

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MERCAPTANOS CON
FTALOCIANINAS METÁLICAS ENCAPSULADAS EN
ZEOLITAS BÁSICAS

Autor:
FERNANDO J. HERNANDEZ B.
Qco. Universidad Industrial de Santander

Directores:
PhD. Edgar A., Páez Mozo
Doctor en Chemie. Fernando Martínez Ortega

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA, 2005

ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DE MERCAPTANOS CON
FTALOCIANINAS METÁLICAS ENCAPSULADAS EN
ZEOLITAS BÁSICAS

Autor:
FERNANDO J. HERNANDEZ B.
Qco. Universidad Industrial de Santander

Trabajo Presentado Como Requisito Para Optar el Título de
Magíster En Química

Directores:
PhD. Edgar A., Páez Mozo
Doctor en Chemie. Fernando Martínez Ortega

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)
UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
BUCARAMANGA, 2005

DEDICO ESTE TRABAJO A:

Luis Fernando y Nubia, mis padres quienes siempre me han acompañado en todos los momentos de alegría y tristeza, de quienes he aprendido el significado de palabras como trabajo, sacrificio, entrega y amor filial.

Mi hermosa sobrina Danna Marcela, quien con su llegada nos ha hecho experimentar a todos la alegría de ser abuelos, padres, tío y no siendo suficiente con esto, también compañeros de juego, estatuas, arlequines y hasta ventrílocuos.

MI AGRADECIMIENTO ETERNO A:

Eliza, quien en estos años me ha dado todo lo bueno que se espera de una persona tan hermosa, amistad, confidencialidad, compañerismo, afecto, muchísimo cariño y sobre todo gran comprensión.

Dr. Edgar A. Páez, quien más que un director de tesis es un gran maestro y excelente persona.

Dr. Fernando Martínez Ortega, por sus contribuciones al desarrollo del trabajo.

Juliette, Gilma, Sandra, Cristian, Carlos Alberto, William, Eduardo, Uriel, Javier, por su amistad.

Compañeros de la Maestría en Química y del Centro de Investigaciones en Catálisis por su apoyo.

La Universidad de Pamplona, especialmente a Dra. Alba Lucia Roa, a los profesores de la maestría en Química y a su director Dr. Alfonso Quijano y compañeros del Departamento de Química por su excelente acogida.

ÍNDICE

	Pág.
CAPITULO 1. Introducción y Justificación.	-1-
INTRODUCCIÓN	-2-
CAPITULO 2. Marco Teórico	-5-
2.1. MERCAPTANOS EN GASOLINAS	-6-
2.1.1. Proceso de Oxidación de Mercaptanos: Merox	-8-
2.1.2. Descripción Del Proceso Merox	-9-
2.1.2.1. Etapas del proceso Merox	-9-
2.1.3. Catalizadores Merox y Mecanismo del proceso	-11-
2.1.3.1. Ftalocianinas como Catalizadores del Proceso Merox	-14-
2.2. ZEOLITAS. SOPORTES CATALÍTICOS BASICOS	-16-
2.2.1. Definición	-16-
2.2.2. Zeolitas Básicas	-17-
2.2.2.1. Características generales de las zeolitas	-18-
2.2.2.2. Sitios básicos en la zeolita	-22-
2.2.3 Caracterización de la basicidad de una zeolita	-28-
2.2.3.1. Caracterización experimental	-29-
2.2.3.2. Uso de moléculas sonda	-32-
CAPITULO 3. Síntesis de Catalizadores y estudios de oxidación del 2-mercaptoetanol utilizando ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas.	-37-
3.1. PARTE EXPERIMENTAL	-38-
3.1.1. Estudio de la adsorción de sustrato, patrón interno y producto en la zeolita	-38-
3.1.2. Intercambio catiónico de cobalto en la zeolita Y	-39-
3.1.3. Síntesis de ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y.	-39-

3.1.4. Oxidación del 2-mercaptoetanol en la oscuridad	-40-
3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	-41-
3.2.1. Adsorción de sustrato, patrón interno y producto en la zeolita	-41-
3.2.2. Intercambio catiónico de cobalto en la zeolita Y	-46-
3.2.3. Síntesis y caracterización de las ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y	-49-
3.2.4. Oxidación de 2-mercaptoetanol en oscuridad.	-54-
3.2.4.1. Curvas de calibración de 2-mercaptoetanol e hidroxietildisulfuro	-55-
3.2.4.2. Pruebas de oxidación de 2-mercaptoetanol.	-56-
CAPITULO 4. Efecto de la presencia de iones alcalinos y alcalinotérreos en la actividad oxidativa de la Ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita X	-63-
4.1. PARTE EXPERIMENTAL	-64-
4.1.1. Estudio de intercambio con cationes de baja electronegatividad en la zeolita X	-64-
4.1.2 Efecto de la basicidad en las zeolitas con el intercambio	-64-
4.1.3. Efecto del intercambio de Cs posterior a la síntesis en la actividad de la ftalocianina encapsulada	-67-
4.1.4. Oxidación de 2-Mercaptoetanol con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas con metales alcalinos y alcalinotérreos.	-67-
4.1.5. Oxidación de Mercaptanos con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas.	-68-
4.2. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	-70-
4.2.1. Intercambio con cationes de baja electronegatividad en la zeolita X	-70-
4.2.2. Medida de la basicidad en las zeolitas intercambiadas	-74-

4.2.2.1. Efecto del Intercambio de Cationes Alcalinos	-74-
4.2.2.2. Efecto del Intercambio de Cationes Alcalino-Térreos	-78-
4.2.3. Efecto de la presencia del Cs en la actividad de la ftalocianina encapsulada.	-83-
4.2.3. Oxidación de 2-Mercaptoetanol con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas con metales alcalinos y alcalinotérreos.	-88-
4.2.4. Oxidación de Mercaptanos con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas NaX y NaY.	-95-
CAPÍTULO 5. Conclusiones y recomendaciones	-100-
5.1. CONCLUSIONES	-101-
5.2. RECOMENDACIONES	-106-
ANEXOS	-108-
BIBLIOGRAFÍA	-131-

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
CAPÍTULO 1. Introducción y Justificación.	-1-
CAPÍTULO 2. Marco Teórico	-5-
Figura 2.1. Conformación estructural de una ftalocianina metálica	-15-
Figura 2.2. Relación estructural entre porfirinas, tetrabenzoporfirinas, porfirirazinas y ftalocianinas.	-15-
Figura 2.3. Distribución de ángulos y longitudes de enlace para los enlaces TOT en la zeolita.	-19-
Figura 2.4. Distribución de los sitios activos de intercambio catiónico en la zeolita tipo Faujasita.	-20-
Figura 2.5. Representación de la distribución electroestática para un anillo D6R intercambiado con potasio (derecha) y sodio (izquierda).	-21-
Figura 2.6 Interacción del CO ₂ con un oxido	-35-
CAPITULO 3 Síntesis de Catalizadores y estudios de oxidación del 2-mercaptoetanol utilizando ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas.	-40-
Figura 3.1. Estudio de la adsorción de 2-mercaptoetanol en la zeolita X y Y	-41-
Figura 3.2. Estudio de la adsorción de patrón interno en la zeolitas X y Y e intercambiadas con cobalto.	-42-
Figura 3.3. Estudio de la adsorción del producto de oxidación en zeolita X y Y e intercambiadas con cobalto.	-43-
Figura 3.4. Estudio de la adsorción del patrón interno (tridecano) en el catalizador de Pc de cobalto encapsulada en zeolitas X y Y y oxidación del 2-hidroxietildisulfuro en lo mismos catalizadores	-45-
Figura 3.5. Estudio de la disminución de átomos de sodio por celda unidad en zeolita Y al someterlos a intercambio con cobalto.	-47-

Figura 3.6. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita Y comparada con el obtenido para la zeolita NaY sola	-49-
Figura 3.7. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita X comparada con el obtenido para la zeolita 13X sola.	-50-
Figura 3.8. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de zinc encapsulada en la zeolita X y NaY.	-50-
Figura 3.9. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobalto en zeolitas X y Y en solución después de destruida la cavidad zeolítica, sintetizadas <i>in-situ</i> a dos tiempos de intercambio de cobalto. La intensidad de la banda es proporcional a la concentración de la ftalocianina.	-51-
Figura 3.10. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cinc en zeolitas X y Y en solución después de destruida la cavidad zeolítica, sintetizadas <i>in-situ</i> a dos tiempos de intercambio de cinc. La intensidad de la banda es proporcional a la concentración de la ftalocianina.	-52-
Figura 3.11. Espectro de infrarrojo de la zeolita X y Y	-53-
Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la ftalocianina de cobalto comercial.	-53-
Figura 3.13. Espectro de infrarrojo de la ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolitas X y Y sintetizadas <i>in-situ</i> .	-54-
Figura 3.14. Curvas de calibración por el método del estándar interno, para 2-mercaptoetanol y 2-hidroxi-etil-disulfuro por cromatografía de gases.	-55-
Figura 3.15 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado del intercambio con cobalto a 70 horas.	-56-
Figura 3.16 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado del intercambio con cobalto durante 48 horas.	-57-
Figura 3.17 Resultados finales para la oxidación del 2mercaptoetnaol con ftalocianina de cobalto encapsuladas en zeolita X y Y intercambiada con cobalto durante 70 horas.	-58-
Figura 3.18 Resultados finales para la oxidación del 2mercaptoetnaol con ftalocianina de cobalto encapsuladas en zeolita X y Y intercambiada con cobalto durante 48 horas.	-59-
	-60-

Figura 3.19 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X PcZnY y PcZnX durante 70 horas.	
Figura 3.20 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X PcZnY y PcZnX durante 48 horas.	-61-
Figura 3.21 Resultados finales de la oxidación de 2mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X.	-62-
CAPITULO 4. Estudio de la Variación de la estructura básica de la zeolita X en la oxidación del 2-mercaptoetanol	-63-
Figura 4.1 Esquema de las transiciones presentadas en la absorción del Yodo y la influencia de la base.	-66-
Figura 4.2. Posiciones catiónicas en las zeolitas tipo faujasita (tipo NaX y NaY).	-71-
Figura 4.3. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con potasio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.	-74-
Figura 4.4. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.	-77-
Figura 4.5. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con magnesio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.	-79-
Figura 4.6. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con bario a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.	-80-
Figura 4.7. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con calcio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.	-81-
Figura 4.8. Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto intercambiada con Cs a Temperatura ambiente (25°C).	-84-
Figura 4.9. Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con	-85-

Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto intercambiada con Cs a 50°C (323K).

Figura 4.10. Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto en zeolita X intercambiada con Cs a 373K. -86-

Figura 4.11. Caracterización de la Ftalocianina de cobalto obtenida por síntesis in situ en zeolita X intercambiada con cationes electropositivos -90-

Figura 4.12. Estudio de la adsorción de 2-mercaptoetanol sobre zeolitas intercambiadas con cationes electropositivos. -95-

Figura 4.13. Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con K. -93-

Figura 4.14 Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con Cs. -93-

Figura 4.15. Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con Mg. -94-

Figura 4.16. Estudio de la adsorción del propanotiol en zeolita X comparado con el del 2-mercaptoetanol. -96-

Figura 4.17. Representación de la densidad electrónica del propanotiol y el 2-mercaptoetanol encontradas por HyperChem -97-

Figura 4.18. Estudio de la oxidación del propanotiol en zeolita Y y X. -98-

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag
CAPITULO 1. Introducción y Justificación.	-1-
CAPITULO 2. Marco Teórico	-5-
Tabla 2.1. Ejemplos de sólidos que pueden ser usados como soportes básicos	-17-
Tabla 2.2. Escala ácido-base de las zeolitas X y Y intercambiadas con metales alcalinos.	-25-
CAPITULO 3 Síntesis de Catalizadores y estudios de oxidación del 2-mercaptoetanol utilizando ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas.	-36-
Tabla 3.1. Resultados del estudio de adsorción de los compuestos involucrados en la reacción en zeolita X y Y a 120 minutos de adsorción.	-43-
Tabla 3.2. Resultados del estudio de adsorción del 2-hidroxietildisulfuro en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.	-45-
Tabla 3.3. Intercambios obtenidos con cobalto y zinc en zeolitas X y Y en un tiempo de 70 horas utilizados para la síntesis de las ftalocianinas metálicas.	-49-
Tabla 3.4. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto y zinc en las zeolitas X y Y	-51-
Tabla 3.5. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (70 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.	-57-
Tabla 3.6. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.	-58-
Tabla 3.7. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcZn encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.	-60-

CAPITULO 4. Estudio de la Variación de la estructura básica de la zeolita X en la oxidación del 2-mercaptoetanol	-63-
Tabla 4.1. Relación de intercambio catiónico en la zeolita X para los tiempos y temperaturas de intercambio empleados.	-70-
Tabla 4.2. Formula estructural de las zeolitas obtenidas por intercambio de metales alcalinos y alcalinotérreos	-73-
Tabla 4.4. Efecto de intercambio catiónico de metales alcalinos en la absorción del yodo.	-75-
Tabla 4.5. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto en la zeolita X intercambiada con Cs, K y Mg.	-76-
Tabla 4.6. Efecto de intercambio catiónico de magnesio en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.	-78-
Tabla 4.7. Efecto de intercambio catiónico en la zeolita X con calcio y bario en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.	-82-
Tabla 4.8. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción y posteriormente intercambiada con cesio (48 horas) a diferentes temperaturas.	-86-
Tabla 4.9. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto en la zeolita X intercambiada con Cs, K y Mg.	-89-
Tabla 4.10. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y zeolita X intercambiada con Mg, K y Cs a 120 minutos de reacción.	-92-
Tabla 4.11. Comparación de resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol y propanotiol con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y	-98-
Tabla 4.11. Resultados de la oxidación del propanotiol en la reacción con PcCo (24 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción y posteriormente intercambiada con cesio a 50°C y 90°C comparado con la oxidación del 2-mercaptoetanol .	-99-

Oxidación de Mercaptanos con Ftalocianinas Metálicas Encapsuladas en Zeolitas Básicas

Fernando José Hernández Blanco, Fernando Martínez Ortega, Edgar Alberto Páez Mozo*

Centro de Investigación en Catálisis (CICAT), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia, e-mail: fjhernandez@unipamplona.edu.co

Palabras Claves: Oxidación, Sólidos Básicos, Mercaptanos, Ftalocianinas, Zeolitas, Intercambio, Metales alcalinos, Metales alcalinotérreos, reflectancia difusa, UV.

Resumen

En el presente trabajo se estudio la oxidación del 2-mercaptoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) empleando ftalocianinas de cobalto encapsuladas en zeolitas tipo faujasita (13X y NaY) como catalizadores disponibles para aportar el medio básico para lograr la oxidación sin el empleo de agentes externos. Los catalizadores sintetizados en zeolitas X mostraron una mayor actividad que con zeolita Y, en la oxidación. No se detectó ningún efecto en la presencia de iones Cs intercambiados en la zeolita posterior a la síntesis de la ftalocianina.

Se evaluó posteriormente la influencia del intercambio de cationes alcalinos (K y Cs) y alcalinotérreos (Ba, Ca y Mg) en la basicidad de la zeolita X, midiendo cualitativamente por reflectancia difusa del UV, el desplazamiento de la banda de absorción del Yodo adsorbido en la zeolita intercambiada. Los resultados mostraron que en la medida que se incrementa la fuerza donora de la estructura de la zeolita se presenta un mayor desplazamiento en la banda de adsorción del yodo, lo que se interpreta como un aumento en la basicidad de la estructura zeolítica, mientras que los metales alcalinotérreos tienen una influencia contraria, desplazando la banda a longitudes de onda menores, lo que se interpreta como un aumento en la acidez estructural.

Lo anterior quedo corroborado al estudiar la oxidación del 2-mercaptoetanol con ftalocianinas sintetizadas posterior al intercambio de estos cationes, encontrándose un mayor porcentaje de oxidación para las obtenidas con zeolitas intercambiadas con Cs. Finalmente se evaluó la oxidación de los catalizadores empleando un mercaptano tradicional como el propanotiol encontrándose resultados similares a los obtenidos con la molécula modelo (2-mercaptoetanol).

Mercaptans Oxidation with Metallic Phthalocyanines Encapsulated in Basic Zeolites

Fernando José Hernández Blanco, Fernando Martínez Ortega, Edgar Alberto Páez Mozo*

Catalysis Research Center (CICAT), Industrial University of Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia, e-mail: fjhernandez@unipamplona.edu.co

Keywords: Oxidation, Basic Solids, Mercaptans, Phthalocyanines, Zeolites, Ion-exchange, alkaline metals, earth-alkaline metals, diffuse reflectance, UV

Abstract

In this work the oxidation of the 2-mercaptoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) was studied using cobalt Phthalocyanines encapsulated in faujasita type zeolites (13X and NaY) as catalysts able to provide the basic medium to achieve the oxidation without employing external basic agents. Catalysts synthesized within X-zeolites show higher oxidation activity than with Y-zeolites. No effect was detected in presence of Cs exchanged ions in the zeolite after phthalocyanines synthesis.

One later evaluated the influence of the alkaline cation ion-exchange (K and Cs) and alcalinotérreos (Ba, Ca and Mg) in the zeolite X basicity, measuring qualitatively by UV diffuse reflectance, the displacement of absorption band of Iodine adsorbed in the ion-exchange zeolite. The results showed that in the measurement that increase in the donor strength of the zeolite framework it display a greater spectral shift in the adsorption band of iodine, which is interpreted as an increase in the basicity of the zeolite framework, whereas the earth-alkaline metals have an opposite influence, shift the band to smaller wavelengths, which is interpreted as an increase in the structural acidity.

The previous was corroborated studying the oxidation of 2-mercaptoethanol with phthalocyanines synthesized one later the ion-exchange, being a greater oxidation conversion for Cs ion-exchange zeolites. Finally the oxidation of the catalysts was evaluated using a mercaptan traditional like propanotiol, similar results to the probe molecule (2-mercaptoetanol) were obtained.

CAPÍTULO 1

Introducción.

INTRODUCCIÓN

La opinión internacional en los últimos años ha incrementado su interés por el impacto del crecimiento económico, en el desarrollo social y en el medio ambiente, lo que ha hecho necesario considerar un control en los procesos industriales, entre 1971 y 1991, las políticas ambientales han tenido una gran influencia en el comercio. Dada la creciente emisión de azufre en la atmósfera, las últimas conferencias internacionales de Tokio (1974) y Río de Janeiro (1994), han propuesto como meta evitar la emisión de azufre a la atmósfera, concluyendo que es prioridad mundial encontrar tecnologías que permitan su eliminación de los combustibles.

Los compuestos orgánicos azufrados están presentes en el petróleo desde concentraciones que varían del 0.05% hasta 5% (en peso de azufre). En una fracción de petróleo de bajo punto de ebullición, los principales compuestos azufrados son sulfuros orgánicos, tiofenos y mercaptanos. Mientras que en las fracciones de alto punto de ebullición, el azufre está presente generalmente como benzo o dibenzotiofenos¹. Los mercaptanos (RSH) se caracterizan por poseer un olor desagradable, por ser corrosivos y nocivos para el hombre. Existen muchas y muy válidas razones para eliminar compuestos de azufre de las diferentes fracciones del petróleo como por ejemplo, reducir la corrosión durante el procesamiento posterior de las fracciones tratadas; obtener fracciones con olor aceptable; controlar y disminuir las emisiones nocivas; aumentar la estabilidad de color y evitar la formación de gomas en la gasolina, entre otras.

Durante los procesos de obtención de productos valiosos de la refinación del petróleo, la eliminación de azufre y metales, son fundamentales para evitar

problemas a nivel de producción y comercialización, debido al contenido de azufre. Actualmente la eliminación de mercaptanos se realiza por medio de procesos extractivos y de oxidación, específicamente el proceso usado para la eliminación de las moléculas azufradas de las naftas es un proceso de oxidación catalítica conocido como proceso MEROX (Mercaptans Oxidation), el cual requiere de un medio alcalino para llevar a cabo la oxidación.

En este procedimiento es indispensable la formación del ión mercapturo como intermediario en la reacción de oxidación. El empleo del medio básico conlleva a altos costos de producción y a problemas ambientales al generar grandes cantidades de soda contaminada con mercaptanos conocida como “soda gastada”, la cual es un remanente del proceso. Los procesos de oxidación llevan a la formación de disulfuros, los cuales permanecen en los destilados del petróleo. Los disulfuros son inofensivos a la corrosión y no poseen mal olor, este proceso se le conoce como “endulzamiento”. Otra característica sobresaliente del proceso es el empleo de altas cargas de soda cáustica (aproximadamente del 20% relación peso volumen y 4:1 en relación con el crudo)².

Debido a lo anterior se establece la necesidad de encontrar métodos alternos de oxidación de mercaptanos en los cuales el medio básico pueda ser sustituido. En este trabajo se estudió la influencia de la basicidad de los soportes zeolíticos en la oxidación de mercaptanos, específicamente en la formación del ión mercapturo, con el propósito de reducir o eliminar el empleo de la soda cáustica utilizada en el proceso MEROX.

1 BASU BV., SATAPATHY S., and BHATNAGAR A. K., Procesos merox y oxidación de metales relacionados, catalizados por ftalocianinas, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center, Catal. Rev. Sci. Eng., 35, 4, 571-609, **1993**.

2 JARAMILLO S., PAEZ M. E., Eliminación de mercaptanos presentes en gasolina mediante reacción de oxidación en planta-piloto, utilizando ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita como catalizador heterogéneo en lecho fijo, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 92p, **1990**.

En este sentido la investigación se encaminó a estudiar si era indispensable el medio básico externo para formar el íon mercapturo (especie intermedia formada durante la oxidación). Adicionalmente se estudió el efecto de diferentes metales dispersados en zeolitas sobre la basicidad y se realizó la síntesis de las ftalocianinas de cobalto y cinc “*in situ*” en las cavidades de las zeolitas tipo faujasita (zeolita Y, X).

CAPITULO 2

Marco Teórico

2.1. MERCAPTANOS EN GASOLINAS

Las fracciones que se producen por destilación del crudo, craqueo térmico y catalítico y otros procesos de la refinería contienen a menudo cantidades pequeñas de impurezas que deben ser eliminadas. Los procesos que retiran estos componentes indeseables se conocen como procesos de tratamiento, y estos procesos se utilizan no solo para los productos que van al mercado, sino para preparar las materias primas para otros procesos (polimerización catalítica y el reforming) en los cuales los catalizadores serían desactivados por estas impurezas³.

Los componentes indeseables en una fracción del petróleo son conocidos como impurezas, pero son los componentes normales del petróleo crudo o sus derivados. Las impurezas más comunes son los compuestos de azufre, tal como sulfuros (R-S-R) y los mercaptanos (R-SH) también llamados tioles. Los compuestos oxigenados tales como los ácidos carboxílicos (R-CO₂H) y fenoles (Ar-OH, donde hay un grupo Ar aromático) también están presentes. De forma similar, el material polimerizado, el material asfáltico, o las resinas pueden ser impurezas, dependiendo de si su presencia en un producto final es dañina⁴.

De acuerdo con las fracciones obtenidas del proceso de refinación del petróleo, los compuestos azufrados se distribuyen de la siguiente manera: En las fracciones de bajo punto de ebullición, los principales son sulfuros orgánicos o disulfuros, mercaptanos o tiofenos, mientras que en las fracciones más pesadas se encuentran derivados del tiofeno, como benzo o dibenzotiofenos. Los compuestos azufrados no heterocíclicos son menos estables térmicamente y pueden reaccionar o ser substancialmente

³ BLAND W. F., and DAVIDSON R. L. Petroleum Processing Handbook, McGraw-Hill, New York, 1967.

descompuestos durante la destilación. Estos derivados del azufre se encuentran presentes en todas las fracciones de la destilación del crudo.

Es de suma importancia la eliminación de los derivados del azufre de las fracciones que van desde el gas hasta los gasóleos pesados. Esto se debe no sólo a que el azufre envenena los catalizadores y afecta la calidad de las gasolinas y demás combustibles, también el hecho que la combustión de los combustibles ocasionan problemas ecológicos muy graves⁵.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) del petróleo es un proceso catalítico con hidrógeno a temperaturas y presiones altas. La reducción química transforma el azufre orgánico en ácido sulfhídrico, un gas fácil de recuperar. Pero la presencia en la carga de nitrógeno, oxígeno y metales pesados, puede afectar la actividad catalítica del proceso, envenenando el catalizador el nitrógeno; produciendo gomas el oxígeno presente en el ácido nafténico y cambiando la selectividad del catalizador, en el caso de los metales pesados.

Actualmente se investigan nuevas tecnologías limpias como los procesos biotecnológicos, basados en la utilización de microorganismos tanto aeróbicos como anaeróbicos, los cuales permiten una mayor especificidad en la reacción. Hasta ahora se han tratado de aislar y desarrollar cultivos microbianos capaces de metabolizar (convertir en energía) y cometabolizar (degradación en presencia de otros compuestos) compuestos aromáticos de azufre presentes en combustibles fósiles, tecnología que podría llegar a aplicarse en varios puntos del proceso de refinación. En particular, puede ser combinada con la tecnología HDS en la desulfuración de destilados

4 HOBSON G. D., and POHL W., Modern Petroleum Technology. Applied Science Publishers, Barking, Essex, England, **1973**.

5 BALLA RJ, Heicklen, J. Oxidation of sulfur compounds, 5. Rate coefficients for the CH₃SH-NO₂, reaction. *J Phys Chem*, 89:4596-4600, **1985**. BARNES I., BASTIAN V., BECKER K. H., Products and kinetics of the OH initiated oxidation of SO₂ CH₃SH, DMS, DMDS, and DMSO. In: ANGELLETTI G, RESTELLI G, Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants. Dordrecht, Netherlands, D. Reidel Publishing Company, 327-337, **1987**.

medios, como queroseno y diesel, y en residuos con grandes cantidades de compuestos tiofénicos, presentes en crudos pesados.

2.1.1. Proceso de Oxidación de Mercaptanos: Merox

Generalmente el H₂S se encuentra presente en las fracciones livianas y en algunas ocasiones hasta trazas de azufre elemental. Normalmente el contenido de azufre se incrementa con el aumento del peso molecular de los componentes del crudo, así que una fracción residual del proceso tiene la mayor cantidad de azufre.

La eliminación de estas sustancias se efectúa mediante reacciones de oxidación catalizadas, conocidas como proceso MEROX. El cual mediante procesos extractivos o por “endulzamiento”, se convierten los compuestos azufrados en disulfuros que permanecen en los destilados. Hay una gran variedad de procesos de endulzamiento disponibles comercialmente entre los que se destacan:

- Lavado Cáustico⁶
- Tratamiento Doctor
- Lavado con Hipoclorito
- Endulzamiento con cloruro de cobre⁷
- Tratamiento con ácido sulfúrico
- Procesos MEROX “*mercaptans oxidation*”

El proceso MEROX, desarrollado por UOP en 1958⁸, es un proceso económico y eficiente para el tratamiento químico de fracciones del petróleo,

⁶ Lavado cáustico *en:* <http://www.imiq.org/mty/sp-vp-2/vp-2-6.PDF>

⁷ Petróleo, materia prima para la industria química *en:* <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-4.PDF>

⁸ Interface Control in UOP Merox & Caustic Treating Units <http://www.agarcorp.com/meroxcaustictreaters.htm>

su objetivo es remover los compuestos azufrados presentes como mercaptanos (extracción MEROX) o realizar la conversión directa de mercaptanos a disulfuros (endulzamiento MEROX). Es utilizado en el tratamiento de gases licuados del petróleo (GLP), naftas, gasolinas, querosenos, jet, combustible Diesel, y aceites de calentamiento⁹. Los procesos de extracción y endulzamiento MEROX pueden utilizarse individualmente o combinados, dependiendo del tipo de mercaptano presente, de su concentración y de las especificaciones requeridas del producto final.

2.1.2. Descripción Del Proceso Meros

Las fracciones del petróleo que contienen los mercaptanos son reconocidas fácilmente por su olor y se conocen como agrias. Las fracciones libres de compuestos de azufre debido al tratamiento, se llaman dulces, pero estas pueden contener compuestos de sulfuro (por ejemplo, el sulfuro R-S-R₁ o el disulfuro R-S-S-R₁) que no tienen ningún olor.

El proceso MEROX está basado en la habilidad de un quelato metálico para catalizar la oxidación de mercaptanos a disulfuros en medio alcalino. En los destilados livianos, las condiciones de cinética de reacción, son controladas lentamente para asegurar la operación en fase líquida. Para depósitos pesados, las condiciones se manejan dependiendo de la relación estequiométrica de aire disuelto en la mezcla de reacción.

⁹ DOCKSEY P., and GILBERT J.H., Hydrotreating Process Advances In Desulfurization Of Distillates., BP Co. Ltd., Sunbury-on-Thames, Great Britain, **1985**.

2.1.2.1. Etapas del proceso Merox

- Preparación de la carga

El crudo almacenado, antes del proceso de extracción o endulzamiento MEROX, es sometido a un ligero baño cáustico, con el propósito de eliminar el ácido sulfhídrico, mercaptanos de bajo peso molecular y precursores de toxinas resultantes de la catálisis ácida. Este tratamiento cáustico incrementa la eficiencia del proceso, aumenta la vida del catalizador y ayuda en la remoción de ácidos nafténicos.

- Extracción MEROX

Los mercaptanos son extraídos por una solución acuosa de soda cáustica de acuerdo con la siguiente reacción.



Este proceso reduce el contenido total de azufre en el producto final y puede ser utilizado para tratamiento de gases, GLP y fracciones livianas de gasolina. La reacción es reversible y con el incremento del peso molecular del mercaptano hay una clara caída en la conversión a mercapturos, por lo que la reacción se favorece a temperaturas bajas, pequeños pesos moleculares del mercaptano, alta concentración de soda¹⁰ y adecuados tiempo de contacto.

- Endulzamiento Merox

El endulzamiento es logrado por una mezcla apropiada de hidrocarburo/soda cáustica con aire en presencia de un catalizador. En este proceso los

10 Glossary of Terms Home Page Instructor: Ronald Calvert Process Technology in: <http://www.tisd.net/~wcjctac/glossary%20of%20terms%20home%20page.html>

mercaptanos son oxidados a disulfuros los cuales son disueltos en el producto¹¹, sin disminuir la concentración del azufre.



2.1.3. Catalizadores Merox y Mecanismo del proceso

A lo largo de los últimos años, se han realizado diferentes investigaciones en las cuales se ha propuesto el mejoramiento del proceso de oxidación de mercaptanos. Se han estudiado nuevos sistemas catalíticos, parámetros cinéticos que permitan mejorarlo,¹² posibles rutas de reacción¹³ y síntesis de nuevos catalizadores. Los trabajos se enfocaron inicialmente a implementar mecanismos para la eliminación de compuestos azufrados, como propuso Wallace, utilizando Dimetil sulfóxido catalizado por una base (sulfóxido de dimetil-tertbutoxido potasio)¹⁴, sus resultados mostraron la posibilidad de la eliminación de los mercaptanos por medio de reacciones de formación de las olefinas correspondientes. También se emplearon óxidos¹⁵, donde la reacción de los mercaptanos genera hidroxisulfuros o disulfuros, con la dificultad de ser reacciones con calentamientos prolongados aunque se encontrarán catalizadas por ácidos fuertes. El empleo de otras sustancias como el caso del bromo en medio acuoso¹⁶ generó la obtención de

11 EPA Sector Notebooks, Industrial Processes in the Petroleum Refining Industry, in: <http://www.csa.com/routenet/epan/epanote.html>

12 DAOHONG Xia and JIALIN QIAN Yixun Su, Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 3. Apparent Kinetics of the Catalytic Cooxidation of Mixed Thiols in Gas-Liquid-Solid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1291-1294, 1999.

13 DAOHONG Xia, SU Yixun and QIAN Jialin Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 1. Kinetics and Mechanism of Homogeneous Catalytic Cooxidation of Mixed 2Methyl-2-propanethiol and Ethanethiol, *Znd. Eng. Chem. Res.*, 34, 2001-2005, 1995.

14 THOMAS J., WALLACE J. E., HOFMANN, AND SCHRIESHEIM A., Base-Catalyzed Elimination Studies on Sulfones, Sulfoxides, Sulfides, Disulfides, and Mercaptans in Dimethyl Sulfoxide, *J. Amer. Chem Soc.*, 85, pag 2740-2745, 1963.

15 ROSS Robert A., and SOOD Surrinder P., Catalytic Oxidation of Methyl Mercaptan over Cobalt Molybdate, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16, 2, pag 147-150, 1977.

16 YOUNG H. A., Oxidation of Ethyl Mercaptan and Ethyl Disulfide by Bromine in the Presence of Water, *J. Amer. Chem Soc.*, 53, pag 811-819, 1936.

compuestos como ácidos sulfónicos con gran viabilidad para posibles aplicaciones posteriores.

La química organometálica ha tenido su aporte en el estudio de la oxidación de mercaptanos¹⁷. El empleo de tetra-acetato de plomo permitió la obtención de disulfuros con rendimientos que oscilaron entre el 20 y el 53%. El ferricianuro de potasio en una solución de acetona-agua se empleó en reacciones de oxidación en medio alcalino, logrando la sustitución del grupo cianuro por el grupo mercapturo. Estas investigaciones llevaron al empleo de quelatos orgánicos, como el bis-salisalaldehído etilendiamino cobalto (II) y sus derivados, así como quelatos de cobalto-histidina, conocidos por su habilidad de adsorber oxígeno¹⁸. Fueron Gleim y Urban quienes demostraron que los complejos ftalocianínicos de metales de transición eran más efectivos que los quelatos empleados. Las ftalocianinas metálicas¹⁹, han proporcionado una base extremadamente versátil para innumerables aplicaciones en procesos de oxidación. Son varias las condiciones que posee la ftalocianina para ser un catalizador para el proceso Merox; Es térmicamente estable, son compuestos inocuos al medio ambiente y al producto industrial.

Thomas Wallace²⁰ y otros, empleando ftalocianinas metálicas (Pc-M) como catalizadores de oxidación de mercaptanos, propuso uno de los mecanismos de reacción de mayor trascendencia en el momento de explicar la reacción, la ruta por la cual posiblemente ocurre la oxidación de los mercaptanos en el proceso Merox.

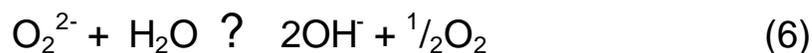
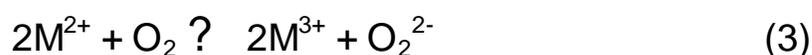
17 LAMAR F. and LAWSON JOHN E. Organic Disulfides and Related Substances. I. Oxidation of Thiols to Disulfides with Lead Tetraacetate, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, pag 836-841, **1958**.

18 GISLON A., QUIRRITZ J. M., *S. Patent* 2,823,173, Feb. 11. **1958**.

19 CONTAKES Stephen M., DAILEY Karen K., *δ-Complexes of Phthalocyanines and Metallophthalocyanines Organometallics*, 19, 4767-4774, **2000**.

20 WALLACE T. J., ALANSCHRIESHEIM H., and MARVIN B., base-catalyzed oxidation of mercaptans in the presence of inorganic transition metal complexes, *I & EC Process Design and Development*, 3, 3, pag 237-241, **1964**.

La oxidación catalizada por un medio básico de un mercaptano en presencia de un catalizador de oxido-reducción ocurre por un mecanismo anión radical (*Esquema 1*). El mercaptano debido al medio básico pierde un protón para generar el ión mercapturo (1), proceso que puede llegar a generar la sal correspondiente en el caso que este ión reaccione nuevamente con el medio básico (2).



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la oxidación de mercaptanos en el proceso MEROX

Después de la ionización inicial del mercaptano, el oxígeno puede reaccionar con el catión por una reacción de transferencia de electrón, para producir el ión peróxido y el catión en el siguiente estado de oxidación (3). La regeneración del catalizador ocurre por una reacción de transferencia del electrón entre el ión mercapturo y el catión oxidado (4), resultando radicales tiol. Estos radicales resultantes son dimerizados (5) y el ión peróxido es destruido por reacción con agua (6). Sin embargo, es importante resaltar que el azufre se conserva en el producto^{21,22}, además, de que las Pc-M son

21 Hydrogen Peroxide, Controlling reduced sulfur compounds, in: www.solvayinterox.com

22 Sulfur Compound Oxidation with Hydrogen Peroxide, FMC Corporation, in: <http://www.fmcchemicals.com>

soportadas sobre un sólido, para evitar el apilamiento y posterior desactivación o pérdida de sus propiedades catalíticas²³.

Está comprobada su acción catalítica y se han desarrollado estudios sobre sus aplicaciones en áreas como la ciencia de materiales, medicina^{24,25,26}, electroquímica²⁷, y fotoquímica^{28,29}.

2.1.3.1. Ftalocianinas como Catalizadores del Proceso Merox

Los catalizadores empleados en el proceso MEROX son las ftalocianinas metálicas (Pc-M)³⁰, las cuales permiten la unión de radicales mercapturos, que finalmente se convierten en disulfuros (*Figura 2.1*). Son estables bajo condiciones ambientales normales, aun bajo la acción de agentes oxidantes; son altamente termoestables; y bastante insolubles. Existen varios derivados sustituidos, los cuales se encargan de conferirle diferentes propiedades fisicoquímicas y ampliar así su rango de aplicación. Las Pc-M, por su estructura similar a los cromóforos en la hemoglobina, la mioglobina, clorofila y los citocromos; tienen aplicación en la oxidación selectiva por el efecto del

23 DOLPHIN D., HALKO D.J., JOHNSON E.C., ROUSSEAU K., LONGO, F.R., Porphyrin Chemistry Advances, *Ann Arbor Science*, Arbor, MI, p. 119–141, **1979**.

24 KUDREVICH Svetlana, BRASSEUR Nicole, LA MADELEINE Carole, GILBERT Sandra and VAN LIER Johan E. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, *J. Med. Chem.*, 40, 3897-3904, **1997**.

25 LEWIS Frederick D., YANSHENG Wu, Dynamics of superexchange photoinduced electron transfer in duplex DNA, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2, 1–16, **2001**.

26 REDDAN Julie C., ANDERSON Cathy Young, XU Hui, HRABOVSKY, Sharon, FREYE, Kristin, FAIRCHILD Roberta, TUBESING Karen A. and ELMETS Craig A., Immunosuppressive Effects of Silicon Phthalocyanine Photodynamic Therapy, *Photochemistry and Photobiology*, 70, 1, 72–77, **1999**.

27 GERALDO Daniela, CÁRDENAS-JIRÓN Gloria, URETA_ZAÑARTU Soledad and ZAGAL José H., Reactivity Metallo-Phthalocyanines Adsorbed On Graphite For The Electrooxidation Of Hydrazine. Correlations With Redox Potentials Hammett Parameters And Frontier Orbital Energies, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile, **1999**.

28 SCHANZE Kirk S., Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in Metal-Organic Systems, *Inter-American Photochemical Society Newsletter*, 21, 1, **1998**.

29 FUKUMURA Hiroshi, HATANAKA Koji, HOBLEY Jonathan, Laser light interactions with organic solids and their surfaces, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2, 153–167, **2001**.

30 DOLPHIN, D., HALKO, D.J. JOHNSON, E.C., K. ROUSSEAU, LONGO, F.R., Porphyrin Chemistry Advances, *Ann Arbor Science*, Arbor, MI, pp. 119–141, **1979**.

metal central^{31,32}. Existen Pc-M con átomo central de Cu, Ni, Fe, Co, Zn, V, Al, Cr, Ga, Ti, Cd, Ag, Eu, Li, entre otras (Figura 2.1). En la Figura 2.2 se presenta la relación estructural entre algunas de ellas. Las Pc-M poseen comportamiento catalítico que les ha permitido formar parte de sistemas bimetálicos.

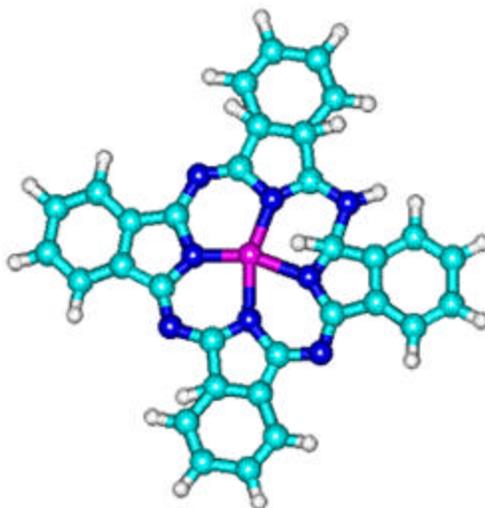


Figura 2.1. Conformación estructural de una ftalocianina metálica

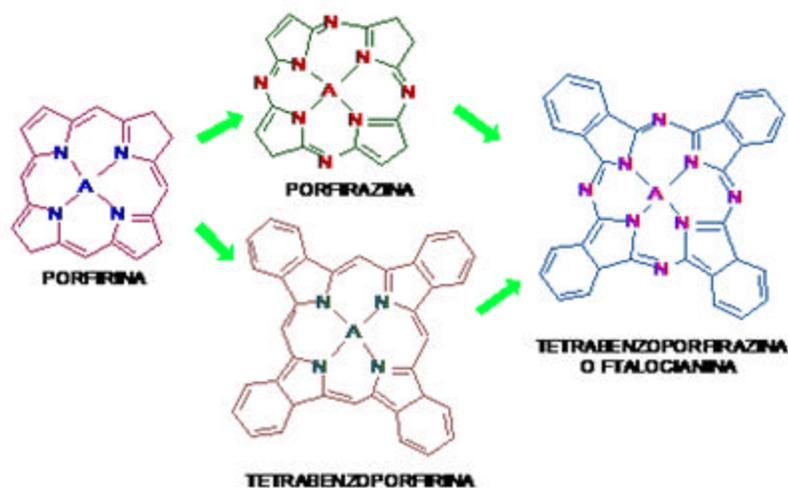


Figura 2.2. Relación estructural entre porfirinas, tetrabenzoporfirinas, porfirinazas y ftalocianinas.

31 SERPONE N., and PELIZZETTI E., *Photocatalysis, Fundamentals and Applications.*, New York, Wiley, 1989.

Las propiedades ópticas³³ no lineales de estos materiales son de interés especial, en parte por el traslado de energía con control molecular, y en parte, por las aplicaciones potenciales en las comunicaciones ópticas y almacenamiento de los datos. La estabilidad de las ftalocianinas, hacen interesantes estos sistemas para los procesos de la fotoionización, estrechamente relacionado a los así llamados, centros de reacción de fotosíntesis y la fotogeneración de transferencia de electrones.

2.2. ZEOLITAS. SOPORTES CATALÍTICOS BASICOS.

Comparados con otros tipos de catalizadores las zeolitas exhiben excepcionales propiedades con respecto a la actividad y selectividad, debido a su habilidad de adsorber y transformar moléculas dentro de sus cavidades interiores. Esto es explotado en muchas reacciones orgánicas incluyendo el craqueo catalítico, isomerización y síntesis de combustibles. Después de un intercambio de metales dentro de su estructura, las zeolitas también pueden actuar como matrices para reacciones de reducción y oxidación. Para todas estas reacciones el mayor aporte de las zeolitas es su tamaño y forma de poro lo que permite ser un sistema de control natural en la adsorción y desorción de reactivos y productos.

2.2.1. Definición

Un sólido básico puede ser definido como un sólido en el cual el color de un indicador ácido cambia o un sólido en el cual un ácido puede ser químicamente absorbido. Mas estrictamente y siguiendo las definiciones de

32 LITTER Marta I., Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, 23:2-3, 89-114, **1999**.

33 CHOU Jun-Hong, KOSAL Margaret E., SINGH N. Hari, RAKOW Neal A., and SUSLICK Kenneth S. The applications of Porphyrins y Metalloporphyrins in the Materials Chemistry, *Porphyrin Manual*, KADISH, K., SMITH, K.; GUILARD, R., ed. Academic Press New York, 6, ch. 41, pp. 43-131, **2000**.

Brønsted y Lewis, un sólido básico muestra una tendencia a donar protones o a aceptar pares de electrones. Estas definiciones son un pilar para el entendimiento del fenómeno ácido-base mostrado por varios sólidos y son convenientes para crear la descripción de la catálisis de sólidos ácidos y básicos^{34,35}. Se puede clasificar los sólidos de acuerdo con su tendencia básica, en los grupos que aparecen en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1. Ejemplos de sólidos que pueden ser usados como soportes básicos

Sólidos Básicos	
Bases	NaOH, KOH soportadas en Sílica
Resinas	Resinas de intercambio aniónico
Carbón Activado	Calentado a 1173K o activado con N ₂ O, NH ₃
Óxidos metálicos	BeO, MgO, Al ₂ O ₃ , BaO, TiO ₂
Sales Metálicas	Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃
Mezclas de óxidos	SiO ₂ -SrO, SiO ₂ -CaO, SiO ₂ -BeO, SiO ₂ -MgO, Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Zeolitas	Varias clases de zeolitas intercambiadas con metales alcalinos o alcalinotérreos

2.2.2. Zeolitas Básicas

En el campo de las zeolitas el primer estudio sobre la dependencia de selectividad en la catálisis de oxidación del tolueno con metanol, empleando sólidos de carácter ácido y básico fue realizado por Sidorenko³⁶. En conclusión la formación del etilbenceno y estireno fue vinculada a los sitios básicos de las zeolitas X y Y intercambiadas con K, Rb o Cs, la producción

34 TANABE K., *Catalysis by Acids and Bases*, Elsevier, Ámsterdam, p. 1., **1985**

35 TANABE K., YAMAGUCHI T., Solid Bases and their Catalytic Activity, *J. Res. Inst. Catalysis*, Hokkaido, Univ., 16, 1, p. 425-447, **1968**.

36 SIDORENKO N. Y., GALISCH P. N., GUTYRYA V. G., et al., Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 173, 162, **1967**, in: BARTHOMEUF, D., Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, **1996**.

de xilenos fue relacionada al carácter ácido de las zeolitas mencionadas intercambiadas con Li y Na³⁷. A nivel catalítico siempre ha tenido más relevancia el comportamiento ácido de las zeolitas³⁸, que el comportamiento básico, lo que da gran fuerza a los estudios sobre el comportamiento básico de una zeolita.

2.2.2.1. Características generales de las zeolitas

El reemplazo en la estructura de una zeolita de un átomo por otro de valencia menor (por ejemplo Si⁴⁺ por Al³⁺; P⁵⁺ por Si⁴⁺) crea una carga negativa en la estructura, la cual debe ser neutralizada por un protón o un catión metálico³⁹. La aparición de estas cargas positivas o negativas, generan las propiedades ácido-base de las zeolitas. En consecuencia, dos características fundamentales diferencian sus propiedades, una estructural, resultado de la conexión específica de los elementos que conforman los tetrahedros (TO₄) y una segunda proveniente de la composición química. En resumen, la primera característica estructural esta relacionada con factores como: ángulos de enlace, longitud de enlace y distribución de cargas espaciales; Mientras el cambio en la composición química afecta propiedades fisicoquímicas tales como: electronegatividad, poder de polarización de iones e ionicidad.

a) Propiedades Estructurales La estructura cristalina de la Faujasita (FAU) resulta de la unión de unidades de sodalita y prismas hexagonales, en los cuales los vértices del poliedro están ocupados por los átomos de Si y Al.

37 YASHIMA T., SATO K., HAYASAKA, T., and HARA N., *J. Catal.*, 26, 303, **1972**, in: BARTHOMEUF, D., Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, **1996**.

38 RAJIV Shah, JULIAN D. Gale and MICHAEL C. Payne, Comparing the acidities of zeolites and SAPOs from first principles, *Chem. Commun.*, 131-133, **1997**. b) BULL L. M., CHEETHAM A. K., ANUPOLD T., REINHOLD A., SAMOSON A. J., SAUER B., BUSSEMER Y., LEE S., GANN J., SHORE A. Pines, and DUPREE R., A High-Resolution 17O NMR Study of Siliceous Zeolite Faujasite, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3510-3511, **1998** c) RAJIV SHAHU AND M. C. PAYNE J. D. GALE Acid-Base Catalysis in Zeolites from First Principles, *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 3, p 394-400, **1995**

Los átomos de oxígeno en los tetrahedros TO_4 están localizados en las puntas de los ángulos T-O-T y sus valores oscilan de 130° a 170° . El cambio en los ángulos de enlace T-O-T modifica el efecto de la carga neta de los átomos de oxígeno y en consecuencia su basicidad. Además, se ha notado que los ángulos TOT son dependientes de la longitud de enlace T-O, la cual varía con la naturaleza de los átomos T. En la faujasita X y Y difieren solo por el contenido de Al (*Figura 2.3*).

Con relación a la estructura cristalina, diferentes parámetros afectan la distribución de cargas en ella y consecuentemente afectan la basicidad. En zeolitas, no protónicas, la posición potencial de los cationes afecta la carga negativa. La *Figura 2.4* muestra los sitios conocidos para los cationes en la faujasita, cada sitio de intercambio catiónico ubicado en la red de la zeolita tiene una densidad de carga distinta que modifica las propiedades ácido-base del sólido.

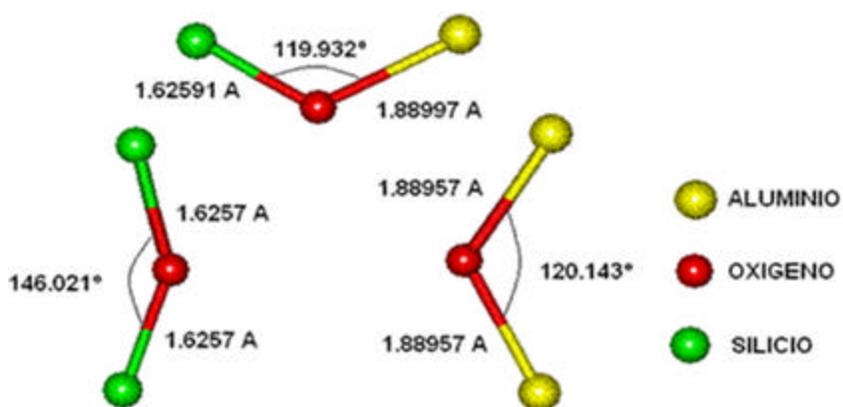


Figura 2.3. Distribución de ángulos y longitudes de enlace para los enlaces TOT en la zeolita.

39 HUTSON Nick D., REISNER Barbara A., YANG Ralph T., and TOBY Brian H. Silver Ion-Exchanged Zeolites Y, X, and Low-Silica X: observations of Thermally Induced Cation/Cluster Migration and the Resulting

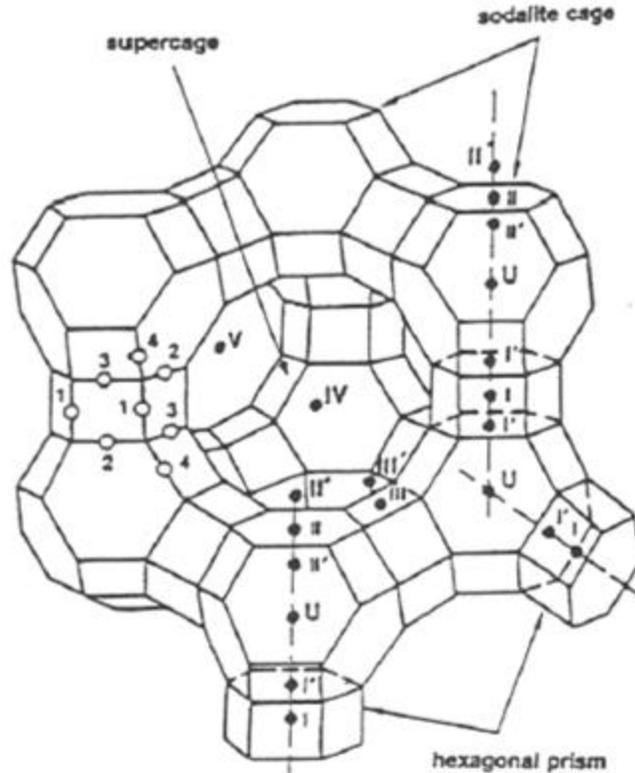


Figura 2.4. Distribución de los sitios activos de intercambio catiónico en la zeolita tipo Faujasita.

Otra característica típica de las zeolitas es la existencia en las cajas y canales, de campos electrostáticos, creados por la distribución de cargas sobre las paredes de las cavidades⁴⁰. Al modificar la distribución de estas cargas se afectan las propiedades ácido-base; por ejemplo, al variar el contenido de Al, el tipo de catión o métodos de activación, se modifican estos campos, los cuales posiblemente afectan la reactividad de los sitios de intercambio hallados sobre estos⁴¹. Para la zeolita X la relación Si/Al es 1.2,

Effects on the Equilibrium Adsorption of Nitrogen, *Chem. Mater.*, 12, 3020-3031, **2000**

40 RABO J. A., *Catal. Rev.*, 31, 385, **1991**, in: BARTHOMEUF D., Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, **1996**

41 MEIER W. M., and OLSON D. H., Atlas of Zeolite Structure Types, in: <http://www.elsevier.com>

mientras para la zeolita Y es 2.4, lo que indica que la basicidad para cada zeolita es diferente.

b) Composición Química Al cambiar la composición se modifican las propiedades de una zeolita, lo cual genera selectividades específicas en la adsorción o catálisis. Cuando la carga negativa de la red en la zeolita es compensada por cationes que tienen baja electronegatividad la carga negativa sobre el oxígeno puede ser alta, suficiente para modificar la basicidad. Esto podría relacionar el carácter básico con el incremento del contenido de Al^{42} y la sustitución del Al y Si por otros átomos (Ga ó Ge, P) átomos con diferentes electronegatividades y tamaños.

La *Figura 2.5* presenta la distribución del potencial electrostático en una representación básica de un anillo D6R de una zeolita, se puede apreciar que en el anillo intercambiado con Na (izquierda) hay una menor distribución de carga en los oxígenos del que presenta la intercambiada con K (derecha).

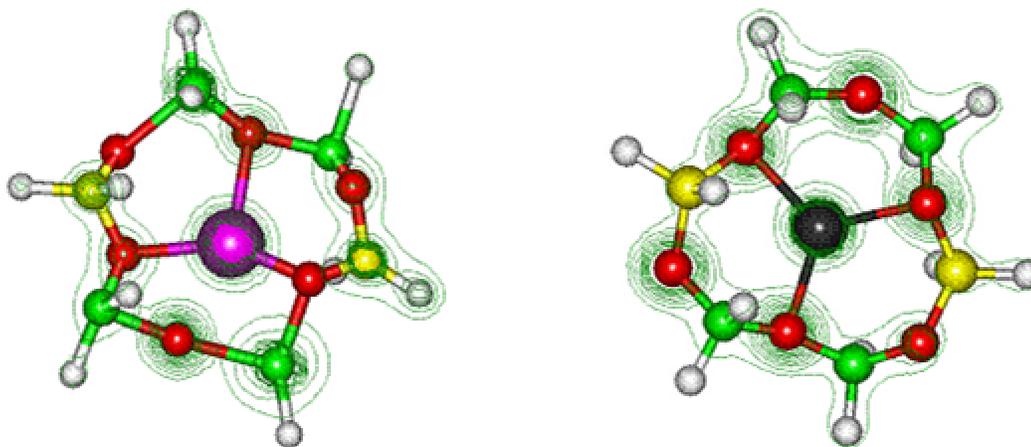


Figura 2.5. Representación de la distribución electrostática para un anillo D6R intercambiado con potasio (derecha) y sodio (izquierda).

42 BARTHOMEUF D., Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites, *J. Phys. Chem.*, 88,42-45,1984.

2.2.2.2. Sitios básicos en la zeolita

En zeolitas del tipo faujasita, se ha asociado la presencia de sitios básicos de Brønsted a los átomos de oxígeno, ya que por su carácter electronegativo posee una densidad electrónica alta que le permite abstraer protones del mercaptano, para convertirlo en el ión mercapturo. La basicidad se puede además generar por la presencia de otros sitios tales como hidroxilos, por óxidos generados después de la calcinación de zeolitas intercambiadas con metales alcalinos, por metales soportados o asociados en pares ácido-base.

a) Sitios de Brønsted. Los sitios ácidos del tipo Brønsted presentes en zeolitas, se atribuyen a los puentes hidroxilo en las zeolitas HX y HY, los cuales han sido estudiados teóricamente^{43,44} y experimentalmente.^{45,46,47} Gorte⁴⁸ encontró que las zeolitas y otros sólidos ácidos tienen gran potencial para sustituir los ácidos en una amplia gama de usos catalíticos. Sus resultados se basaron en la caracterización y descripción de los sitios ácidos en zeolitas con alta concentración de SiO₂, especialmente HMF1. Una observación crucial de este trabajo es la identificación estequiométrica de la adsorción de los complejos para una amplia gama de los adsorbatos, incluyendo las aminas, alcoholes, nitrilos y tioles.

De otra parte, Watanabe⁴⁹ utilizando la adsorción de piridina en diferentes zeolitas, encontró que zeolitas parcialmente deshidratadas del X y Y tienen

43 JACOBS P. A., VYTTERHOEVEN, J. R., *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 69, 359, **1979**.

44 WHAN Y. J., LEE C. W., WANG B., and PARK S. E., Acidity Effect on the Catalytic Properties for Phenol Isopropylation, *Bull Korean Chem. Soc.*, 22, 3, p. 263-270, **2001**.

45 SHERTUKDE P. V., KEITH H. W., MARCELIN G., Effect of Dealumination on the Structure and Acidity of HY Zeolites, *Catal Today*, 15, p. 491-502, **1992**.

46 JIA M., LECHERT H., and FORSTER H., IR Studies on the Acidity of Dealuminated Y Zeolite with Different Probe Molecules, *Zeolites*, 32-36, **1992**.

47 ZHAO Q., KHEN W., HUANG S., WU Y., and LIU S., Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**.

48 GORTE R. J., What do we know about the acidity of solid acids?, Department of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, *Catalysis Letters*, 62, 1, 1-13, **1999**.

49 WATANABE Yoshihiro, HABGOOD Henry W., Spectroscopic evidence for Brønsted acidity in partially dehydrated group Ia forms of zeolites X and Y. Res. Coun. Alberta, Edmonton, AB, *Can. Journal of Physical Chemistry*, 72, 8, **1968**.

actividad significativa de acidez de Brønsted. La acidez de Brønsted (0,2-0,5 sitios/cavidad) está asociada con los protones estructurales y estos desaparecen con la deshidratación fuerte. Estos resultados llevaron a realizar investigación en la influencia del agua⁵⁰ en la acidez de la zeolita e incluso el aporte de la temperatura de calcinación⁵¹ en la generación de grupos hidroxilo. Encontrándose en general que para los intercambios con cationes alcalinos no hay mayor influencia, mientras por ejemplo, para intercambio con calcio y magnesio hay formación de grupos hidroxilos y su consecuente influencia en la adsorción de la piridina. En resumen, se ha logrado determinar que la acidez es dependiente de la composición y la estructura, es decir, con el aumento de la relación Si/Al se aumenta el carácter ácido de la zeolita.

De otra parte, una red cargada negativamente en las zeolitas tipo faujasitas, intercambiadas con cationes como cargas de compensación, no permiten la existencia de grupos básicos OH⁻ en la estructura, pero al igual que en la acidez, la composición química de la zeolita (relación Si/Al) y el tipo de estructura afectan la basicidad de la red⁵².

b) Basicidad estructural: (Basicidad intrínseca de la estructura) La estructura de oxígenos está relacionada con la carga negativa de la red y son los sitios básicos estructurales. En muchas estructuras todos los átomos de oxígeno son accesibles para los adsorbatos, en otras menos abiertas algunos átomos de oxígeno hacen parte de celdas que son muy pequeñas para ser accesibles. En las zeolitas del tipo faujasitas como las zeolitas X y Y solo

50 WARD John W., Nature of active sites on zeolites. IV. Influence of water on the acidity of X and Y type zeolites, Res. Center, Union Oil Co. of California, Brea, CA, USA. *Journal of Catalysis*, 11(3), 238-50, **1968**.

51 WARD John W., Nature of active sites on zeolites. VI. Influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y zeolite. *Journal of Catalysis*, 11, 3, 251-8, **1968**.

52 MIRODATOS C., PICHAT P., *J. Phys. Chem.*, 80, 1335, 1976, in: BARTHOMEUF D., Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, **1996**

una parte de todos los oxígenos básicos existentes pueden interactuar con adsorbatos o reactivos.

Otra característica de los sitios de oxígenos es que ellos están asegurados entre dos átomos T. En otras palabras a diferencia de los protones en las zeolitas ácidas donde los iones H^+ se mueven hacia los reactivos, los sitios con oxígenos no son móviles, las moléculas tienen que acercarse a la red de oxígenos en una configuración que favorezca para la formación del intermediario de la reacción. La composición química de la zeolita y el tipo de estructura afectan la basicidad del oxígeno. En las zeolitas Si-Al, como las faujasitas, los oxígenos con una carga negativa más alta pertenecen a los tetraedros de AlO_4 .

c) Especies “cluster” asociadas a los centros básicos

- **Pares ácido-base.** El catión intercambiado en una zeolita actúa como un ácido de Lewis y la estructura cerrada de oxígenos como la base. Para un contenido de Al dado, el carácter ácido prevalece para cationes con alta electronegatividad. Las propiedades básicas se incrementan en paralelo con el nivel de Al, se puede observar en la *Tabla 2.2* que en el límite, algunas zeolitas tienen un comportamiento anfotérico (KY, NaX) ellas se comportan como ácidos o bases dependiendo de la condición, tamaño o propiedades químicas de las moléculas o reactantes en las cavidades.

Los estudios de intercambio catiónico y su efecto en las propiedades ácido-base han sido numerosos entre ellos se destacan por ejemplo el realizado por Martra⁵³, quien intercambio de sodio y bario en zeolita X (Si/Al=1.3) y Y (Si/Al=3.5), posteriormente estudió por espectroscopia de IR la adsorción de CO (a baja temperatura) y CO₂ (a temperatura ambiente). En resumen, los

iones de Ba²⁺ sustituyen casi totalmente el Na⁺ en los sitios SII, y con ello se forman sitios ácidos de Lewis nuevos y más fuertes. Los espectros IR del CO₂ adsorbido revelaron que la basicidad de Lewis se encuentra en los átomos de oxígeno del esqueleto de la zeolita NaX, puesto en evidencia, por la formación de carbonatos. El cálculo de la carga negativa parcial en los oxígenos (realizados por el método de igualación del electronegatividad de Sanderson⁵⁴) confirmó este efecto para las zeolita X, e indicó que el intercambio de Na⁺ con Ba²⁺ dio lugar a una disminución de la basicidad en la zeolita Y también.

Tabla 2.2. Escala ácido-base de las zeolitas X y Y intercambiadas con metales alcalinos.

LiY	NaY	NaX	KY					
Fuerza ácida								
			KY	RbY	NaX	KX	RbX	CsX
				Fuerza básica				

De otra parte investigaciones como la de Concepción-Heydorn⁵⁵, al estudiar la conversión del isopropanol en un reactor de lecho fijo con zeolitas tipo faujasita modificadas con cesio y germanio, parecieran indicar lo contrario ya que encontró que la conversión en presencia de CsY era <1%. La adsorción del CO₂ y la espectroscopia (IR) infrarroja se utilizaron para estudiar la basicidad, y la zeolita Na(Ge)X fue la única capaz de formar los carbonatos.

53 MARTRA G., MARCHESE G. and COLUCCIA, S., Alkali and alkaline-earth exchanged faujasites: strength of Lewis base and acid centres and cation site occupancy in Na- and BaY and Na- and BaX zeolites, *Catalysis Today*, 73, p. 83-93, **2002**.

54 HEIDLER Ralf, JANSSENS, Geert O. A., MORTIER Wilfried J. And SCHOONHEYDT, Robert A., Charge sensitivity analysis of the interaction of pyrrole with basic FAU-type zeolites using the electronegativity equalization method, *Microporous Materials*, 12, 1-3, Pages 1-11, **1997**.

Fue posteriormente cuando los estudios complementarios de difracción de Rayos X (XRD), microscopia electrónica (TEM), permitieron encontrar que las muestras contenían impurezas, lo cual presumiblemente había bloqueado los sistemas de porosidad, o que estas se habían descompuesto parcialmente durante la activación o la reacción y por consiguiente no se podría asegurar nada sobre el efecto catiónico como influyente en la basicidad.

Kovasheva realizó dos estudios de intercambio catiónico el primero con cesio⁵⁶ y posteriormente con cesio-litio⁵⁷ con el fin de observar el efecto del intercambio en la reacción de conversión oxidativa de metano. Sus resultados mostraron que las zeolitas intercambiadas con cesio aportaron una basicidad responsable de la alta selectividad y producción del C₂. Al introducir el litio en zeolitas previamente intercambiadas con cesio se noto una disminución de estos factores de selectividad y producción del C₂.

- **Carbonilos metálicos.** El efecto de los grupos carbonilos en la basicidad ha suscitado una gran cantidad de trabajos, los cuales han hecho énfasis en el estudio de la formación y propiedades que estos complejos metálicos aportan en reacciones específicas de oxidación^{58,59}. Casi todos los compuestos carbonílicos metálicos son de particular importancia como catalizadores para hidrogenación, isomerización, hidroformilación y carboxilación, usualmente se propone que las interacciones pueden ocurrir cuando el catión de la zeolita interactúa con el carbonilo metálico a través del

55 CONCEPCIÓN-HEYDORN P., JIA C., HEREIN D., PFÄNDER N., KARGE H. G., and JENTOFT F. C., Structural and catalytic properties of sodium and cesium exchanged X and Y zeolites, and germanium-substituted X zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162, 1-2, Pages 227-246, **2000**.

56 KOVACHEVA P., ARISHTIROVA K. and DAVIDOVA N., Effect of preparation of a CsX zeolite catalyst on the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 163,1-2, 5, Pages 255-260, **1997**.

57 KOVACHEVA P., ARISHTIROVA K. and DAVIDOVA N., Characterization of lithium and cesium modified zeolite catalysts in the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 149, 2,6,, Pages 277-287, **1997**.

58 BECK W., HOWARD Timothy, XU Teng and HAW James F., NMR Observation of a Zinc Carbonyl in Zeolite ZnY, *J. Am. Chem. Soc.*,117, 10407-10408, **1995**.

59 LUNSFORD, J. H., *Catal. Rev.*, 12, 137, 1975, in: BARTHOMEUF, D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, **1996**.

CO. El catión actúa como un sitio ácido de Lewis y el oxígeno del enlace carbonílico como una base de Lewis. La basicidad de la zeolita ha sido considerada recientemente en estudios de carbonilos de Pt, Mo, Os, Rh o Ir⁶⁰. Grau⁶¹ enfocó sus estudios a preparar varios catalizadores de Pt en zeolita L por el método de impregnación intercambiadas previamente por Ba²⁺, La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ y encontró que las medidas de la reactividad en la hidroconversión del n-heptano demostraron que Pt/BaKL y Pt/KL exhiben comportamiento catalítico básico.

Serykh realizó estudios tendientes a encontrar la carga negativa sobre diferentes grupos carbonilos incluidos en zeolitas NaX⁶² y concluyó que las propiedades donoras tan fuerte presentadas por la zeolita tienen que ser atribuidas a la carga negativa de los cluster metálicos.

- **Metales soportados** Se han estudiado las propiedades de los metales altamente dispersados en zeolitas y se ha demostrado que los efectos electrónicos intrínsecos, debido al pequeño tamaño de las partículas, tienen una influencia específica en los ambientes zeolíticos de los clusters metálicos.

Wang⁶³ preparó clusters metálicos de cobalto en la zeolita NaY, por un método que se diferenciaba del método clásico de intercambio catiónico (intercambio seguido de la calcinación) en una etapa de precipitación de los iones intercambiados y una reducción del óxido calcinado, encontrando

60 KUBELKOVA, L., DROZDOVA L., BRABEC L., NOVAKOVA J., and KOTRLA J., Anionic Pt Carbonyl Complexes in Faujasites: Matrix Effect, *J. Phys. Chem.* 100, 15517-15524, **1996**.

61 GRAU Javier M., DAZA Loreto, SEOANE Xosé L., ARCOYA Adolfo, Effect of Ba and rare earths cations on the properties and dehydrocyclization activity of Pt/K-LTL catalysts, *Catalysis Letters*, 53 (3-4): 161-166, **1998**.

62 SEREKH Alexander I., TKACHENKO Olga P., YU Victor, BOROVKOV Vladimir B. KAZANSKY Martin Beneke, NILS I. Jaeger and SCHULZ-EKLOÛ Guénter, Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX via stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5647-5652, **2000**.

63 QINGHU Tang, WANG Ye, ZHANG Qinghong and WAN Huilin, Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Communications*, 4, 5, Pages 253-258, **2003**.

que al lograr mayor intercambio y mayor formación de los cluster metálicos se favorecía la conversión del CO y una alta selectividad en el grupo de parafinas del C₁₀-C₂₀.

Otros estudios han permitido observar el efecto de los metales soportados en reacciones selectivas como la reducción de NO a N₂ empleando catalizadores soportados con plata⁶⁴, paladio⁶⁵ y específicamente en zeolitas platino⁶⁶ y rodio⁶⁷

2.2.3 Caracterización de la basicidad de una zeolita

La carga del oxígeno, la cual caracteriza la basicidad en las zeolitas puede ser calculada como la de cualquier compuesto. Se parte de que toda arreglo estructural de oxígenos son sitios básicos potenciales, aunque solo los oxígenos que adquieren una alta carga negativa tienen un carácter básico verdadero. Si se logran cambios en la composición química (contenido de Al, identidad y número de cationes), ángulos de enlace y longitudes de enlace en la estructura, se puede alterar esta estructura básica. Los métodos usados por lo general no siempre proporcionan información en cuanto a la fuerza y cantidad de sitios básicos, lo que representa una dificultad para localizar exactamente en bases experimentales, los orígenes básicos en la estructura. Algunos métodos directos e indirectos se presentan a continuación.

64 FURUSAWA Takeshi, SESHAN Kulathuiyer, LERCHER Johannes A., LEFFERTS Leon and AIKA Ken-ichi Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 3, 28, Pages 205-216, **2002**.

65 WEN Bin, SUN Qi and SACHTLER Wolfgang M. H., Function of Pd_n⁰ Clusters, Pd²⁺(oxo-) Ions, and PdO Clusters in the Catalytic Reduction of NO with Methane over Pd/MFI, *Journal of Catalysis*, 204, 2, 10, Pages 314-323, **2001**.

66 NOVÁKOVÁ Jana, Reduction of NO by hydrogen versus reduction by CO over Pt, Pd and Rh clusters in NaX zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 3-4, Pages 445-457, **2001**.

67 NOVÁKOVÁ J. and Brabec L., Pt Species in Zeolite X: Catalytic Activity in 18O Exchange of O₂ with Zeolitic Oxygen, 18O₂-16O₂ Equilibration, H₂-D₂ Equilibration, and the CO-NO Reaction, *Journal of Catalysis*, 166, 2, Pages 186-194, **1997**.

2.2.3.1. Caracterización experimental

Hay dos métodos experimentales para determinar la fuerza básica, el primero son los métodos directos (realizar mediciones de factores que intervienen directamente en el aporte básico a la zeolita) y el segundo la adsorción de una molécula sonda (métodos indirectos para determinar el efecto de la basicidad en interacciones moleculares conocidas).

2.2.3.1.1. Métodos directos

a. Ángulos de enlace TOT

Como se explicó anteriormente, se han sugerido correlaciones entre los ángulos de enlace TOT y la carga de los oxígenos. Algunos estudios han demostrado la relación de la acidez de grupos OH y la basicidad correlacionada con los oxígenos, principalmente utilizando XRD, pero la poca exactitud del método no ha permitido distinguir entre especies Si-O-Al o Si-O-Si para la misma estructura. Mortier⁶⁸ estudió la estructura cristalina de zeolitas intercambiadas con Ca y encontró que las distancias T-O están inversamente relacionadas con los ángulos T-O-T en relación con el efecto básico, pero no pudo establecer en que tipo de ángulo era más fuerte. Sus resultados nuevamente fueron corroborados al realizar estudios de intercambio con iones NH_4^+ , donde se concluyó que la basicidad estructural de la zeolita está relacionada con distancias de enlace pequeñas y ángulos TOT grandes⁶⁹.

68 MORTIER W. J., PLUTH, J. J. and SMITH J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework I dehydrated Ca-exchanged ptilolite, *Materials Research Bulletin*, 10, 10, Pages 1037-1045, **1975**.

69 MORTIER W. J., PLUTH, J. J. and SMITH J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework II dehydrated hydrogen-ptilolite, *Materials Research Bulletin*, 10, 12, Pages 1319-1325, **1975**.

b. Desplazamiento químico en RMN

El desplazamiento químico (δ) de un núcleo puede caracterizar la carga y el ángulo de enlace asociado con el átomo en una estructura cristalina. La RMN de ^{17}O permitió distinguir la presencia de varias especies del tipo Si-O-Si ($\delta=44$ a 52 ppm), Si-O-Al ($\delta=31$ a 40 ppm), y Si-O-Ga ($\delta=28$ a 29 ppm), en zeolitas X⁷⁰, A⁷¹, Y y sodalita⁷², lo cual indica que la fuerza de los oxígenos varía en la estructura zeolítica al cambiar los átomos que conforman el ángulo T-O-T, por ejemplo, el aumento de la basicidad de la estructura del oxígeno en la zeolita LSX es reflejado por un desplazamiento de aproximadamente 10 ppm que van de las formas de litio al cesio, y la sustitución de sodio por talio en la zeolita A causó un desplazamiento de 34 ppm para la señal del O_2 . Sin embargo por este método no se ha encontrado la relación del contenido de Al o la estructura de la zeolita, con la basicidad⁷³.

c. Energías de enlace y relación Si/Al por medio de espectroscopia de fotoelectrón de Rayos X (XPS)

En esta técnica, el haz es de rayos X con los que se excitan electrones de la superficie, permite conocer con precisión la naturaleza química de los átomos de la superficie, ya que la energía de los fotoelectrones depende directamente de la configuración energética de los átomos de los que provienen. Para todos los elementos de la red, solo una banda simétrica de energía de enlace se observa, indicando una distribución muy homogénea de

70 READMAN Jennifer E., GREY Clare P., MARTINE ZILIOX Lucy M., Bull and Ago Samoson, Comparison of the ^{17}O NMR spectra of zeolites LTA and LSX, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 26, 3-4, 2004, Pages 153-159, **2004**.

71 NEUHOFF Philip S., ZHAO Peidong and STEBBINS Jonathan F., Effect of extraframework species on ^{17}O NMR chemical shifts in zeolite A, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 3, Pages 239-251, **2002**.

72 LOESER T. , FREUDE D., MABANDE G. T. P. and SCHWIEGER W., ^{17}O NMR studies of sodalite, *Chemical Physics Letters*, 370, 1-2, Pages 32-38, **2003**.

las densidades del electrón alrededor de los átomos en el enrejado. Sin embargo, los efectos más fuertes se relacionan con el ambiente del átomo más cercano o vecino. Las energías de enlace para Si_{2p}, de O_{1s}, y Al_{2p} en zeolitas aumentaron con el incremento de la concentración del aluminio. El fósforo disminuye la energía de enlace del oxígeno sin un efecto grande sobre el aluminio o el silicio, lo cual relaciona estas energías con las características básicas de la estructura de acuerdo con las conclusiones de Stoch⁷⁴.

Las primeras aplicaciones de estos métodos en el estudio de la relación Si/Al en zeolitas, permitió encontrar que en zeolitas NaY, NaA, NaX y NaMor la relación Si/Al en la superficie cristalina fue aproximadamente dos veces que en el resto del volumen. Lo anterior gracias a investigaciones como la de Shimada⁷⁵ que determinó las relaciones Si/Al en tres diferentes zeolitas utilizando métodos destructivos (Ar⁺) y no destructivos (XPS) encontrando similitudes para las zeolitas en las relaciones mencionadas. Su aporte indica que una combinación de métodos destructivos y no destructivos es necesaria para describir materiales de gran complejidad.

Finster⁷⁶ realizó el estudio del craqueo catalítico de aceite estudiando una serie de catalizadores de zeolitas desaluminadas (REHY) y zeolita HY. Al realizar la caracterización por XPS encontró que la relación Si/Al, (realizadas midiendo en la superficie la relación y determinando las medidas de la celda unidad) presentó un incremento en la concentración del aluminio normal en la estructura superficial de los cristales de zeolita y por lo tanto, la actividad del

73 MURTHY, D., KARRA, Kevin, SUTOVICH, J., and MUELLER Karl T., NMR Characterization of Brønsted Acid Sites in Faujasitic Zeolites with Use of Perdeuterated Trimethylphosphine Oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124, 6, **2002**.

74 STOCH J., LERCHER J. and CECKIEWICZ S., Correlations between XPS binding energies and composition of aluminosilicate and phosphate molecular sieves, *Zeolites*, 12, 1, Pages 81-85, **1992**.

75 SHIMADA, H., SATO K., MATSUBAYASHI N., IMAMURA M., SAITO T. and FURUYA K., XPS depth profiling of powdered materials, *Applied Surface Science* 144-145, Pages 21-25, **1999**.

catalizador era controlada por la relación Si/Al y la temperatura de calcinación cerca a la superficie externa. Lo anterior es coincidente con lo expuesto por Tempere⁷⁷ y reforzado por Gross⁷⁸ al establecer una dependencia de la temperatura en el proceso de desaluminación.

El empleo del XPS no solo ha sido para determinar relaciones estructurales, también para determinar la distribución cationica, como lo estudió Finster⁷⁹, encontrando que existe la misma relación superficial que en las cavidades zeolíticas para la distribución de iones plata y calcio. En relación al intercambio catiónico Okamoto⁸⁰ analizó la estructura electrónica de zeolitas A, X, Y, y mordenitas en formas sódicas e intercambiadas encontrando que la estructura electrónica depende fuertemente de la composición y del catión implicado. Se sugirió que la fuerza básica del oxígeno estructural aumenta con el aumento de contenido del Al sin importar la estructura cristalina y contrario a la electronegatividad del catión de compensación de carga.

2.2.3.2. Uso de moléculas sonda

Los estudios de acidez en las zeolitas es bien conocido, se han empleado técnicas experimentales como la espectroscopia de infrarrojo⁸¹, titulación, microcalorimetría y desorción a temperatura programada de moléculas sonda

76 FINSTER J. and LORENZ Petra, Photoelectron intensity spectroscopy analytical and structural information from peis applied to zeolites, *Chemical Physics Letters*, 50, 2, Pages 223-227, 1977.

77 TEMPERE J., and DELAFOSSE D., An X-ray photoelectron spectroscopy study on zeolites *Chemical Physics Letters*, 33,1, Pages 95-98, 1975.

78 GROSS Th., LOHSE U., Engelhardt G., Richter K.-H. and Patzelová V., Surface composition of dealuminated Y zeolites studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Zeolites*, 4, 1, Pages 25-29, 1984.

79 FINSTER J. and LORENZ Petra, Photoelectron intensity spectroscopy analytical and structural information from peis applied to zeolites, *Chemical Physics Letters*, 50, 2, Pages 223-227, 1977.

80 OKAMOTO Yasuaki, OGAWA Manabu, MAEZAWA Akinori and IMANAKA Toshinobu, Electronic structure of zeolites studied by XRay photoelectron spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 112,2, Pages 427-436, 1988.

81 DANIELL W., TOPSOE N.-Y., KNOZINGER H., An FTIR Study of the Surface Acidity of USY Zeolites: Comparison of CO, CD₃CN, and C₅H₅N Probe Molecules, *Langmuir*, 17, (20), 6233-6239, 2001.

básicas⁸². Hellmut⁸³, realizó estudios de acidez en zeolita Y desaluminadas por desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco y piridina encontrando que la variación de los sitios ácidos en la zeolita se reflejaban en el cálculo de las energías de activación, complemento del estudio de acidez por esta misma técnica basada en las temperaturas de desorción. Lo anterior quedó comprobado al realizar estudios sobre la acidez de la mordenita⁸⁴. En la medición de la basicidad no aparecen reportados estudios por esta técnica.

De igual forma el empleo de la espectroscopia de IR ha permitido correlacionar los desplazamientos en las bandas de las moléculas empleadas, ya que su interacción directa con los sitios ácidos o básicos repercute en un incremento en la energía necesaria para la vibración.

El benceno es un ejemplo de las moléculas sondas empleadas en la medición de la basicidad. Su estudio se basa específicamente en las bandas de adsorción de infrarrojo del enlace CH fuera del plano, y las vibraciones C-C. Se demostró que la interacción del benceno es con los cationes que actúan como sitios básicos de Lewis y debido a ello las bandas CH se desplazan aproximadamente de 20 a 40 cm^{-1} , mientras las bandas C-C no se ven afectadas. La interacción de los grupos CH del anillo aromático con la estructura de oxígenos de las ventanas 12R desplaza la banda CH aproximadamente 50 a 100 cm^{-1} y la banda de C-C de 2 a 7 cm^{-1} .

82 HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95(1); 283-288, **1991**.

83 HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95, 1, 283-288, **1991**.

84 HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules Dealuminated mordenites, *J. Phys. Chem.*, 94, 2, 765-772, **1990**

La descomposición del espectro se atribuye a dos posibles fenómenos, el primero es la absorción completa del benceno en la zeolita, lo que da origen a la interacción de éste con los cationes y los oxígenos respectivamente. Pero también puede representar el número de bencenos interactuando con los sitios activos de la zeolita, asumiendo que una molécula aromática se sitúa por sitio activo y cuantificando por titulación. El método es entonces capaz de dar información † En el contenido de sitios básicos por la cantidad de benceno adsorbido por los oxígenos y † En su fuerza por el corrimiento de la banda del enlace C-C reflejando una distorsión del benceno.

Se puede concluir que la selección de la molécula sonda para la medición de la basicidad es uno de los aspectos importantes a la hora de tratar de medir la basicidad, ya que la mala selección puede conllevar a que podría reaccionar específicamente con los sitios básicos bajo ciertas consideraciones (estructura de oxígenos, hidroxilos básicos, óxidos tipo cluster) mientras al mismo tiempo podría descomponerse o polimerizarse. Una variedad de adsorbatos son usados para la caracterización de sitios básicos en óxidos, por ejemplo, el cloroformo y pirrol, interactúan con los sitios básicos por medio de puentes de hidrógeno. El CO puede interactuar con sitios O_2^- formando iones carbonito (CO_2^{2-}). De otra parte, el dióxido de carbono, genera una gran cantidad de carbonatos, mono y bicarbonatos, polidentados o hidrógeno carbonatos. Se han descrito seis modos diferentes de adsorción del CO_2 debido a la interacción con la estructura zeolítica, como se puede apreciar en la *Figura 2.6*.

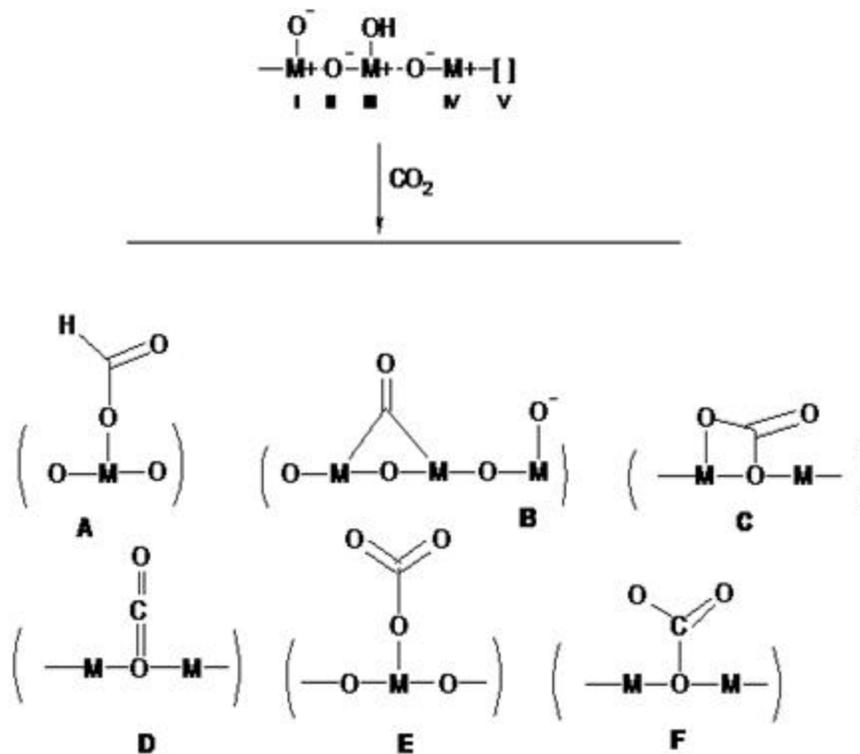


Figura 2.6 Interacción del CO₂ con un oxido (A), adsorción de un grupo hidroxilo con formación de un ión hidrógenocarbonilo (B), adsorción de un catión metálico y disociación del enlace resultante (C), adsorción del ión metálico y el ión oxígeno vecino y formación de un carbonato bidentado (D), adsorción en la vacancia del oxígeno y generación de un grupo carbonilo superficial (E), y adsorción en los iones metálicos con participación de oxígeno en exceso y formación de carbonato monodentado.

Otra molécula que podrían emplearse y que igualmente podrían generar dificultades es el SO₂ que puede originar sulfitos (SO₃²⁻) o hidrógenosulfitos. El acetonitrilo da origen a amidas o especies aniónicas, varios alcoholes también han sido empleados, tales como isopropanol, metilbutanol, hexafluoroisopropanol o una mezcla de ciclohexanona-ciclopentanol sin mejores resultados.

Finalmente, experiencias realizadas en el CICAT, indicaron que la basicidad aportada por algunos sólidos tuvo una influencia en la oxidación de mercaptanos^{85,86}. Al pretender sólidos con diferente basicidad se podría establecer el nivel necesario para efectuar o promover la formación del ión mercapturo por abstracción de un protón del mercaptano, considerando el paso primordial en la oxidación de tioles. Si la basicidad del catalizador es suficiente para formar el ión mercapturo se podría evitar el uso de un medio básico externo. En este trabajo, dado que el carácter básico de la zeolita se modifica por su composición estructural, se pretendió estudiar la influencia de la basicidad de la zeolita en la oxidación de mercaptanos.

85 MORALES C., Leonardo y PÁEZ MOZO, Edgar A. Síntesis de hidrotalcita utilizando tetrasulfoftalocianina metálica y su ensayo en la oxidación de mercaptoetanol. *Actas del IV Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga (Colombia), 1996. p. 203-207.

86 MENDOZA, V., Olger, PEDRAZA, A., Julio, Oxidación Fotocatalítica del 2-Mercaptoetanol por Tetrasulfoftalocianinas Metálicas Intercaladas en Hidrotalcita, *Tesis de grado*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002.

CAPÍTULO 3

Síntesis de Catalizadores y estudios de oxidación del 2-mercaptoetanol utilizando ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas.

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1. Adsorción de sustrato, patrón interno y producto en la zeolita.

Se estudió la posible adsorción del sustrato (2-mercaptoetanol), patrón interno (tridecano) utilizado en el proceso de cuantificación por cromatografía de gases y del producto de oxidación (2-hidroxietil disulfuro), en las zeolita X y Y, con el fin de determinar su posible interacción. Se emplearon cargas de 150 mL con 2000, 100 y 2000 ppm de sustrato, patrón interno y producto respectivamente. El procedimiento se llevó a cabo en un reactor *batch* de capacidad de un litro (1L), fabricado en vidrio ámbar (para evitar la posible oxidación del sustrato por efectos de la radiación solar) y en condiciones de oscuridad. El tiempo de adsorción se evaluó entre los 0 y 120 minutos, la relación sustrato-zeolita X y Y fue similar a la empleada por Jaramillo² y utilizada en el proceso Merox (100 mg de catalizador/L solución de sustrato), lo que quiere decir que para la carga de 150 mL se utilizaron 15 mg de catalizador. Se empleo cromatografía de gases con detección de ionización por llama (FID) para determinar la adsorción de los compuestos mencionados, se cuantificó la concentración de 2-mercaptoetanol y de 2-hidroxietildisulfuro. De igual manera se realizaron los estudios de adsorción en las zeolitas intercambiadas con cobalto previa a la síntesis de la ftalocianina metálica, con el objeto de determinar la influencia del catión intercambiado en la adsorción de los componentes de la reacción.

Posteriormente, se estudió la reacción de oxidación presentada por el 2-hidroxietildisulfuro (producto de oxidación) con el catalizador ftalocianinico encapsulado en la zeolita X.

3.1.2. Intercambio catiónico de cobalto en la zeolita Y

Se estudió en la zeolita Y, la variación de intercambio de Cobalto (Co^{2+}) por sodio (Na^+) con respecto al tiempo, a fin de encontrar el tiempo de reacción necesario para lograr el máximo intercambio de cobalto. Lo anterior con el

propósito de aumentar la probabilidad de realizar intercambio en la cavidad β de la zeolita, en los sitios IV, donde se presume son los responsables de la formación de la ftalocianina al realizar la síntesis *in-situ*. Se utilizaron para el estudio soluciones saturadas de Cobalto provenientes de tres sales diferentes (acetato, cloruro y nitrato de cobalto) para también verificar la influencia del anión en el intercambio y su efecto en la estructura cristalina de la zeolita. Se pesaron 5 gramos de la zeolita NaY, se adicionaron 100 mL de una solución 0.59N de la sal de cobalto. El estudio de tiempo de intercambio se realizó entre 12 y 70 horas, a temperatura ambiente y agitación constante de 2000 rpm, en concordancia con estudios reportados en la literatura sobre intercambio catiónico en zeolitas^{87,88}. La cuantificación se basó en la disminución de átomos de sodio por celda unidad y se realizó por espectroscopia de absorción atómica. Empleando la técnica de Difracción de Rayos X se analizaron los cambios en la estructura cristalina de la zeolita intercambiada.

3.1.3. Síntesis de ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y.

Se sintetizaron las tetracianobencilftalocianinas de cobalto y zinc *in situ*, en la cavidad β de las zeolitas tipo faujasita X (con una fórmula $\text{Na}_{86} \cdot [(\text{AlO}_2)_{86} \cdot (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$) con relación Si/Al 1.2 y zeolita Y (con una fórmula $\text{Na}_{56} \cdot [(\text{AlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$) y relación Si/Al 24, comercializadas por la empresa Sigma-Aldrich. Para la preparación de las ftalocianinas se realizaron las siguientes actividades: 1) Se escogieron las dos zeolitas con el mayor intercambio de iones cobalto y cinc s en las estructuras de las zeolitas X y Y de acuerdo con el anterior estudio (los resultados indicaron que a las 48 y 70 horas de intercambio). 2) Se siguió el procedimiento indicado por Agnes y

87 LIQUORNIK M., MARCUS Yizhak; Ion exchange in molten salts. III. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations, *J. Phys. Chem.* 72(13); 4704-4705, **1968**.

88 SHERRY Howard S.; Barium Ion Exchange of the Synthetic Zeolite Linde 4-A, *J. Phys. Chem.*, 70(4); 1332-1334, **1966**.

Ferenc⁸⁹, quienes utilizaron Dicianobenceno (3.1g) y la zeolita intercambiada con cobalto (3.0g) para la síntesis de la ftalocianina empleando como solvente Decalin (10mL) y como condiciones para la síntesis, la reacción se realizó por reflujo a 250°C durante 16 horas. Para el procedimiento de limpieza se utilizó un lavado por reflujo con acetona (para eliminar el dicianobenceno sin reaccionar) durante 48 horas, piridina (para eliminar los posibles complejos formados en la superficie del catalizador) durante 72 horas y finalmente acetona (eliminar los residuos de piridina restantes) durante 48 horas en un soxhlet. La caracterización de las ftalocianinas sintetizadas, se siguió el procedimiento empleado por Paez y Gabriunas⁹² aplicando espectroscopia UV-VIS y la técnica de reflectancia difusa por UV.

3.1.4. Oxidación del 2-mercaptoetanol en la oscuridad

La reacción de oxidación se efectuó según el procedimiento de laboratorio^{2,85} usando un reactor tipo batch de capacidad un litro (1L) en vidrio ambar, el cual evita la entrada de radiación solar y previene la oxidación del mercaptano por efecto de la luz; la carga de sustrato fue de 150 mL con una concentración de 2-mercaptoetanol de 2000 ppm; se utilizó como patrón interno tridecano (5 microlitros) al 0.1% v/v (concentración 99% p/v). Se realizó la reacción de oxidación variando tiempos de reacción hasta 160 min, empleando los catalizadores sintetizados. La relación catalizador-sustrato usada fue de 100 mg de catalizador por litro de sustrato, similar a la relación empleada en el proceso Merox. La cromatografía de gases de alta resolución se empleó para la cuantificación de los productos, utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890, inyección split/splitless, el detector de ionización por llama (FID), y la columna semi-polar DB-1 (5%fenil-polimetilsiloxanos).

89 AGNES, Z., FERENC, N., Rate Enhancement of Oxidation Reactions by the Encapsulation of Metal Phthalocyanine Complexes, Catal., Letter 65, 2000, 135-139.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2.1. Estudio de la Adsorción de sustrato, patrón interno y producto en la zeolita

La necesidad de establecer los procesos de adsorción de los reactivos empleados en el proceso de oxidación, se inicio verificando la adsorción del 2-mercaptoetanol (sustrato) en las zeolitas X y Y, encontrándose que el reactivo se adsorbe de un 3-5% en la zeolita Y, y de un 12-14% en zeolita X, tal como se aprecia en la *Figura 3.1*. Este resultado indicaría que la relación Si/Al influye como factor estructural en la adsorción del 2-mercaptoetanol en la zeolita. Además, se observa un periodo de tiempo de aproximadamente 20 a 40 minutos de reacción, necesario para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción del 2-mercaptoetanol.

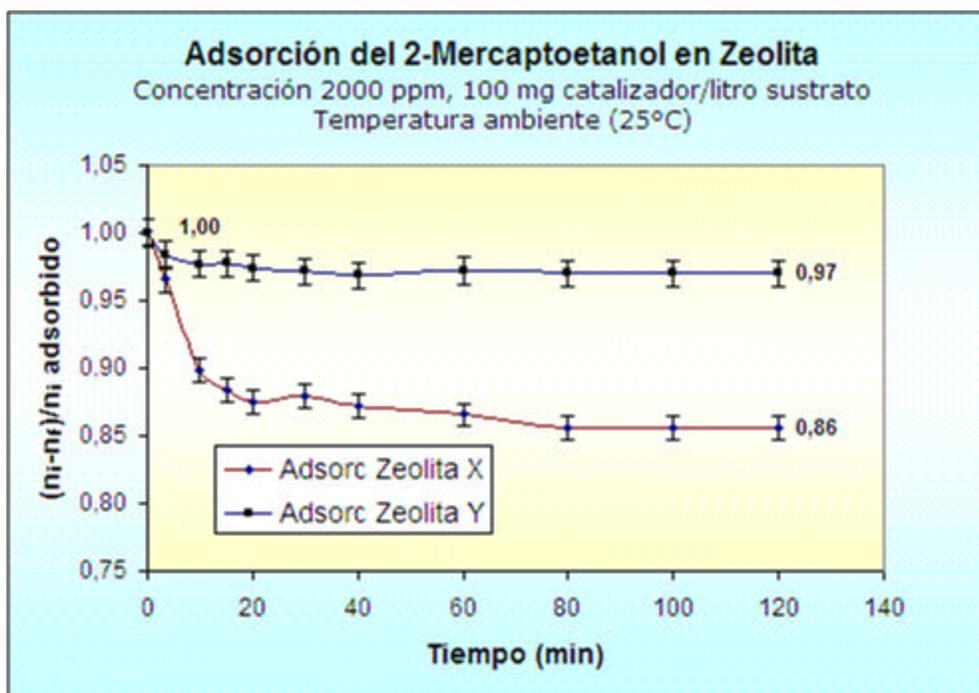


Figura 3.1. Estudio de la adsorción de 2-mercaptoetanol en la zeolita X y Y.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se indican los resultados de la adsorción del tridecano (patrón interno) y del producto (2-hidroxietildisulfuro).

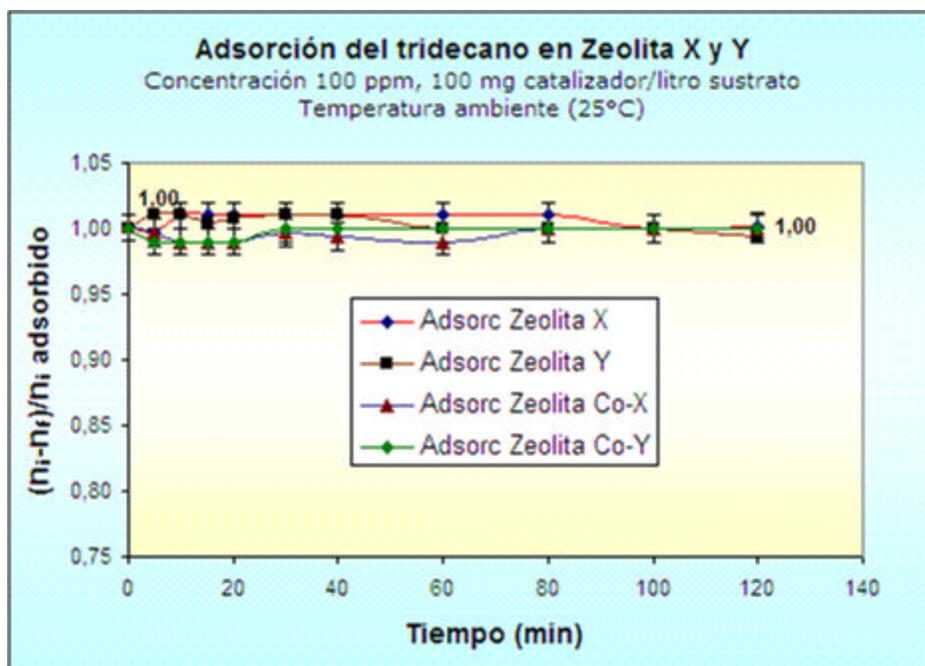


Figura 3.2. Estudio de la adsorción de patrón interno en la zeolitas X y Y e intercambiadas con cobalto.

Se observa en la gráfica anterior que el tridecano (patrón interno) a estas condiciones del ensayo no presenta adsorción en las zeolitas y el intercambio con cobalto no mejora la adsorción del mismo. Lo anterior permite ratificar su elección como patrón interno para procesos de cuantificación por cromatografía de gases.

En el estudio de la adsorción del 2-hidroxietildisulfuro (*Figura 3.3.*) se aprecia que alrededor de 9-10% del disulfuro es adsorbido en la zeolita X, mientras para la zeolita Y la adsorción es de 2-3%. La *Tabla 3.1* permite correlacionar los datos obtenidos como resultados del estudio de adsorción a 120 minutos de reacción.

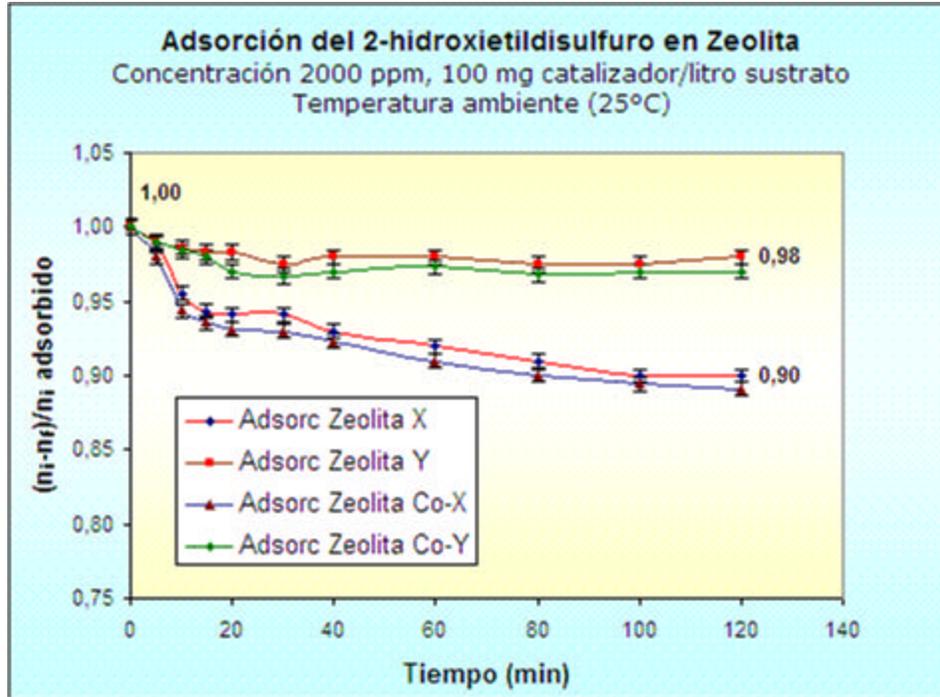


Figura 3.3. Estudio de la adsorción del producto de oxidación en zeolita X y Y e intercambiadas con cobalto.

Tabla 3.1. Resultados del estudio de adsorción de los compuestos involucrados en la reacción en zeolita X y Y a 120 minutos de adsorción.

Compuesto	Zeolita X		Zeolita Y		Zeolita CoX		Zeolita CoY	
	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$
Porcentaje adsorción	%		%		%		%	
2-mercaptoetanol	3.84	3.30	3.84	3.69	----	----	----	----
	(14%)		(3%)					
2-hidroxietildisulfuro	1.94	1.75	1.94	1.89	1.94	1.74	1.94	1.87
	(9.79%)		(2.62%)		(10.82%)		(3.61%)	
Tridecano	0.096	0.094	0.096	0.095	0.096	0.095	0.096	0.095
	(2%)		(1%)		(1%)		(1%)	

Se observa que el equilibrio adsorción-desorción en el producto es un proceso más lento comparado con el del 2-mercaptoetanol, debido a que la presencia de sitios débiles en densidad de carga en el 2-hidroxietildisulfuro que realizan la

interacción efectiva con los sitios presentes en la zeolita, se ven disminuidos al aumentar el tamaño de la cadena carbonada, como no ocurre con el hidrógeno del grupo mercapturo en el 2-mercaptoetanol.

De otra parte, se puede observar que hay un incremento muy pequeño (alrededor del 1%) en la adsorción de las zeolitas intercambiadas con cobalto en comparación con las no intercambiadas, debido a que el intercambio de un ión Co^{2+} por dos Na^+ afecta levemente los sitios básicos de la zeolita y a su vez permiten la interacción del grupo hidroxilo de la molécula, con la estructura zeolítica, como consecuencia de un efecto en la distancia de la longitud del enlace T-O-T, como lo describe Sobalik⁹⁰ lo cual directamente afectaría la basicidad del sitio. También se observa que en la zeolita X y la intercambiada con cobalto Co-X hay una adsorción más rápida que en la Y y un mayor porcentaje de la misma, posiblemente relacionado con la mayor basicidad de la zeolita X debido a una mayor relación Si/Al.

Al realizar el proceso de oxidación del 2-hidroxi-etildisulfuro y el tridecano en el catalizador de ftalocianina de cobalto, encapsulada en la zeolita X y Y, (*Figura 3.4.*) se encontró que se incremento la adsorción del 2-hidroxi-etildisulfuro pero no se presenta oxidación, pues no se detectó la presencia de posibles productos de esta oxidación por cromatografía de gases (CG) y espectrometría de masas (EM). Este incremento de la adsorción del 2-hidroxi-etildisulfuro se podría explicar por la presencia de interacciones entre los grupos OH del compuesto y la ftalocianina encapsulada, en adición al incremento que aportó el intercambio de cobalto de alrededor de un 2% y aunque se podría presentar esta interacción no es lo suficientemente fuerte para generar una oxidación por el grupo OH terminal del 2-hidroxi-etildisulfuro. Este nuevo incremento en la adsorción para los catalizadores no alcanza a superar el 10%, mientras en el

90 SOBALÍK Zdeněk, TVARKOVÁ Zdenka and WICHTERLOVÁ Blanka, Monitoring of skeletal T-O-T vibrations of metal ion exchanged zeolites. An attempt at quantitative evaluation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25, 1-3, Pages 225-228, **1998**

correspondiente a la zeolita Y no excede el 6%, los resultados son comparados en la *Tabla 3.2*.

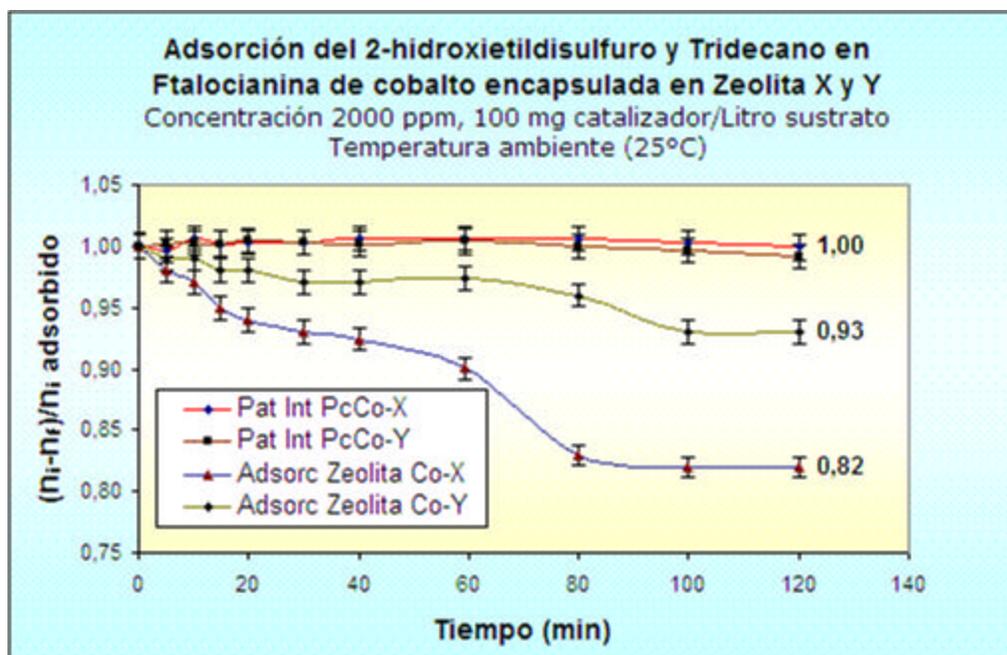


Figura 3.4. Adsorción y oxidación del patrón interno y el 2-hidroxi-etildisulfuro en los catalizadores obtenidos.

Tabla 3.2. Resultados del estudio de adsorción del 2-hidroxi-etildisulfuro en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.

Compuesto	Zeolita X		Zeolita Y		PcCo-X		PcCo-Y	
	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$	$m\eta_i$	$m\eta_f$
Relación milimoles								
Porcentaje adsorción	%		%		%		%	
2-hidroxi-etildisulfuro	1.94	1.75	1.94	1.89	1.94	1.80	1.94	1.59
	(9.79%)		(2.62%)		(18%)		(7%)	

De otra parte, al estudiar el efecto de la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita sobre el patrón interno se aprecia que no hay ningún efecto, ni interacción de este con el catalizador, tal como se aprecia en la *Figura 3.4*. Se podría asumir que existe una interacción entre el producto formado y el catalizador, lo cual representaría en algún caso una competencia entre el

sustrato (2-mercaptoetanol) y el producto (2-hidroxi-etildisulfuro) por los sitios básicos del catalizador y en consecuencia no podría obtenerse una oxidación completa del sustrato.

3.2.2. Intercambio catiónico de cobalto en la zeolita Y

El intercambio en la zeolita, tuvo como propósito establecer las mejores condiciones de tiempo para lograr el máximo intercambio catiónico y ubicar el mayor número de cationes en sitios específicos donde ocurre la formación de la ftalocianina metálica y así alcanzar la mayor cantidad de ftalocianina formada en las zeolitas. Los resultados obtenidos en la cuantificación por absorción atómica (ver anexos) se representan en la *Figura 3.5*.

El estudio de la variación de intercambio de cobalto en la celda unidad de la zeolita Y con respecto al tiempo, permitió encontrar que el equilibrio para el máximo intercambio se consiguió a las 48 horas de reacción a temperatura ambiente. Se determinó que se reemplazan 40 átomos de sodio en la celda unidad de la zeolita Y, lográndose la inclusión de 20 átomos de cobalto. Los estudios sobre la posible ubicación de estos cationes en los sitios de intercambio en la zeolita X y Y no son claros. Rice⁹¹ realizó algunos estudios teóricos sobre la coordinación y estabilidad de cationes divalentes en zeolitas tridimensionales encontrando que posiblemente los cationes divalentes como Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} entre otros se coordinan preferencialmente en los anillos de cinco átomos que contienen dos átomos de Al los cuales se encuentran ubicados en las paredes de los canales. Para las zeolitas tridimensionales tipo faujasitas (zeolita X y Y) se estima que por lo menos un catión se ubica en los sitios IV que se encuentra en la cavidad β y que será el responsable de la formación de la ftalocianina.

91 RICE, M. J., CHAKRABORTY, A. K.; BELL, A. T.; Theoretical Studies of the Coordination and Stability of Divalent Cations in ZSM-5, J. Phys. Chem. B., 104(43), 9987-9992, **2000**

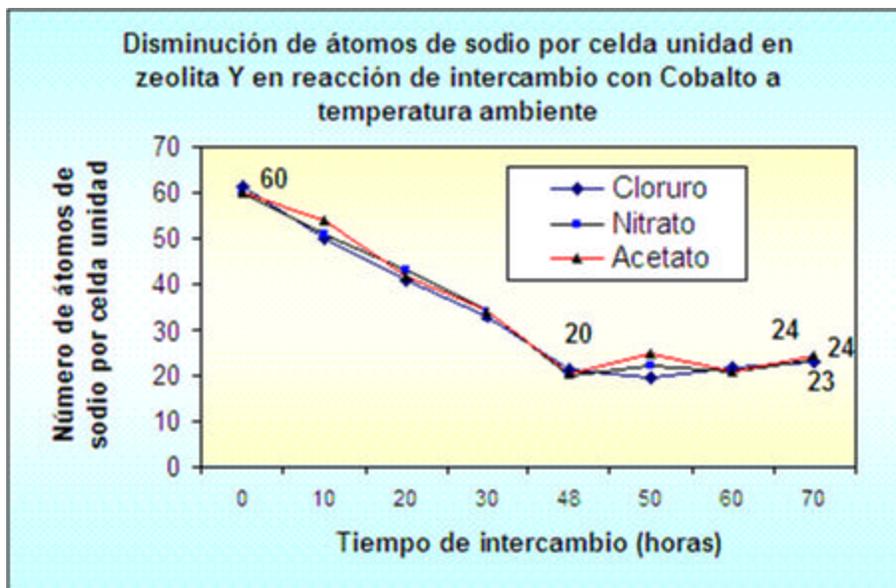


Figura 3.5. Estudio de la disminución de átomos de sodio por celda unidad en zeolita Y al someterlos a intercambio con cobalto.

De acuerdo con lo anterior la celda unidad de máximo intercambio conformada sería $\text{Co}_{20}\text{Na}_{16}[(\text{AlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ (71% de intercambio por celda unidad) para la relación Si/Al reportada en la literatura para la zeolita Y. En el caso de la zeolita X se encontró que al realizar intercambio durante 48 y 70 horas el mayor intercambio de cobalto por celda unidad fue a las 48 horas, obteniendo así un intercambio en total de 50 átomos de sodio por celda unidad $\text{Co}_{30}\text{Na}_{36}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ (69% de intercambio por celda unidad). De acuerdo con lo reportado en la literatura por Donghan⁹² los iones cobalto intercambiados prefieren los sitios I', II y III', en mayor relación en los sitios II, III' y IV, este último posible sitio donde se forma la estructura macrocíclica de ftalocianina.

El zinc se intercambió a 24, 48 y 70 horas, obteniéndose mayor intercambio a las 48 horas, con un intercambio final de $\text{Zn}_{13}\text{Na}_{30}[(\text{AlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ para la zeolita Y y $\text{Zn}_{18}\text{Na}_{50}[(\text{AlO}_2)_{86} \cdot (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ para la zeolita X,

92 BAE Donghan and SEFF Karl, Structures of cobalt (II)-exchanged zeolite X, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 1-3, Pages 265-280, 1999

correspondiente a un 46% y 42% de intercambio por celda unidad, lo cual se encuentra en concordancia con lo reportado por Paez. Shubin⁹³ reportó que la ubicación de los cationes Zn^{2+} , en las zeolitas preferencialmente se realizan en los anillos de oxígenos de cuatro, cinco o seis y también en anillos de cuatro con puente común de oxígeno, que corresponderían a los sitios I, I' y II en la faujasita. Una razón concreta de la razón del menor intercambio de iones zinc con respecto a los iones cobalto es la preferencia por los sitios de intercambio de acceso más fácil para el cobalto (III y IV).

Otros intercambios tenidos en cuenta (por razones de comparación de cantidad de ftalocianina formada) para la síntesis de las ftalocianinas in-situ fueron los de 70 horas de intercambio para el cobalto y zinc, con los cuales se lograron los intercambios presentados en la *Tabla 3.3*. La literatura establece que la estructura zeolítica puede presentar un re-intercambio, producto del aumento de la concentración de iones sodio en la solución, lo cual explicaría la disminución de iones cobalto a las 70 horas de intercambio

La difracción de rayos X (DRX) de la zeolita, permite concluir que el anión de la sal del cobalto no tiene una marcada influencia en el intercambio. La estructura cristalina de las zeolitas no se modificó, ya que al analizar los difractogramas (ver anexos) no hay fases diferentes. Además, se encontró que la dimensión de la celda unidad para la zeolita sin intercambio es de $a=24.65\text{Å}$ (cálculos realizados utilizando PowderX data análisis difracción, NBS, Treor90 y dicvoll91), y en general para la zeolita intercambiada con cobalto (20 átomos por celda unidad en la zeolita Y y relación Si/Al 1.20) el valor de $a=24.70\text{Å}$ encontrando similitud con lo reportado por Paez⁹⁴ (24.73Å).

93 SHUBIN, A. A.; ZHIDOMIROV, G. M.; YAKOVLEV, A. L.; VAN SANTEN, R. A.; Comparative Quantum Chemical Study of Stabilization Energies of Zn^{2+} Ions in Different Zeolite Structures, *J. Phys. Chem. B.*, 105(21), 4928-4935, **2001**.

94 PAEZ, E., GABRIUNAS, N., LUCCACCIONE D., Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, *J. Phys. Chem.*, 97, 49, 1993.

Tabla 3.3. Intercambios obtenidos con cobalto y zinc en zeolitas X y Y en un tiempo de 70 horas utilizados para la síntesis de las ftalocianinas metálicas.

Zeolita	Catión de Intercambio	Porcentaje Intercambio	Formula Estructural
Zeolita X	Cobalto	58%	$\text{Co}_{25}\text{Na}_{46}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Y		57%	$\text{Co}_{16}\text{Na}_{24}\cdot[(\text{AlO}_2)_{56}\cdot(\text{SiO}_2)_{136}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita X	Zinc	27%	$\text{Zn}_{12}\text{Na}_{62}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$
Zeolita Y		18%	$\text{Zn}_{10}\text{Na}_{36}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$

3.2.3. Síntesis y caracterización de las ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y

La caracterización de las ftalocianinas de cobalto y zinc (PcCoY, PcCoX, PcZnX y PcZnY) encapsuladas en zeolita, se llevó a cabo por UV-Vis, UV reflectancia difusa, IR. Por Reflectancia difusa del UV se encontraron las bandas de absorción a 671.6 y 676.5 nm para las PcCo y PcZn (*Figuras 3.6, 3.7 Y 3.8*) características de transiciones entre los orbitales d del metal y los orbitales π^* de los anillos pirrolidínicos. En estos espectros se puede apreciar la aparición de una banda de fuerte absorción debida a la presencia de ftalocianina de cobalto y cinc en la zeolita y a las transiciones mencionadas anteriormente.

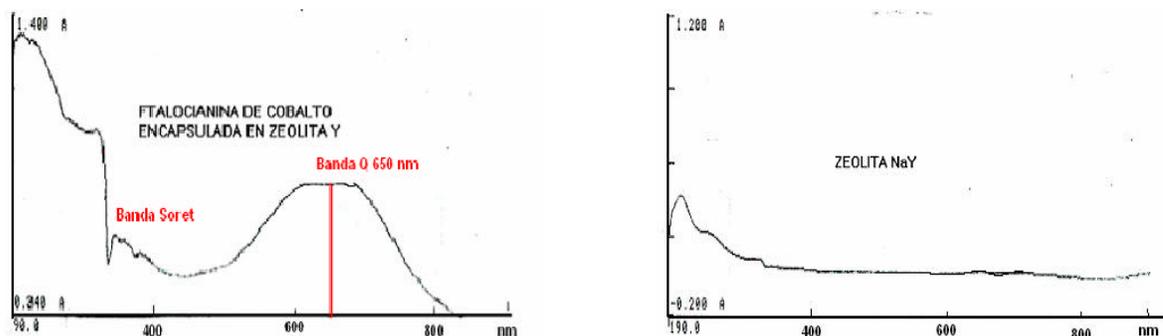


Figura 3.6. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita Y comparada con el obtenido para la zeolita NaY sola

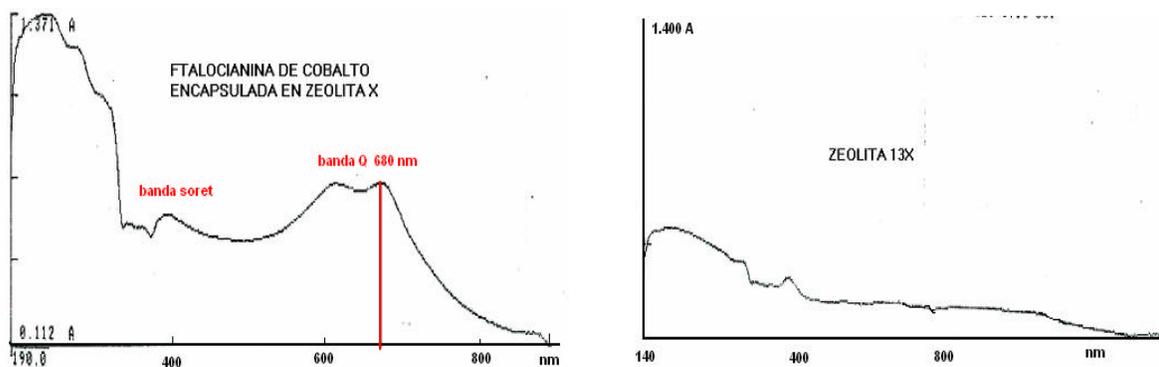


Figura 3.7. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita X comparada con el obtenido para la zeolita 13X sola.

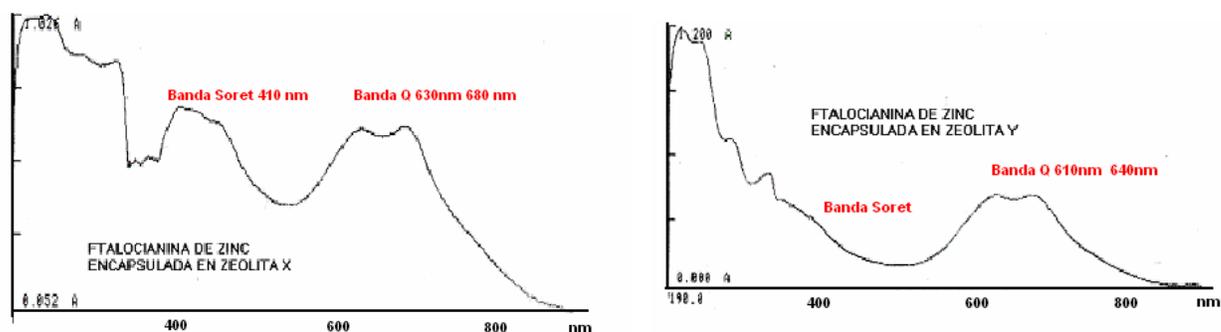


Figura 3.8. Espectro de reflectancia difusa para la ftalocianina de zinc encapsulada en la zeolita X y NaY.

En las *Figuras 3.9 y 3.10* presentan los espectros UV obtenidos para las ftalocianinas de cobalto y cinc encapsuladas en zeolita X y Y en el proceso de cuantificación. El procedimiento de obtención de la ftalocianina libre se realizó por ataque de la matriz zeolítica con ácido sulfúrico, lográndose la liberación de está. Para la cuantificación por UV se empleo el método de curva de calibración utilizando ftalocianina comercial de cobalto y zinc (ver anexos) dopada con zeolita X y Y para simular la matriz analizada. Los resultados de la cuantificación de ftalocianina en zeolitas X y Y se presentan en la *Tabla 3.4*.

En general se encuentran valores similares en las moles de ftalocianina de cobalto formada en la zeolita 13X y en la NaY a diferentes horas de intercambio iónico. La cantidad de ftalocianina de zinc (mol ftalocianina/g zeolita)

sintetizada en las zeolitas Y y X fue menor comparada con la de cobalto (aproximadamente 10 veces menos) obteniéndose una mayor cantidad en la zeolita X, lo cual corresponde con los resultados de intercambio obtenidos. Los resultados permiten indicar que efectivamente se lleva a cabo la formación del complejo en las cavidades de la zeolita.

Tabla 3.4. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto y zinc en las zeolitas X y Y

		Concentración PcCo (mol PcCo/g zeolita)¹					Concentración PcZn (mol PcZn/g zeolita)		
Horas ²		12h	48h	70h	Horas*		12 h	48h	70h
PcCoX		4.41E-06	9.11E-06	3.81E-06	PcZnX		5.83E-07	9.24E-07	6.93E-07
PcCoY		3.95E-06	8.63E-06	3.25E-06	PcZnY		3.76E-07	7.53E-07	5.34E-07

¹Las concentraciones reportadas son las obtenidas después de la destrucción de la matriz zeolítica

²Ftalocianina sintetizada a partir de zeolitas intercambiadas con cobalto y zinc en las zeolitas durante estos tiempos de intercambio.

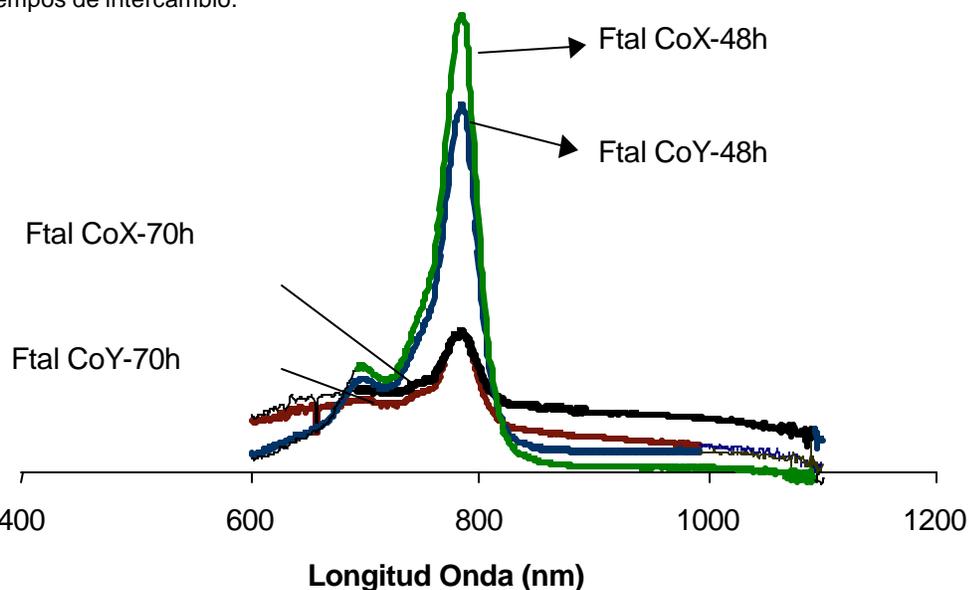


Figura 3.9. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobalto en zeolitas X y Y en solución después de destruida la cavidad zeolítica, sintetizadas *in-situ* a dos tiempos de intercambio de cobalto. La intensidad de la banda es proporcional a la concentración de la ftalocianina.

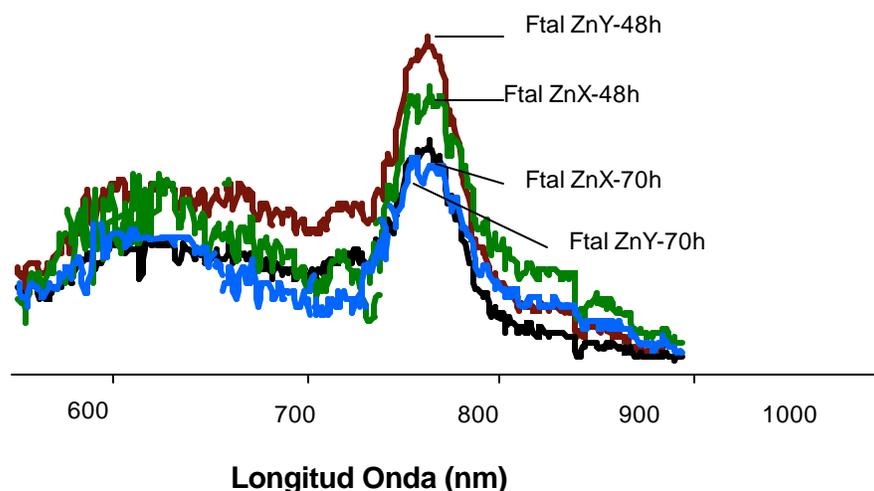


Figura 3.10. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cinc en zeolitas X y Y en solución después de destruida la cavidad zeolítica, sintetizadas *in-situ* a dos tiempos de intercambio de cinc. La intensidad de la banda es proporcional a la concentración de la ftalocianina.

De acuerdo con la *Tabla 3.4.* el porcentaje de ftalocianina de cobalto formada en la zeolita X es mayor que en la zeolita Y entre un 10-16%, probablemente debido al mayor intercambio de cobalto logrado en esta zeolita (aproximadamente 5 átomos de cobalto de más por celda unidad). De otra parte, con respecto a la ftalocianina de zinc se conserva al igual que la anterior mayor porcentaje formado en zeolita X entre un 18-30%.

Por medio de la espectroscopia infrarrojo, se obtuvieron espectros de las zeolitas NaY y NaX, así como de la ftalocianina de cobalto comercial y de la sintetizada en las cavidades de la zeolita. Los resultados se pueden observar en las *Figuras 3.11 a 3.13*, donde se realiza el análisis de las bandas de infrarrojo que identifican las zeolitas y las ftalocianinas.

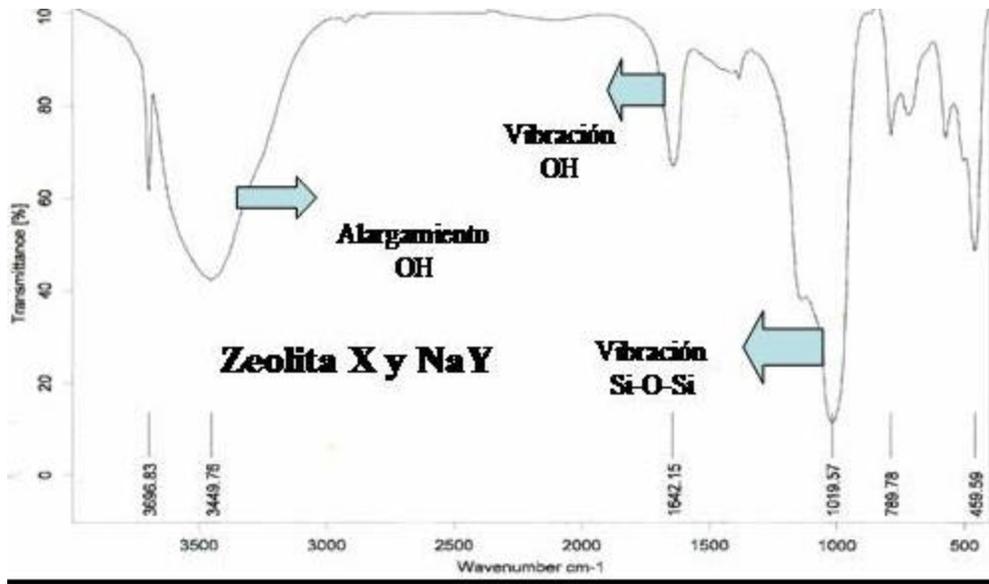


Figura 3.11. Espectro de infrarrojo de la zeolita X y Y

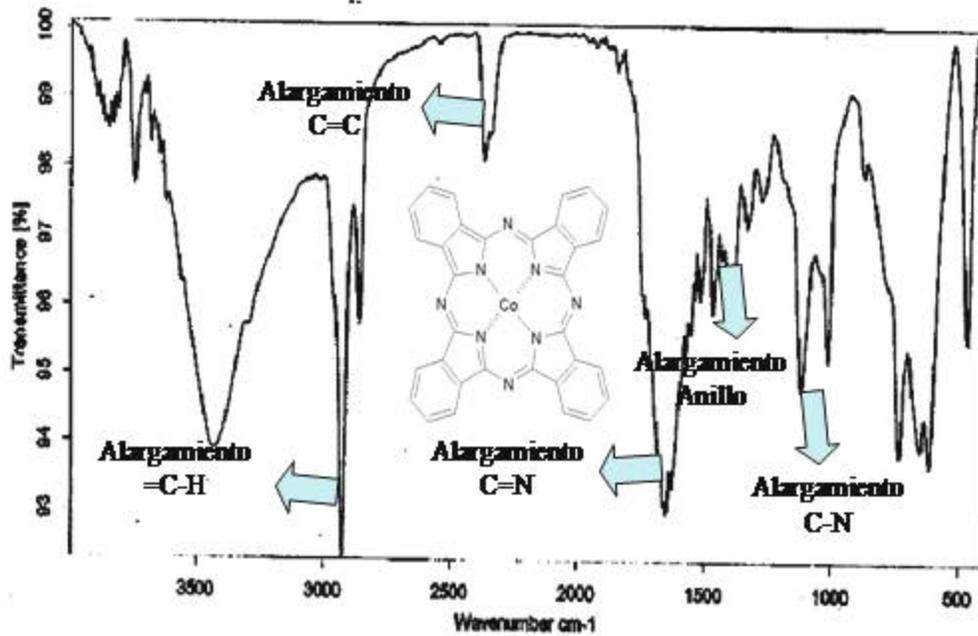


Figura 3.12. Espectro de infrarrojo de la ftalocianina de cobalto comercial.

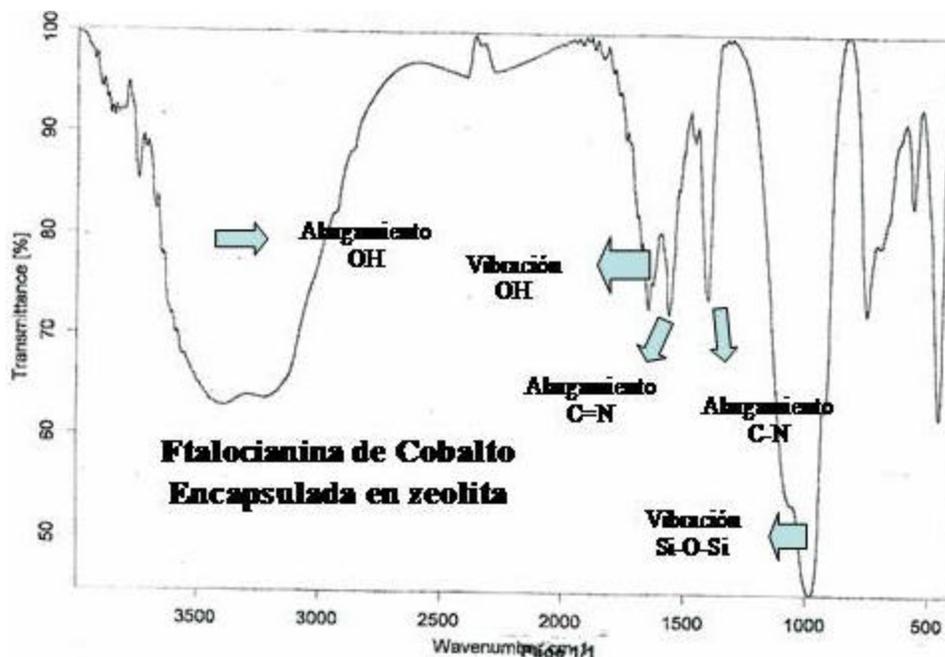


Figura 3.13. Espectro de infrarrojo de la ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolitas X y Y sintetizadas *in-situ*.

Se aprecia en el análisis de los espectros de infrarrojo la aparición de una serie de bandas características del complejo ftalocianinico como bandas de alargamiento del enlace doble del carbono, de los enlaces de unión de los anillos pirrolidinicos con los puentes imínicos, lo cual permite concluir de la presencia efectiva de la ftalocianina sintetizada en la zeolita.

3.2.4. Oxidación de 2-mercaptoetanol en oscuridad.

3.2.4.1. Curvas de calibración de 2-mercaptoetanol e hidroxietildisulfuro

Se obtuvieron las siguientes curvas de calibración para los patrones de 2-mercaptoetanol y 2-hidroxietildisulfuro a emplear por cromatografía de gases (Figura 3.14). El método de cuantificación empleado fue por patrón interno empleando el tridecano como estándar en la cuantificación.

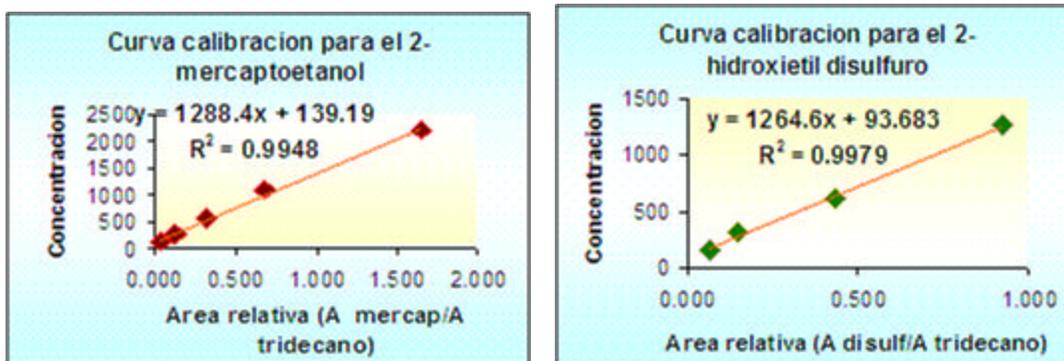


Figura 3.14. Curvas de calibración por el método del estándar interno, para 2-mercaptoetanol y 2-hidroxielildisulfuro por cromatografía de gases.

3.2.4.2. Pruebas de oxidación de 2-mercaptoetanol.

En las *Figuras 3.15* y *3.16* se presenta los resultados obtenidos durante la cuantificación de la oxidación del 2-mercaptoetanol con los catalizadores PcCo encapsulados en zeolita Y y X preparados después de 70 horas de intercambio con cobalto, se puede observa que el 2-mercaptoetanol presenta una conversión de 10% a disulfuro a los 120 minutos de reacción con la PcCo encapsulada en zeolita Y. Además, realizando el balance de masa se concluye que probablemente debido a una competencia de adsorción entre el sustrato y el producto, los resultados de adsorción que mostraron inicialmente un 3% de producto absorbido sobre la zeolita Y, este disminuyó al 2%. La ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita X presenta un mayor porcentaje de oxidación aproximadamente un 16% con una retención del sustrato (2-mercaptoetanol) del 14% de acuerdo con los datos iniciales. Lo anterior es resumido en la *Tabla 3.5* y representado en la *Figura 3.17*.

Se observa en la *Figura 3.16*, que el catalizador de PcCoX-48h presentó una mayor oxidación con un 32% de conversión, mientras que para el sólido PcCoY-48h se logró una conversión del 16%. Estas diferencias podrían ser explicadas en términos de la basicidad presente en la zeolita X, que tiene una menor relación Si/Al (2.4) con respecto a la zeolita Y (1.2). Se observa

que la actividad de la zeolita NaY en las condiciones del ensayo es baja comparada con la NaX. Los resultados del procedimiento aparecen en la *Tabla 3.6* y la *Figura 3.18*. El porcentaje de adsorción del producto en la PcCo-X fue del 14%.

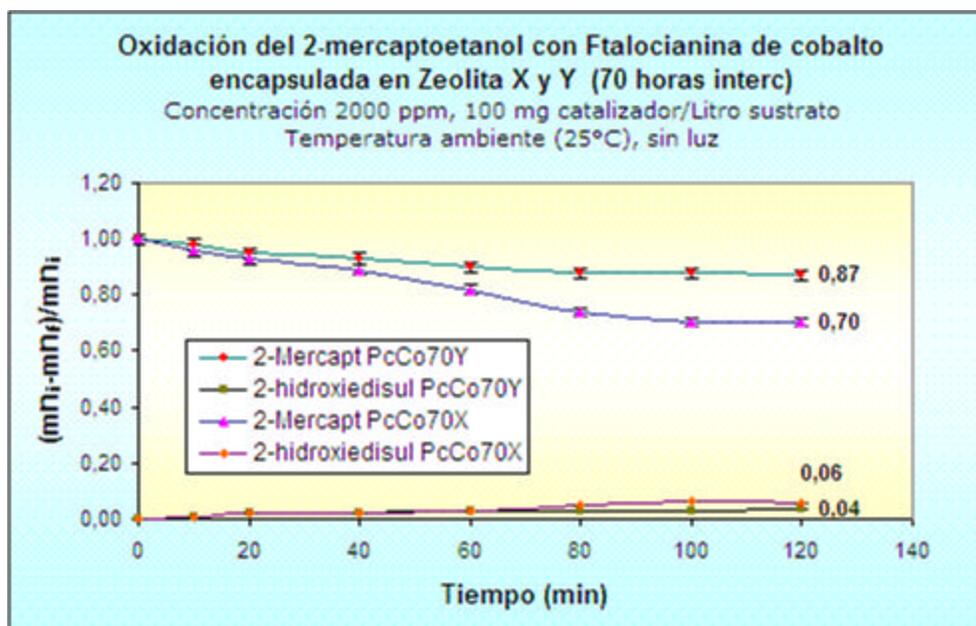


Figura 3.15 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado del intercambio con cobalto a 70 horas.

Al comparar los resultados obtenidos para la oxidación del 2-mercaptoetanol con PcCo encapsulada en zeolita Y intercambiada con cobalto 48 horas que aparecen en la *Tabla 3.6* y los resultados obtenidos para la oxidación el mismo compuesto con PcCo encapsulada en zeolita X intercambiada con cobalto durante 70 horas, se aprecia que se obtiene la misma conversión de 2-mercaptoetanol a 2-hidroxiadisulfuro a pesar que en esta ultima aproximadamente hay la mitad de la cantidad de ftalocianina por gramo de zeolita. Esto es un indicio muy fuerte del efecto de la relación Si/Al en la formación del radical mercapturo, proceso fundamental en la conversión a 2-hidroxiadisulfuro.

Tabla 3.5. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (70 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.

$n_i=3.84$	PcCo-X 70 horas interc				PcCo-Y 70 horas inter.			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	Δmn	%	Δmn	%	Δmn	%	Δmn	%
Conversión	0.61	16	----	----	0.38	10	----	----
Selectividad	----	----	0.23	75	----	----	0.154	80
Adsorción	0.54	14	0.07	----	0.12	3	0.036	----
Sin reaccionar	2.69	70	----	----	3.34	87	----	----

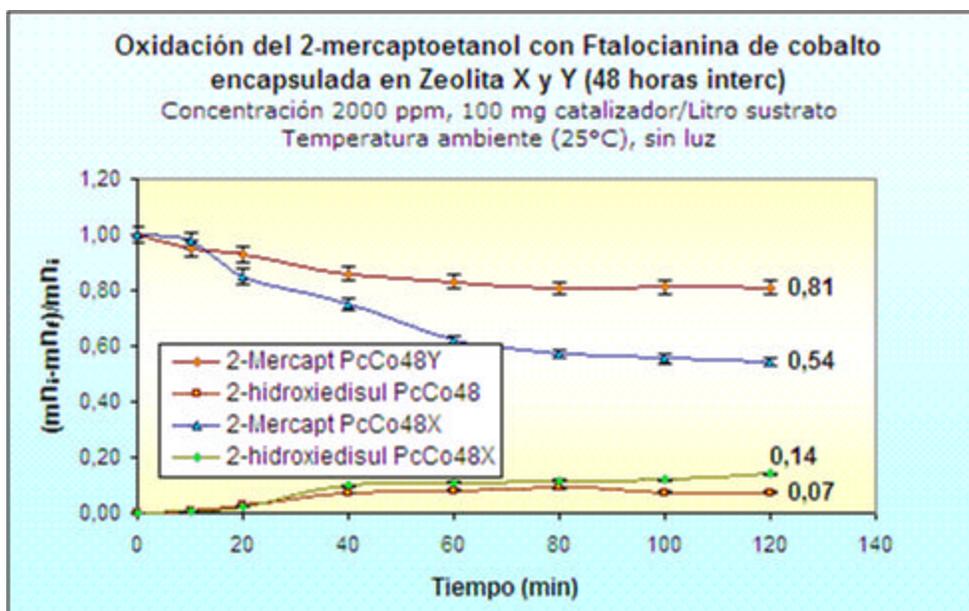


Figura 3.16 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado del intercambio con cobalto durante 48 horas.

Tabla 3.6. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.

$n_i=3.84$	PcCo-X 48 horas interc				PcCo-Y 48 horas Inter.			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	Δmn	%	Δmn	%	Δmn	%	Δmn	%
Conversión	1.23	32	----	----	0.61	16	----	----
Selectividad	----	----	0.538	88	----	----	0.27	88
Adsorción	0.54	14	0.077	----	0.12	3	0.04	----
Sin reaccionar	2.07	54	----	----	3.11	81		

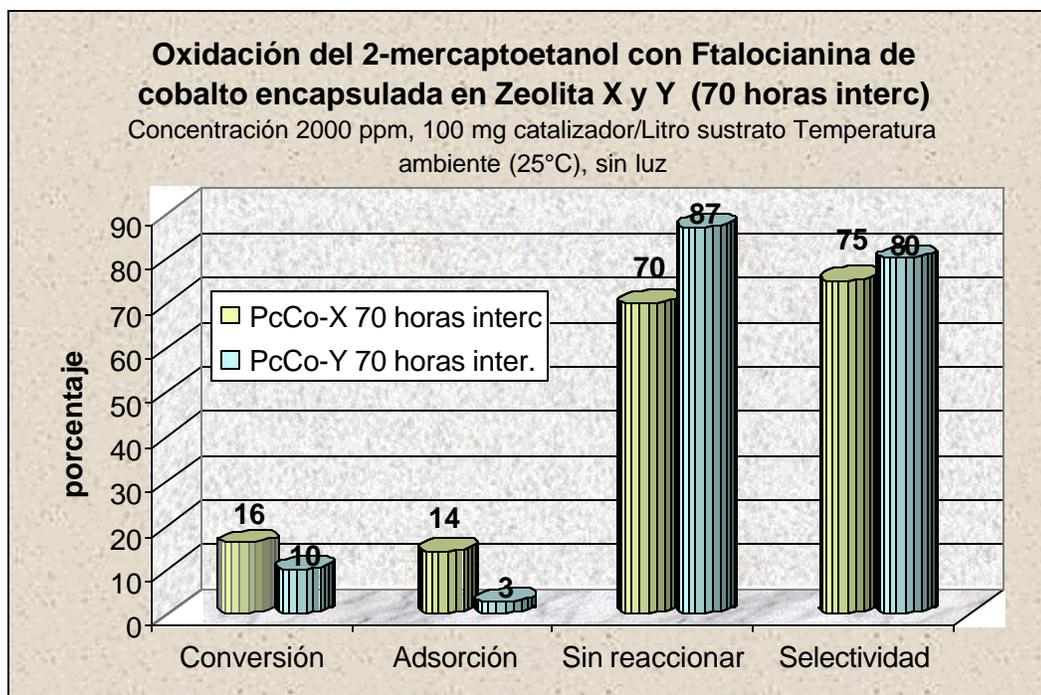


Figura 3.17 Resultados finales para la oxidación del 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsuladas en zeolita X y Y intercambiada con cobalto durante 70 horas.

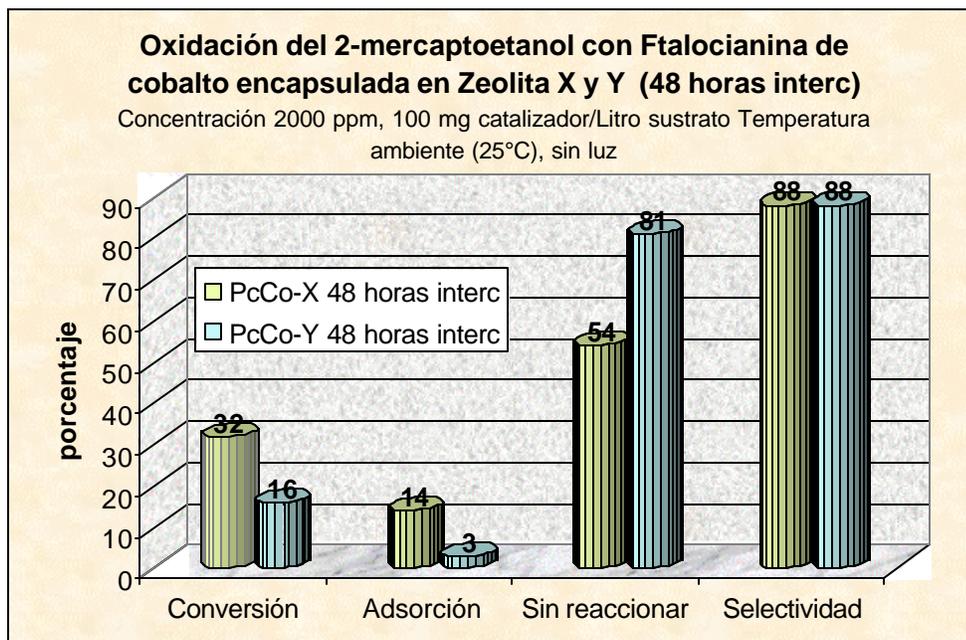


Figura 3.18 Resultados finales para la oxidación del 2-mercaptoetnaol con ftalocianina de cobalto encapsuladas en zeolita X y Y intercambiada con cobalto durante 48 horas

Para el caso de la Ftalocianina de zinc en las condiciones de reacción usadas, se observó que no hay actividad al no presentar oxidación del 2-mercaptoetanol con ftalocianina encapsulada en zeolita X y en zeolita Y. Es claro que se presenta una adsorción similar a lo que ocurrió con las ftalocianinas de cobalto de un 6% en la zeolita Y y un 15% en la zeolita X. Los resultados obtenidos del experimento se aprecian en la *Figura 3.19* y *3.20* y el resumen del procedimiento en la *Tabla 3.7*.

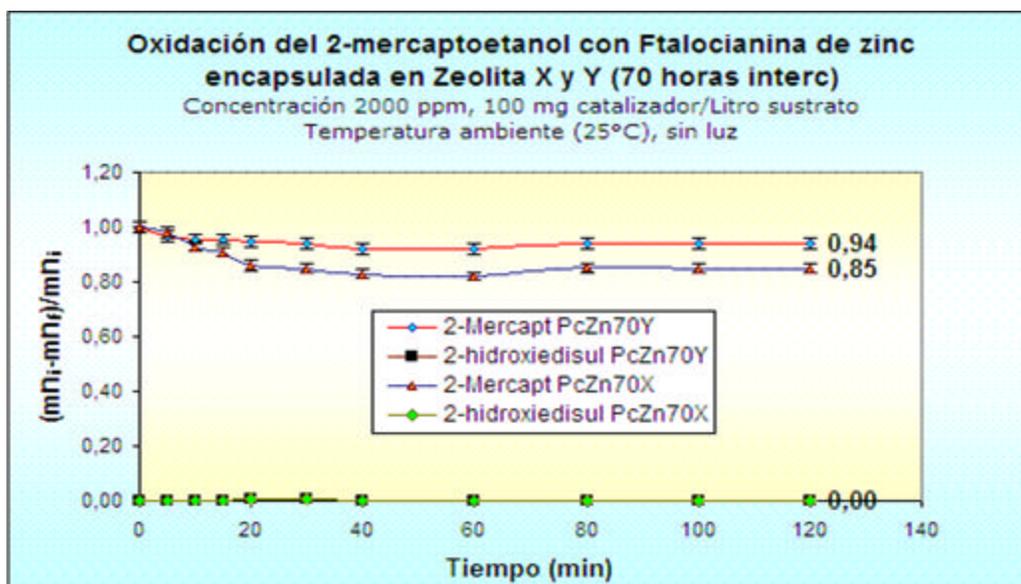


Figura 3.19 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X PcZnY y PcZnX durante 70 horas.

Tabla 3.7. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcZn encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción.

$n_i=3.84$	PcZn-X				PcZn-Y			
	PcZn-70hX		PcZn-48hX		PcZn-70hY		PcZn-48hY	
	Δmn	%						
Conversión	0.00	0	0.00	0	0.00	0	0.00	0
Selectividad	----	----	----	----	----	----	----	----
Adsorción	0.58	15	0.73	19	0.23	6	0.31	8
Sin reaccionar	3.26	85	3.11	81	3.61	94	3.53	92

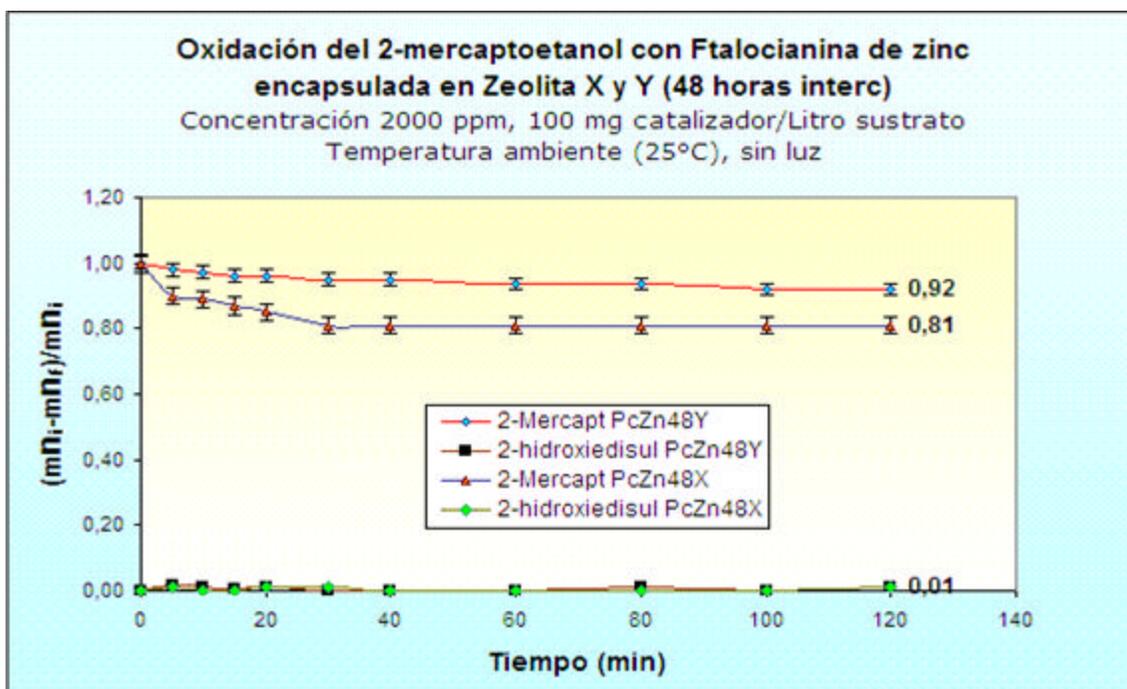


Figura 3.20 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X PcZnY y PcZnX durante 48 horas.

Estos resultados podrían deberse que la esfera de coordinación del Zn (4) es menor a la esfera de coordinación del cobalto (6) y muy posiblemente no es lo suficiente para coordinar los iones mercapturo y con ello lograr la oxidación, o a que la concentración de la ftalocianina formada no es suficientemente alta comparada con la de cobalto (en promedio 10 veces más cantidad). Los datos finales obtenidos son representados en la *Figura 3.21*.

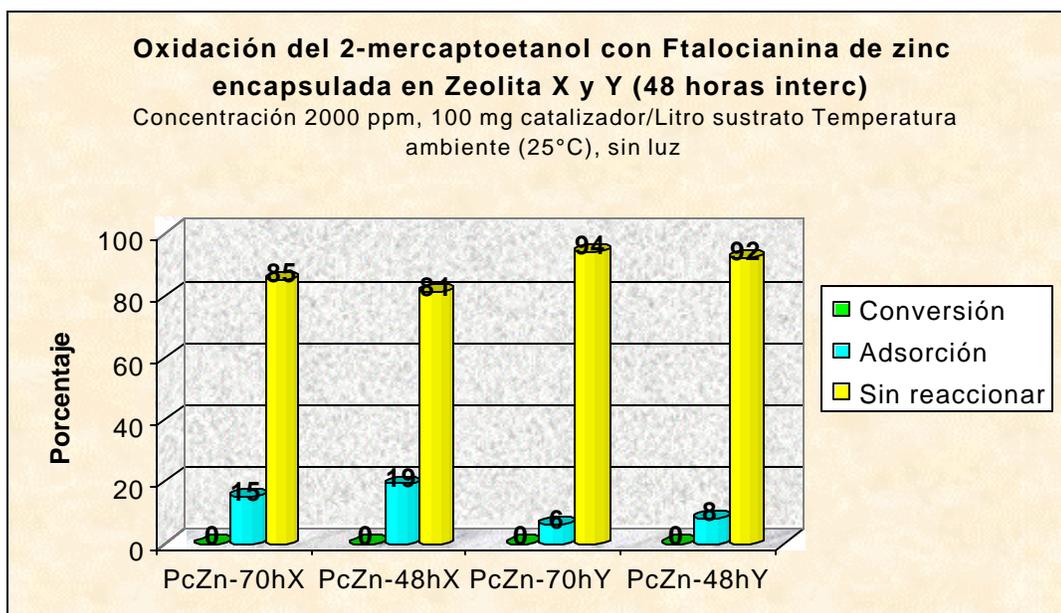


Figura 3.21 Resultados finales de la oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X.

CAPITULO 4

Efecto de la presencia de iones alcalinos y alcalinotérreos en la actividad oxidativa de la ftalocianina de Cobalto encapsulada en la zeolita X.

4.1. PARTE EXPERIMENTAL

4.1.1. Estudio de intercambio con cationes de baja electronegatividad en la zeolita X

De acuerdo con la literatura el intercambio catiónico con metales de baja electronegatividad específicamente metales alcalinos y alcalinotérreos favorece el incremento de la fuerza básica del sólido, luego se decidió realizar el intercambio con estos metales en la zeolita X. Para ello se emplearon sales catiónicas de los metales K y Cs del grupo de los metales alcalinos, y Mg, Ca, Sr y Ba de los metales alcalinotérreos. El intercambio se realiza en la relación cationica 1.5:1 con respecto al número de átomos de sodio por celda unidad de la zeolita X. Se prepararon soluciones (en P/v) de 1.5%, de $BaCl_2$, 1.3% de $SrCl_2$, 2% de $MgCl_2$, 1.8% de $CsCl_2$, 1.2% de $CaCl_2$ y 1% de KCl , el intercambio se realizó con 100 mL de la solución preparada por gramo de zeolita.

El estudio de intercambio para cada uno de los metales se realizó a cuatro tiempos (6, 12, 24 y 48 horas) de intercambio y tres temperaturas (25, 50 y 90°C). Después de realizado el intercambio, se calcinó cada catalizador a 450°C en una mufla, durante 12 horas y bajo atmósfera de aire. La cuantificación de los metales intercambiados se realizó por la técnica de Absorción Atómica.

4.1.2 Efecto de la basicidad en las zeolitas con el intercambio

Se empleo el método de Choi y colaboradores, en el cual se utiliza la técnica de medición del yodo adsorbido en sólidos básicos por reflectancia difusa por

espectroscopia de UV-VIS. La observación se basa en que la banda de absorción en el visible del yodo (en una longitud de onda de aproximadamente 407nm) cambia al aumentar la electropositividad del catión y el contenido de aluminio en la red. Este cambio se atribuye al aumento de la fuerza donora de la red de la zeolita conduciendo a un desplazamiento de la banda del yodo en la solución⁹⁵. El yodo es un compuesto solvatocrómico, su color violeta sufre cambios de acuerdo con el medio con el que interacciona, por ejemplo, con el benceno toma una coloración roja, de la misma forma cambia a varios tonos castaño al reaccionar con diferentes alcoholes y éteres, mientras al reaccionar con agua su color es amarillo pálido.

Se ha establecido que el cambio de color es debido principalmente a un proceso donor-aceptor de electrones. Las interacciones entre el solvente y el yodo corresponden a transiciones electrónicas de π^* (HOMO) a σ^* (LUMO), dónde el nivel de energía de este último esta sujeto a un aumento en solventes ricos electrónicamente debido al carácter donor-aceptor. Entre más alto sea la fuerza donora del solvente, más alto será el nivel de energía σ^* , y por ende los aumentos para producir el grado más alto de corrimiento batocrómico.

En el ámbito de sólidos, el trabajo de los autores parte de la premisa de considerar las zeolitas como solventes e interpretan el fenómeno en términos de la variación de la fuerza donora de la estructura y la fuerza del campo electrostático (polaridad) de la superficie de la zeolita, la *Figura 4.1* representa un esquema del fundamento teórico propuesto por los autores.

95 CHOI S. Y., PARK Y. S., HONG S. B., and YOON K. B., Iodine as a Visible Probe for the Evaluation of Zeolite Donor Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9377-9386, **1996**

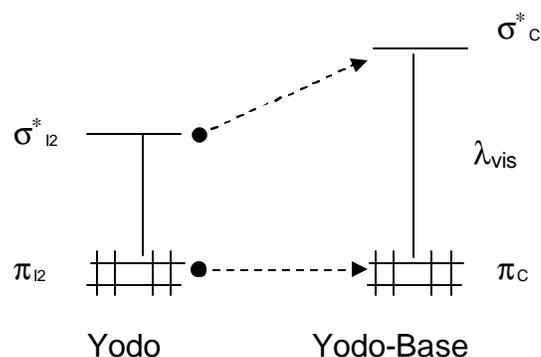


Figura 4.1. Esquema de las transiciones presentadas en la absorción del Yodo y la influencia de la base.

El procedimiento de adsorción del yodo sublimado en la zeolita se inicio pesando 500 miligramos de zeolita intercambiada con metales alcalinos y alcalinotérreos y se transfirieron a un cilindro cerrado equipado con una entrada por donde se realizó vacío y opuesto la otra entrada por donde se ingresó el yodo sublimado. La cantidad de yodo metálico agregado a cada muestra fue de 100 mg, de acuerdo con el procedimiento realizado por Choi. La exposición de la zeolita con el yodo sublimado fue durante 10 minutos, para garantizar un tiempo de adsorción igual para todas las muestras. Después de obtenida cada una de las muestras inmediatamente se sometieron a la técnica de reflectancia difusa de UV-Vis, realizando un barrido de longitudes de onda entre 250 y 700 nm. Todos los análisis de los resultados se presentan comparados con el valor obtenido para la adsorción del yodo en zeolita X comercial (intercambiada con sodio).

Se decidió por la adsorción del yodo sublimado y no en solución debido a que al realizar previamente algunas adsorciones utilizando una solución de yodo diluido en éter, se observó que el solvente provoca un efecto de solvatación con el yodo y prevalece sobre cualquier efecto que pudiese ocasionar el sólido. Como consecuencia en el momento de realizar el análisis por reflectancia difusa una vez evaporado el solvente, el yodo no era

retenido por el sólido y no se observaba ningún efecto del sólido intercambiado en la banda de absorción del yodo.

4.1.3. Efecto del intercambio de Cs posterior a la síntesis en la actividad de la ftalocianina encapsulada

Como procedimiento complementario se intentó variar la basicidad de la estructura zeolítica después de haber sintetizado los catalizadores (ftalocianinas de cobalto y zinc), para ello se estudió el efecto de la presencia del catión Cs sobre la oxidación. Se realizó el intercambio utilizando 1 gramo de la zeolita donde se efectuó previamente la síntesis *in-situ* de la ftalocianina con una solución de cloruro de cesio de concentración 0.4M. El intercambio se realizó teniendo en cuenta tres diferentes tiempos de intercambio 12, 24 y 48 horas a tres temperaturas diferentes 298, 323 y 373 K. Después del proceso se seco a una temperatura de 250°C, no se realizó la calcinación (procedimiento utilizado para garantizar la formación del óxido) ya que la temperatura requerida (350-400°C) podría descomponer la ftalocianina sintetizada.

4.1.4. Oxidación de 2-Mercaptoetanol con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas con metales alcalinos y alcalinotérreos.

La opción a seguir después de realizar una evaluación del efecto del intercambio catiónico de elementos de los grupos alcalinos y alcalinotérreos en la basicidad de las zeolitas, era comprobar la influencia de los catalizadores en la oxidación de los mercaptanos, teniendo en cuenta que un objetivo del trabajo es evaluar su efectividad para sustituir el medio básico del proceso Merox. Nuevamente se sintetizaron ftalocianinas de cobalto,

empleando las zeolitas intercambiadas con cationes electropositivos siguiendo el procedimiento descrito en la **sección 3.1.3** en lo referente a la síntesis de ftalocianinas metálicas en zeolita X.

Para realizar la síntesis de las ftalocianinas en este nuevo estudio se escogieron las tres zeolitas intercambiadas (con Cs y K durante 48 horas y 90°C y Mg a 50°C y 48 horas) que tuvieron mayor efecto en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo en el análisis por reflectancia difusa, y estas fueron las zeolitas intercambiadas con potasio a temperatura ambiente durante 48 horas, la zeolita intercambiada con magnesio a 50°C durante 48 horas y finalmente la zeolita intercambiada con cesio a 90°C durante 48 horas. El objetivo de esta escogencia es que de acuerdo con los estudios de reflectancia aquellos intercambios que provocaran un mayor corrimiento por efecto hipsocrómico estarían directamente relacionados con una mayor basicidad de acuerdo con Choi. La caracterización de los catalizadores se realizó empleando espectroscopia UV-Vis para identificar y cuantificar la ftalocianina sintetizada *in situ*.

Para realizar una comparación de los resultados obtenidos con los catalizadores iniciales (ftalocianinas sintetizadas en zeolitas comerciales, sin intercambio de cationes electropositivos) y estos nuevos catalizadores se siguió el procedimiento descrito en la **sección 3.1.4** para el estudio de la oxidación del 2-mercaptoetanol a 2-hidroxietil disulfuro.

4.1.5. Oxidación de Mercaptanos con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas.

El presente trabajo finalizó realizando pruebas de oxidación de un mercaptano que pudiese estar presente en una carga de gasolina agria

promedio antes del tratamiento por el proceso Merox. El objetivo fundamental de este estudio era observar si los resultados alcanzados con el 2-mercaptoetanol podrían ser obtenidos en un mercaptano lineal. Se escogió el propanotiol (C_3H_8S) para este procedimiento, se realizaron los estudios de adsorción y oxidación en la zeolita X, tal y como se describió para el 2-mercaptoetanol en la **sección 3.1.4**. Esto incluyó realizar la oxidación con los catalizadores de ftalocianinas de cobalto y zinc sintetizadas *in-situ* en zeolita X y Y, descritos en las secciones **sección 3.1.3**.

4.2. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.2.1. Intercambio con cationes de baja electronegatividad en la zeolita X

Al realizar el intercambio de los cationes metálicos en la zeolita X, se aprecia un incremento del número de átomos intercambiados en la zeolita a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de retención, lo cual concuerda con las investigaciones reportadas por Kaduk⁹⁶ y Mickey⁹⁷ al realizar estudios de intercambio. Los resultados de la cuantificación por absorción atómica del intercambio catiónico en la zeolita X por celda unidad son presentados en la *Tabla 4.1*, con la variación de tiempo y temperatura de intercambio. En todos los casos con el incremento de temperatura y tiempo de intercambio se realizó mayor remplazo de cationes sodio por los diferentes cationes de compensación.

Tabla 4.1. Relación de intercambio catiónico en la zeolita X para los tiempos y temperaturas de intercambio empleados.

T (°C)	Tiempo (h)	K	Cs	Mg	Ba	Ca
27	6	30	28	20	10	23
	12	44	32	22	15	25
	24	45	38	24	16	25
	48	46	42	25	16	26
50	6	38	32	22	15	22
	12	52	39	35	18	26
	24	57	43	36	21	30
	48	66	48	26	22	30
90	6	47	35	25	20	31
	12	53	42	31	25	32
	24	56	48	35	26	32
	48	63	50	35	31	33

96 KADUK James A., and FABER J., Crystal Structure Of Zeolite Y As A Function Of Ion Exchange, *The Rigaku Journal* 12, 2, p.14-34, **1995**

97 RYEAN, M., and MICKEY E. G., Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Análisis of the outgoing cations in solution, *Amer. Mineral.*, 86, 424-430, **2001**.

Con el objeto de concluir sobre los resultados del intercambio fue necesario recurrir a la literatura, lo cual permitiría concretar los siguientes aspectos. Para mejor ubicación en la *Figura 4.2*, se representan las posiciones catiónicas para la faujasita:

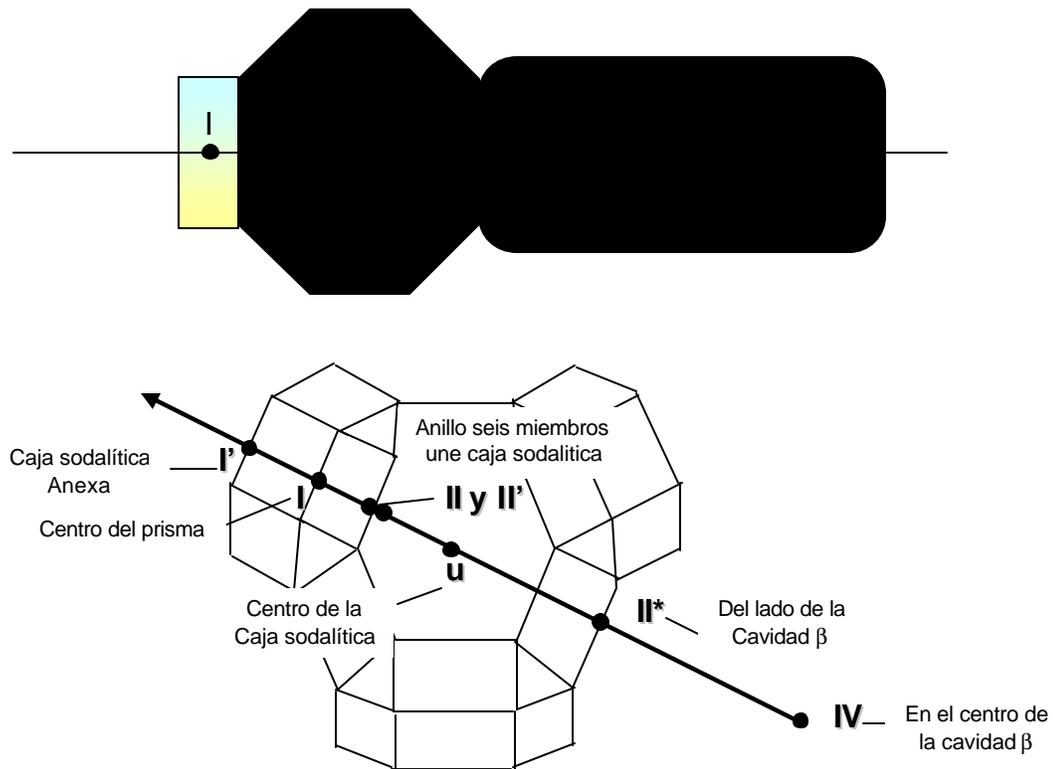


Figura 4.2. Posiciones catiónicas en las zeolitas tipo faujasita (tipo NaX y NaY)

1. Martra⁵³ en su estudio concluyó que en la cavidad β de la zeolita X sódica, al ser intercambiados con Ba^{2+} los iones de Na^+ presentes en los sitios de SII y SIII solamente los que ocupan los sitios SII son intercambiados. Lo anterior es correspondiente con lo encontrado para el intercambio con bario, ya que es conocido que para la zeolita X en el sitio II hay presentes 32 cationes Na^+ , los cuales en su totalidad podrían ser intercambiados con 16 iones Ba^{2+} , encontrando concordancia con lo observado. De otra parte al aumentar la temperatura de intercambio se inicio el intercambio en los sitios III

donde para la zeolita X hay 38 cationes Na^+ , así que de esta manera el mayor intercambio logra la ubicación de 15 cationes Ba^{2+} en el sitio III.

2. Koller⁹⁸ encontró que los cationes K^+ del intercambio se sitúan sobre las posiciones I y II' principalmente y los sitios III posteriormente, que de acuerdo con el análisis de la zeolita X corresponderían a 48 sitios y los restantes 15 cationes para completar el máximo intercambio se ubican en los sitios III.
3. De la misma manera encontró que para el cesio los sitios de preferencia de intercambio son los sitios I', II', II y III, lo que corresponden a 70 sitios ocupados por Na^+ en los últimos sitios específicamente.
4. Con respecto al calcio y magnesio intercambiado, Anderson⁹⁹ concluyó que los sitios en los cuales hay presencia de intercambio de magnesio son los I', II y III, mientras para el calcio la preferencia esta sobre los sitios I' y II, lo cual es consistente con el mayor intercambio logrado para el magnesio con 35 cationes por celda unidad.

Finalmente, teniendo en cuenta lo reportado por la literatura^{100,101} se podría establecer que se obtuvieron las estructuras zeolíticas promedio presentadas en la *Tabla 4.2*.

98 KOLLER Hubert, BURGER Beate, SCHNEIDER Andreas M., ENGELHARDT, Günter and WEITKAMP Jens, Location of Na^+ and Cs^+ cations in CsNaY zeolites studied by ^{23}Na and ^{133}Cs magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with X-ray structure analysis by Rietveld refinement, *Microporous Materials*, 5, 4, 219-232, **1995**.

99 ANDERSON Alexandra A., SHEPELEV Yuri F. and SMOLIN Yuri I. Structural study of Mg-exchanged NaX and CaX zeolites in hydrated (25°C) and dehydrated (400°C) states *Zeolites*, 10, 1, 32-37, **1990**

100 KIYOSHI Ogawa, MASAHIRO Nitta, KAZUO Aomura, A theoretical study of the site selectivity of the zeolite cation. Site selectivities of alkaline earth metal cations in dehydrated fully ion-exchanged zeolite A, *J. Phys. Chem.*; 83(9); 1235-1236, **1979**.

101 LIQUORNIK M., YIZHAK Marcus, ion exchange in molten salts. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations *J. Phys. Chem.*, 72,(13), 4704-4705, **1968**.

Tabla 4.2. Formula estructural promedio de las zeolitas obtenidas por intercambio de metales alcalinos y alcalinotérreos

Zeolita	Tiempo/ Porcentaje intercambio		Estructura
KX	6h	46%	$K_{38}Na_{48} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	12h	59%	$K_{50}Na_{36} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	24h	65%	$K_{55}Na_{31} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	48h	74%	$K_{63}Na_{23} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
CsX	6h	35%	$Cs_{29}Na_{57} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	12h	37%	$Cs_{31}Na_{56} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	24h	38%	$Cs_{31}Na_{55} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	48h	39%	$Cs_{32}Na_{54} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
MgX	6h	68%	$Mg_{29}Na_{28} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	12h	76%	$Mg_{33}Na_{20} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	24h	81%	$Mg_{35}Na_{16} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	48h	88%	$Mg_{38}Na_{10} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
BaX	6h	34%	$Ba_{15}Na_{56} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	12h	44%	$Ba_{19}Na_{48} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	24h	50%	$Ba_{21}Na_{44} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	48h	54%	$Ba_{23}Na_{40} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
CaX	6h	43%	$Ca_{18}Na_{50} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	12h	52%	$Ca_{22.5}Na_{41} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	24h	60%	$Ca_{26}Na_{34} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$
	48h	74%	$Ca_{32}Na_{22} \cdot [(AlO_2)_{86} \cdot (SiO_2)_{106}] \cdot 264H_2O$

4.2.2. Medida de la basicidad en las zeolitas intercambiadas

4.2.2.1. Efecto del Intercambio de Cationes Alcalinos

Intercambio con Potasio

Los resultados de la reflectancia difusa de la adsorción de Yodo en las zeolitas intercambiadas con Potasio y posteriormente calcinadas, se observan en la *Figura 4.3*. Los datos de longitudes de máxima absorción de yodo se presentan en la *Tabla 4.4*

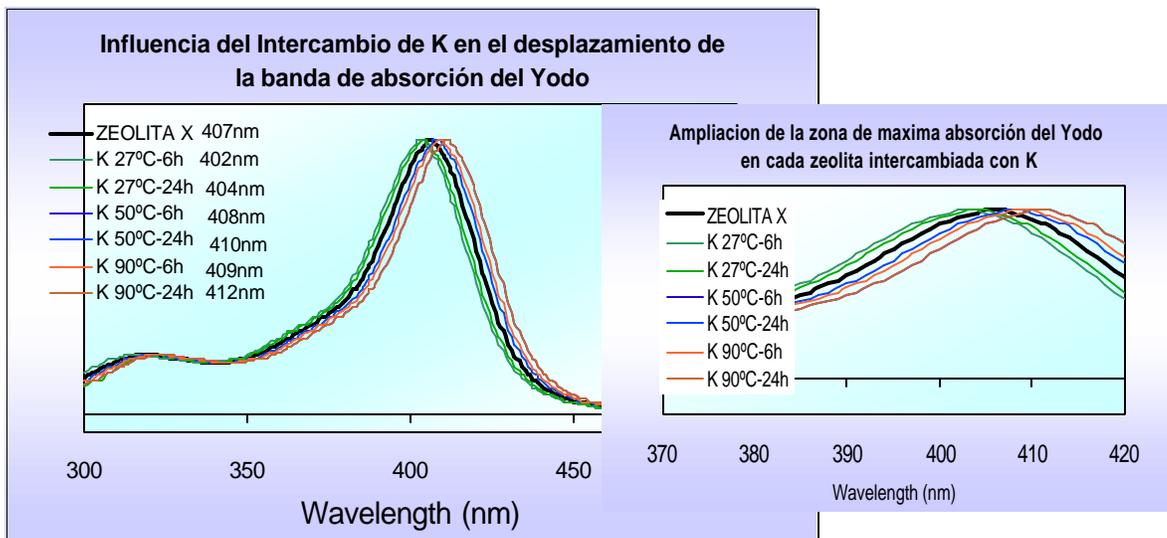


Figura 4.3. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con potasio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.

A partir de la gráfica se puede apreciar un corrimiento hacia longitudes de onda mayores de la banda de absorción del yodo originado por la interacción con los sitios básicos de la zeolita, de acuerdo con Choi. Para el caso del potasio el intercambio a temperatura ambiente presenta un efecto contrario y se nota una disminución en la banda de absorción y de acuerdo con la

literatura tendría un efecto menor en la basicidad de la zeolita. Se observa que al aumentar la temperatura de intercambio la banda se desplaza ligeramente hacia mayores longitudes de onda, debido a que la temperatura afectó la ubicación de los cationes intercambiados ubicándolos en sitios más básicos, lo que afectaría la densidad electrónica de estos sitios y en consecuencia aumenta la basicidad.

Tabla 4.4. Efecto de intercambio catiónico de potasio en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.

Intercambio con Potasio		
Temperatura	Tiempo Intercamb.	Long Onda Max Abs (nm)
27°C	6	402
	24	404
	48	406
50°C	6	408
	24	410
	48	411
90°C	6	409
	24	412
	48	415

De otra parte, se ha determinado que la preferencia de las zeolitas intercambiadas con Na y K es por los sitios I, I' y II,¹⁰² ya que los sitios ocupados corresponden a mínimos de potencial electrostático donde las interacciones de atracción y repulsión de catión-anión, anión-anión son mínimas¹⁰³. De esta manera, si el intercambio con el potasio tiene la misma tendencia de ubicación que el sodio, la explicación mas sencilla es suponer que los corrimientos de banda se deben no al numero de cationes y a su ubicación, sino a la electropositividad del mismo, esto es, el aumento de la

102 PLUTH, Joseph J. and SMITH, Joseph V., Crystal Structure of Dehydrated Potassium-Exchanged Zeolite A. Absence of Supposed Zero-Coordinated Potassium. Refinement of Si,ACOrdered Superstructure, *J. Phys Chem.*, 83, 6, **1979**.

103 LIQUORNIK M., and MARCUS Y., Íon Exchange in Molten Salts. V. Potassium Zeolite A as an Íon Exchanger in Nitrate Melts, *J. Physical Chemistry*, 76, 16, **1971**

densidad electrónica de los sitios básicos debido a una baja electronegatividad del catión intercambiado. En todos los casos de intercambio con potasio a diferentes horas y temperaturas, se genera un corrimiento de banda hacia el rojo, lográndose un mayor desplazamiento para las intercambiadas a 90°C.

Intercambio con Cesio

De la misma forma se realizó la adsorción de Yodo por parte de la zeolita X intercambiada con Cesio y posteriormente calcinada. La *Figura 4.4* permite observar los desplazamientos de la banda de absorción mostrados, los valores de la longitud de máxima absorción de yodo para la zeolita intercambiada con cesio se presentan en la *Tabla 4.5*

Tabla 4.5. Efecto de intercambio catiónico de potasio en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.

Intercambio con Cesio		
Temperatura	Tiempo Intercamb.	Long Onda Max Abs (nm)
27°C	6	387
	24	392
	48	405
50°C	6	397
	24	411
	48	415
90°C	6	418
	24	426
	48	429

El intercambio con Cesio permite apreciar que hay un efecto variado en la basicidad de la zeolita, ya que a temperatura ambiente los cationes intercambiados no favorecen los sitios básicos probablemente por su tamaño, que les impediría acceder fácilmente a estos (*Figura 4.1*), al aumentar la temperatura de intercambio se aprecia el efecto en el

desplazamiento de la banda de absorción del yodo, lo cual de acuerdo con Choi es un indicativo del aumento de la basicidad de la estructura.

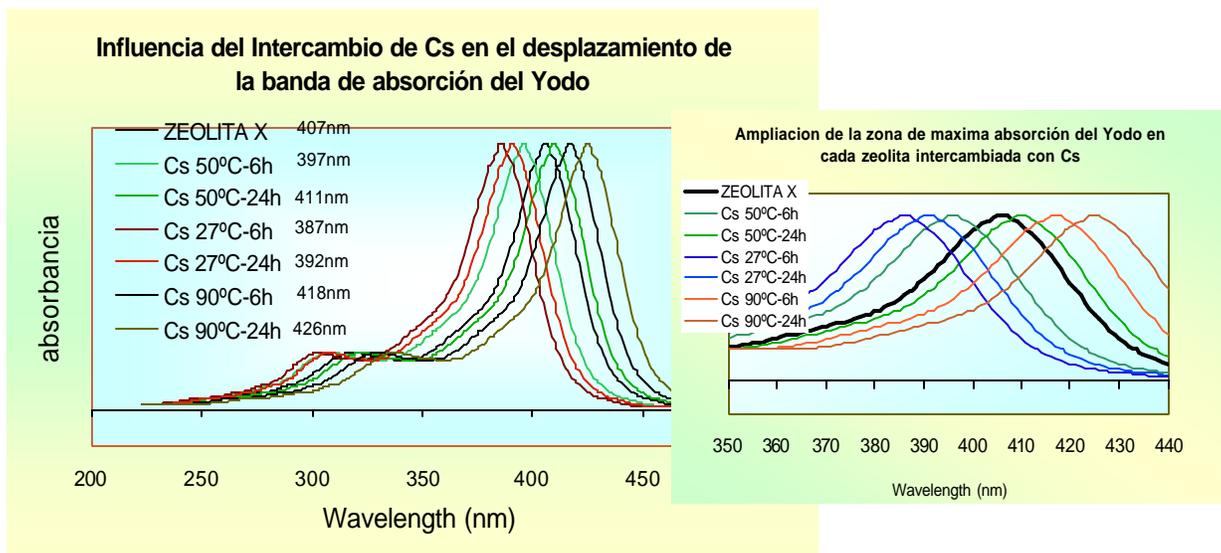


Figura 4.4. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con cesio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.

Según la literatura¹⁰⁴ los sitios de preferencia del cesio en el intercambio son I, II, II' y III, los que se ubican en los sitios I están en los anillos D6R, y los III en los anillos de cuatro miembros en los bordes de la cavidad β , ubicación de los oxígenos, sitios básicos estructurales definidos anteriormente.

Del estudio de la adsorción de yodo sobre zeolitas intercambiadas con metales alcalinos se concluye que un incremento de la electropositividad del catión, produce un desplazamiento de la banda de absorción del yodo hacia longitudes de onda mayores, por ejemplo el desplazamiento alcanzado con el intercambio del potasio fue de 415 nm y con el cesio 429 nm a 48 horas de

104 GU B. X., WANG L. M., and EWING R. C., The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY Journal of Nuclear Materials, 278, 1, 64-72, 2000.

intercambio a 90°C, lo cual es evidente comparando con la zeolita X comercial (intercambiada con Na) de 407 nm. Esto de acuerdo con Choi podría ser explicado bajo argumentos de un incremento de la fuerza donora y fuerza electrostática de la estructura zeolítica, al aumentar la densidad electrónica sobre los sitios básicos.

4.2.2.2. Efecto del Intercambio de Cationes Alcalino-Térreos

El estudio de intercambio para metales se complementó con el análisis del efecto de los metales alcalinotérreos en la basicidad de la zeolita, específicamente magnesio, calcio y bario. Los resultados de su influencia sobre la basicidad por reflectancia difusa con adsorción del yodo se presentan a continuación.

Intercambio con Magnesio

La *Figura 4.5* se presenta la influencia en el desplazamiento de la banda de absorción del UV del yodo adsorbido en zeolita X intercambiada con magnesio. De la misma forma la *Tabla 4.6* presenta los valores de longitud de onda obtenidos en este experimento.

Tabla 4.6. Efecto de intercambio catiónico de magnesio en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.

Intercambio con Magnesio		
Temperatura	Tiempo Intercamb.	Long Onda Max Abs (nm)
27°C	6	384
	24	393
	48	396
50°C	6	389
	24	409
	48	411
90°C	6	389
	24	395
	48	400

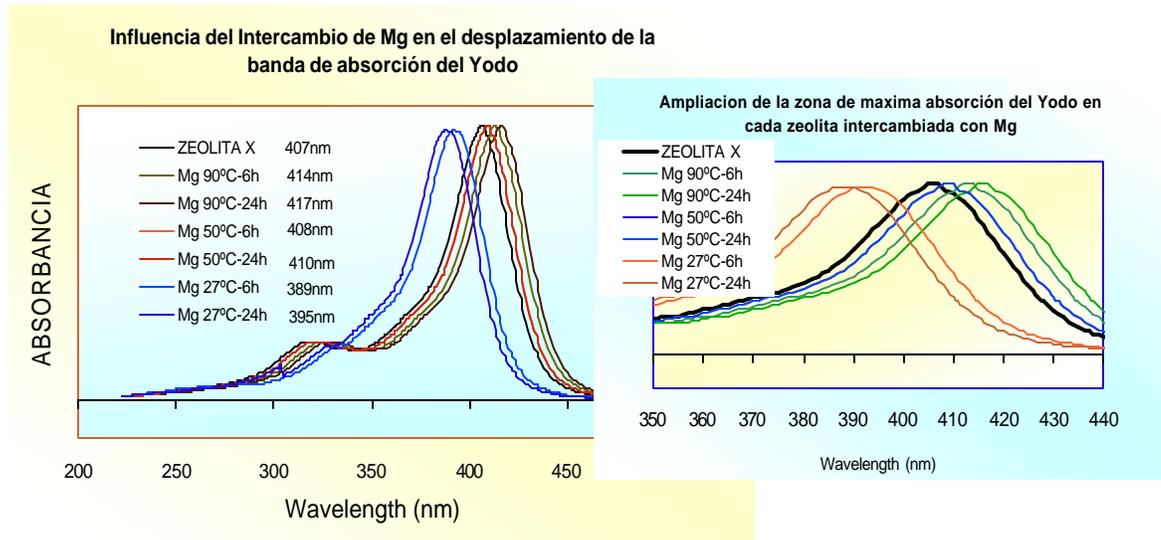


Figura 4.5. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con magnesio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.

Se observa que para el intercambio a temperatura ambiente hay una disminución en la banda de absorción del yodo en el UV, al igual que en los anteriores, pero al incrementar la temperatura de intercambio se aprecia un efecto en el desplazamiento de la banda de UV, entre otras cosas es particularmente importante destacar que en el intercambio realizado a temperatura ambiente siempre se presenta la menor cantidad de cationes intercambiados, lo cual puede tener una influencia sobre la posición de los cationes y de forma directa sobre la basicidad de la zeolita.

Intercambio con Bario y Calcio

En las *Figuras 4.6 y 4.7* se observa los resultados obtenidos en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo al intercambiar con bario y calcio la zeolita X. Posteriormente los datos son resumidos en la *Tabla 4.7*.

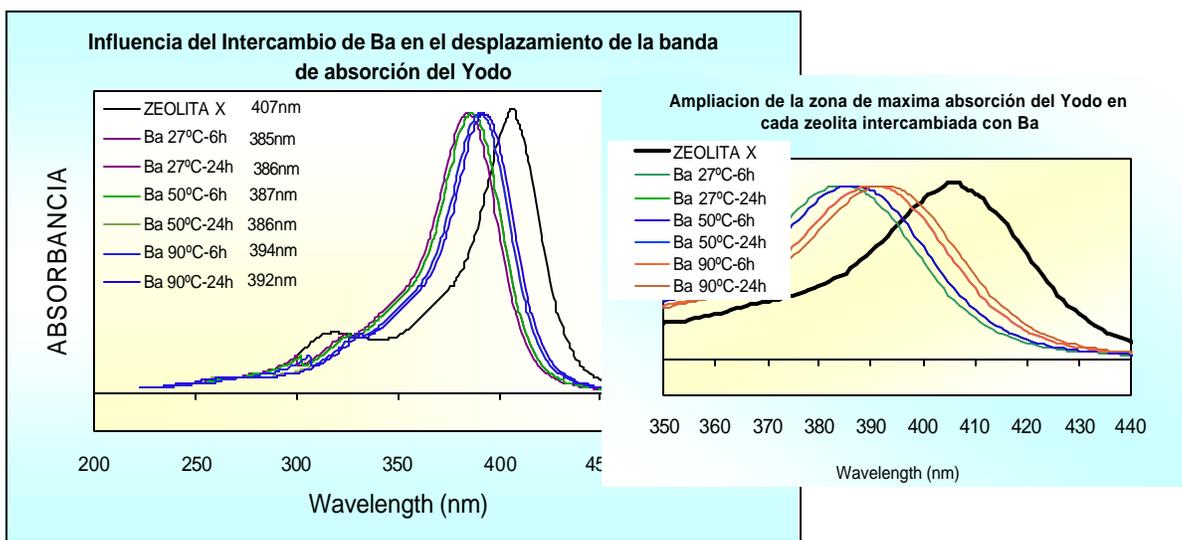


Figura 4.6. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con bario a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.

De acuerdo con los estudios realizados de intercambio, se observa que la influencia de los metales alcalino-térreos tiene una tendencia fija para el calcio y el bario, al desplazar la banda de absorción del yodo a longitudes de onda menores, lo cual indicaría que el efecto de estos cationes sobre la basicidad estructural del catalizador es menor que el que pudiese proporcionar la zeolita comercial (intercambiada con sodio). Caso contrario se observa con el magnesio, aunque para un intercambio a temperatura ambiente se observa la misma tendencia de los anteriores, específicamente a una temperatura de intercambio de 50°C se observa un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda mayores (Mg-411 nm), lo cual se entendería como un aumento en la basicidad de la zeolita, según lo reportado por Choi.

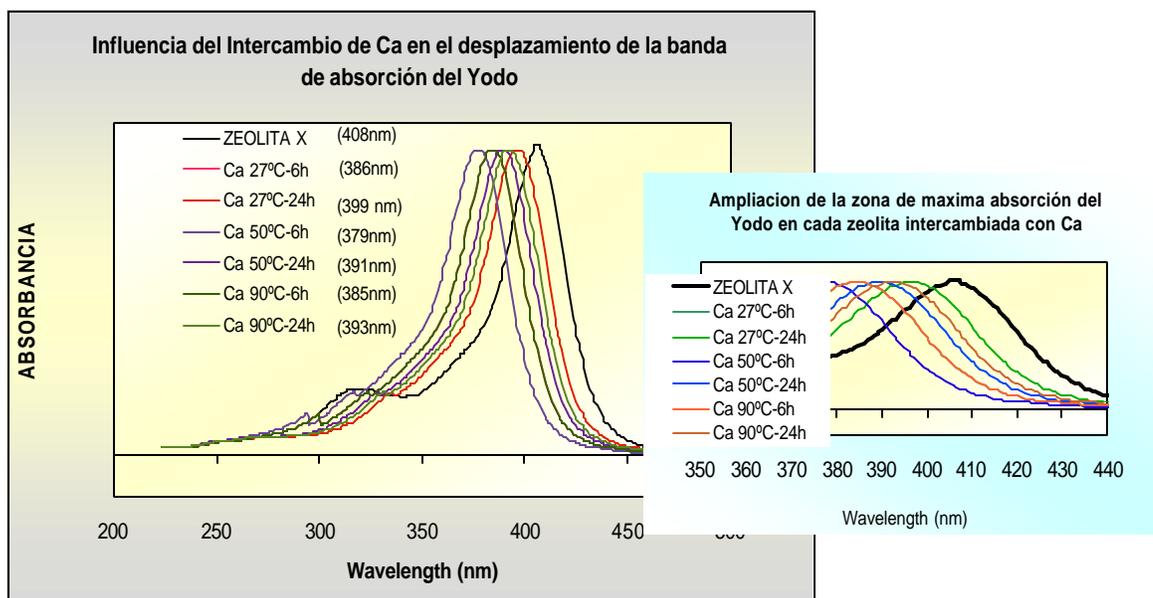


Figura 4.7. Representación de los espectros de reflectancia difusa por adsorción de yodo por la zeolita X intercambiada con calcio a diferentes tiempos y temperaturas de intercambio.

Según la literatura^{105,106}, los metales divalentes como el caso del Magnesio¹⁰⁷, Calcio¹⁰⁸ y Bario¹⁰⁹, ocupan principalmente los sitios I' y II donde encuentran un mínimo de campo de repulsión catión-catión. En el caso del calcio, se ha encontrado que la densidad electrónica de los sitios I' y II son atribuidos directamente al calcio, mientras los sitios II' son esencialmente ocupados por sodio. Para el magnesio se ha reportado que los sitios de principal intercambio además de los mencionados anteriormente

105 CHANDRASEKHAR Sathy and PRAMADA P. N. Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*, 27, 1, Pages 105-114, **2001**

106 ALBERT B. R. and CHEETHAM A. K., A synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na-Ca ion exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 2, Pages 207-211 **2000**.

107 CHANDRASEKHAR Sathy and PRAMADA P. N., Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, 28, 2, Pages 177-186, **2002**.

108 DYER A. and ENAMY H., The sodium-calcium exchange in zeolite A, *Zeolites*, 5, 2, Pages 66-67, **1985**.

109 TYNJÄLÄ Pekka and PAKKANEN Tuula T., Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ ion-exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 110, 2, 1996, Pages 153-161

son los sitios II' y III, que indicaría que estos sitios tienen que ver con efectos en la basicidad.

Tabla 4.7. Efecto de intercambio catiónico en la zeolita X con calcio y bario en el desplazamiento de la banda de absorción del yodo.

Intercambio con Calcio		
Temperatura	Tiempo Intercamb.	Long Onda Max Abs (nm)
27°C	6	386
	24	399
	48	403
50°C	6	379
	24	391
	48	399
90°C	6	385
	24	393
	48	395
Intercambio con Bario		
Temperatura	Tiempo Intercamb.	Long Onda Max Abs (nm)
27°C	6	385
	24	386
	48	389
50°C	6	386
	24	392
	48	399
90°C	6	390
	24	392
	48	394

Los intercambios en estos sitios poco disponibles parecen poder lograrse en alguna forma en la medida que se incrementa la temperatura de intercambio, lo cual de acuerdo con lo apreciado en el estudio tiene una influencia mínima en la basicidad, expresada como un desplazamiento de la banda de adsorción del yodo adsorbido hacia longitudes de onda menores. Los sitios I' son poco ocupados tal vez debido a que en esta zona se encuentran

enlazados las especies de oxígeno residual y la unión de los anillos D6R con alto contenido de Al.

Lo anterior de alguna manera nos permite relacionar el intercambio catiónico con la basicidad de la estructura zeolítica, el corrimiento de la longitud de onda de la absorción del yodo se vio influenciada por el tipo de catión y por el porcentaje de intercambio logrado en la zeolita X, teniendo en cuenta que todos los casos se siguió el mismo procedimiento y se realizaron las mediciones a las mismas condiciones de laboratorio.

4.2.3. Efecto de la presencia del Cs en la actividad de la ftalocianina encapsulada.

Como una forma de estudiar el efecto del intercambio de Cs posterior a la síntesis de la ftalocianina en la zeolita X, se realizó intercambio con cationes de Cs provenientes de una solución saturada de cloruro de cesio. Una vez realizado el intercambio se verificó el estado de la ftalocianina encapsulada, y se encontró que no se vio afectada por el intercambio. Se observó que en la oxidación del 2-mercaptoetanol para aquellos catalizadores obtenidos con intercambio de Cs durante 12 horas, no presentó actividad el intercambio realizado a temperatura ambiente y la adsorción del 2-mercaptoetanol alcanzo cerca de un 2%. En la medida que se aumentó la temperatura de intercambio, se alcanzo un porcentaje de conversión de 2-mercaptoetanol de mínimo un 8% y a los 90°C de intercambio se alcanzó un 10% de conversión, los resultados obtenidos se presentan en la *Figura 4.8*.

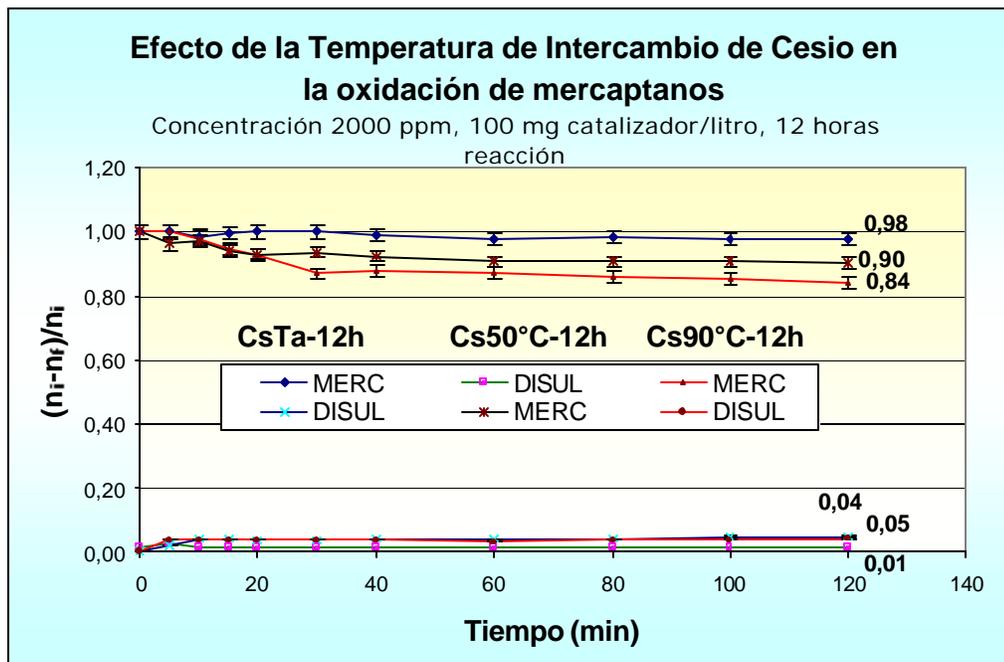


Figura 4.8 Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto intercambiada con Cs a Temperatura ambiente (25°C).

Al incrementar el tiempo de intercambio de cesio a 24 horas, el equilibrio de adsorción fue de un 4% aproximadamente de acuerdo con el balance de masa y se logro una conversión de un 4% de la carga de 2-mercaptoatanol. Al igual que en el caso anterior en la medida que se incremento la temperatura de intercambio en estos catalizadores se incrementa la conversión del sustrato pero no hay un incremento de la adsorción del mismo alcanzándose en todos los casos un 4-6% de adsorción. La temperatura de intercambio incidió directamente en la oxidación del 2mercaptoetanol, ya que a diferencia de la intercambiada a temperatura ambiente, donde no se presentó oxidación, al incrementar la temperatura de intercambio a 50°C se alcanzó una formación de mínimo 8% a 2-hidroxietildisulfuro a un tiempo de intercambio con cesio de 48 horas. (Figura 4.9).

De otra parte, no se aprecia un cambio marcado entre la oxidación obtenida con los catalizadores ftalocianinicos obtenidos a partir del intercambio de cesio a 12 horas y 24 horas realizada a temperatura ambiente.

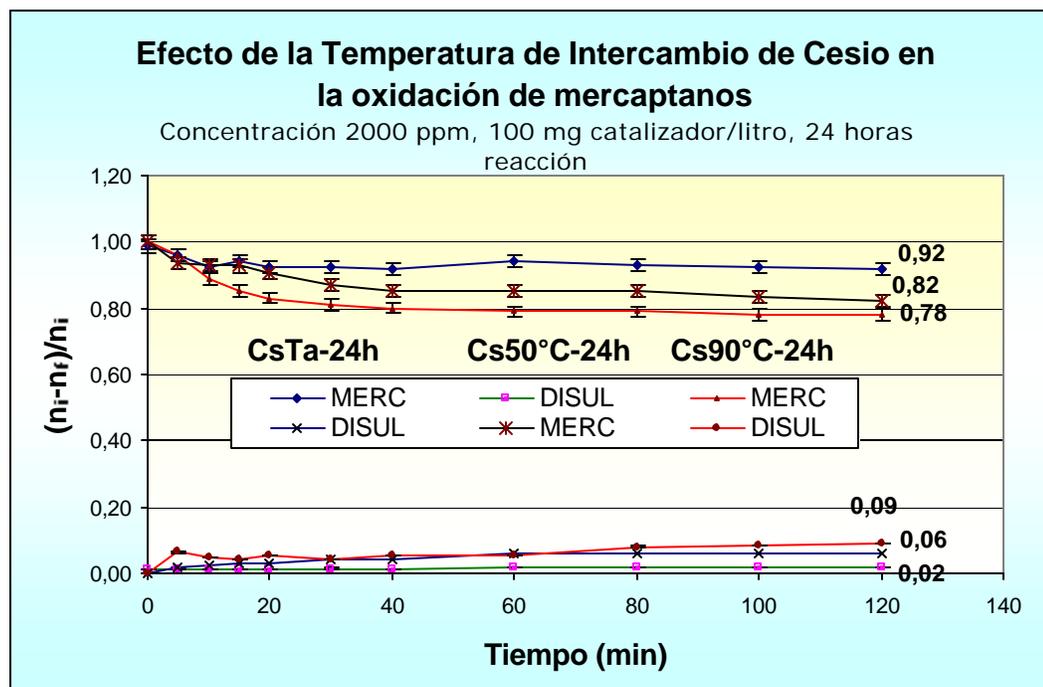


Figura 4.9 Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto intercambiada con Cs a 50°C (323K).

Finalmente en las reacciones realizadas con los catalizadores obtenidos a 48 horas de reacción de intercambio con cesio se observó que la oxidación del 2-mercaptoetanol, alcanzó un porcentaje mínimo de 22% de conversión a 2-hidroxi-etildisulfuro (*Figura 4.10*), con el catalizador de ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X. Sin embargo, la presencia de actividad catalítica en ninguno de los casos fue igual a la obtenida por catalizador inicial (PcCoX-48h) como se puede observar en la *Tabla 4.8*, donde se realiza la comparación de los resultados obtenidos a las diferentes temperaturas de intercambio de cesio (25°C, 50°C y 90°C) a 48 horas de intercambio donde se presentaron los mejores resultados de oxidación.

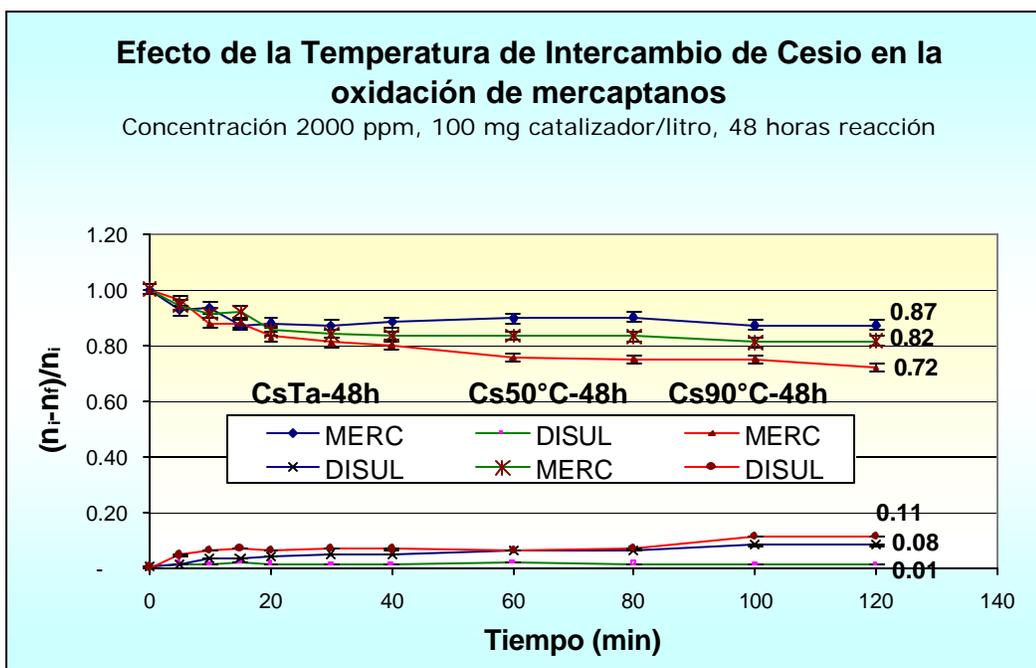


Figura 4.10 Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs después de la síntesis de la Ftalocianina de cobalto en zeolita X intercambiada con Cs a 373K.

Tabla 4.8. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción y posteriormente intercambiada con cesio (48 horas) a diferentes temperaturas.

$n_i=3.84$	PcCo-X				PcCo-X Inter. Cs Temp Amb			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%
Conversión	1.23	32	---	---	0.0	0	---	---
Selectividad	---	---	0.54	88	---	---	0	0
Adsorción	0.54	14	0.08	---	0.50	13	0	0
Sin reaccionar	2.07	54	---	---	3.34	87		

$\eta_i=3.84$	PcCo-X Inter. Cs 50°C				PcCo-Y Inter. Cs 90°C			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%
Conversión	0.61	16	----	----	0.85	22	----	----
Selectividad	----	----	0.31	100	----	----	0.42	100
Adsorción	0.46	14	---	---	0.38	10	---	---
Sin reaccionar	2.76	72	---	---	2.61	68	---	---

De acuerdo con estudios realizados por Armstrong¹⁵ y Hunger¹⁶, es posible que el intercambio de cesio posterior a la síntesis de la ftalocianina no permita el desplazamiento de los cationes a sitios que puedan permitir un incremento de la basicidad por ejemplo los anillos D6R. Además, debido a que la temperatura usada para el secado no excedió los 120°C y no se realizó la calcinación del catalizador con el fin de no destruir el macrociclo ftalocianinico, no se logró la formación de óxidos que son los encargados de proporcionar mayor basicidad a la zeolita,

Al realizar la oxidación con una zeolita intercambiada con cesio después de haber sintetizado la ftalocianina, no presentó un mejoramiento en la actividad catalítica. Una posible explicación a este hecho se debe a lo expuesto anteriormente, acerca de la falta de formación de óxidos que incrementen la capacidad de abstracción del protón. Sin embargo, se puede apreciar en la primera parte que al aumentar la temperatura de intercambio a 50°C y 90°C, se logro incrementar la relación de sustrato oxidado con respecto a la temperatura ambiente, pero nunca similar a la capacidad que tiene la ftalocianina sintetizada en la zeolita inicialmente.

4.2.4. Oxidación de 2-Mercaptoetanol con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas intercambiadas con metales alcalinos y alcalinotérreos.

En la *Tabla 4.9.* se presentan los resultados de la cuantificación medida de la concentración de la PcCo (presente en la solución después de destruir la red zeolítica con ácido) sintetizada en la zeolita X intercambiada con iones cesio (durante 48 horas a 90°C), potasio (durante 48 horas a 90°C) y magnesio (durante 48 horas a 50°C). Como criterio de selección se estableció que debido a que con estos intercambios se logro el mayor desplazamiento de la banda de absorción del yodo, de acuerdo con lo reportado en la literatura deberían corresponder a la mayor influencia en la basicidad de la estructura zeolítica.

El procedimiento para la obtención de la ftalocianina de cobalto se realizó intercambiando inicialmente cobalto durante 48 horas a temperatura ambiente tal y como se obtuvo para la zeolita X y luego de acuerdo con lo descrito en la **sección 3.1.3.**

Para esta parte de la influencia del intercambio catiónico en la basicidad de la zeolita, no se realizó la cuantificación de cobalto intercambiado ya que como se puede observar las cantidades obtenidas de ftalocianina de cobalto sintetizada *in situ* son similares a las logradas para la ftalocianina sintetizada en zeolita X, lo que indica que el intercambio se consiguió la misma cantidad al logrado en la zeolita X comercial (intercambiada con sodio) obtenida del intercambio con cobalto durante 48 horas (9.11E-06 mol PcCo/g zeolita) reportada en la *Tabla 3.2.* o que por lo menos se obtuvieron la cantidad de cationes necesaria para sintetizar la ftalocianina.

Tabla 4.9. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto en la zeolita X intercambiada con Cs, K y Mg.

	Concentración PcCo (mol PcCo/g zeolita)
PcCo-CsX	7.80E-06
PcCo-KX	8.21E-06
PcCo-MgX	7.75E-06
PcCo-NaX	9.11E-06

En la *Figura 4.11.* se observan los espectros de la solución obtenidos para estos tres catalizadores, donde se aprecia que se presenta la banda de adsorción característica para las ftalocianinas de cobalto reportada anteriormente (780-790nm).

Ahora bien, es de suponer que el número de cationes alcalinos y alcalinotérreos intercambiados por celda unidad en la zeolita X, se podrían haber disminuido y principalmente aquellos que no conformaron los óxidos después de la calcinación en el momento de realizar el intercambio de cobalto a fin de sintetizar la ftalocianina de cobalto, lo cual debe ser atribuido a una competencia por los sitios de intercambio. Sin embargo, lo interesante es verificar la influencia de los cationes restantes en la oxidación del 2-mercaptoetanol.

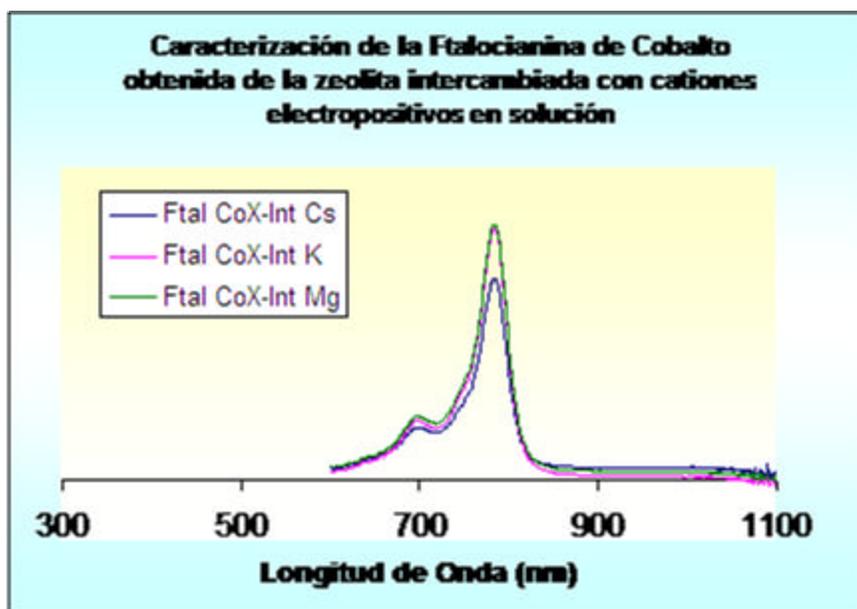


Figura 4.11. Caracterización de la Ftalocianina de cobalto obtenida por síntesis in situ en zeolita X intercambiada con cationes electropositivos.

Los estudios de adsorción del 2-mercaptoetanol en los catalizadores sintetizados muestran que se incrementa ligeramente la adsorción del sustrato, presentado un porcentaje de mayor adsorción la zeolita intercambiada con cesio (20%) y el menor porcentaje la zeolita intercambiada con Mg (10%), en comparación con los datos obtenidos para la zeolita X (16%) como se aprecia en la *Figura 4.12*.

Al analizar estos datos obtenidos en el estudio de la adsorción, es claro que se observa un incremento en la adsorción del sustrato en la medida que disminuye la electronegatividad del catión de intercambio, y tal vez este aumento de electropositividad tenga que ver con una mayor o menor interacción entre el sustrato y los diferentes sitio activos de la zeolita, específicamente con los sitios básicos.

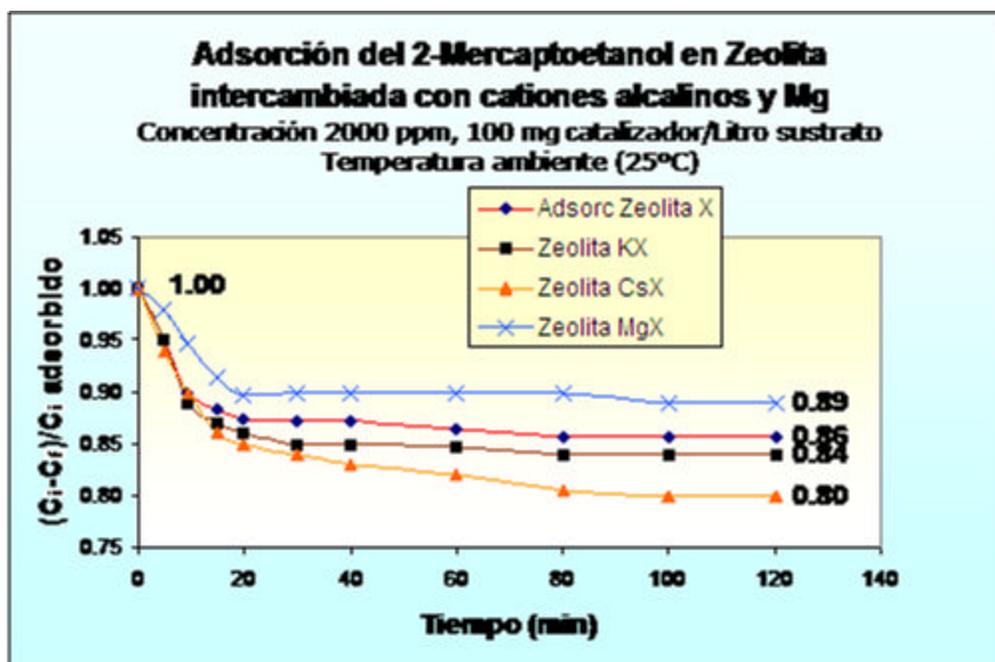


Figura 4.12. Estudio de la adsorción de 2-mercaptoetanol sobre zeolitas intercambiadas con cationes electropositivos.

De otra parte, los resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol (concentración 2000 ppm) con las ftalocianinas de cobalto encapsuladas en la zeolita X intercambiada con K, mostraron los resultados presentados en la *Figura 4.13*. Se observa un incremento en la oxidación del 2-mercaptoetanol (49%) a los 120 minutos de reacción, en comparación con la lograda por el catalizador en la zeolita no intercambiada (29%). De otra parte la formación del 2-hidroxi-etildisulfuro se alcanzó con una selectividad del 66%, el restante se asume que fue adsorbido, ya que no se presentó otro producto de oxidación. Los resultados aparecen resumidos en la *Tabla 4.10*, junto con los demás análisis.

De la misma forma que en el anterior caso se estudió la oxidación del 2-mercaptoetanol con la ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X, pero en esta oportunidad intercambiada con Cs, los resultados se aprecian en la

Figura 4.14. Se puede observar que el porcentaje de oxidación del 2-mercaptoetanol aumentó considerablemente logrando alcanzar un porcentaje total de aproximadamente un 56%, por balance de masa se encuentra un 20% de adsorción presentado en este catalizador y 24% del sustrato que queda sin reaccionar. Los resultados del análisis aparecen en la *Tabla 4.9*.

Tabla 4.10. Resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol en la reacción con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y zeolita X intercambiada con Mg, K y Cs a 120 minutos de reacción.

$n_i=3.84$	PcCo-X				PcCo-CsX			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	Δm	%						
Conversión	1.23	32	---	---	2.15	56	---	---
Selectividad	---	---	0.538	88	---	---	0.77	60
Adsorción	0.54	14	0.077	---	0.77	20	0.31	---
Sin reaccionar	2.07	54	---	---	0.92	24		

$n_i=3.84$	PcCo-KX				PcCo-MgX			
	2-mercapt		2-hidroxi		2-mercapt		2-hidroxi	
	Δm	%						
Conversión	1.89	49	----	----	1.69	44	----	----
Selectividad	----	----	0.65	66	----	----	0.73	62
Adsorción	0.61	16	0.29	---	0.42	11	0.12	---
Sin reaccionar	1.34	35	---	---	1.73	45	---	---

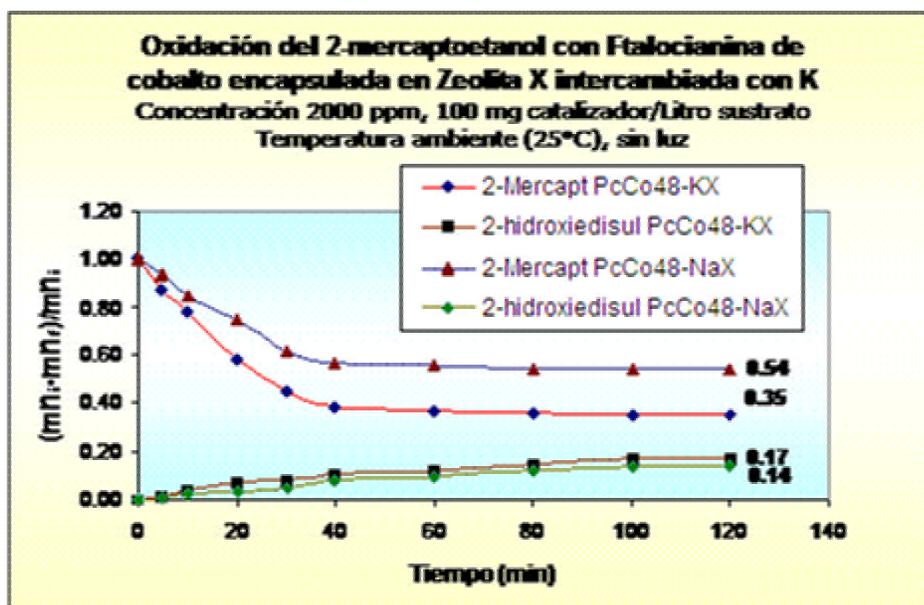


Figura 4.13. Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con K

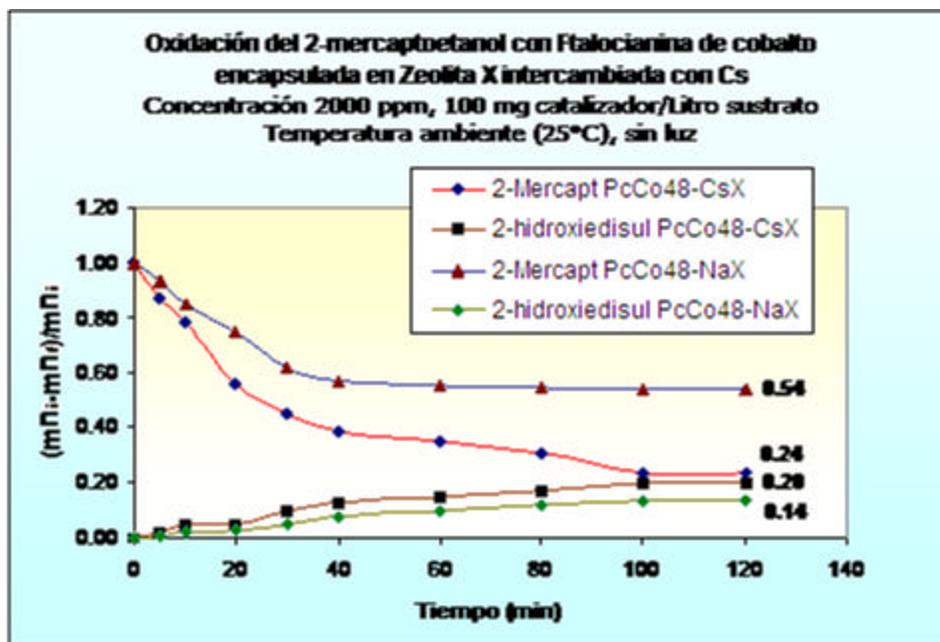


Figura 4.14. Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con Cs

De otra parte, por relación estequiométrica se determinó que el 2-hidroxi-etildisulfuro presenta una selectividad del 60% con la ftalocianina de cobalto sintetizada en zeolita X, previo intercambio con cationes cesio durante 48 horas a 90°C. Aunque se presenta menor selectividad debido probablemente a un aumento en la adsorción del 2-hidroxi-etildisulfuro al observar el 2-mercaptoetanol convertido fue mayor esta con el catalizador de ftalocianina de cobalto sintetizada en zeolitas intercambiadas con cesio.

Finalmente los resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto sintetizada en zeolita X en la cual se llevo a cabo el intercambio con magnesio, se muestra en la *Figura 4.15*, se puede apreciar que también presenta un incremento en la oxidación del 2-mercaptoetanol lográndose una conversión del 44% con una adsorción del 11%. La selectividad fue del 62% quedando posiblemente el restante de disulfuro adsorbido en las cavidades de la zeolita, ya que no se puede hablar de oxidación ya que no hubo ningún otro producto presente.

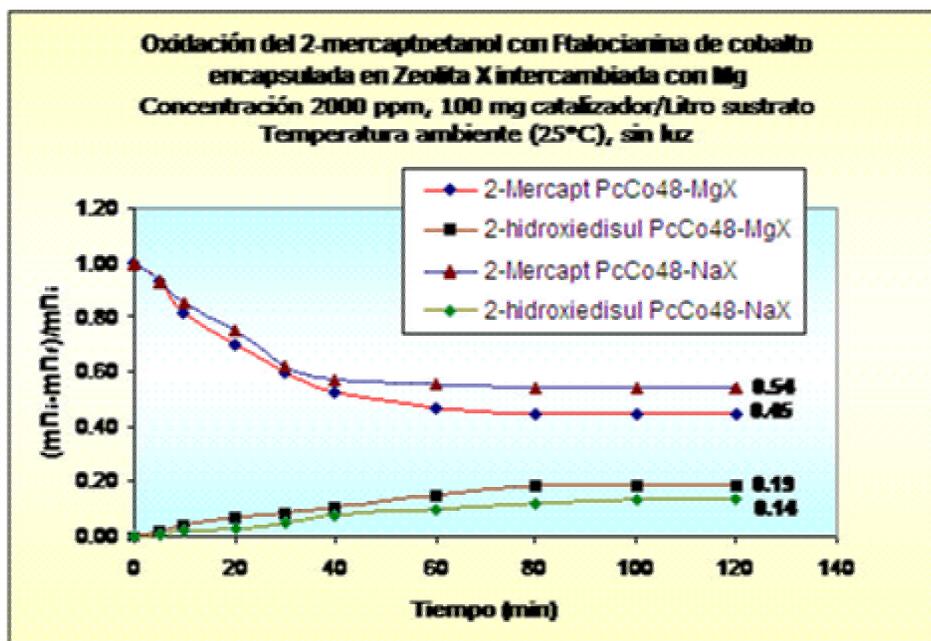


Figura 4.15. Estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X intercambiada con Mg

Los resultados anteriores muestran que efectivamente hay una influencia del intercambio de cationes electropositivos en la oxidación del 2-mercaptoetanol, tal como se muestra en todos los casos. A la anterior conclusión se llega teniendo en cuenta que la cantidad de ftalocianina de cobalto sintetizada en la zeolita intercambiada con K, Cs y Mg es semejante a la de Na, además, todos los experimentos fueron realizados a condiciones iguales de concentración (2000 ppm), temperatura (ambiente), cantidad de catalizador (100 mg/L), de tal manera que la explicación más viable es una influencia del catión intercambiado en la generación del radical mercapturo, etapa fundamental en la conversión del 2-mercaptoetanol a 2-hidroxietildisulfuro. También se observó una equivalencia entre el desplazamiento de las longitudes de onda de la banda de absorción del yodo y el porcentaje de oxidación, lo que posiblemente indicaría que el método es efectivo en la determinación de la basicidad del catalizador.

4.2.5. Oxidación de propanotiol con Ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolita NaX y NaY.

El estudio de la adsorción sobre la zeolita X (*Figura 4.16*), permitió observar un incremento del 10% en la adsorción del propanotiol comparado con el 2-mercaptoetanol, posiblemente originado por la no presencia de grupos OH en la estructura, lo que le podría originar esta mayor interacción entre la zeolita y el grupo SH del sustrato.

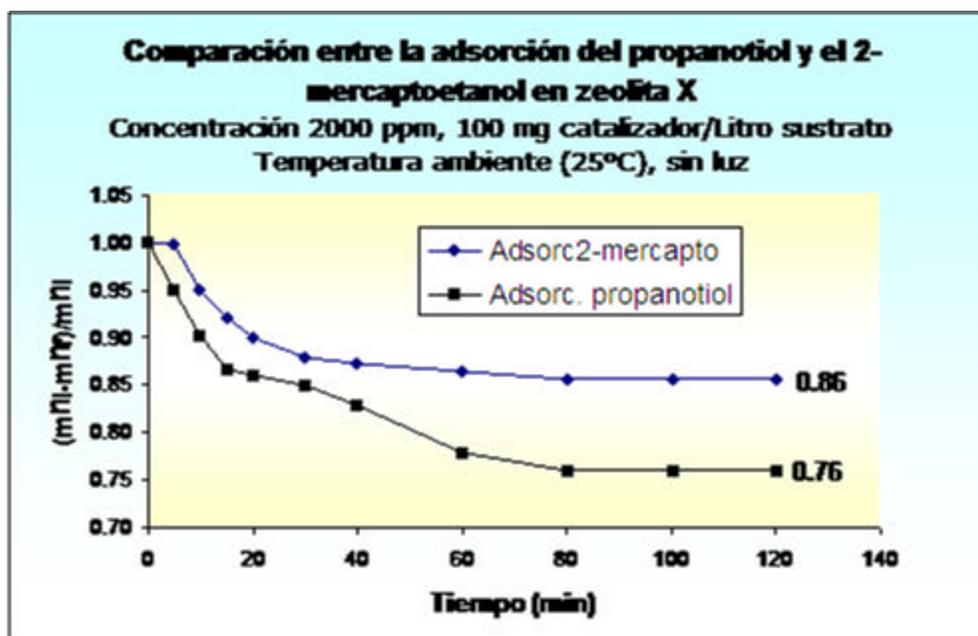


Figura 4.16. Estudio de la adsorción del propanotiol en zeolita X comparado con el del 2-mercaptoetanol.

Al realizar algunos cálculos teóricos preliminares con el programa Hyperchem 7.0*, (distribuido por Addlink software) se encuentra que el grupo mercapturo (SH) tiene una mayor densidad de carga en el 2-mercaptoetanol que en el propanotiol (*Figura 4.17*), y probablemente debido a esta disminución en la densidad electrónica exista una mayor interacción que permita una mayor adsorción.

* Se utilizó para la optimización de geometría por HyperChem el método de MM+ con 32000 ciclos de trabajo o convergencia de 1×10^{-6} .

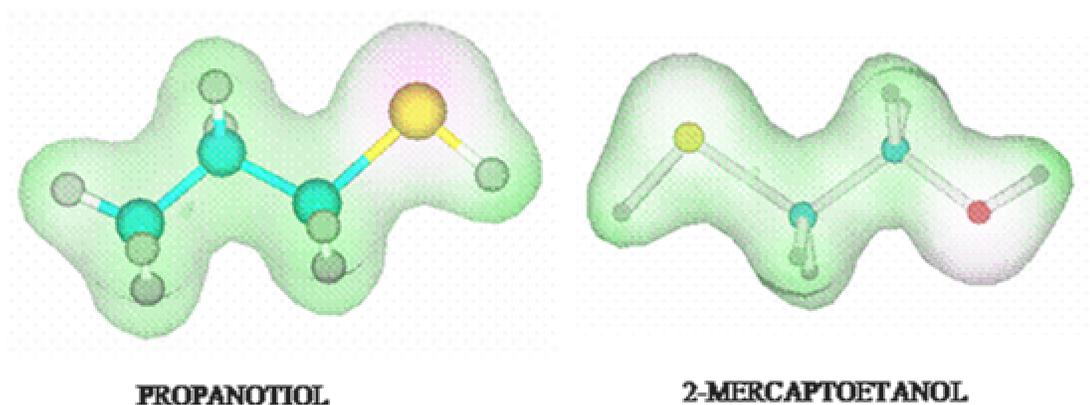


Figura 4.17. Representación de la densidad electrónica del propanotiol y el 2-mercaptoetanol encontradas por HyperChem.

Posteriormente se realizaron los estudios de oxidación con los catalizadores de ftalocianina encapsulada en zeolita X y Y, los resultados aparecen en las *Figuras 4.18*. En la *Tabla 4.11*, se puede apreciar que efectivamente existe un proceso de oxidación en el propanotiol a propildisulfuro, logrando una oxidación del 32% similar al obtenido para el 2-mercaptoetanol también del 32% para la zeolita X a 120 minutos de reacción. Los resultados de la oxidación del propanotiol a propildisulfuro con ftalocianinas encapsuladas en zeolita Y, mostraron prácticamente la misma tendencia observada en el estudio del 2-mercaptoetanol.

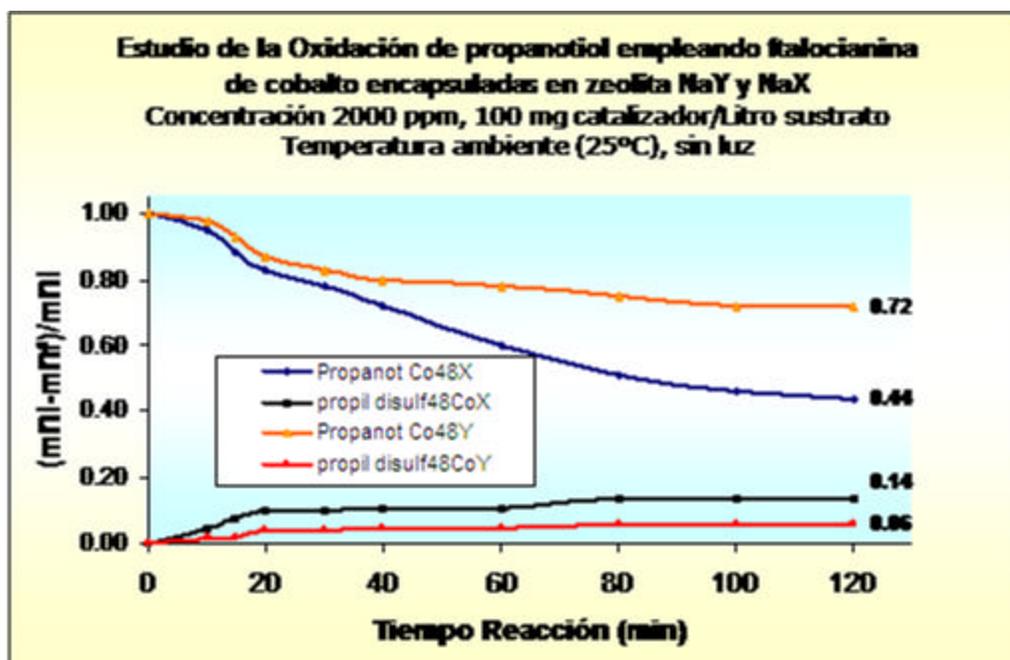


Figura 4.18. Estudio de la oxidación del propanotiol en zeolita Y y X

Tabla 4.11. Comparación de resultados de la oxidación del 2-mercaptoetanol y propanotiol con PcCo (48 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y

	PcCo-X ($\eta_i=3.84$)				PcCo-X ($\eta_i=3.94$)			
	2-mercapt		2-hidroxi		Propanotiol		propildisulf	
	ΔmN	%	ΔmN	%	ΔmN	%	ΔmN	%
Conversión	1.23	32	---	---	1.26	32	---	---
Selectividad	---	---	0.538	88	---	---	0.55	72
Adsorción	0.54	14	0.077	---	0.95	24	0.08	---
Sin reaccionar	2.07	54	---	---	1.73	44	---	---

	PcCo-Y ($\eta_i=3.84$)				PcCo-Y ($\eta_i=3.94$)			
	2-mercapt		2-hidroxi		Propanotiol		propildisulf	
	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%
Conversión	0.61	16			0.55	14	----	----
Selectividad	----	----	0.27	88	-----	----	0.24	88
Adsorción	0.12	3	0.04	----	0.55	14	0.04	---
Sin reaccionar	3.11	81			2.84	72	---	---

Se realizó la oxidación utilizando el propanotiol con los catalizadores de ftalocianinas de cobalto sintetizadas en zeolita X con posterior intercambio de cesio en la estructura, los resultados aparecen en la *Tabla 4.11* junto con la comparación de los datos obtenidos para la oxidación del 2-mercaptoetanol. Para desarrollar el estudio se emplearon los dos catalizadores que mejor resultaron en la oxidación del 2-mercaptoetanol (Intercambiada con cesio a 50 y 90°C durante 24 horas).

Se observa a partir de los resultados que se conserva la tendencia presentada en la oxidación del 2-mercaptoetanol, ya que al igual hay una menor oxidación con estos catalizadores de ftalocianina de cobalto intercambiados con cesio que el logrado con la ftalocianina de cobalto sin intercambiar. De esta forma los conceptos aplicados para el estudio del 2-mercaptoetanol podrían ser extrapolado para el análisis del propildisulfuro.

Tabla 4.11. Resultados de la oxidación del propanotiol en la reacción con PcCo (24 horas de intercambio) encapsulada en zeolita X y Y a 120 minutos de reacción y posteriormente intercambiada con cesio a 50°C y 90°C comparado con la oxidación del 2-mercaptoetanol .

$\eta_i=3.94$	PcCo-X Inter. Cs 50°C				PcCo-X Inter. Cs 90°C			
	Propanotiol		propildisul		Propanotiol		Propildisulf	
	$\Delta m\eta$?	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%
Conversión	0.79	20	----	----	0.99	25	---	---
Selectividad	----	----	0.395	100	-----	----	0.49	100
Adsorción	0.95	24	----	----	0.91	23		
Sin reaccionar	2.20	56	----	----	2.04	52		

$\eta_i=3.84$	PcCo-X Inter. Cs 50°C				PcCo-Y Inter. Cs 90°C			
	2-mercapt		2-hidroxiol		2-mercapt		2-hidroxiol	
	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%	$\Delta m\eta$	%
Conversión	0.61	16	----	----	0.85	22	----	----
Selectividad	----	----	0.308	100	-----	----	0.422	100
Adsorción	0.46	14	---	---	0.38	10	---	---
Sin reaccionar	2.76	72	---	---	2.61	68	---	---

CAPÍTULO 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1. CONCLUSIONES

El estudio de la oxidación de 2-mercaptoetanol permitió comprobar que efectivamente las zeolitas de la familia de las faujasitas (zeolitas tridimensionales) pueden ser utilizadas como sólidos básicos en el proceso de oxidación de mercaptanos. Estas zeolitas se caracterizan por proporcionar un medio básico, el cual parece ser el suficiente para la generación del ión mercapturo, etapa fundamental en la conversión de mercaptanos a disulfuros, como lo indica la literatura. De otra parte, las zeolitas de esta familia también pueden proporcionar una cavidad lo suficientemente grande para incluir la ftalocianina de cobalto o zinc en ella.

La mayor relación Si/Al de la zeolita X (2.4) en comparación con la zeolita Y (1.2) fue el primer indicador para observar la influencia de la basicidad en la oxidación del sustrato, ya que empleando ftalocianina de cobalto sintetizada en zeolita X y Y con diferentes relaciones de moles de ftalocianina por gramo de zeolita, (9.11×10^{-6} , 3.81×10^{-6} para la zeolita X y 7.63×10^{-6} , 3.25×10^{-6} para la zeolita Y) como resultado de diferente porcentaje de intercambio de cobalto (69, 58% para la zeolita X y 71, 57% para la Y) a 48 y 70 horas de intercambio respectivamente a temperatura ambiente, se logró una mayor conversión del 2-mercaptoetanol a 2-hidroxi-etildisulfuro con la zeolita X (32% y 16% a 48 y 70 horas) en comparación con su similar en la zeolita Y (16% y 10%).

La selectividad en los catalizadores de ftalocianina de cobalto sintetizados en zeolita X y Y son relativamente altos 75 y 88% para la zeolita X a 48 y 70 horas de intercambio de cobalto y 80 y 88% para la zeolita Y a las mismas horas de intercambio, la adsorción del producto 2-hidroxi-etildisulfuro en el catalizador no permite concluir si la conversión fue total o hay formación de

otros productos de oxidación, específicamente involucrando el grupo OH para generar el respectivo ácido como lo reporta Pedraza y Mendoza. Aunque, en el análisis por cromatografía de gases y espectrometría de masas no se reporta la aparición de otros productos.

La oxidación del 2-mercaptoetanol con las ftalocianinas de zinc encapsuladas en las zeolitas X y Y no se logró, lo cual quedó comprobado al no encontrarse producto formado. El análisis de las razones por las cuales no se encontró actividad, puede centrarse en dos aspectos el primero y menos probable, la cantidad formada de ftalocianina fue menor (aproximadamente 10 veces menos) comparada con la ftalocianina de cobalto, lo cual se reflejaría directamente en una disminución en la formación de 2-hidroxi-tildisulfuro y en los resultados no aparece su formación. De otra parte, la posibilidad que el producto se encuentre adsorbido se desfavorece al analizar la adsorción del 2-mercaptoetanol (19, 15% en la zeolita X y 8, 6% en la zeolita Y para 48 y 70 horas respectivamente) donde se encuentra menor que en los catalizadores de ftalocianina de cobalto y podría ser un indicio que la disminución también alcanzaría al producto. El segundo aspecto tiene que ver con aspectos estructurales, es decir, de acuerdo con la literatura la menor esfera de coordinación del zinc comparada con la del cobalto posiblemente no permitiría, como lo establece unos de los posibles mecanismos de reacción, una coordinación simultánea de dos moléculas de mercapturo y una molécula de oxígeno para formar el disulfuro, posibilidad que se refuerza al no aparecer formación de producto.

La posible influencia del intercambio catiónico con elementos electropositivos particularmente elementos alcalinos y alcalinotérreos en la basicidad de la zeolita y en la oxidación del 2-mercaptoetanol fue abordado desde dos puntos, el primero encontrando la forma de correlacionar la basicidad de la zeolita con el intercambio catiónico, para ello se empleó la técnica de

reflectancia difusa de ultravioleta para realizar una medida indirecta de la basicidad observando el posible corrimiento de la banda de absorción de un compuesto conocido por su capacidad solvatocrómica como el yodo. Estos estudios permitieron encontrar diferencias entre los corrimientos de la banda de absorción del yodo cuando la zeolita fue intercambiada con metales alcalinos (potasio y cesio) presentando corrimientos a longitudes de onda mayores (batocrómico) y cuando fueron intercambiados con metales alcalinotérreos (magnesio, bario y calcio) quienes presentaron específicamente con el calcio y bario corrimientos a longitudes de onda menores que la lograda en la zeolita sódica comercial (zeolita sódica), mientras el Magnesio presento un desplazamiento como el de los metales alcalinos.

Estos corrimientos hacia longitudes de onda mayores son correlacionados con la basicidad de la zeolita debida a una disminución de la energía necesaria para la transición $\pi^* \rightarrow \sigma^*$ presentada por el yodo, de acuerdo con Choi por un proceso donador-aceptor de electrones. Se encontró una mayor influencia expresada en el corrimiento de la banda por efecto del intercambio en la zeolita X con cesio (429nm) y potasio (415nm) comparada con la zeolita comercial, la cual contiene como cationes de compensación Na (405nm). De otra parte el intercambio en la zeolita X con cationes alcalinotérreos como el calcio (400 nm) y bario (385 nm) presentaron corrimiento a longitudes de onda menor que la zeolita comercial. Caso particular se presento con el magnesio (411 nm) que se comportó como los metales alcalinos originando corrimientos a longitudes de onda mayor, tal vez por la preferencia de ciertos sitios como los II' que no son de preferencia de ubicación de los otros cationes alcalinotérreos.

El segundo punto de la influencia del intercambio catiónico con cesio, magnesio y bario en la basicidad de la zeolita, fue analizando la oxidación del

2-mercaptoetanol indicó que efectivamente se incremento la conversión a 2-hidroxi-etildisulfuro, principalmente con el cesio (56%), luego el potasio (46%) y el magnesio (44%) comparando con la zeolita comercial intercambiada con Na (32%). De otra parte, la selectividad presentada por estos catalizadores se vio alterada en comparación con el catalizador de ftalocianina no intercambiado (88%), pero de igual manera la mayor fue obtenida con el catalizador obtenido de intercambio con potasio (66%), magnesio (62%) y cesio (60%) respectivamente. Esta disminución de la selectividad tiene que ver más con un aumento en la adsorción del producto y no en la formación de nuevos productos, la cual no fue observada.

Finalmente, por lo general los mercaptanos presentes en gasolinas destinadas al proceso Merox poseen mercaptanos lineales sin otros grupos sustituidos en la cadena, por lo que con el objeto de estudiar si efectivamente estos catalizadores funcionan con moléculas de este tipo, se selecciono el propanotiol para realizar los estudios finales. Se encontró un comportamiento similar que con el 2-mercaptoetanol, se presento adsorción sobre la zeolita X (24%) y presentó conversión a propildisulfuro al someterlo a reacción con los catalizadores de ftalocianina de cobalto encapsulados en zeolitas X y Y, lo cual permitiría proponer su utilización en procesos de oxidación de estos compuestos.

5.2. RECOMENDACIONES

El anterior trabajo presentó una posibilidad de nuevos procedimientos con el objeto de lograr mejoramiento de un proceso industrial ampliamente eficiente, es un estudio que aún debe presentar profundización. El primer aspecto es que el proceso no alcanzó una oxidación total del 2-mercaptoetanol, aunque si un buen porcentaje de oxidación (56%) logrado al intercambiar cesio en la zeolita X y realizar el proceso de oxidación con la ftalocianina de cobalto durante 120 minutos a temperatura ambiente, con una selectividad del 60%. Lo anterior conlleva a proponer un estudio que permita determinar si los cationes intercambiados han ocupado todos los sitios de intercambio en la zeolita y si son los sitios ocupados los encargados de incrementarla realmente o si se puede lograr un intercambio selectivo que permita aumentar la basicidad. También se conoce que la formación de óxidos por efecto de la calcinación de la zeolita después del intercambio, en últimas, son los encargados de aportar gran parte de la basicidad, así que es importante determinar si realmente se logró su formación, en que porcentaje se alcanzó y como la cantidad de óxido formado influye en la basicidad, además de como influye en la selectividad del proceso.

Una herramienta que permitiría muy probablemente predecir acerca de estos estudios, referentes al comportamiento interno del catalizador, son los estudios teóricos, que en los últimos años han contribuido a explicar muy acertadamente algunos procesos de oxidación. Por ello analizar los posibles factores como energías de interacción y densidad electrónica permitirían conocer posibles interacciones entre el sustrato, el producto y el catalizador, lo cual sería importante para predecir algún tipo de competencia entre el sustrato y el producto por sitios activos, lo que directamente influiría en los porcentajes de conversión presentados en la oxidación.

De otra parte, el proceso Merox aplicado industrialmente para las gasolinas agrias, no involucra la oxidación de mercaptanos en un solvente, sino que es un proceso en el cual la complejidad de la matriz es extrema, por lo que es recomendable iniciar procesos de oxidación donde la matriz sea similar a la gasolina utilizada en este proceso, ya que el contenido de otros compuestos pueden afectar el desarrollo del proceso de oxidación.

Finalmente, las zeolitas empleadas son de adquisición comercial a fin de emplear reactivos de adquisición fácil en caso de llegar a lograrse una aplicación industrial, sería conveniente utilizar sólidos con menor valor de la relación de Si/Al que permitieran obtener otras relaciones de estructura básica intrínseca aportada directamente por los sólidos como la zeolita LSX (relación Si/Al = 1.0) o alterada por procesos químicos como la inclusión de aluminios en la estructura zeolítica.

ANEXO 1

Difractogramas de las zeolitas intercambiadas con cobalto durante el intercambio con diferentes sales.

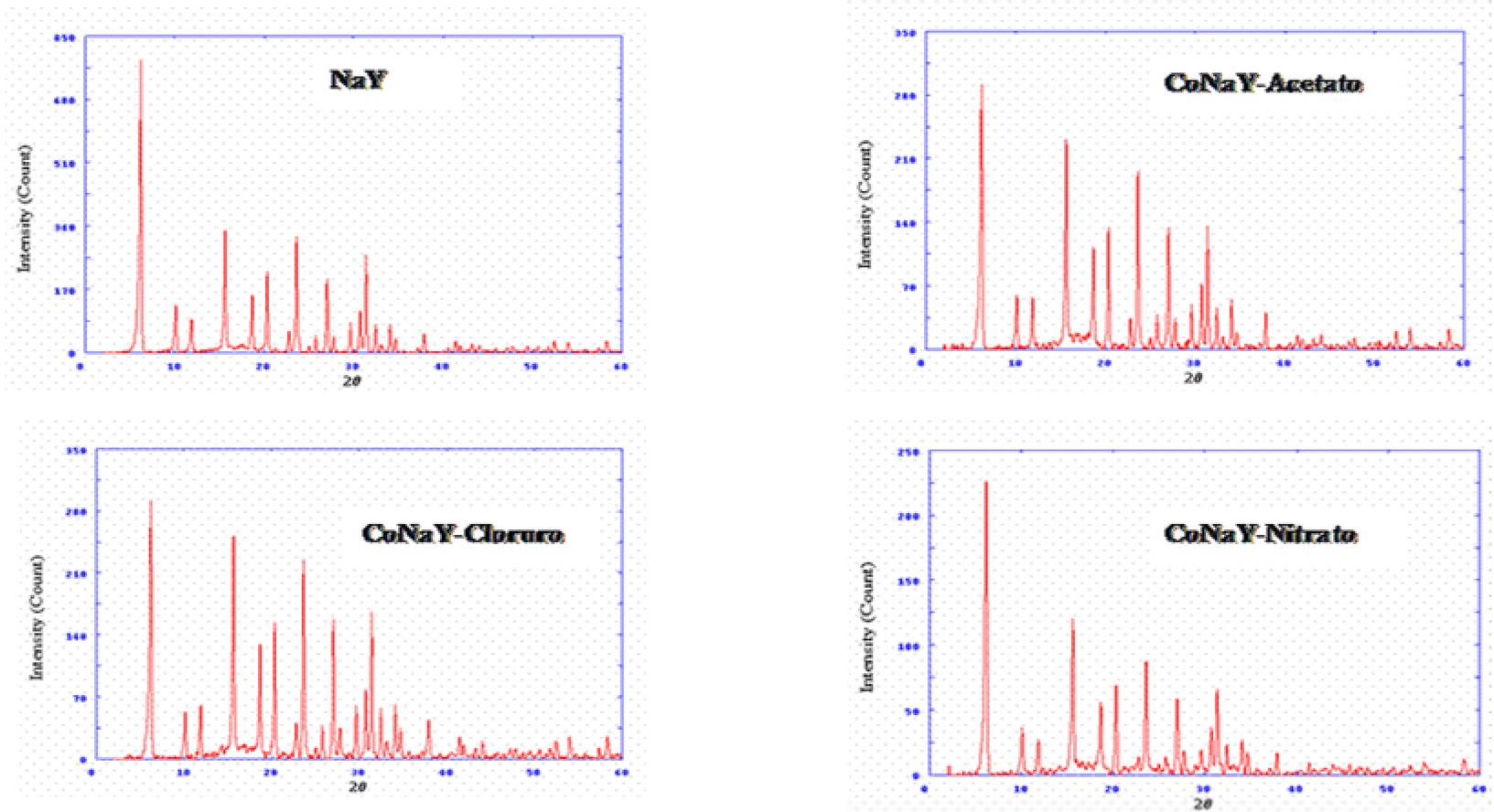


Figura 6.1. Espectros de Difracción de Rayos X para las zeolitas intercambiadas con cobalto a partir de diferentes sales., en todos los casos se encontró un porcentaje de intercambio de 71% en promedio de átomos de cobalto por celda unidad, la sal en solución saturada y el intercambio a temperatura ambiente.

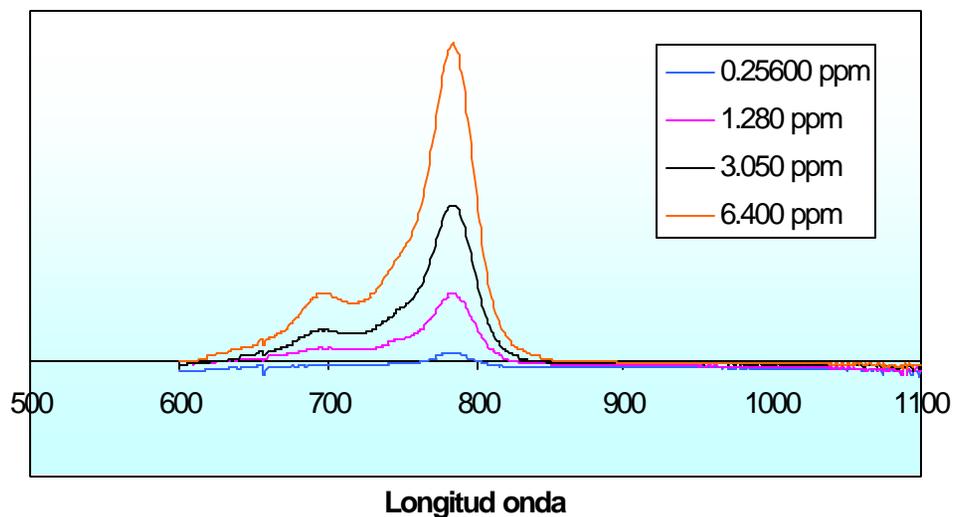
ANEXO 2

Curvas de calibración empleadas en la cuantificación de la ftalocinina de cobalto encapsulada en zeolita X y Y.

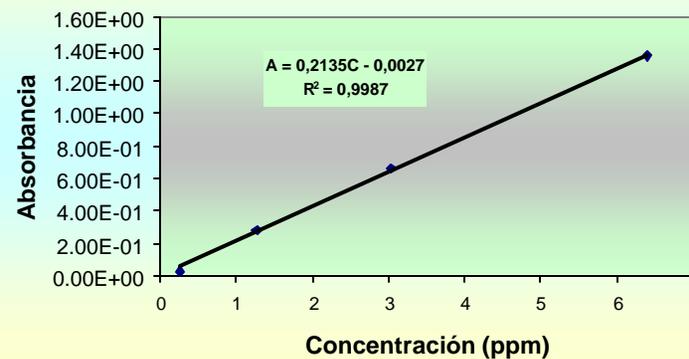
#	Standard Name	PcCo (ppm)	Abs<785nm>
1	estandar 1	0,256	0.0293
2	estandar 2	1,280	0,2847
3	estandar 3	3,050	0,6687
4	estandar 4	6,400	1,3524

Analyte Name	PcCo
Number of Standards	4
Calibration Curve	$C = k1 * A$
Coefficient k1	4,6932
Std.Dev. of k1	6,26E-02
Std.Dev. of Calibration	9,62E-02
Correl. Coeff. (R^2)	0,99947

Curva calibracion Ftalocianina Cobalto

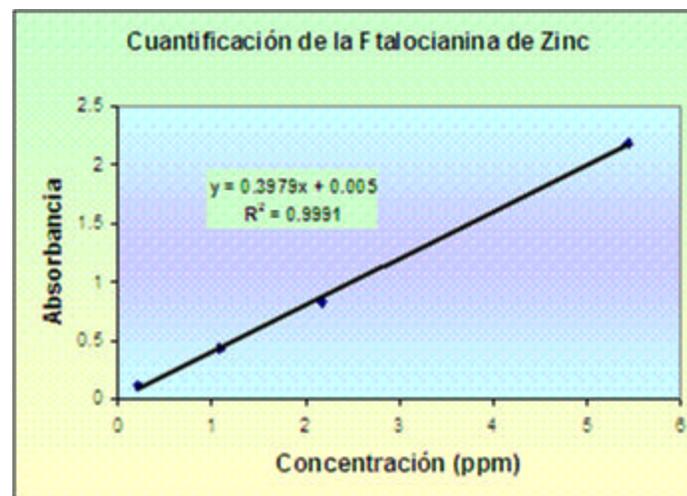
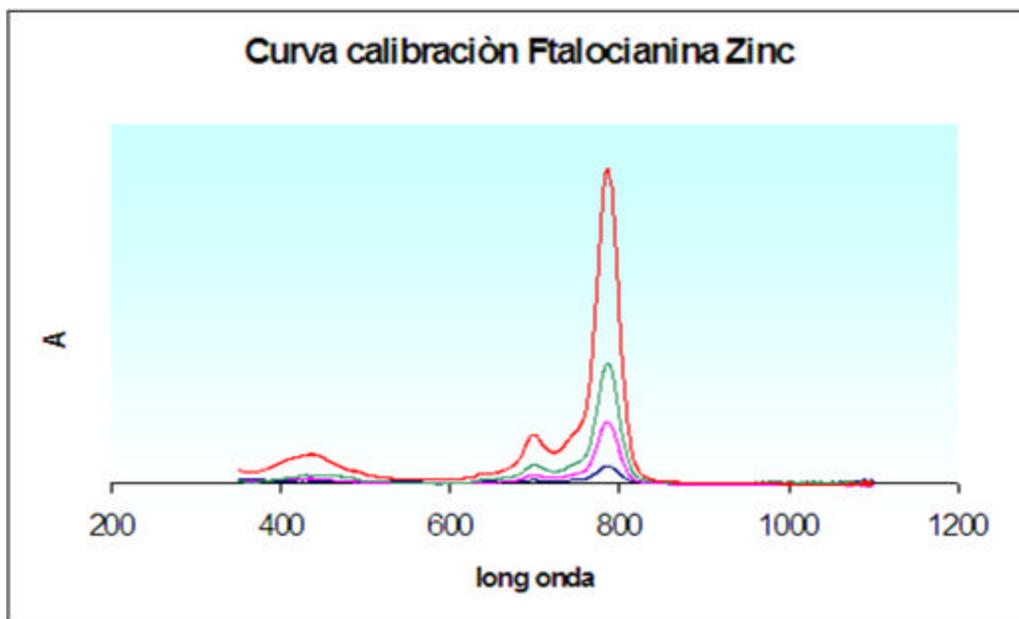


Curva de calibración para la Ftalocianian de cobalto



#	Standard Name	Pc Zn (ppm)	Abs<785nm>
1	estandar 1	0,218	0,1195
2	estandar 2	1,088	0,4294
3	estandar 3	2,170	0,8351
4	estandar 4	5,440	2,1832

Analyte Name	Zn
Number of Standards	4
Calibration Curve	$C = k1 * A$
Coefficient k1	2,5045
Std.Dev. of k1	2,84E-02
Std.Dev. of Calibration	6,77E-02
Correl. Coeff. (R^2)	0,99961



ANEXO 3

Curvas de calibración empleadas en la cuantificación de la conversión del 2-mercaptoetanol con ftalocianinas metalizas encapsuladas en zeolitas básicas.

Tabla 1. Curva de calibración para el 2-mercaptoetanol

TR (sg)	AREA MERCAPTAN	TR	AREA TRIDECANO	AREA RELAT MERC	PROM AREA RELAT MERCAP	CONCENTRAC (PPM)
8.87	22.86	15.85	94.34	0.24	0.2091	435.00
8.96	16.42	15.86	93.40	0.18		
8.78	48.28	15.86	68.36	0.71	0.7278	726.00
8.71	55.18	15.86	73.65	0.75		
8.51	87.10	15.86	63.16	1.38	1.4893	1210.00
8.40	138.56	15.85	86.62	1.60		
8.31	214.78	15.86	73.14	2.94	2.8179	2016.00
8.36	149.69	15.87	55.46	2.70		

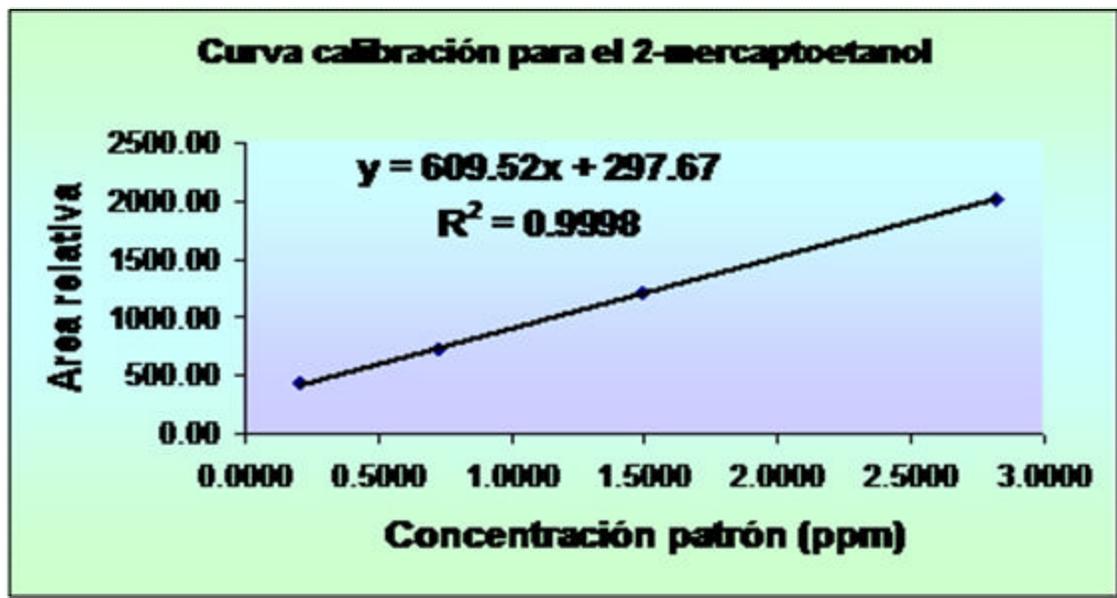
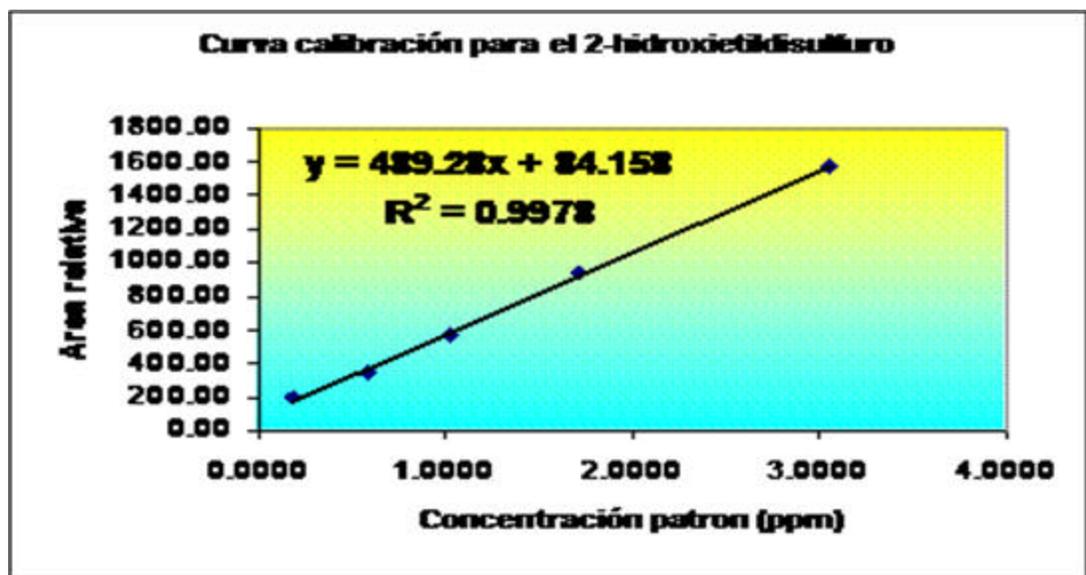


Tabla 2. Curva de calibración para el 2-hidroxi-etildisulfuro

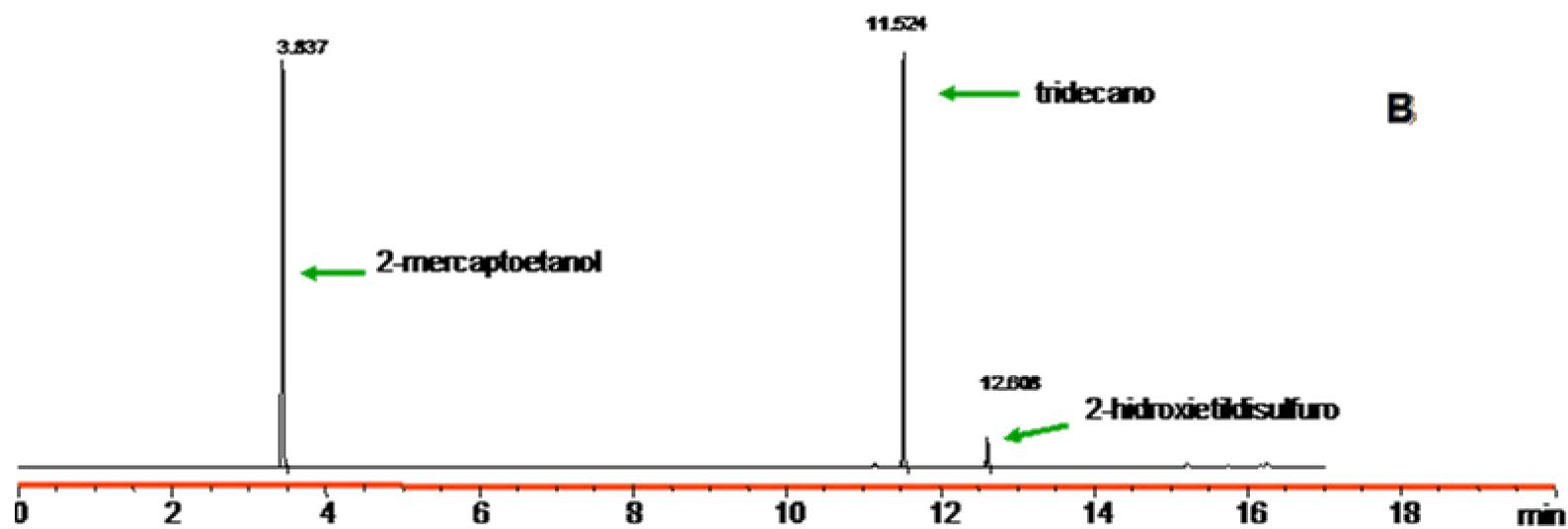
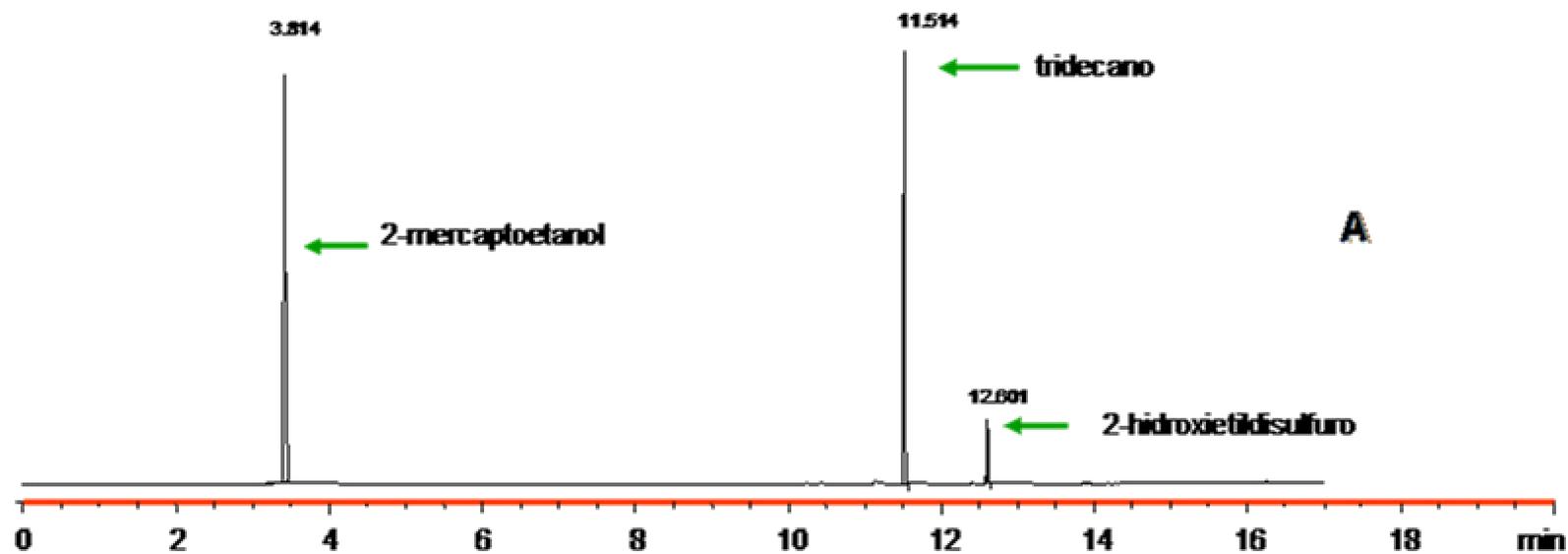
TR	AREA DISULFURO	TR	AREA TRIDECANO	AREA RELAT DISULF	PROM AREA RELAT DISULF	CONCENTRAC (PPM)
11.74	7.90	10.39	52.04	0.15	0.1895	204.82
11.72	12.67	10.38	55.78	0.23		
11.64	33.04	10.39	54.17	0.61	0.5808	340.47
11.64	38.14	10.39	69.12	0.55		
11.51	77.74	10.39	77.52	1.00	1.0326	567.45
11.44	77.74	10.39	73.17	1.06		
11.37	169.15	10.39	103.46	1.64	1.7104	945.75
11.34	184.74	10.39	103.46	1.79		
11.29	315.58	10.39	81.37	3.88	3.0554	1576.25
11.30	282.31	10.39	126.46	2.23		

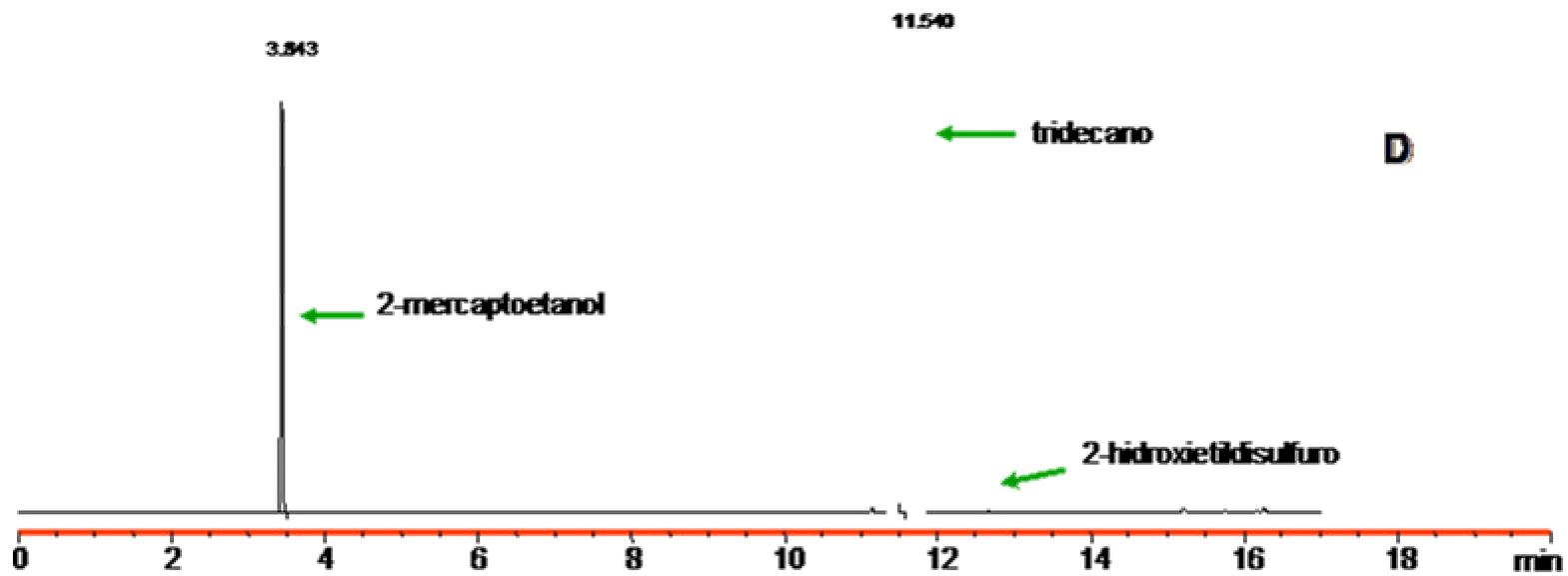
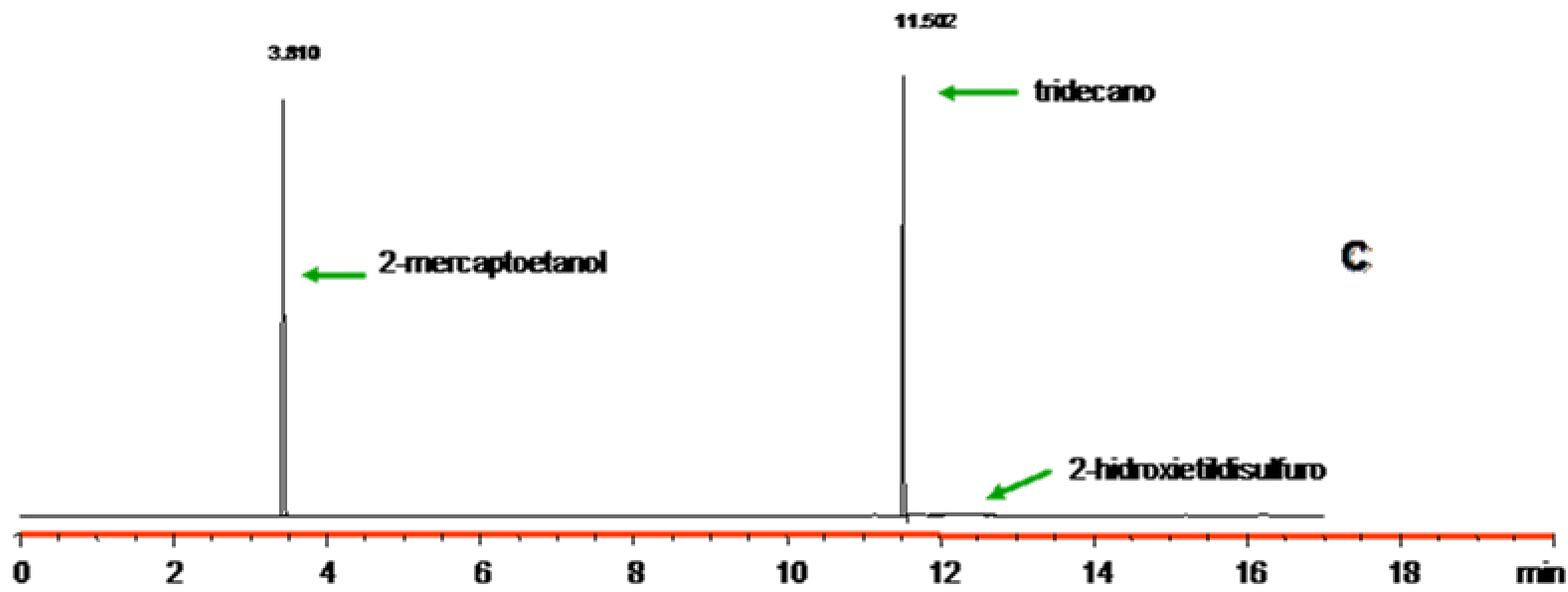


ANEXO 4

Cromatógramas Obtenidos como resultado de la oxidación del 2-mercaptoetanol.

- A. Oxidación con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita X, 48 horas intercambio con cobalto.
- B. Oxidación con ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita Y, 48 horas intercambio con cobalto.
- C. Oxidación con ftalocianina de zinc encapsulada en zeolita X, 48 horas intercambio con cobalto.
- D. Oxidación con ftalocianina de zinc encapsulada en zeolita Y, 48 horas intercambio con cobalto.



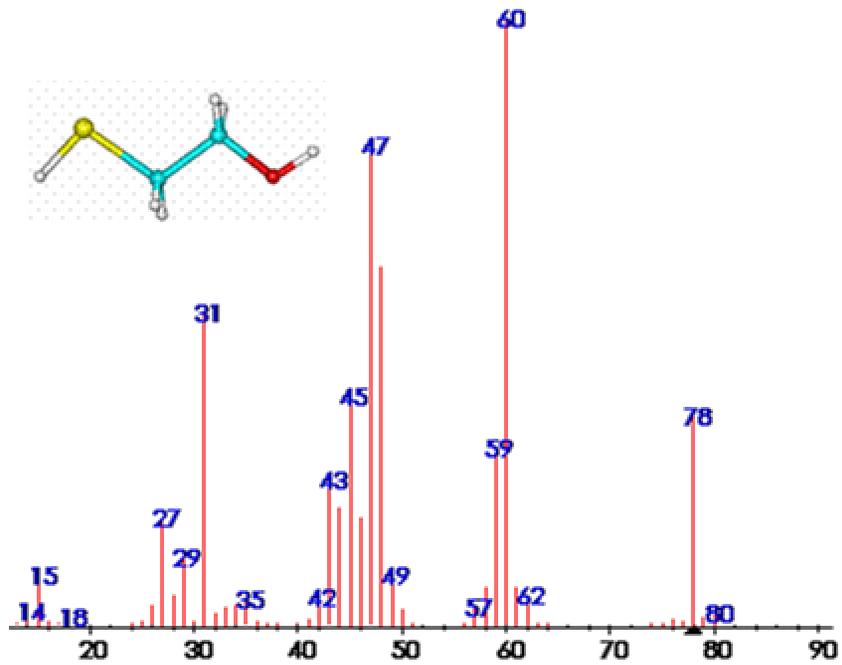


ANEXO 5

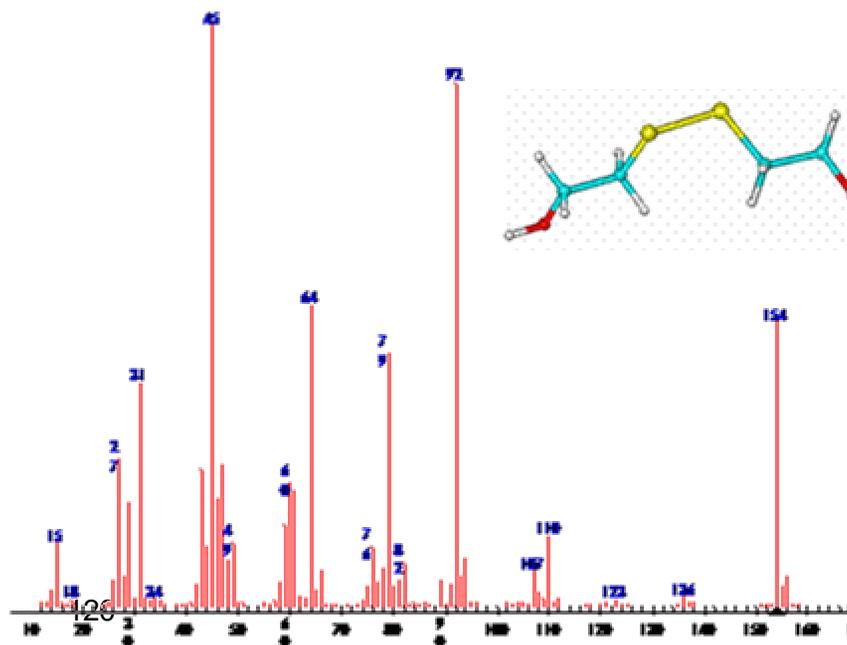
Difractogramas obtenidos como resultado de la oxidación del 2-mercaptoetanol.

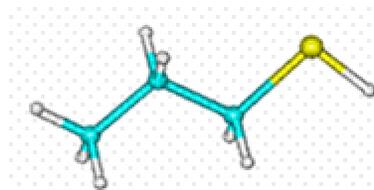
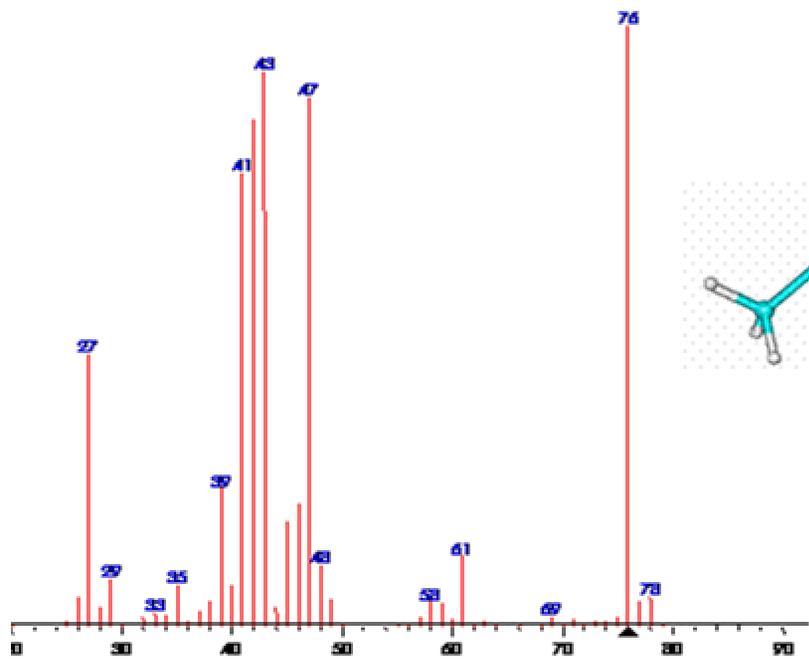
E. Difractograma de 2-mercaptoetanol y 2-hidroxi-etil-disulfuro

F. Difractograma de propanotiol y propil-disulfuro

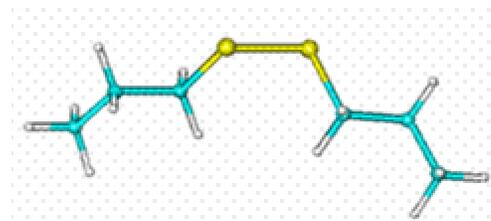
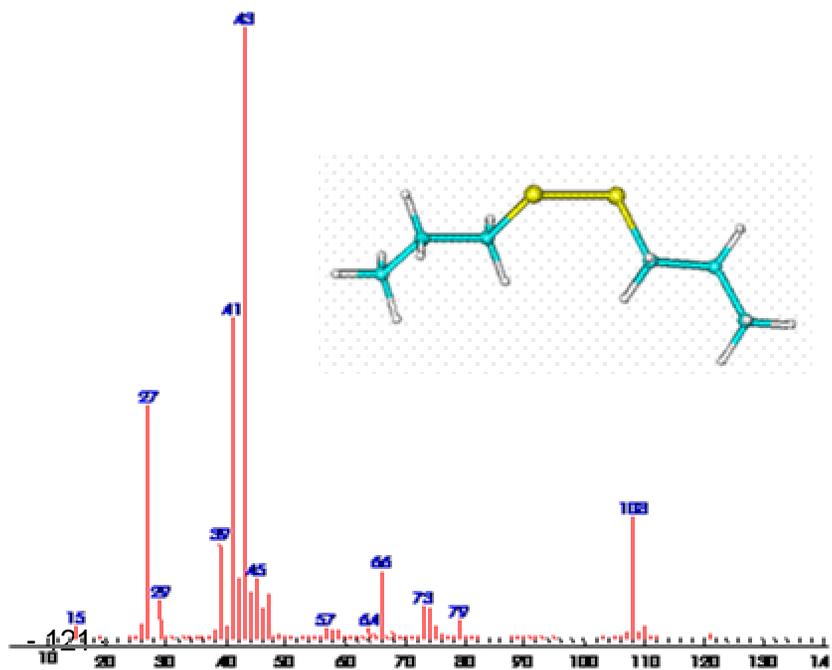


A





B



ANEXO 6

Ponencia presentada como consecuencia de la presente Investigación.

Lugar XIX SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS, MERIDA-YUCATAN, MEXICO

Oxidación de Mercaptanos con Ftalocianinas Metálicas Encapsuladas en Zeolitas Básicas

Fernando José Hernández Blanco, Fernando Martínez Ortega, Edgar Alberto Páez Mozo*,

Grupo de Investigación en Catálisis (CICAT), Universidad Industrial de Santander,
Bucaramanga, Santander, Colombia, e-mail: epaez@uis.edu.co

Resumen

En el presente trabajo se estudio la oxidación del 2-mercaptoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) empleando ftalocianinas de cobalto encapsuladas en zeolitas tipo faujasita (13X y NaY) como catalizadores disponibles para aportar el medio básico para lograr la oxidación sin el empleo de agentes externos. Los catalizadores sintetizados en zeolitas X mostraron una mayor actividad que con zeolita Y, en la oxidación. No se detectó ningún efecto en la presencia de iones Cs intercambiados en la zeolita posterior a la síntesis de la ftalocianina. Palabras Claves: Oxidación, Sólidos Básicos, Mercaptanos, Ftalocianinas, Zeolitas.

Abstract

In this work the oxidation of the 2-mercaptoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) was studied using cobalt Phthalocyanines encapsulated in faujasita type zeolites (13X and NaY) as catalysts able to provide the basic medium to achieve the oxidation without employing external basic agents. Catalysts synthesized within X-zeolites show higher oxidation activity than with Y-zeolites. No effect was detected in presence of Cs exchanged ions in the zeolite after phthalocyanines synthesis.

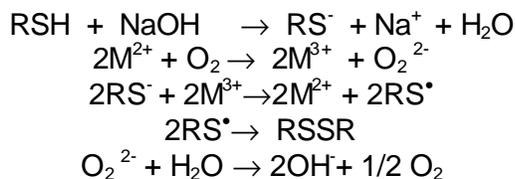
Keywords: Oxidation, Basic Solids, Mercaptans, Phthalocyanines, Zeolites.

Introducción

Las emisiones de azufre, provenientes de combustibles fósiles, causan un gran deterioro del medio ambiente, debido a la formación de óxidos que posteriormente por acción de la radiación solar y otros agentes ambientales puedan formar ácido sulfúrico, uno de los componentes de la lluvia ácida. Para tratar de preservar la naturaleza las últimas conferencias internacionales de Río y Tokio* han propuesto como meta evitar la emisión de azufre a la atmósfera. En consecuencia es absolutamente necesario encontrar tecnologías que permitan su eliminación de los combustibles. En la industria petroquímica se emplea actualmente el llamado proceso MEROX [1] (mercaptans oxidation) que transforma los mercaptanos presentes en las gasolinas agrias en disulfuros ($\text{RSH} \rightarrow \text{RSSR}$), en presencia de un catalizador tipo ftalocianina de cobalto [2] en un medio fuertemente alcalino, el cual permite la formación del ion mercapturo, paso inicial de la transformación que finalmente los convierten en disulfuros (**Esquema 1**) en esta reacción se involucra la presencia de radicales libres y el complejo interviene en un proceso redox que facilita la formación del disulfuro. Para este procedimiento la industria emplea grandes volúmenes de soda lo cual crea problemas de corrosión y de contaminación ambiental.

*Primeros años: inicio del debate sobre el medio ambiente en el GATT y la OMC
<http://personales.ya.com/erfac/contatm.htm>

http://www.wto.org/spanish/tratop_s/envir_s/hist1_s.htm Contaminación atmosférica y salud



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la oxidación de mercaptanos en el proceso MEROX [3,4]

Es importante resaltar que en el proceso de endulzamiento industrial no se logra la eliminación total de los mercaptanos, solo se obtiene su conversión en disulfuros, que son sustancias menos reactivas y menos peligrosas que los mercaptanos. Una aplicación de las zeolitas con gran auge en el área de la catálisis en los últimos años es la utilización de sus propiedades ácidas, [5] no ha sucedido lo mismo con el estudio de las zeolitas como catalizadores básicos, lo que constituye una importante área de investigación.

La presencia de centros básicos en algunos óxidos ha sido reconocida desde hace tiempo como una componente importante en la catálisis, [6,7] los centros activos pueden trabajar independientemente, ó de manera concertada. Por ejemplo la deshidratación de un alcohol es favorecida por sitios ácidos y la deshidrogenación en el mismo, por centros básicos. [8] Un sólido básico, muestra una tendencia a aceptar protones o donar pares de electrones. Los estudios sobre la habilidad de la superficie para convertir un ácido neutro adsorbido en su base conjugada, es decir, la habilidad de la superficie para donar un par de electrones a un ácido adsorbido superficialmente, La basicidad de una zeolita depende de la relación Si/Al y puede ser afectada por la presencia de agregados de óxidos de metales alcalinotérreos. [9] Las propiedades básicas de las zeolitas está relacionada con las cargas negativas generadas sobre los oxígenos reticulares. Al aumentar el contenido de Al se fortalece el carácter básico de esta o sea entre menor sea la relación Si/Al, mayor será la basicidad del sólido. [10,11] De esta manera los oxígenos reticulares que portan la carga negativa son los sitios básicos estructurales. Dicha carga puede variar de acuerdo con la naturaleza, valencia, contenido, localización y movilidad de los cationes de intercambio, lo que implica directamente que la basicidad de una zeolita se puede aumentar por el encapsulamiento en las cavidades de pequeñas partículas denominados "cluster". Estas partículas pueden ser óxidos de metales alcalinos (MgO, CaO, ZnO) que son reconocidos por su carácter básico, o cationes de baja electronegatividad. En el presente trabajo se determinó que las ftalocianinas de cobalto encapsuladas en una matriz zeolítica, pueden aportar la suficiente basicidad para, con lo cual no es necesario emplear un medio básico externo. Se encontró que la matriz zeolítica tipo Y, tiene una basicidad alta y es capaz de promover la oxidación de mercaptoetanol [11,12]. Se obtuvieron catalizadores de oxidación encapsulados en sólidos con diferentes fuerzas básicas y que además se previene la desactivación de las Pc-M por apilamiento.

Parte Experimental

Síntesis de ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y Se sintetizaron las tetracianobencilftalocianinas de cobalto y zinc *in situ*, en la cavidad β de las zeolitas tipo faujasita (7.4Å en la cavidad menor y 13Å en la cavidad interior) X- $\text{Na}_{86} \cdot [(\text{AlO}_2)_{86} \cdot (\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ y zeolita Y- $\text{Na}_{56} \cdot [(\text{AlO}_2)_{56} \cdot (\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$, obtenidas comercialmente (Sigma-Aldrich and company), relación Si/Al 2.4 y 1.2 respectivamente. El desarrollo de actividades se llevo a cabo por etapas: □ *Estudio de intercambio catiónico de*

Co en las zeolitas X y Y con el fin de establecer el tiempo necesario para lograr el máximo intercambio en las zeolitas, se sometió la zeolita a intercambio con soluciones de tres diferentes sales de cobalto, acetato, cloruro y nitrato, en relación 2:1 de los átomos de Co con respecto a los átomos de Na por celda unidad a temperatura ambiente. \square *Síntesis in-situ de la tetracianobencilftalocianinas de cobalto y zinc en la zeolita X y Y.* El procedimiento efectuado fue reportado por Agnes y Ferenc, [13] utiliza como solvente Decalin y la reacción se lleva a cabo por reflujo a 250°C. Para la caracterización se siguió el procedimiento empleado por Paez y Gabriunas. [14]

Pruebas de oxidación de 2-mercaptoetanol Debido a la fotoactividad de los mercaptanos fue necesario realizar las pruebas de oxidación en oscuridad. El procedimiento empleado conservo la relación catalizador-sustrato empleada por Jaramillo.¹² La reacción de oxidación se efectuó en batch protegida para evitar la entrada de luz, la muestra a oxidar fue un patrón de 2-mercaptoetanol de aproximadamente 2000 ppm de concentración, (concentración común de mercaptanos en cargas de gasolina agria en Merox), se utilizo como patrón interno tridecano (5 microlitros) al 0.1% v/v (concentración 99% p/v). Se realizó el estudio de la reacción de oxidación hasta 160 min (2h 40min) analizando muestras a diferentes tiempos de reacción. La relación sustrato-catalizador, fue la empleada por Jaramillo aproximadamente 100 mg catalizador por litro de sustrato, similar a la relación empleada en el proceso Merox.. La técnica instrumental de Cromatografía de gases fue la empleada para la cuantificación, utilizando un cromatógrafo de gases HP 6890, inyección split/splitless, detección de ionización por llama. Columna DB-1 (5%fenil-polimetilsiloxanos). La cuantificación se realizó por el método del patrón interno y curva de calibración para el 2-mercaptoetanol y el hidroxietildisulfuro como producto de oxidación.

Variación de la estructura básica del catalizador por intercambio catiónico. Con el fin de estudiar la influencia de la inclusión de cationes de baja electronegatividad en la oxidación del 2mercaptoetanol, se empleo cloruro de cesio para el intercambio en los catalizadores ya preparados (PcCo encapsuladas en zeolita X y Y). La relación atómica de intercambio Cs:Na fue 1.5:1 respectivamente, se evaluó el intercambio a diferente T y tiempo de intercambio. Posteriormente se seco a 120°C durante 12 horas.

Resultados y Discusión

Síntesis de ftalocianinas metálicas encapsuladas en zeolitas X y Y El estudio de la variación de intercambio de cobalto en la celda unidad de la zeolita Y con respecto al tiempo, permitió encontrar que el máximo intercambio se consiguió a las 48 horas de reacción (CoNaY48). Se determinó el reemplazo de 36 átomos de sodio por celda unidad en la zeolita Y, lográndose la inclusión de 18 átomos de cobalto $\text{Co}_{18}\text{Na}_{20}\cdot[(\text{AlO}_2)_{56}\cdot(\text{SiO}_2)_{136}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$. En la zeolita X un intercambio de 42 átomos de sodio por celda unidad $\text{Co}_{21}\text{Na}_{16}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$. Para el intercambio con zinc, se obtuvo el mejor intercambio a las 70 horas de reacción con un en zeolita Y con 30 átomos por celda unidad, $\text{Zn}_{15}\text{Na}_{26}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$ y en zeolita X $\text{Zn}_{24.5}\text{Na}_{37}\cdot[(\text{AlO}_2)_{86}\cdot(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot 264\text{H}_2\text{O}$. El anión de la sal no tuvo una marcada influencia en el intercambio, al analizar los patrones de difracción de rayos X, se encontró que la estructura cristalina de las zeolitas no se vio modificada, la dimensión de la celda unidad es $a=24.65\text{\AA}$, y en general para la intercambiada con cobalto $a=24.70\text{\AA}$ encontrando concordancia con lo reportado por Paez¹⁴. Para la síntesis de la ftalocianina se emplearon las zeolitas con máximo intercambio PcCoY-48, PcCoX-48, PcZnY-70 y PcZnX-70 y los obtenidos a 70 horas para el Co y 48 para el Zn.

La caracterización de las ftalocianinas de cobalto zinc (PcCoY, PcCoX, PcZnX y PcZnY) encapsuladas en zeolita, se llevo a cabo por UV-Vis, UV reflectancia difusa, IR e IR-Raman. Por Reflectancia difusa del UV se encuentra efectivamente las bandas de absorción a 671.6 y 676.5 nm para las PcCo y PcZn. Se cuantifico por UV, la cantidad de ftalocianina presente en la zeolita, en la **Figura 1** se presentan los espectros obtenidos de todos los catalizadores por UV. Los resultados de la cuantificación de ftalocianina en zeolitas X y Y empleando espectroscopia UV-Vis se presentan en la **Tabla 1**.

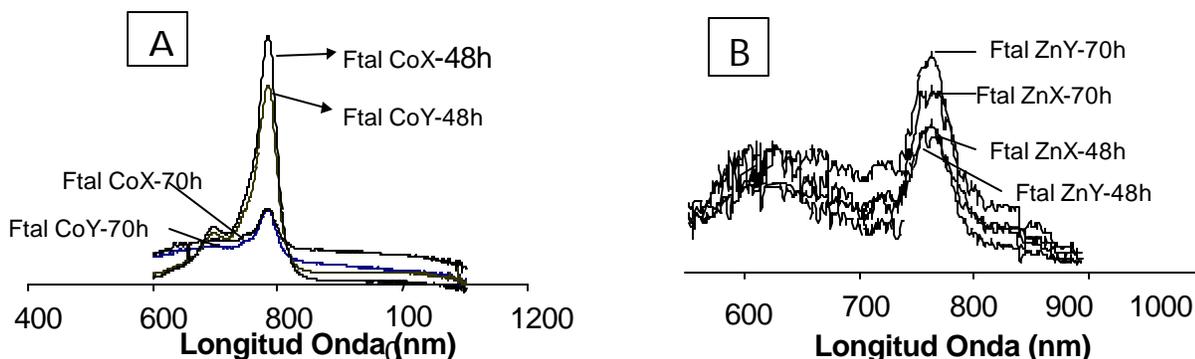


Figura 1. A) Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobalto en zeolitas X y Y sintetizadas *in-situ* a dos tiempos de intercambio de cobalto y B) Espectro UV-Vis de la ftalocianina de Zinc

Se encuentran valores similares en las moles de ftalocianina formada en la zeolita 13X y en la NaY, al igual que la cantidad de ftalocianina sintetizada en zeolita intercambiada con cobalto a 70 horas de reacción. La cantidad de ftalocianina de zinc es menor y se obtuvo mayor cantidad en la zeolita Y, resultados concordantes con los obtenidos del intercambio.

Tabla 1. Resultado de la cuantificación de ftalocianina de cobalto y zinc en las zeolitas X y Y

Horas*	Concentración PcCo (mol PcCo/g zeolita)		
	12h	48h	70h
PcCoX	6.98E-06	2.24E-04	1.54E-05
PcCoY	5.23E-06	1.75E-04	1.43E-05

Horas*	Concentración PcZn (mol PcZn/g zeolita)		
	12 h	48h	70h
PcZnX	3.29E-06	2.86E-05	6.66E-05
PcZnY	3.33E-06	6.46E-06	6.98E-05

*Ftalocianina sintetizada a partir de zeolitas intercambiadas con cobalto y zinc en las zeolitas durante estos tiempos.

Pruebas de oxidación de 2-mercaptoetanol.

El estudio inicial de adsorción del 2-mercaptoetanol en las zeolitas X y Y dio como resultado un tiempo de 20 minutos para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción. Posteriormente se encontró que un 3% de la carga de 2-mercaptoetanol es adsorbido en la zeolita Y, mientras, en la zeolita X, el porcentaje de adsorción es mas alto logrando un 10% de adsorción, lo cual indica que la relación Si/Al es un primer factor estructural importante relacionado con la interacción del 2-mercaptoetanol y los centros básicos en la zeolita. En la **Figura 2** se presenta la comparación entre la oxidación lograda con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado de la síntesis *in-situ* a partir de zeolitas intercambiada con cobalto. Se observa oxidación en todos los casos, pero la PcCoX-48h presenta mayor oxidación con un 29% mientras en la PcCoY-48h un 11%, diferencia que se explica por la mayor basicidad presentada por la zeolita X, directamente relacionada con el menor radio Si/Al.

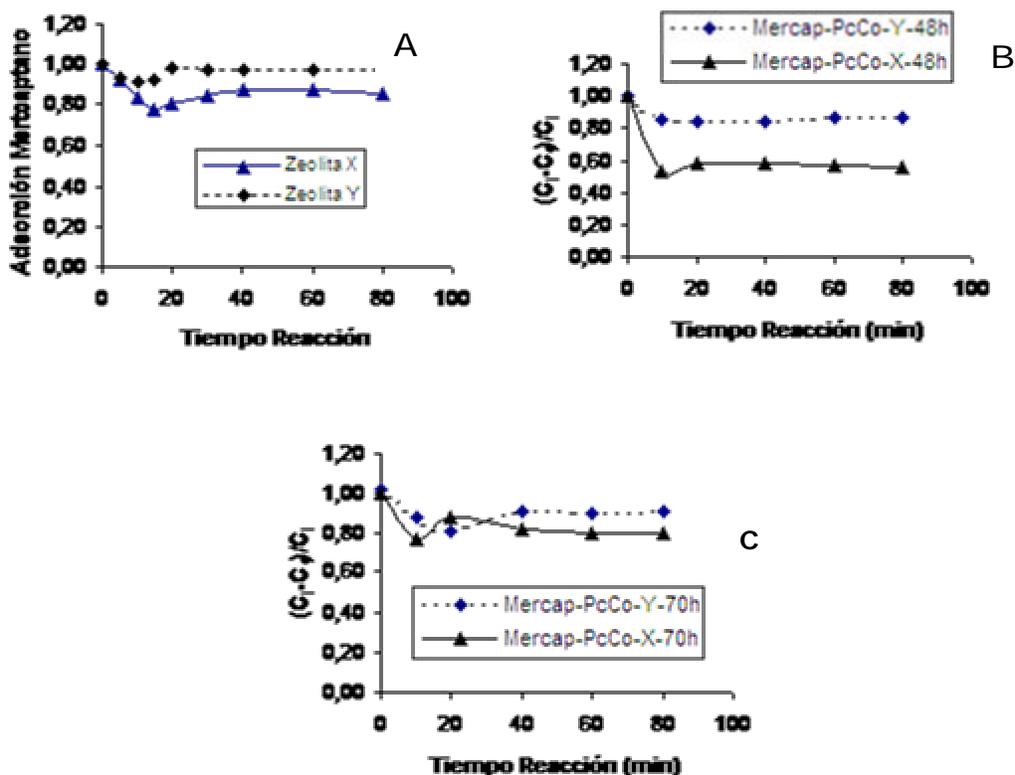


Figura 2 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la PcCo encapsulada en zeolitas Y y X como resultado de la síntesis a partir de zeolitas intercambiada con cobalto A) Zeolitas X y Y, B) PcCoY y PcCoX 48 horas, y C) 70 horas de reacción de intercambio.

La Ftalocianina de zinc es un catalizador prácticamente inactivo en la oxidación de mercaptanos en la oscuridad, ver **Figura 3**. La adsorción del sustrato sigue siendo mayor en los catalizadores sintetizados a partir de zeolita X, debido a la mayor basicidad de la misma relacionada con el radios Si/Al.

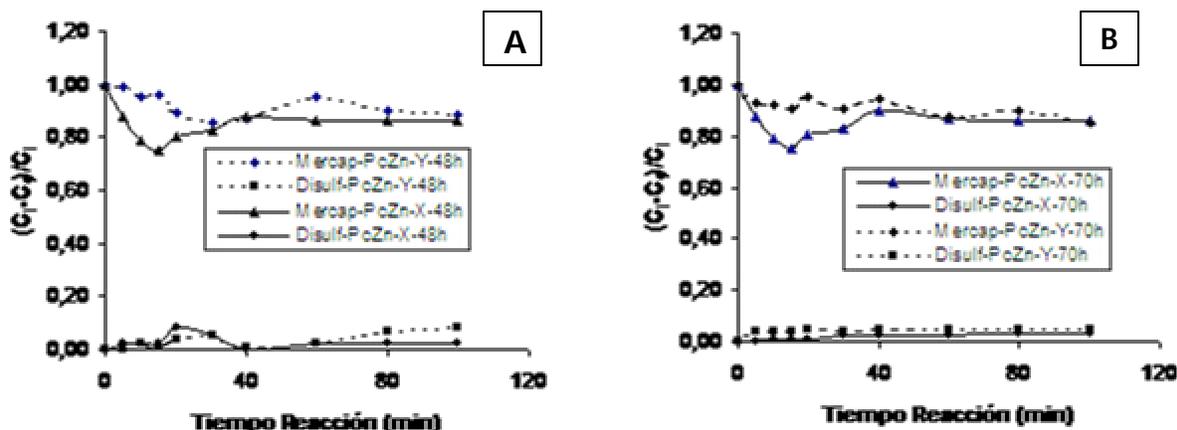


Figura 3 Oxidación de 2-mercaptoetanol con la Ftalocianina de zinc (PcZn) encapsulada en zeolitas Y y X A) PcZnX-48, PcZnY-48 horas, B) PcZnX-70, PcZnY 70 horas.

Variación de la estructura básica del catalizador por intercambio catiónico

Debido a la mayor oxidación de 2-mercaptoetanol a partir de ftalocianinas de cobalto y específicamente a partir de la zeolita intercambiada 48 horas, se estudio como se afecta la oxidación con el intercambio de cationes de baja electronegatividad como el Cs. El intercambio se realizó en el catalizador ya sintetizado (síntesis *in-situ* de la Pc), se estudio tres tiempo de intercambio 12, 24 y 48 horas a tres temperaturas diferentes de intercambio, 298, 323 y 373K. Una vez realizado el intercambio se verifico el estado de la ftalocianina encapsulada, encontrándose que no se ve afectado el macrociclo por el intercambio.

Se observó que en la reacción con el 2-mercaptoetanol aquellos catalizadores obtenidos con intercambio de Cs a 298 K, no presentaron oxidación y la adsorción del 2-mercaptoetanol solo alcanzo un 4% en comparación con el 10% obtenido con el catalizador inicial. Al incrementar la temperatura de intercambio de cesio a 323 K, el equilibrio adsorción-desorción fue mas lento se alcanzo después los 40 minuto de reacción logrando una adsorción de 6% pero no presento oxidación. Finalmente a los 373 K de temperatura de intercambio se observó oxidación del 2-mercaptoetanol alcanzando un 15%. La oxidación disminuyo en la medida que se aumento el tiempo de intercambio alcanzando tan solo un 4%. Sin embargo, aunque se presento oxidación en ninguno de los casos llego a ser igual que en catalizador inicial (PcCoX-48h). De otra parte, el equilibrio adsorción se alcanzo mas rápido aproximadamente a los 10 minutos de reacción con un 10% en el mayor de los casos y tan solo un 2% a las ultimas temperaturas (ver **Figura 4**).

De acuerdo con estudios realizados por Armstrong [15] y Hunger [16], es posible que el intercambio de cesio posterior a la síntesis de la ftalocianina no logro el desplazamiento de los cationes a sitios que puedan permitir incrementar la basicidad, por ejemplo los anillos D6R. Lo anterior debido a que la temperatura empleada para el secado no excedió los 120°C, con el fin de no destruir el macrociclo ftalocianinico, con lo que los cationes de cesio se ubicaron en posiciones que por el contrario inhibieron el catalizador. Lo anterior se aprecia en el hecho de la poca adsorción y en algunos casos la no adsorción del sustrato en el catalizador comparado con la zeolita X y la Ftalocianina de cobalto encapsulada en la zeolita X a 48 horas de intercambio con cobalto.

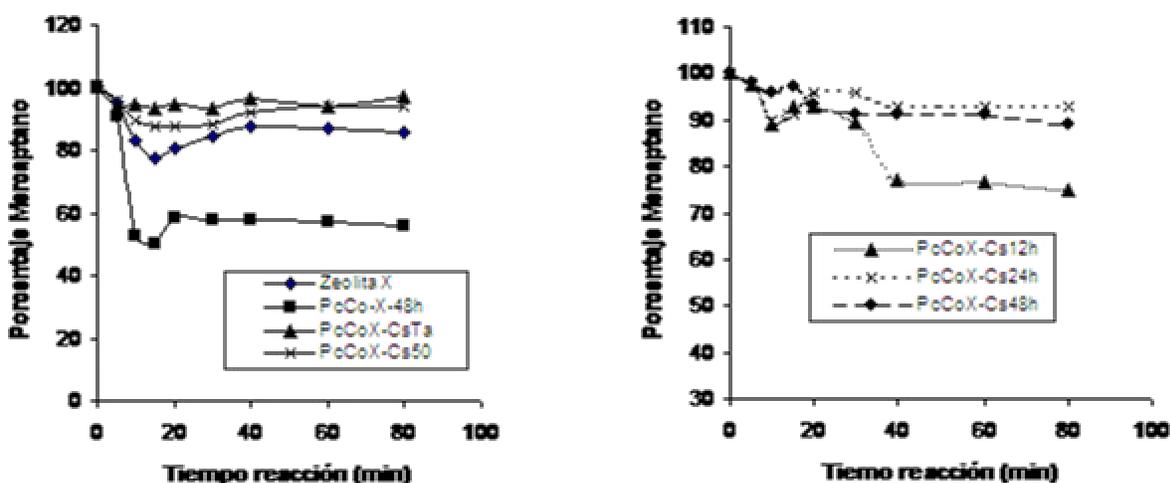


Figura 4 Comparación de la acción de los catalizadores intercambiados con Cs con la zeolita X y la Ftalocianina de cobalto en zeolita X A) intercambiada con Cs a Temperatura ambiente y 323K y B) intercambiada con Cs a 373K

Conclusiones

Las zeolitas 13X y NaY fueron empleadas para lograr la síntesis *in situ* de la tetrabencilftalocianinas de cobalto y zinc, las cuales una vez obtenidas fueron caracterizadas y empleadas como catalizadores en la oxidación de 2-mercaptoetanol. Se encontró que empleando las propiedades básicas de las zeolitas se logra la oxidación del sustrato sin utilizar medio básico, alcanzando hasta un 29% de oxidación del 2-mercaptoetanol. La relación Si/Al fue un factor determinante en la eficiencia de la reacción, lográndose obtener un mayor porcentaje de oxidación con la ftalocianina sintetizada en zeolita X hasta un 18% de mas, comparado con la oxidación en la zeolita Y. Al realizar la oxidación del 2-mercaptoetanol intercambiando cesio en la estructura zeolítica después de sintetizada la ftalocianina, no presentó actividad en la oxidación, en los primeros casos (298 y 323K) debido quizá a que el cesio intercambiado posiblemente se ubico en sitios que inhibieron la adsorción del mercaptoetanol y que a la vez no permitieron la oxidación. Se presento oxidación con los catalizadores obtenidos a los 373K de temperatura de intercambio logrando disminuir el tiempo de

equilibrio adsorción-desorción, pero no se aumento la actividad del catalizador con respecto a la oxidación. Finalmente, las ftalocianinas de zinc no presentaron actividad a la oxidación del 2-mercaptoetanol.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la División de Investigaciones de la Facultad de Ciencias (DIF) de la Universidad Industrial de Santander y al centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), por el aporte y facilidades dadas para la realización de este trabajo.

Referencias

- [1] B. Basu, S., Satapathy, and A., Bhatnagar, A. Mercox Processes and Oxidation Catalized Phthalocyanines, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center, Catal. Rev. Sci. Eng., **35**, 1993, 571
- [2] D., Dolphin, D., Halko, E., Johnson, K. Rousseau, F., Longo, Porphyrin Chemistry Advances, Ann Arbor Science, Arbor, Mi, 1979, 119.
- [3] W., Asher, D., Bomberger, Novel Approaches To Reducing The Sulfur Level In Gasoline, Chemical Science & Technology Laboratory Physical Sciences División, Final Report on Phase 1 SRI Project 2420, june, (2000), 90p.
- [4] C., Marcilly, Where And How Shape Selectivity Of Molecular Sieves Operates In Refining And Petrochemistry Catalytic Proceses, Topics In Catalysis, **13**, 2000, 357
- [5] N., Chen, W., Garwood, And F., Dwyer, Shape Selective Catalysis In Industrial Applications Second Edition, Vol 65, Pub. Dekker, 1996, 304.
- [6] E., Fesenko, P., Barnes, G., Parkes, et al., A New Approach To The Study Of The Reactivity Of Solid-Acid Catalysts: The Application Of Constant Rate Thermal Analysis To The Desorption And Surface Reaction Of Isopropylamine From Nay And Hy Zeolites, J. Phys. Chem. B; **105**, 2001, 6178.
- [7] H., Pines, J., Manasen,, Mechanism Of Dehydration Of Alcohols Over Al₂O₃, Adv., Catal., **49**, 1966 (C.A. 19973a)
- [8] A., Mamoru, Oxidation Activity And Acid-Base Properties Of Tin Dioxide-Based Binary Catalyst. II. Tin Dioxide-Molybdenum Trioxide And Tin Dioxide-Phosphorus Pentoxide System, Bull., Jpn., Petrol., Inst., **18**, 1976, (C.A. 65676d).
- [9] D., Barthomeuf, Basic Zeolites: Characterization And Uses In Adsorption And Catalysis, Catal. Rev., **9**, 64, 1996, 521-610.
- [10] K., Tanabe, Catálisis By Acids And Bases, Elseiver, Ámsterdam, Vol **15**, (1985), 154.
- [11] L., Morales, y E., Páez Mozo. Síntesis De Hidrotalcita Utilizando Tetrasulftalocianina Metálica y Su Ensayo En La Oxidación De Mercaptoetanol. Actas Del IV Simposio Colombiano De Catálisis, Bucaramanga (Colombia), 1996. P. 203-207.
- [12] S., Jaramillo, E., Paez Mozo, Eliminación de Mercaptanos Presentes en Gasolina Mediante Reacción de Oxidación en Planta-Piloto, Utilizando Ftalocianina de Cobalto Encapsulada en Zeolita como Catalizador Heterogéneo en Lecho Fijo, Tesis De Grado, Universidad Industrial De Santander, (1990), 92p.
- [13] Z., Agnes, N., Ferenc, Rate Enhancement Of Oxidation Reactions By The Encapsulation Of Metal Phthalocyanine Complexes, Catal., Letter **65**, 2000, 135-139
- [14] E., Paez, N., Gabriunas, D., Luccaccione, Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, J. Phys. Chem., **97**, 1993, 49.
- [15] R., Armstrong, L., Wooall, Structure and Electronic Properties of Cesium-Loaded Zeolite A, J. Phys. Chem., **98**, 1994, 9279

BIBLIOGRAFÍA

1. BASU BV., SATAPATHY S., and BHATNAGAR A. K., Procesos merox y oxidación de metales relacionados, catalizados por ftalocianinas, Indian Oil Corporation, Limited Research and Development Center, Catal. Rev. Sci. Eng., 35, 4, 571-609, 1993.
2. JARAMILLO S., PAEZ M. E., Eliminación de mercaptanos presentes en gasolina mediante reacción de oxidación en planta-piloto, utilizando ftalocianina de cobalto encapsulada en zeolita como catalizador heterogéneo en lecho fijo, Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 92p, 1990.
3. BLAND W. F., and DAVIDSON R. L. Petroleum Processing Handbook, McGraw-Hill, New York, 1967.
4. HOBSON G. D., and POHL W., Modern Petroleum Technology. Applied Science Publishers, Barking, Essex, England, 1973.
5. BALLA RJ, Heicklen, J. Oxidation of sulfur compounds, 5. Rate coefficients for the $\text{CH}_3\text{SH}-\text{NO}_2$, reaction. J Phys Chem, 89:4596-4600,1985. BARNES I., BASTIAN V., BECKER K. H., Products and kinetics of the OH initiated oxidation of SO_2 CH_3SH , DMS, DMDS, and DMSO. In: ANGELLETTI G, RESTELLI G, Physico- chemical behaviour of atmospheric pollutants. Dordrecht, Netherlands, D. Reidel Publishing Company, 327-337, 1987.
6. Lavado cáustico en: <http://www.imiq.org/mty/sp-vp-2/vp-2-6.PDF>
7. Petróleo, materia prima para la industria química en: <http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-4.PDF>
8. Interface Control in UOP Merox & Caustic Treating Units <http://www.agarcorp.com/meroxcaustictreaters.htm>
9. DOCKSEY P., and GILBERT J.H., Hydrotreating Process Advances In Desulfurization Of Distillates., BP Co. Ltd., Sunbury-on-Thames, Great Britain, 1985.
10. Glossary of Terms Home Page Instructor: Ronald Calvert Process Technology in: <http://www.tisd.net/~wcjctac/glossary%20of%20terms%20home%20page.html>

11. EPA Sector Notebooks, Industrial Processes in the Petroleum Refining Industry, in: <http://www.csa.com/routenet/epan/epanote.html>
12. DAOHONG Xia and JIALIN QIAN Yixun Su, Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 3. Apparent Kinetics of the Catalytic Cooxidation of Mixed Thiols in Gas-Liquid-Solid Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1291-1294, 1999.
13. DAOHONG Xia, SU Yixun and QIANT Jialin Study on the Oxidation Mechanism of Mixed Thiols in Light Oil Sweetening. 14. Kinetics and Mechanism of Homogeneous Catalytic Cooxidation of Mixed 2-Methyl-2-propanethiol and Ethanethiol, *Znd. Eng. Chem. Res.*, 34, 2001-2005, 1995.
14. THOMAS J., WALLACE J. E., HOFMANN, AND SCHRIESHEIM A., Base-Catalyzed Elimination Studies on Sulfones, Sulfoxides, Sulfides, Disulfides, and Mercaptans in Dimethyl Sulfoxide, *J. Amer. Chem Soc.*, 85, pag 2740-2745, 1963.
15. ROSS Robert A., and SOOD Surrinder P., Catalytic Oxidation of Methyl Mercaptan over Cobalt Molybdate, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16, 2, pag 147-150, 1977.
16. YOUNG H. A., Oxidation of Ethyl Mercaptan and Ethyl Disulfide by Bromine in the Presence of Water, *J. Amer. Chem Soc.*, 53, pag 811-819, 1936.
17. LAMAR F. and LAWSON JOHN E. Organic Disulfides and Related Substances. I. Oxidation of Thiols to Disulfides with Lead Tetraacetate, *J. Amer. Chem Soc.*, 80, pag 836-841, 1958.
18. GISLON A., QUIQRRTZ J. M., S. Patent 2,823,173, Feb. 11. 1958.
19. CONTAKES Stephen M., DAILEY Karen K., δ -Complexes of Phthalocyanines and Metallophthalocyanines Organometallics, 19, 4767-4774, 2000.
20. WALLACE T. J ., ALANSCHRIESHEIM H., and MARVIN B., base-catalyzed oxidation of mercaptans in the presence of inorganic transition metal complexes, *I & EC Process Designand Development*, 3, 3, pag 237-241, 1964.
21. Hydrogen Peroxide, Controlling reduced sulfur compounds, in: www.solvayinterox.com

22. Sulfur Compound Oxidation with Hydrogen Peroxide, FMC Corporation, in: <http://www.fmcchemicals.com>
23. DOLPHIN D., HALKO D.J., JOHNSON E.C., ROUSSEAU K., LONGO, F.R., Porphyrin Chemistry Advances, Ann Arbor Science, Arbor, MI, p. 119–141, 1979.
24. KUDREVICH Svetlana, BRASSEUR Nicole, LA MADELEINE Carole, GILBERT Sandra and VAN LIER Johan E. Synthesis and Photodynamic Activities of Novel Trisulfonated Zinc Phthalocyanine Derivatives, J. Med. Chem., 40, 3897-3904, 1997.
25. LEWIS Frederick D., YANSHENG Wu, Dynamics of superexchange photoinduced electron transfer in duplex DNA, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2, 1–16, 2001.
26. REDDAN Julie C., ANDERSON Cathy Young, XU Hui, HRABOVSKY, Sharon, FREYE, Kristin, FAIRCHILD Roberta, TUBESING Karen A. and ELMETS Craig A., Immunosuppressive Effects of Silicon Phthalocyanine Photodynamic Therapy, Photochemistry and Photobiology, 70, 1, 72–77, 1999.
27. GERALDO Daniela, CÁRDENAS-JIRÓN Gloria, URETA_ZAÑARTU Soledad and ZAGAL José H., Reactivity Metallo-Phthalocyanines Adsorbed On Graphite For The Electrooxidation Of Hydrazine. Correlations With Redox Potentials Hammett Parameters And Frontier Orbital Energies, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile, Casilla 40, Correo 33, Santiago, Chile, 1999.
28. SCHANZE Kirk S., Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in Metal-Organic Systems, Inter-American Photochemical Society Newsletter, 21, 1, 1998.
29. FUKUMURA Hiroshi, HATANAKA Koji, HOBLEY Jonathan, Laser light interactions with organic solids and their surfaces, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2, 153–167, 2001.
30. DOLPHIN, D., HALKO, D.J. JOHNSON, E.C., K. ROUSSEAU, LONGO, F.R., Porphyrin Chemistry Advances, Ann Arbor Science, Arbor, MI, pp. 119–141, 1979.
31. SERPONE N., and PELIZZETTI E., Photocatalysis, Fundamentals and Applications., New York, Wiley, 1989.

32. LITTER Marta I., Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal. B: Environ.*, 23:2-3, 89-114, 1999.
33. CHOU Jun-Hong, KOSAL Margaret E., SINGH N. Hari, RAKOW Neal A., and SUSLICK Kenneth S. The applications of Porphyrins y Metalloporphyrins in the Materials Chemistry, *Porphyrin Manual*, KADISH, K., SMITH, K.; GUILARD, R., ed. Academic Press New York, 6, ch. 41, pp. 43-131, 2000.
34. TANABE K., *Catálysis by Acids and Bases*, Elseiver, Ámsterdam, p. 1., 1985.
35. TANABE K., YAMAGUCHI T., *Solid Bases and their Catalytic Activity*, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido, Univ.*, 16, 1, p. 425-447, 1968.
36. SIDORENKO N. Y., GALISCH P. N., GUTYRYA V. G., et al., *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 173, 162, 1967, in: BARTHOMEUF, D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, 1996.
37. YASHIMA T., SATO K., HAYASAKA, T., and HARA N., *J. Catal.*, 26, 303, 1972, in: BARTHOMEUF, D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, 1996.
38. RAJIV Shah, JULIAN D. Gale and MICHAEL C. Paynea, Comparing the acidities of zeolites and SAPOs from first principles, *Chem. Commun.*, 131-133, 1997. b) BULL L. M., CHEETHAM A. K., ANUPOLD T., REINHOLD A., SAMOSON A. J., SAUER B., BUSSEMER Y., LEE S., GANN J., SHORE A. Pines, and DUPREE R., A High-Resolution 17O NMR Study of Siliceous Zeolite Faujasite, *J. Am. Chem. Soc.* 120, 3510-3511, 1998 c) RAJIV SHAHU AND M. C. PAYNE J. D. GALE Acid-Base Catalysis in Zeolites from First Principles, *International Journal of Quantum Chemistry*, 61, 3, p 394-400, 1995.
39. HUTSON Nick D., REISNER Barbara A., YANG Ralph T., and TOBY Brian H. Silver Íon-Exchanged Zeolites Y, X, and Low-Silica X: observations of Thermally Induced Catíon/Cluster Migration and the Resulting Effects on the Equilibrium Adsorption of Nitrogen, *Chem. Mater.*, 12, 3020-3031, 2000.
40. RABO J. A., *Catal. Rev.*, 31, 385, 1991, in: BARTHOMEUF D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, 1996.
41. MEIER W. M., and OLSON D. H., *Atlas of Zeolite Structure Types*, in: <http://www.elseiver.com>

42. BARTHOMEUF D., Conjugate Acid-Base Pairs in Zeolites, *J. Phys. Chem.*, 88,42-45,1984.
43. JACOBS P. A., VYTTERHOEVEN, J. R., *Chem. Soc. Faraday Trans*, 1, 69, 359, 1979.
44. WHAN Y. J., LEE C. W., WANG B., and PARK S. E., Acidity Effect on the Catalytic Properties for Phenol Isopropylation, *Bull Korean Chem. Soc.*, 22, 3, p. 263-270, 2001.
45. SHERTUKDE P. V., KEITH H. W., MARCELIN G., Effect of Dealumination on the Structure and Acidity of HY Zeolites, *Catal Today*, 15, p. 491-502, 1992.
46. JIA M., LECHERT H., and FORSTER H., IR Studies on the Acidity of Dealuminated Y Zeolite with Different Probe Molecules, *Zeolites*, 32-36, 1992.
47. ZHAO Q., KHEN W., HUANG S., WU Y., and LIU S., Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites, *J. Phys. Chem. B.*, 2002.
48. GORTE R. J., What do we know about the acidity of solid acids?, Department of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, *Catalysis Letters*, 62, 1, 1-13, 1999.
49. WATANABE Yoshihiro, HABGOOD Henry W., Spectroscopic evidence for Brønsted acidity in partially dehydrated group Ia forms of zeolites X and Y. *Res. Counc. Alberta, Edmonton, AB, Can. Journal of Physical Chemistry*, 72, 8, 1968.
50. WARD John W., Nature of active sites on zeolites. IV. Influence of water on the acidity of X and Y type zeolites, *Res. Center, Union Oil Co. of California, Brea, CA, USA. Journal of Catalysis*, 11(3), 238-50, 1968.
51. WARD John W., Nature of active sites on zeolites. VI. Influence of calcination temperature on the structural hydroxyl groups and acidity of stabilized hydrogen Y zeolite. *Journal of Catalysis*, 11, 3, 251-8, 1968.
52. MIRODATOS C., PICHAT P., *J. Phys. Chem.*, 80, 1335, 1976, in: BARTHOMEUF D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis, Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, 1996.

53. MARTRA G., MARCHESE G. and COLUCCIA, S., Alkali and alkaline-earth exchanged faujasites: strength of Lewis base and acid centres and cation site occupancy in Na- and BaY and Na- and BaX zeolites, *Catalysis Today*, 73, p. 83-93, 2002.
54. HEIDLER Ralf, JANSSENS, Geert O. A., MORTIER Wilfried J. And SCHOONHEYDT, Robert A., Charge sensitivity analysis of the interaction of pyrrole with basic FAU-type zeolites using the electronegativity equalization method, *Microporous Materials*, 12, 1-3, Pages 1-11, 1997.
55. CONCEPCIÓN-HEYDORN P., JIA C., HEREIN D., PFÄNDER N., KARGE H. G., and JENTOFT F. C., Structural and catalytic properties of sodium and cesium exchanged X and Y zeolites, and germanium-substituted X zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162, 1-2, Pages 227-246, 2000.
56. KOVACHEVA P., ARISHTIROVA K. and DAVIDOVA N., Effect of preparation of a CsX zeolite catalyst on the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 163,1-2, 5, Pages 255-260, 1997.
57. KOVACHEVA P., ARISHTIROVA K. and DAVIDOVA N., Characterization of lithium and cesium modified zeolite catalysts in the oxidative conversion of methane, *Applied Catalysis A: General*, 149, 2,6,, Pages 277-287, 1997.
58. BECK W., HOWARD Timothy, XU Teng and HAW James F., NMR Observation of a Zinc Carbonyl in Zeolite ZnY, *J. Am. Chem. Soc.*,117, 10407-10408, 1995.
59. LUNSFORD, J. H., *Catal. Rev.*, 12, 137, 1975, in: BARTHOMEUF, D., *Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis*, *Catal. Rev.*, 9, 64, 521-610, 1996.
60. KUBELKOVA, L., DROZDOVA L., BRABEC L., NOVAKOVA J., and KOTRLA J., Anionic Pt Carbonyl Complexes in Faujasites: Matrix Effect, *J. Phys. Chem.* 100, 15517-15524, 1996.
61. GRAU Javier M., DAZA Loreto, SEOANE Xosé L., ARCOYA Adolfo, Effect of Ba and rare earths cations on the properties and dehydrocyclization activity of Pt/K-LTL catalysts, *Catalysis Letters*, 53 (3-4): 161-166, 1998.

62. SERYKH Alexander I., TKACHENKO Olga P., YU Victor, BOROVKOV Vladimir B. KAZANSKY Martin Beneke, NILS I. Jaeger and SCHULZ-EKLOÛ Guénter, Stable subnanometre Pt clusters in zeolite NaX *via* stoichiometric carbonyl complexes: Probing of negative charge by DRIFT spectroscopy of adsorbed CO and H₂ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 5647-5652, 2000.
63. QINGHU Tang, WANG Ye, ZHANG Qinghong and WAN Huilin, Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Communications*, 4, 5, Pages 253-258, 2003.
64. FURUSAWA Takeshi, SESHAN Kulathuier, LERCHER Johannes A., LEFFERTS Leon and AIKA Ken-ichi Selective reduction of NO to N₂ in the presence of oxygen over supported silver catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 37, 3, 28, Pages 205-216, 2002.
65. WEN Bin, SUN Qi and SACHTLER Wolfgang M. H., Function of Pd⁰_n Clusters, Pd²⁺(oxo-) Ions, and PdO Clusters in the Catalytic Reduction of NO with Methane over Pd/MFI, *Journal of Catalysis*, 204, 2, 10, Pages 314-323, 2001.
66. NOVÁKOVÁ Jana, Reduction of NO by hydrogen versus reduction by CO over Pt, Pd and Rh clusters in NaX zeolite, *Applied Catalysis B: Environmental*, 30, 3-4, Pages 445-457, 2001.
67. NOVÁKOVÁ J. and Brabec L., Pt Species in Zeolite X: Catalytic Activity in ¹⁸O Exchange of O₂ with Zeolitic Oxygen, ¹⁸O₂–¹⁶O₂ Equilibration, H₂–D₂ Equilibration, and the CO–NO Reaction, *Journal of Catalysis*, 166, 2, Pages 186-194, 1997.
68. MORTIER W. J., PLUTH, J. J. and SMITH J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework I dehydrated Ca-exchanged ptilolite, *Materials Research Bulletin*, 10, 10, Pages 1037-1045, 1975.
69. MORTIER W. J., PLUTH, J. J. and SMITH J. V., Positions of cations and molecules in zeolites with the mordenite-type framework II dehydrated hydrogen-ptilolite, *Materials Research Bulletin*, 10, 12, Pages 1319-1325, 1975.
70. READMAN Jennifer E., GREY Clare P., MARTINE ZILIOX Lucy M., Bull and Ago Samoson, Comparison of the ¹⁷O NMR spectra of zeolites LTA and LSX, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 26, 3-4, 2004, Pages 153-159, 2004.

71. NEUHOFF Philip S., ZHAO Peidong and STEBBINS Jonathan F., Effect of extraframework species on ^{17}O NMR chemical shifts in zeolite A, *Microporous and Mesoporous Materials*, 55, 3, Pages 239-251, 2002.
72. LOESER T., FREUDE D., MABANDE G. T. P. and SCHWIEGER W., ^{17}O NMR studies of sodalite, *Chemical Physics Letters*, 370, 1-2, Pages 32-38, 2003.
73. MURTHY, D., KARRA, Kevin, SUTOVICH, J., and MUELLER Karl T., NMR Characterization of Brønsted Acid Sites in Faujasitic Zeolites with Use of Perdeuterated Trimethylphosphine Oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 124, 6, 2002.
74. STOCH J., LERCHER J. and CECKIEWICZ S., Correlations between XPS binding energies and composition of aluminasilicate and phosphate molecular sieves, *Zeolites*, 12, 1, Pages 81-85, 1992.
75. SHIMADA, H., SATO K., MATSUBAYASHI N., IMAMURA M., SAITO T. and FURUYA K., XPS depth profiling of powdered materials, *Applied Surface Science* 144-145, Pages 21-25, 1999.
76. FINSTER J. and LORENZ Petra, Photoelectron intensity spectroscopy analytical and structural information from peis applied to zeolites, *Chemical Physics Letters*, 50, 2, Pages 223-227, 1977.
77. TEMPERE J., and DELAFOSSE D., An X-ray photoelectron spectroscopy study on zeolites *Chemical Physics Letters*, 33,1, Pages 95-98, 1975.
78. GROSS Th., LOHSE U., Engelhardt G., Richter K.-H. and Patzelová V., Surface composition of dealuminated Y zeolites studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Zeolites*, 4, 1, Pages 25-29, 1984.
79. FINSTER J. and LORENZ Petra, Photoelectron intensity spectroscopy analytical and structural information from peis applied to zeolites, *Chemical Physics Letters*, 50, 2, Pages 223-227, 1977.
80. OKAMOTO Yasuaki, OGAWA Manabu, MAEZAWA Akinori and IMANAKA Toshinobu, Electronic structure of zeolites studied by X-Ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 112,2, Pages 427-436, 1988.

81. DANIELL W., TOPSOE N.-Y., KNOZINGER H., An FTIR Study of the Surface Acidity of USY Zeolites: Comparison of CO, CD₃CN, and C₅H₅N Probe Molecules, *Langmuir*, 17, (20), 6233-6239, 2001.
82. HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95(1); 283-288, 1991.
83. HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites, *J. Phys. Chem.*, 95, 1, 283-288, 1991.
84. HELLMUT G. KARGE V., DONDUR J., Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules Dealuminated mordenites, *J. Phys. Chem.*, 94, 2, 765-772, 1990.
85. MORALES C., Leonardo y PÁEZ MOZO, Edgar A. Síntesis de hidrotalcita utilizando tetrasulfoftalocianina metálica y su ensayo en la oxidación de mercaptoetanol. *Actas del IV Simposio Colombiano de Catálisis*, Bucaramanga (Colombia), 1996. p. 203-207.
86. MENDOZA, V., Olger, PEDRAZA, A., Julio, Oxidación Fotocatalítica del 2-Mercaptoetanol por Tetrasulfoftalocianinas Metálicas Intercaladas en Hidrotalcita, *Tesis de grado*, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002.
87. LIQUORNIK M., MARCUS Yizhak; Íon exchange in molten salts. III. The íon-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations, *J. Phys. Chem.* 72(13); 4704-4705, 1968.
88. SHERRY Howard S.; Barium Íon Exchange of the Synthetic Zeolite Linde 4-A, *J. Phys. Chem.*, 70(4); 1332-1334, 1966.
89. AGNES, Z., FERENC, N., Rate Enhancement of Oxidation Reactions by the Encapsulation of Metal Phthalocyanine Complexes, *Catal.*, Letter 65, 2000, 135-139.
90. SOBALÍK Zden k, TVARKOVÁ Zdenka and WICHTERLOVÁ Blanka, Monitoring of skeletal T–O–T vibrations of metal íon exchanged zeolites An attempt at quantitative evaluation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 25, 1-3 , Pages 225-228, 1998.

91. RICE, M. J., CHAKRABORTY, A. K.; BELL, A. T.; Theoretical Studies of the Coordination and Stability of Divalent Cations in ZSM-5, *J. Phys. Chem. B.*, 104(43), 9987-9992, 2000.
92. BAE Donghan and SEFF Karl, Structures of cobalt (II)-exchanged zeolite X, *Microporous and Mesoporous Materials*, 33, 1-3 , Pages 265-280, 1999.
93. SHUBIN, A. A.; ZHIDOMIROV, G. M.; YAKOVLEV, A. L.; VAN SANTEN, R. A.; Comparative Quantum Chemical Study of Stabilization Energies of Zn²⁺ Ions in Different Zeolite Structures, *J. Phys. Chem. B.*, 105(21), 4928-4935, 2001.
94. PAEZ, E., GABRIUNAS, N., LUCCACCIONE D., Cobalt Phthalocyanine Encapsulated in Y Zeolite: A Physicochemical Study, *J. Phys. Chem.*, 97, 49, 1993.
95. CHOI S. Y., PARK Y. S., HONG S. B., and YOON K. B., Iodine as a Visible Probe for the Evaluation of Zeolite Donor Strength, *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 9377-9386, 1996.
96. KADUK James A., and FABER J., Crystal Structure Of Zeolite Y As A Function Of Ion Exchange, *The Rigaku Journal* 12, 2, p.14-34, 1995.
97. RYEAN, M., and MICKEY E. G., Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Análisis of the outgoing cations in solution, *Amer. Mineral.*, 86, 424-430, 2001.
98. KOLLER Hubert, BURGER Beate, SCHNEIDER Andreas M., ENGELHARDT, Günter and WEITKAMP Jens, Location of Na⁺ and Cs⁺ cations in CsNaY zeolites studied by ²³Na and ¹³³Cs magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy combined with X-ray structure analysis by Rietveld refinement, *Microporous Materials*, 5, 4, 219-232, 1995.
99. ANDERSON Alexandra A., SHEPELEV Yuri F. and SMOLIN Yuri I. Structural study of Mg-exchanged NaX and CaX zeolites in hydrated (25°C) and dehydrated (400°C) states *Zeolites*, 10, 1 , 32-37, 1990.
100. KIYOSHI Ogawa, MASAHIRO Nitta, KAZUO Aomura, A theoretical study of the site selectivity of the zeolite cation. Site selectivities of alkaline earth metal cations in dehydrated fully ion-exchanged zeolite A, *J. Phys. Chem.*; 83(9); 1235-1236, 1979.

101. LIQUORNIK M., YIZHAK Marcus, ion exchange in molten salts. The ion-exchange properties of sodium zeolite A in molten sodium nitrate. The exchange with calcium and strontium cations *J. Phys. Chem.*, 72,(13), 4704-4705, 1968.
102. PLUTH, Joseph J. and SMITH, Joseph V., Crystal Structure of Dehydrated Potassium-Exchanged Zeolite A. Absence of Supposed Zero-Coordinated Potassium. Refinement of Si,Al Ordered Superstructure, *J. Phys Chem.*, 83, 6, 1979.
103. LIQUORNIK M., and MARCUS Y., Ion Exchange in Molten Salts. V. Potassium Zeolite A as an Ion Exchanger in Nitrate Melts, *J. Physical Chemistry*, 76, 16, 1971.
104. GU B. X., WANG L. M., and EWING R. C., The effect of amorphization on the Cs ion exchange and retention capacity of zeolite-NaY *Journal of Nuclear Materials*, 278, 1, 64-72, 2000.
105. CHANDRASEKHAR Sathy and PRAMADA P. N. Sintering behaviour of calcium exchanged low silica zeolites synthesized from kaolin, *Ceramics International*, 27, 1, Pages 105-114, 2001.
106. ALBERT B. R. and CHEETHAM A. K., A synchrotron X-ray powder diffraction study of highly crystalline low-silica zeolite P during Na–Ca ion exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, 34, 2, Pages 207-211 2000.
107. CHANDRASEKHAR Sathy and PRAMADA P. N., Thermal studies of low silica zeolites and their magnesium exchanged forms, *Ceramics International*, 28, 2, Pages 177-186, 2002.
108. DYER A. and ENAMY H., The sodium—calcium exchange in zeolite A, *Zeolites*, 5, 2, Pages 66-67, 1985.
109. TYNJÄLÄ Pekka and PAKKANEN Tuula T., Acidic properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba²⁺, Al³⁺ and La³⁺ Ion-exchange, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 110, 2, 1996, Pages 153-161.