado en la reacción de hidrogenación de o-xileno el efecto de la adición de tiofeno teniendo en cuenta la influencia del tamaño de partícula, el grado de acidez del soporte y la adición de cationes polivalentes.

PARTE EXPERIMENTAL

La serie de catalizadores utilizados para esta prueba fueron: PtHY, 1%; PtHNaY, 1%; PtCeY, 1%; PtCaY, 1%, Pt-Mordenita, 1%.

La reacción se realizó a 50°C, en el sistema catalítico usado para la reacción de hidrogenación de benceno y o-xileno. Las muestras fueron inicialmente reactivadas por una hora en flujo de hidrógeno a 400°C, posteriormente se disminuyó la temperatura, luego se hizo pasar en forma continua sobre el catalizador la mezcla reaccionante el cual contenía 5ppm de tiofeno. El análisis de los productos se realizó tomando muestras durante períodos regulares los cuales eran luego enviados a un cromatógrafo de gases para su separación e identificación.

TABLA 24

DESACTIVACION HIDROGENACION O-XILENO CATALIZADOR PthY T = 50°C

Tiempo (minutos)	5	16	27	50	61	83	102	113	124
N(h ⁻¹)									
Total	1.51	1.38	1.24	1.06	0.93	0.87	0.83	0.81	0.76
Selectividad	86	87	88	87	88	88	88	88	88

ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR P_{THY} EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO TIOFENO T = 50°C

140

TABLA 26

DESACTIVACION HIDROGENACION O-XILENO CATALIZADOR PtCeY 1% T = 50°C

tiempo (minutos)	12	21	30	40	50	60	70
N(h ⁻¹)							
Total	378.52	189.91	111.30	90.87	69.95	57.09	54.09
Selectividad	79	79	79	79	79	79	79

TABLA 27

ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR PtCeY EN LA HIDROGENACION DE O-XILENO TIOFENO T = 50°C

Tiempo (minutos)	12	20	30	38	47	53	61	70	82	93
N(h ⁻¹)										
Total	694	435.5	367.6	252.28	176.25	134.74	104.03	81.79	74.98	68.01
Selectividad	82	86	85	87	87	88	88	89	88	89

TABLA 28
CONSTANTES DE DESACTIVACION PARA LA REACCION DE HIDROGENACION DE
O-XILENO TIOFENO A LA TEMPERATURA DE 50°C.

Catalizador l & Pt	m'	Vo'	Kd'
PtHY	4.70×10^{-3}	7.3×10^{-9}	0.34×10^{-10}
PtHNay	2.492×10^{-3}	31.49×10^{-9}	7.84×10^{-10}
PtCay	6.86×10^{-3}	2179×10^{-9}	315.9×10^{-10}
PtCey	14.5×10^{-3}	15070×10^{-9}	2180×10^{-10}
PtM	6.375×10^{-3}	21.50×10^{-9}	1.370×10^{-10}

TABLA 29
 CONSTANTES DE DESACTIVACION PARA LA REACCION DE HIDROGENACION
 de o-XILENO A LA TEMPERATURA DE 50°C.

Catalizador	m	Vo	Kd
PtHY (3%)	130×10^{-4}	4.506×10^{-8}	5.857×10^{-10}
PtCeY (1%)	4.6811×10^{-4}	696.82×10^{-8}	32.6×10^{-10}

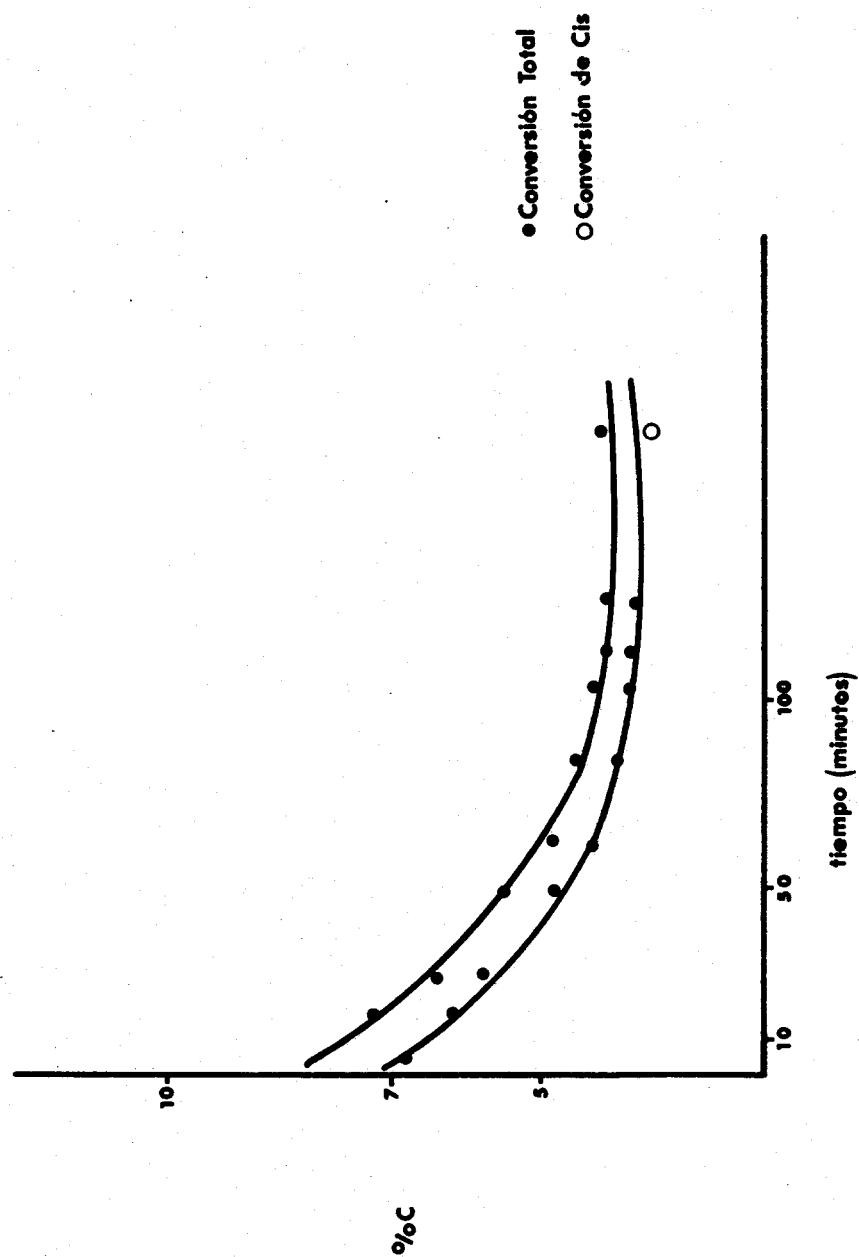


Fig :22 Actividad del catalizador Pt Y 3% en la Hidrogenación de o-xileno a 50 °C

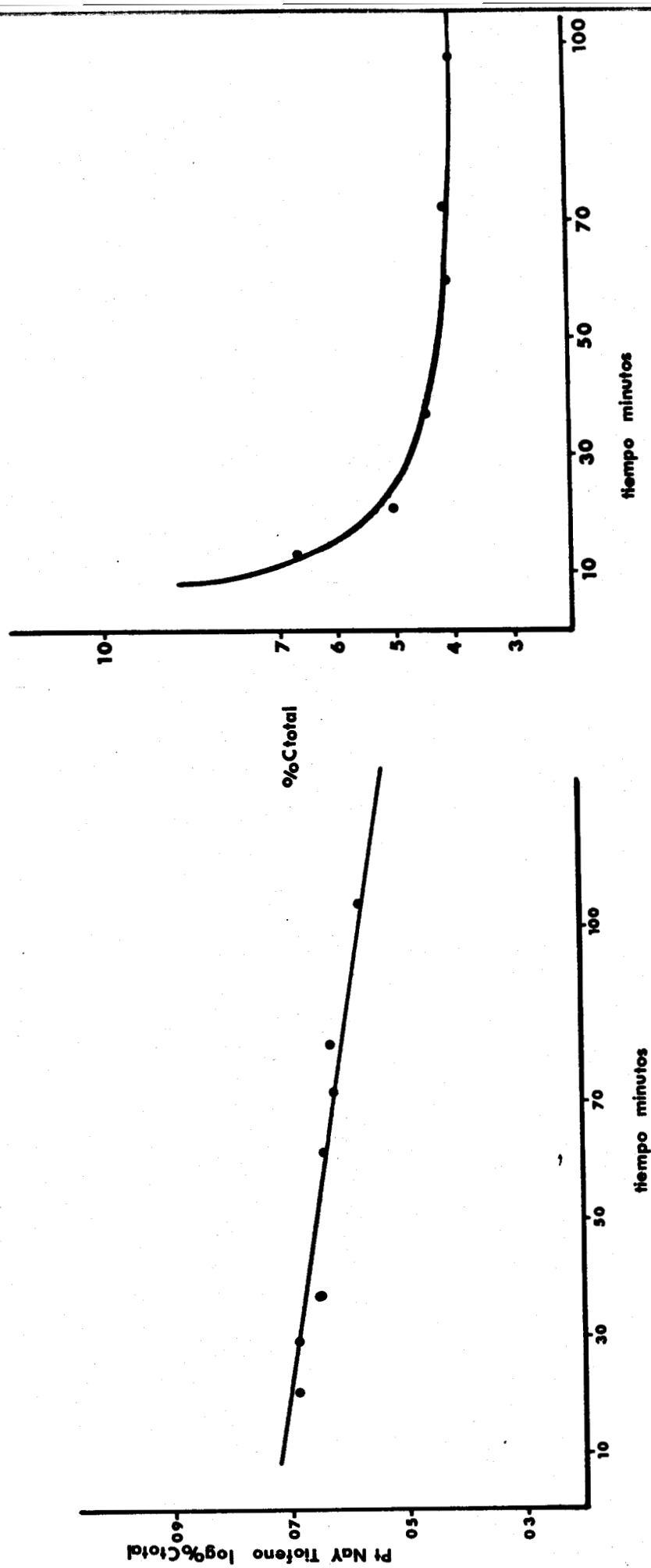


Fig 23 Actividad del Catalizador Pt NaY en la Hidrogenación de O-Xileno-Tiopheno a 50°C

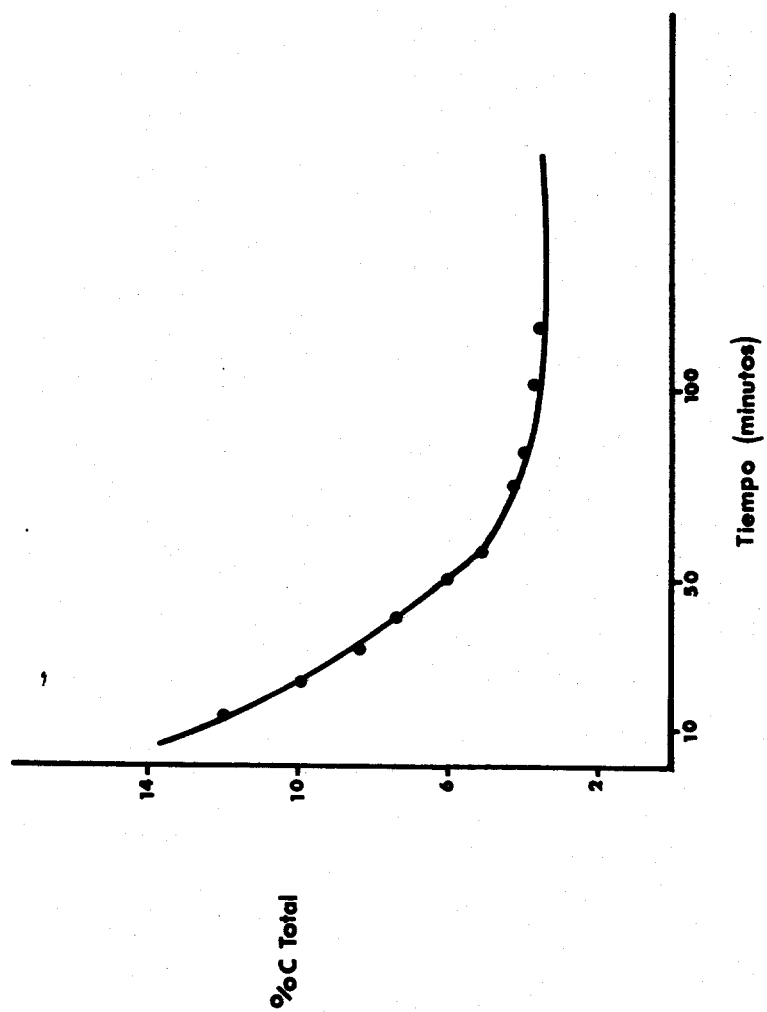


FIG:24 Actividad del Catalizador Pt CeY en la Hidrogenación de o-xileno a 50 °C

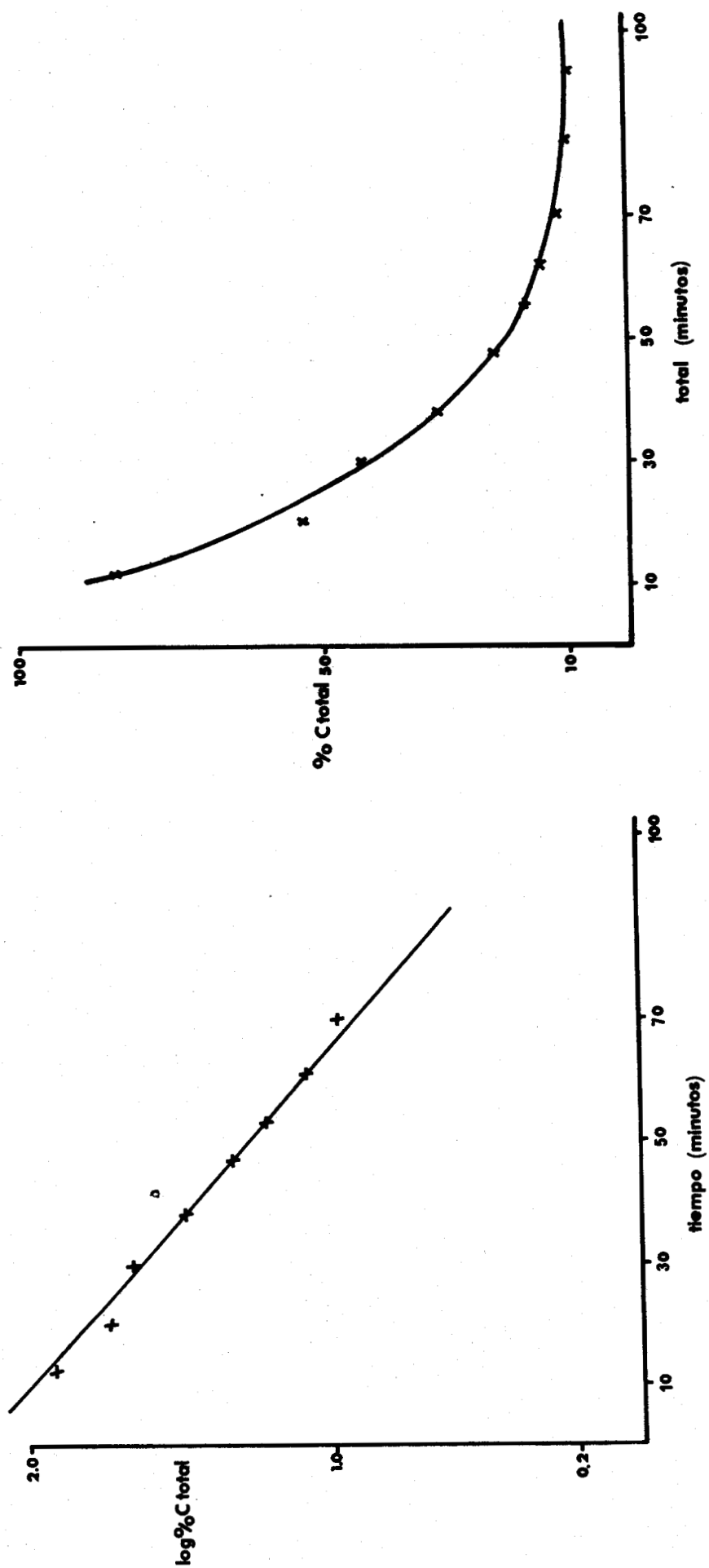


Fig.25 Actividad del Catalizador PtCe Y en la Hidrogenación de O-xileno-Toleno a 50 °C

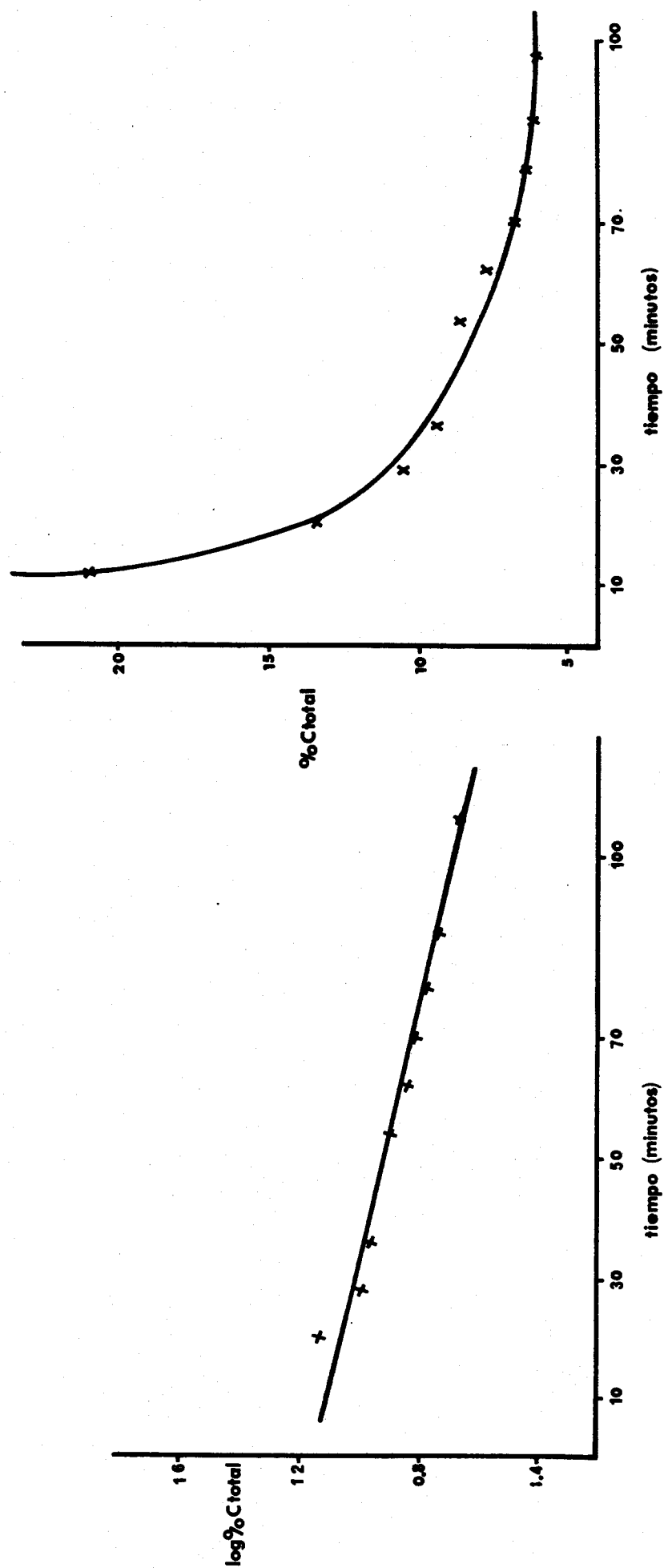


Fig. 26 Actividad del Catalizador PtCaY en la Hidrogenación de O-Xileno-Tiofeno a 50°C

RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados de la actividad de hidrogenación de o-xileno conteniendo tiofeno efectuada sobre los catalizadores, se presentan en las Tablas 24 a 29 los cuales muestran el tiempo de reacción, Turnover, selectividad y constantes de desactivación para los catalizadores estudiados.

Tal como se muestra en las Figs. 22,23,24,25,26 y 27 los catalizadores pierden su actividad, pero después de 60 minutos aproximadamente de operación se estabilizan.

Sobre la base de la información anterior, la caída de actividad durante el período inicial de operar el catalizador, está asociado con la sulfidación del platino, después de la estabilización, la hidrogenación ocurre sobre el resto del metal.

El proceso de hidrogenación se estudió en ausencia de tiofeno, bajo las mismas condiciones, los resultados aparecen en las Figs. 22,23 y 24 podemos observar claramente que las curvas son similares, pareciendo indicar como fenómeno de desactivación normal más no un proceso de envenenamiento.

En el caso del catalizador PtHY con tamaño de partícula de $15\text{\AA}$ se nota claramente el efecto de envenenamiento con azufre presentándose una disminución de la actividad del catalizador, el azufre no altera las propiedades del Pt formándose los sulfuros respectivos y por lo tanto disminuyéndose la conversión del orto-xileno. La selectividad en esta reacción no se ve modificada permaneciendo constante.

En el caso del catalizador PtCeY en donde vemos un tamaño de partícula de $8\text{\AA}$ si se nota claramente el efecto del envenenamiento con azufre, la actividad inicial se incrementa al doble (de 378 en ausencia de tiofeno a 694 en presencia de tiofeno) lo cual indica que la presencia del azufre modifica el carácter electrofílico del platino, incrementando la actividad al favorecer la adsorción de las moléculas reaccionantes. Esto también se manifiesta en el valor de la selectividad, en el caso del catalizador PtCeY permanece constante durante el período estudiado. Sin embargo, el catalizador envenenado con tiofeno presenta una modificación en la selectividad a medida que se incrementa la cantidad de azufre el parámetro de selectividad tiende a incrementarse.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se encuentra que es posible obtener estados de dispersión homogéneos y tamaños de partícula muy pequeños, siguiendo una metodología de preparación pretratamiento y reducción encontrándose que los cationes polivalentes (Ca^{2+} , Ce^{3+}) favorecen una mayor dispersión metálica.

En base a los resultados cinéticos obtenidos se muestra claramente que las partículas de platino soportadas en zeolitas Y presentan actividad catalítica significativamente superior a los catalizadores que utilizan soportes no zeolíticos.

Los valores de actividad por sitio para la hidrogenación de benceno sigue el siguiente orden: $\text{Pt-M} < \text{PtHY} \approx \text{PtHNaY} < \text{PtCaY} < \text{PtCeY}$. Esta secuencia es similar a la que presentan estos materiales de acuerdo al carácter electrofílico del platino evaluado en estudios previos por técnicas espectroscópicas^(76,77).

Los valores de actividad por sitio para la reacción de hidrogenación de O-Xileno presentan un incremento notable para los catalizadores PtCaY y PtCeY, lo cual indica que las propiedades catalíticas del platino se ven modificadas por la presencia de los cationes Ca^{2+} y Ce^{3+} . Lo anterior podría atribuirse a la deficiencia electrónica del platino incrementada por la presencia de estos cationes.

La selectividad en la hidrogenación de O-Xileno se ve modificada en los catalizadores PtCeY y PtCaY, encontrándosese como una consecuencia del efecto polarizante de estos cationes. Al modificar la naturaleza deficiente del platino se presenta una adsorción más fuerte del sustrato favoreciéndose la producción del Isómero Trans.

La actividad de hidrogenación sensiblemente más baja del catalizador Pt-M, en las reacciones efectuadas es debida a las limitaciones difusionales en los canales de la morfenita.

Los catalizadores PtCeY utilizados en la reacción de

hidrogenación de O-Xileno en presencia de Tiofeno presentan un incremento en su actividad lo cual confirma que el efecto del catión Ce^{3+} de incrementar la deficiencia electrónica del platino es fundamental en esta reacción.

BIBLIOGRAFIA

1. Thompson, S. J. and Webb, G., "Heterogeneous Catalysis, Cap. I, 1.
2. Charles, N. Safferfield, Heterogeneous Catalysis in practice. Cap. I, 8.
3. Jesús Blanco y Ricardo Linarte, Catálisis fundamentos y aplicaciones. Editorial Trillas, México, 1976. Cap. 3, 47.
4. Germain, J. E., in "Catalyse Heterogene", Ed. Dunod, Paris, 1959.
5. Miguel, Jean., Hernández Luna M., Herce V. José L., Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1983.
6. Germain, J. E. "Conversión Catalítica de Hidrocarburos", Ed. Trillas, México, 1980.
7. Pines Herman "The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions, Academy Press, New York, 1981. Cap. I, 102.
8. Anderson, J. R., "Structure of Metallic Catalysts", Academic Press, 1975.
9. Del Angel Montes, G. A., Tesis de Maestría, Centro Regional de Estudios de Graduados e Investigación Tecnológica, Instituto Tecnológico Regional de Ciudad Ma-

dero, 1979.

10. Thomas, Ch. L., "Catalytic Processes and Proven catalysis", Academic Press, New York and London, 1970.
11. Minachev and Isakov, in Zeolite Chemistry and Catalysis (J. A. Rabo, Edi). Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Academy of Sciences, Leninsky prospect 47, 055 R, 1976, p. 553.
12. Weisz, P. B., Advan. Catal. (1962) 13, 137.
13. Slinkin, A. A., Federovskaya, E. A., Usp. Khim, (1971), 40, 1857.
14. Crapetta, F. G., Wallace, D. N., Catal. Rev. (1971) 5, 67.
15. Brendan, Coughlan, S. Narayanam, William A. McCann, William M. Garroll, Journal of Catalysis 49, 97-108(1977).
16. Breck Donald W., Zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, New York, 1974, Cap. I.1.
17. Tamayo Ortega, R., Tesis Profesional, UNAM, 1981.
18. Satterfield, N. Charles, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill Chemical Engineering Series, New York, 1980.
19. J. V. Smith, Mineral. Soc. Amerc., Spec. Papl. No. 1, 1963.

20. K . F. Fischer and W. M. Meier, Fortschr. Mineral., 42:50 (1965).
21. W. M. Meier, Molecular Sieves, Society of chemical industry, London, 1968, p. 10.
22. D. W. Breck, Molecular Sieves Zeolite, Advan. Chem. Ser. 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1971, P. L.
- 23 . Rabo, J. A., Pickert, P. E., Mays, R. L., Ind. Eng. Chem. (1961) 53, 733.
24. Rabo, J. A., Pickert, P. E., Stamires, D. N., Boyle, J. E., Actes Deuxieme Congr. Internat. Catalyse, Paris, 1960 (1961) 2, 2055.
25. Jule, A. Rabo, "in Zeolite Chemistry and Catalysis, ACS Monograph 171, American Chemical Society, Washington D.C. 1976.
26. Rabo, J. A., Pickert, P. E., Stamires, D. N., Boyle, J. E., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 2nd, Paris (1960), 2055.
27. Weisz, P. B., Frilette, V. J., J. Phys. Chem. (1960), 64, 382.
28. Norton, C. J., Proc. Intern. Congr. Catalysis, 2nd, Paris (1960), 2073.

29. Boreskova, E. G., Topchieva, K. V., Piguzova, L. J.,
Kin. i Kat. (1964), 5, 1115.
30. Hirschler A. E., J. Catal. (1963), 2, 428 and (1968),
11, 274.
31. Richardson, J. T., J. Catal. (1967), 9, 172 and 182
(1968) 11, 275.
32. Word, J. W., Adv. Chem. Ser. (1971), 101, 380.
33. Hughes, T. R., White, H. M., J. Phys. Chem. (1967),
71, 2192.
34. Derovane, E. G., Fraissard, J., Fripiot, J. J., Stone,
W. E. E., Catalysis Rev. (1972), 7, 121.
35. Deininger, D., Reimann, B., Z. Phy. Chem. (Leipzig)
(1972), 25, 353.
36. Hildebrandt, R. A., Skala, H., J. Catal. (1968), 12, 61.
37. Kerr, G. T., Adv. Chem. Ser. (1973), 121, 219.
38. J. W. Ward, J. Catal. 10:34 (1968).
39. J. W. Ward, J. Phys. Chem., 72: 4211 (1968).
40. V. Penchev, N. Davidova, V. Kgnazliev, H. Minchev, and
Y. Neinska, Adv. Chem. Ser., 121, 461 (1973).
41. T. Kubo, H. Arai, H. Tominaga, and T. Kunugi, Bull. Chem.
Soc. Jpn., 44, 1968 (1971).
42. T. G. Martynyuk, T. A., Pospelova, V. I. Shekhabelova,
and V. I. Kabozev, Zh. Fiz. Khim., 47, 406 (1973).

43. R. S. Miner, K. G. Jone, S. Namba, and J. Turkevich, *J. Phys. Chem.*, 82, 214 (1978).
44. P. Gallezot, J. Catka, J. Massardier, M. Primet, and B. Imelik, in *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*, London, 1976, Vol. 2, Chemical Society, London, p. 696.
45. Kh. M. Minachev, U. I. Garinin, and T. A. Noviusov, *Jzv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1973, 330.
46. Kh. M. Minachev, V. I. Garinin, V. V. Kharlamov, and T. A. Isakora, *Kinet. Katal.* 13, 1101 (1972).
47. P. Gallezot, A. Alarcón-Díaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, and B. Imelik, *J. Catal.*, 3a, 334 (1973).
48. P. Gallezot, A. Bienenstock, and M. Boudart, *Nouv. J. Chim.*, 2, 263, (1978).
49. C. Naccache, N. Kaufherr, M. Dufaux, J. Pandiera, and B. Imelik in *Molecular Sieves-II* (J. R. Katzer, ed.), American Chemical Society, Washington, D. C., 1977, p. 538.
50. F. Figueras, R. Gómez and M. Primet, *Adv. Chem. Ser.*, 121, 480 (1973).
51. J. A. Rabo, V. Schomaker and P. E. Pickert, in *Proceedings of the 3rd International Congress on Catalysis*, Amsterdam, 1964, Vol. 2, North Holland, Amsterdam, 1965, p. 1264.

52. R. A. Dalla Betta and M. Bourdat, in Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972, Vol 2, North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329.
53. G. D. Chukin, M. V. Landau, V. Kruglikov, D. A. Agieusku, B. V. Smirnov, A. L. Belazerov, V. D. Asrieva, N. V. Goncharova, E. D. Rodehenko, in Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis, London, 1976, Vol. 1, Chemical Society, London, 1977, p. 668.
54. Pierre, Gallezot., Catal. SCI. ENG., 20(1) p. 122 (1979).
55. Bernal, N., Jorge. Tesis de Maestría, UAMI, 1985.
56. G. Bergeret, P. Gallezot, and B. Imelik, J. Phys. Chem., 1981, 85, 411.416.
57. W. I. Reagan, A. W. Chester, and G. T. Kerr, Journal of Catalysis, 69, 89-100 (1981).
58. Kubo, T., Arai, H., Tominaga, H., and Kunuzi, T., Bull. Che. Soc. Japan 45, 607, 613 (1972).
59. Gzaran, E., Schnabel, K. H., and Selenina, M., Z. Anorg. Allg. Chem. 410, 225 (1974).
60. Minachev, K. M., Antoshin, G. V., Shpiro, E. S., and Yosifov, Y. A., Proc. Int. Congr. Catal. 6th pap. 32 (london) 1976).

61. G. Bergeret, Tran Manh Tri, and P. Gallezot, J. Phys. Chem. 87, No. 7, 1983.
62. P. Gallezot and B. Imelik., Adv. Chem. Ser., No. 121, 66, (1973).
63. Brendan, Coughlan, et. al., Journal of Catlaysis, 49, 97-108 (1977).
64. Thomas, J. M. y Thomas, W. J, "Introduction to the principles of Heterogeneous Catalysis" Academia Press 1967.
65. G. R. Wilson and W. K. Hall, Ibid., 20, 394 (1971).
66. P. Gallezot, I. Mutin, G. Dalmay-Imelik, and B. Imelik, J. Microsc. Spectrosc. Electron, 1, 1 (1976).
67. Cordoba, G., Tesis de Licenciatura, UAP 1983.
68. Portillo, P., Tesis de Maestría, UAMI, 1984.
69. Bourdat, M., Adv. Catal. 20, 153 (1969).
70. R. Szymonsky, H. Charcossets, P. Gallezot, J. Massardier and L. Tournaya, Journal of Catalysis 97, 366-373 (1986).
71. Dorling T. A. and Moss, R. L., J. Catalysis, 6, 111, 1966.
72. Tran Manh Tri, J. Massardier, P. Gallezot and B. Imelik, Catalysis by Zeolites (B. Imelik et al editors), Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.

73. J. Cosyns, J. P. Franck and J. M. Gil, C. R. Acad. Sci., Paris (1978).
74. Cinneide, A. D. O., Clarke, J. K. A., Catal. Rev. (1972), 7, 213.
75. Lewis, P. H., J. Catalysis, (1968), 11, 162.
76. Tran Mahn Tri, J. Massardier, P. Gallezot and B. Imelik, in Metal-Support and Metal-Additive effects in Catalysis, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Printed in the Netherlands, 1982.
77. Tran Mahn Tri, J. R. Candy, P. Gallezot, J. Massardier, M. Primet, J. Vedrine, and B. Imelik, J. Catalysis, submitted for publication.