



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

## FACULTAD DE QUÍMICA

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE  
POTASIO POR EL MÉTODO DE  
DEPOSICIÓN- PRECIPITACIÓN CON UREA SOPORTADOS  
EN ZEOLITA FAUJASITA

TESINA QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MARÍA GUADALUPE CORIA AGUILAR

ASESOR ACADEMICO

DRA. RUBI ROMERO ROMERO

ASESOR ADJUNTO

DRA. SANDRA LUZ MARTÍNEZ VARGAS



TOLUCA DE LERDO, MÉXICO

ABRIL 2013

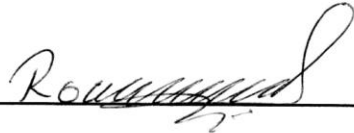


Toluca, México, 26 de noviembre de 2012

**P. I. Q. MARÍA GUADALUPE CORIA AGUILAR**  
FACULTAD DE QUÍMICA, UAEM  
P R E S E N T E

La Dirección de la Facultad de Química de la UAEM, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación Profesional, en la modalidad **TESINA**, estará formado por:

Dra. RUBI ROMERO ROMERO  
PRESIDENTE




---

Dra. SANDRA LUZ MARTÍNEZ VARGAS  
VOCAL



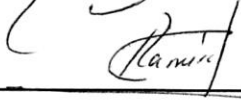
---

Dra. REYNA NATIVIDAD RANGEL  
SECRETARIO



---

Dr. ARMANDO RAMÍREZ SERRANO  
SUPLENTE



---

Sin más por el momento le envío un respetuoso saludo.

ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO  
"2012, Año Internacional de la Física Sostenible para Todos"



M. en A. P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARÍA GONZÁLEZ  
DIRECTORA  
FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCION

C.c.p. Expediente  
c.c.p. Archivo.



## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios y a mi Madre Santa, porque no hay día en que no me llenen de bendiciones y por demostrarme que nunca me sueltan de su mano

A mis padres, gracias por todo el amor, el apoyo y la confianza que me han dado, porque gracias a ustedes puedo decir que me he realizado como persona. Gracias por los esfuerzos que hicieron durante toda mi carrera, gracias porque aunque estuviera lejos siempre los sentí conmigo y fueron mi mayor motivación en todo momento. Este logro y lo que soy se los debo a ustedes.

Paloma, Lety y Omar, ustedes son mi ejemplo a seguir, porque de ustedes he aprendido a luchar por lo que quiero, a tener fortaleza en los momentos difíciles y ha nunca conformarme con poco, mil gracias porque sé que hoy y siempre los tendré a mi lado. Luis, Paloma y Sofía como no agradecer que llenen mi vida de tantos momentos felices, le pido a Dios y espero con todo mi corazón que un día los vea en el lugar que estoy ahora.

Alberto, mil gracias por apoyarme, escucharme, cuidarme y estar a mi lado en todo lo que me propongo, gracias porque me motivas a ser mejor persona cada día, sabes todo lo que significas para mí y lo feliz que me hace que estés en mi vida.

A todos mis amigos Juan, Viki, Uganda, Jonathan, Kenya, Grecia, Liz, Esau, Sara, Esme; desde que inicié la carrera ustedes han sido más que amigos, se convirtieron en mi familia, muchas gracias por todo lo que han compartido conmigo, las tensiones, la adrenalina, la incertidumbre, los enojos, el llanto pero sobre todo tantas y tantas risas, gracias por ser mis amigos y estar conmigo siempre, los llevo dentro de mi corazón.

Dra. Sandra, Dra. Rubi y Dra Reyna, no tengo la forma de agradecer el apoyo y las facilidades que me brindaron para la realización de esta tesina. Agradezco haber tenido tan buenas maestras durante mi carrera.

La impresión de esta tesina se realizo con apoyo del PIFI 2012

# ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN .....</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>9</b>
<b>CAPITULO I “CATALIZADORES” .....</b>	<b>10</b>
1.1 DEFINICIÓN .....	11
1.2 CLASIFICACIÓN.....	13
1.3 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....	16
1.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....	18
1.3.2 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....	20
1.3.3 CONTEXTO ACTUAL DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.....	24
1.4 CATALIZADORES SOPORTADOS .....	26
1.4.1 ZEOLITAS COMO SOPORTE .....	26
1.5 CONTEXTO ACTUAL DE LOS CATALIZADORES: TIPO ZEOLITA FAUJASITA .....	34
<b>CAPITULO II “DEPOSICIÓN – PRECIPITACIÓN” .....</b>	<b>36</b>
2.1 FUNDAMENTO DEL MÉTODO DE DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN.....	37
2.1.1 PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE.....	42
2.1.2 INCORPORACIÓN DE LA FASE ACTIVA AL SOPORTE .....	42
2.1.3 SECADO .....	43
2.1.4 ACTIVACIÓN .....	43
2.2 ELECCIÓN DEL SOPORTE .....	44
2.3 ELECCIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE .....	46
2.4 REACCIÓN .....	47
<b>CAPITULO III “EXPERIMENTACIÓN” .....</b>	<b>49</b>
3.1 REACTIVOS.....	50
3.2 MATERIAL Y EQUIPO .....	50

3.2.1. MATERIAL DE LABORATORIO .....	50
3.2.2. EQUIPO .....	50
3.3 MÉTODO DE DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN .....	51
3.3.1 TRATAMIENTO TÉRMICO .....	51
3.3.2 DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN.....	51
3.3.3 CALCINACIÓN .....	54
3.4 DATOS EXPERIMENTALES .....	54
3.5 CARACTERIZACIÓN .....	54
3.5.1 ESPECTROFOTOMETRÍA POR ABSORCIÓN ATÓMICA.....	54
3.5.2 BASICIDAD.....	55
<b>CAPITULO IV “ANÁLISIS DE RESULTADOS” .....</b>	<b>56</b>
4.1 CONTENIDO DE POTASIO .....	57
4.2 PROPIEDADES BÁSICAS DEL CATALIZADOR.....	58
4.3 EFECTO DEL AGENTE PRECIPITANTE .....	59
4.4 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO .....	60
4.5 EFECTO DEL PH .....	60
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>66</b>
ANEXO A.....	67
ANEXO B.....	68
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>69</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

1. ACCIÓN DE UN CATALIZADOR.....	12
2. CLASIFICACIÓN DE CATALIZADORES .....	14
3. A) TETRAEDRO, ESTRUCTURA BÁSICA DE LA ZEOLITA CON UN ÁTOMO DE SILICIO AL CENTRO, B) CUBOCTAEDRO Y C) ESTRUCTURA DE UNA FAUJASITA. ....	28
4. ZEOLITA FAUJASITA X VISTA CON UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.....	32
5. DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD DE LA FASE DE PRECIPITACIÓN.....	42
6. PORCENTAJE DE METAL DEPOSITADO EN CADA EXPERIMENTO .....	58
7. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 1.....	61
8. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 2.....	61
9. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 3.....	62
10. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 4.....	62
11. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 5.....	63
12. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 6.....	63
13. COMPORTAMIENTO TIEMPO DE REACCIÓN VS TIEMPO. EXPERIMENTO 7.....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

1.1 DIFERENCIAS ENTRE CATALIZADORES HOMOGÉNEOS Y HETEROGÉNEOS .....	18
1.2 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....	19
1.3 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DE IMPORTANCIA INDUSTRIAL .....	25
1.4 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS ZEOLITAS .....	29
1.5 CARACTERÍSTICAS DE PORO DE LAS ZEOLITAS .....	31
1.6. APLICACIONES ACTUALES DE CATALIZADORES BASADOS EN ZEOLITAS .....	35
2.1 CRONOLOGÍA DE APLICACIÓN DEL MÉTODO DP [37] .....	38
2.2 APLICACIONES DEL MÉTODO DE DP .....	41
2.3 SOPORTES Y SUS CARACTERÍSTICAS .....	45
3.1. METODOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LOS DIFERENTES EXPERIMENTOS. ....	53
3.2 DATOS EXPERIMENTALES DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN .....	54
4.1 RESULTADOS DEL PORCENTAJE TEÓRICO Y REAL DEPOSITADO EN CADA UNO DE LOS CATALIZADORES. ....	57
4.2 PROPIEDADES DE LOS INDICADORES .....	58
4.3 BASICIDAD REGISTRADA EN LAS MUESTRAS DE CATALIZADOR .....	59
4.4 EFECTO DEL AGENTE PRECIPITANTE .....	60

## RESUMEN

Los catalizadores heterogéneos son ampliamente utilizados a nivel industrial y son preparados de acuerdo a las características específicas requeridas ya sea en cuanto a morfología, propiedades físicas o químicas y al material en que se encuentran soportados.

En este estudio se preparó un catalizador de potasio por el método de deposición-precipitación, para ello se utilizó una zeolita sintética NaX o faujasita como soporte, principalmente por su área superficial, porque actúa como tamiz molecular, por su capacidad de intercambio iónico y por su carácter débilmente básico. Y como especie activa se empleó nitrato de potasio, para incrementar la basicidad del material.

El método que se utilizó para preparar el catalizador fue el de deposición-precipitación que consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte; se eligió este método principalmente porque tiene la ventaja de que el componente activo queda sobre la superficie del soporte y la distribución es más homogénea que con otras técnicas de preparación. Además, se determinaron las condiciones de preparación que permitieron la deposición del metal en el soporte, utilizando como agente precipitante a la urea, y se estudió el efecto de las condiciones de reacción, como lo es el pH, agitación y tiempo de exposición. El porcentaje de potasio que se pudo soportar fue de 54.7%



## INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas el uso de catalizadores heterogéneos ha ido en ascenso no solo por su gran actividad catalítica, también por sus beneficios económicos y ambientales, por lo que se han abierto líneas de investigación dirigidas a la elaboración de catalizadores heterogéneos con características particulares.

El presente trabajo tiene como objetivo establecer el método de deposición-precipitación para la preparación de catalizadores con metales alcalinos en particular el Potasio, utilizando urea como agente precipitante, determinando las condiciones adecuadas para obtener un alto grado de deposición.

El método de deposición-precipitación ha sido ampliamente estudiado desde la década de los 40 para la preparación de catalizadores heterogéneos y de manera especial en los últimos años, la técnica ha sido utilizada para la preparación de catalizadores metálicos soportados, en especial con oro debido a las ventajas en cuanto a dispersión y porcentajes de deposición altos, sin embargo el uso del método utilizando metales alcalino se ha visto limitado.

Este documento se encuentra conformado por cuatro secciones. El primer capítulo hace una introducción a los catalizadores y su clasificación, enfocándose a los catalizadores heterogéneos y sus métodos de preparación, así como un análisis de la zeolita utilizada en este estudio como soporte. El capítulo número dos se encuentra enfocado al método de deposición-precipitación incluyendo los pasos y factores determinantes para llevar a cabo el método. El tercer capítulo corresponde a la sección de experimentación, donde se muestran las condiciones bajo las cuales fueron preparados los catalizadores. El cuarto capítulo muestra los resultados obtenidos de los ensayos y finalmente se exponen las conclusiones del trabajo.

***CAPITULO I***  
***CATALIZADORES***

## 1.1 DEFINICIÓN

El desarrollo de la industria química se debe en gran parte al desarrollo de la catálisis, sus primeras aportaciones datan de la última mitad del siglo XIX y principios del XX donde la conversión de amoníaco a ácido nítrico o la hidrogenación se llevaron a cabo mediante el empleo de catalizadores y se han ido convirtiendo en base fundamental para la industria petroquímica; en 1936 se dio uno de los mayores avances en la catálisis con el uso de catalizadores para el craqueo catalítico de las fracciones pesadas de petróleo permitiendo obtener gasolina de mayor octanaje y calidad.

El diseño y caracterización de catalizadores es en la actualidad un área de gran interés puesto que entre el 80 y 90% de los procesos que se llevan a cabo en la industria química utilizan catalizadores[1]; y su elección está basada en la necesidad de selectividad y reuso del catalizador, esto con el fin de mantener costos menores. Por lo que características como: superficie activa alta, tamaño de partícula adecuado, estructura definida y tamaño de poro son básicos para aumentar la actividad del catalizador.

En este sentido se define a la catálisis como el proceso por el cual se modifica la velocidad de reacción química a través de una sustancia conocida como *catalizador* [2].

Wilhelm Ostwald, químico alemán, fue el primero en definir que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción solo se encarga de modificar la velocidad de ésta y por lo tanto, no es considerado ni reactivo ni producto en la reacción, dado que ni se crea ni se consume en la reacción global[3].

El concepto fundamental, visto desde el punto de vista químico de los catalizadores, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales, sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactantes y los productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos y es así como se restaura el sitio activo original y continua el ciclo [4]. Una manera de explicar la acción de los catalizadores en una reacción es basándose en la teoría del estado de transición la cual marca que los reactantes se combinan para formar productos intermedios inestables denominados *complejos activados*, que después se descompondrán espontáneamente dando los productos [5], lo cual permite al catalizador reducir la energía potencial que los reactantes necesitan vencer para formar los productos, lo cual constituye una disminución en la energía de activación y en consecuencia el aumento de la velocidad de reacción; tal como se muestra en la figura 1.

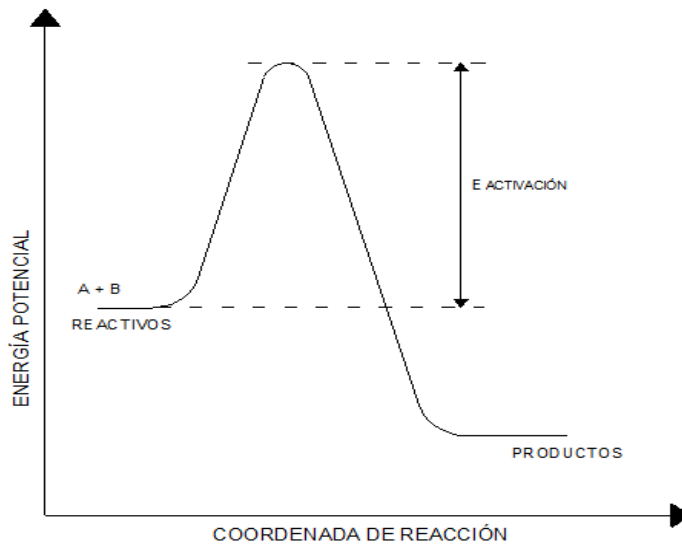
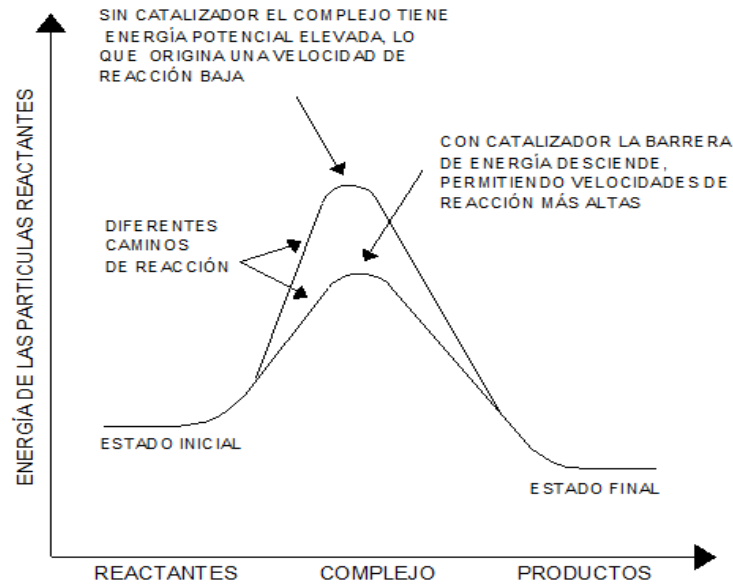
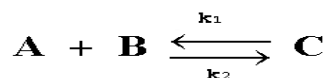


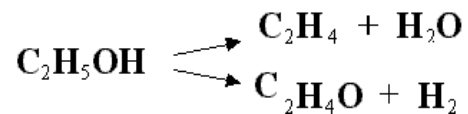
Figura 1. Acción de un catalizador.

Las características más importantes que se pueden señalar en un catalizador son las siguientes:

1. El catalizador no modifica la constante de equilibrio. Por lo anterior en el caso de una reacción reversible, un aumento de la velocidad en una dirección irá acompañado de un aumento de la velocidad de la reacción inversa



2. El catalizador puede ser selectivo, es decir permite modificar únicamente la velocidad de ciertas reacciones o muchas veces la de una reacción en particular sin afectar a las demás lo que permite obtener en cantidades mayores las sustancias deseadas en un producto, la selectividad varía con la presión, temperatura, composición de los reactivos y, claro está, con la naturaleza del catalizador. Un ejemplo puede ser la descomposición del etanol:



Como se observa en la reacción anterior, cuando se utiliza óxido de zinc como catalizador en la reacción se produce casi exclusivamente etileno, sin embargo al emplear cobre se obtiene óxido de etileno.

3. Los catalizadores pueden tener tanto un efecto positivo en la reacción (aumento de la velocidad de reacción), como un efecto negativo (disminución de la velocidad de reacción), en estos casos se han postulado teorías en las cuales se consideran las reacciones en cadena donde el catalizador rompe las cadenas de reacción o las etapas de secuencia en el mecanismo. Las aplicaciones de los catalizadores con efecto negativo son de gran importancia entre los cuales se pueden mencionar los inhibidores de oxidación, retardadores de combustión, anticorrosivos, etcétera [6].
4. La cantidad de catalizador no mantiene alguna proporcionalidad en las reacciones, especialmente con los catalizadores sólidos; sin embargo en las reacciones homogéneas por lo general prevalece la proporcionalidad directa entre la velocidad de reacción y la concentración del catalizador [7].

## 1.2 CLASIFICACIÓN

Los catalizadores se clasifican como: catalizadores homogéneos los cuales se encuentran en la misma fase que las especies en reacción; heterogéneos en donde el catalizador se encuentra en una fase distinta de los reactivos; y enzimáticos, también conocidos como biocatalizadores. La clasificación general de los catalizadores se muestra en la Figura 2.

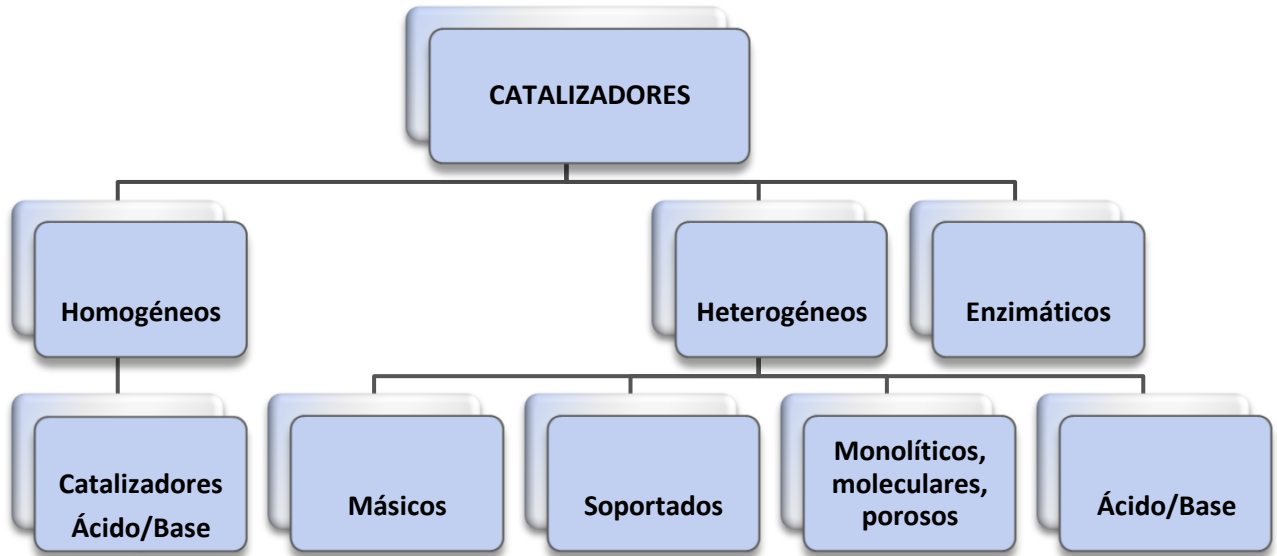


Figura 2. Clasificación de catalizadores

### Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos se encuentran en la misma fase que todas las especies cinéticamente involucradas, lo que implica que el catalizador sea soluble en el medio de reacción. Aquí también, se puede considerar el caso en que uno de los reactivos esté en fase gaseosa mientras el catalizador y los demás reactivos permanecen en la fase líquida y debido a la solubilidad del gas la reacción se lleva a cabo en todo el líquido no solo en la interface.

Los catalizadores homogéneos actúan cambiando el mecanismo de reacción combinándose con alguno de los reactivos para formar un intermedio inestable que se combina a la vez con los reactivos para dar lugar a la formación de productos, al mismo tiempo que es regenerado el catalizador [8]. Uno de los inconvenientes de los catalizadores homogéneos es la dificultad de separar el catalizador del medio de reacción.

Algunos ejemplos de catalizadores homogéneos utilizados en procesos industriales son los siguientes:

- Monóxido de nitrógeno para catalizar la reacción entre dióxido de azufre y oxígeno teniendo como producto trióxido de azufre
- Proceso oxo, utilizando octacarbonildicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , en obtención de alcoholes primarios .
- Obtención de baquelita a partir de resorcinol y formaldehído utilizando ácido clorhídrico como catalizador.

- Uso de oxígeno como catalizador en la polimerización de olefinas para la obtención de polietileno.

Una propiedad importante de los catalizadores homogéneos es que presentan propiedades ácidas y básicas que determina un aumento en la velocidad de reacción y una marcada selectividad. En la catálisis ácido base se agrupan todas las observaciones relacionadas con la presencia, en medio acuoso, de algunas especies como protones ( $H^+$ ), oxidrilos ( $OH^-$ ), moléculas de ácido, etc.

Algunos ejemplos de ello son el ácido clorhídrico el cual en agua produce la siguiente disociación:



Donde la molécula de agua toma el átomo de hidrógeno del ácido, produciéndose iones. De modo contrario una base como el hidróxido de sodio se disocia de la siguiente manera:



En una reacción homogénea en solución estas especies pueden estar presentes y jugar papel de catalizadores: cuando una reacción es catalizada por el ion  $H^+$  o  $H_3O^+$  es conocida como catálisis ácida, y por el contrario cuando el ion  $OH^-$  toma el papel de catalizador es llamada catálisis básica.

### **Catalizadores heterogéneos**

Un catalizador heterogéneo es insoluble con respecto a los reactivos, es decir, existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Los catalizadores heterogéneos son capaces de absorber moléculas de reactivo en su superficie, consiguiendo mayor concentración y superficie de contacto entre reactivos o bien debilitando sus enlaces disminuyendo la energía de activación, los productos abandonan la superficie del catalizador y este sitio queda libre para seguir actuando.

En apartados posteriores se hablará con mayor profundidad acerca de estos catalizadores.

### **Catalizadores enzimáticos**

Un catalizador enzimático se define como una molécula orgánica la cual contiene una proteína que forma un coloide liofílico [9]. La presencia de catalizadores enzimáticos se ve

en muchas de las reacciones que se llevan a cabo en nuestro cuerpo. Todas las enzimas desde el punto de vista químico son proteínas, pero pueden asociarse con sustancias no proteicas, llamadas coenzimas que son esenciales para la acción de la enzima. A veces las enzimas son inactivas catalíticamente si no se encuentran en presencia de iones metálicos [10].

En las reacciones catalizadas por enzimas las velocidades de reacción así como los mecanismos se ven afectados debido a cambio en la concentración, pH y temperatura.

Las proteínas son moléculas grandes con un sitio activo similar a una hendidura, donde se produce la reacción. El sustrato, la molécula donde actúa la enzima, encaja en la hendidura similar a como lo hace una llave en una cerradura, sin embargo a diferencia de la cerradura común, la molécula de proteína se deforma ligeramente a medida que la molécula del sustrato se aproxima y su capacidad para sufrir la distorsión correcta también determina si la enzima encaja, este modelo es conocido como el mecanismo de ajuste inducido de acción enzimática [11].

Una vez en el sitio activo, el sustrato reacciona y se libera el producto para utilizarlo en la siguiente fase, la que es controlada por otra enzima y la molécula de enzima original queda libre para recibir la siguiente molécula de sustrato.

### **1.3 CATALIZADORES HETEROGÉNEOS**

Hoy en día se utiliza una amplia gama de catalizadores, pero entre todos, los de mayor repercusión económica son los catalizadores heterogéneos, por presentar características de actividad, selectividad y durabilidad que favorecen su aplicación en condiciones de presión y temperatura muy diversas [12]. Otra razón de su amplia utilización es que no necesitan etapas adicionales para separar el producto del catalizador.

Generalmente los catalizadores heterogéneos se encuentran en fase sólida. La acción de los catalizadores se puede explicar conforme a tres teorías:

1.- En la primera teoría se supone que el producto intermedio es como una asociación de una molécula reactante con alguna reacción de la superficie y se establece entonces que alguna de las moléculas está ligada de algún modo a la superficie del catalizador.

2.- La segunda teoría indica que las moléculas se mueven en un entorno próximo a la superficie del catalizador y están bajo la influencia de las fuerzas de la superficie, debido a esto son modificadas.



3.- Una última teoría supone que se forma un radical libre en la superficie del catalizador, el cual posteriormente se mueve a la corriente gaseosa donde se provoca la reacción [13].

A su vez los catalizadores heterogéneos pueden ser de varios tipos:

- **Porosos:** tienen un área superficial considerable debido a sus poros, un ejemplo puede ser el níquel Raney empleado para la hidrogenación de aceites vegetales y animales.
- **Tamices moleculares:** estos materiales tienen poros tan pequeños que impiden la entrada a moléculas que tengan tamaño superior al del poro. Debido a lo anterior estos catalizadores son altamente selectivos, dado que los poros controlan el tiempo de residencia de las moléculas encontradas en la superficie catalítica. Este tipo de tamices son derivados de sustancias naturales como lo son las zeolitas o bien totalmente sintéticos como algunos aluminosilicatos cristalinos.
- **Monolíticos:** se pueden presentar en forma porosa o no porosa y son utilizados en procesos donde la caída de presión y la eliminación de calor son importantes. Uno de los ejemplos más claros de este tipo de catalizadores son los convertidores catalíticos utilizados para oxidar contaminantes del escape de los autos.
- **Soportados:** en este caso el catalizador, que generalmente es un metal, se encuentra disperso sobre un material menos activo que el propio catalizador llamado soporte. Un ejemplo industrial de este tipo de catalizadores es el catalizador de platino soportado en alúmina empleado en la reformación del petróleo.
- **No soportados:** este tipo de catalizadores en general son metálicos y no requieren de un soporte para su funcionamiento, como por ejemplo el platino utilizado para la oxidación del amoníaco.

Algunos autores clasifican a los catalizadores heterogéneos según sus propiedades eléctricas como:

- Conductores
- Semiconductores
- Aislantes

Y de igual manera se clasifican tomándose en cuenta las propiedades ácido/base del catalizador, en los cuales los catalizadores pueden contener tanto sitios ácidos como básicos

### 1.3.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

A diferencia de la catálisis homogénea donde los reactivos y el catalizador se encuentran en la misma fase, en la catálisis heterogénea se deben tomar medidas especiales para asegurarse de que las moléculas reactivas entren en contacto con las posiciones catalíticas, por lo que un sólido denso no tiene una practicidad como catalizador. Otras diferencias de los catalizadores heterogéneos con respecto a los homogéneos se pueden encontrar en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1 Diferencias entre catalizadores homogéneos y heterogéneos**

<b>Efectividad</b>	<b>Catalizadores Homogéneos</b>	<b>Catalizadores Heterogéneos</b>
Centros Activos	Todos los átomos de metal	Sólo los átomos Superficiales
Concentración	Baja	Alta
Selectividad	Alta	Baja
Problemas de difusión	Nulos	Presentes (A veces las reacciones son controladas por transferencia de masa)
Condiciones de reacción	Suaves	Agresivas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Pérdida de actividad	Irreversible, por reacción con los productos de envenenamiento	Sinterización, envenenamiento
<b>Propiedades catalíticas</b>		
Estructura/estequiometría	Definida	Indefinida
Posibles modificaciones	Altas	Bajas
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación de los catalizadores	Laboriosa	Fácil
Reciclado de catalizadores	Posible	Innecesario o fácil
Costos por pérdida de catalizador	Alta	Baja

Las propiedades más importantes en los catalizadores heterogéneos son las texturales, en las que se pueden contemplar el área superficial, el volumen de poro y el promedio de radio de poro ya que de este tipo de características depende tanto la selectividad del catalizador como actividad catalítica.

Algunos de los valores de estas propiedades texturales para catalizadores sólidos más comunes son los que se presentan en la tabla 1.2 [14].

**Tabla 1.2. Características morfológicas de catalizadores heterogéneos**

Catalizador	Área superficial $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Volumen de poro $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	Promedio de radio de poro, nm
Carbón activado	500 – 1500	0.6 – 0.8	1 – 2
Sílica-alúmina	67	0.519	15
Arcilla activada	150 – 225	0.4 – 0.52	10
Alúmina activada	175	0.388	4.5
Catalizador de hierro	4 – 13	0.12	20 – 100

Otra característica que se debe considerar y especialmente en los catalizadores heterogéneos, es que tienen un lapso de vida limitado, durante periodos cortos de tiempo este se mantiene “estable”. La estabilidad es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades [15]. Sin embargo, con el paso del tiempo el catalizador tiende a “desactivarse”. Esto quiere decir que la concentración de centros activos va disminuyendo conforme el tiempo, esta desactivación puede darse por diversos mecanismos:

- **Envejecimiento:** después de una prolongada exposición del catalizador a altas temperaturas, las partículas empiezan a aglomerarse lo que causa el angostamiento e incluso el cierre de los centros activos por lo se pierde la actividad del catalizador.
- **Coquificación:** este tipo de desactivación se lleva a cabo en especial en reacciones donde se involucran hidrocarburos y es resultado de la deposición de un material carbonoso en la superficie del catalizador
- **Envenenamiento:** se da la desactivación por este mecanismo cuando las moléculas que “envenenan” a el catalizador se quimisorben en los sitios activos. La molécula

contamina al catalizador podría ser un producto, reactivo o bien una impureza de la reacción [16].

### 1.3.2 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Las técnicas de preparación de catalizadores heterogéneos han permitido moldear las propiedades del catalizador según lo requerido en la reacción ya sea en cuanto a selectividad y rendimiento, principalmente; y cada una de las etapas en la preparación es determinante para obtener estas características.

A pesar de que en la actualidad hay muchas formas para la preparación de catalizadores la mayoría de ellas se llevan a cabo a partir de una o varias de las siguientes etapas [17]:

- Precipitación: en la precipitación de un material catalítico generalmente son mezcladas dos o más soluciones y sólidos suspendidos.
- Mezclado: el material catalítico se mezcla directamente con el material de soporte, de esta forma, si una sal catalítica se encuentra en solución, ésta se arrastra dentro de los poros del soporte por medio de fuerzas capilares.
- Impregnación: este proceso permite el contacto del soporte con la solución impregnante por un cierto periodo de tiempo. La impregnación puede ser a humedad incipiente o en exceso.
- Lavado: varias etapas de enjuague con agua o algún otro solvente determinan la remoción de agentes precipitantes utilizados en la preparación del catalizador.
- Decantación, filtración, centrifugación: este paso permite la separación de agua o solventes utilizados en la preparación del catalizador.
- Secado: consiste en la eliminación de agua o del solvente empleado en la preparación del catalizador.
- Calcinación: La calcinación es llevada a cabo con aire u oxígeno; en este paso se ven afectadas las propiedades físicas y químicas del catalizador, cambiándose el tamaño de poro y la distribución de tamaño de poro.
- Trituración y molienda: permite un control de tamaño de partícula en especial para catalizadores en polvo.
- Activación: conversión del precursor en su fase activa por medio de calcinación, reducción u otros tratamientos apropiados [18].

El empleo de uno o varios de los pasos antes mencionados permite la preparación de catalizadores heterogéneos con distintas características fisicoquímicas en cuanto a morfología, selectividad y estabilidad. A continuación se tratan con mayor profundidad algunos de los métodos de preparación de catalizadores heterogéneos más importantes.

#### **Impregnación**

El método de impregnación consiste de tres etapas determinantes: una etapa de impregnación en donde el soporte se pone en contacto, durante un periodo de tiempo determinado, con una disolución que contiene el metal precursor. Posteriormente, la etapa de secado del soporte, donde es removido el solvente que permanece en el interior de los poros y una tercera etapa de activación del catalizador ya sea por calcinación o reducción.

Dependiendo de la cantidad de solución usada, hay dos tipos de impregnación:

La primera llamada humedad incipiente o impregnación seca donde el volumen de la solución que contiene al precursor no excede el volumen de los poros del soporte [19], de esta manera la solución se absorbe dentro de los poros. Por este método es posible obtener una distribución uniforme del metal precursor en el soporte debido a que al remover el aire atrapado en el interior de los poros se permite una mayor penetración del metal precursor. Las ventajas que tiene este método son la distribución uniforme y los bajos costos, así como también la facilidad de reproducir los resultados cuando las cargas del metal son bajas.

El segundo tipo de impregnación es conocido como “húmeda”, aquí se emplea un exceso de solución, el sistema se mantiene un determinado periodo de tiempo en agitación para luego ser filtrado y secado [19]. En este método la solución que contiene el metal precursor se transfiere al interior de los poros por medio de difusión.

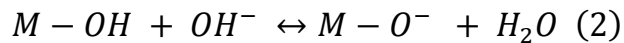
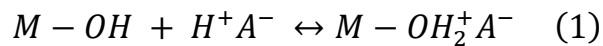
La impregnación húmeda es empleada generalmente cuando se puede conocer como interactúa el precursor con el soporte, así la carga de metal no solo se verá favorecida por el volumen vacío de los poros sino también por la cantidad de metal que puede ser adsorbido en la superficie del soporte. Debido a los factores anteriores por el método de impregnación húmeda la cantidad de metal que puede ser depositada en el soporte se ve limitada y es por eso que este método es utilizado principalmente para la preparación de catalizadores con baja carga de metal y en particular para metales preciosos con costo elevado en los cuales una distribución uniforme es clave para obtener una actividad alta.

Uno de los catalizadores empleados en la industria obtenidos por este método es el de Paladio soportado en alúmina utilizado en el proceso de reformado catalítico [18].

### **Intercambio de iones**

Algunos de los materiales más usados como soportes son los óxidos de metales inorgánicos como aluminio, silicio, titanio y magnesio; estos se polarizan y su superficie está cargada una vez que se encuentran en una solución acuosa. Esta carga es

controlada de acuerdo al pH de la solución según se muestra en las siguientes ecuaciones:



En medio ácido (ecuación 1) la superficie de adsorción está cargada positivamente por lo que la superficie se verá cubierta de aniones, en cambio en medio básico (ecuación 2) la superficie está cargada negativamente por lo que se cubrirá de cationes. Para cada óxido hay un pH en particular en que la superficie no mantiene ninguna carga, este valor de pH es conocido como PZC (por su siglas en ingles: Zero Point of Change) o bien punto isoeléctrico [19].

Conocer el valor de PZC es de gran utilidad dado que es posible adsorber cationes o aniones en la superficie de un soporte al hacer variaciones de pH. Para el empleo de este método es necesario además tomar en cuenta el tipo de soporte, la dependencia del cambio de pH del soporte y su facilidad para polarizarse, así como la fuerza de adsorción que lleguen a tener los iones con respecto a la superficie, esto depende principalmente de la carga y radio de los cationes y aniones.

### **Precipitación**

En el método de precipitación un sólido se precipita a partir de una solución [20]. Esta precipitación se lleva a cabo por medio de tres etapas:

- 1) Sobresaturación: la solución que contiene el precursor es llevada a una sobresaturación por medio de la evaporación del disolvente, en esta etapa juega un papel importante variables como el pH y la temperatura.
- 2) Nucleación: puede darse de manera espontánea o bien iniciada por la adición de materiales o “semillas” de núcleos.
- 3) Crecimiento: este depende de la concentración, temperatura y pH de la solución. Aquí los cristales del precursor se precipitan en la superficie.

La precipitación puede ser usada para la preparación de catalizadores soportados o bien para catalizadores mixtos debido a que permite la incorporación de una mezcla de cristales como en el caso de hidróxidos y carbonatos [21]. Para la preparación de estos últimos la coprecipitación es el método más empleado.

### **Coprecipitación**

En este método la solución que contiene la sal del metal y la sal del compuesto que será utilizado como soporte se ponen en contacto bajo agitación con una base, con el fin de precipitar hidróxidos o carbonatos, para después ser lavados y convertidos en óxidos por medio de un tratamiento térmico [19].

La Coprecipitación es utilizada ampliamente para la producción de catalizadores para la industria, en particular en los utilizados en la reformación de hidrocarburos y la producción de metanol. Por este método es posible obtener una distribución uniforme y la incorporación de varias especies activas pero los parámetros a controlar también son varios: eficiencia de la mezcla, el orden de la adicción de las diferentes soluciones, temperatura, tiempo de envejecimiento del precipitado, el procedimiento del lavado y filtración, el pH, entre otros; todo esto con el fin de evitar que la mezclas se gelatinice y que la precipitación de los componentes se lleve en distinta secuencia lo que provoca cambios en la estructura final del sólido.

### **Gelación y Floculación: Método sol-gel**

Las soluciones hidrofílicas coloidales son formadas por micelas que permanecen separadas debido a fuerzas de repulsión, evitándose así la coagulación. La reticulación de las micelas forma una red tridimensional que encarcela a las moléculas de agua, esta red es conocida como hidrogel. Con un control adecuado de la concentración de las micelas y el pH es posible llevar al hidrogel a un sol obtenido a partir de la hidrólisis de óxidos alcalinos, y ahí donde se da el primer paso de método sol-gel para la preparación de catalizadores [22].

El método sol-gel indica la preparación de materiales cerámicos a partir de un sol que se transforma en un gel, para posteriormente extraer los solventes. Un sol es una dispersión de partículas sólidas en un líquido con tamaño suficientemente pequeño (1-100 nm) para permanecer en suspensión; un gel es un sólido que consiste en al menos dos fases con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida [23].

La preparación de catalizadores por medio del método sol-gel, se constituye en dos etapas: en la primera se forma el sol a través de reacción de hidrólisis y condensación cuyo mecanismo depende de las condiciones experimentales, en la segunda etapa es donde se hace la formación del gel ya sea en condiciones de catálisis ácida o básica donde la solución se calienta con el fin de eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores y permitir que la estructura se reordene y se llegue así a la cristalización [24].

El método sol-gel permite un mayor control del área superficial, volumen y tamaño del poro comparado con los resultados obtenidos por métodos como precipitación, además

con este método se da la posibilidad de trabajar a bajas temperaturas y con materiales puros [23].

### **Deposición Precipitación**

La deposición-precipitación es un método muy parecido al de coprecipitación, en donde se precipita el hidróxido o carbonato del metal precursor en un soporte por medio de la reacción de una base con el precursor del metal [19].

Este método será abordado con mayor profundidad en capítulos posteriores.

### **Transformación hidrotérmica**

La transformación hidrotérmica se refiere a tratamientos de precipitados, flóculos o geles llevados a cabo a temperaturas menores (300°C) bajo una etapa de maduración en presencia de una solución alcohólica [20]. En estas transformaciones se obtiene un cambio en la estructura tal como de pequeños cristales a cristales de mayor tamaño, de un sólido amorfo a un sólido cristalino o de un gel con alta porosidad a un gel de porosidad baja.

La mayoría de las transformaciones hidrotérmicas se llevan a cabo en fase líquida, sin embargo también se dan en sólidos siempre y cuando se manejen con cuidado variables de concentración, pH, presión y tiempo.

### **1.3.3 CONTEXTO ACTUAL DE LOS CATALIZADORES HETEROGÉNEOS**

El uso de catalizadores heterogéneos ha revolucionado la química industrial; en tiempos pasados debido a éstos los procesos de fabricación de plásticos y gasolinas por mencionar algunos se vieron simplificados. En la actualidad su estudio está orientado a los procesos de tratamiento de emisiones de contaminantes y remediación, así como también en la producción de combustibles alternos como bioetanol y biodiesel; y como catalizadores en la producción de amoníaco o bien en los convertidores catalíticos de los automóviles hechos de platino o manganeso que permiten reducir la cantidad de subproductos dañinos para el medio ambiente. El 95% de los catalizadores heterogéneos son utilizados en la industria petroquímica, mientras que el 5% restante se emplea en la química fina: farmacéutica, perfumes, pigmento y colorantes etc.

Los catalizadores heterogéneos han tenido un auge dado que cumplen con las demandas que se requieren en reacciones concretas como lo es el control de centros activos, distribución de fuerzas ácidas o básicas y la selectividad que proporcionan. Entre las ventajas que tienen los catalizadores en la industria química caben destacar:



- Manejo cómodo y seguro, sin problemas de corrosión.
- Fácil separación, recuperación y posible rehusó o regeneración.
- Ausencia de vertidos contaminantes.

Algunos de los catalizadores usados en reacciones industriales comunes, son ejemplificados en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3 Catalizadores heterogéneos de importancia industrial**

Reacción	Catalizador
$\text{C}_4\text{H}_{10}$ (Butano) $\rightleftharpoons$ Butenos	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Butenos $\rightleftharpoons$ $\text{C}_4\text{H}_6$	$\text{F}_2\text{O}_3$
$\text{CH}_4$ u otros hidrocarburos + $\text{H}_2\text{O}$ $\rightleftharpoons$ $\text{CO} + \text{H}_2$	Ni soportado
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ $\rightleftharpoons$ $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$	ZnO
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CHCN} + 3\text{H}_2\text{O}$	Pt o Pd soportado
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	$\text{Fe}^{+3}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$ más $\text{K}_2\text{SO}_4$ sobre sílica
$\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{aire} \rightleftharpoons \text{HCN}$	Pt, Rh
$\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_2)\text{O}$ óxido de etileno	Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 1.4 CATALIZADORES SOPORTADOS

Los catalizadores están compuestos de un agente activo responsable de modificar la velocidad de la reacción y este agente pueden ser metálico, semiconductor o aislante. Tanto los catalizadores metálicos como los semiconductores generalmente se encuentran soportados debido a que la mayoría de estos con metales nobles tienen un costo elevado y con este se prevé que tengan una elevada área superficial.

Los catalizadores metálicos contienen metales que permiten formar óxidos que posteriormente se pueden reducir. Este tipo de catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación. Los catalizadores aislantes son generalmente caracterizados por su acidez siendo efectivos en mecanismos de carbanión.

Tanto los catalizadores metálicos como los semiconductores se encuentran generalmente soportados. El soporte es una sustancia inerte en la reacción, de gran superficie específica y porosidad cuyo objeto principal es extender el área del agente activo, sin embargo esta no es su única aportación, el soporte puede:

- Mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura.
- Facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador.
- Mejorar las características mecánicas [15].

La ventaja de los catalizadores soportados se debe a que proporcionan un medio idóneo para que se lleve a cabo la reacción, esta se lleva a cabo en dos dimensiones:

**Primera:** el soporte puede ser utilizado como una superficie refractaria en la cual cristales del catalizador son dispersos. Aquí el volumen del soporte es considerado como el mismo volumen que la especie catalítica.

**Segunda:** el soporte puede ser utilizado a su vez en una forma de cristales más finos que las especies catalíticas, posicionado entre las partículas de estas especies para mantenerlas fuera de contacto [15].

### 1.4.1 ZEOLITAS COMO SOPORTE

El nombre zeolita proviene del griego “zeo” (hervir) y lithos (piedra), y es así como denominó en 1757 Cronstedt al mineral estilbita, el cual al ser calentado con la llama de un soplete perdió agua y parecía hervir. Las zeolitas son consideradas uno de los grupos

de minerales más abundantes en la tierra, descubriéndose hasta ahora más de 40 especies naturales.

Las zeolitas son sólidos inorgánicos que pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos compuestos de aluminio, silicio, sodio, hidrógeno y oxígeno. Cuentan con un esqueleto aniónico rígido y cavidades definidas, consistiendo de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  con una carga negativa de -2, la cual se equilibra con cationes intercambiables como es el caso de metales alcalinos y alcalinotérreos; para el desarrollo de este proyecto se trabajó con el potasio.

La forma más general para la clasificación de las zeolitas es debido a su origen: natural o sintético.

Las zeolitas naturales fueron formadas por la desvitrificación de la ceniza volcánica de lagos hace miles de años y se encuentran en depósitos sedimentarios y rocas metamórficas como lo es la Clinoptilolita, Modenita y Chabazita, la diferencia en cada una de ellas es el arreglo de los tetraedros [25].

A partir de 1862 se empezaron a generar zeolitas sintéticas fabricadas a partir hidróxido de sodio, aluminato de sodio y silicato de sodio, siendo en los años 40 cuando se contó con la difracción de rayos X y se pudo identificar a los productos sintéticos correctamente. A los tipos sintéticos de zeolita se les suelen asignar letras por ejemplo A, X, Y, L, ZSM; los tipos X y Y están estructural y topológicamente relacionados con una zeolita mineral y se les menciona a menudo como zeolitas del tipo faujasita. En la figura 3 se muestra la estructura de la zeolita faujasita, desde su unidad básica hasta la estructura conformada por arreglos de la celda unitaria.

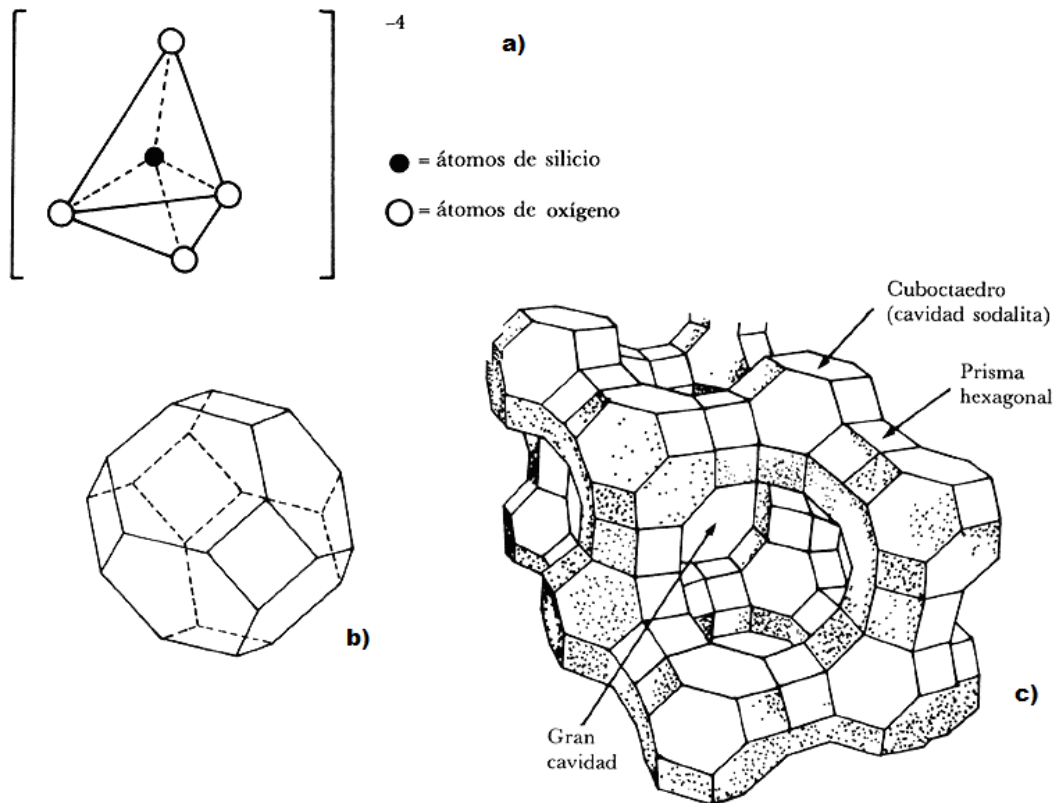


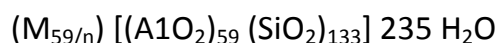
Figura 3. a) Tetraedro, estructura básica de la zeolita con un átomo de silicio al centro, b) cuboctaedro y c) estructura de una faujasita.

La estructura cúbica de las zeolitas X y Y está constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  y tienen la ventaja de ser zeolitas estables y rígidas a demás de ser las más porosas, aproximadamente un 50% del volumen de los cristales deshidratados de las zeolitas faujasitas es espacio vacío. En la Tabla 1.4 se listan las características generales de las zeolitas X y Y.

**Tabla 1.4 Características generales de las Zeolitas**

Propiedad	Valor
Diámetro de poro	2 a 12 Å
Diámetro de Cavidades	6 a 12 Å
Superficie Interna	500 a 1000 m <sup>2</sup> /g
Capacidad de intercambio catiónico	0 a 650 meq/100g
Capacidad de adsorción	< 0.35 cm <sup>3</sup> /g
Estabilidad térmica	Desde 200 °C hasta más de 1000 °C

La composición química de las faujasitas está dada por:



En donde M es un catión de valencia n

La presencia del aluminio es lo que produce la deficiencia en la carga eléctrica total produciendo centros ácidos lo que le da a las zeolitas una capacidad de intercambio iónico alta. La faujasita NaX tiene una estructura en la cual la dimensión de la cavidad sodalica es de aproximadamente 25 Å y su estructura con marco rígido la convierte en la zeolita más estable y con mayor espacio vacío con aproximadamente de 50% del cristal deshidratado, este tipo de zeolita hace un triple intercambio de iones con el potasio y cesio [26].

Las zeolitas son ejemplos de catalizadores uniformes. La zeolita absorbe moléculas suficientemente pequeñas para poder entrar por los canales y quedan excluidas las

partículas mayores. Esta selectividad en combinación con las posiciones catalíticas del interior de las cavidades ejerce un control de las reacciones catalíticas que no se ejerce con otros materiales como gel de sílice o alúmina [27].

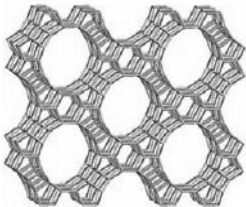
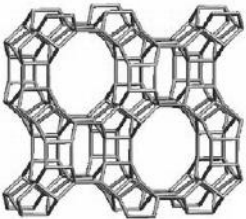
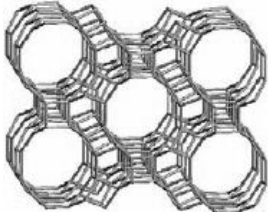
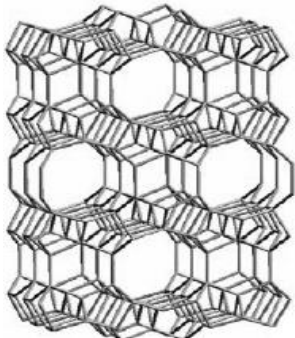
#### 1.4.1.1 CARACTERISTICAS TEXTURALES

La unidad básica que forma las zeolitas es la configuración tetraédrica que contiene un átomo de silicio en el centro y comparten oxígenos para formar enlaces de anillos, como se observa en la figura 3. Al formar enlaces de 4 y 6 tetraedros se forma la caja o cavidad sodalita que tiene alrededor de 6.6 Å de diámetro por las caras hexagonales, mientras que las caras hexagonales tienen un diámetro aproximado de 2.5 Å, estas caras hexagonales al unirse nos permiten obtener un cuboctaedro, los cuales forman la zeolita faujasita. Dentro de la cavidad sodalica hay canales y cavidades en las cuales se encuentran cationes de compensación ya sean moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Este tipo de estructura microscópica hace que la zeolita tenga una superficie interna de entre 500 y 1000 m<sup>2</sup>/g con relación a su superficie externa.

Cuando las sodalitas están unidas por sus caras hexagonales se obtiene una Zeolita A, si lo están por sus caras hexagonales se tiene una Zeolita X o Y. El tamaño de los agujeros entre las cavidades determina el tamaño de la molécula adsorbente que puede tener acceso. El diámetro de poro efectivo está determinado por la clase de catión que balancea la carga negativa sobre la estructura. Los cationes ocupan una de tres posiciones diferentes y así controla el tamaño de los agujeros [15]. Para la Zeolita A su diámetro de poro efectivo es de 3 Å cuando el catión es potasio.

Las zeolitas pueden clasificarse debido al diámetro del poro o bien del número de átomos de Oxígeno que forman la estructura de este modo, algunas de las características de porosidad de las zeolitas se muestran en la tabla 1.5.

Tabla 1.5 Características de poro de las zeolitas

Zeolita	Átomos de O que forman la abertura	Diámetro de poro $\theta$ (Å)	Ejemplos
Poro extragrande	18	$\theta > 9$	UTD-1 
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Morderita 
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, SSZ-33 
Poro pequeño	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A 

La estructura de la zeolita se encuentra altamente hidratada, al retirar el exceso de agua se crean poros que van de los 2 a los 12 Å, esto va a depender del tipo de zeolita que se esté utilizando, ya sea natural o sintética, y de los cationes que estén estabilizando la carga de la zeolita. Una de las grandes ventajas de la zeolita es que el agua dentro de las cavidades no cumple un papel estabilizador en la red cristalina, por lo tanto es posible deshidratar la zeolita sin que su estructura se destruya, esta porosidad es la que le da a las zeolitas propiedades importantes y numerosos usos, ya sea en este caso como soporte o bien para remoción de gases o tratamiento de aguas. La estructura cristalina de las zeolitas tiene un papel importante en su comportamiento catalítico, debido a que el diámetro de los poros, la forma y las dimensiones del espacio confinado alrededor de los centros activos, pueden introducir selectividad respecto a la difusión, la absorción, a la formación del estado de transición y, por lo tanto, a un producto especial en la reacción [29].

La zeolita faujasita forma parte del grupo de zeolitas de poro grande debido a que su estructura está basada en un conjunto de octaedros constituido cada uno por 24 tetraedros teniendo como resultado una gran cavidad de aproximadamente 12.5 Å, dando acceso a una cavidad sodalita de 6.6 Å por las caras hexagonales a través de aberturas de 2.2 Å, esas mismas caras hexagonales son las que permiten unir los cuboctaedros [29], teniendo como cavidad de comunicación el prisma hexagonal, por lo tanto esta estructura microscópica origina grandes cristales cúbicos como el que se muestra en la figura 4 con cristales de aproximadamente 50 μ.



Figura 4. Zeolita faujasita X vista con un microscopio electrónico de barrido.

La zeolita faujasita presenta una relación Si/Al baja (de 1 a 1.5) lo que indica que el contenido de aluminio es alto y por lo tanto se tiene una alta concentración de cationes y da propiedades de absorción óptimas en términos de capacidad, tamaño de poro y



sistemas de canales tridimensionales; presentan superficies heterogéneas con alta selectividad hidrofílica.

Cuando se tiene un sílice puro ( $\text{SiO}_2$ ) se cuenta con una molécula neutral, al convertirlo en un aluminosilicato, el silicio trivalente es sustituido por el aluminio tetravalente lo ocasiona que la estructura tenga una carga negativa y en el caso de las faujasitas NaX sean equilibradas con sodio y posteriormente permita el intercambio con algún otro catión.

Las zeolitas tipo faujasita NaX presentan un densidad en su estructura de 12.7 T-átomos/1000  $\text{Å}^3$ , donde T es cualquier catión coordinado tetraédricamente. La combinación de un promedio de volumen vacío alto (50%), 12 aberturas de poro en los anillos y un sistema de canales de 3 dimensiones hacen de las faujasitas un material térmicamente estable e ideal para aplicaciones catalíticas.

Otra de las grandes ventajas que presentan las zeolitas es el intercambio iónico que permite la modificación de los poros de la misma, por lo tanto es posible sustituir el ion Na por iones más grandes como el potasio con lo cual se reduce su tamaño de poro o bien por un ion Ca, el cual tiene un radio iónico aproximadamente igual al del sodio, pero como solo es necesario un ion  $\text{Ca}^{++}$  por cada ion  $\text{Na}^+$ , la apertura de poros está más libre y aumenta aproximadamente en 1  $\text{Å}$  con respecto al sodio, de esta manera es posible manipular el tamaño de poro de la zeolita lo que tiene un impacto en la selectividad de la reacción.

#### 1.4.1.2 PROPIEDADES ÁCIDAS Y BÁSICAS

Como se menciona anteriormente la zeolita está construida mediante un sistema alúmina-sílica. Ninguno de estos óxidos, cuando se encuentran puros, presentan carácter ácido fuerte, sin embargo un compuesto con cerca del 10% de alumina dispersa en una matriz de sílica muestra una marcada acidez. La sílica está construida por tetraedros de  $\text{SiO}_4^{-4}$ , con cada oxígeno compartido por dos tetraedros. La sustitución del Al por el Si da el ión  $\text{AlO}_4^{-5}$ , y por lo tanto, por cada átomo de Al introducido hay un exceso de carga negativa que necesita ser balanceada: si esta es hecho por un protón el material es fuertemente ácido.

Las zeolitas que han sido modificadas por intercambio con cationes alcalinos o por la inclusión de una sal de metal alcalino dan como resultado una base sólida. Las reacciones catalizadas necesitan de un sitio base. La fuerza de la base de una zeolita con un ion alcalino intercambiado incrementa en la misma forma que sea mayor la electropositividad del catión intercambiado. Las zeolitas intercambiadas presentan centros básicos tipo Lewis que están asociados a los átomos de oxígeno de la red

cristalina. El número de centros básicos es función del número de Al de red y su fuerza depende de la densidad de carga del átomo de Al.

La densidad de carga puede ser evaluada considerando la composición química de la muestra, sin tener en cuenta la influencia de su estructura. Una escala de basicidad utilizando el pirrol como molécula sonda ácida mostró que la basicidad de las zeolitas catiónicas aumenta con el número de átomos de aluminio y disminuye con la electronegatividad del catión de compensación:  $Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > H^{+}$ . En cualquier caso, las zeolitas intercambiadas presentan una basicidad débil [29].

### **1.5 CONTEXTO ACTUAL DE LOS CATALIZADORES: TIPO ZEOLITA FAUJASITA**

El empleo de las zeolitas como catalizadores tuvo sus inicios en el uso de reformados catalíticos de hidrocarburos y debido a las propiedades mencionadas en apartados anteriores, su uso se ha ido extendiendo, dándole aplicaciones desde soporte catalítico, absorbedor de contaminantes o para la preparación de nuevos materiales con propiedades específicas.

Entre las investigaciones actuales se encuentran las aplicaciones de zeolitas faujasitas como por ejemplo la zeolita USY-1 para el refinado del petróleo: los poros de la zeolita trabajan como filtros moleculares, mientras que las grandes cavidades cumplen el papel de reactores donde se rompen las cadenas largas de gasoil dando a cambio los productos derivados más ligeros como la gasolina o el propileno.

El empleo de las zeolitas faujasitas como catalizadores heterogéneos está basado en su habilidad de funcionar como una malla, los poros pueden controlar el tiempo de residencia de diversas moléculas cerca de la superficie catalíticamente activa de forma que solo permite reaccionar a las moléculas deseadas, esto se puede lograr colocándose los centros activos en sitios específicos de la molécula [28]. Por lo tanto se ha ido generando toda una serie de investigaciones acerca de métodos para la producción de catalizadores utilizando faujasitas que permitan controlar este tipo de propiedades. Algunas de estas investigaciones son resumidas en la tabla 1.6.

Tabla 1.6. Aplicaciones actuales de catalizadores basados en zeolitas

Catalizador	Metodología empleada	Características obtenidas	Aplicación
ZSM-5 (Perengo & Villa, 1997)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Síntesis hidrotérmica de la zeolita</li> <li>Intercambio de iones</li> <li>Secado y calcinado</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Porcentaje de zeolita ZSM-5 del 60.5% y 39.5% de Aluminio y oxígeno</li> <li>Catalizador sólido en forma de cilindros de 2 x 3 mm</li> </ul>	Cracking Catalítico Oxidación de monóxido de carbono
Zeolitas Ni-H $\beta$ (Nares, et.al., 2009)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Deposición-precipitación</li> <li>Secado y calcinado</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Cargas de entre el 18 y 22% en peso de Ni</li> <li>Diámetro promedio de partícula de 29 a 40Å</li> <li>Partículas depositadas en la superficie de la zeolita</li> </ul>	Hidrogenación de naftaleno
NaX Zeolitas faujasitas y zeolitas ETS-10 (Suppes, et.al., 2004)	<p>Intercambio de iones (para el caso de zeolitas ETS)</p> <p>Impregnación (para zeolitas NaX)</p> <p>Secado y Calcinación</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Zeolitas NaX con múltiples iones intercambiados (Na, Cs y K)</li> <li>Catalizadores con fuerte carácter básico</li> </ul>	Transesterificación del aceite de soya
KOH soportado en Zeolita NaX (Wenlei Xie, et. al., 2006)	<ol style="list-style-type: none"> <li>Impregnación</li> <li>Secado y calcinación</li> </ol>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Catalizadores con un carácter básico fuerte.</li> <li>La inclusión de KOH no presenta un efecto en estructura cristalina de la zeolita.</li> <li>El aumento en la carga de KOH tiene un efecto positivo en la actividad catalítica.</li> </ul>	Transesterificación de aceite de soya

***CAPITULO II***  
***DEPOSICIÓN – PRECIPITACIÓN***

## DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN

Como ya se citó, la importancia a nivel industrial de los catalizadores heterogéneos se debe a los beneficios que aportan desde dos puntos de vista: el económico, debido principalmente a su selectividad por su estructura definida; y el ambiental ya que permite minimizar la contaminación de sustancias desde su origen, facilitando la separación y recuperación del catalizador. En este sentido, su actividad catalítica se debe a sus características textuales y su método de preparación, y cada uno de los procesos involucrados en la actividad catalítica depende en gran parte de la naturaleza de sus componentes (precursores) que reaccionan con los grupos funcionales del soporte hasta las condiciones de reacción por las que serán sometidos.

En particular, para la preparación de metales soportados utilizados como catalizadores se ha partido generalmente de sales metálicas y soportes porosos [30], los métodos de elaboración de estos catalizadores soportados en la actualidad se han visto enfocados al control del tamaño de partícula, de la estructura, carga y localización de las partículas del catalizador. Por lo que en este capítulo se hablara sobre el método de Deposición – Precipitación, el cual se utilizó para la desarrollo de este trabajo.

### 2.1 FUNDAMENTO DEL MÉTODO DE DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN

El método de deposición-precipitación es considerado como una modificación del método de precipitación. El método de deposición-precipitación fue patentado en 1943 por Farben [32], y de manera industrial el método fue empleado a partir de esa década (ver tabla 2.1). Sin embargo, uno de sus mayores avances se dio en los años 80 donde se tuvieron los primeros hallazgos de la alta actividad que presentaban los catalizadores de oro soportados para reacciones de hidrogenización.

En este contexto, las primeras investigaciones realizadas por Haruta y Tsoybuta dieron un nuevo giro debido a sus descubrimientos de nano partículas de oro soportadas para reacciones de oxidación a partir de 1989.

**Tabla 2.1 Cronología de aplicación del método DP [37]**

<b>Año</b>	<b>Autor</b>	<b>Descripción</b>
1943	IG Farben	DP para obtención de hidróxidos y sulfatos
1967	Stamicarbon	DP con urea en soportes en polvo
1970	Unilever	DP con urea a partir de soluciones concentradas
1970	Stamicarbon	DP con reacción de reducción
1977	Geus y colaboradores	Mecanismos termodinámicos de DP
1988	Shell-de Jomg	DP en soporte preformados
1998	Louis y colaboradores	Mecanismo molecular DP

Actualmente, el método de deposición-precipitación, es uno de los métodos más utilizados y conocidos para la preparación de catalizadores de oro, debido sus grandes ventajas en cuanto al porcentaje de deposición de este metal, obtención de tamaños de partículas en el orden de 1 nm. Para la preparación de catalizadores soportados el proceso que debe seguirse de, manera general, es el siguiente:

1. Pre-tratamiento del soporte: calcinación
2. Preparación e incorporación de la fase activa al soporte
3. Secado
4. Activación : calcinación y reducción

Es decir, el método de Deposición-Precipitación (DP) consiste en añadir un agente precipitante a una disolución que contiene en suspensión al soporte, en otras palabras precipita la sal precursora dentro del soporte por la basificación de la solución de la sal [18]. Una de las ventajas de este método sobre otros como impregnación de incipiente o co-precipitación es que permite un tamaño de partícula pequeño y una dispersión sobre la superficie uniforme.

El fundamento del método de DP puede ser descrito de la siguiente manera:

El soporte en polvo es suspendido en una solución de la sal del metal a soportar, posteriormente es adicionada una fuente de hidróxidos o carbonatos y una vez adicionada el pH se incrementa generandose el hidróxido o carbonato del metal, cuando la concentración

de esta última especie supere el límite de la solubilidad, las partículas del carbonato o hidróxido del metal pueden nuclear y crecer [33].

La nucleación debe llevarse a cabo en la superficie del soporte para conseguir una distribución homogénea y un tamaño de partícula lo más pequeño posible. En todo el proceso es necesario controlar las condiciones de reacción en especial la agitación la cual debe mantenerse en forma constante y enérgica para evitar regiones con un alto pH donde la nucleación se lleva a cabo de forma precipitada, así como para evitar vórtices que no permitan la adecuada deposición del metal. En cuanto a la temperatura de reacción esta se encuentra determinada en gran parte por el tipo de agente precipitante que sea usado, también se debe de considerar el tiempo de contacto con el fin de obtener un porcentaje de deposición del metal alto.

De esta forma uno de los retos es conseguir en el paso de precipitación es que la nucleación de las partículas de hidróxido de metal se lleve de una forma paulatina en el soporte, el precipitante debe ser añadido lentamente, ya que esto permitirá una distribución uniforme y un promedio del tamaño de partícula homogéneo, así mismo los hidróxidos serán depositados dentro de los poros del soporte y no solo en la superficie, dando como resultado una área superficial mayor [18].

En solución hay tres formas de llevar a cabo el método de deposición-precipitación:

1. Incremento en el pH: viene dado a partir de un agente precipitante el cual incorpora grupos hidroxilos, los cuales reaccionan con el precursor para ser depositados en la superficie del soporte.
2. Cambio de valencia del ion del metal
3. Eliminación de ligandos [32, 36]

El gran problema de este método es la imposibilidad de obtener un catalizador con altos contenidos de metal, es por ello que cada una de las especies que intervendrán deberán ser seleccionadas dependiendo sus propiedades y las características que se desea obtener en el catalizador.

La metodología seguida para la preparación de catalizadores por DP puede diferir en los pasos de adición del precursor, agente precipitante y del soporte, lo que puede controlar la velocidad de la hidrólisis y de la deposición. En algunos estudios se ha encontrado que dependiendo principalmente de las variables como el pH durante la precipitación, concentración del precursor y naturaleza del soporte se obtiene una variación en los tamaños de partícula. [30]

Gran parte de las investigaciones actuales se basan en el estudio de la aplicación del método para obtener catalizadores soportados (ver tabla 2.2), partiendo de esto también se ha buscado la mejora del método comparándolo con otros, como en la obtención de catalizadores bimetálicos [38] donde son soportados dos metales de transición, oro y rutenio, los resultados obtenidos demuestran que en el caso de este tipo de catalizadores se obtienen mejores resultados utilizando el método de Deposición-Precipitación, tales como:

- Incremento en el área superficial
- Menor tamaño de partícula para ambos metales
- Menos temperatura de reducción de óxidos a metales
- Mayor actividad catalítica
- Mayor carga de metal.

En casos de catalizadores de paladio [39] donde el método de Deposición-Precipitación fue comparado con el método de impregnación y de co-precipitación, se obtuvieron resultados similares con los métodos de DP y co-precipitación; utilizando el método de DP se mostro una alta conversión y estabilidad lo que es atribuido a una gran superficie activa y una dispersión uniforme de paladio, además de un tamaño de partícula 33% más pequeño que el obtenido utilizando el método de impregnación.

De igual manera que en los casos anteriores, el método de DP también ha sido comparado con métodos actuales como la fotodeposición en el cual el soporte es iluminado con luz ultravioleta generando cargas negativas y positivas en la superficie del mismo [40] utilizando un catalizador de oro soportado en dióxido de titanio, donde se obtuvieron como conclusiones que si bien la carga de oro se vio disminuida utilizando el método de DP, la actividad catalítica se mantiene superior a la obtenida utilizando el método de fotodeposición.

En la actualidad el método se ha estado modificado con el fin de obtener características específicas en los catalizadores como lo es la radiación con microondas del catalizador con el fin de obtener un tamaño de partícula deseado [41] o bien llevándose a cabo la precipitación en una celda electroquímica.



**Tabla 2.2 Aplicaciones del método de DP**

<b>Año</b>	<b>Descripción</b>	<b>Usos</b>
1990	Catalizador de Cu sobre alúmina	De hidrogenación de alholes para obtención de aldehídos.
1999	Catalizador de oro soportado en Pt	Efectos del SO <sub>2</sub> en la oxidación del propano
2002	Catalizador de hierro soportado en nanotubos de carbono	Síntesis Fischer-Tropsch para producción de hidrocarburos líquidos.
2003	Catalizador de Ni soportado en zeolita H $\beta$	Reacciones de hidrogenización de naftaleno
2004	Catalizador de paladio soportado en ZrO <sub>2</sub>	Hidrodeclorinación del clorobenceno
2007	Catalizador de platino soportado en TiO <sub>2</sub>	Hidrólisis de glicerol
2007	Catalizador de oro soportado en alúmina	Oxidación de glucosa
2008	Catalizador de rutenio soportando en carbón activado, oxido de titanio o óxido de cerio	Comparación de soportes
2009	Nanopartículas de oro soportadas en óxido mixto de cerio-galio	Oxidación de CO y desplazamiento de gas en agua
2009	Catalizador de oro soportado en Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CeO <sub>2</sub>	Oxidación catalítica por vía húmeda de compuestos oxigenados de gasolina.
2010	Silicalita-1 sinterizada a partir de cáscara de arroz como soporte de nano partículas de oro	Oxidación de CO
2011	Cu y Ni soportados sobre SiO <sub>2</sub>	Hidrogenación de anhídrido maleico
2011	Catalizador bimetálicos Au-Ru soportado en Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxidación parcial de metanol para obtención de hidrogeno.
---	Catalizador de oro soportado en TiO <sub>2</sub>	Oxidación de CO

### 2.1.1 PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE

El primer paso de la preparación de catalizadores por medio del método DP es un tratamiento térmico al soporte con el propósito de eliminar impurezas de éste, además de eliminar el agua contenida en su estructura. Al eliminar el agua del soporte la estructura no se altera, obteniéndose un estructura cristalina con el 50% de espacio vacío en su interior [18].

### 2.1.2 INCORPORACIÓN DE LA FASE ACTIVA AL SOPORTE

Como se mencionó anteriormente el método de DP consiste en incorporar una suspensión al soporte, una disolución del agente precipitante. Para que se lleve a cabo incorporación del precursor únicamente en la superficie del soporte, dos condiciones deben ser cumplidas: [37]

- Debe haber una interacción entre el precursor del metal y el soporte. La curva de super-solubilidad  $SS$  (Fig. 5) es desplazada a concentraciones más bajas en presencia del soporte  $SS_{SOPORTE}$ , de esta forma cuando la concentración del precursor incrementa la curva de super-solubilidad se encuentra antes que la de la solubilidad del soporte.
- La concentración del precursor se debe mantener entre las concentraciones de la curva de solubilidad  $S$  y la curva de super-solubilidad para evitar que el precursor precipite en la solución y no en la superficie del soporte

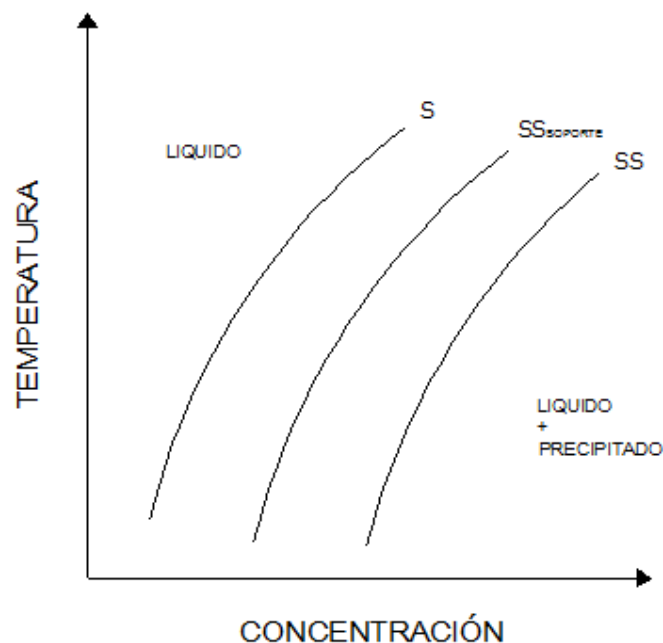


Figura 5. Diagrama de solubilidad de la fase de precipitación.

### 2.1.3 SECADO

El secado consiste en la eliminación del agua o del solvente contenido en los poros o adsorbido físicamente en la superficie. En el método de DP el solvente utilizado es agua por lo que el secado puede llevarse a temperaturas de 100 °C para eliminar el exceso de esta en el catalizador.

El tiempo y temperatura de secado deben ser controlados tomando en cuenta las siguientes etapas: en la primera etapa se evaporará el líquido que cubre la superficie externa del catalizador y posteriormente el líquido dentro de los poros. El vapor generado en los poros incide en la evaporación del líquido hacia el exterior del catalizador, etapa dos. Como el secado continúa el líquido en los poros se vaporiza y únicamente el agua absorbida permanece en los poros (etapa 3), por último, esta agua se remueve por secado hasta el nivel de humedad deseado (etapa 4) [4].

### 2.1.4 ACTIVACIÓN

El paso principal para la obtención del catalizador es la activación del precursor a su estado metálico, esta etapa exige de un control riguroso de la temperatura y tiempo para lograr los objetivos básicos de la activación [1]:

1. Descomposición total del precursor en dado caso de que alguno de los elementos sea de origen orgánico
2. Reducir la fase metálica del catalizador para obtener la actividad catalítica

La activación del catalizador es llevada a cabo mediante la calcinación, sin embargo los metales nobles son fácilmente reducibles por lo que el proceso de calcinación no es necesario únicamente proporcionar la atmosfera reductora requerida.

La calcinación es llevada cabo mediante aire caliente y tiene la finalidad de brindar una estructura bien definida al catalizador en términos de área superficial, porosidad y resistencia mecánica. Durante la calcinación se presentan transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas como [20]:

- Creación de textura: en general macroporosa, por destrucción o eliminación de sustancias volátiles adicionadas
- Modificación de textura por sinterización: transformación de partículas o cristales pequeños aglomerados de mayor dimensión

- Reacciones químicas de descomposición térmica tanto de los agentes activos como de los precursores de éstos que pueden producir volátiles. Estas reacciones pueden producir cambios tanto en cuestión de textura como en estructura.

## 2.2 ELECCIÓN DEL SOPORTE

El soporte es una parte sumamente importante debido a que, sin limitaciones de transferencia de masa y de calor, la velocidad de reacción se encuentra íntimamente involucrada con el área superficial activa que proporcione el catalizador y en el caso de los catalizadores soportados, el área superficial recae en la elección de un soporte adecuado, influyendo en la actividad catalítica.

La elección del soporte debe de cumplir con las características requeridas para su uso, pero en general debe de considerarse un soporte que cumpla con las siguientes características:

- \* **Propiedades mecánicas:** fuerza, resistencia que deberán de determinarse según las características de la reacción que se llevara a cabo considerando la transferencia de masa, calor y caídas de presión.
- \* **Estabilidad química y térmica:** bajo las condiciones de reacción y regeneración. En el método de deposición-precipitación involucra tratamientos térmicos antes y después de la preparación del catalizador por lo que es necesario que el soporte tenga una estabilidad térmica adecuada
- \* **Porosidad:** la porosidad asegura una alta área superficial y con esto se obtiene una relación de área activa por unidad de volumen alta y así la difusión de los reactivos y productos a través de la estructura resulte favorecida, facilitando la entrada de los mismos a los centros activos. La porosidad es una característica que debe considerarse según la reacción que se vaya a llevar a cabo dado que poros muy finos pueden llegar a impedir una buena transferencia de masa y/o calor.
- \* **Bajo costo, posibilidades de reusó,** así como una resistencia a la contaminación.

La función de un soporte se puede ver desde dos puntos de vista:

1. El soporte puede ser utilizado como una superficie refractaria donde los cristales de catalizador se encuentren dispersos, dando esto origen a un área superficial mayor.
2. El soporte puede utilizarse en forma de polvo el cual mantenga las partículas catalíticas separadas proporcionando una mayor fuerza mecánica al catalizador. [20]

Hay una variedad importante de materiales pero los que generalmente cumplen con estas características con: alúmina, sílices y carbón activado, carburos de silicón. La alúmina es la más usada a nivel industrial. Algunos soportes como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son considerados como inertes, lo que provoca que los catalizadores sean menos activos aún cuando se tenga una alta dispersión del metal y que la actividad esté relacionada con el tamaño de partícula. De manera contraria los soportes reducibles como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  disminuyen la dependencia de la actividad con respecto al tamaño de partícula y pueden promover la presencia de oxígeno en la reacción. Algunos de los soportes más utilizados son los reportados en la tabla 2.3

**Tabla 2.3 Soportes y sus características**

Soporte	Características	Usos
$\gamma$ -alúmina	Área superficial: 150 a 300 $\text{m}^2/\text{g}$ , Volumen de poro: 0.4 a 0.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ , Tamaño medio de poros: 6 a 40 nm, Estabilidad térmica hasta 900 °C	Síntesis de metanol, hidrogenación de benceno, reformado catalítico.
$\alpha$ -alúmina	Área superficial: 5 a 10 $\text{m}^2/\text{g}$ , Térmicamente estables, Volumen de poro: 0.4 a 0.5 $\text{cm}^3/\text{g}$ , Tamaño medio de poros: 6 a 40 nm	Hidrocracking
Silice	Área superficial: 200 a 800 $\text{m}^2/\text{g}$ Volumen de poros: 0.4 $\text{cm}^3/\text{g}$ Tamaño medio de poros: 3 a 20 nm	Reducción NOx/polimerización
Carbón activado	Área superficial: aproximadamente 1200 $\text{m}^2/\text{g}$ Volumen de poros: 0.5 a 0.8 $\text{cm}^3/\text{g}$ Tamaño medio de poros: 0.6 a 0.2 nm	Eliminación de heteroátomos como azufre y nitrógeno
Zeolita ZSM-5	Área superficial de 400 $\text{m}^2/\text{g}$ , Sitios ácidos.	Craqueo/isomerización/des hidratación

En este trabajo fue seleccionada como soporte la zeolita faujasita, debido a que cumple con las características antes mencionadas, además de que las zeolitas presentan un intercambio iónico que permite la modificación de los poros de la misma, por lo tanto es posible sustituir

el ion Na por iones mas grandes como el potasio con lo cual se reduce su tamaño de poro o bien por un ion Ca, el cual tiene un radio iónico aproximadamente igual al del sodio, pero como solo es necesario un ion  $\text{Ca}^{++}$  por cada dos iones  $\text{Na}^+$ , la apertura de poros está más libre y aumenta aproximadamente en 1 Å con respecto al sodio, de esta manera es posible manipular el tamaño de poro de la zeolita lo que tiene un impacto en la selectividad de la reacción.

Si bien la alúmina y sílice son de los soportes más utilizados difieren de las zeolitas en dos aspectos importantes: [42]

1. Las zeolitas presentan un alto grado de intercambio de cationes y tienden a estabilizarse con cationes de valencia baja lo que hace que sean más difíciles de reducir completamente. El tamaño de poro presentado por las zeolitas tiene un efecto selectivo a la hora de permitir un intercambio de cationes, impidiendo el acceso a cationes complejos.
2. La estructura de las zeolitas permite restringir la adsorción o excluir por completo iones de gran volumen, además su superficie presenta una alta polaridad lo que lo hace un soporte más difícil de deshidratar a bajas temperaturas

### 2.3 ELECCIÓN DEL AGENTE PRECIPITANTE

Un factor importante en el método es que la precipitación de los iones hidróxido se lleve a cabo de forma paulatina para evitar sobresaturaciones, he aquí la importancia de la elección del agente precipitante.

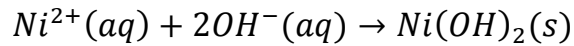
La mayoría de las investigaciones realizadas utilizando el método de deposición-precipitación utilizan como agente precipitante dos compuestos:

1. Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )
2. Urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )

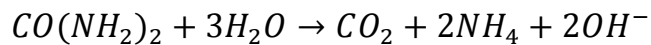
En algunos estudios realizados con nano partículas de oro soportadas en óxido de titanio[31] donde se comparo el efecto de ambos agentes precipitantes, no se determinaron diferencias en cuanto a la actividad catalítica, presentando distribuciones de tamaños de partícula similares. Los resultados obtenidos en estos estudios demuestran que el impacto que se tiene al utilizar urea o hidróxido de sodio no influye en la actividad catalítica sin embargo, la selección de un agente precipitante es determinante para llevar a cabo la precipitación del metal en el soporte.

Como se menciona anteriormente los cambios de pH son básicos para llevar a cabo el método de Deposición-Precipitación, el incremento paulatino del mismo permite una distribución homogénea de la precipitación de la sal precursora evitando de esta manera conglomeraciones.

El método DP es llevado a cabo en fase líquida, esta reacción conduce a la formación de un compuesto del metal únicamente en la superficie del soporte suspendido en la solución, de ahí que la precipitación del metal sea dado en forma de hidróxido, por ejemplo:



La introducción de iones hidroxilo puede ser dada por la adición de una solución alcalina o bien por la hidrólisis de urea [32]



La reacción de la urea con agua da lugar a la producción de iones hidroxilos y de esta manera permite en incremento del pH en la solución.

En el método de deposición-precipitación, la solución del metal precursor, el agente precipitante, en este caso urea, y el soporte son mezclados a temperatura ambiente posteriormente se incrementa la temperatura en un rango de 70 a 90°C dentro del cual la urea comienza lentamente a hidrolizarse provocando que iones hidróxido sean producidos de forma homogénea en toda la solución, por la agitación no requiere ser tan vigorosa como cuando se utilizan otros agentes precipitantes y de esta manera la nucleación se lleva a cabo con bajas concentraciones del metal precursor, precipitándose así en la superficie del soporte [33].

En diversos trabajos se ha comparado el efecto que se tiene al usar el urea o NaOH como agente precipitante [32,34,35], algunas de las ventajas presentadas con el uso de la urea es que el porcentaje de deposición es mayor, en casos donde el metal precursor es oro, por lo tanto no se tienen pérdidas del metal precursor lo que representa una ventaja económica y un control de cantidad de precursor que se requiere depositar, además que la cantidad depositada es reproducible en varios intentos. Otra ventaja presentada por la urea es que la temperatura de reducción del hidróxido al óxido del es menor utilizando urea que NaOH de igual manera que la temperatura de la reacción, llevándose en el caso de la urea entre los 70 y los 90°C.

## 2.4 REACCIÓN

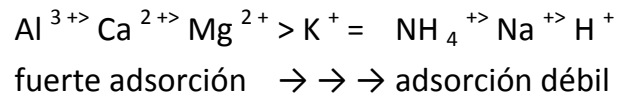
La estructura base de una zeolita la cual se conforma por tetraedros de  $SiO_4^{-4}$  es neutra, sin embargo cuando se lleva a cabo la sustitución de un tetraedro de silicio con uno de aluminio  $AlO_4^{-5}$  se incluye una carga negativa, la cual es compensada con un catión, en el caso de la zeolita faujasita estas cargas negativas se encuentran neutralizadas por cationes de sodio. Este tipo de cargas son las que confieren un carácter ácido o básico a las zeolitas, dado que

los átomos de oxígeno cargados negativamente corresponden a los centros básicos, mientras que el catión que compensa la carga negativa de la estructura actúa como centro ácido.

La forma en que se determina si la zeolita presentara características ácidas o básicas dependerá en gran parte de su estructura y de la composición química de la misma; en este último caso el contenido de aluminio, debido a su menor electronegatividad comparada con el silicio, aumenta la carga de oxígeno es decir que se presenta una mayor densidad de carga negativa y con esto una mayor carácter básico.

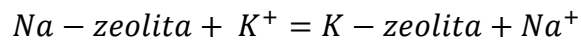
La sustitución del catión que alberga la zeolita se ve determinada por los siguientes parámetros:

- Fuerza de adsorción, la cual viene dada por la naturaleza de los cationes.



- Concentraciones relativas de cationes en disolución
- Temperatura
- Solvente utilizado en la reacción
- Topología y densidad de la estructura de la zeolita

Una forma general de visualizar el intercambio catiónico que se lleva a cabo en la zeolita es la siguiente reacción reversible:



Este paso puede ser descrito como una reacción de adsorción, en donde el potasio al encontrarse como un ion en disolución toma el lugar del sodio en la estructura de la zeolita y lo desplaza a la solución. Al sustituir el ion sodio por un ion con menor electronegatividad es posible mejorar las propiedades básicas de zeolita como catalizador, de aquí que el intercambio iónico dependerá de la densidad de carga en la zeolita y del tamaño de poro de catión a intercambiar.



***CAPITULO III***  
***EXPERIMENTACIÓN***

En este capítulo se abordará el método de deposición-precipitación para la preparación del catalizador de potasio soportado en zeolita.

En este trabajo se llevaron a cabo varios experimentos en los que fueron modificados los siguientes parámetros: porcentaje de metal añadido, la relación de urea utilizada y el tiempo de reacción así como la metodología empleada en cada uno de los casos.

A continuación se listan los reactivos, material y equipos de laboratorio y la metodología empleada.

### **3.1 REACTIVOS**

- Zeolita 13X
- Nitrato de potasio  $\text{KNO}_3$
- Acido Nítrico
- Urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)$
- Agua desionizada
- Cloruro de Cesio (caracterización)
- Acido Fluorhídrico

### **3.2 MATERIAL Y EQUIPO**

#### **3.2.1. MATERIAL DE LABORATORIO**

- Matraz redondo de dos bocas de 500 ml
- Vasos de precipitados de 500 ml
- Crisol
- Refrigerante
- Termómetro
- Parrilla de calentamiento y agitación
- Bomba de recirculación
- Bomba de vacío
- Embudo
- Matraz kitasato
- Agitadores magnéticos
- Bureta

#### **3.2.2. EQUIPO**

- Potenciómetro
- Balanza electrónica
- Espectrofotómetro de absorción atómica

### 3.3 MÉTODO DE DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN

El método de deposición-depositación para la preparación de un catalizador heterogéneo fue realizada según lo describen los siguientes pasos:

#### 3.3.1 TRATAMIENTO TÉRMICO

La preparación del catalizador consiste en dar una preparación previa al soporte para posteriormente llevar a cabo el intercambio iónico.

Se da un tratamiento térmico a la zeolita en una mufla, colocando una cierta cantidad del soporte en un crisol y calcinándola llevándose a cabo una rampa térmica 4°C/min hasta llegar a una temperatura de 500°C y una vez alcanzada esta temperatura se mantiene durante 24 horas. Posteriormente la mufla se apaga y el soporte es enfriado lentamente.

#### 3.3.2 DEPOSICIÓN-PRECIPITACIÓN

Para determinar la cantidad de especies utilizadas en la preparación del catalizador se emplean las siguientes ecuaciones:

$$g_{metal} = g_{soporte} \left( \frac{\% metal}{100} \right) \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$g_{sal} = g_{metal} \left( \frac{PM_{sal}}{PM_{metal}} \right) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$moles\ de\ urea = f \times moles_{metal} \quad \text{Ecuación 3.3}$$

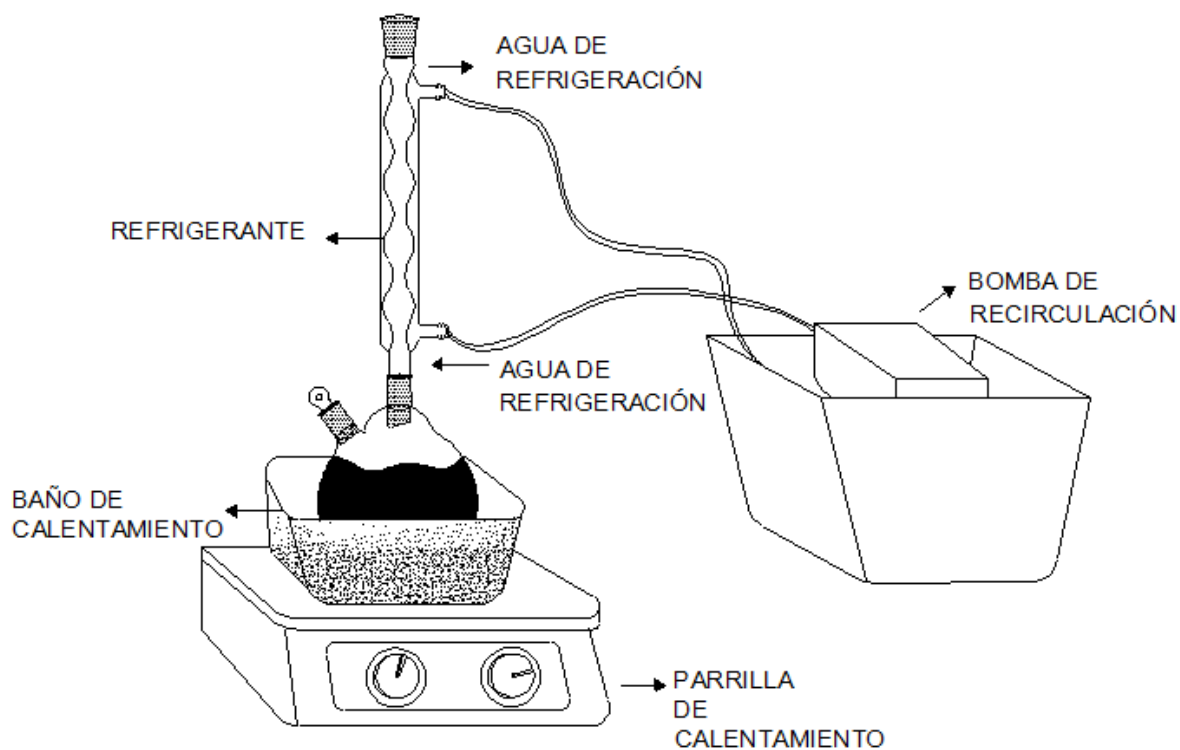
Donde f es la relación molar de urea respecto a las especies catiónicas, en este caso utilizamos f=6

$$g_{urea} = moles_{urea} \times PM_{urea} \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Para llevar a cabo el método fueron empleadas diferentes técnicas en cuanto al orden de adición de los componentes del catalizador. En manera general se hace reaccionar una solución del soporte, la sal utilizando como precursor el nitrato de potasio y la urea.

Una vez obtenida la disolución de los componentes se eleva la temperatura hasta los 90°C y en algunos de los experimentos el pH es controlado durante la reacción, el tiempo de contacto también es modificado en algunos de los ensayos.

Una vez pasado el tiempo de reacción, se deja enfriar el catalizador a temperatura ambiente para posteriormente ser filtrado utilizando un matraz kitasato y una bomba de vacío.



SISTEMA DE REACCIÓN

Fueron realizados nueve experimentos donde se modificó tanto el porcentaje de metal añadido, la relación de urea utilizada y el tiempo de reacción, así como la metodología empleada en cada uno de ellos, las variaciones en cuanto a metodología son descritas en la siguiente tabla:

Tabla 3.1. Metodologías empleadas para los diferentes experimentos.

Experimento	Metodología empleada
1	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se realizo una suspensión del soporte y la sal</li> <li>2. Se llevo a 70°C agregando posteriormente una solución de urea.</li> <li>3. Al alcanzar los 90°C el pH fue ajustado inicialmente empleando acido nítrico</li> </ol>
2	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se preparo una solución de la sal, que fue dividida en dos partes</li> <li>2. 64 ml se utilizaron para disolver la urea</li> <li>3. 336 ml se disolvió el soporte</li> <li>4. La solución del soporte y la sal se llevaron a 70°C en ese momento se agregó la solución urea-sal.</li> <li>5. La suspensión fue llevada a los 90°C y se ajusto el pH con ácido nítrico</li> </ol>
3	Fue empleada la metodología del experimento 2
4	Fue empleada la metodología del experimento 2
5	Se realizó la misma metodología del experimento 2, con un insuficiencia del 50% en urea
6	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se utilizó una solución sal-soporte y fue llevada a 70°.</li> <li>2. Al alcanzar la temperatura se adiciono una solución de Urea, llevándose a 90°C y ajustando el pH,</li> <li>3. El tiempo de contacto fue de 21 hrs.</li> </ol>
7	Fue empleada la misma metodología del experimento 6, con un tiempo de contacto de 24 horas.
8	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Una solución del soporte fue llevada a 70°C,</li> <li>2. Alcanzada la temperatura se agrega una solución sal-urea y se lleva a 90°C.</li> <li>3. El pH se mantuvo constante en un rango de 9-10</li> </ol>
9	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Se preparó una solución de la sal</li> <li>2. 64 ml se utilizan para disolver urea</li> <li>3. 336 ml para hacer una suspensión con el soporte, esta última fue llevada a 70°C,</li> <li>4. Alcanzado la temperatura se agrega la solución sal-urea.</li> <li>5. El pH se mantiene constante en un rango de 9-10</li> </ol>

### 3.3.3 CALCINACIÓN

Una vez filtrado el catalizador se seca a 110°C durante 24 horas en la mufla y posteriormente es calcinado con una rampa térmica de 4°C/min hasta llegar a 500°C durante toda la noche, en este paso los hidróxidos de potasio contenidos en el catalizador se descomponen en óxidos del metal.

### 3.4 DATOS EXPERIMENTALES

Las variables que fueron modificadas en los experimentos se resumen en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Datos experimentales de las condiciones de reacción**

Experimento	%Metal <sub>teórico</sub>	Relación de urea	Tiempo de reacción	Zeolita utilizada
1	25	5	06:30	13X
2	25	5	06:00	13X
3	25	5	06:30	13X
4	25	5	06:00	13X
5	25	5 (-50%)	06:30	13X
6	15	6	21:00	13X
7	15	6 (-50%)	24:00:00	13X
8	5	6 (+ 50%)	24:00:00	13X
9	5	6(+ 50%)	24:00:00	13X

Los experimentos 1-7 fueron llevados a cabo ajustando el pH al inicio de la reacción con ácido nítrico y fue monitoreado a lo largo de la reacción.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN

La caracterización de las muestras de los catalizadores obtenidos fue llevada a cabo utilizando dos métodos: espectrofotometría por absorción atómica y basicidad, los cuales son descritos a continuación:

#### 3.5.1 ESPECTROFOTOMETRÍA POR ABSORCIÓN ATÓMICA

La caracterización de las muestras fue llevada a cabo por medio del método de espectrofotometría de absorción atómica en un equipo VARIAN modelo AA240FS.

Básicamente la técnica está basada en la ley de Beer-Lambert: los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante

mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda).

Esta cantidad de energía se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide, es utilizada una lámpara para la lectura de potasio y fue utilizado acetileno y aire como gases para la llama.

Las muestras fueron preparadas disgregando el catalizador con ácido fluorhídrico, posteriormente se adicionó el catalizador y se aforó la solución con agua desionizada realizando la medición en peso.

Posteriormente fueron llevadas cada una de las muestras por duplicado para su estudio en el espectrofotómetro y se obtuvo el promedio de las dos mediciones para obtener el porcentaje de potasio en el catalizador.

### **3.5.2 BASICIDAD**

La basicidad representa la cantidad de sitios básicos que posee el catalizador, es decir la afinidad para donar un par de electrones. En este trabajo, se determinó la basicidad utilizando los indicadores de Hammett con un rango de  $pK_a$  conocido.

Los indicadores utilizados son los siguientes:

- Fenolftaleína
- Nitro anilina
- 2, 4 Dinitroanilina

Además de determinar la basicidad en forma cualitativa por medio de indicadores, se realizaron titulaciones con ácido bórico para establecer la cantidad de sitios básicos en el catalizador en mmol/g.

**CAPITULO IV**  
**ANÁLISIS DE RESULTADOS**



## RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores preparados mediante el método de deposición-precipitación y se discutirán los resultados obtenidos con el fin de establecer las condiciones idóneas para la preparación de catalizadores de potasio soportados en una zeolita faujasita.

### 4.1 CONTENIDO DE POTASIO

El contenido de potasio fue determinado utilizando la espectrofotometría por absorción atómica.

Los resultados obtenidos para cada uno de los catalizadores preparados se muestran en la tabla 4.1 y en la figura 6.

**Tabla 4.1 Resultados del porcentaje teórico y real depositado en cada uno de los catalizadores.**

Experimento	%Metal <sub>teórico</sub>	%Metal <sub>real</sub>	% De metal depositado
1	25	12.44	49.8
2	25	9.07	36.3
3	25	7.95	31.8
4	25	7.66	30.6
5	25	8.04	32.2
6	15	4.60	30.7
7	15	4.62	30.8
8	5	2.70	54.0
9	5	2.87	57.4



Figura 6. Porcentaje de metal depositado en cada experimento

Como se puede observar en la figura 6, se obtiene un porcentaje mayor de metal depositado al utilizar menores cargas de potasio, como en los casos de los experimentos 8 y 9, donde el porcentaje de metal soportado se encuentra por arriba del 50%.

## 4.2 PROPIEDADES BÁSICAS DEL CATALIZADOR

La basicidad de los catalizadores preparados fue determinada utilizando titulación con ácido bórico e indicadores. Cada uno de los indicadores nos referencia de la basicidad de los catalizadores al pasar de su forma ácida a su forma básica al ser absorbido por una base por lo que el color del indicador cambia. En este caso la determinación de la basicidad es de forma cualitativa

El rango de  $pK_a$  en el que se encuentran cada uno de los indicadores y los cambios de coloración que se presentan se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Propiedades de los indicadores

Indicador	Rango de $pK_a$	Color en forma ácida	Color en forma básica
Fenolftaleína	9.3 a 15	Incoloro	Violeta
2,4-Dinitroanilina	15 a 18.4	Amarillo	Rojo
Nitroanilina	18.3 a 26.5	Amarillo	Anaranjado

Se consideraron tres catalizadores con diferentes porcentajes de metal teórico depositado: 25%, 15% y 5%.

A los tres catalizadores se les adicionó cada uno de los indicadores sin embargo ninguno de ellos presentó cambio de coloración con la 2,4-Dinitroanilina y Nitroanilina. Al ser agregada fenolftaleína, los tres catalizadores presentaron un cambio de coloración a un rosa tenue con poca variación en la intensidad del color en cada uno de los casos, lo que indica que el  $pK_a$  se encuentra cercano a 9.3, esto indica que los catalizadores son moderadamente básicos, dado que a menor valor de  $pK_a$ , mayor basicidad.

En la determinación de sitios básicos en los catalizadores se realizó la titulación con ácido bórico, registrándose la cantidad de solución de ácido empleada para registrarse un cambio de coloración en la solución de catalizador los resultados obtenidos son los siguientes:

**Tabla 4.3 Basicidad registrada en las muestras de catalizador**

Experimento	%Metal teórico	Basicidad (mmol/g)
1	25%	0.0163
6	15%	0.0186
9	5%	0.024

Como se puede observar en la tabla anterior, la basicidad de aumenta cuando la carga de metal en el catalizador disminuye, esto puede ser debido a que se encuentra una mayor distribución del metal en el catalizador lo que permita un mayor acceso a los sitios básicos.

#### 4.3 EFECTO DEL AGENTE PRECIPITANTE

El agente precipitante, en este caso la urea, nos permite tener un cambio paulatino en los cambios de pH, pero siendo su principal función, reaccionar con la sal para formar los hidróxidos que al calcinarse pasan a ser óxidos soportados en la zeolita. Se puede ver que un aumento o disminución de la cantidad de urea utilizada no afecta significativamente la deposición de los metales, como es el caso de los catalizadores 4 y 5 los cuales fueron preparados bajo la misma metodología y el catalizador con la carga normal de urea (exp 4) tiene 0.38% menos metal soportado, o con los catalizadores 6 y 7 en donde se experimentó con carga normal para el experimento 6 y con una disminución del 50% para el experimento 7 y las cantidades de metal soportado son similares.

Para los experimento 9 y 8 donde se agrega un exceso del 50% en la urea fueron obtenidos resultados mayores al 50% de la metal soportado.

**Tabla 4.4 Efecto del agente precipitante**

Experimento	%Metal <sub>teórico</sub>	Relación de urea utilizada	% De metal depositado
1	25	5	49.8
2	25	5	36.3
3	25	5	31.8
4	25	5	30.6
5	25	5 (-50%)	32.2
6	15	6	30.7
7	15	6 (-50%)	30.8
8	5	6 (+ 50%)	54.0
9	5	6(+ 50%)	57.4

#### 4.4 EFECTO DEL TIEMPO DE CONTACTO

El tiempo de contacto puede tener un efecto significativo para alcanzar el pH de precipitación deseado como puede observarse en las figuras 7 a 13, llegando siempre a un punto constante de a las 6 primeras horas de la reacción para los casos en donde el pH es ajustado.

Pero como puede observarse al comparar experimento 1 con los experimentos 6 y 7, no influye en la cantidad de metal soportado cuando el pH es ajustado.

#### 4.5 EFECTO DEL PH

Para la preparación de catalizadores heterogéneos por medio del método de deposición-precipitación es necesario tener conocimiento del pH de precipitación de la sal, en este caso se obtuvieron mejores resultados al mantener un pH constante a lo largo de la experimentación (valor de entre 9 y 10) y sin utilizar ácido nítrico en la metodología, como se puede observar en el caso de los experimentos 8 y 9. En los gráficos de pH vs tiempo se observa que el máximo valor alcanzado, aun ajustando el pH al inicio de la reacción se localiza entre valores de 9 y 9.5 por lo que tomamos estos valores como el pH de precipitación de la sal en la zeolita.

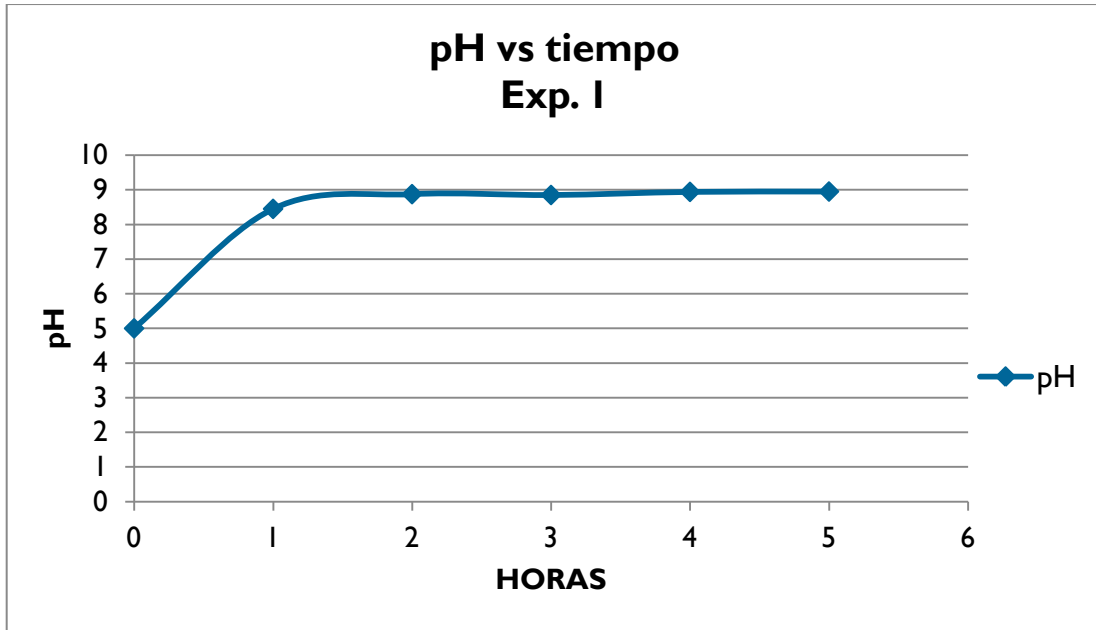


Figura 7. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 1

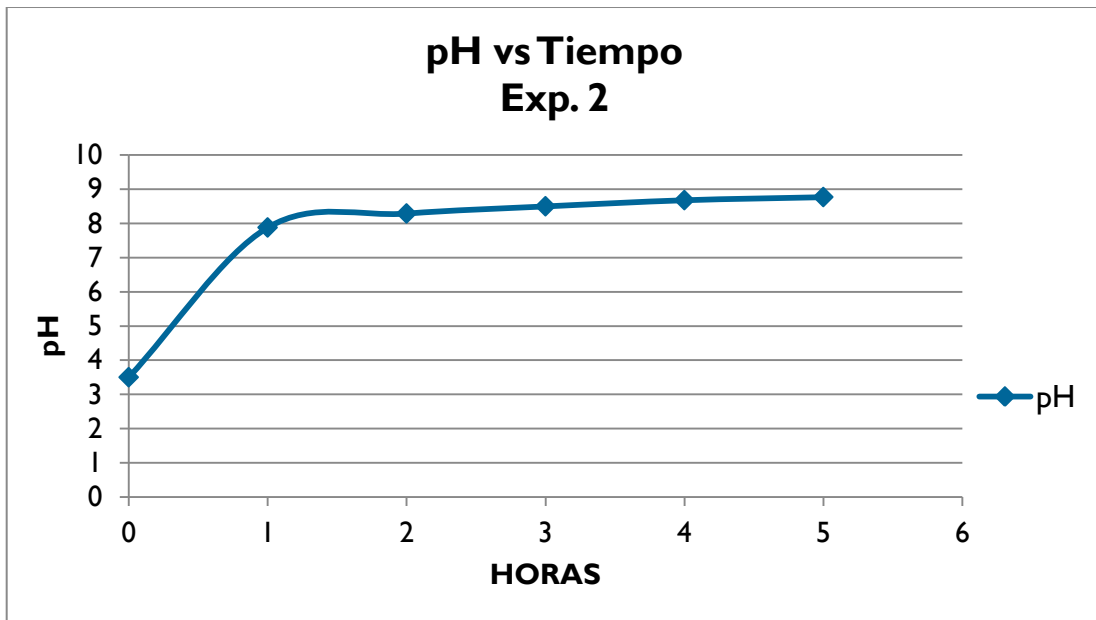


Figura 8. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 2

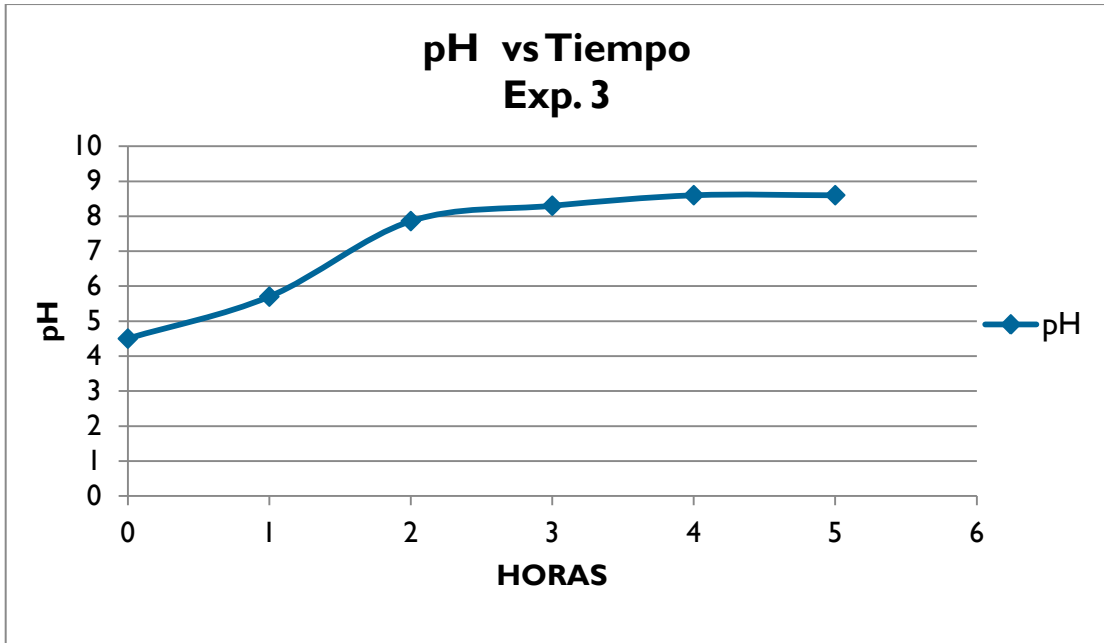


Figura 9. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 3

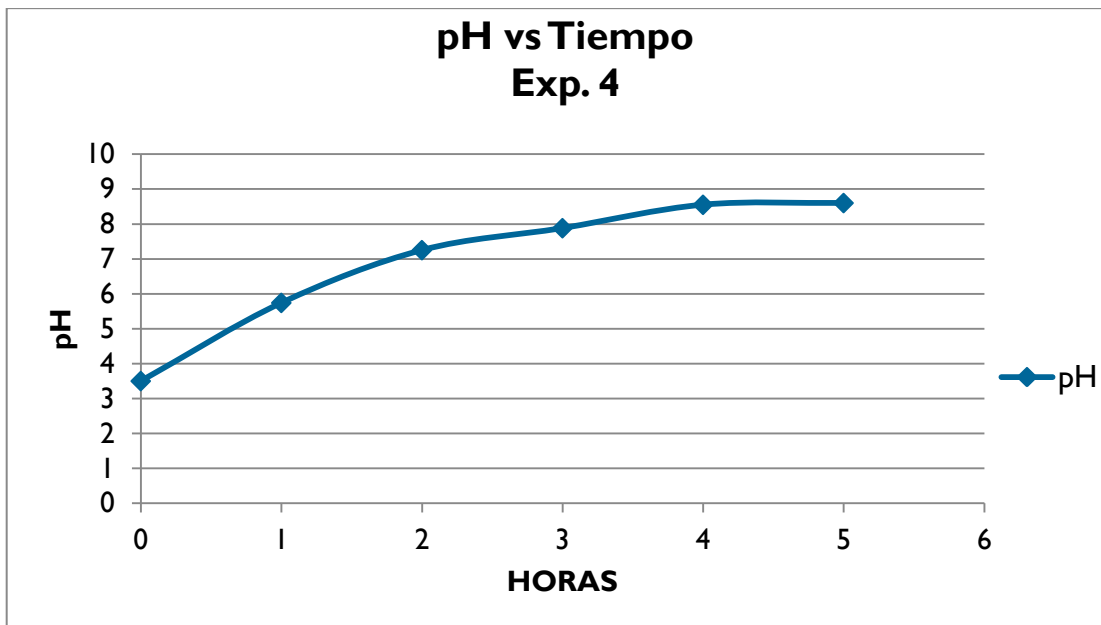


Figura10. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 4

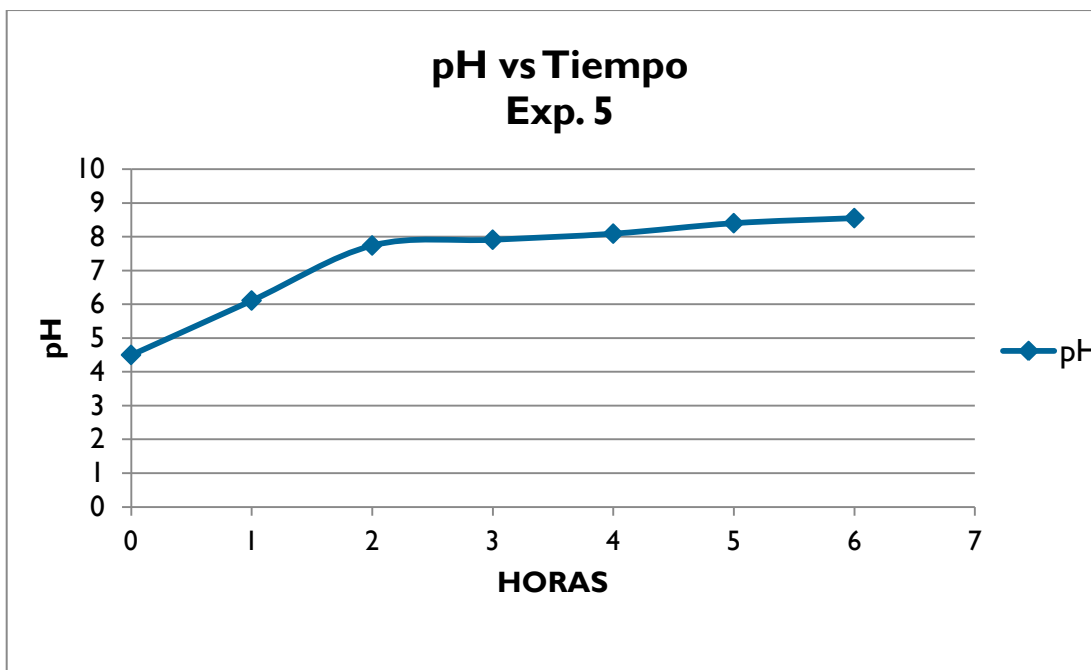


Figura 11. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 5

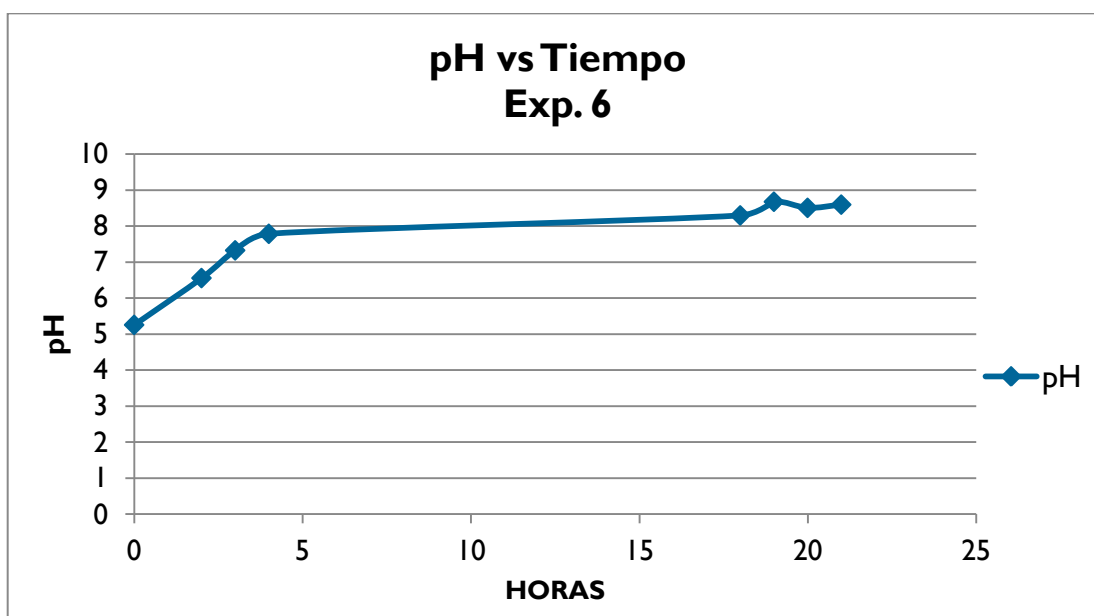


Figura 12. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 6

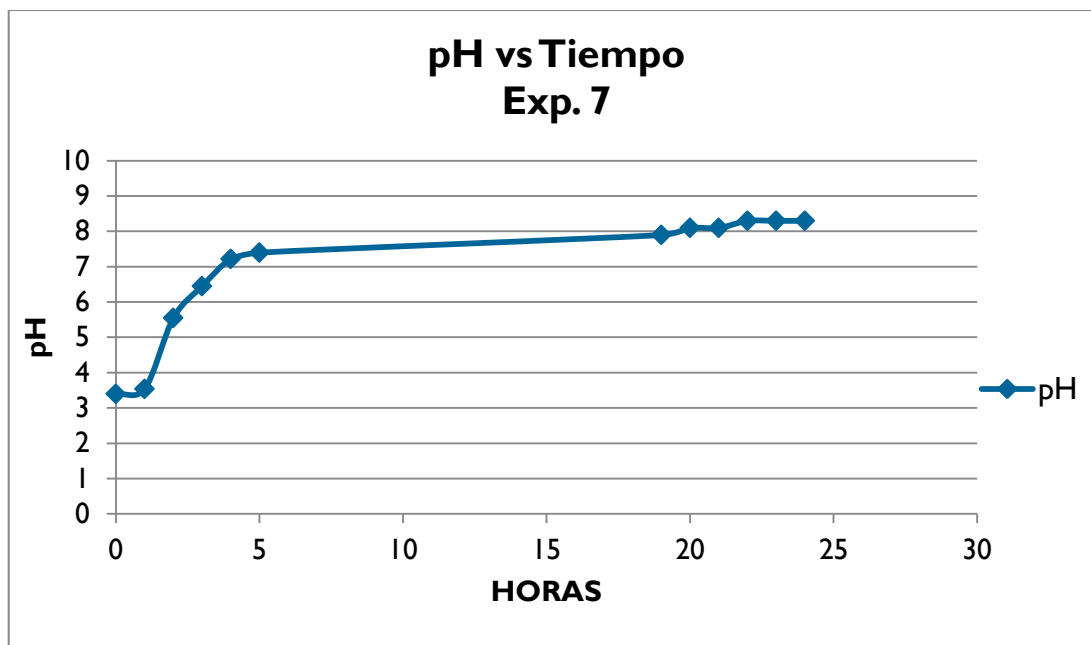


Figura 13. Comportamiento tiempo de reacción vs tiempo. Experimento 7

Los experimentos 8 y 9 fueron realizados manteniendo un pH constante, sin llevar el ajuste del pH con ácido nítrico, permaneciendo en valores de entre 9 y 10 durante toda la reacción.



## CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el empleo del método de deposición-precipitación para la preparación de catalizadores de potasio se puede concluir lo siguiente:

- El porcentaje de potasio depositado en la zeolita se incrementa al disminuir la cantidad de potasio agregado, lo que sugiere que el método de deposición-precipitación es adecuado para porcentajes de deposición por debajo del 5%. Esto debido a la ubicación de las posiciones catiónicas de la zeolita, dado que el radio atómico del potasio es mayor al del sodio lo que dificulta la introducción a los poros de la zeolita
- El tiempo de reacción óptimo para la preparación de catalizadores por el método de deposición-precipitación es de 6 a 7 horas, tiempo en el cual se alcanza el pH de precipitación constante y no se presentan cambios significativos en la cantidad de metal soportado
- El pH de precipitación del potasio utilizando el método de deposición-precipitación se encuentra entre 9 y 10, no es necesario realizar un ajuste de pH al inicio de la reacción.

**ANEXOS**

## ANEXO A

### CÁLCULO DE BASICIDAD

Para llevar a cabo las pruebas de basicidad se realizaron los siguientes pasos:

De forma cualitativa:

1. Se prepara una solución de cada uno de los indicadores empleando 0.1 g del indicador por mililitro de Metanol. Para preparar 50 mililitros de solución se emplea la siguiente relación:

$$\left( \frac{g \text{ indicador}}{1 \text{ mL metanol}} \right) (50 \text{ mL metanol}) = 0.5 \text{ g indicador}$$

2. Se pesaron 0.25 g de catalizador y se adicionaron 5 ml de la solución de indicador-metanol, se llevó a agitación con agua desionizada durante dos horas y se registraron cambios en la coloración.

De forma cuantitativa:

1. Se llevaron a cabo titulaciones preparando una solución de ácido bórico 0.2 M en metanol.
2. Se disuelven 2 gramos de catalizador en 50 ml de agua desionizada y se mantiene en agitación durante una hora. Al finalizar la agitación se agregaron 5 gotas de la solución indicador-metanol, se registró el cambio de coloración.
3. Se coloca la solución de ácido bórico en una bureta y se comienza la titulación de la solución obtenida en el paso 2, con agitación constante y hasta que la solución del catalizador vuelva a su color original. Son registrados los mililitros de solución de ácido bórico empleados.

La cantidad de sitios activos es determinada mediante la concentración de la solución de ácido bórico y el volumen de solución empleada para registrar un cambio de coloración:

$$\frac{mmol}{g} = \frac{(Concentración \text{ de ácido bórico})(ml \text{ de solución empleados})}{g \text{ catalizador empleado}}$$

## ANEXO B

### CÁLCULO DE PORCENTAJE DE POTASIO EN CATALIZADOR

Por cada uno de los catalizadores preparados se analizaron dos muestras en el espectrofotómetro, obteniéndose como resultado miligramos de potasio contenidos en el catalizador y se utilizó el promedio de ambas mediciones para calcular el porcentaje de potasio en el catalizador. Para obtener los porcentajes de potasio reales en el catalizador se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Potasio} = \frac{mgPotasio}{Lsolución} \times \frac{Lsolución}{gCatalizador} \times \frac{1gPotasio}{1000 mgPotasio}$$

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Krstic, V. *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído*. Universidad de Cantabria. España
- [2] Berzelius, 1835
- [3] Wilhelm Ostwald, 1890
- [4] Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia
- [5] Levenspiel, O. (2005). *Ingeniería de las reacciones químicas*. (2a Ed.). México, D.F., México: Reverte S.A. de C.V.
- [6] Crabtree, R., Peris, E. (1997). *Química organometálica de los metales de transición*. (2a Ed.). Castellón de la Plana, España: Publicaciones de la Universidad Jaume
- [7] Smith, J.M. (1991) *Ingeniería de la Cinética Química*.(6a Ed.)México D.F., México: McGraw-Hill Inc.
- [8] [http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores\\_6456.pdf](http://depa.pquim.unam.mx/amyd/archivero/clasificacioncatalizadores_6456.pdf)
- [9], [10] Bender, M., Brubacher, L. (1977). *Catálisis y acción enzimática*. Mexico D.F., México: Reverte
- [11] Atkins, P., Jones L. (2005). *Principios de Química: Los caminos del descubrimiento* (3a Ed.). Buenos Aires, Argentina: Medica Panamericana
- [12] Trimm D.L. (1980). *Desing of Industrial Catalyst*. Amsterdam: Elsevier Sc. Pub
- [13] Levenspiel, O. (2005). *Ingeniería de las reacciones químicas*. (2a Ed.). México, D.F., México: Reverte S.A. de C.V.
- [14] Wijngaarden, R.J., Kronberg, A., Westerterp K.R. (1998) *Industrial Catalysis. Optimizing Catalysts and Processes*. Alemania: Wiley-VCH
- [15] Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia
- [16] Fogler, S. H. (2001) *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*.(3a Ed.) México, D.F., México: Prentice Hall.
- [17] J.-F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G.Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier and H. Van Landeghem. (1987) *Applied Heterogeneous Catalysis, Design, Manufacture, Use of Solid Catalysts*. Paris : Technip
- [18] Caballero, L. M. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia
- [19] Pinna, F. (1998). Supported metal catalysts preparation. *CatalysisToday*. 41, 129-137.
- [20] Perego, C., Villa, P. (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*. 34, 281-305
- [21] Twingg , M.V. (1989). *Catalyst Handbook* (2a Ed.). México: Wolfe Medical Publishers.
- [22] Doelbear, G.E. (1993). Sol-gel preparation of catalytic materials. *Novel Approachess to Catalysts preparation*. Catalytic Studies Division
- [23] Palacios, L.A. (2004) Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición. *Revista de la Facultad de Ingeniería*. Universidad de Antioquia.

- [24] Moreno, R. (2005). *Reología de las suspensiones cerámicas* (6a Ed.). Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [25] Duran, A. (1996). *Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas de acetona/n-butanol en hidrocarburos*. Universidad Castilla. La mancha, España.
- [26] Suppes, G.J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Catalysis Today*. 257, 213-223
- [27] Shriver, D.F., Atkins P.W., Langford, C.H. (1998). *Química Inorganica. Vol. 2*. Barcelona, España: Reverté
- [28] Fogler, S. H. (2001) *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. (3a Ed.) México, D.F., México: Prentice Hall.
- [29] Olguín, M.T. *Zeolitas: características y propiedades*. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México.
- [30] Aguirre, D. P. (2010). *Estudio de la influencia del método de síntesis en las propiedades catalíticas del oro soportado en la activación del glicerol*. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia.
- [31] Zanella, R., Louisb, Catherine., Giorgioc, S., Tourouded, R. *Hidrogenación de crotonaldehído por nanopartículas de oro soportada: Sensibilidad a la estructura y mecanismo*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [32] Jong K.P. (Ed). (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Alemania: Wiley-VCH
- [33] Santen, R.A., Leeuwen, P.W., Moulijn, J.A., Averill, B.A. (1999). *Catalysis: An Integrated Approach* (2a Ed.). Amsterdam, Holanda: Elsevier
- [34] Kirichenko, O.A., Kapustin, G.I., Nissenbaum, V.D., Tkachenko, O.P., Zelinski, N.D. (2010). *The novel route of preparation of the supported gold catalysts by deposition-precipitation*. Instituto de Química Organica, Moscú Rusia.
- [35] Arzamendi, G., Campo I., Arguiñarena, E., Sánchez, M., Montes, M., Gandía, L.M. (2007). Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: Comparison with homogeneous NaOH. *Chemical Engineering Journal*. 134, 123-130
- [36] Serp, P., Figueiredo J.L. (Eds.). (2009). *Carbon material for catalysis*. New Jersey, EUA: Wiley
- [37] Regalbuto, J. (2007). *Catalyst Preparation. Science and Engineering*. Estados Unidos de América: CRC Press
- [38] Selva, R., Chang, F., Wun-Syong C., Hsien-Chang, Y. (2011). A comparison between deposition-precipitation and co-precipitation methods for the preparation of Au-Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure catalyst tested form partial oxidation of methanol. *America Scientific Publishers, Science of Advanced Materials*, 3, 893-900.
- [39] Gopinath, R., Lingaiah, N., Seshu N., Suryanarayana I., Sai Prasad P.S., Akira Obuchib A. (2004). A highly active low Pd content catalyst synthesized by deposition-precipitation method for hydrodechlorination of chlorobenzene. *Journal of molecular catalysis*. 223, 289-293.

- [40] Arvidsson H. (2005) CO oxidation on TiO<sub>2</sub> supported gold catalysts. University of New South Wales, Sydney, Australia.
- [41] Lingaiah, N., Seshu Babu, N., Gopinath, R., Vinod Kumar, J. Hydrodechlorination of chlorobenzene over supported Pd catalysts. Indian Institute of Chemical Technology.
- [42] Acres, G.J., Bird, A.J., Jenkins, J.W., King, F. The Design and Preparation of Supported Catalysts. C. Kemball, D.A. Dowden (Eds), *Specialist Periodical Reports: Catalysis*. (pp. 1-30). EUA: RCS Publishing