



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS E HIDRAULICA

*“Caracterización de la acidez tipo Lewis en la zeolita H-Y
por termogravimetría de alta resolución”*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

M. en C. Sara Núñez Correa


ASESOR: **Dr. Sergio A. Gomez Torres**

México, D.F. Septiembre 2001,

RESUMEN

A partir de la zeolita Na-Y, se prepararon zeolitas NH₄-Y con diferente grado de intercambio (39-66 %) y se estableció una distribución de NH₄⁺ en la estructura. En la caracterización de las NH₄-Y se encontró que el área específica, el diámetro promedio de poro y el parámetro de red (a_0) permanecieron prácticamente constantes. Esto se llevo a cabo mediante análisis químico, adsorción física de N₂, difracción de rayos X y espectroscopia IR. Se encontraron evidencias la presencia de iones H₃O⁺ desde la síntesis de la zeolita Na-Y y se determinó la naturaleza Brönsted de los sitios en los que se intercambiaron los iones NH₄⁺.

Por desconvolución de los patrones de desorción de NH₃ a temperatura programada (DETP) de la NH₄-Y se encontraron tres sitios Brönsted: Débiles (D), Medios (M) y Fuertes (F) y se calculó el porcentaje de cada uno. La cantidad y distribución de fuerza de los sitios determinados por la eliminación de NH₃ intercambiado durante la DETP y los calculados a partir de la desorción de NH₃ adsorbido (DTP) en zeolitas H-Y, determinó que se trata de un proceso es reversible.

En la caracterización por TG-AR en las zeolitas Na-Y y NH₄-Y se determinaron cuatro etapas en el proceso de deshidratación: Eliminación del H₂O físicamente adsorbida, remoción de H₂O que interactúa con los cationes de intercambio, salida de H₂O asociada a la estructura de la zeolita, y eliminación del agua remanente.

Para las zeolitas NH₄-Y se observaron los siguientes procesos: Eliminación de H₂O, descomposición del NH₄⁺ a NH₃, y deshidroxilación de la estructura de la zeolita

A partir de los resultados de TG-AR, se calcularon las E_a de cada proceso observado. En la eliminación del H₂O y la descomposición del NH₄⁺ a NH₃ se encontraron E_a en el intervalo de 50-150 kJ/mol, característico de los procesos controlados por reacción-difusión. En la deshidroxilación de sitios Brönsted, se determino una E_a promedio de 280 kJ/mol, debida al rompimiento de un enlace O-Al (formación de Al trigonal) por cada dos sitios Brönsted.

Los resultados de TG-AR fueron equivalentes a los determinados por DETP y concuerdan con lo reportado en la literatura.

CONTENIDO

		Pag.
I	INTRODUCCIÓN	1
1,1	Definición de acidez y basicidad	3
1,2	Zeolitas	5
1,3	Acidez en Zeolitas	10
1,4	Análisis Térmico	17
1.5	OBJETIVOS	21
II	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
2,1	Zeolitas NH ₄ -H y H-Y	22
2,2	Análisis Químico	23
2,3	Caracterización de las zeolitas	23
2,4	Análisis Térmico	25
2,5	Determinación de la acidez por desorción a temperatura programada	27
III	RESULTADOS	29
3,1	Comosición Química de las zeolitas NH ₄ -Y	29
3.1.1.	<i>Intercambio en zeolita Na-Y</i>	31
3.1.2.	<i>Localización de iones Na⁺ y NH₄ en la zeolita Y</i>	37
3,2	Fisorción de N ₂	38
3,3	Difracción de rayos X	43
3,4	Espectroscopia de IR	46
3,5	Termogravimetría de alta resolución	53
3.5.1.	<i>Cuantificación de sitios</i>	64
3.5.2.	<i>Energía de activación aparente</i>	70
3,6	Descomposición a temperatura programada	79
3.6.1.	<i>Eliminación de amoniaco</i>	79
3.6.2.	<i>Desorción de NH₃ a temperatura programanda (TPD)</i>	86

IV	DISCUSIÓN GENERAL	89
	CONCLUSIONES	93
	BIBLIOGRAFIA	96
	APÉNDICES	
A	NOMENCLATURA	98
B	ABSORCIÓN ATÓMICA	99
C	ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO	100
	D DIFRACCIÓN DE RAYOS X	103
	E TERMOGRAVIMETRÍA DE ALTA RESOLUCIÓN	105
	F PROGRAMA PARA CALCULAR LAS E_A , FORTRAN 4.1	107

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se conoce que muchos procesos catalíticos dependen de las propiedades ácido-básicas del catalizador. La importancia de los sitios ácidos en reacciones catalizadas por zeolitas se encuentra descrita en estudios sobre la oligomerización de etileno, la desintegración de n-hexano [Kustov y *col.*, 1984], la oxidación de hidrocarburos [Zholobenko y *col.*, 1987] y la descomposición de N₂O [Shepelev y Ione, 1983], entre otras.

La acidez en zeolitas ha sido estudiada por más de cuatro décadas mediante diversas técnicas fisicoquímicas. Estas han permitido conocer las propiedades ácidas en la superficie como su fuerza, naturaleza, y densidad de sitios ácidos. Entre las técnicas más utilizadas se encuentran la titulación, la adsorción selectiva, la desorción de bases a temperatura programada, la espectroscopía infrarroja de -OH y de bases adsorbidas, y la resonancia magnética nuclear de protones. Sin embargo, en estos métodos existe al menos uno de los siguientes problemas: mala accesibilidad, difusión lenta, adsorción en sitios no ácidos, adsorción de agua o dificultades en la preparación de la muestra [van Hoff y Roelofsen, 1991].

El análisis térmico (AT) representa otra técnica importante en la caracterización de materiales catalíticos. Entre los múltiples métodos de AT, la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC), han sido las técnicas más aceptadas para la caracterización del comportamiento y estabilidad térmica de materiales y catalizadores, así como para la realización de estudios cinéticos de reacciones en estado sólido. Estos métodos térmicos se basan en el control de la temperatura en el tiempo por medio de un programa predeterminado. Así se obtiene el registro de una propiedad física del material de análisis como efecto de la velocidad de temperatura aplicada. No obstante, en ciertos casos, los gradientes de temperatura y presión generados en el volumen del sólido pueden causar errores en la interpretación de los parámetros térmicos y cinéticos de la reacción en estudio. Estas dificultades han motivado que en los últimos años se hayan retomado las ideas básicas de Rouquerol (1973) y Paulik (1973).

Estos autores proponen técnicas conocidas como análisis térmico con velocidad de transformación controlada (CRTA, de sus siglas en inglés) y análisis térmico cuasi-isotérmico y cuasi-isobarico (QIQITA),.

Estas se pueden definir como métodos termoanalíticos, en los cuales una propiedad física x de la muestra varía siguiendo un programa predeterminado bajo una subordinación de la temperatura en condiciones de grado de transformación constante. Estas técnicas definen de forma general lo que se denomina como termogravimetría de alta resolución (TG-AR), la cual forma la parte analítica esencial de este trabajo.

El desarrollo de dispositivos de regulación y control de alta precisión en el AT, a demostrado las ventajas de la TG-AR sobre la TG convencional y otras técnicas de caracterización térmica. Dentro de las ventajas podríamos mencionar el uso de pequeñas cantidades de muestra, facilidad, rapidez y alta reproducibilidad, además de obtener un gran número de datos en un amplio intervalo de temperatura en un solo experimento. Así, además de obtener alta precisión en la cuantificación de las especies desorbidas durante la descomposición térmica de un material, la dinámica seguida en la TG-AR permite estimar mediante análisis matemático de los resultados, los parámetros cinéticos asociados a los procesos involucrados en una reacción.

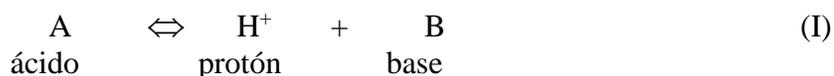
Benesi (1967), Hickson y Csicsery (1968), y Chu (1976) demostraron que los resultados en la caracterización de zeolitas por TG, son equivalentes a los reportados cuando se utiliza espectroscopia de IR. Esto es, en zeolitas intercambiadas con iones NH_4^+ la deshidratación ocurre entre los 100 y 200 °C, la eliminación de NH_3 desde 200 hasta 500 °C y la deshidroxilación a temperaturas mayores que 600 °C. Esto ocurre en etapas consecutivas durante el tratamiento térmico del material.

En este trabajo se utiliza la TG-AR para la caracterización de zeolitas Na-Y intercambiadas con NH_4^+ con el fin de obtener la cantidad, fuerza y naturaleza de los sitios ácidos generados durante su calcinación, así como evaluar la E_a de los procesos de deshidratación, eliminación de NH_3 y deshidroxilación de las zeolitas.

1.1. DEFINICIÓN DE ACIDEZ Y BASICIDAD

En 1887, Arrhenius formuló la visión clásica de ácidos y bases para reacciones en medio acuoso. Definió como ácida toda sustancia que al reaccionar con agua incrementa la concentración de iones hidronio (H_3O^+) en solución. Mientras que aquellos que incrementan la concentración del ión hidroxilo (OH^-) se definieron como bases.

En 1923, Brønsted y Lowry de manera independiente generalizaron esta definición enfatizando el papel de los protones. Los ácidos fueron definidos entonces como sustancias capaces de donar protones y las bases sustancias capaces de aceptar protones. El equilibrio entre un ácido y una base (pareja conjugada) es fundamental en la teoría de Brønsted - Lowry y se define por el siguiente esquema [Contescu y Schwarz, 1998]:



El esquema es una simplificación, ya que los protones libres no existen en solución. El ácido A y su base conjugada B son estados interrelacionados en los que un sistema químico puede existir. El ácido es rico en protones (donador de protones), mientras que la base es deficiente en protones (aceptor de protones).

En una reacción ácido-base dos parejas conjugadas ácido-base interactúan una con otra. Durante el curso de la interacción, un protón se transfiere del ácido del sistema I (A_1) a la base del sistema II (B_2):



La reacción directa da la formación de una base en el sistema I, B_1 , que es la base conjugada de A_1 , y un ácido en el sistema 2, A_2 , que resulta el ácido conjugado de B_2 . Una consecuencia importante de esto, es que la posición del equilibrio depende de la acidez y/o basicidad relativa de la pareja ácido-base en los sistemas I y II [Contescu y Schwarz, 1998].

Posteriormente, Lewis definió un ácido como cualquier sustancia que puede aceptar un par de electrones de una sustancia donadora, a la cual denominó base, formándose un enlace covalente entre ellos:



Los ácidos de la teoría de Brønsted–Lowry pueden ser vistos entonces como un enlace covalente ácido-base de Lewis. El H_3O^+ , por ejemplo, puede tomarse como una molécula de H_2O unida covalentemente a un protón ($H_2O:H$) [Choppin y Jaffe, 1969]. Puede entonces decirse que las definiciones de Lewis son una generalización de las de Brønsted – Lowry.

Los ácidos y bases de Brønsted y Lewis se encuentran con frecuencia en superficies sólidas, pero en algunos casos estos términos se han utilizado en un contexto diferente al de las propuestas originales. La extensión de las definiciones de los procesos ácido-base a superficies sólidas es complicada debido a la de interacción que existe en los sitios ácido-base.

La acidez se manifiesta solo con relación a la base que esté presente por lo que, las interacciones ácido-base depende de la base involucrada. Esto es válido tanto para sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis. Los mecanismos de reacción dependen de la naturaleza del sitio en la superficie del catalizador.

La importancia de los sitios ácidos en reacciones catalizadas por zeolitas se encuentra reflejada precisamente en las propiedades físico-químicas de estos materiales y por tanto el gran interés de lograr una caracterización completa incluye el análisis de la cantidad, naturaleza y distribución de los sitios ácidos de estos materiales.

1.2 ZEOLITAS

Las zeolitas fueron descritas por primera vez por el mineralogista sueco Axel Constedt en 1756, quien se percató de que el material con el que hacía algunos ensayos presentaba el fenómeno de intumescencia, es decir, parecía ebulir y fundirse simultáneamente bajo calentamiento. Esta observación lo llevó a bautizar a esta especie de tamices moleculares como *zeolitas*, derivado de las palabras griegas *zein*: ebulir y *lithos*: piedra.

Las zeolitas son una clase de aluminosilicatos cristalinos constituidos por una red tridimensional de tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- unidos entre sí por medio de átomos de oxígeno (Figura 1.1a). Este tipo de arreglos genera una red con una descompensación de carga debido a la diferencia en la valencia del Si^{+4} y el Al^{+3} . El exceso de carga negativa se compensa con cationes como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , etc., lo que permite la electroneutralidad de la estructura. Estos cationes no forman parte de la estructura de la zeolita y se les denomina cationes de intercambio, ya que son fácilmente reemplazables por otros cationes, de aquí la aplicación de las zeolitas como materiales de intercambio catiónico. Las zeolitas contienen, además, moléculas de agua coordinadas con los cationes de intercambio.

La combinación de los tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- , genera zeolitas con canales y cavidades bien definidas, a las cuales se penetra a través de aperturas o poros que varían de una zeolita a otra. Entre las estructuras más importantes de las zeolitas, se encuentra la llamada unidad sodalita o estructura β (Figura 1.1b). Esta consiste de 24 tetraedros de silicio y/o aluminio unidos entre sí. La unión de unidades de sodalita mediante puentes de oxígeno forma prismas hexagonales. Mediante la unión de cuatro de estos prismas se forma un poliedro, el cual encierra una cavidad llamada estructura α o gran cavidad (Figura 1.1c).

En las zeolitas sintéticas con estructura tipo faujasita como la zeolita X y la Y (Linde X^{MR} y Linde Y^{MR}), Figura 1.2, la red tetraédrica presenta dos sistemas de canales tridimensionales interconectados entre sí, es decir:

* Un sistema formado por la unión de estructuras β , al cual se penetra por aperturas de ~ 8 Å de diámetro, las cuales se forman por anillos de 12 átomos de oxígeno.

* Un sistema de canales formado por la unión alternada de estructuras α y estructuras β , al cual se penetra por aperturas de ~ 2.2 Å de diámetro formadas por 6 átomos de oxígeno.

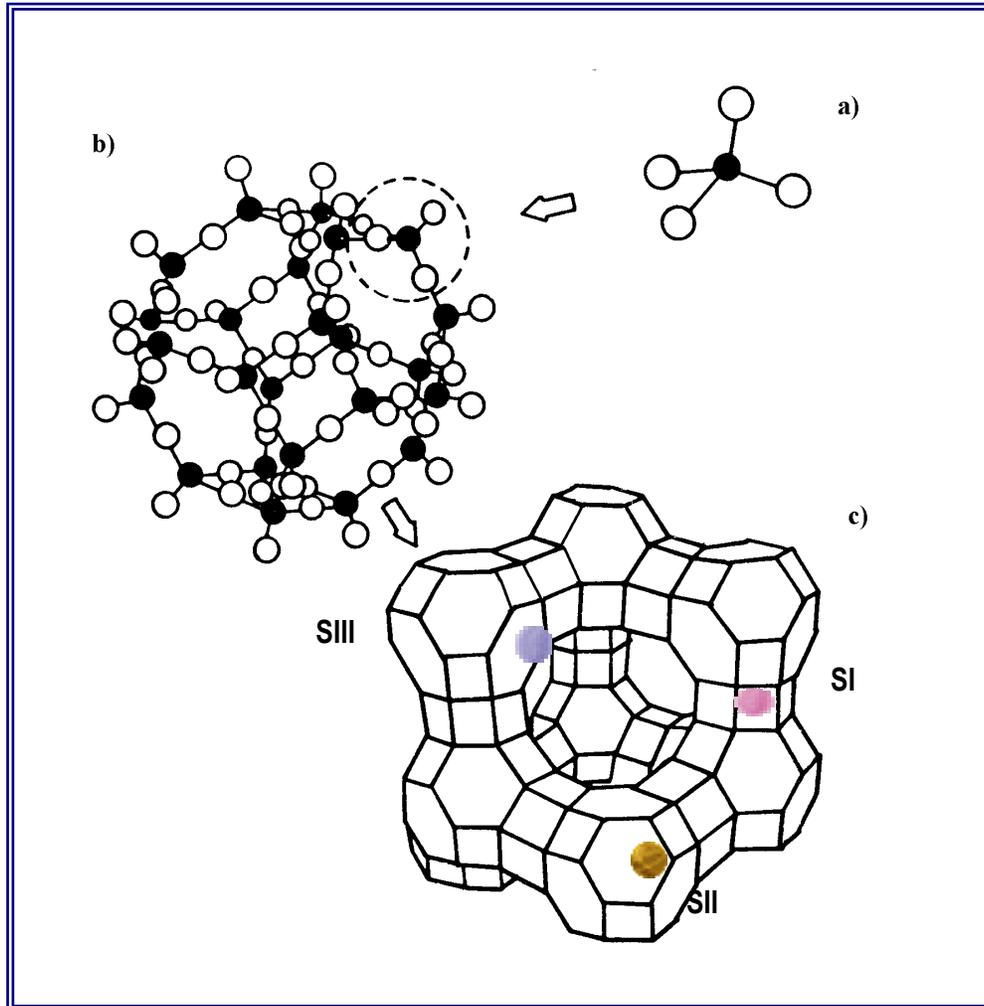


Figura 1.1 Zeolita Y [Haynes, 1978]:

a) Tetraedros de SiO₄ o AlO₄⁻, b) Estructura β, y c) Estructura α

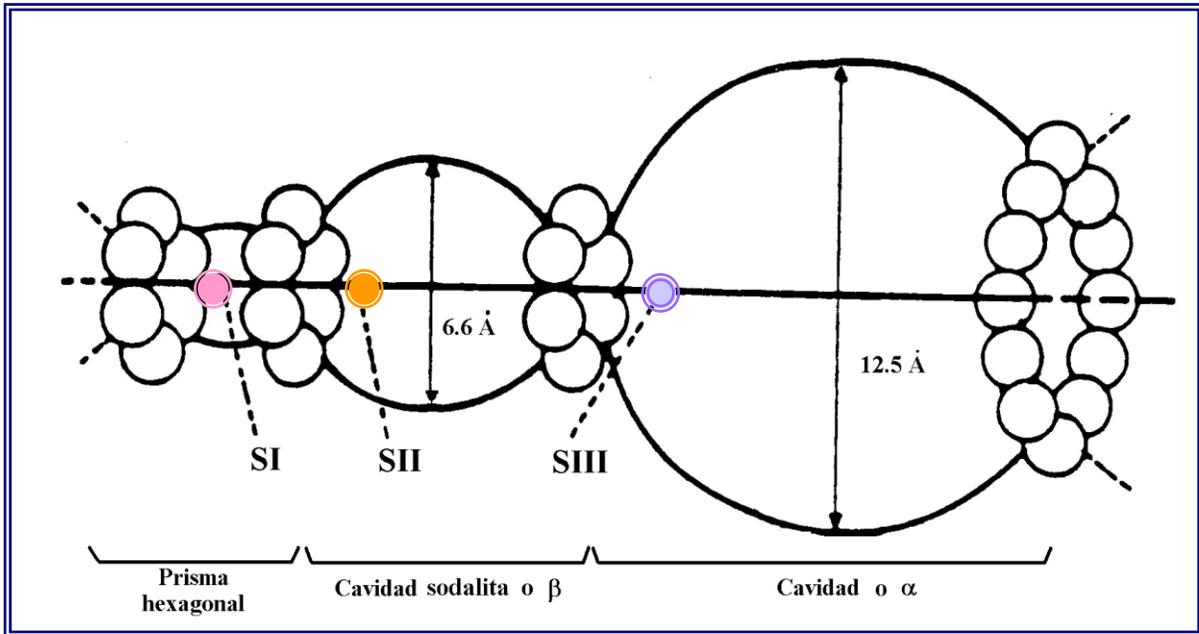


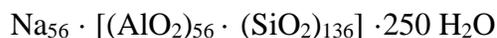
Figura 1.2 Sistemas de canales tridimensionales interconectados de las zeolitas sintéticas X y Y (Linde X^{MR} y Linde Y^{MR}) [Giannetto, 1993].

Para las cavidades de la zeolita tipo Y se han propuesto varias nomenclaturas que definen la localización de los cationes de intercambio en la estructura. La Figura 1.3 presenta la propuesta por Rabo (1976), la cual es aceptada hasta nuestros días y distingue cinco posiciones diferentes:

- Sitios SI, localizados en el centro de los prismas hexagonales. Existen 16 sitios por celda unitaria.
- Sitios SI', situados dentro de las estructuras β . Hay 32 sitios por celda unitaria cercanos a la base de los prismas hexagonales.
- Sitios SII situados en el mismo eje que los precedentes, pero localizados en la estructura α (32 sitios por celda unitaria).
- Sitios (SII') simétricos a los precedentes, con relación al plano de las caras hexagonales de las estructuras β (32 sitios por celda unitaria).
- Sitios (SIII), localizados en la estructura α (8 sitios por celda unitaria).

Los sitios SI' y SII' no están ocupados simultáneamente, es decir, en total existen 32 sitios por celda unitaria dentro de la estructura β , y estos pueden estar en sitios SI' ó SII', aunque los sitios SII' no presentan una ocupación significativa. Los sitios SII están en las paredes de la estructura α y se encuentran casi todos ocupados, al igual que los SIII.

La composición química ideal para la zeolita Y, se puede representar por la formula siguiente [Breck, 1974]:



La relación $\text{SiO}_2/\text{AlO}_2$ ejerce una gran influencia sobre las propiedades fisicoquímicas de estos materiales. El número de cationes de compensación es mayor para las zeolitas ricas en Al. Mediante el intercambio iónico es posible modular el diámetro efectivo de los poros de ciertas zeolitas y con esto ampliar su uso en procesos de purificación, adsorción y en catálisis. Otra consecuencia interesante derivada de la composición química, se relaciona con el campo electrostático creado en el interior de su sistema poroso, como consecuencia de la presencia de las cargas iónicas a las que se ha hecho referencia. Este campo genera un efecto de polarización que permite la adsorción selectiva de sustancias polares, tales como el agua. Este efecto es más pronunciado en estructuras con mayores contenidos de Al. Esta propiedad sirvió de base para su primera aplicación comercial.

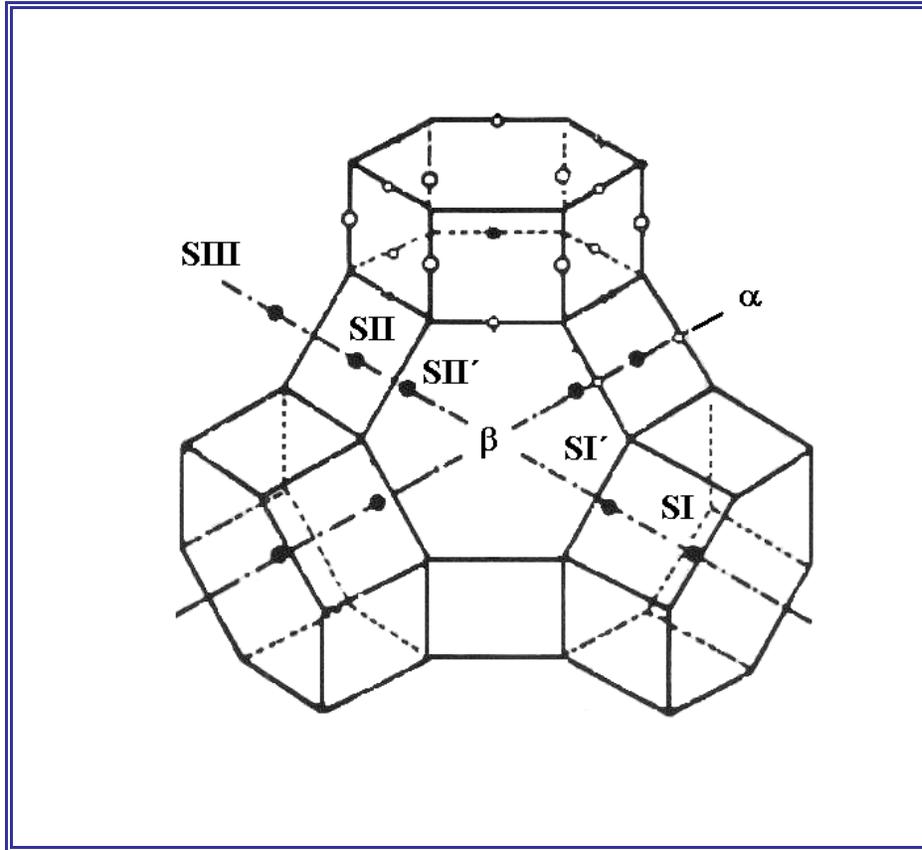


Figura 1.3 Localización de sitios de intercambio en la zeolita Y, [Rabo, 1976].

1.3 ACIDEZ EN ZEOLITAS

La adsorción de moléculas prueba y su detección por espectroscopia infrarroja (IR) se han utilizado ampliamente para caracterizar los sitios ácidos Brönsted o Lewis en zeolitas [Uytterhoeven y *col.*, 1965; Hughes y *col.*, 1967; Ward, 1967; Yanai y *col.*, 1976; Derouane y *col.*, 1981; Mayfair y *col.*, 1985]. La interacción de moléculas como NH_3 o $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ con la superficie de la zeolita determina, bajo ciertas condiciones, la acidez total y el tipo de acidez. De manera general, se han encontrado dos formas de adsorción. La primera involucra la transferencia de un protón del grupo hidroxil (OH) de la superficie de la zeolita a la molécula adsorbida (adsorbato). Si esto ocurre, la superficie actúa como un *ácido de Brönsted* (Figura 1.4a). La otra, involucra la coordinación del par de electrones del adsorbato con la superficie de la zeolita, es decir, el sólido actúa como un *ácido de Lewis* (Figura 1.4b).

Para la zeolita Y, Uytterhoeven y *col.* (1965) mostraron, por espectroscopía de IR, que al tratar térmicamente zeolitas NH_4^+ -Y a temperaturas entre 200 y 550 °C, se elimina NH_3 dejando un protón en la estructura de la zeolita. A estos sitios los asignaron como ácidos de Brönsted.

La presencia de protones en la zeolita se caracteriza por bandas de vibración en el infrarrojo en 3650 y 3550 cm^{-1} . La intensidad máxima de estas bandas se obtiene después de calentar la zeolita a 550°C, y permanece constante hasta 750°C. A temperaturas mayores, la intensidad de estas bandas disminuye. Esto se acompaña por una pérdida en peso de la muestra, la cual se asigna a la pérdida de H_2O debido a la deshidroxilación de la zeolita. La cual provoca la formación de átomos de aluminio tricoordinados (aluminio trigonal), conocidos como sitios ácidos estructurales tipo Lewis. En la Figura 1.5 se presenta el esquema propuesto por Uytterhoeven y *col.* (1965) para los procesos descritos. Este sigue siendo aceptado en la actualidad y ha sido una base para la caracterización de la acidez en la zeolita Y, así como de otras zeolitas. Aún cuando el análisis por espectroscopia IR sólo permiten determinaciones cualitativas y semi-cuantitativas de los sitios ácidos, debido a que existen problemas para determinar la masa experimental exacta de la muestra, esta técnica ha sido utilizada para evaluar la densidad de los sitios por medio del análisis de la intensidad de las bandas. Sin embargo, esto depende del pre-tratamiento y condiciones experimentales utilizadas [Rabo 1974].

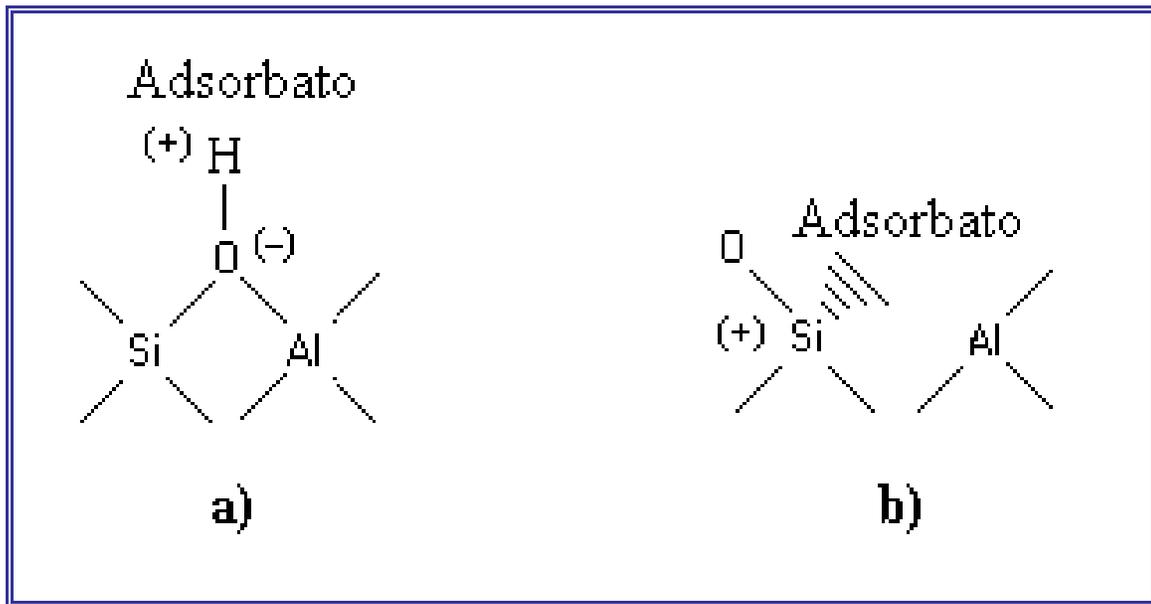


Figura 1.4 Representación esquemática de una superficie actuando como un ácido:
a) de Brønsted o b) de Lewis.

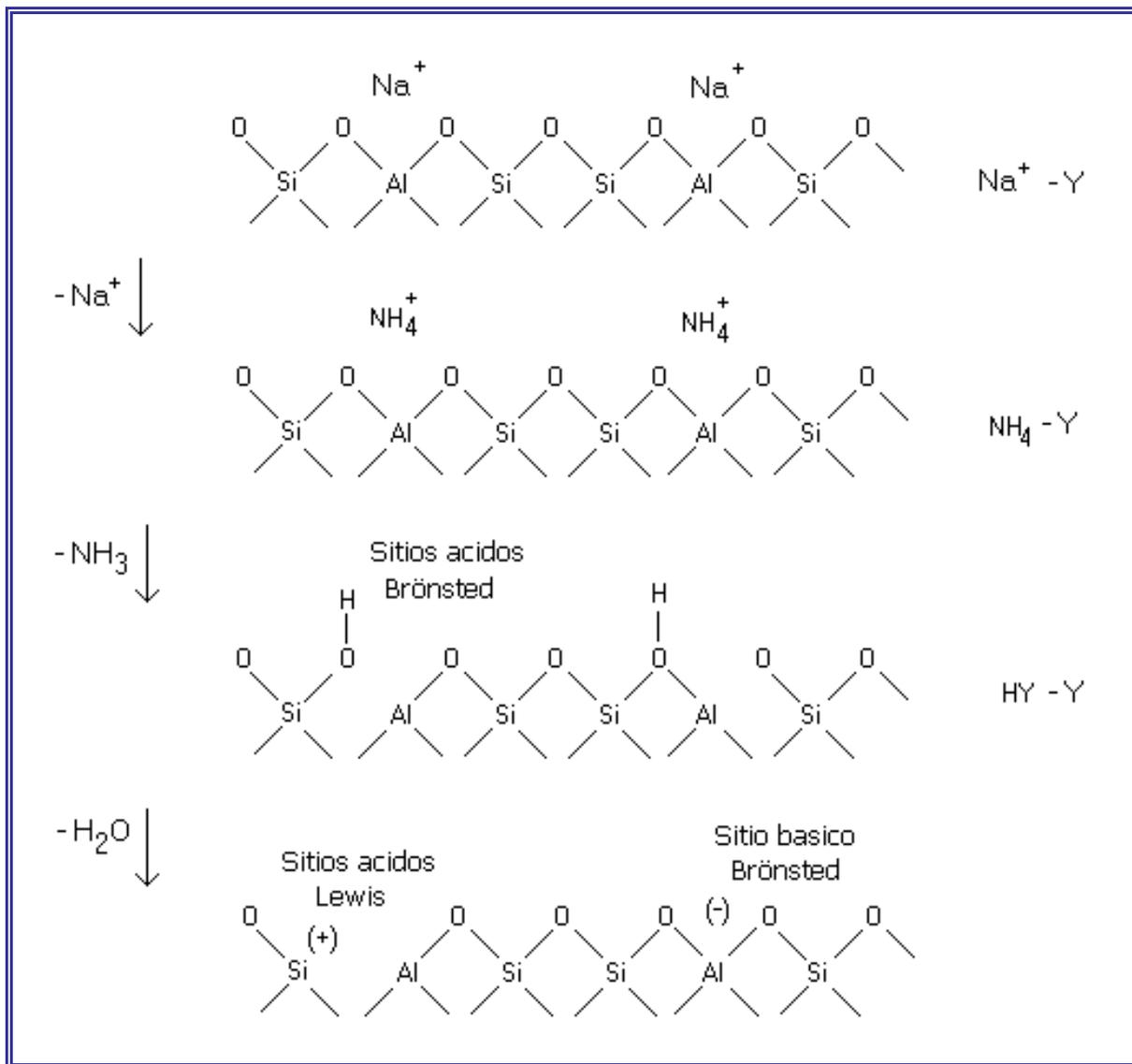


Figura 1.5 Generación de sitios ácidos por intercambio catiónico seguido de tratamiento térmico a una zeolita Na-Y [Uytterhoeven y *col.*, 1968]

A la zeolita obtenida por la eliminación de NH_3^+ , se le conoce como zeolita descationizada o protónica (H-Y). Sherry (1966) y posteriormente Uytterhoeven y *col.* (1968) estudiaron la influencia de la naturaleza del catión de intercambio (Li, K, Ag, NH_4^+ , CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_7\text{NH}_3^+$) en la acidez de la zeolita Y. Ambos estudios muestran que el intercambio iónico en este material está limitado por:

- i) El espacio intercrystalino disponible en la zeolita;
- ii) La masa molecular, polaridad, carga, tamaño y afinidad electrónica del catión de intercambio;
- iii) La temperatura de intercambio;
- iv) La concentración de especies catiónicas en la solución.

Estos factores juegan un papel importante en la localización final de los cationes intercambiados en la estructura de la zeolita y, en consecuencia, en la actividad catalítica de estos materiales.

Conociendo las cantidades del catión de intercambio presentes en la zeolita y en la solución, se pueden generar las isotermas de intercambio iónico. Estas presentan formas definidas según la selectividad de la zeolita al catión de intercambio. En el caso del intercambio de iones Na^+ por NH_4^+ , la preferencia de la zeolita por uno de los iones se expresa por el factor de separación, $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$, definido por Helfferich (1995) como:

$$\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{Na}^+_{(s)}\text{NH}_4^+_{(z)}}{\text{NH}_4^+_{(s)}\text{Na}^+_{(z)}} \quad (1.1)$$

Donde $\text{Na}^+_{(z)}$, $\text{NH}_4^+_{(z)}$, $\text{Na}^+_{(s)}$, $\text{NH}_4^+_{(s)}$, son las cantidades de estos cationes en la zeolita (z) y en la solución (s). Si $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = 1$, el intercambio es ideal y obedece la ley de acción de masas, y la isoterma se representa por una línea diagonal en una grafica de $\text{NH}_4^+_{(z)}$ vs. $\text{NH}_4^+_{(s)}$.

La desviación con respecto a esta diagonal indica la selectividad de la zeolita por alguno de los iones. Así, valores de $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} > 1$ sugieren una mayor preferencia de la zeolita por el ión NH_4^+ .

Para el caso de zeolitas Na-Y, se ha reportado que no es posible lograr 100 % de intercambio de los cationes de Na^+ por NH_4^+ [Sherry, 1966; Uytterhoeven y *col.*; 1968; Breck, 1974]. El grado máximo de intercambio es del orden de 68 a 71 %. Esto se debe a que ~32 % del Na^+ se encuentra en los sitios SI, localizados en el prisma hexagonal de la estructura de la zeolita.

Otra técnica importante para caracterizar la distribución y fuerza ácida en zeolitas es la desorción a temperatura programada (TPD) de bases adsorbidas previamente. Cuando la desorción de la base se realiza a temperatura programada, la proporción de base desorbida a diferentes temperaturas puede utilizarse como una medida de la fuerza ácida del sólido en cuestión. Esto se basa en la suposición de que si la molécula prueba se adsorbe en un sitio ácido fuerte, sería más estable y más difícil de desorber que cuando se adsorbe en un sitio débil. Además, la cantidad de base gaseosa que un ácido sólido puede adsorber resulta una medida indirecta de la cantidad de sitios ácidos en la superficie [Tanabe, 1981].

Anteriormente la fuerza ácida se caracterizaba por el intervalo de temperatura en el cual ocurría la desorción de la base adsorbida. Esta temperatura se determinaba con los máximos en los patrones de desorción, [Pells y Noller, 1978]. Sin embargo, recientemente Falconero y Schwarz (1983), Ward (1986), Demin y *col.* (1987), Karge y *col.* (1990) y Arena y *col.* (1998) han reportado que a partir de los datos obtenidos en la TPD puede obtenerse una distribución de energías de desorción (E_d). Esta se relaciona con la distribución de fuerza ácida en el material. La suposición principal es que E_d sea igual a la energía de re-protonación del ácido, la cual depende de la naturaleza del ácido.

Forni y Magni (1988) proponen que en el proceso de desorción de una base, la E_d aparente determinada se debe principalmente a efectos difusionales (o bien de transferencia de calor). Estos autores proponen que la difusión interna es el paso que controla el proceso global.

Así, los efectos de transferencia de calor y masa pueden minimizarse al optimizar los parámetros experimentales, como el peso de muestra, la atmósfera, los flujos, la velocidad de calentamiento, etc.

Mediante un análisis matemático del patrón de DTP-NH₃ en zeolitas H-Y, Karge y *col.* (1990) y Arena y *col.* (1998) obtuvieron información sobre la distribución de fuerza y la densidad relativa de los sitios ácidos en zeolitas-Y con diferentes grados de desaluminación. La naturaleza y el número de estos sitios, fue identificada por técnicas complementarias como IR y espectrometría de masas. Estos autores reportan una clasificación y cuantificación de tres tipos de sitios: débiles, medios y fuertes. Sin embargo, la cuantificación de sitios reportada varía considerablemente dependiendo del autor. En la Tabla 1.1 se presentan los resultados de la TPD de amoníaco reportados por Karge y *col.* (1990), Arena y *col.* (1998) y Gorte y *col.* (1993).

Tabla 1.1 Porcentaje y temperatura de desorción de NH₃ en la zeolita Y determinada por algunos autores.

Sitio ácido	Karge y <i>col.</i> (1990)		Gorte y <i>col.</i> (1993)		Arena y <i>col.</i> (1998)	
	T °C	% NH ₃	T °C	% NH ₃	T °C	% NH ₃
Débil (D)	177	45	-	-	242	8
Medio (M)	267	47	100-300	51	312	88
Fuerte (F)	367	8	300-400	49	399	4

La diferencia entre estos resultados enfatiza los problemas en la cuantificación de sitios, ya que depende fuertemente del tipo de zeolita, la relación Si/Al, del equipo y las condiciones experimentales empleadas, así como del método usado para la desconvolución de las señales. Karge y *col.* (1990) y Arena y *col.* (1998) calcularon la distribución de la E_d, suponiendo una cinética de primer orden para la desorción del NH₃ de cada tipo de sitio. Estos autores hacen la suposición de que la desorción de cada sitio, ocurre en paralelo y de manera independiente.

En la Tabla 1.2 se resumen los valores de la E_d reportada por estos autores, quienes por la magnitud de esta energía asignaron la fuerza ácida en las zeolitas. Es importante señalar que Arena y *col.* (1998) además calculan la E_d de NH_3 en materiales como arcillas pilareadas, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ y $\text{H}_{0.5}\text{Cs}_{2.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ encontrando valores de E_d en el mismo intervalo para cada sitio. Debido a esto, los autores sugieren que las condiciones experimentales en el proceso de desorción no se ven afectadas significativamente por fenómenos de difusión intra-partícula. Es decir, la interacción del NH_3 en cada sitio es independiente de las condiciones experimentales y de la estructura del catalizador. Por lo cual, a pesar de tener diferente porcentaje en la distribución de fuerza ácida, la E_d depende únicamente del tipo de sitio y no del catalizador.

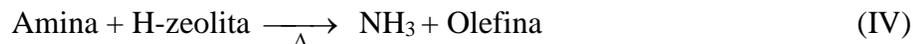
Tabla 1.2 Energía de desorción (E_d) de NH_3 en zeolitas H-Y reportada en la literatura.

	E_d (kJ/mol)	
	Karge y <i>col.</i> (1990)	Arena y <i>col.</i> (1998)
Sitios D	79.6	76.6
Sitios M	87.5	90.2
Sitios F	104.0	102.8

Karge y *col.* (1991) proponen además que la cantidad y distribución de la fuerza de los sitios determinadas por la evolución de NH_3 desorbido durante el tratamiento térmico de zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ y los calculados a partir de la desorción de NH_3 previamente adsorbido en zeolitas H-Y, no cambia, es decir, que el proceso es reversible. Estos autores también sugieren que la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted se incrementa al aumentar la relación Si/Al de la zeolita, ya que hay un desplazamiento paralelo de los picos de desorción hacia temperaturas más altas.

Gorte y *col.*, (1988, 1998, 1991 y 1993) proponen un método que combina la DTP con ATG y utilizan la adsorción y desorción de aminas simples como iso- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ y n- $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+$ para caracterizar de manera selectiva los sitios ácidos fuertes. Al adsorberse una

de estas aminas en un sitio ácido de Brönsted, se protona y entre 300 y 400°C se descompone en amoníaco y olefinas:



Así, la concentración de sitios ácidos pueden calcularse a partir del número de moléculas de amina que se descompone a una temperatura específica. Estos autores sugieren que las aminas simples presentan ventajas importantes con respecto al NH₃ y la piridina (C₅H₅N) en la determinación de sitios ácidos fuertes por TPD, ya que resultan más selectivas al no adsorberse en sitios débiles, los cuales no presentan actividad catalítica importante. Además se evitan las limitaciones de transporte que ocurren al utilizar C₅H₅N en sólidos microporosos.

Los resultados de Gorte y *col.* (1993) indican que 64 % de los sitios ácidos son fuertes. Esto lo determinaron de los resultados de la TG junto con espectrometría de masas. La cuantificación de los sitios débiles y medios se determino de manera agrupada por la diferencia de los sitios fuertes (300 - 380°C) y la cantidad total de olefinas y NH₃ eliminados en el intervalo de 25 a 450 °C.

Así, como resultado de esta revisión queda claro que para la caracterización de la acidez en sólidos aún existen diferencias en los resultados obtenidos y limitaciones tanto en la cuantificación de sitios como en la asignación de su fuerza. A pesar de las ventajas de las técnicas propuestas, la diferencia en los resultados de la literatura siguen demostrando que las condiciones experimentales juegan un papel importante en esta determinación, así como en la definición e interpretación de los resultados.

1.4 ANÁLISIS TÉRMICO

Todas las reacciones en estado sólido pueden ser activadas por estímulos externos. La activación térmica y la fotoactivación son los métodos más comunes, otros pueden ser la aplicación de presión, campos magnéticos o potencial electroquímico. Cuando un sólido se calienta, el movimiento molecular, atómico o iónico se incrementa. Esto puede inducir cambios en la estructura, tales como sinterizado, fundición o sublimación (West, 1984).

Entre las técnicas de análisis térmico (AT) más empleadas para caracterizar los cambios de un material en función de la temperatura, así como para la determinación de parámetros cinéticos en reacciones en estado sólido se encuentran: 1) La termogravimetría (TG), la cual mide la pérdida de masa de una muestra debido a la formación de un gas como función del tiempo al seguir un programa específico de temperatura. La velocidad de reacción total, determinada por TG, corresponde entonces a la velocidad de formación del gas. 2) El análisis térmico diferencial (ATD), donde se monitorea la diferencia entre la temperatura de la muestra y un material de referencia cuando ambos están bajo las mismas condiciones de calentamiento. 3) La calorimetría diferencial de barrido (DCS) que mide la potencia requerida para mantener una muestra y un material de referencia a la misma temperatura por medio de un programa específico de temperatura.

Estas técnicas se aplican en estudios cinéticos, ya que todas las reacciones involucran cambios de entalpía. Sin embargo, por si solas no proporcionan información específica sobre la naturaleza de una reacción. Por esta razón las técnicas de AT son muchas veces combinadas con métodos de detección específicos como son FTIR, MS, CG, XRD, EPR, etc.

Las reacciones estimuladas térmicamente pueden estudiarse tanto en condiciones isotérmicas como no isotérmicas. Sin embargo, uno de los aspectos más debatidos en la literatura es el hecho de que si bien los métodos isotérmicos son, desde el punto de vista formal los más adecuados para el cálculo de parámetros cinéticos de una reacción, son menos exactos debido a los gradientes locales de temperatura. Por tal motivo se ha propuesto la posibilidad de llevar a cabo un proceso isotérmico con las ventajas de uno no isotérmico.

A diferencia de la TG convencional, en la TG-AR, el programa de temperatura se subordina a los requerimientos del sólido para garantizar, en lo posible, que la pérdida de masa sea isotérmica. Esto permite obtener termogramas en los cuales la descomposición del material en función de la temperatura se presenta en etapas bien definidas. Con esto, la cuantificación y determinación de los intervalos de temperatura en que sucede cada proceso observado en la TG-AR son más sencillos. La Figura 1.5 presenta un esquema comparativo de la dinámica seguida por esta técnica y la TG convencional.

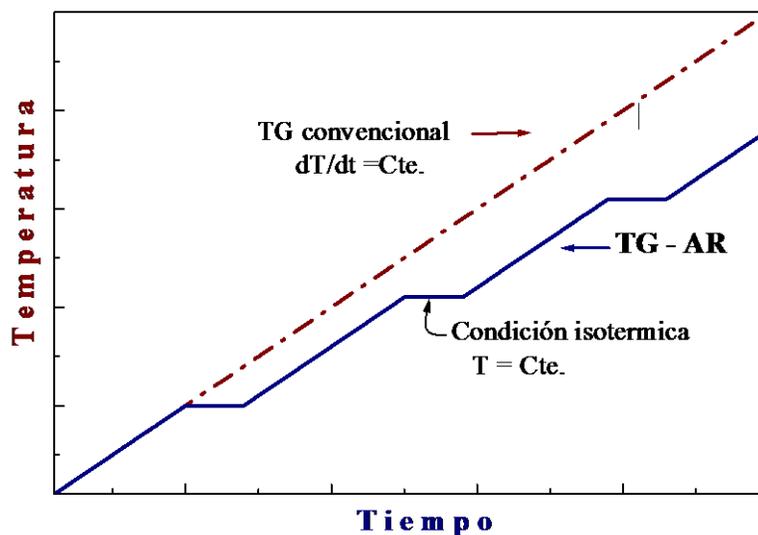


Figura 1.5 Dinámicas de la TG-AR, y la TG convencional

Además de la alta precisión en la cuantificación de las especies desorbidas, la dinámica seguida en la TG-AR permite, mediante el cambio de masa con respecto al tiempo (dm/dt), evaluar la energía de activación (E_a) de cada uno de los procesos que ocurren durante el tratamiento térmico del material. El grado de transformación (α) de un sólido en función de la temperatura se define por:

$$\alpha(T) = \frac{\text{Pérdida de masa}(t)}{\text{Pérdida de masa total}} = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (1.2)$$

donde m_i , m_f y m_t representan la masa inicial, final y en un instante dado, respectivamente. Este parámetro permite analizar la TG-AR en experimentos realizados a diferente tasa de calentamiento (β) por el método de isoconversión [T. Ozawa, 1965; C.A. Vyazovkin, 1997], es decir, en puntos de los termogramas que tengan el mismo grado de transformación del sólido remanente ($\alpha_1 = \alpha_2$).

El método, supone que la reacción depende únicamente de la temperatura, por lo que utilizando el cambio de masa con respecto al tiempo, es decir $\frac{dm}{dt}$, es posible evaluar la E_a de cada proceso observado mediante la siguiente ecuación:

$$E_a = \left\{ R * \ln \left(\frac{(dm_2/dt_2)}{(dm_1/dt_1)} \right) \right\} * [(1/T_1) - (1/T_2)]^{-1} \quad (1.3)$$

donde:

$\frac{dm}{dt}$: cambio de masa con respecto al tiempo (g/min)

t: tiempo (min)

T: temperatura (K)

R: constante de gas ideal (8.314 J/mol K)

Los subíndices 1 y 2 se refieren a los datos obtenidos a diferente tasa de calentamiento.

Vyazovkin y Lesnikovich (1990), mostraron que la dependencia de E_a sobre α permite establecer el número de procesos que ocurren en una muestra y a la vez identificar un esquema cinético probable. La forma de la grafica de E_a vs. α permite identificar si se trata de un proceso de reacciones competitivas, independientes, consecutivas, reversible o de un sistema de reacción donde la difusión es el factor limitante. En este trabajo se aplicará esta idea a fin de determinar un probable mecanismo por el cual se generan los sitios Brönsted y Lewis en esta zeolita NH_4^+ -Y.

1.5. OBJETIVOS GENERALES

Caracterizar la densidad, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos de la zeolita H-Y por termogravimetría de alta resolución (TG-AR).

Comparar los resultados obtenidos por esta técnica con los obtenidos con desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃).

Determinar la energía de activación (E_a) de los procesos que tienen lugar en la calcinación de la zeolita NH₄-Y (deshidratación, eliminación de NH₃ y deshidroxilación).

Proponer un mecanismo para la generación de sitios ácidos Brønsted y Lewis a partir de zeolitas NH₄-Y.

1.5.1 Objetivos particulares

Obtener zeolitas en forma NH₄⁺-Y a partir de la Na-Y y determinar la selectividad de intercambio por medio de la isoterma correspondiente.

Caracterizar la estructura de las zeolitas después del intercambio iónico y durante los tratamientos térmicos.

Demostrar las ventajas de la TG-AR en la determinación y cuantificación de la acidez con respecto a otras técnicas de caracterización.

CAPITULO II

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1 ZEOLITAS NH₄-Y y H-Y

Se prepararon cuatro muestras de zeolitas Y en forma amónica (NH₄⁺-Y) por intercambio iónico de una zeolita Na-Y (NaY-UOP ID# 10027-45) con una solución acuosa de NH₄Cl (J.T. Baker, 99.8%) en condiciones de reflujo por 2 h, utilizando una relación de 0.0223 NH₄⁺ / g de zeolita Na-Y. La solución se dejó enfriar y después se filtró. El sólido se lavó con agua desionizada hasta verificar ausencia de cloro por el método de AgNO₃ 0.1 N (J.T. Baker, grado reactivo) [F. Orozco, 1987]. Este procedimiento se repitió de una a cuatro veces con el fin de obtener materiales con distinto grado de intercambio (40-70%). Es decir, después de cada intercambio, se separó un lote de zeolita y el resto se sometió a un nuevo intercambio bajo las mismas condiciones arriba descritas. Finalmente, las zeolitas se secaron en un horno (Applied test systems, serie 3210) hasta 120 °C con una tasa de calentamiento de 2 °C/min y se mantuvieron a esa temperatura por 24 h. La Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura utilizada en este trabajo. Las zeolitas en forma protónica (H-Y) y deshidroxildas (L-Y) se obtuvieron a partir de las zeolitas NH₄⁺-Y. Estas se calcinaron a 550 y 750 °C, respectivamente, por 2 h utilizando una tasa de calentamiento de 2 °C/min. En la reacción 2.1 se representa este procedimiento [Uytterhoeven y *col.*, 1968]:



Tabla 2.1 Nomenclatura para las zeolitas utilizadas en este trabajo.

Nomenclatura	Zeolita
Na-Y	Sintética tipo Na-Y (original)
NH ₄ -Y*	Intercambiada
H-Y	Protónica
L-Y	Deshidroxilada

* A esta nomenclatura se agregará como subíndice y entre paréntesis el porcentaje de intercambio de cada muestra.

2.2. ANÁLISIS QUÍMICO.

Para determinar el contenido de Si, Al y Na y con esto la relación Si/Al, se realizó la digestión de 50 mg de zeolita en 10 mL de una solución al 40 % en volumen de HF (J.T. Baker, grado reactivo) a temperatura ambiente. Después de 24 h, se aforó cada solución a 50 ml con una solución acuosa de KI (3000 ppm) (J.T. Baker, 99.5%). Esto fue necesario para evitar la ionización de Al y Si en absorción atómica (SPECTRA AA-20 VARIAN). Las mediciones se realizaron en todas las muestras, así como en las aguas residuales del intercambio y de los lavados. En el Apéndice B se presentan las condiciones de operación del equipo.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS ZEOLITAS

El área específica de las zeolitas y su distribución y tamaño de poros se determinaron a partir de las isothermas de adsorción física de N₂ (AUTOSORB-1 QUANTA CHROME). Antes de la adsorción los materiales se desgasificaron a 250 °C por 24 h. Las isothermas se midieron a la temperatura de ebullición del N₂ (-197.45 °C en la Cd. de México). Las áreas superficiales se calcularon por los métodos Langmuir [I. Langmuir, 1916] y BET [S. Brunauer, P. Emmett, T. Teller, 1938], y el diámetro promedio y el volumen de micro-poros por el método SF [A. Saito y H.C. Foley, 1991]. La metodología de estos cálculos se describe en el Apéndice C. La geometría y suposiciones consideradas en la determinación del tamaño del poro son:

- 1.- Poros cilíndricos de longitud infinita pero de radio finito.
- 2.- La extensión de la pared del cilindro es una sola capa de átomos; oxígeno en el caso de las zeolitas, por lo que el potencial de interacción es continuo.
- 3.- La adsorción ocurre sólo dentro de las paredes del cilindro, en la región de micro poros.
- 4.- La interacción de la adsorción ocurre sólo entre el adsorbente y el adsorbato.

La estructura cristalina, el tamaño de celda y la relación Si/Al de las zeolitas se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractor Siemens Kristalloflex D-500 equipado con un tubo de ánodo de Cu y un monocromador de haz secundario. Los difractogramas se realizaron a temperatura ambiente en un entorno angular de 2 a 40 en 2θ y una rapidez de barrido de $2^\circ / \text{min}$.

El tamaño de celda, A_0 , se calculó con la ley de Bragg y los índices de Miller (hkl) correspondientes a la zeolita Y [Breck, 1974; Linnster, 1986]. Para calcular la relación Si/Al, se consideraron 192 tetraedros totales (AlO_4 o SiO_4) por celda unitaria y se relacionó el tamaño de celda con el número de átomos de Al en la estructura [Breck, 1974; Shon y col., 1986]

Para la cristalinidad de las zeolitas intercambiadas, se tomó la intensidad de las reflexiones que caracterizan a la zeolita Y y que son localizadas en 20.40, 23.67, 27.06, 29.64, 30,72 y 31.40 grados 2θ [Shon y col. 1986]. Estas se relacionaron con las intensidades de las mismas reflexiones presentadas en la zeolita Na-Y original. El Apéndice D contiene las ecuaciones empleadas en la determinación de estos parámetros.

En zeolitas, como en otros materiales es de especial importancia el estudio de los grupos OH de su estructura, así como la determinación de las bandas características de este tipo de materiales debidas a la interacción entre tetraedros y de estos con los cationes presentes en la estructura. Debido a esto se tomaron espectros IR de todas las muestras en un equipo *Perkin Elmer* (FT-IR Spectromer Paragon 1000). Antes de tomar los espectros, las muestras fueron secadas a $2^\circ\text{C}/\text{min}$ desde temperatura ambiente hasta 120°C por 24 h. El KBr (J.T. Baker, grado reactivo) utilizado en la elaboración de las pastillas fue previamente calcinado a 600°C para eliminar impurezas y se mantuvo a 120°C previo a su utilización. Las pastillas (de 1 cm de diámetro), se obtuvieron mezclando ~ 1 mg de muestra y 300 mg de KBr. Para evitar destruir mecánicamente la cristalinidad de las zeolitas, las pastillas se hicieron a una presión de 4.5 atm. en una prensa Carver. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente. Para las zeolita Na-Y y $\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$ se tomaron espectros a temperatura ambiente, pero después de calentarlas *in situ* desde temperatura ambiente hasta 200 y 300°C con una rapidez de calentamiento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.4 ANÁLISIS TÉRMICO

Para la caracterización térmica de las muestras se realizaron pruebas de TG-AR (TA Instruments Hi-Res 2950) con un flujo de N₂ de 30 mL/min. Todos los experimentos se realizaron desde temperatura ambiente hasta 1000 °C y a dos tasas de calentamiento (20 y 50 °C/min). En la Figura 2.2 se muestra un diagrama del equipo de TG-AR.

La cantidad de masa perdida se cuantifico de manera directa por medio de un dispositivo electrónico en la termobalanza, el cual maneja un error de 10⁻⁶ mg.

Por el método de isoconversión (Apéndice E) se determinaron los parámetros cinéticos de los procesos que tienen lugar en la calcinación de la zeolita NH₄-Y (deshidratación, desamonización y deshidroxilación). Los datos de isoconversión se obtuvieron mediante un programa desarrollado en Fortran 90 (Apéndice F).

La E_a determinada por el método de isoconversión fue comparada con la obtenida mediante un programa comercial [ASTM, Standard Method for Descomposition Kinetics by Thermogravimetry, E 1641-99].

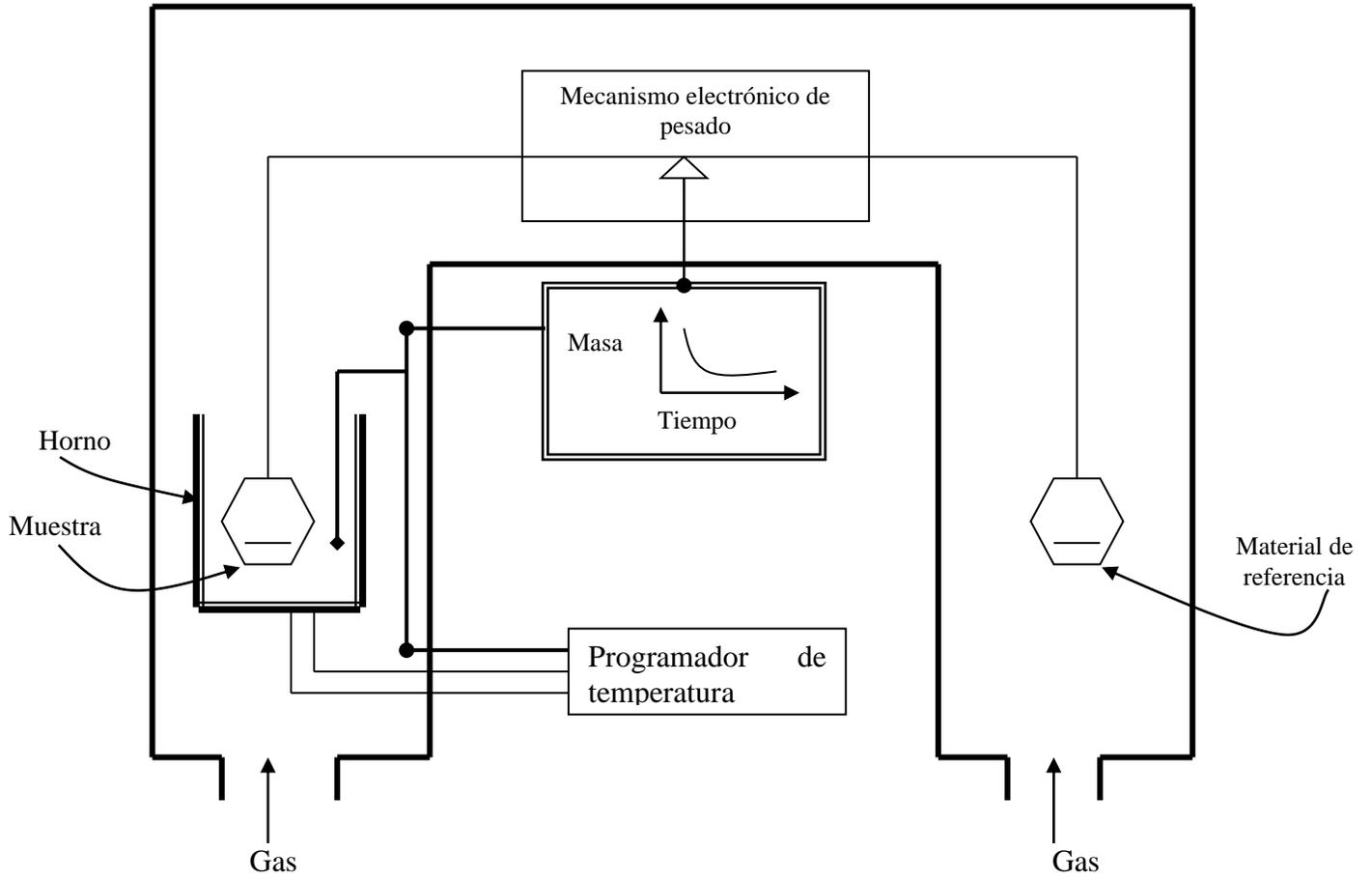


Figura 2.1 Esquema del equipo empleado para la TG-AR

2.5 DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ POR DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La determinación de la acidez tipo Brønsted y su distribución de fuerza ácida en los materiales intercambiados se realizó mediante la detección del NH_3 en el efluente de zeolitas NH_4 -Y tratadas bajo un programa de temperatura (Descomposición a temperatura programada DETP). Para determinar la reversibilidad de los sitios ácidos generados en las zeolitas después de la DETP, se realizó la adsorción de NH_3 en las zeolitas H-Y y posteriormente se realizó nuevamente la desorción del NH_3 a temperatura programada (TPD).

La DETP se realizó a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en flujo de $25\text{ cm}^3/\text{min}$ de He (PRAXAIR, grado cromatográfico) en un micro-reactor de cuarzo. El gas desorbido se monitoreó en función de la temperatura con un detector de conductividad térmica y las especies desorbidas en el efluente gaseoso se determinaron por espectrometría de masas (Hiden Analytical).

Para la adsorción de NH_3 se utilizó un flujo de $25\text{ cm}^3/\text{min}$ de una mezcla al 1% de NH_3 en He (PRAXAIR, mezcla certificada) por 1.5 h y a 100°C . Posteriormente, el sistema se purgó con un flujo de $25\text{ cm}^3/\text{min}$ de He a 100°C por 1 h. La Figura 2.2 presenta un esquema del equipo empleado en los experimentos a temperatura programada.

La cantidad de NH_3 desorbido y el número de sitios ácidos en las zeolitas, se determinó por desconvolución de los patrones de desorción de NH_3 (PeakFit v4). La fracción de cada sitio ácido se determinó a partir de la relación del área de cada gaussiana al área total, la cual corresponde a la cantidad total de NH_3 intercambiado. La fuerza de cada sitio se relacionó con los máximos en la temperatura de cada gaussiana.

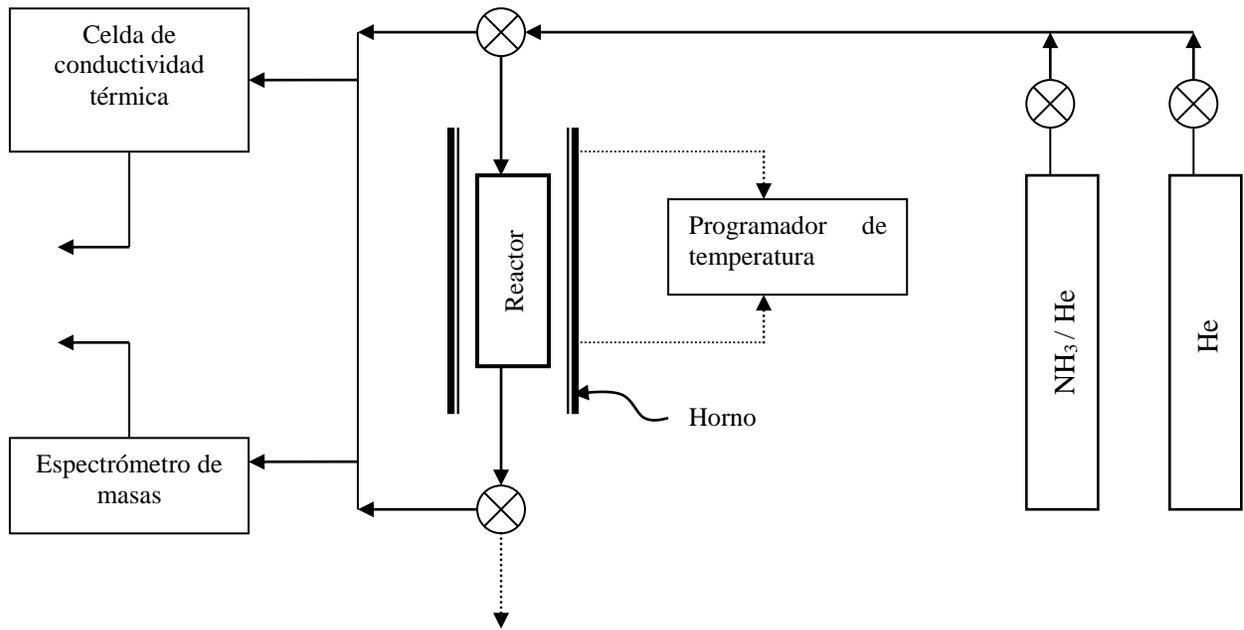


Figura 2.2 Esquema del equipo empleado para la TDP-NH₃

CAPÍTULO III

3. RESULTADOS

3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS ZEOLITAS NH₄-Y.

A partir de los análisis químicos obtenidos por absorción atómica se calcularon los porcentajes en peso de las especies metálicas que constituyen la estructura de las zeolitas. Las composiciones se dan en base seca y se presentan en la Tabla 3.1. Los resultados para la zeolita Na-Y concuerdan con los reportados por Breck (1974).

Tabla 3.1. Resultados de análisis químico por absorción atómica.

% en peso de óxidos*						
	Na-Y	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₆₎	Na-Y**
SiO ₂	65	66	68	67	67	67
Al ₂ O ₃	23	24	24	24	24	20
Na ₂ O	12	8	6	5	4	13

* \pm 5% de error experimental

** Breck, 1974

Después del intercambio, la cantidad de Al y Si permaneció prácticamente constante. Esto indica que el método de intercambio no provocó una desaluminización apreciable de la zeolita. La suma de los porcentajes de la cantidad de óxidos de las zeolitas intercambiadas no es 100% debido a la disminución en el porcentaje de Na₂O, el cual es compensado con iones NH₄⁺ presentes en la muestra. En la Tabla 3.4 de la sección 3.1.1 de este capítulo se presentara la cantidad de NH₄⁺ en cada muestra. La Tabla 3.2 reporta algunas relaciones molares importantes para la determinación de la fórmula de las zeolitas Na-Y y NH₄⁺-Y, así como para su caracterización estructural.

Tabla 3.2. Relaciones molares importantes en las zeolitas Na-Y y NH₄-Y.

Relación	Na ⁺ -Y	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₆₎	Na-Y*
Si / Al	2.43	2.36	2.40	2.40	2.39	1.50 – 3.00
Na ⁺ / Al	0.91	0.53	0.39	0.35	0.29	1
NH ₄ ⁺ / Al	0	0.38	0.52	0.56	0.62	0
$\frac{\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+}{\text{Al}}$	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	1
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	4.85	4.72	4.80	4.80	4.77	4.80

* Breck (1974).

Idealmente, la relación $\frac{\text{Na}^+}{\text{Al}}$ o bien $\frac{\text{Na}^+ + \text{NH}_4^+}{\text{Al}}$ debe ser igual a 1 para equilibrar la carga negativa aportada por la combinación de los tetraedros de SiO₄ y AlO₄⁻. Sin embargo, esta relación fue de 0.91. Szymanski (1960) y Angell (1965) por espectroscopía IR indican que la deficiencia se debe a la compensación por H₃O⁺ presente desde la síntesis de la zeolita Na-Y. La cuantificación de estos iones H₃O⁺ en la zeolita Na-Y se determinó mediante la relación:

$$\text{Moles de H}_3\text{O}^+ = \text{Moles de Al} - \text{Moles de Na}^+ \quad (3.1)$$

Más adelante se presentará la evidencia de la presencia de estos iones en la zeolita Na-Y, a por espectroscopia IR (Sección 3.4).

Mientras que el uso de las zeolitas como adsorbentes depende de la geometría de poro, la actividad catalítica está determinada además por su composición química. En la Tabla 3.3 presentan las fórmulas químicas para cada una de las muestras utilizadas en este trabajo. Estas fueron calculadas con base en lo reportado por Breck (1974), quien propone la siguiente fórmula general para la zeolita Y:



Donde el subíndice x es el número de tetraedros de Al por celda unitaria y x/y es la relación Si/Al.

Tabla 3.3. Formula de celda unitaria de las zeolitas Na-Y y NH₄-Y.

Muestra	Formula
Na-Y	Na ₅₁ (H ₃ O ⁺) ₅ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆] · 280 H ₂ O
NH₄-Y₍₃₉₎	Na ₃₀ (NH ₄ ⁺) ₂₂ (OH) ₅ [(AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅] · 285 H ₂ O
NH₄-Y₍₅₅₎	Na ₂₂ (NH ₄ ⁺) ₂₉ (OH) ₅ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆] · 280 H ₂ O
NH₄-Y₍₆₀₎	Na ₁₉ (NH ₄ ⁺) ₃₂ (OH) ₅ [(AlO ₂) ₅₆ (SiO ₂) ₁₃₆] · 280 H ₂ O
NH₄-Y₍₆₆₎	Na ₁₆ (NH ₄ ⁺) ₃₆ (OH) ₅ [(AlO ₂) ₅₇ (SiO ₂) ₁₃₅] · 285 H ₂ O

Además de los cationes de intercambio, en las zeolitas existen moléculas de agua ocupando espacio intercrystalino. El agua adsorbida y estructural ha sido clasificada por Szymanski (1960) en tres tipos: *i*) agua de hidratación (interacciones H₂O - H₂O), *ii*) H₂O asociada con Na⁺, y *iii*) iones H₃O⁺ sustituyendo al Na⁺ desde la síntesis. La cantidad de moléculas de agua reportadas en la Tabla 3.3 se determinó considerando que las zeolitas hidratadas contienen aproximadamente 5 moléculas de H₂O por cada catión monovalente [Sherry, 1966].

3.1.1 Intercambio en zeolita Na-Y

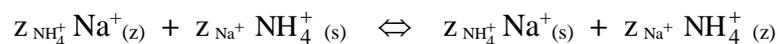
Después de los intercambios iónicos de la zeolita Na-Y con NH₄Cl, se obtuvieron zeolitas en forma amónica (NH₄⁺ - Y) con cuatro diferentes grados de intercambio. En la Tabla 3.4 se presentan los porcentajes de NH₄⁺ intercambiado en cada muestra y la nomenclatura utilizada en este trabajo.

Estos datos fueron calculados a partir de la cantidad de Na⁺ contenido en la zeolita y en la solución residual del intercambio y en las aguas de lavado. Estos resultados provienen de las mediciones realizadas por absorción atómica.

Tabla 3.4 Nomenclatura y porcentaje de intercambio.

Muestra	Número de Intercambios	mmol NH ₄ ⁺ /g zeolita	% de Intercambio
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	1	1.58	38.71
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	2	2.24	54.97
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	3	2.45	60.10
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	4	2.71	66.44

Para calcular el porcentaje de intercambio se consideró que un g-mol de NH₄⁺ se intercambia por un g-mol de Na⁺. El proceso de intercambio, puede representarse por la siguiente reacción [Helfferich, 1995]:



Donde z_{Na^+} , $z_{\text{NH}_4^+}$ son las cargas de los cationes Na⁺, NH₄⁺ y los subíndices (z) y (s) se refieren a la zeolita y la solución de intercambio, respectivamente. Esta reacción depende de la naturaleza el catión de intercambio, es decir, su masa molecular, polaridad, afinidad electrónica, del tamaño y carga de los iones ($d_{\text{Na}^+} = 1.90 \text{ \AA}$ y $d_{\text{NH}_4^+} = 3 \text{ \AA}$), de la concentración del catión a intercambiar, de la temperatura y del espacio intercrystalino disponible en la zeolita. Las influencia de estas propiedades ha sido reportada por Sherry (1966) y Uytterhoven y *col.* (1968) al analizar isoterma de intercambio de cationes inorgánicos monovalentes. Para el caso específico de la zeolitas Na-Y, Sherry (1966) interpreta las isoterma de intercambio en términos de la distribución de iones Na⁺ en los diferentes sitios cristalográficos propuestos por Breck (1974) (ver Figura 1.2 de la sección 1.2, capítulo 1).

En la Figura 3.1 se presenta la isoterma de intercambio obtenida. La fracción del catión de intercambio en la zeolita y en la solución que se grafican en la isoterma están definidas por:

$$X_{\text{NH}_4^+} (s) = \frac{z_{\text{NH}_4^+} m_{(s)}^{\text{NH}_4^+}}{z_{\text{NH}_4^+} m_{(s)}^{\text{NH}_4^+} + z_{\text{Na}^+} m_{(s)}^{\text{Na}^+}} \quad (3.2)$$

$$X_{\text{NH}_4^+} (z) = \frac{z_{\text{NH}_4^+} m_{(z)}^{\text{NH}_4^+}}{z_{\text{NH}_4^+} m_{(z)}^{\text{NH}_4^+} + z_{\text{Na}^+} m_{(z)}^{\text{Na}^+}} \quad (3.3)$$

Donde m^{Na^+} y $m^{\text{NH}_4^+}$ son los moles de iones Na^+ y NH_4^+ en la solución (s) y en la zeolita (z) respectivamente.

Como se observa en la Figura 3.1, no se logró 100% de intercambio de los iones de Na^+ . La terminación de la isoterma en $\text{NH}_4^+ (s) = 1$ tiene un valor de $\text{NH}_4^+ (z) = 0.66$. Este resultado está de acuerdo con la literatura, donde se ha reportado que el grado máximo de intercambio posible en la zeolita Na-Y con iones NH_4^+ está entre 68 y 71 % [Sherry, 1966; Uytterhoeven y col.; 1968; Breck, 1974]. Esto ha sido asignado a la inaccesibilidad de estos iones en las cavidades donde se encuentran los sitios de intercambio SI (Figura 1.3 de la sección 1.2 del capítulo 1). La preferencia de la zeolita por uno de los iones, se expresa por el factor de separación, $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$ definido en la sección 1.2, Capítulo 1.

La relación entre $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$ y la isoterma de intercambio, se muestra en la Figura 3.2, en la cual el factor de separación está dado por la relación entre áreas de los rectángulos que se dibujan entre la parte superior e inferior de la isoterma y tienen entre ellos un punto de contacto que corresponde a la condición experimental de la isoterma, es decir, para cada grado de intercambio:

$$\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} = \frac{\text{área I}}{\text{área II}} \quad (3.4)$$

En la Tabla 3.5 se presenta el factor de separación para cada grado de intercambio obtenido mediante la Ecuación (3.4).

Tabla 3.5 $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$ en las zeolitas con diferente grado de intercambio.

Muestra	$\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$
NH₄-Y₍₃₉₎	3.6
NH₄-Y₍₅₅₎	2.7
NH₄-Y₍₆₀₎	1.1
NH₄-Y₍₆₆₎	0.4

Los valores de $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} > 1$ obtenidos para las zeolitas con 39, 55 y 60 % de intercambio sugieren una mayor selectividad de la zeolita al ión NH_4^+ con relación al Na^+ . En Figura 3.2 se observa que para estos porcentajes la isoterma de intercambio está por encima de la diagonal que representa el intercambio que sigue la ley de acción de masas. Después del 60 % de intercambio se tienen $\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+} < 1$, esto debido a que los cationes de Na^+ restantes en la zeolita se encuentran en los SI, a los cuales el ion NH_4^+ no tiene acceso. Podemos concluir que la selectividad de intercambio en esta zeolita varía con el grado de intercambio. La naturaleza y la concentración del catión a intercambiar en solución son los principales factores que la determinan. Después de cierto grado de intercambio, la selectividad depende sólo del espacio intercrystalino disponible en la zeolita y, por tanto, el tamaño del catión se vuelve determinante en el grado de intercambio final.

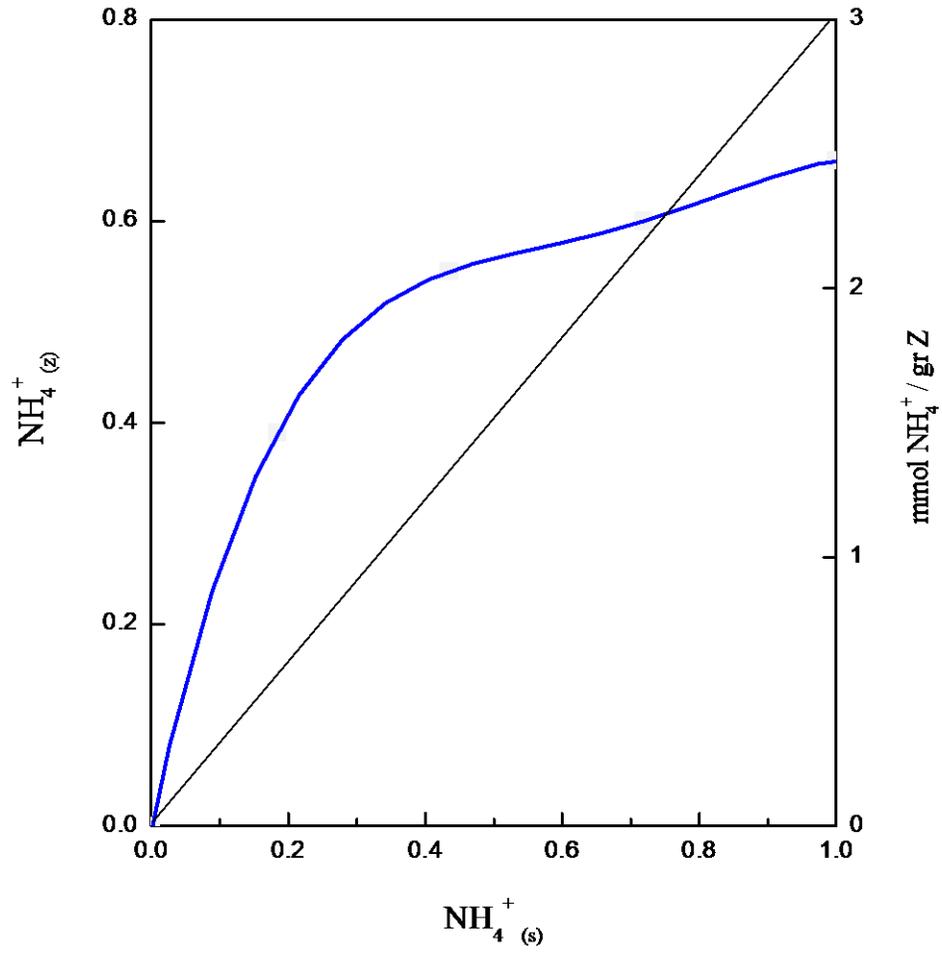


Figura 3.1. Isotherma de intercambio de NH_4^+ en Na-Y.

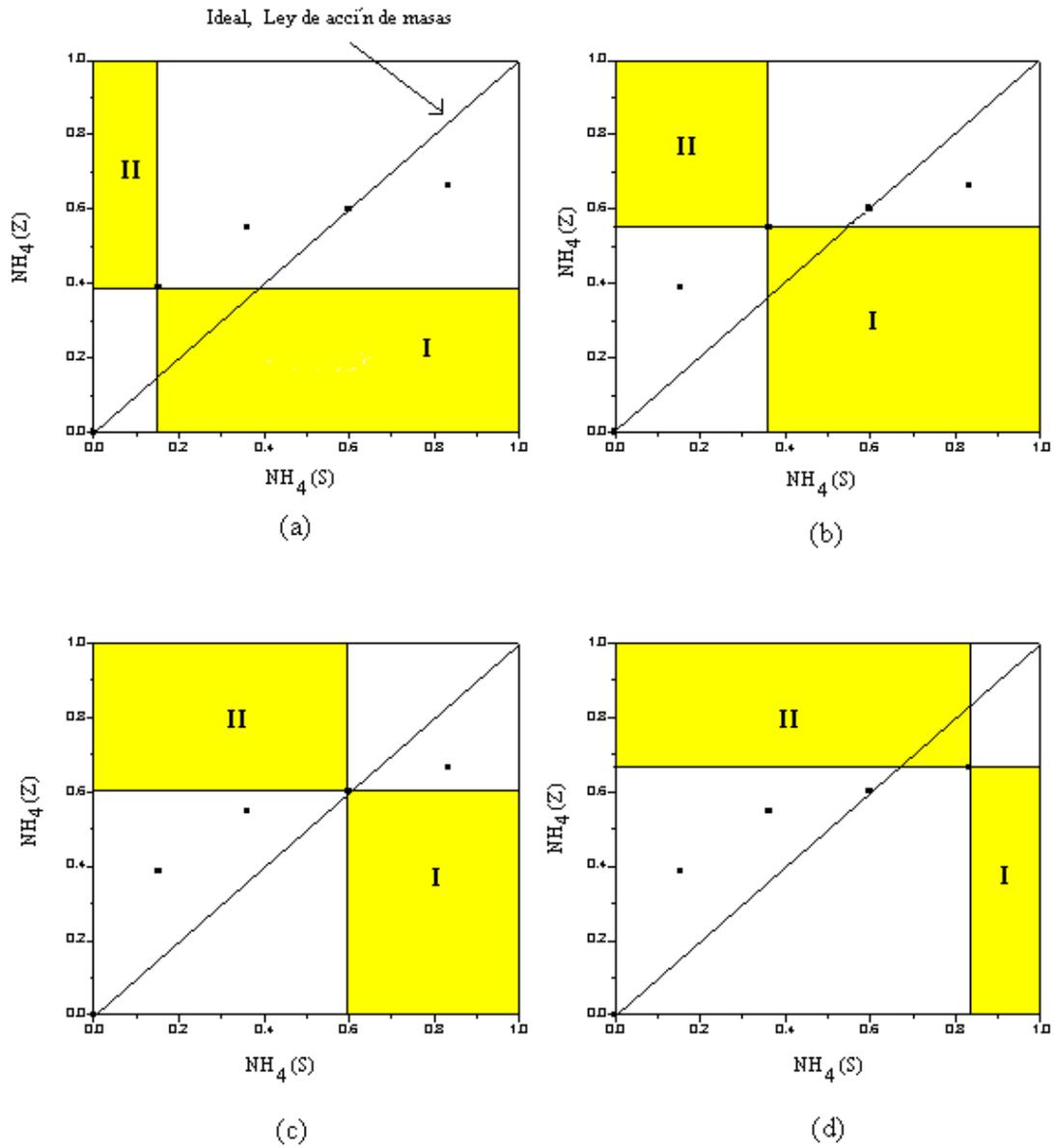


Figura 3.2. Relación entre el factor de separación ($\gamma_{\text{Na}^+}^{\text{NH}_4^+}$) y la isoterma de intercambio para:

(a) NH_4^+ -Y(39), (b) NH_4^+ -Y(55), (c) NH_4^+ -Y(60), y (d) NH_4^+ -Y(66).

3.1.2 Localización de los iones Na⁺ y NH₄⁺ en la zeolita Y.

La Tabla 3.6 presenta la distribución de iones de Na⁺ y NH₄⁺ en las zeolitas Na-Y y NH₄⁺-Y. Esta se calculó a partir de la cantidad de Na⁺ determinada por absorción atómica, tomando como referencia la distribución de cationes de intercambio por celda unitaria reportada por Breck (1964). Esta fue asignada mediante estudios de difracción de rayos X en zeolitas con diferente relación Si/Al. Se consideró además se una selectividad de intercambio respecto a cada sitio SIII y SII' > SII y SI' > SI [Sherry, 1966].

Tabla 3.6. Número de cationes por celda unitaria en las zeolitas Na-Y y NH₄⁺-Y.

Muestra	Catión	SI	SII - SI'	SIII- SII'	Total
Na-Y	Na ⁺	14	28	7	49
NH₄⁺-Y₍₃₉₎	Na ⁺	14	16	0	30
	NH ₄ ⁺	0	12	7	19
NH₄⁺-Y₍₅₅₎	Na ⁺	14	9	0	23
	NH ₄ ⁺	0	19	7	26
NH₄⁺-Y₍₆₀₎	Na ⁺	14	7	0	21
	NH ₄ ⁺	0	21	7	28
NH₄⁺-Y₍₆₆₎	Na ⁺	14	5	0	19
	NH ₄ ⁺	0	23	7	30
Na-Y*	Na ⁺	16	32	8	56

* Breck (1974).

Esta distribución fue asignada considerando que 29 % de los iones Na⁺ presentes en Na-Y se encuentran en los SI [Breck, 1974]. Los resultados indican que la cantidad de iones Na⁺ en estos sitios permanece constante con el número de intercambios debido a la posición que ocupan dentro de las cavidades de la zeolita. Del 71 % de Na⁺ en la Na-Y, sólo 14 % se encuentra en los SIII, los cuales son fácilmente intercambiables debido su posición en la estructura β. En los sitios II, la cantidad de iones NH₄⁺ aumenta con el número de intercambios, a 57% de los cationes que pueden remplazar al Na⁺.

3.2 ADSORCIÓN DE N₂

Para todas las muestras, las isothermas fueron del tipo I, según la clasificación BDDT (Brunauer y *col.*, 1940), características de sólidos microporosos. Como se observa en la Figura 3.3 la forma de las isothermas no presenta cambios significativos que pudieran ser consecuencia del proceso de intercambio, tales como desaluminización, sinterizado o la destrucción de la microporosidad.

En el caso de la adsorción física, las interacciones entre la superficie y el N₂ son del tipo de van der Waals, es decir, involucran energías débiles del orden de algunas kilocalorías por mol (<20 kCal/mol). Durante la adsorción del N₂ en las cavidades de la zeolita, los poros se llenan y vacían reversiblemente.

Por consiguiente, la adsorción en estas zeolitas consiste en el llenado de los poros y por tal razón con las isothermas es posible calcular el volumen del poro. Esto debido a que para este tipo de isothermas, la región lineal de las isothermas corresponde a una adsorción monomolecular completa [Smith, 1993].

Las áreas superficiales de las zeolita Na-Y y NH₄-Y se determinaron por adsorción física de N₂ y los métodos de Langmuir y BET. A partir del ajuste de los datos experimentales a las ecuaciones propuestas por estos modelos, se encontró que el más adecuado para determinar el área de estas zeolitas es el método de Langmuir. Lo anterior resulta obvio, ya que el tamaño de los poros de las zeolitas ha sido bien reportado y para el caso de la zeolita Y es ~8 Å, lo que corresponde a microporos. La Tabla 3.7 se presentan las áreas específicas, el tamaño y volumen de los microporos.

Tabla 3.7 Pruebas de adsorción de N₂.

Muestra	A _{Langmiur} (m ² /g)	V* _{μp} (cm ³ /g)	D* _{μp} (Å)
Na-Y	1053	0.35	8.8
NH₄-Y₍₃₉₎	1022	0.34	8.7
NH₄-Y₍₅₅₎	1035	0.34	8.9
NH₄-Y₍₆₀₎	1031	0.32	8.5
NH₄-Y₍₆₆₎	1002	0.31	8.3
H-Y	1099	0.34	10.3

* Calculados por el método de SF [A. Saito y H. C. Foley, 1991].

Como se observa en la Tabla 3.7, las zeolitas NH₄-Y presentan una pequeña disminución en el área, así como en el tamaño y volumen de los microporos, con respecto a la zeolita Na-Y. La disminución en estas propiedades se puede atribuir al tamaño del catión presente en la zeolita. El diámetro cinético del ion NH₄⁺ es de 2.6 Å, mientras que el del Na⁺ es de 1.9 Å. Al aumentar el grado de intercambio, el ion NH₄⁺ bloquea parcialmente la adsorción de N₂ en las cavidades de las zeolitas. Para la H-Y, ocurre lo contrario, se presenta un aumento en la adsorción debido a la eliminación de los iones NH₃ durante la calcinación, lo cual ocasiona mayor accesibilidad para el de N₂.

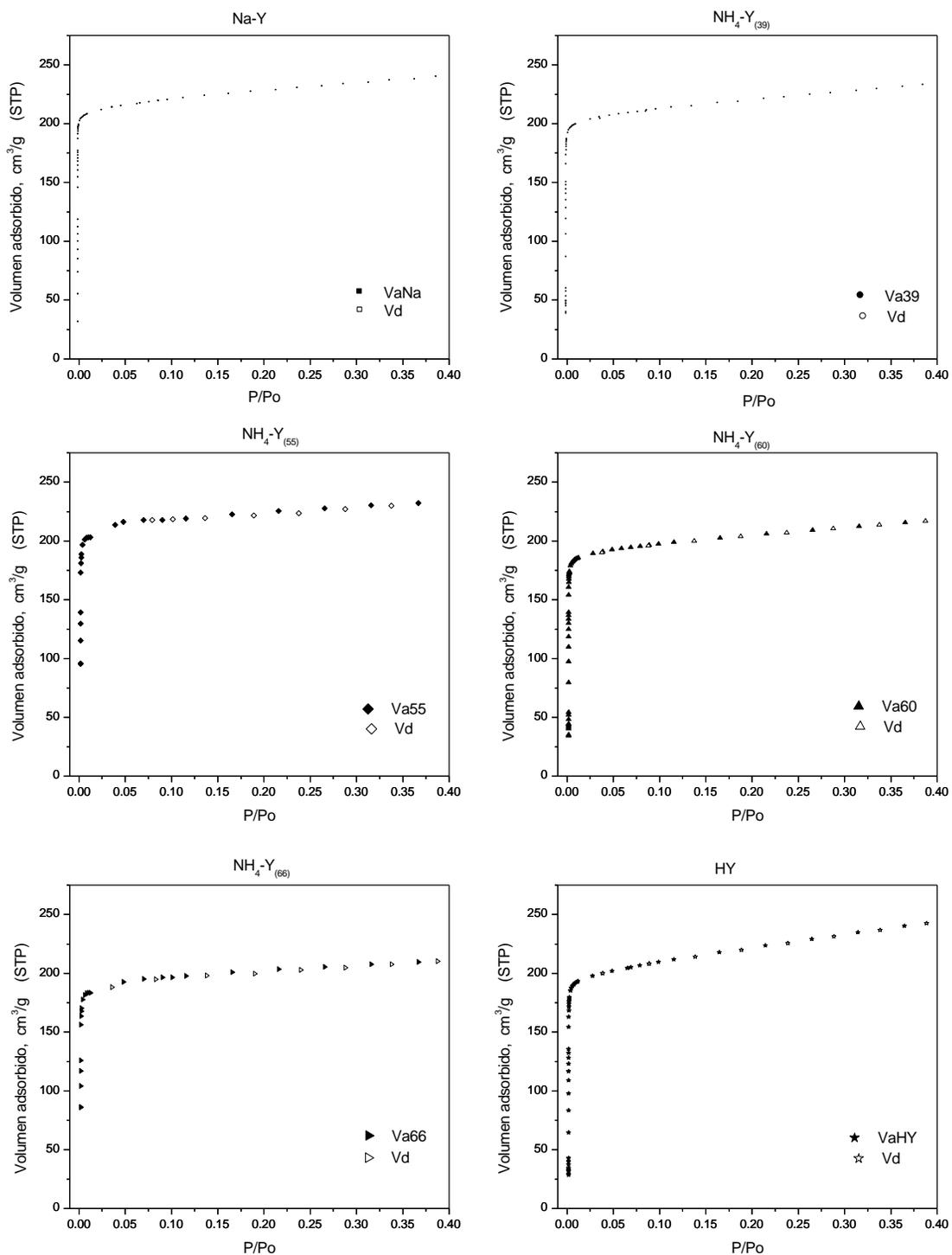


Figura 3.3 Isothermas de adsorción N₂ en las zeolitas:

a) Na-Y, b) NH₄-Y₍₃₉₎, c) NH₄-Y₍₅₅₎, d) NH₄-Y₍₆₀₎, e) NH₄-Y₍₆₆₎, y f) H-Y.

En la Figura 3.4 se muestran las distribuciones de microporos de las zeolita Na-Y, NH₄-Y₍₆₆₎ y H-Y. Las demás zeolitas presentan distribuciones similares. Estas distribuciones corresponden a las de sólidos microporosos como lo son las zeolitas. No se presentan cambios significativos en la forma de las distribuciones. El tamaño de microporos en la zeolita H-Y aumentó debido, como ya se mencionó, a la disminución en el tamaño del cationes de intercambio.

Estas distribuciones fueron calculadas por el método SF [A. Saito y H. C. Foley, 1991], el cual fue creado como un método alternativo al de HK [(Horvath-Kawazoe)], debido a que utiliza una la geometría cilíndrica para los poros. Ambos métodos establecen ecuaciones independientes de la ecuación de Kelvin.

Los resultados de la adsorción de N₂, permiten concluir que las propiedades texturales de ésta no se modifican significativamente debido al intercambio iónico. Esto es importante, ya que en la caracterización de la acidez, los cambios en las propiedades texturales de la zeolita que pudieran generarse durante la creación de los sitios ácidos son fundamentales. Las propiedades geométricas afectan la cinética de la reacción en que intervienen sitios ácidos [Rabo J. y Gajda G., 1989]

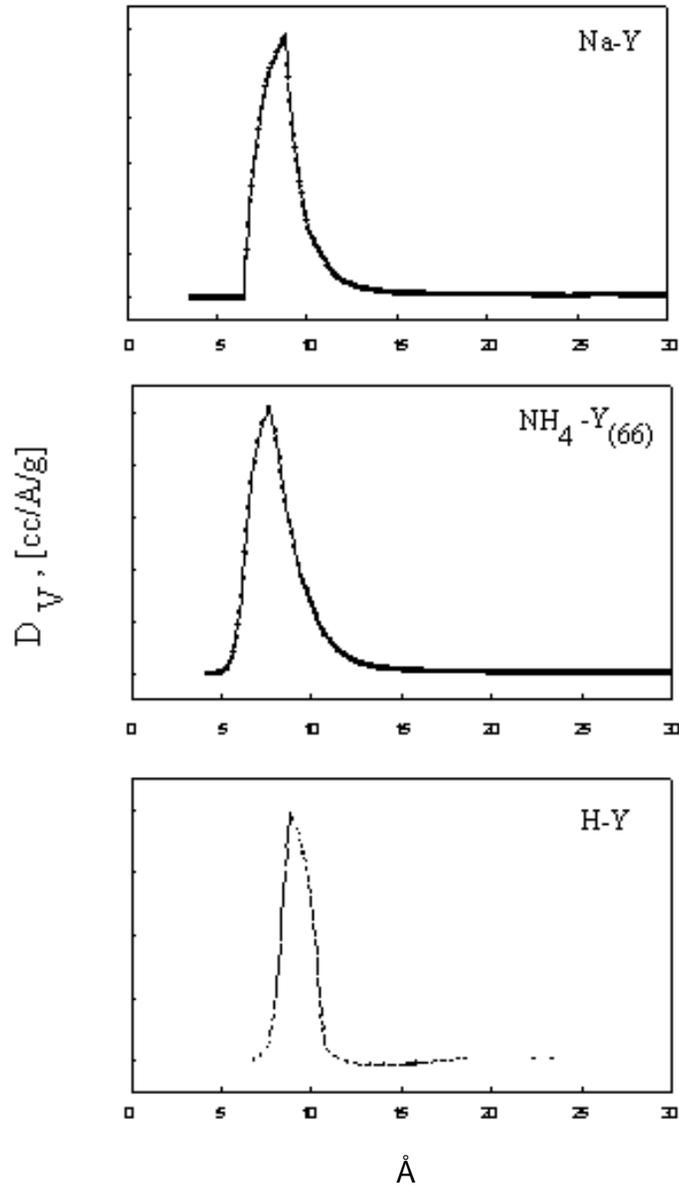


Figura 3.4. Distribución de diámetros de poro en las zeolitas Na-Y, y $\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$, H-Y

3.3 Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las zeolitas Na-Y y NH₄-Y se presentan en la Figura 3.5. Estos corresponden a los reportados por Breck (1974). La intensidad correspondiente a cada zeolita se puede utilizar para calcular el grado de cristalinidad con respecto a la zeolita original. La Tabla 3.8 presenta la cristalinidad de las zeolitas calculada utilizando las reflexiones en 20.40, 23.67, 27.06, 29.64, 30,72 y 31.40 en 2θ, que caracterizan a la zeolita tipo Y [Marel, 1992] (ver Apéndice D).

Tabla 3.8. Cristalinidad de las zeolitas Na-Y y NH₄-Y

	Na-Y	NH₄-Y₍₃₉₎	NH₄-Y₍₅₅₎	NH₄-Y₍₆₀₎	NH₄-Y₍₆₆₎
%	100	97	95	89	87

La pérdida de cristalinidad máxima es 13%. Esto está relacionado con la disminución en la intensidad de los difractogramas debido a la presencia del catión NH₄⁺ que sustituye al Na⁺, como lo sugiere Rabo (1990). Para determinar si esta pérdida de cristalinidad respecto al grado de intercambio ocasionó cambios en la estructura de las zeolitas o es efecto del catión de intercambio, se determinó el parámetro de red (A_o) y la relación Si/Al de cada muestra mediante los resultados de difracción de rayos X. Para esto se utilizó la celda unitaria (c.u.), la cual es un parámetro útil en la caracterización de sólidos cristalinos. Esta nos da el número de átomos que conforman el ordenamiento espacial básico que se repite a través de todo el cristal, y presenta la geometría característica de la estructura. Las medidas de esta celda se denominan parámetros de red. En el caso de la zeolita tipo Y, la celda unitaria es cúbica, y la longitud de las aristas representan el parámetro de red. Este se calculó por la ley de Bragg y los índices de Miller (*hkl*) correspondientes a la zeolita Y. La fórmula utilizada es:

$$A_o = \frac{hkl}{\text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{5.769}{\text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (3.5)$$

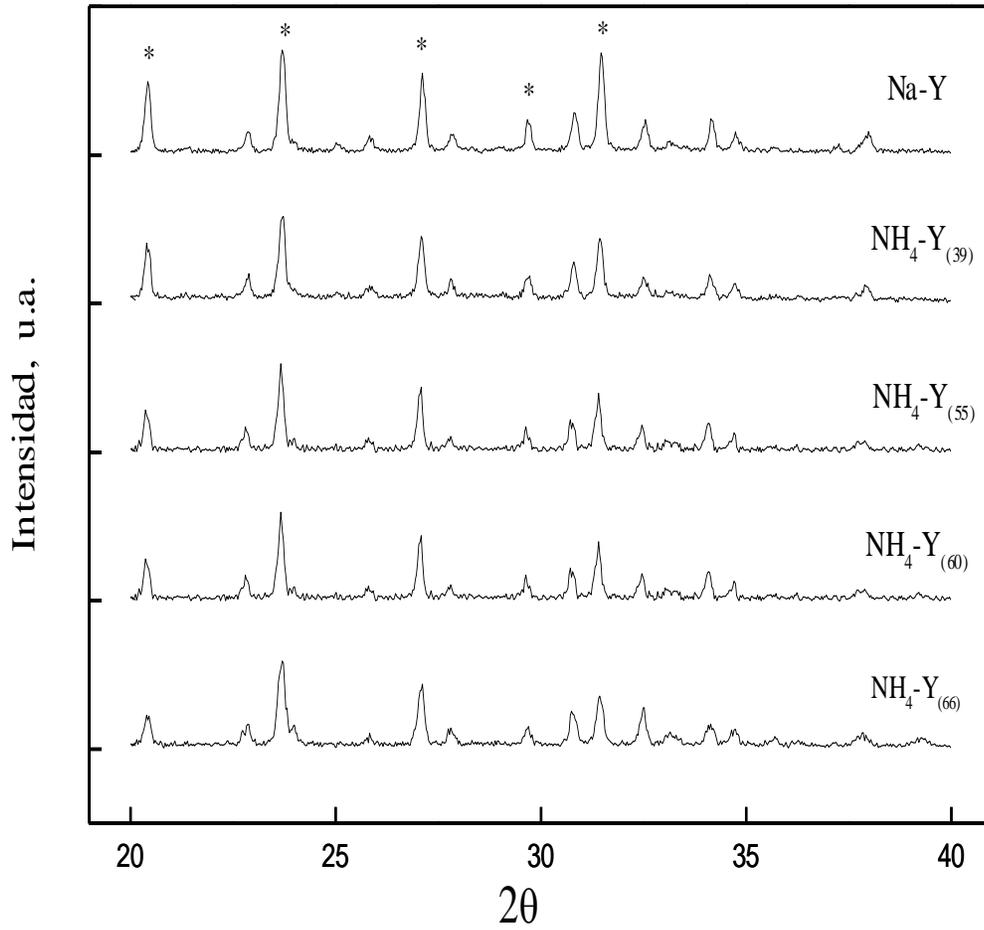


Figura 3.5. Patrones de difracción de rayos X para las zeolitas Na-Y y NH₄-Y.

(*) Reflexiones utilizadas para la determinación de la cristalinidad.

En la Tabla 3.9 se presentan los valores de A_o obtenidos para las zeolitas Na-Y y NH₄-Y.

Se observa que A_o cae en el intervalo de 24.85 a 24.61 Å, lo cual está de acuerdo a los valores que caracterizan estos materiales [Breck (1974), Shon (1984) y Machado (1993)]. Un cambio significativo en este parámetro implicaría la modificación de la relación Si/Al y por tanto en las propiedades físicas y químicas de la zeolita.

Tabla 3.9 Parámetro de red A_o

	Na-Y	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	Na-Y*
A_o , Å	24.70	24.72	24.71	24.71	24.73	24.70

* Breck (1974).

Estos resultados indican que la estructura de las zeolita no cambió durante el proceso de intercambio. Esto está de acuerdo con lo obtenido por análisis químico y adsorción física de N₂. La relación entre A_o y el número de átomos de aluminio (N_{Al}) de la celda unitaria fue determinada experimentalmente por Shon y *col.* (1986) y está dada por la regresión lineal siguiente:

$$N_{Al} = 107.1 (A_o - 24.238) \quad (3.6)$$

Para calcular la relación Si/Al, Breck (1974) considera 192 tetraedros totales (AlO₄ o SiO₄) por c.u. y los relaciona con el N_{Al} de la estructura mediante la ecuación:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{192}{N_{Al}} \quad (3.7)$$

El número de átomos de Al y la relación Si/Al se presentan en la Tabla 3.10. Estos resultados permiten concluir que la pérdida en cristalinidad no se debe a la desaluminación.

Tabla 3.10 Átomos de Al por c.u. y relación Si/Al por DRX

	Na-Y	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₆₎
N_{Al}	59	61	60	60	61
Si/Al	2.27	2.15	2.21	2.21	2.09

3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO.

En la zeolitas Na-Y y NH₄-Y, se encontraron bandas que caracterizan la estructura de estos materiales. La Tabla 3.10 presenta las bandas reportadas por Flanigen y *col.* (1971). Las bandas en la región del mediano infrarojo (1200-400 cm⁻¹) proporcionan información sobre las vibraciones debidas a las interacciones de la estructura, es decir, de los enlaces dentro y fuera de los tetraedros de AlO₄⁺ o SiO₄.

Tabla 3.11 Asignación de frecuencias características en espectros IR para la zeolita Y

Vibraciones internas de tetraedro, ν_1	Frecuencia, cm ⁻¹	Vibraciones de enlaces entre tetraedros, ν_2	Frecuencia, cm ⁻¹
Asimétrica	1250-950	Doble anillo	650-500
Simétrica	720-650	Apertura de poros	420-300
T-O	500-420	Simétrica	750-820
		Asimétrica	1150-1050

Las vibraciones ν_2 son sensibles a toda la estructura, ya que dependen de la asociación de los tetraedros y de la apertura de los canales. Debido a esto, cada zeolita presenta un espectro IR característico. Los espectros de las zeolitas Na-Y, NH₄-Y₍₆₆₎ y H-Y, presentan todas las bandas asociadas a la estructura, lo que indica que no ocurrieron cambios apreciables durante el proceso de intercambio y calcinación. Los espectros IR se presentan en la Figura 3.6. Las bandas marcadas con (1) corresponden a vibraciones internas de tetraedros (ν_1) y las señaladas con (2) corresponden a las de los enlaces entre tetraedros (ν_2).

Entre los aspectos importantes de la espectroscopia IR de zeolitas está la asociación de moléculas de agua con los cationes de intercambio y/o oxígeno estructural. Cuando la estructura está hidratada, se observan bandas en 3400 y 1640 cm⁻¹.

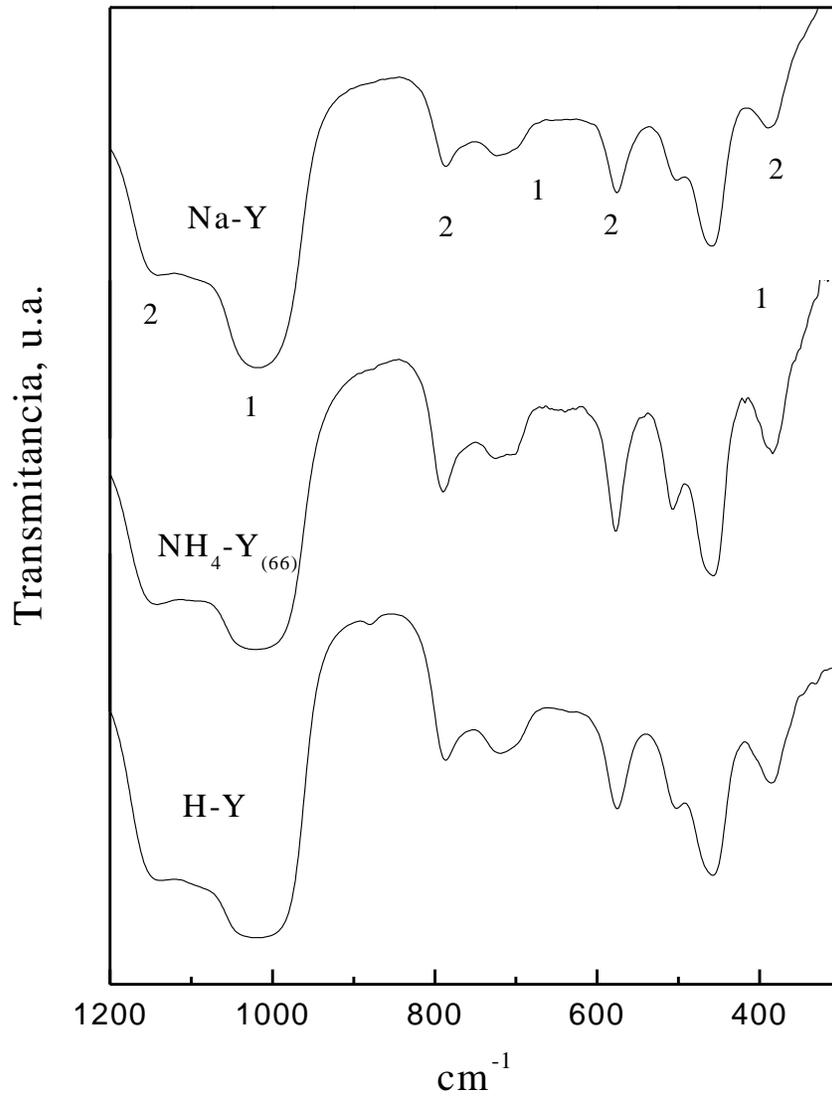


Figura 3.6 Espectro de IR para las zeolitas Na-Y, NH₄-Y y H-Y. El numero 1 corresponde a las vibraciones internas entre tetraedros (ν₁) y las señaladas con 2 a los enlaces entre tetraedros (ν₂).

La banda atribuida a la interacción de los grupos OH con el catión de intercambio se presenta en 3690 cm^{-1} . Sin embargo, debido a que los espectros fueron tomados con las muestras hidratadas, las bandas que caracterizan la interacción de los grupos OH con la estructura se traslapan con las bandas debidas al agua absorbida.

Además, se encontraron evidencias de la presencia de iones de H_3O^+ en la estructura de la zeolita Na-Y, Figura 3.7. Los espectros de ésta fueron tomados después de mantener las muestras en vacío con el fin de eliminar el H_2O de hidratación. La muestra del espectro de la Figura 3.7b, fue tomada después de calentar la zeolita Na-Y hasta 250°C . El espectro (a) de esta figura presenta bandas en 3000 , 2900 y 1750 cm^{-1} , atribuidas al H_3O^+ . Sin embargo, las señales en 2900 y 1750 cm^{-1} desaparecieron después del tratamiento térmico. La presencia de iones H_3O^+ en la zeolita Na-Y, permite explicar la relación de $\text{Na}/\text{Al} = 0.91$ encontrada por el análisis químico. La Tabla 3.11 presenta las bandas características en las interacciones de los grupos OH y iones Na^+ , H_3O^+ y NH_4^+ con la estructura de las zeolitas.

Tabla 3.12. Bandas de IR de interacciones reportadas con la zeolita Y [Rabo, 1974].

	IR lejano, cm^{-1}	IR mediano, cm^{-1}
OH estructurales	3600-3550	1540-1420
$\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$	3400	1640
$\text{Na}^+ \cdots \text{H}_2\text{O}$	3550-3400	1640-1690
H_3O^+	2900-3300	1650-1700
NH_4^+	3250	1385

Los espectros IR para las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ se presentan en la Figura 3.8. En esta figura se puede apreciar el aumento en la intensidad de la banda atribuida a la interacción de la estructura de la zeolita con el NH_4^+ . A pesar de que las muestras no fueron evacuadas y se tomaron a temperatura ambiente en estos espectros se puede observar una pequeña señal en 3000 cm^{-1} , atribuida a los H_3O^+ .

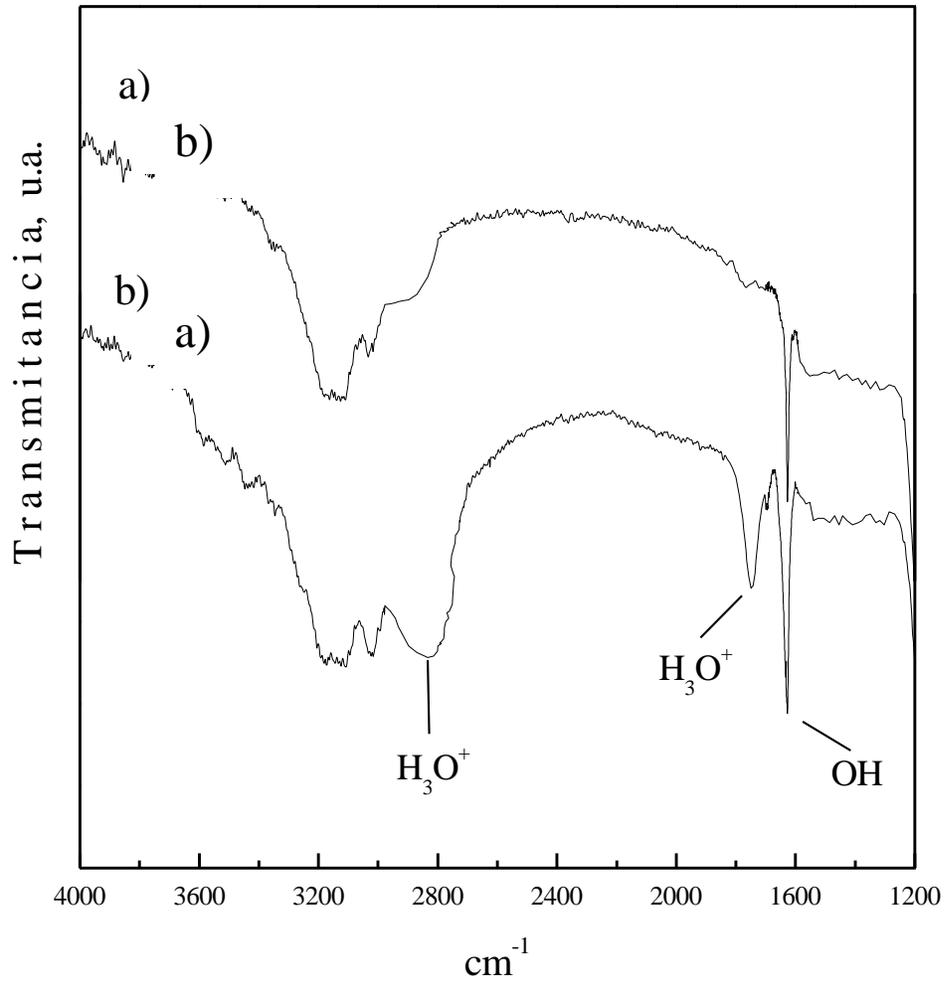


Figura 3.7 Espectro IR de de la zeolita Na-Y
a) Sin tratamiento térmico; b) Tratada a 250°C.

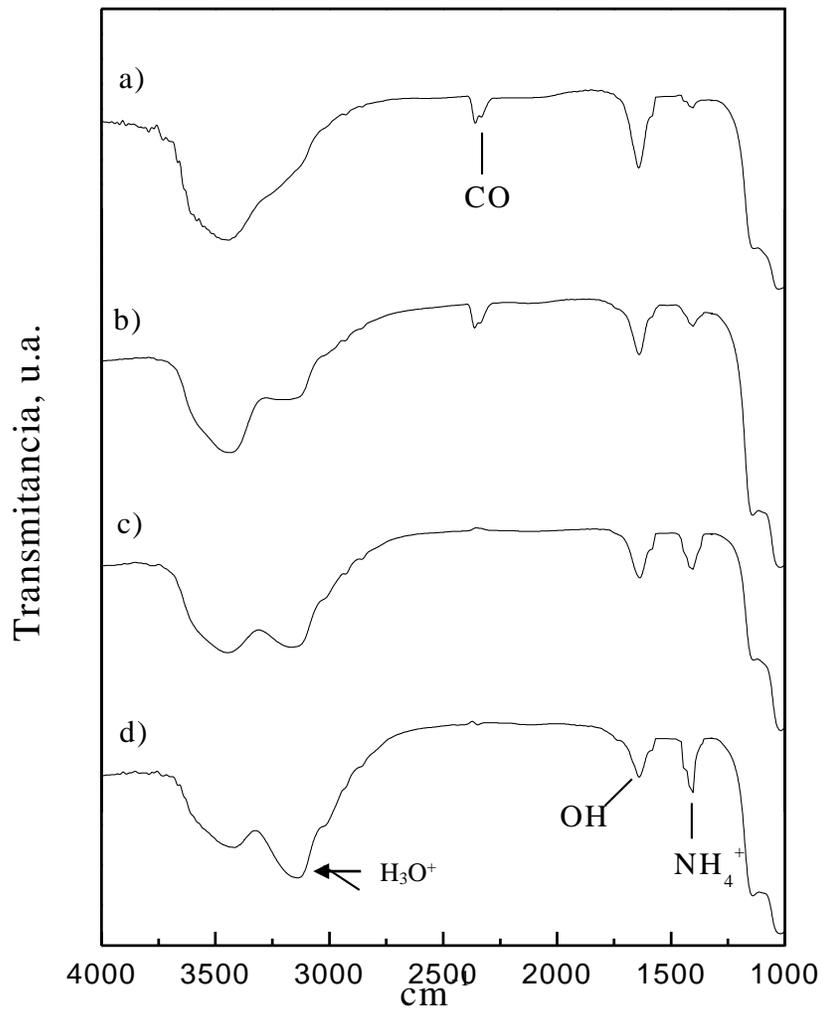


Figura 3.8 Espectro de IR de iones NH_4^+ en la estructura de la zeolita.

a) $\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$, b) $\text{NH}_4\text{-Y}_{(55)}$, c) $\text{NH}_4\text{-Y}_{(60)}$, d) $\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$, H-Y

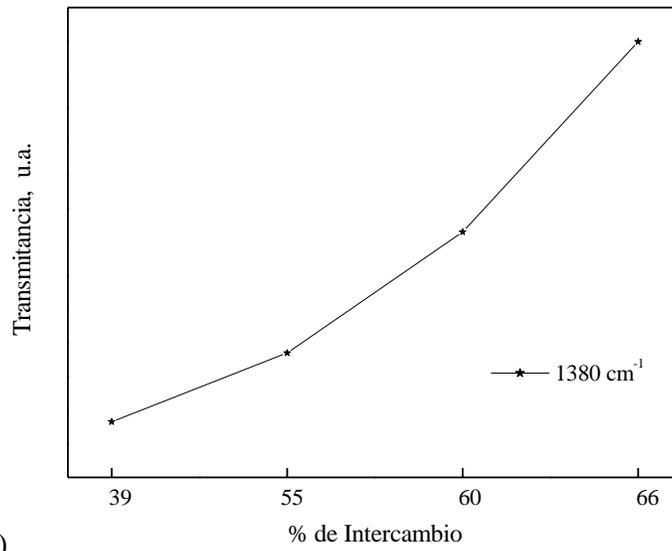
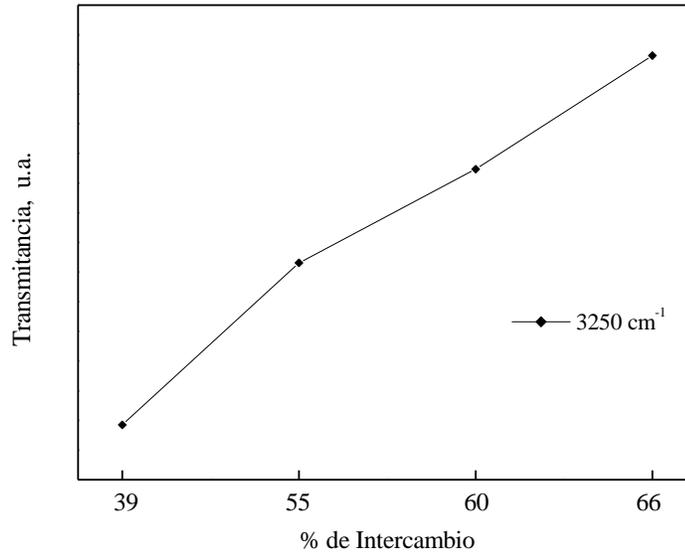
Se ha reportado [Uytterhoven, 1965; Basila, 1967] que la presencia de estas dos bandas puede relacionarse con las interacciones entre NH_4^+ y sitios potenciales del tipo Brönsted. Estos autores determinaron que al absorber NH_3 o $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ en zeolitas y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ se presentan diferentes bandas dependiendo del pre-tratamiento de las muestras.

En la Figura 3.9 se presentan las graficas de la relación del porcentaje de NH_4^+ intercambiado con la intensidad de las bandas IR características de esta interacción en a) 3250 y b) 1385 cm^{-1} . En las gráficas se observa un aumento en la intensidad de ambas bandas al aumentar el grado de intercambio. El incremento de la intensidad de la banda a 3250 cm^{-1} es prácticamente lineal. La banda en 1380 cm^{-1} se asigna a las vibraciones internas de los iones NH_4^+ . Al aumentar el grado de intercambio, la intensidad de esta banda aumenta exponencialmente, debido a que la cantidad de los iones NH_4^+ es mayor.

Las bandas atribuidas a las interacciones con sitios Brönsted desaparecen al tratar los materiales a temperaturas mayores que $500\text{ }^\circ\text{C}$. Esto se concuerda con lo reportado posteriormente por Uytterhoven y *col.* (1968). Es decir, el pre-tratamiento ocasiona la deshidroxilación de la estructura y con esto la generación de sitios tipo Lewis, cambiando la posición de las bandas. Las bandas características aparecen en 3385 y 1630 cm^{-1} . La banda a 2350 cm^{-1} que presentan estos espectros es atribuida al CO_2 adsorbido del ambiente al tomar los espectros.

La caracterización por espectroscopia IR permitió además verificar que la estructura de las zeolitas no cambió durante el intercambio. Por las frecuencias (3250 y 1385 cm^{-1}) encontradas en las muestras analizadas en este trabajo y con base en lo reportado en la literatura [Uytterhoven, 1965; Basila, 1967], se determinó la naturaleza Brönsted de los sitios en los que se intercambiaron los iones NH_4^+ .

a)



b)

Figura 3.9 . Intensidad de la banda:

a) 3250 cm^{-1} y b) 1380 cm^{-1} vs. porcentaje de intercambio en la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$.

3.5 TERMOGRAVIMETRÍA DE ALTA RESOLUCIÓN (TG-AR)

El análisis TG-AR y su derivada (DTG-AR o bien dm/dt) para la zeolita original Na-Y se presenta en la Figura 3.10. Este termograma corresponde al obtenido utilizando una tasa de calentamiento de $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se puede observar que la muestra presenta una pérdida de masa de aproximadamente 24 % en peso respecto a la masa de muestra original entre 25 y 340°C . Después de esta temperatura no se presentó ninguna otra pérdida de masa en la zeolita Na-Y.

La pérdida de masa observada en la zeolita Na-Y se debe a la eliminación de H_2O (deshidratación). Un análisis detallado de esta pérdida de masa permitió determinar que este proceso ocurre en etapas, las cuales están definidas por los cambios de pendiente en la curva de TG-AR, o bien como los máximos observados en la DTG-AR (Figura 3.10). Los intervalos de temperatura de cada etapa se resolvieron con la temperatura de inicio y final de cada curva observada en la DTG-AR. En la Figura 3.11 se ilustra de manera esquemática la forma en que se determinaron los intervalos en que ocurren las diferentes etapas de deshidratación. Con base en estos se cuantificó la pérdida de masa asociada a cada etapa de deshidratación. Los resultados se presentan en la Tabla 3.12.

Con base en los intervalos de temperatura en que ocurre cada etapa, se puede sugerir que la fuerza de interacción entre las moléculas de H_2O con la superficie de la zeolita o con los cationes de intercambio no es homogénea. Tomando en cuenta la temperatura máxima de deshidratación en cada etapa (T_m a partir de la DTG-AR) se realizó la siguiente asignación:

- I.- Eliminación del H_2O físicamente adsorbida. Esta no tiene una fuerte interacción con la estructura de la zeolita, por lo que se elimina a temperaturas bajas.
- II.- Remoción de H_2O que interactúa con los cationes de intercambio.
- III.- Eliminación de H_2O asociada a la estructura de la zeolita.
- IV.- Difusión de H_2O remanente en la estructura.

Estas etapas han sido observadas por espectroscopia de IR en las zeolitas X y Y, por Szymanski (1960) y Angell (1965) quienes usaron D₂O como molécula prueba en zeolitas con diferente grado de hidratación. Sin embargo, existen limitaciones cuantitativas para determinar la masa de muestra durante la deshidratación *in situ*.

La diferencia principal entre los estudios de Szymanski (1960) y Angell (1965) con los de este trabajo es que *la TG-AR permitió establecer los intervalos de temperatura y la cuantificación cada una de las etapas de manera directa.*

Mediante el termograma de la Figura 3.10 se determinaron los intervalos de temperatura y porcentajes de cada etapa de eliminación de H₂O en la zeolita Na-Y y se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.13. Cuantificación del agua de hidratación en la Na-Y.

	H ₂ O adsorbida físicamente	H ₂ O---Na ⁺	H ₃ O ⁺ ↔ H ₂ O +H ⁺	Difusión
T, °C	25-60	60 - 120	120 - 190	190-300
mmol/g	0.56	2.00	0.87	0.14
% en peso H ₂ O	16	56	24	4

De 25 a 60 °C se presentó la eliminación del H₂O absorbida físicamente. En temperaturas entre 60 y 120 °C se elimina el agua coordinada con los cationes de intercambio. La cantidad es función de la relación Na/Al [Giannetto, 1993] Posteriormente aparece otro proceso que ocurre entre 120 y 190 °C. Este proceso podría atribuirse a la eliminación del H₂O con una mayor interacción con los iones Na⁺ o a la descomposición del H₃O⁺.

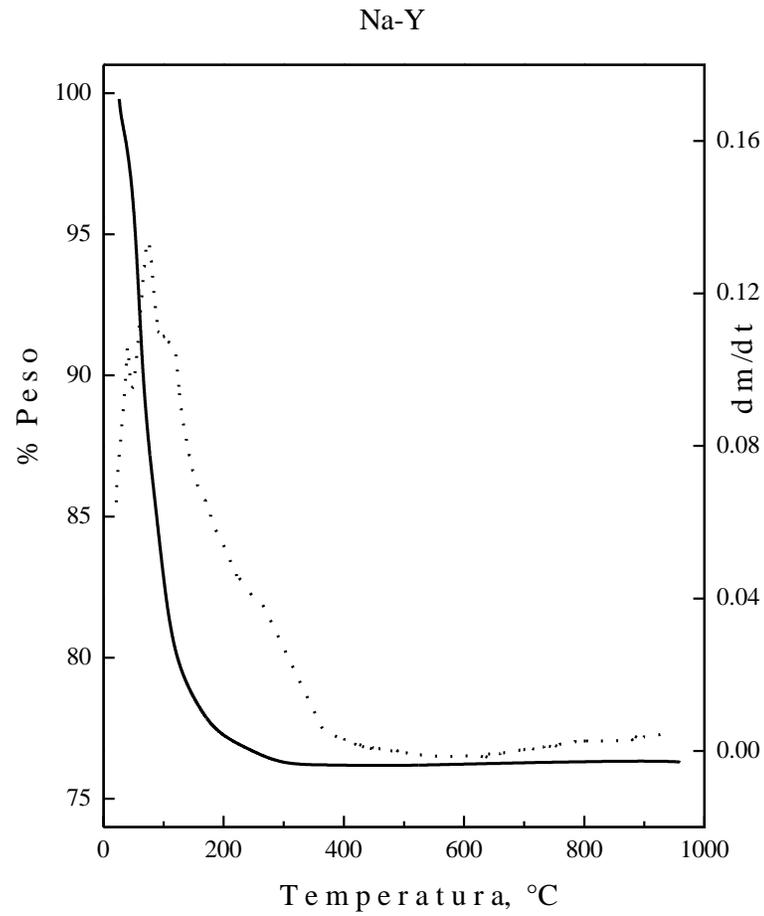


Figura 3.10. Termograma de alta resolución (—), y derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo (DTG-AR) (---) para la zeolita Na-Y, $\beta = 50$ °C/min.

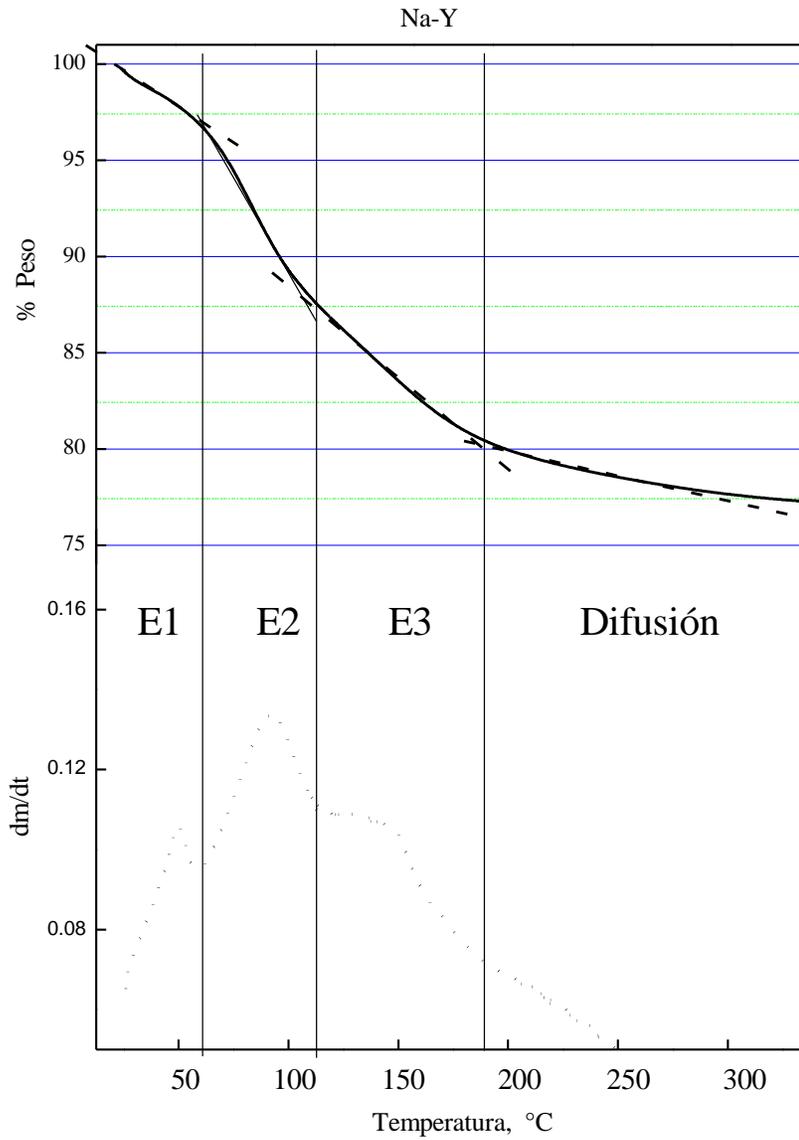


Figura 3.11 Definición de las diferentes etapas de deshidratación observadas en la TG-AR.

En la eliminación de agua por descomposición de los iones H_3O^+ se generan grupos OH en la estructura de la zeolita. Esto corresponde a grupos ácidos tipo Brönsted, los cuales a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ podrían ocasionar la deshidroxilación de la zeolita. Sin embargo, debido a su baja concentración (4% de la pérdida de masa total en la zeolita Na-Y) y a su localización en los sitios de la zeolita, en el termograma de la Figura.3.10 no se logra resolver la deshidroxilación. Es decir, según el esquema de Uytterhoven (1965) [Figura 1.5, Capítulo 1] dos grupos OH en posiciones adyacentes generan una molécula de H_2O . Debido a esto puede afirmarse que la baja concentración de iones H_3O^+ podría evitar que la zeolita presentara la deshidroxilación. Esto se confirma al calcular que existen 5 sitios en los 56 tetraedros de $(\text{AlO}_3)^+$ por celda unitaria, en los que podrían coordinarse el H_3O^+ . Así, la probabilidad de que los grupos OH- se encuentren en posiciones vecinas para lograr la deshidroxilación propuesta por Uytterhoeven debe ser baja.

Se observa además, una cuarta etapa entre 190 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, la cual es atribuida a la eliminación del H_2O remanente en la estructura, es decir, es un fenómeno de difusión interna.

El porcentaje total de agua removida entre 25 y $360\text{ }^\circ\text{C}$ en la zeolita Na-Y se utilizó para los cálculos del análisis químico en base seca.

Los resultados de la TG-AR realizada a las zeolitas con diferente grado de intercambio se presentan en las Figuras 3.12 a 3.15.

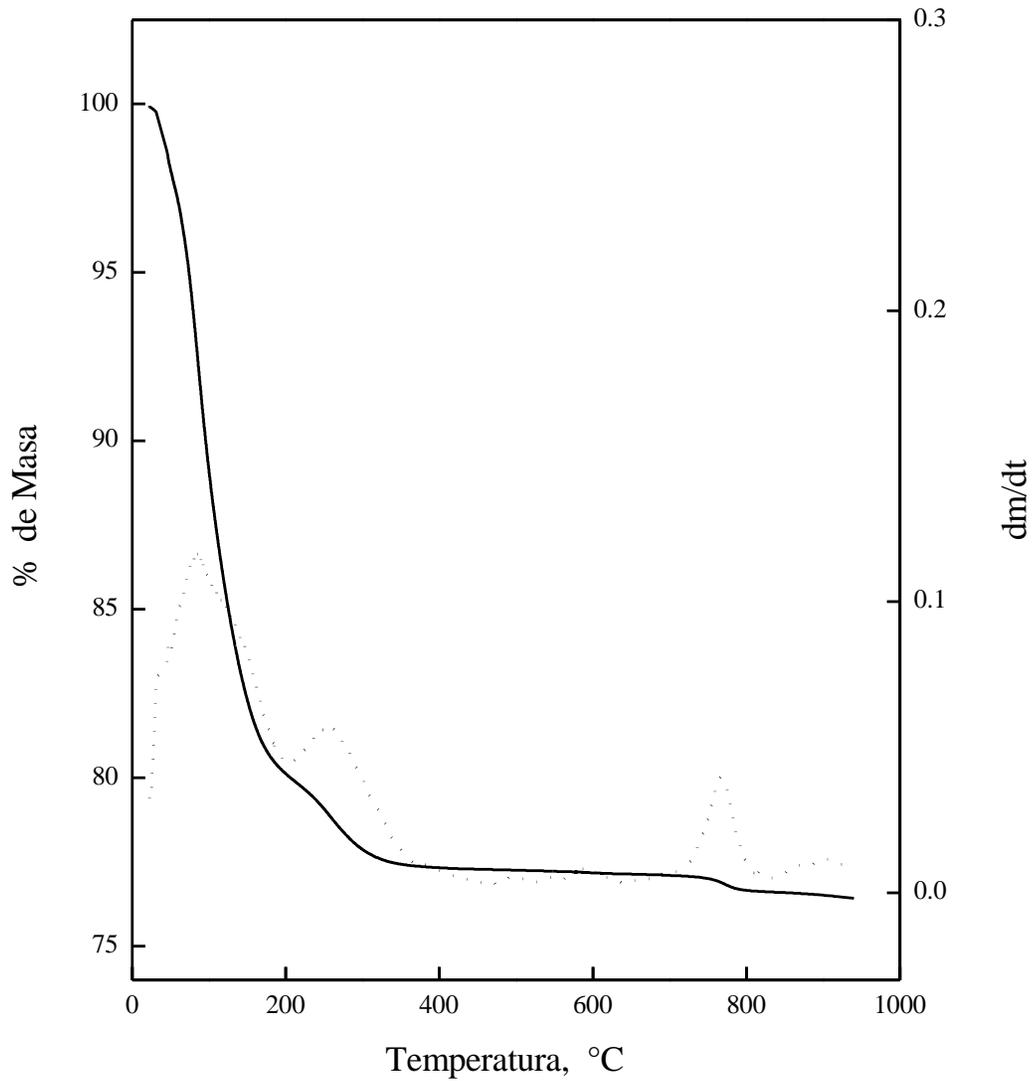


Figura 3.12. Termograma de alta resolución (—), y derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo (---) para la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$, $\beta = 50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

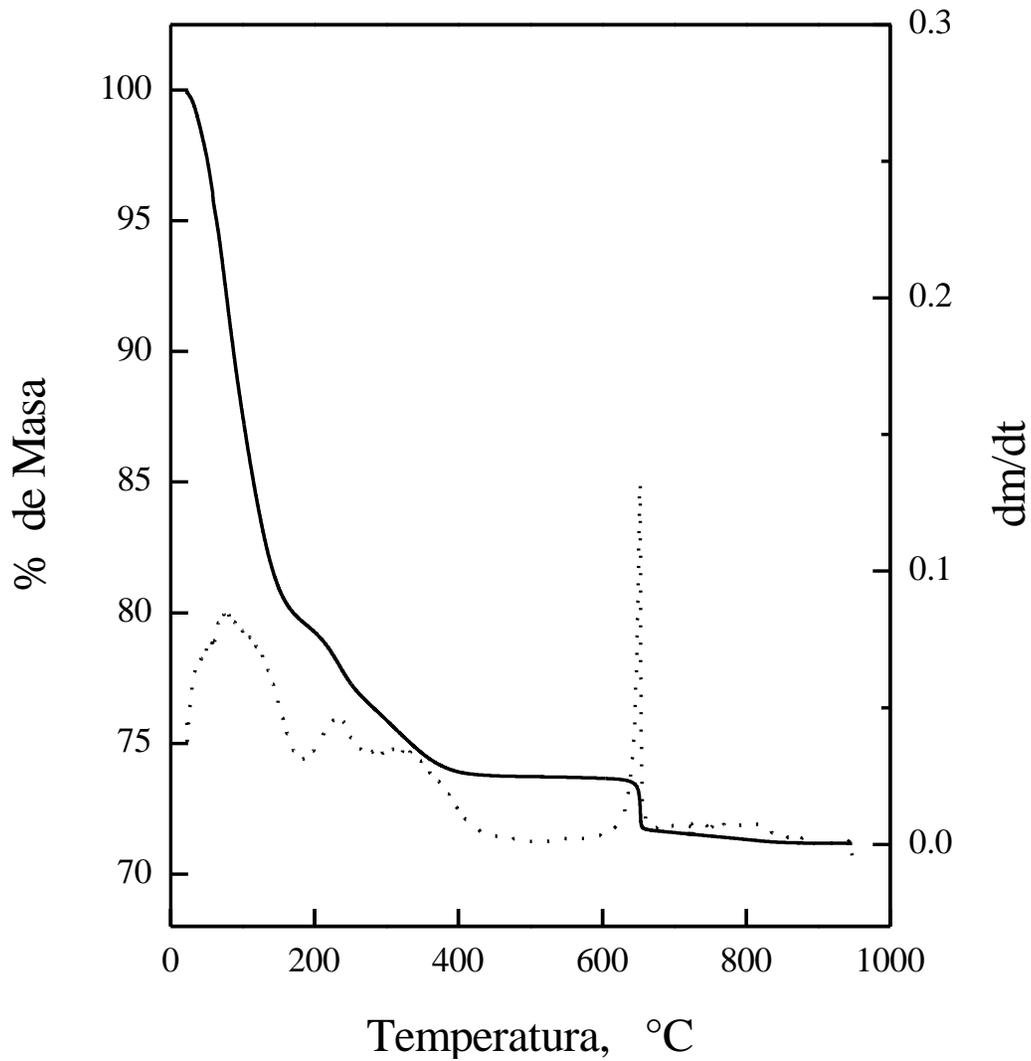


Figura 3.13. Termograma de alta resolución (—), y derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo (---) para la zeolita NH₄-Y(55), $\beta = 50$ °C/min.

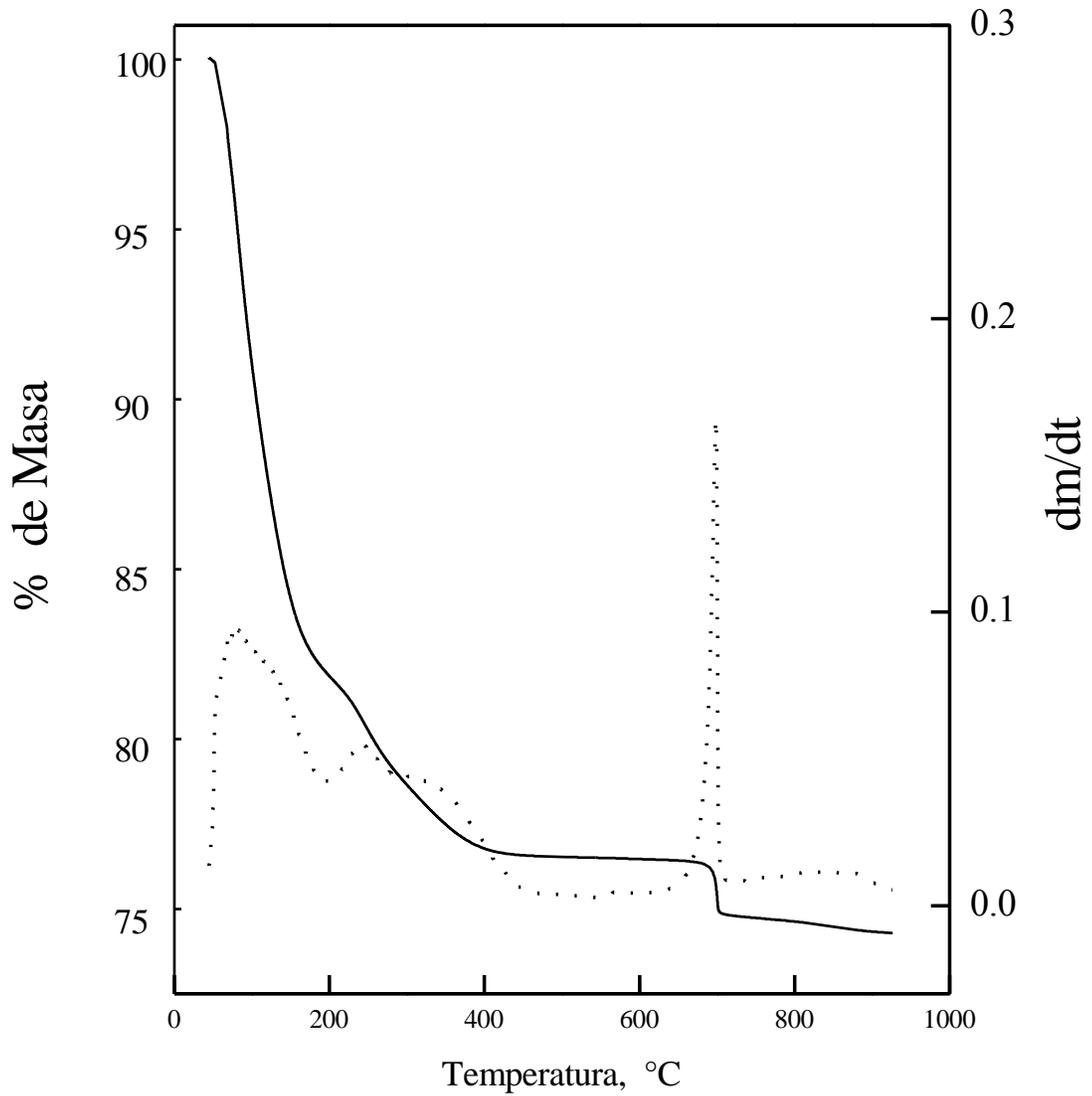


Figura 3.14. Termograma de alta resolución (—), y derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo (---) para la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}_{(60)}$, $\beta = 50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

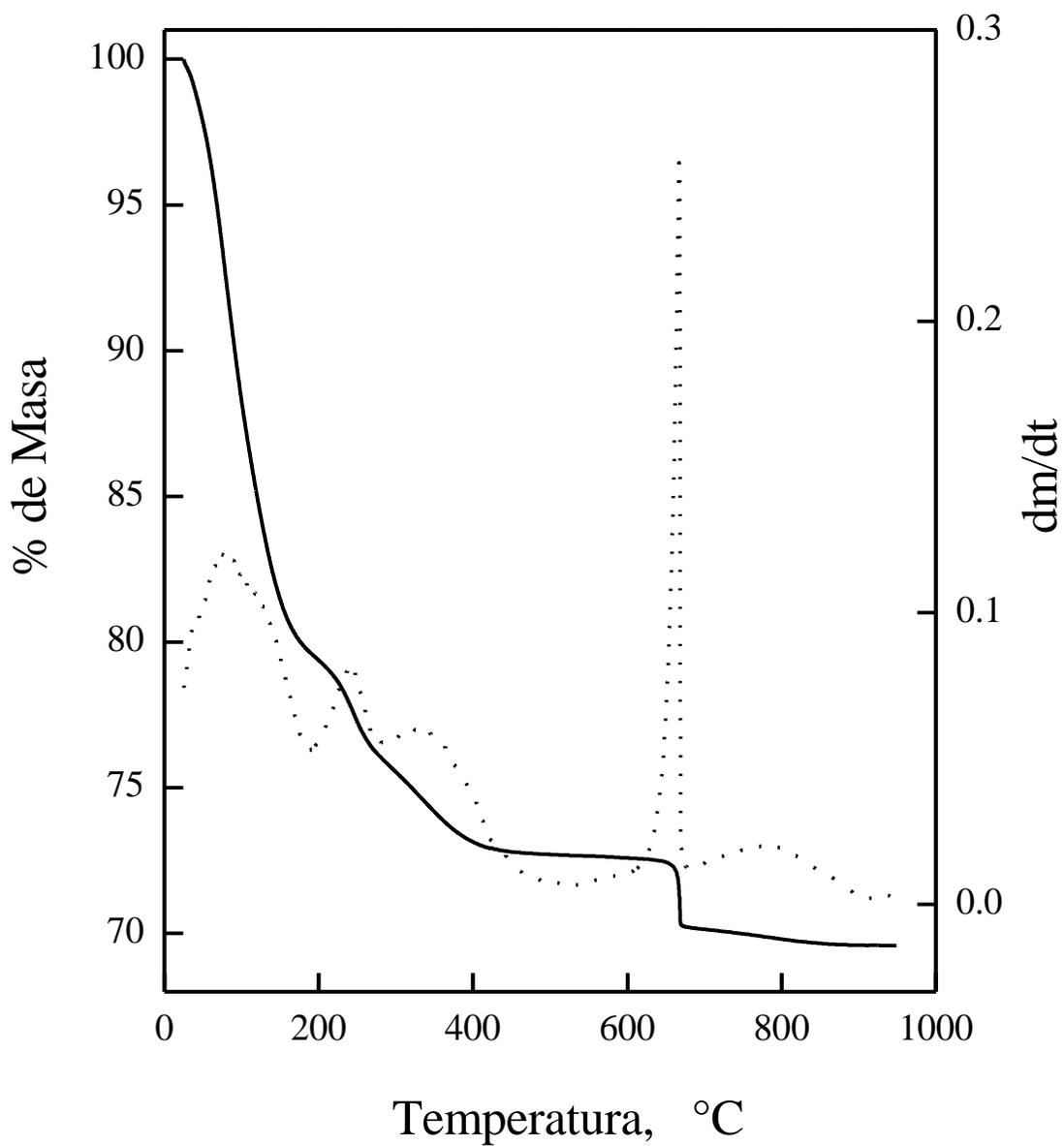


Figura 3.15. Termograma de alta resolución (—), y derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo (---) para la zeolita NH₄-Y₍₆₆₎, $\beta = 50$ °C/min.

En los termogramas de las zeolitas NH₄-Y, se observaron los siguientes procesos:

- * Eliminación de H₂O
- * Descomposición del ion NH₄⁺ a NH₃
- * Deshidroxilación de la estructura de la zeolita

La asignación de estos procesos es correcta, ya que las especies desorbidas se determinaron a partir del análisis del efluente gaseoso por espectrometría de masas (Hiden Analytica) durante la calcinación de las muestras. En la Tabla 3. 13 se presenta el porcentaje total de eliminación de H₂O durante la TG-AR en las muestras intercambiadas en el intervalos de 25 a 190°C. Este ocurre en las mismas etapas y temperaturas que en la Na-Y.

Tabla 3. 14. Porcentaje de hidratación de las zeolitas NH₄-Y

Muestra	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₆₎
% en peso H ₂ O (De 25 a 190 °C)	22	21	21	20

Posteriormente se elimina el NH₃, producto de la descomposición térmica de los iones NH₄⁺ intercambiados. Esta se realiza entre 180 y 450 °C, en una o dos etapas. Lo anterior depende del grado de intercambio. Al igual que en el caso de la cuantificación del H₂O, las etapas en las que se elimina el NH₃ fueron definidas por los cambios de pendiente en la curva de TG-AR y los intervalos de temperatura se resolvieron mediante la DTG-AR. La primera etapa de la eliminación de NH₃ ocurre simultáneamente con la parte final de la pérdida de H₂O de hidratación (190 y 260 °C).

A esta primera etapa se atribuye la eliminación de NH₃ de sitios débiles y se presenta como característica común en las cuatro zeolitas intercambiadas.

Como se observa en el esquema (3.9) se necesitan dos sitios Brönsted para generar un sitio Lewis. Para ello, estos sitios deben de estar relativamente cerca el uno del otro para producir una molécula de H₂O. Con excepción de la zeolita NH₄-Y₍₃₉₎, este proceso ocurre de manera isotérmica a temperaturas entre 650 y 700 °C dependiendo del grado de intercambio.

En el caso de la NH₄-Y₍₃₉₎, el proceso de deshidroxilación es muy pequeño en comparación con las zeolitas de mayor intercambio, ya que los sitios Brönsted generados por la descomposición de NH₄⁺ son pocos, lo cual crea una baja densidad de sitios potenciales para ser deshidroxilados. Además, en la NH₄-Y₍₃₉₎ el rango de temperatura en el cual ocurre la deshidroxilación es entre 700 y 800 °C. Esto sugiere que, debido a la alta dispersión de los sitios, se requiere de una mayor temperatura para causar la deshidroxilación. En las Figuras 3.12 a 3.15 se observa que la intensidad de la DTG-AR del proceso de deshidroxilación aumenta con el grado de intercambio, lo cual está relacionado con la densidad de los sitios Brönsted.

La secuencia de los tres procesos determinados por TG-AR, concuerda con lo reportado por Uytterhoven y col. (1965) lo cual se presentó en el Capítulo 1.

3.5.1 Cuantificación de sitios

La cuantificación del NH₃ eliminado de las zeolitas NH₄-Y se presenta en la Tabla 3.14. Para esto se tomó la diferencia del peso al inicio y al final de cada etapa de la descomposición de NH₄⁺.

Como se observa en el termograma de la zeolita NH₄-Y₍₆₆₎ (Figura 3.15) el inicio de la segunda etapa de eliminación de NH₃ presentó mayor resolución, por lo cual los intervalos de temperatura para cuantificar cada etapa en la descomposición del NH₄⁺ fueron definidos con base en este termograma y utilizados en todas las muestras. Así, en la zeolita NH₄-Y₍₃₉₎ se pudo determinar la cantidad de sitios débiles y medios, a pesar de que en la DTG-AR sólo se presentó una etapa. Es decir, las pérdidas de masa se calcularon de los datos de TG-AR basándose en los intervalos determinados por el termograma de la NH₄-Y₍₆₆₎.

En Tabla 3.14 también se presentan los porcentajes de cada etapa con respecto a la cantidad total de NH_3 eliminado en cada muestra y la densidad de estos sitios con respecto a su área específica.

Tabla 3.15. Cuantificación de sitios Brönsted en la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$ a partir de TG-AR.

Muestra	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(55)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(60)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$
Sitio débil, mmol/g (De 190 a 260 °C)	0.85	0.89	0.93	0.97
%	66	40	38	36
Sitios medios y fuertes, mmol/g (De 260 a 450 °C)	0.45	1.35	1.48	1.70
%	34	60	62	64
Sitios Totales, mmol/g	1.30	2.2	2.41	2.67
Densidad x 10^3 , mmol/m ²	1.27	2.1	2.3	2.66

El porcentaje presentado en la Tabla 3.15, se calculó respecto al total de NH_4^+ intercambiado en cada muestra. Como se observa, el porcentaje de sitios débiles disminuye al aumentar el grado de intercambio, esto es debido a la cantidad total de sitios ácidos generados en cada muestra. Es decir, al aumentar la cantidad de sitios medios y fuertes la distribución de los porcentajes cambia, sin que esto sugiera que se están perdiendo sitios débiles. Por ello, la concentración de sitios débiles en mmol/g también aumenta con el grado de intercambio.

La distribución de los sitios ácidos dentro de la estructura de la zeolita es independiente de su fuerza ácida. Es importante recordar que los iones de NH_4^+ no tienen acceso a todas las cavidades de la zeolita Na-Y, y se debe tener cuidado en no confundir los sitios cristalográficos en que se pueden encontrar los iones de intercambio (SI, SII y SIII) con los sitios con diferente fuerza ácida (débil, media y fuerte).

La cuantificación de sitios Brønsted generados concuerda con la cantidad de NH_4^+ intercambiado calculado a partir del análisis químico de las muestras de este trabajo.

En la Tabla 3.16 se presenta la cuantificación de los sitios Brønsted deshidroxilados. Observamos que este proceso ocurre en una sola etapa sin importar si los sitios son débiles, medios o fuertes.

Tabla 3.16. Cuantificación de sitios Brønsted en las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ deshidroxiladas.

	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(55)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(60)}$	$\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$
Temperatura, °C	700-800	630-700	630-700	630-700
Sitios Lewis, mmol/g	0.4308	1.1201	1.2121	1.3393

La tabla anterior muestra que *la cantidad de los sitios Lewis generados en cada muestra es la mitad de los sitios Brønsted presentes en la zeolita H-Y. Esto confirma que la deshidroxilación ocurre mediante la reacción sugerida por Uytterhoven y col. en 1965.*

Por otro lado, a partir de la calcinación *in situ* de las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$ y $\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$ a 550 °C durante 2 h, se obtuvieron las zeolitas protónicas respectivas. A estas muestras se les adsorbió NH_3 como se detalló en la sección 2.4 del capítulo 2. Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran los termogramas obtenidos de la desorción de NH_3 de estas muestras, las cuales se denominaron $\text{NH}_3\text{-HY}_{(39)}$ y $\text{NH}_3\text{-HY}_{(66)}$. Estos termogramas presentan una buena definición de los intervalos de temperatura de cada proceso y, por tanto, la distribución de fuerzas basada en el máximo de temperatura en el cual ocurre la desorción queda bien definida por esta técnica, lo cual contrasta con lo sugerido por Gorte y col. (1993) con respecto a utilizar la adsorción de NH_3 como molécula prueba. En la Tabla 3.17 se presenta la cuantificación y porcentaje de NH_3 desorbido de cada sitio.

En las Figuras 3.16 y 3.17 se observa que la eliminación del NH_3 adsorbido en las zeolitas H-Y ocurre, de la misma forma que en la descomposición de los iones NH_4^+ intercambiados, en dos etapas bien definidas en la DTG-AR. La cantidad de NH_3 eliminado en cada etapa que se presenta en la Tabla 3.17 es aproximadamente la misma que en la reportada en la Tabla 3.14 para estas muestras, lo cual sugiere que este proceso es reversible.

Tabla 3.17. Cuantificación de NH_3 desorbido de zeolitas H-Y.

Muestra	$\text{NH}_3\text{-HY}_{(39)}$	$\text{NH}_3\text{-HY}_{(66)}$
Sitio débil, mmol/g		
(De 180 a 264 °C)	0.82	0.96
%	72	36
Sitios medios y fuertes, mmol/g	0.32	1.70
(De 264 a 450 °C)		
%	28	64
Sitios Totales, mmol/g	1.14	2.66

Los resultados anteriores confirman, de manera cuantitativa, lo propuesto por Karge y *col.* (1991) y Arena y *col.* (1998), quienes proponen que la cantidad y distribución de fuerza de los sitios determinados por la desamonización de la zeolita $\text{NH}_4\text{-Y}$ y los de la desorción de NH_3 adsorbido en zeolitas H-Y, no cambian.

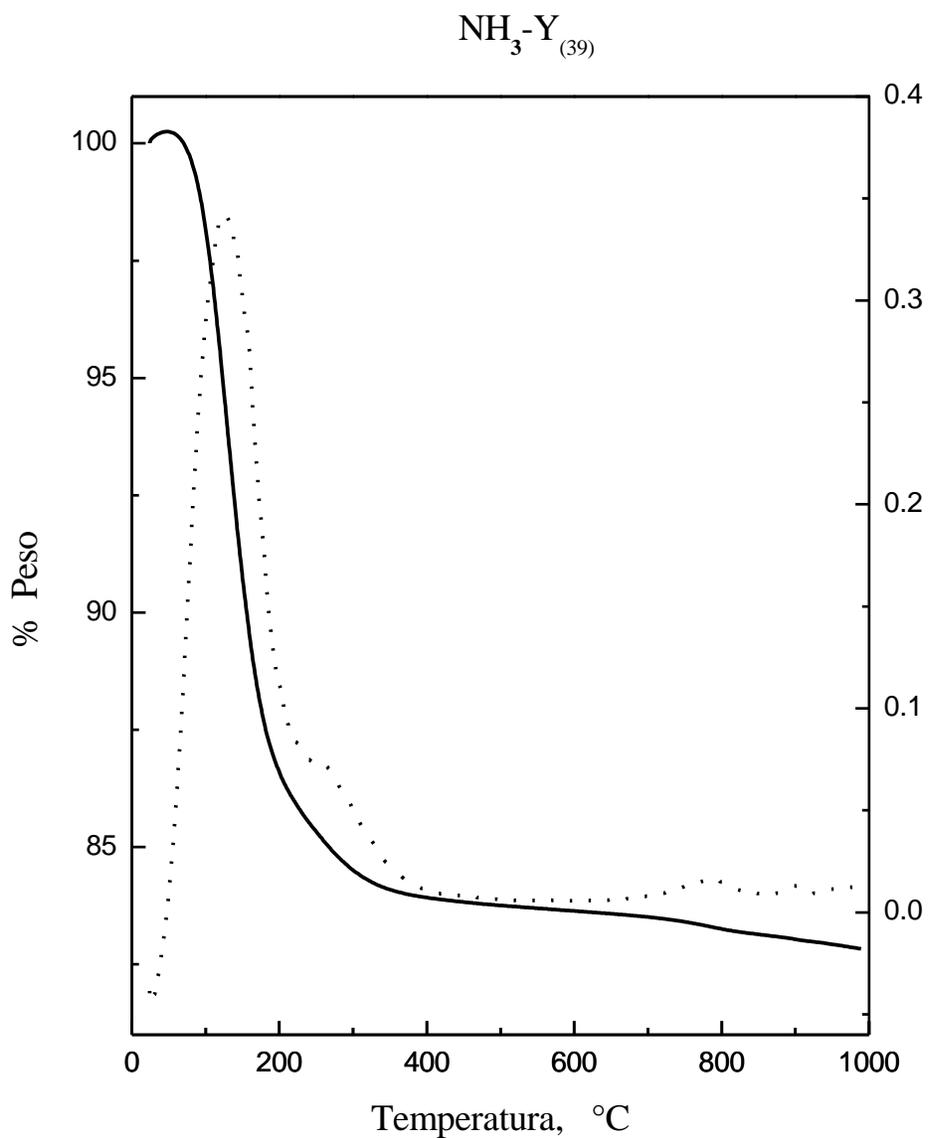


Figura 3.16. (—) Termograma de alta resolución, y (---) derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo para la zeolita $\text{NH}_3\text{-HY}_{(39)}$, $\beta = 50^\circ\text{C}/\text{min}$.

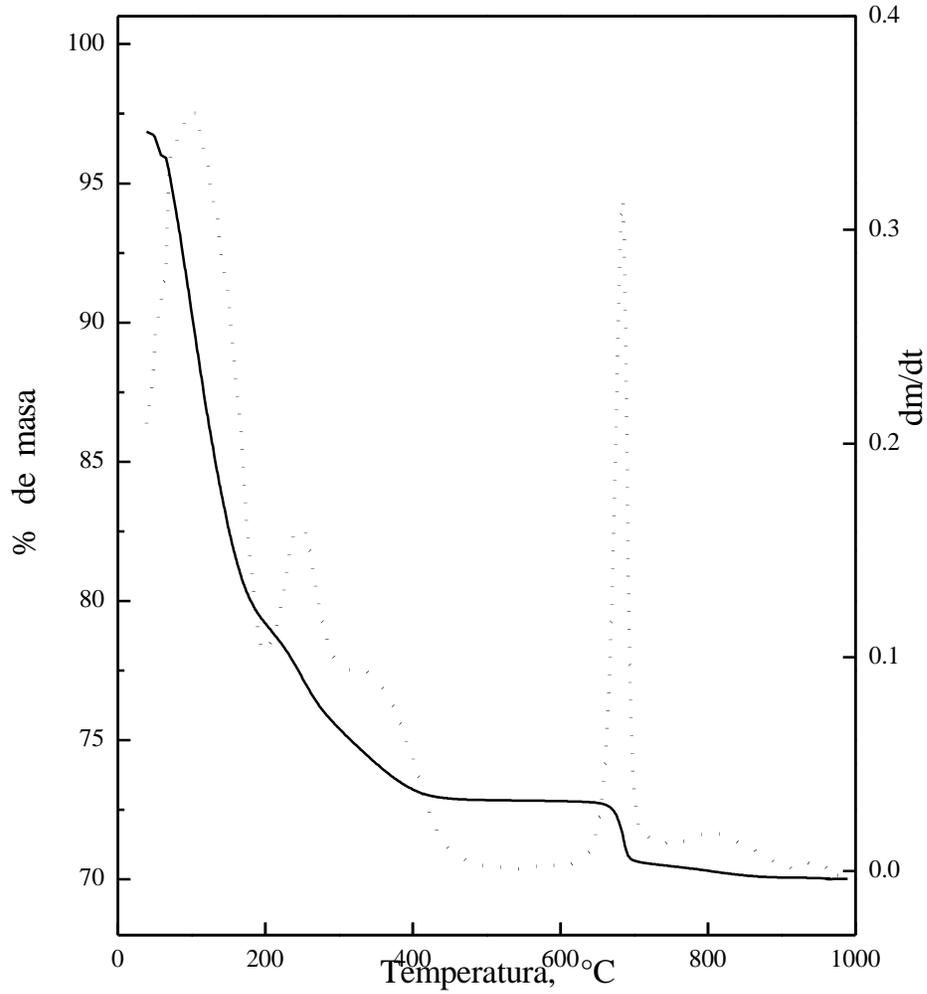


Figura 3.17. (—) Termograma de alta resolución, y (---) derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo para la zeolita NH₃-HY₍₆₆₎, $\beta = 50^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.5.2. Energía de activación aparente

En los análisis de TG-AR realizados, se calculó E_a tomando pares de valores $[(d\alpha/dt)-T]$ de los termogramas que tuvieran en común el mismo grado de conversión, es decir, puntos de isoconversión. La E_a aparente calculada para los distintos procesos que ocurren durante el tratamiento térmico de la zeolita $NH_4-Y_{(66)}$ es presentada de la Figuras 3.18 a la 3.21 con relación al grado de transformación de cada proceso.

En la eliminación del agua de hidratación los valores obtenidos caen dentro del intervalo característico de los procesos controlados por reacción-difusión (50-150 kJ/mol) (Fogler, 1992). En las Figuras 3.19 y 3.20 se presentan las E_a correspondientes a las etapas I y II del desprendimiento de NH_3 , respectivamente. El intervalo de E_a para cada etapa de este proceso cae también dentro de los procesos controlados por reacción-difusión. Cabe señalar que el promedio de estos valores concuerda con los valores reportados por Karge y *col.* (1991), quienes determinan una E_a promedio entre 80 y 105 kJ/mol. El cuarto proceso correspondiente a la formación de H_2O debido a la deshidroxilación de sitios Brönsted tiene una E_a promedio de 280 kJ/mol (Figura 3.21), aparentemente debida al rompimiento de un enlace O-Al (formación de Al trigonal) por cada dos sitios Brönsted.

A partir de la forma de la gráfica de la E_a vs. α , es posible proponer mecanismos por los cuales se desarrolla la reacción. De la Figura 3.18 se puede sugerir que en el proceso de deshidratación la cinética obedece a un régimen controlado por la difusión. Vyazoukin y Wight (1997) examinaron reacciones que presentan esquemas similares, atribuyéndolos no solo a cinéticas con un régimen difusional, sino también a cinéticas que involucran reacciones consecutivas. Esto debido a que estos procesos ocurren frecuentemente en reacciones del tipo:



A pesar de que el proceso de eliminación de NH_3 en las dos etapas es también complicado por la difusión, el comportamiento de E_a vs. α , sugiere una cinética que obedece a una reacción reversible, donde una variación de la presión externa puede afectar drásticamente la cinética del proceso analizado.

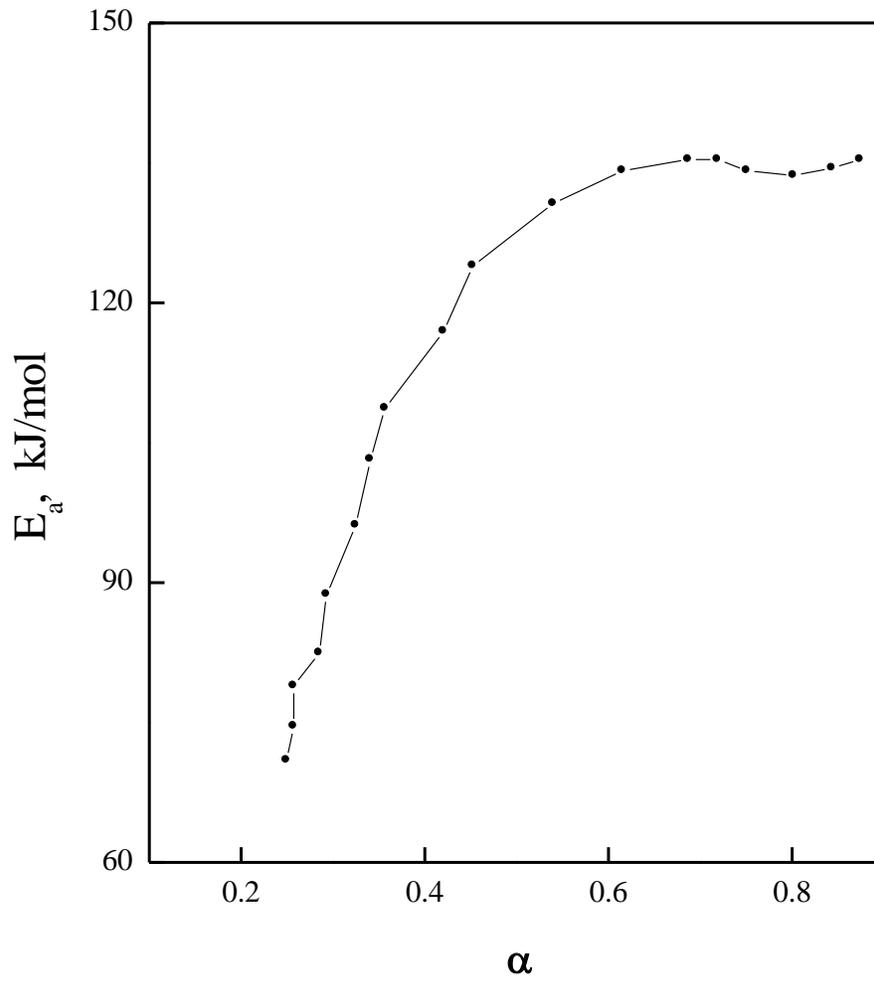


Figura 3.18 Energía de activación como función del grado de transformación para el proceso de deshidratación. Método de isoconversión.

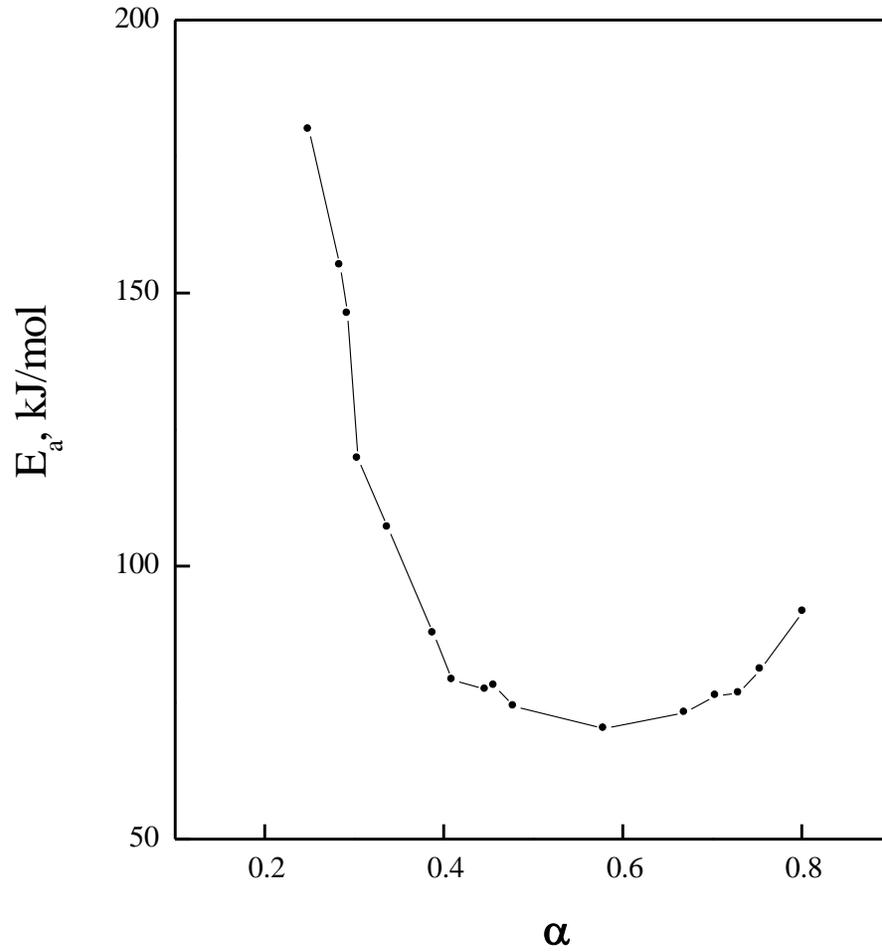


Figura 3.19 Energía de activación como función del grado de transformación para la primera etapa de eliminación de NH_3 . Método de isoconversión.

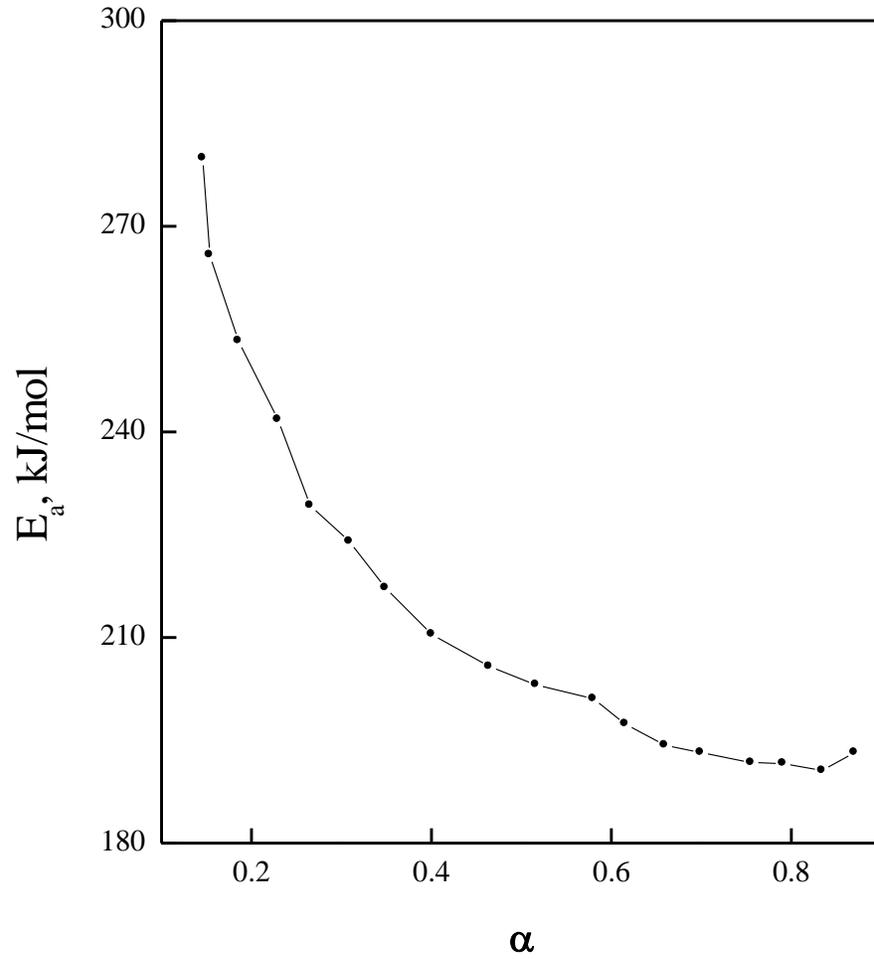


Figura 3.20 Energía de activación como función del grado de transformación para la segunda etapa de eliminación de NH_3 . Método de isoconversión.

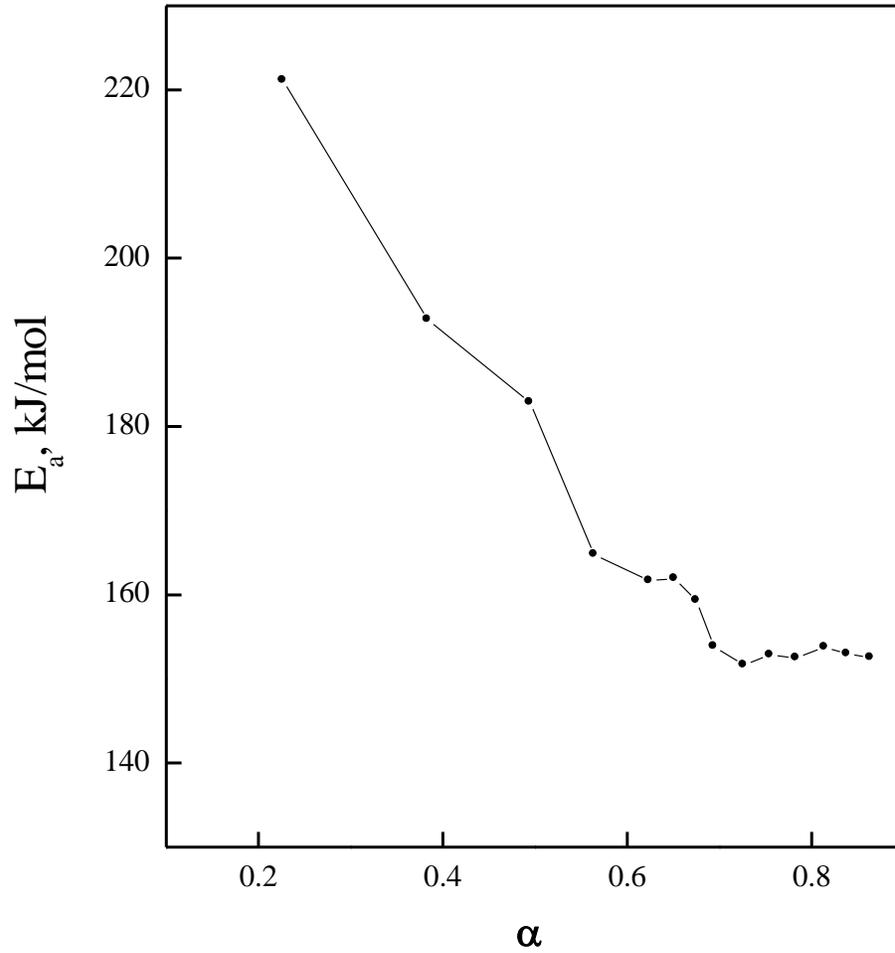


Figura 3.21 Energía de activación como función del grado de transformación para el proceso de deshidroxilación de la zeolita H-Y. Método de isoconversión.

Vyazoukin y Wight (1997) muestran que esquemas de la forma de las Figuras 3.19 y 3.20 corresponden a la cinética de una reacción endotérmica reversible, seguida por una irreversible, la cual en este caso podría ser el proceso de deshidratación, Figura 3.21.

Los resultados de E_a obtenidos por el método de isocomposición, fueron corroborados mediante el programa comercial [ASTM- Standard Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry, E 1641-99]. Este programa supone que la descomposición es de primer orden y la constante cinética sigue la ley de Arrhenius. Siendo esto válido solo para grados de transformación pequeños ($\alpha < 0.15$) y en experimentos corridos a velocidades de calentamiento (β) lineales. En este caso se realizaron pruebas de TG en la zeolita $NH_4-Y_{(66)}$ a 5, 10 y 15 °C/min. En la Figura 3.22 se presenta el termograma correspondiente. Con esto se obtienen los puntos de isoconversión de cada proceso, señalados por líneas discontinuas en esta Figura. Con estos puntos se generan las graficas de Arrhenius ($\log \beta$ vs. $1/T$), Figura 3.23. La validez de este método depende del ajuste de esta gráfica a una línea recta. En la Tabla 3.18 se presentan los resultados obtenidos por este método. La $\frac{E_a}{R}$ para cada α en cada proceso (eliminación de H_2O , descomposición del NH_3 y deshidroxilación) es entonces determinada por la pendiente de cada una estas líneas.

Tabla 3.18. E_a determinada mediante el programa ASTM-E 1641-99.

α	E_a , kJ/mol			
	Deshidratación	Eliminación de NH_3 (1 ^{er} etapa)	Eliminación de NH_3 (2 ^a etapa)	Deshidroxilación
0.02	92.4	179.9	212.5	286.8
0.04	89.5	173.2	198.2	268.9
0.06	80.0	168.5	187.7	263.7
0.08	77.1	160.2	172.0	259.4
0.10	68.7	155.4	163.0	256
0.12	59.7	148.7	158.4	253.1
0.14	53.5	142.2	152.0	248.1

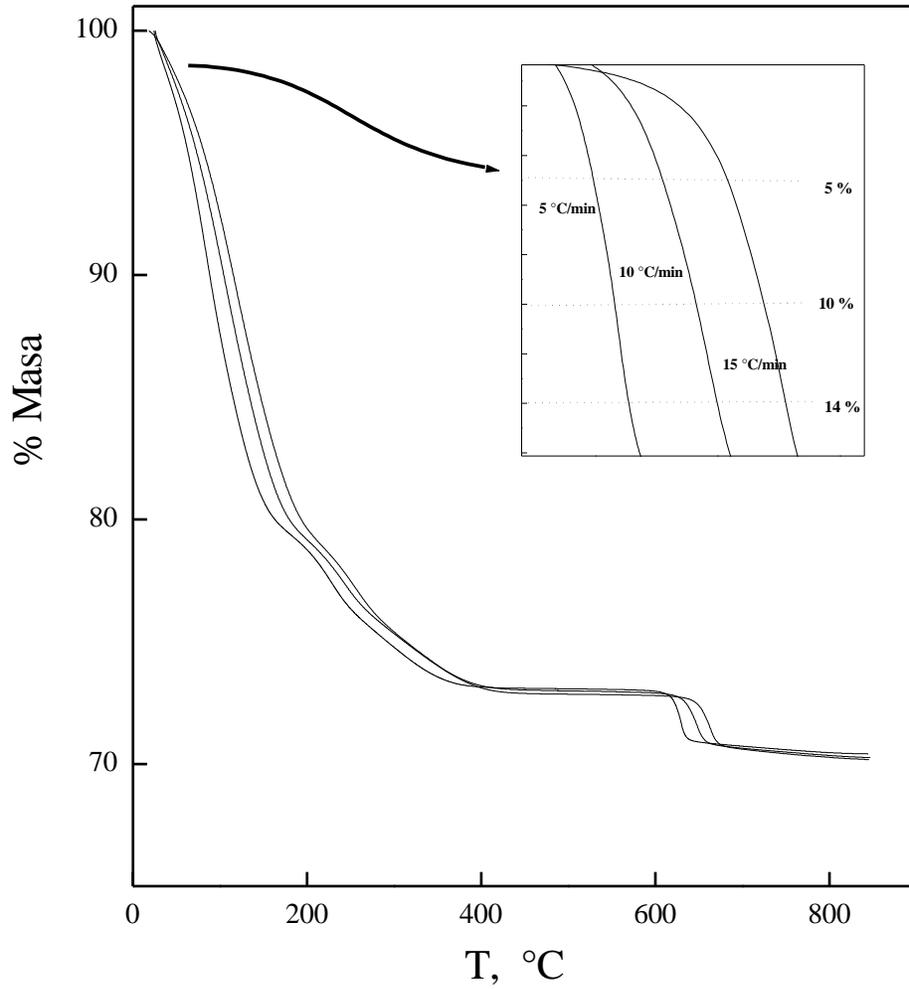


Figura 3.22 Termograma de la NH₄-Y₍₆₆₎ a diferente tasa de calentamiento lineal.
Método ASTM-E 1641-99.

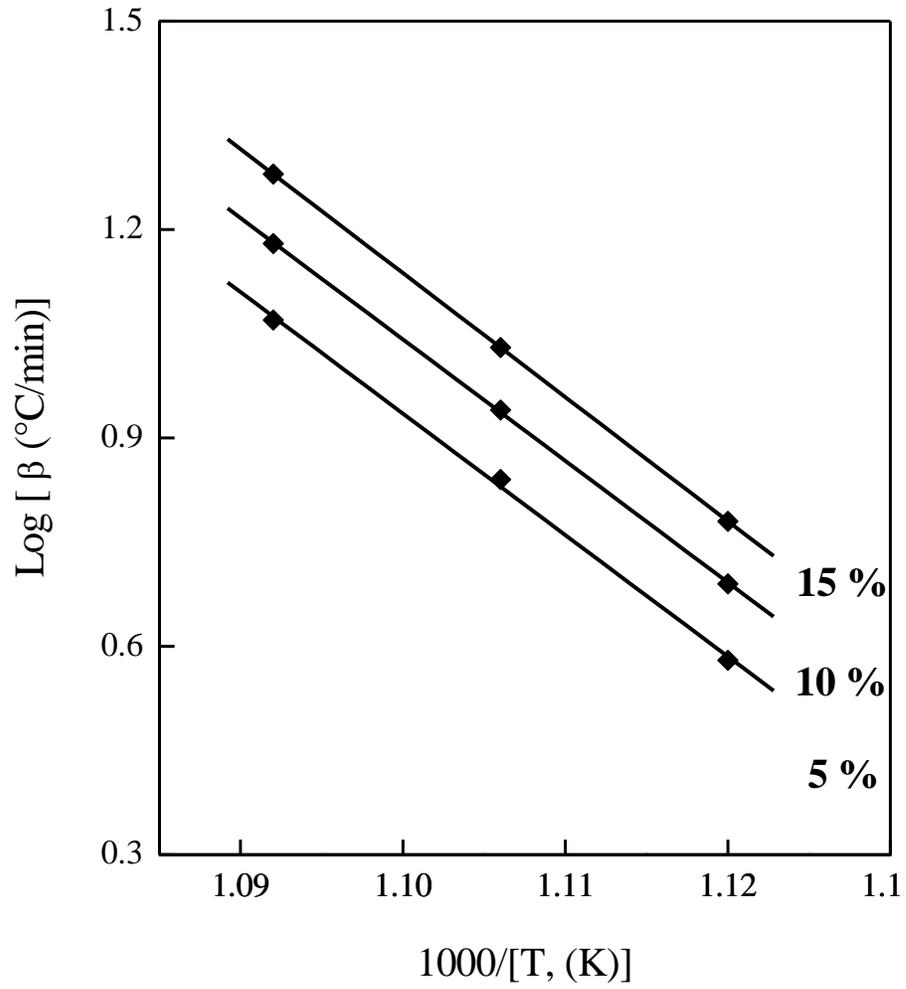


Figura 3.23 Gráficas de Arrhenius para tres grados de transformación constantes.
Método ASTM-E 1641-99.

Estos resultados son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por el método de isoconversión utilizado en este trabajo. La desventaja de este programa comercial es sin embargo, que solo puede ser aplicado en condiciones isotérmicas, es decir, al inicio de cada proceso en intervalos de temperatura muy pequeños (~ 10 °C). Por esto se recomienda utilizar solo valores $\alpha < 0.2$. Esto elimina la posibilidad de predecir un posible mecanismo, ya que no se generan valores de E_a como función de α durante el transcurso de todo el proceso analizado. Sin embargo, el promedio de los valores obtenidos de E_a concuerda con los reportados en la literatura y con los de este proyecto.

3.6 DESCOMPOSICIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (DETP)

3.6.1 Eliminación de Amoniac

La determinación del porcentaje de sitios y la distribución de las fuerzas ácidas se realizó mediante la desconvolución de los espectros de masas del NH_3 ($m/e = 16$) obtenidos durante la descomposición de las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ a temperatura programada. En las Figuras 3.24 y 3.25 se presentan los resultados para la $\text{NH}_4\text{-Y}_{(33)}$ y la $\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$. La desconvolución de la señal de NH_3 proveniente de estas zeolitas, se realizó con tres gaussianas, encontrando patrones similares en las otras muestras. Una vez obtenido el mejor ajuste, las gaussianas se agruparon por intervalos de temperatura para indicar la presencia de los sitios ácidos tomando como referencia para la desconvolución los intervalos de temperatura determinados por TG-AR para cada sitio. De la misma forma que en la TG-AR los tres sitios Brönsted encontrados, se definirán como débil (D), medio (M) y fuerte (F) con base en la temperatura a la cual aparece la máxima señal. A partir del área de cada gaussianas se calculó el porcentaje de cada sitio con respecto al área total (Tabla 3.19) y al NH_4^+ intercambiado (Tabla 3.20). Los resultados indican que al incrementar los iones NH_4^+ en la zeolita, la fracción de sitios fuertes y medios aumenta, mientras que la fracción de sitios débiles permanece constante con base en el total de NH_4 intercambiado.

Tabla 3.19 Porcentaje de sitios Brönsted en las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ por desconvolución del espectro de masa ($m/e= 16$) durante la DETP.

% Sitios	Débiles	Medios	Fuertes	r*
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	
$\text{NH}_4\text{-Y}_{(39)}$	33	38	29	0.999
$\text{NH}_4\text{-Y}_{(55)}$	21	38	41	0.998
$\text{NH}_4\text{-Y}_{(60)}$	19	37	44	0.999
$\text{NH}_4\text{-Y}_{(66)}$	16	38	46	0.999

*r = factor de correlación en la desconvolución

Tabla 3.20 Distribución de sitios Brönsted en la zeolita H-Y con respecto al % de intercambio.

% Sitios	Débiles	Medios	Fuertes	% total de sitios B.
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	
NH₄-Y₍₃₉₎	13	15	11	39
NH₄-Y₍₅₅₎	12	21	22	55
NH₄-Y₍₆₀₎	11	22	27	60
NH₄-Y₍₆₆₎	11	25	30	66

En la Figura 3.26 se presenta la distribución de fuerza con respecto al grado de intercambio. Se puede observar que la cantidad de sitios débiles permanece casi constante. Lo cual sugiere, que los sitios débiles son los más fácil acceso dentro de estructura de la zeolita. Como se presento en la sección 3.1.1, en la zeolita Na-Y existen 8 iones Na⁺ localizados en la estructura α (denominados SIII), los cuales representan el 14% de los sitios totales de posible intercambio. Por ser los de más fácil acceso, serían los primeros en ocuparse. Por esto y por la distribución de sitios débiles de la Figura 3.26 en la que el porcentaje de sitios intercambiados en sitios débiles es ~ 12 %, se podría sugerir que los SIII son de fuerza débil. Esto, se podría justificar por la poca cantidad de Al dentro de la estructura α , por lo cual no se produce gran fuerza de atracción entre la estructura de la zeolita con el catión de intercambio.

Los sitios medios y fuertes se incrementan con respecto al grado de intercambio. Este incremento es mayor para los sitios fuertes. Esta distribución de fuerza ácida podría corresponder a los sitios localizados en la estructura β en los SI' y SII. Siendo los de mayor población dentro de la zeolita. En este trabajo la fuerza ácida de los sitios SI no se pueden caracterizar debido, como ya se ha mencionado, a que el ion de intercambio utilizado (NH₄⁺) no tiene acceso a estos sitios.

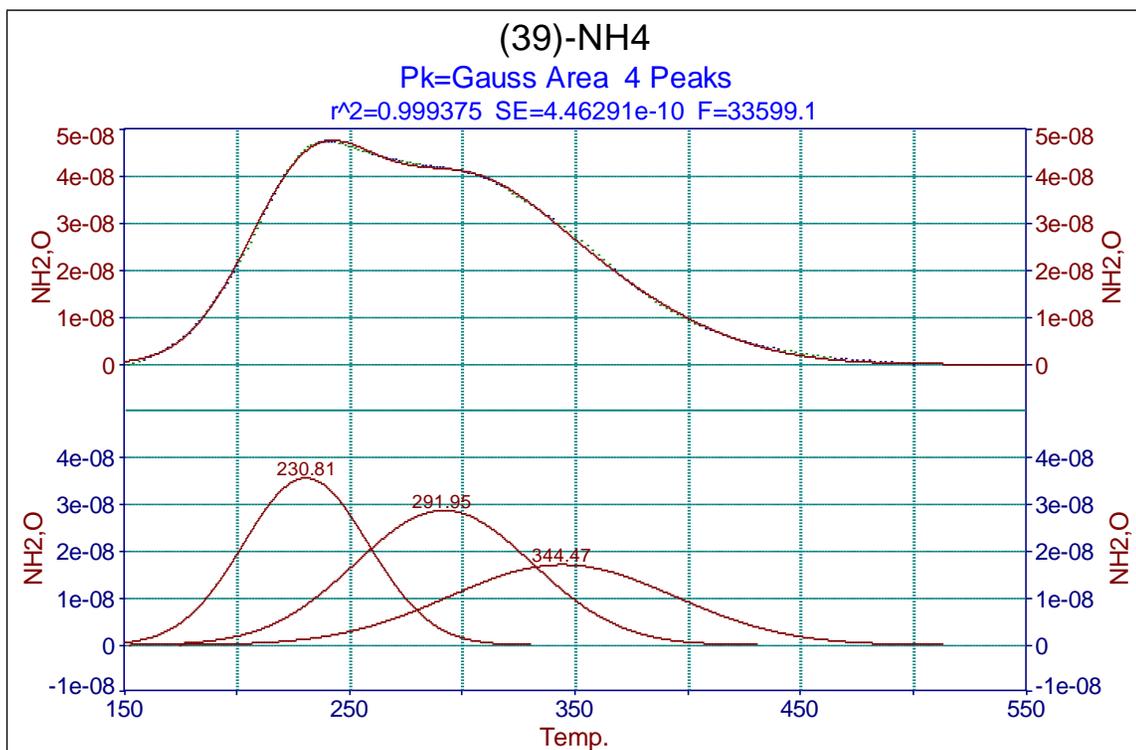


Figura 3.24. (—) DETP de NH₃ en la NH₄-Y₍₃₉₎;
(···) desconvolución del espectro de masas del NH₃ ($\frac{m}{e} = 16$)

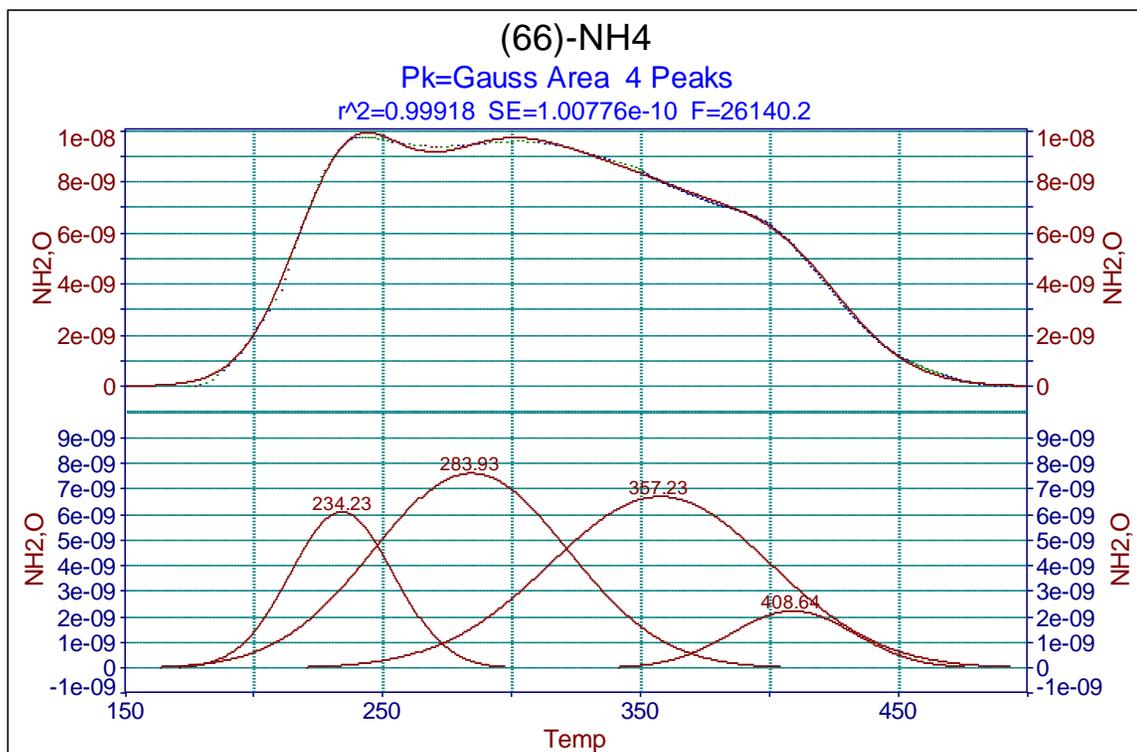


Figura 3.25. (—) DETP de NH₃ en la NH₄-Y₍₆₆₎;
(···) desconvolución del espectro de masas del NH₃ ($\frac{m}{e} = 16$)

Se ha reportado en la literatura [Capítulo 1, sec. 1.3 Karge y *col.*, 1990, Arena y *col.*, 1998, Gorte y *col.*, 1993], la clasificación y cuantificación de la de sitios débiles, medios y fuertes. En la Figura 3.27 se presenta un esquema comparativo de la asignación de fuerza ácida de cada autor y la determinada en este trabajo y en la Tabla 3.21 se presentan las características de las zeolitas que se comparan. Esto es importante, para validar la comparación, ya que la distribución de la fuerza ácida depende también de la relación Si/Al.

Tabla 3.21 Características de las zeolitas que se comparan en la literatura.

	Karge y <i>col.</i>	Arena y <i>col.</i>	Gorte y <i>col.</i>	Este trabajo
Si/Al	2.4	-	2.7	2.6
NH_4^+ , $\frac{\text{mmol}}{\text{g. zeolita}}$	3.2	1.41	2.9	2.7

Como se observa en la Figura 3.27, la distribución de fuerzas determinada por la desconvolución de los patrones de DETP de este proyecto concuerda con la reportada por Karge y *col.*, (1990) y Gorte y *col.*, (1993). La distribución reportada por Arena y *col.*, (1998), presenta una gran diferencia, lo cual enfatiza el problema en la determinación de esta distribución. Esto debido tanto a cambios en la metodología experimental, como de interpretación de los patrones de DETP.

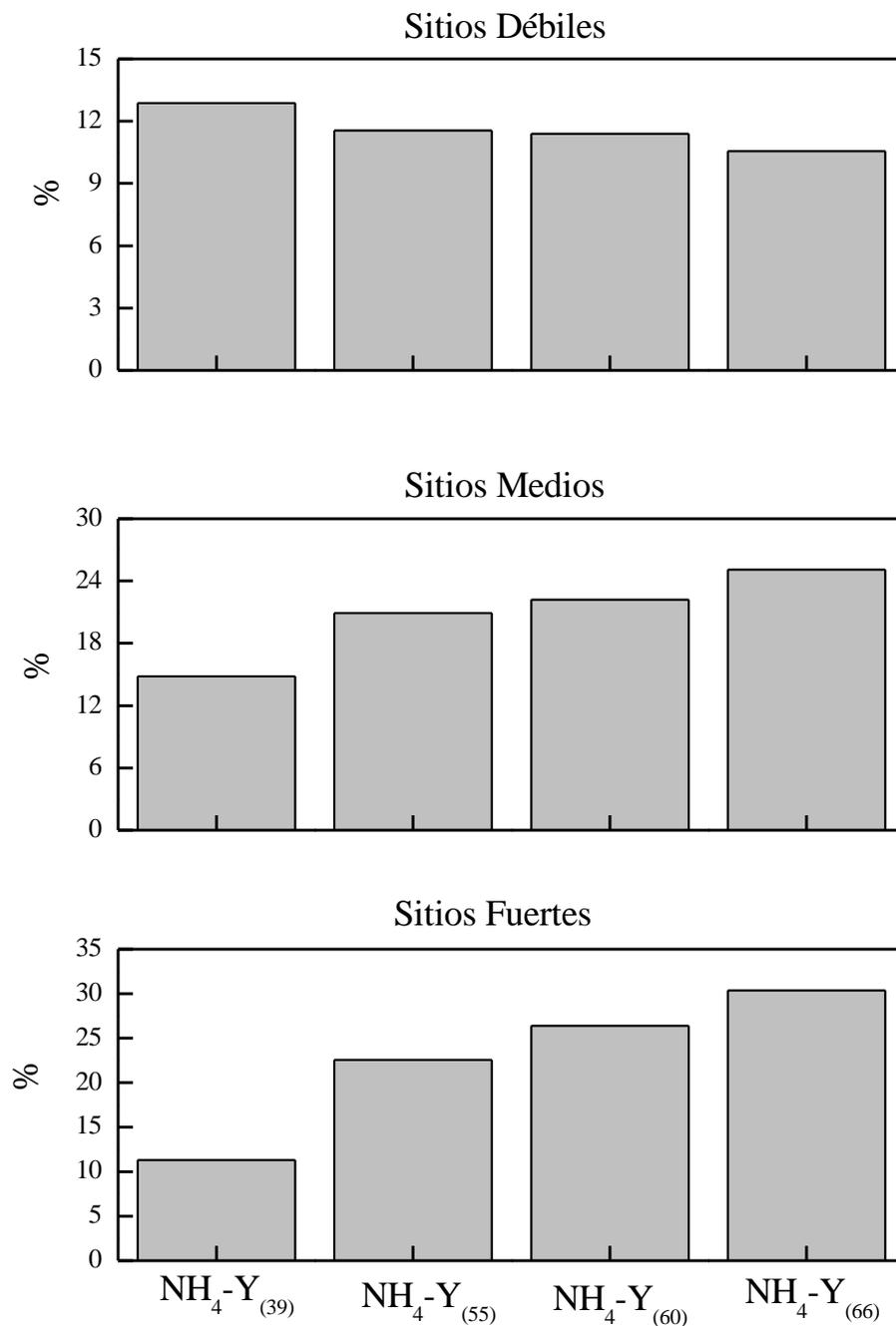


Figura 3.26 Distribución de fuerza ácida con respecto al número de intercambio.

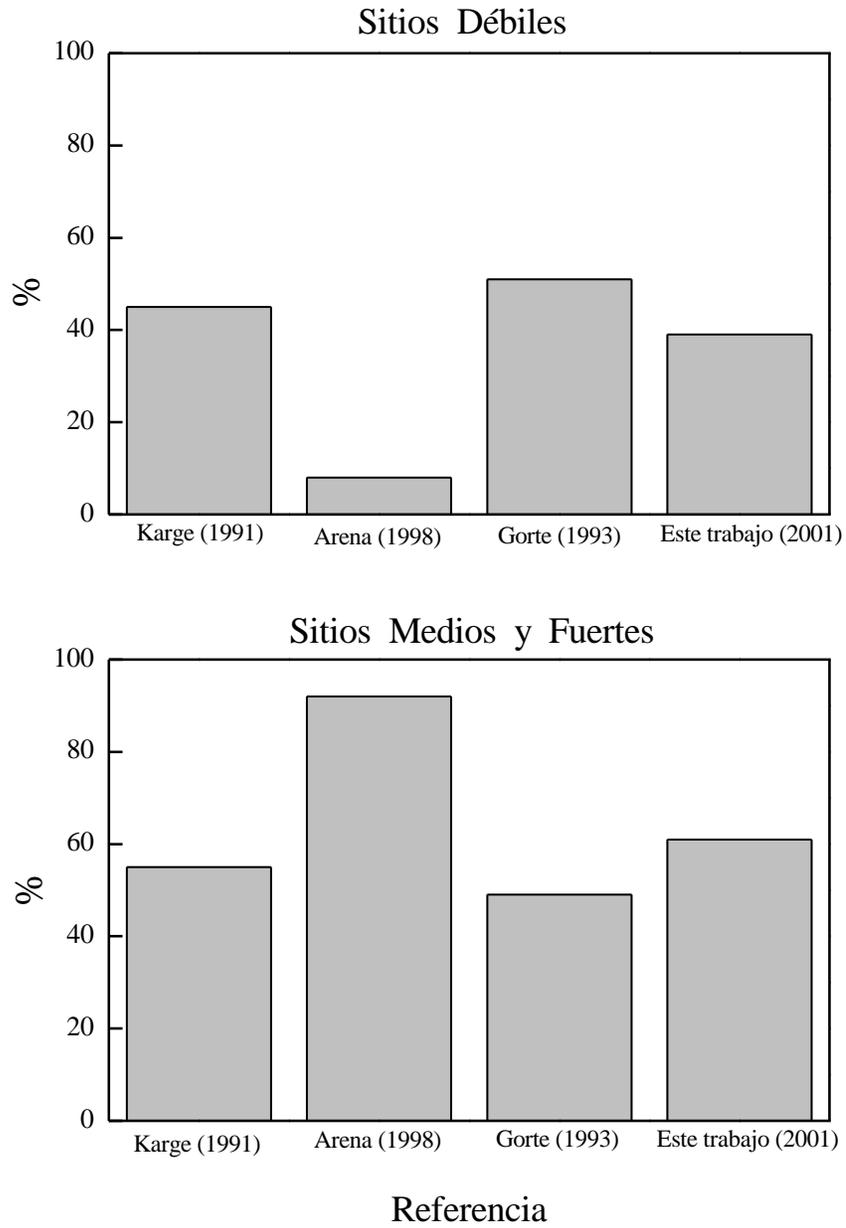


Figura 3.27 Esquema comparativo de la asignación de fuerza ácida de diferentes autores.

3.6.2 Desorción de NH₃ A temperatura programada (TPD).

Con el fin de verificar la reversibilidad del proceso de generación de sitios ácidos, se realizó la DTP del NH₃ de las zeolitas NH₄-Y₍₃₉₎ y NH₄-Y₍₆₆₎ previamente calcinadas a 550 °C en flujo de aire, para obtener la forma protónica (H-Y₍₃₉₎ y H-Y₍₆₆₎). De la misma forma que en caso del proceso de eliminación de amoniaco a partir de la DETP de las zeolitas NH₄-Y, la determinación del número de sitios y su distribución de fuerza ácida se realizó haciendo la desconvolución de los espectros de masas del NH₃ ($\frac{m}{e} = 16$). En las Figuras 3.28 y 3.29 se presentan los espectros de masas obtenidos y su desconvolución y la Tabla 3.22 presenta el intervalo de temperatura y el porcentaje de cada sitio en las zeolitas protónicas.

Tabla 3.22 Porcentaje de NH₃ desorbido de las zeolitas H-Y

% Sitio	Débil	Medio	Fuerte	r*
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	
H-Y₍₃₉₎	28	43	29	0.998
H-Y₍₆₆₎	19	36	45	0.997

*r = factor de correlación en las desconvolución

Karge y *col.* (1991) y Arena y *col.* (1998), proponen que la cantidad y distribución de fuerza de los sitios determinados por la eliminación de NH₃ intercambiado durante la DETP y los calculados a partir de la desorción de NH₃ adsorbido (DTP) en zeolitas H-Y, no cambian, es decir, el proceso se considera reversible.

Esto se confirma al comparar los datos de las Tablas 3.21 y 3.22 Lo que sugiere que la posición de los sitios no cambia y la estructura de la zeolita no se modifica durante el intercambio y la calcinación de las zeolitas de este trabajo. Se puede observar también que la cantidad obtenida de cada sitio por las técnicas de temperatura programada concuerdan con las obtenidas por TG-AR.

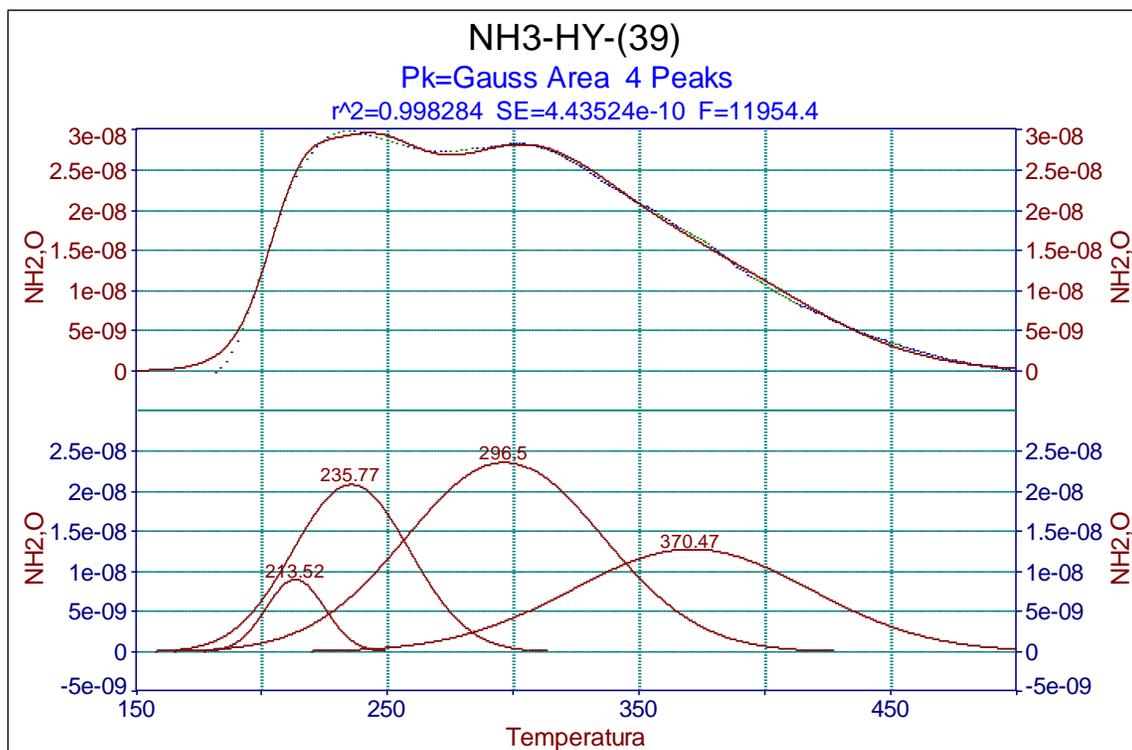


Figura 3.28. (—)DTP de NH₃ en las H-Y₍₃₉₎;
 (···) desconvolución del espectro de masas del NH₃ ($\frac{m}{e} = 16$)

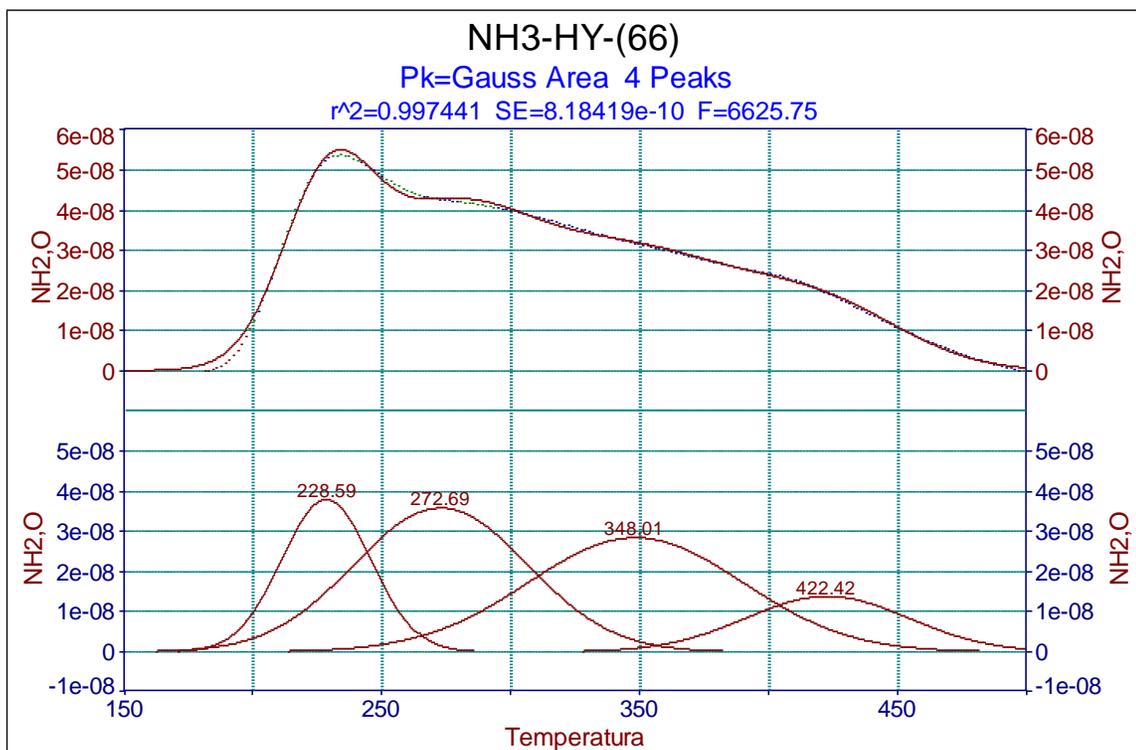


Figura 3.29. (—)DTP de NH₃ en las H-Y₍₆₆₎;
 (···) desconvolución del espectro de masas del NH₃ ($\frac{m}{e} = 16$)

CAPÍTULO IV

4. DISCUSIÓN GENERAL.

En la Tabla 3.22 se presenta un resumen de los resultados encontrados en este trabajo.

Tabla 3.22 Caracterización de las propiedades texturales

	Si/Al		A _o , Å	A _e , m ² /g
	AA	DRX	DRX	Adsorción de N ₂
Na-Y*	< 1.5	< 1.5	25.0- 24.18	950
Na-Y	2.43	2.27	24.70	1053
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	2.36	2.15	24.72	1022
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	2.40	2.21	24.71	1035
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	2.40	2.21	24.73	1031
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	2.39	2.09	24.73	1002

* Literatura

Tabla 3.23 Determinación de sitios ácidos débiles en la zeolita H-Y

	% de Sitios Débiles		
	TG-AR/MS	DETP/MS	TPD-NH ₃ /MS
	De 190 a 260 °C	De 180 a 240 °C	De 180 a 240 °C
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	66	33	28
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	40	21	-
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	38	19	-
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	36	16	19

Tabla 3.23 Determinación de sitios ácidos medios y fuertes en la zeolita H-Y

	% de Sitios medios y fuertes		
	TG-AR/MS	DETP/MS	TPD-NH ₃ /MS
	De 260 a 450 °C	De 240 a 420 °C	De 240 a 420
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	34	67	72
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	60	79	-
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	62	81	-
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	64	84	81

Tabla 3.14. Cuantificación de sitios Brönsted en la zeolita NH₄-Y a partir de TG-AR.

Muestra	NH ₄ -Y ₍₃₉₎	NH ₄ -Y ₍₅₅₎	NH ₄ -Y ₍₆₀₎	NH ₄ -Y ₍₆₆₎
Sitio débil, mmol/g (De 190 a 260 °C)	0.85	0.89	0.93	0.97
%	66	40	38	36
Sitios medios y fuertes, mmol/g (De 260 a 450 °C)	0.45	1.35	1.48	1.70
%	34	60	62	64
Sitios Totales, mmol/g	1.30	2.2	2.41	2.67
Densidad x 10 ³ , mmol/m ²	1.27	2.1	2.3	2.66

Tabla 3.16. Cuantificación de NH₃ desorbido de zeolitas H-Y.

Muestra	NH ₃ -HY ₍₃₉₎	NH ₃ -HY ₍₆₆₎
Sitio débil, mmol/g (De 180 a 264 °C)	0.82	0.96
%	72	36
Sitios medios y fuertes, mmol/g (De 264 a 450 °C)	0.32	1.70
%	28	64
Sitios Totales, mmol/g	1.14	2.66

Tabla 3.19 Porcentaje de sitios Brönsted en las zeolitas NH₄-Y por desconvolución del espectro de masa (m/e= 16) durante la DETP

% Sitios	Débiles	Medios	Fuertes	r*
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	33	38	29	0.999
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	21	38	41	0.998
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	19	37	44	0.999
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	16	38	46	0.999

*r = factor de correlación en la desconvolución

Tabla 3.20 Distribución de sitios Brönsted en la zeolita H-Y con respecto al %de intercambio

% Sitios	Débiles	Medios	Fuertes	r*
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	% total de sitios B.
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	13	15	11	39
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	12	21	22	55
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	11	22	27	60
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	11	25	30	66

Tabla 3.22 Porcentaje de NH₃ desorbido de las zeolitas H-Y

% Sitio	Débil	Medio	Fuerte	r*
Temperatura, °C	180-240	240-300	300-420	
H-Y ₍₃₉₎	28	43	29	0.998
H-Y ₍₆₆₎	19	36	45	0.997

*r = factor de correlación en las desconvolución

CONCLUSIONES

El porcentaje de intercambio en zeolitas NH₄-Y se cuantificó a partir del balance de masa del Na⁺ en la zeolita antes y después de los intercambios, y se asignó una distribución de NH₄⁺ en la zeolitas. La cantidad de Na⁺ en los sitios SI permanece constante durante el intercambio.

Del 71 % de los iones Na⁺ en la Na-Y, el 14 % se encuentran en los sitios SIII y por su posición en la estructura β estos se intercambian fácilmente. En los sitios SII, la cantidad de iones NH₄⁺ aumenta con el grado de intercambio.

El área específica, el diámetro promedio de poro y el parámetro de red (a₀) de las zeolitas intercambiadas permanecen prácticamente constantes con respecto a la zeolita Na-Y (A_e=1000 cm³/g zeolita, d_μ= 8 Å y a₀= 24.74 Å).

-

La máxima pérdida de cristalinidad fue 13%. Esto se debe a la disminución en la intensidad de los difractogramas por a la presencia de NH₄⁺ que sustituye al Na⁺ [Rabo, 1990]. La cantidad de Al determinada por análisis químico permanece constante, por lo cual la disminución en cristalinidad no se debe a la desaluminación.

Por medio de la caracterización por espectroscopía IR se verificó que la estructura de las zeolitas no cambia durante el proceso de intercambio. Se encontraron evidencias de iones H₃O⁺ presentes desde la síntesis de la zeolita Na-Y. A partir de las bandas 3250 y 1385 cm⁻¹ se determinó la naturaleza Brönsted de los sitios en los que se intercambiaron los iones NH₄⁺ [Uytterhoven, 1965; Basila, 1967].

Por la desconvolución de los patrones de DETP se encontraron tres tipos de sitios Brönsted: Débiles (D), Medios (M) y Fuertes (F). Esto con base en la temperatura a la cual aparece la máxima señal. A partir del área de las gaussianas se calculó el porcentaje de cada sitio.

La cantidad de sitios débiles permanece prácticamente constante desde intercambios del 39%. Esto sugiere, que los sitios débiles son de más fácil acceso. Al incrementar los iones NH_4^+ en la zeolita, la fracción de sitios fuertes y medios aumenta. Este incremento es mayor para los sitios fuertes.

La mayor distribución de fuerza ácida puede atribuirse a los sitios localizados en la estructura β en los SI' y SII, los cuales son los de mayor población en de la zeolita.

La cantidad y distribución de fuerza de los sitios determinados por la eliminación de NH_3 intercambiado durante la DETP y los calculados a partir de la desorción de NH_3 adsorbido (DTP) en zeolitas H-Y, no cambian, es decir, el proceso es reversible. Este resultado es importante, ya que los resultados de distribución y fuerza ácida reportados en la literatura no son equivalentes.

La TG-AR de la zeolitas Na-Y permite definir cuatro etapas en la eliminación de H_2O de estos materiales. Estas se asignaron a:

- I.- Eliminación del H_2O físicamente adsorbida. Esta no tiene una fuerte interacción con la estructura de la zeolita, por lo que se elimina en un intervalo de temperatura relativamente bajo.
- II.- Remoción de H_2O que interactúa con los cationes de intercambio.
- III.- Desprendimiento de H_2O asociada a la estructura de la zeolita.
- IV.- Eliminación del agua remanente.

En las zeolitas $\text{NH}_4\text{-Y}$ se observaron los siguientes tres procesos por medio de TG-AR:

- * Eliminación de H_2O
- * Descomposición del NH_4^+ a NH_3
- * Deshidroxilación de la estructura de la zeolita

El proceso de eliminación de H₂O en estas muestras ocurre en las mismas etapas y rangos de temperatura que los discutidas para la Na-Y. La eliminación del NH₃, producto de la descomposición térmica de los iones NH₄⁺ intercambiados se realiza entre 180 y 450 °C en una o dos etapas, dependiendo del grado de intercambio.

En las cuatro muestras intercambiadas ocurre la deshidroxilación de la zeolita H-Y con la formación consecuente de sitios ácidos de Lewis. La formación de estos depende del grado de intercambio.

El proceso de eliminación del H₂O y la descomposición del NH₄⁺ a NH₃ en las dos etapa I y II genera una E_a intervalo de 50-150 kJ/mol, los cuales son característicos de los procesos controlados por reacción-difusión [Fogler, 1992]. La formación de H₂O debido a la deshidroxilación de sitios Brønsted, se genera una E_a promedio de 280 kJ/mol, debida al rompimiento de un enlace O-Al (formación de Al trigonal) por cada dos sitios Brønsted.

BIBLIOGRAFIA

- Angell C. L. and Schaffer P. C. *J. Phy. Chem.* **69** (1965) 3463-3470.
- Arena F., Dario R., Parmaliana A. *Apply. Catal.* **170**, **6** (1998) 127-137.
- Bekkum van, E.M. Flanigen, J.C. Jansen. INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE. H.; Ed. Elsevier, 1991.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, T. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- Breck D.W., ZEOLITE MOLECULAR SIEVES STRUCTURE, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons, NY (1974).
- Falconer J. L and Schwarz J. A.. *Catal. Rev. –Sci. Eng.* **25**, **2** (1983) 141-227.
- Flynn J.H., L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A. **70** (1966) 487.
- Fogler H.S., ELEMENTS OF CHEMICAL REACTION ENGINEERING, Prentice Hall, 2nd Ed. N.J. (1992).
- Friedman H., *J. Polym. Sci. C* **6** (1964-1965) 183.
- Gorte, J and R. *J. Catal.* **75** (1982) 164.
- Gorte, J, Demmin R.A., *R. J. Catal.* **90** (1984) 32.
- Gorte, J. Biaglow A.I., Parrillo D. *J. Catal.* **144** (1993) 193.
- Hall W.K., ACIDITY AND BASICITY IN HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS, G. Ertl H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds), Wiley-VCH (1997) Vol. 2.
- Herman A. Szymanski, Dennis N. Stamires, and Gregory R. Linch. *J. Opt. Soc. Ame.* **50**, **12** (1960) 1323-1328.
- Howard S. Sherry. *J. Phy Chem.* **70** (1966) 1158-1168.
- Karge H., Hellmut G., Dondur V., and J. Weitkamp. *J. Phy. Chem.* **95**, **4** (1991) 283-288.
- Langmuir, I. *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 2221 (1916)

- Marel H.M.van der & H. 18.- ATLAS OF INFRARED SPECTROSCOPY OF CLAY.
Butterworth-Heineann, 1976, p.p.1-7
- Meier W.M. and Olson D.H., ATLAS OF ZEOLITE STRUCTURE TYPES. Ed.
Butterworth-Heineann, 1992. p.p.96-97
- Mayfair C. Kung and Harold H. Kung. *Catal Rev. –Sci. Eng.* 27, **3** (1985) 425-460.
- Michael R. Basila and Theodore R. Kantner. *J. Phy. Chem.* 71, **3** (19967) 467-472.
- Miki Niwa, and Yuichi Murakami. *J. Catal* **85** (1984) 362-369.
- Ozawa T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38** (1965) 1881.
- Orozco, F. ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO. Ed. Porrúa, S. A. México, 1987.
- Rabo J. A. and Gajda G. *J. Catal Rev. – Sci. Eng.* 31, **4** (1989-90) 385-430.
- Saito A.,and Foley H.C. *AIChE Journal* 37, **3** (1991) 429-435.
- Smart L., E. Moore. QUÍMICA DEL ESTADO SOLIDO.; Ed. Addison-Wesley
Iberoamericana, 1995.
- Szostak R., Molecular Sieves Principles of Sythesis and Identification, Van Nostrand
Reinhold, NY (1989).
- Topsoe Nan-Yu, Karsten Pedersen, and Eric G. Derouane. *J. Catal* **70** (1981) 41-52.
- Uytterhoeven J.B., L.G. Christner, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.* **69**(1965) 2117
- .Uytterhoeven J. B., L. G. Christner, and W. Keith Hall. *J. Phy. Chem.* **69**, **10** (1966) 2117-
2126.
- Uytterhoeven J. B., B. K. G. Theng and E. Vansat. *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 3370-3382.
- Von Ballmoos R. and Higgins.- ZEOLITES. Collection of simulated XRD powder patterns for
zeolites. Ed. Butterworth-Heinemann, 1990. p.p.392S-393S
- Vyazovkin, C.A. Wight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48** (1997) 125.

APÉNDICE A

NOMENCLATURA

Na-Y	Zeolita sintética tipo Na-Y (original)	
NH ₄ -Y ₍₃₉₎	Zeolita con un intercambio*	
NH ₄ -Y ₍₅₅₎	Zeolita con dos intercambios*	
NH ₄ -Y ₍₆₀₎	Zeolita con tres intercambios*	
NH ₄ -Y ₍₆₆₎	Zeolita con cuatro intercambios*	
H-Y	Zeolita protónica	
TG-AR	Termogravimetría de alta resolución	
TPD-NH ₃	Termodesorción programada de NH ₃	
IR	Espectroscopía de infrarojo	
DRX	Difracción de rayos X	
m	Masa	[mg]
m _i	Masa inicial	[mg]
m _t	Masa al tiempo t	[mg]
m _f	Masa final	[mg]
T	Temperatura	[°C]
t	Tiempo	[min]
β	Tasa de calentamiento	[°C/min]
E_a	Energía de activación	[kJ/mol]
S _e	Área superficial específica	[cm ² /g]
d _{μ}	Diámetro de micro poros	[Å]
V _{μ}	Volumen de microporos	[cm ³ /g]
A _o	Parámetro de red	[Å]
α	Grado de conversión	$\left[\frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \right]$
ASTM	American Society for Testing and Materials	

* El número entre paréntesis corresponde al grado de intercambio.

APÉNDICE B

ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrometría de absorción atómica (AA) consiste en la emisión de luz de una determinada longitud de onda que incide sobre un átomo libre en estado fundamental. El átomo absorbe energía y pasa al estado excitado. Cuando la emisión de luz del elemento dado pasa a través de una flama que contiene átomos del mismo elemento en estado fundamental, la intensidad de la luz emitida disminuye siendo de la misma magnitud que la del elemento existente en la flama.

Para calcular la absorción de luz emitida por el elemento se utiliza la ecuación de la ley de Beer, la cual establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes, (Richard, 1979)

En la Tabla B.1 se presentan las condiciones de operación que se emplearon en el espectrofotómetro de AA (Spectra AA-20 Varian).

Tabla B.1. Condiciones de operación del espectrofotómetro de AA

Elemento	λ (nm)	Apertura espectral	Flama
Si	309.3	0.7	Óxido nitroso / Acetileno
Al	251.6	0.2	Óxido nitroso / Acetileno
Na	589.0	0.2	Aire / Acetileno

APÉNDICE C

ADSORCIÓN FÍSICA DE NITRÓGENO

Para determinar el área específica de un sólido es necesario cuantificar la cantidad adsorbida de un gas en un rango de temperaturas bajas (0.4 a 0.3 atm), ya que bajo estas condiciones se forma una capa monomoléculas de adsorbato en el sólido. Esta se ubica en la parte inferior de la región lineal de la isoterma de adsorción. El adsorbato utilizado fue el nitrógeno y se emplearon las ecuaciones de Langmuir y BET.

La ecuación de la isoterma de Langmuir (I. Langmuir, 1916) es:

$$\frac{P/P_0}{W} = \frac{1}{CW_m} + \frac{P/P_0}{W_m} \quad (C-1)$$

Ecuación de la isoterma BET (Brunauer, Emmett, y Teller, 1938):

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (C-2)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido [cm^3/g], a temperatura y presión estándares .

V_m = Volumen de un capa de gas [cm^3/g], a temperatura y presión estándares.

P = Presión relativa del gas, atm.

P_0 = Presión de vapor, atm.

C = Constante para cada sistema gas-sólido, mol/gr.

El tamaño promedio de poro se determino por el método *SF* (A. Saito y H. Foley, 1991), que utiliza las siguientes suposiciones:

- 1.- Los poros son cilíndricos, de longitud infinita, pero de radio finito.
- 2.- La extensión de la pared del cilindro es una sola capa átomos, óxidos en el caso de las zeolitas, por lo que se toma un potencial de interacción continuo.
- 3.- La adsorción ocurre solo dentro de las paredes del cilindro, en la región de micro poros.
- 4.- La interacción de la adsorción ocurre solo entre el adsorbente y el adsorbato.

Bajo en estas suposiciones, la energía potencial es función de r , la distancia central axial y de las propiedades del adsorbato y del adsorbente, esto es, su diámetro, su polaridad, afinidad y densidad (moléculas /cm³).

El método SF fue creado como un método alternativo al método de HK (Horvath-Kawazoe), con la diferencia de la geometría considerada. Ambos métodos establecen el calculo para la determinación del tamaño de poro en materiales microporosos de una manera independiente a la Ecuación de Kelvin.

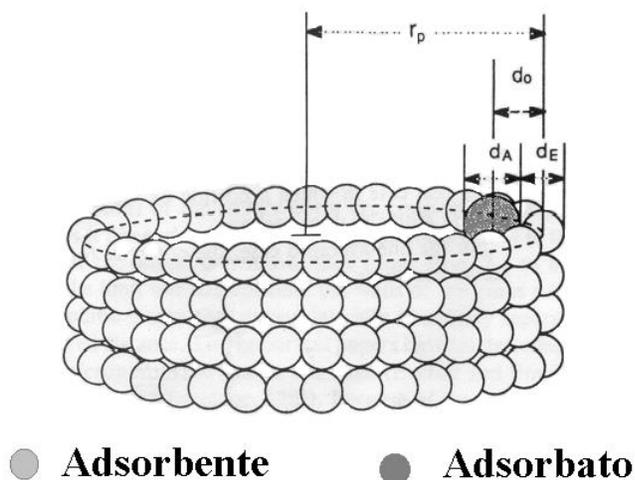


Figura C.1 Esquema del sistema geométrico considerado en el método SF.

El método SF, expresa el potencial de adsorción de la apertura (r_p) del cilindro en función del radio de poro efectivo (r_p-d_o) como:

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) = \frac{3\pi K}{4} * \frac{(N_S A_S + N_A A_A)}{\left(\frac{d}{2}\right)^4} * \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{1}{k+1} \right) G \quad (C.3)$$

Donde:

$$G = \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right) \right]^{2k} \left[\left(\frac{21}{32} \right) a_k \left(\frac{d}{D} \right)^{10} - b_k \left(\frac{d}{D} \right)^4 \right] \quad (C.4)$$

$$a_k = \left(\frac{-4.5 - k}{k} \right)^2 \quad (C.5)$$

$$b_k = \left(\frac{-1.5 - k}{k} \right)^2 \quad (C.6)$$

donde:

K = número de Avogadro

N_S = número de átomos por unidad de área de adsorbente

N_A = número de moléculas por unidad de área del adsorbente

$d = d_S + d_A$

d_S = diámetro de la molécula del adsorbente

d_A = diámetro de la molécula del adsorbato

D = diámetro del cilindro

APÉNDICE D

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica consiste en emitir radiaciones de rayos X, produciendo la excitación de los átomos del sólido en el que inciden, a través de una energía luminosa emitida por un fotón que incide sobre él mismo, desviando los electrones de los átomos que se encuentran ordenados formando cristales. El efecto del bombardeo electrónico produce un patrón de difracción de rayos X, el cual es característico de cada sólido, ya que depende de la naturaleza del mismo.

El difractorómetro utilizado está equipado con tubo de ánodo de Cu y monocromador de haz secundario. Las condiciones de operación fueron las siguientes:

Voltaje y corriente	35 Kv; 25 mA
Velocidad de barrido	2 ° θ/min
Temperatura	Ambiente

El tamaño de celda, A_o , fue calculado de acuerdo a la ley de Bragg y con los índices de Miller (hkl) correspondientes a la zeolita tipo Y:

$$A_o = \frac{hkl}{\text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right)} = \frac{5.769}{\text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (\text{D-1})$$

La relación entre el tamaño de celda y el número de átomos de aluminio (N_{Al}) de la celda unitaria fue determinada experimentalmente por Shon y *col.* (1986) y está dada por la regresión lineal siguiente:

$$N_{Al} = 107.1 (A_o - 24.238) \quad (\text{D-2})$$

Para determinar la relación Si/Al, Breck (1974) considera 192 tetraedros totales (AlO₄ o SiO₄) por celda unitaria y relaciona el tamaño de celda al número de átomos de Al en la estructura mediante la ecuación:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \left(\frac{192}{N_{\text{Al}}} \right) - 1 \quad (\text{D-3})$$

Para determinar la cristalinidad en la Na-Y, las reflexiones características de la zeolita tipo Y son en grados θ : 20.40, 23.67, 27.06, 29.64, 30,72 y 31.40.

Para evaluar la pérdida de cristalinidad durante el intercambio, se utilizó la ec. (D-4), en donde las intensidades son las correspondientes a los picos en los grados anteriormente mencionados.

$$\% \text{ de cristalinidad} = \frac{\sum \text{intensidades NH}_4}{\sum \text{intensidades Na - Y}} \quad (\text{D-4})$$

APÉNDICE E

TERMOGRAVIMETRÍA DE ALTA RESOLUCIÓN

En la termogravimetría de alta resolución una propiedad x del sólido varía en el tiempo siguiendo un programa determinado. La temperatura se subordina a dicho programa a condiciones de grado de conversión (α) constante. Esta característica permite analizar la TG-AR en experimentos realizados a diferentes tasas de calentamiento por el método de isoconversión. Así, definiendo grado de conversión α (T) constante:

$$\alpha(T) = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (\text{E-1})$$

En este caso, la tasa de reacción depende únicamente de la temperatura. Por lo tanto, la evaluación cinética de los procesos que ocurren en las zeolitas al pasar de su forma amónica a la protónica se realizó a partir de la ecuación clásica que define la velocidad de reacción en procesos de cinética heterogénea:

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = k f(\alpha) \quad (\text{E-2})$$

Siendo k la constante cinética dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{E-3})$$

Sustituyendo la Ecuación (E-3) en la (E-2) y, utilizando un grado de conversión y temperatura seleccionadas en dos experimentos con diferente tasa de calentamiento:

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_1 = A \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) \right] f(\alpha) \quad (\text{E-4})$$

$$\left[\frac{d\alpha}{dt} \right]_2 = A \left[\exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) \right] f(\alpha) \quad (\text{E-5})$$

Donde α es el grado de transformación, A es el factor preexponencial de Arrhenius y $f(\alpha)$ depende del mecanismo de la reacción en cuestión. Si se divide la ecuación (E-4) en (E-5) y se saca el logaritmo de la expresión resultante, es posible evaluar la energía de activación de cada proceso observado en la TG-AR:

$$E_a = \left\{ R * \ln \left(\frac{(d\alpha_2/dt_2)}{(d\alpha_1/dt_1)} \right) \right\} * [(1/T_1) - (1/T_2)]^{-1} \quad (E-6)$$

En los análisis de TG-AR realizados, se calculó E_a tomando pares de valores $\left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right) - T \right]$ de los termogramas que tuvieran en común la misma composición del sólido remanente, es decir, puntos de isocomposición.

Para la determinación del mecanismo de reacción en los procesos observados en la TG-AR, se utilizó la ecuación básica que define el grado de reacción en procesos de cinética heterogénea como son las reacciones de descomposición térmica de sólidos del tipo simple:



Normalmente, las funciones básicas que se derivan suponiendo modelos ideales simples, se usan para el estudio cinético de reacciones en estado sólido (Haines, 1995). Si consideramos que $\left[\frac{dm}{dt} \right] = \text{constante}$ y si se combinan las ecuaciones (E-4) y (E-5) se obtiene:

$$C = A \left[\exp \left(\frac{E_a}{RT_1} \right) \right] f(\alpha) \quad (E-8)$$

Aplicando logaritmo y reacomodando la ecuación anterior llegamos a:

$$\ln [f(\alpha)] = \frac{E_a}{RT} - \ln \left(\frac{A}{C} \right) \quad (E-9)$$

Se supone que el término $-\ln \left(\frac{A}{C} \right)$ es constante, por lo que al graficar el $\ln [f(\alpha)]$ vs $\frac{1}{T}$, el valor de la pendiente estará relacionado con el término $\frac{E_a}{R}$.

APÉNDICE F

PROGRAMA PARA CALCULAR LAS E_a , FORTRAN 4.1

```

C PROGRAMMA TERMOG                                PROPOSITO      CALCULAR   $\alpha_1 = \alpha_2$ 
C
C SUBROUTINAS REQUERIDAS -ENTRADA, SALIDA
C
C DESARROLLADO POR    - JUAN MANUEL ZAMORA MATA Y SARA NUÑEZ CORREA
C AREAS DE ING. DE RECURSOS ENERGETICOS E ING. QUÍMICA  DEPTO. DE IPH
C UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA,
C
C -----
C DIMENSION A(20,20), AAA(20,20), B(20,20), BBB(20,20)
C -----
C      LECTURA DE LA PRIMERA MATRIZ DE DATOS
C
C      SE UTILIZAN LAS SUBROUTINAS ENTRADA Y SALIDA
C      CALL ENTRADA(JFLAG)
C      CALL SALIDA(KFLAG)
C
C      LECTURA DE INFORMACION. EN ESTE CASO SE LEE
C      LA PRIMERA MATRIZ DE DATOS EXPERIMENTALES.
C          20 READ(5,*) M,N
C          DO 21 I=1,M
C            READ(5,*) (A(I,J), J=1,N)
C          21 CONTINUE
C
C      SE ALMACENA LA PRIMEAR MATRIZ
C          DO 31 I=1,M
C            DO 30 J=1,N
C              AAA(I,J)=A(I,J)
C          30 CONTINUE
C          31 CONTINUE
C
C      SE PROCEDE A PRESENTAR RESULTADOS
C          WRITE(6,*)'LA PRIMER MATRIZ DE DATOS ES LA SIGUIENTE:'
C          DO 40 I=1,M
C            WRITE(6,110) (AAA(I,J), J=1,N)
C          40 CONTINUE
C          WRITE(6,*) '
C
C      SI SE LEYO DE UN ARCHIVO DE DATOS SE CIERRA
C      LA UNIDAD DE LECTURA (5)
C          IF (JFLAG.EQ.2) CLOSE(5)
C
C      SI SE MANDARON LOS RESULTADOS A UN ARCHIVO O IMPRESORA
C      SE CIERRA LA UNIDAD (6)
C          IF (KFLAG.EQ.2.OR.KFLAG.EQ.3) CLOSE(6)
C
C -----
C      LECTURA DE LA SEGUNDA MATRIZ DE DATOS
C
C      SE UTILIZAN LAS SUBROUTINAS ENTRADA Y SALIDA
C      CALL ENTRADA(JFLAG)
C      CALL SALIDA(KFLAG)
C
C      LECTURA DE INFORMACION. EN ESTE CASO SE LEE
C      LA SEGUNDA MATRIZ DE DATOS EXPERIMENTALES.
C          120 READ(5,*) M1,N1
C          DO 121 I=1,M1
C            READ(5,*) (B(I,J), J=1,N1)
C          121 CONTINUE
C
C      SE ALMACENA LA PRIMEAR MATRIZ
C          DO 131 I=1,M1
C            DO 130 J=1,N1
C              BBB(I,J)=B(I,J)
C          130 CONTINUE
C
C      SE PROCEDE A PRESENTAR LA MATRIZ LEIDA
C          WRITE(6,*)'LA SEGUNDA MATRIZ DE DATOS ES LA SIGUIENTE:'
C          DO 140 I=1,M1
C            WRITE(6,110) (BBB(I,J), J=1,N1)
C          140 CONTINUE

```

```

WRITE(6,*)' '
C      SI SE LEYO DE UN ARCHIVO DE DATOS SE CIERRA
C      LA UNIDAD DE LECTURA (5)
          IF (JFLAG.EQ.2) CLOSE(5)

C      SI SE MANDARON LOS RESULTADOS A UN ARCHIVO O IMPRESORA
C      SE CIERRA LA UNIDAD (6)
          IF (KFLAG.EQ.2.OR.KFLAG.EQ.3) CLOSE(6)

C      -----
C      AQUI EMPIEZA CALCULO
          EPS=0.00015

          CALL SALIDA(KFLAG)

C      SE COMPARA LA CUARTA COLUMNA DE LAS MATRICES
          DO 231 I=1,M
          DO 230 J=1,M1

          IF (AAA(I,4).GT.BBB(J,4)) THEN
              DIF=AAA(I,4)-BBB(J,4)
              ELSE
              DIF=BBB(J,4)-AAA(I,4)
          END IF

          IF (DIF.LT.EPS) THEN

DERIVADAS
          IF (I.EQ.1) THEN
              DER1=(C(2,3)-C(1,3))/(C(2,1)-C(1,1))
              ELSE
              DIF1=1.23
          END IF

              WRITE(6,111)
              I,AAA(I,1),AAA(I,2),AAA(I,3),AAA(I,4),
              J,BBB(J,1),BBB(J,2),BBB(J,3),BBB(J,4),
              DIF
              ELSE
              END IF

          230      CONTINUE
          231      CONTINUE

C      SI SE MANDARON LOS RESULTADOS A UN ARCHIVO O IMPRESORA
C      SE CIERRA LA UNIDAD (6)
          IF (KFLAG.EQ.2.OR.KFLAG.EQ.3) CLOSE(6)

C      -----
          110      FORMAT(10F10.5)
          111      FORMAT(15,4F10.5," ",15,4F10.5," ",F10.5)
          1000 STOP
          END

C      -----
C      SUBROUTINA ENTRADA

C      PROPOSITO          DAR LA OPCION DE INTRODUCIR INFORMACION
C                        A UN PROGRAMA A TRAVES DE TECLADO O UN BANCO DE DATOS.
C                        TAMBIEN PERMITE INSPECCIONAR ARCHIVOS.

C      USO              CALL ENTRADA(JFLAG)

C      ARGUMENTOS          JFLAG - PARAMETRO QUE INDICA LA OPCION ELEGIDA SALE
C      DE LA SUBROUTINA ENTRADA HACIA EL PROGRAMA QUE LA LLAMA JFLAG=1 INDICA
C      ENTRADA DE INFORMACION USANDO EL TECLADO FLAG=2 INDICA ENTRADA DE
C      INFORMACION A TRAVES DE UN ARCHIVO DE DATOS.
C      -----
          SUBROUTINE ENTRADA(JFLAG)
          CHARACTER*64 FILENAME
          CHARACTER*1 ROW(80)

C      SE INDICAN LAS OPCIONES
          WRITE(*,*)
          WRITE(*,*) ENTRADA.'
          WRITE(*,*) ACCESO DE DATOS PARA EJECUCION DE PROGRAMA.'
          WRITE(*,*) INDICA LA FORMA EN QUE SE PROCEDERA.'
          WRITE(*,*) 1 INTRODUCCION DE DATOS POR TECLADO.'
          WRITE(*,*) 2 LECTURA DE DATOS DE UN ARCHIVO.'
          WRITE(*,*) 3 INSPECCION DE UN ARCHIVO DE DATOS.'
          WRITE(*,*) 4 SE ABORTA EJECUCION DEL PROGRAMA.'

```

```

C      SE LEE LA OPCION
      READ(*,*) IOPTION
      IF (IOPTION.EQ.2) GO TO 20
      IF (IOPTION.EQ.3) GO TO 30
      IF (IOPTION.EQ.4) STOP

C      SE INTRODUCIRAN DATOS POR TECLADO
      10      JFLAG=1
      RETURN

C      SE INTRODUCIRAN LOS DATOS DE UN ARCHIVO
      20      WRITE(*,21)
      21      FORMAT(' NOMBRE DEL ARCHIVO DE DATOS?')
      READ(*,22) FILENAME
      22      FORMAT(A)
      OPEN(UNIT=5,FILE=FILENAME)
      JFLAG=2
      RETURN

C      SE INSPECCIONARA UN ARCHIVO DE DATOS Y
C      SE VUELVE A LAS OPCIONES
      30      WRITE(*,31)
      31      FORMAT(' NOMBRE DEL ARCHIVO A INSPECCIONAR?')
      READ(*,32) FILENAME
      32      FORMAT(A)
      OPEN(UNIT=5,FILE=FILENAME,STATUS='OLD')
      33      READ(5,'(80A1)',END=34) (ROW(I),I=1,80)
      WRITE(*,*) (ROW(I),I=1,80)
      GO TO 33
      34      WRITE(*,*) TERMINA INSPECCION DE 'FILENAME'
      WRITE(*,*)
      CLOSE(5)
      GO TO 5
                                          END
-----
C      SUBROUTINA SALIDA
C      PROPOSITO          DAR LA OPCION DE SACAR RESULTADOS DE UN PROGRAMA A
C      TRAVES DE PANTALLA, UN ARCHIVO DE RESULTADOS O IMPRESORA.
C      USO - CALL SALIDA(KFLAG)

C      ARGUMENTOS          KFLAG - PARAMETRO QUE INDICA LA OPCION ELEGIDA.
C      SALE DE LA SUBROUTINA SALIDA HACIA EL
C      PROGRAMA QUE LA LLAMA.
C      KFLAG=1 INDICA SALIDA DE RESULTADOS USANDO PANTALLA.
C      KFLAG=2 INDICA SALIDA DE RESULTADOS A TRAVES DE UN ARCHIVO.
C      KFLAG=3 INDICA SALIDA DE RESULTADOS USANDO IMPRESORA.
-----
C      SUBROUTINE SALIDA(KFLAG)
      CHARACTER*64 FILENAME

C      SE INDICAN OPCIONES
      WRITE(*,*)
      WRITE(*,*) SALIDA.'
      WRITE(*,*) INDICA MEDIO PARA PRESENTAR RESULTADOS.'
      WRITE(*,*) 1 SALIDA POR PANTALLA'
      WRITE(*,*) 2 SALIDA A UN ARCHIVO DE RESULTADOS'
      WRITE(*,*) 3 SALIDA POR IMPRESORA'

C      SE LEE LA OPCION
      READ(*,*) IOPTION
      IF (IOPTION.EQ.2) GO TO 50
      IF (IOPTION.EQ.3) GO TO 60

C      SALIDA DE RESULTADOS POR PANTALLA
      KFLAG=1
      RETURN

C      SALIDA DE RESULTADOS A UN ARCHIVO
      50      WRITE(*,*) NOMBRE DEL ARCHIVO DE RESULTADOS?'
      READ(*,51) FILENAME
      51      FORMAT(A)
      OPEN(UNIT=6,FILE=FILENAME,STATUS='UNKNOWN',ACCESS='SEQUENTIAL')
      KFLAG=2
      RETURN

C      SALIDA DE RESULTADOS POR IMPRESORA
      60      OPEN(UNIT=6,FILE='PRN',STATUS='UNKNOWN',ACCESS='SEQUENTIAL')
      KFLAG=3
      RETURN
                                          END

```