

**CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA HY INTERCAMBIADA CON IONES DE  
NÍQUEL USADA EN PROCESOS DE HIDROCRaqueo, MEDIANTE  
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO (RMN-ES).**

**SARA GÓMEZ ROJAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA HY INTERCAMBIADA CON IONES DE  
NÍQUEL USADA EN PROCESOS DE HIDROCRaqueo, MEDIANTE  
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO (RMN-ES).**

**Autor**

**Sara Gómez Rojas**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
Químico.**

**Director**

**Juan C. Poveda,**

**Químico, Ph. D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2016**

*El significado del mundo no es detectable en la ciencia,  
sino que debe buscarse a través del entendimiento  
de realidades espirituales.*

*Arthur Eddington*

## **DEDICATORIA**

Al único, sabio y eterno Dios, mi Salvador, quién lo permitió.

## **AGRADECIMIENTOS**

Gracias a Dios (Padre, Hijo y Espíritu Santo) por darme el valor de terminar este trabajo y disponer personas que me apoyaron en la realización del mismo.

A mis Padres y Hermana quienes me apoyaron todo el tiempo.

A Daniel por su gran amor y constancia.

Especial reconocimiento merece el interés mostrado por mi trabajo y la ayuda recibida en la interpretación de los resultados por parte de la estudiante de maestría en química Mónica Patricia Pinto Salazar.

A todos ellos, muchas gracias.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN.....	16
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	18
2. JUSTIFICACIÓN.....	19
3. OBJETIVOS.....	20
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
4. MARCO TEÓRICO.....	21
4.1. ZEOLITAS.....	21
4.2. ZEOLITA X, Y y USY.....	22
4.3. ESTRUCTURA Y POSICIÓN DE LOS CATIONES.....	23
4.4. PROPIEDADES DE INTERCAMBIO.....	27
4.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA ZEOLITA Y.....	32
4.5.1. Difracción de Rayos X.....	32
4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear De Estado Sólido (Rmn-Es). .....	35
4.5.3. RMN-1H AMG.....	37
4.5.4. RMN-29Si AMG.....	42
4.5.5. RMN-27Al AMG.....	49
5. ESTADO DEL ARTE.....	51
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	59

6.1. REACTIVOS UTILIZADOS .....	59
6.2. ETAPA 1: Intercambio de cationes de la Zeolita H-Y utilizando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ...	60
6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES .....	62
6.3.1. ETAPA 2: Análisis por FRX para determinar la composición elemental de la zeolita Y. ....	62
6.3.2. ETAPA 3: Caracterización por Difracción de Rayos x. ....	63
6.3.3. ETAPA 4: Toma de espectros de RMN- $^{29}\text{Si}$ AMG para determinar la relación Si/Al de la zeolita intercambiada .....	64
6.3.4. ETAPA 5: Toma de espectros de RMN- $^{27}\text{Al}$ AMG para identificar las diferentes especies de $^{27}\text{Al}$ en la muestra .....	65
6.3.5. ETAPA 6: Toma de espectros de RMN- $^1\text{H}$ AMG para estudiar el efecto del intercambio sobre la acidez de Bronsted en la zeolita. ....	65
7. RESULTADOS.....	66
7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA INTERCAMBIADA POR FRX .....	66
7.1.1. Relación Si/Al Obtenida Por FRX. ....	66
7.1.2. Porcentaje De Intercambio De Níquel.....	67
7.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA INTERCAMBIADA POR DRX.....	68
7.3. RESULTADOS DE RMN- $^{29}\text{Si}$ AMG .....	73
7.4. RESULTADOS DE RMN- $^{27}\text{Al}$ AMG .....	79
7.5. RESULTADOS DE RMN- $^1\text{H}$ AMG .....	81
8. CONCLUSIONES .....	86
9. RECOMENDACIONES.....	88
REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA.....	89
BIBLIOGRAFIA.....	95

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Estructuras de (a) Zeolita A (LTA), (b) Faujasita (FAU). Los vértices representan átomos T (Si o Al); líneas entre vértices son los puentes de oxígeno .....	22
Figura 2. Unidades de construcción de las zeolitas tipo FAU, (a) Cuboctaedro o cavidad sodalítica. (b) Prisma hexagonal. <sup>8</sup> .....	24
Figura 3. Estructura de la zeolita tipo FAU con posición de cationes. <sup>10</sup> .....	25
Figura 4. Cuatro sitios cristalográficos de oxígeno no equivalentes en la estructura de la zeolita FAU. <sup>13</sup> .....	27
Figura 5. Especies de Ni <sup>2+</sup> como una función del pH en soluciones acuosas diluidas, T = 25°C. <sup>15</sup> .....	30
Figura 6. Funcionamiento Básico de un difractor de rayos X.....	33
Figura 7. Representación esquemática de los sitios ácidos en zeolitas .....	38
Figura 8. Esquema del intercambio de H <sup>+</sup> por Ni <sup>2+</sup> en una zeolita HY. <sup>23</sup> .....	38
Figura 9. Representación esquemática de los sitios ácidos en zeolitas desaluminadas. <sup>24</sup> .....	39
Figura 10. Estructura de zeolita Y con grupos OH puente apuntando a la súper caja (SiO1HAl) y las jaulas de sodalita (SiO3HAl) y las posiciones de cationes en la súper caja (SII), las jaulas de sodalita (SI', SII') y los prismas hexagonales (SI).....	40
Figura 11. Deconvolución espectral (líneas de puntos) del espectro RMN- <sup>1</sup> H AMG para una zeolita Y. <sup>25</sup> .....	41
Figura 12. Valores de los desplazamientos químicos de unidades de Si (nAl) en zeolitas. <sup>3</sup> .....	44
Figura 13. Formación de defecto/vacante en la red de la zeolita por tratamiento con vapor. <sup>33</sup> .....	46
Figura 14. Vacantes creadas por la expulsión de Aluminio de la red ocupadas por Silicio. <sup>31</sup> .....	47

Figura 15. Espectros de RMN- <sup>29</sup> Si AMG de las muestras desaluminadas con vapor de SiCl <sub>4</sub> . Las temperaturas en °C. <sup>31</sup> .....	48
Figura 16. Espectro de RMN- <sup>27</sup> Al AMG para una zeolita Y no tratada. ....	50
Figura 17. Espectro de RMN- <sup>27</sup> Al AMG de una Zeolita USY. <sup>35</sup> .....	50
Figura 18. Espectros de RMN- <sup>29</sup> Si AMG. A. Zeolita Y Si/Al=2,54. B. Zeolita Y Si/Al=2,60. C. Zeolita Y Si/Al=2,54 desaluminada hidrotérmicamente. D. Zeolita Y Si/Al=2,60 desaluminada con vapor de SiCl <sub>4</sub> . <sup>31</sup> .....	56
Figura 19. Espectros de RMN- <sup>27</sup> Al AMG. A. Zeolita Y Si/Al=2,54. B. Zeolita Y Si/Al=2,60. C. Zeolita Y Si/Al=2,54 desaluminada hidrotérmicamente. D. Zeolita Y Si/Al=2,60 desaluminada con vapor de SiCl <sub>4</sub> . <sup>31</sup> .....	57
Figura 20. Diagrama de bloques para la metodología utilizada en este trabajo. ...	59
Figura 21. Reactivos. A. Cloruro de Níquel Hexahidratado (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O). B. Zeolita HY de relación Si/Al = 2,7 .....	60
Figura 22. Montaje de reflujo utilizado para realizar los intercambios.....	61
Figura 23. Comportamiento del porcentaje de intercambio de níquel frente a la concentración de la sal en solución. ....	67
Figura 24. Perfiles de DRX de la zeolita en estudio. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM. ....	68
Figura 25. Espectros de RMN- <sup>29</sup> Si AMG de la Zeolita HY Pura y tratada con soluciones de (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM.....	73
Figura 26. Comparación de los espectros de RMN- <sup>29</sup> Si AMG de A. Zeolita HY Pura en estudio. B. de una zeolita Y de relación Si/Al= 2,7. <sup>35</sup> .....	76
Figura 27. Comparación de los espectros de RMN- <sup>29</sup> Si AMG de A. Zeolita HY Pura en estudio. B. de una zeolita HY desaluminada de relación Si/Al= 18,2. <sup>35</sup> ...	77
Figura 28. Espectros de RMN- <sup>27</sup> Al AMG de la zeolita HY tratada con soluciones de (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM. ....	80

Figura 29. Espectros de RMN- <sup>27</sup> Al AMG de la zeolita HY intercambiada superpuestos. A. Zeolita HY Pura (roja). B. NiY: 20mM (verde). C. NiY: 60mM (azul). D. NiY: 120mM (morado). .....	81
Figura 30. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H AMG de la zeolita HY tratada con soluciones de (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM. ....	82
Figura 31. Estructura molecular del estándar Q8M8. <sup>60</sup> .....	83

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Longitud de onda de rayos X (K) y filtros $K\beta$ comunes para materiales de ánodos. ....	33
Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN- $^1H$ AMG y asignación de grupos hidroxilo en zeolitas tipo FAU deshidratadas. ....	41
Tabla 3. Desplazamiento químico de señales adicionales en zeolitas FAU intercambiadas. ....	42
Tabla 4. Características de los intercambios en la zeolita HY. ....	60
Tabla 5. pH registrado en los procesos de intercambio. ....	62
Tabla 6. Parámetros de medición por DRX. ....	64
Tabla 7. Cuantificación elemental por FRX de silicio, aluminio y níquel. ....	66
Tabla 8. Parámetros teóricos para la zeolita Tipo FAU. ....	69
Tabla 9. Resultados del indexado de la zeolita HY pura. ....	70
Tabla 10. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 20mM. ....	70
Tabla 11. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 60mM. ....	71
Tabla 12. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 120mM. ....	72
Tabla 13. Desplazamientos químicos de las señales en RMN- $^{29}Si$ AMG y áreas obtenidas de la deconvolución. ....	74
Tabla 14. Relación Si/Al por FRX y RMN- $^{29}Si$ AMG. ....	75
Tabla 15. Contenido de $^{27}Al$ por celda unidad por FRX y RMN- $^{29}Si$ AMG. ....	78
Tabla 16. Desplazamientos químicos y concentración de protones en las muestras intercambiadas. ....	84
Tabla 17. Disminución de la concentración de protones tras el intercambio de mayor concentración. ....	85

## RESUMEN

**Título:** CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA HY INTERCAMBIADA CON IONES DE NÍQUEL USADA EN PROCESOS DE HIDROCRAQUEO, MEDIANTE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ESTADO SÓLIDO (RMN-ES).\*

**Autor:** Sara Gómez Rojas\*\*

**Palabras Claves:** Intercambio iónico, zeolita HY, zeolita Y ultraestable, Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido, Difracción de Rayos X, hidrocraqueo, acidez de Brönsted.

La zeolita Y es uno de los componentes principales en catalizadores de hidrocraqueo, para los cuales la zeolita intercambiada con níquel presenta una mayor actividad, estabilidad y selectividad en este proceso. Una zeolita HY fue intercambiada con iones de níquel y caracterizada mediante técnicas espectroscópicas como Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido, Fluorescencia de Rayos X y Difracción de Rayos X, cuya finalidad fue determinar el efecto del intercambio catiónico sobre los sitios ácidos de Brönsted presentes en la zeolita. El intercambio catiónico se realizó mediante condiciones de reflujo con soluciones acuosas de cloruro de níquel hexahidratado de diferente concentración.

Mediante Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido y Fluorescencia de rayos X se encontró que la zeolita empleada había sido previamente desaluminada (zeolita Y ultraestable de relación Si/Al=16), lo que resultó en un porcentaje de níquel intercambiado menor al reportado en la literatura para este tipo de zeolita; sin embargo se evidenció un aumento en el porcentaje de intercambio proporcional al incremento de la concentración de níquel en la solución, pasando de 1,2% a 2,8 % tras el último intercambio. A su vez se evidenció que el efecto de este intercambio sobre los sitios ácidos de Brönsted conlleva una notable disminución especialmente en los protones de la supercavidad, lo cual fue verificado mediante una cuantificación de protones realizada con un estándar de referencia externo.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química, Director. Juan C. Poveda,

## ABSTRACT

**Title:** CHARACTERIZATION OF NICKEL ION-EXCHANGED HY ZEOLITE USED IN HYDROCRACKING PROCESSES BY SOLID STATE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (SS-NMR).\*

**Author:** Sara Gómez Rojas\*\*

**Keywords:** Ion exchange, HY zeolite, ultra-stable Y zeolite, SS-NMR, X-ray diffraction, hydrocracking, Brønsted acidity.

One of the main components of hydrocracking catalysts is type Y zeolite. When type Y zeolite goes through an ion exchange process with nickel ions it shows enhanced activity, stability and selectivity. A type HY zeolite was put through an ion exchange process with nickel ions and then characterized employing spectroscopic techniques such as Solid State Nuclear Magnetic Resonance (SS-NMR), X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD), whose end was to determine the effect of the cationic exchange on the zeolite's Brønsted-acid sites. The cationic exchange was achieved through specific reflux conditions with aqueous solutions of hexahydrate nickel (II) chloride ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) of varying concentrations.

The zeolite used was found to have been previously de-aluminized (ultra-stable type Y zeolite with a Si/Al ratio of 16) by use of SS-NMR and XRF, which resulted in a nickel exchange percentage lower than others reported for this type of zeolite. Nevertheless, an increase in the exchange percentage, proportional to an increase in nickel concentration from 1,2% to 2,8% w/w, was obtained after the last exchange. The effect of this exchange on Brønsted-acid sites was observed to have considerably diminished, especially on the protons located in the supercavity, which was verified carrying out a proton quantification employing an external reference standard.

---

\* Degree Work

\*\* Science Faculty. School of Chemistry, Principal. Juan C. Poveda

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, compuesta generalmente de pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno, y compuestos que contienen azufre, así como trazas de compuestos que contienen metales. Por esta razón las propiedades del petróleo en su estado crudo varían ampliamente, y por tanto se hace necesario para su uso efectivo llevar a cabo un procesamiento de refinación que lo convierte en productos de mayor uso en la sociedad moderna.<sup>1</sup>

A comienzos de 1930 se introdujeron diversos procesos de reforma que mejoraron la calidad y el rendimiento de los productos del petróleo. Algunos de ellos requerían sólo altas temperaturas y el empleo de catalizadores para craquear las moléculas. Sin embargo la demanda de productos derivados del petróleo de alto valor, tales como destilados medios, gasolina de alto octanaje, aceite lubricante, entre otros, que sumado a la necesidad de eliminar heteroátomos tales como S, N, O y metales presentes en el crudo, dieron una mayor relevancia al proceso de Hidrocraqueo (HC).

El HC es un proceso de dos fases que combina el craqueo catalítico y la hidrogenación, a través del cual las fracciones de destilado se descomponen en presencia de hidrógeno y catalizadores para dar lugar a productos de mayor valor comercial. En comparación con el craqueo catalítico, el HC tiene la ventaja de procesar cargas con alto contenido de azufre sin desulfuración previa. El desarrollo del proceso de HC requiere de catalizadores bifuncionales compuestos principalmente por alúmina, zeolita y metales tales como Ni, Mo, Pd, Pt, entre otros.<sup>2</sup>

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos constituidos por un esqueleto estructural aniónico rígido, en el cual se encuentran cavidades y canales definidos que permiten la movilidad de moléculas de agua. Además poseen propiedades particulares como el intercambio de iones y la desorción reversible de agua.<sup>3</sup> Las zeolitas se utilizan ampliamente como catalizadores en la industria del petróleo, debido a su alta concentración de sitios ácidos activos, su alta estabilidad térmica y alta selectividad de tamaño.

En el presente trabajo de investigación, se llevó a cabo la caracterización de una zeolita HY (tipo Faujasita FAU) intercambiada con níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN-ES), Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX). RMN-ES permitió la elucidación de las diferentes especies de Silicio ( $^{29}\text{Si}$ ) y Aluminio ( $^{27}\text{Al}$ ), evaluar el efecto del intercambio de  $\text{Ni}^{2+}$  sobre los diferentes grupos de protones responsables de la acidez, presentes en la zeolita HY, y comparar los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de la muestra pura y de la muestra tratada. A través DRX se determinó la cristalinidad en la zeolita HY intercambiada y se evaluaron las variaciones en las dimensiones del material. Finalmente por FRX se cuantificó la cantidad de  $\text{Ni}^{2+}$  presente en la zeolita HY.

## 1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente el petróleo crudo producido es mayormente de tipo pesado, debido a que la producción de crudos livianos ha disminuido en los últimos años porque sus reservas han sido significativamente agotadas. Aunque en años atrás la explotación de crudos pesados no era viable debido a su poca rentabilidad económica, hoy día su producción compensa las bajas reservas de crudos livianos; pero esta producción ocasionó que la industria petrolera se viera en la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías que permitan el procesamiento de estos crudos con alto contenido de heteroátomos y poliaromáticos, a la vez que deben limitar el contenido de benceno, azufre y aromáticos en gasolinas y destilados medios. Estos requerimientos impulsan avances particulares en las tecnologías de hidrotratamiento e hidrocraqueo de crudo y sus fracciones; estos procesos requieren de catalizadores bifuncionales compuestos principalmente por alúmina, zeolitas y metales tales como Ni, Mo, Pd, Pt, entre otros; es este interés el que impulsa el trabajo planteado en esta propuesta.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Mediante el proceso de hidro craqueo se obtiene una amplia variedad de productos derivados del petróleo de uso diario a partir de una diversidad de dietas típicas que van desde fracciones vírgenes de petróleo crudo y condensados de gas, hasta fracciones de craqueo catalítico y craqueo térmico. Esta flexibilidad le da al proceso de hidro craqueo un papel particularmente importante en las refinerías, este proceso implica el uso de alúmina, zeolitas y metales tales como Ni, Mo, Pd, Pt, es debido a esto que se hace necesario el estudio del efecto del intercambio con cationes de níquel por protones en la zeolita HY para conocer cómo afecta dicho intercambio la acidez de Bronsted en esta zeolita.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del intercambio de protones en la zeolita HY por cationes de níquel y el efecto de la concentración del catión, sobre los sitios ácidos de Bronsted presentes en la estructura de la zeolita HY por RMN-ES.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

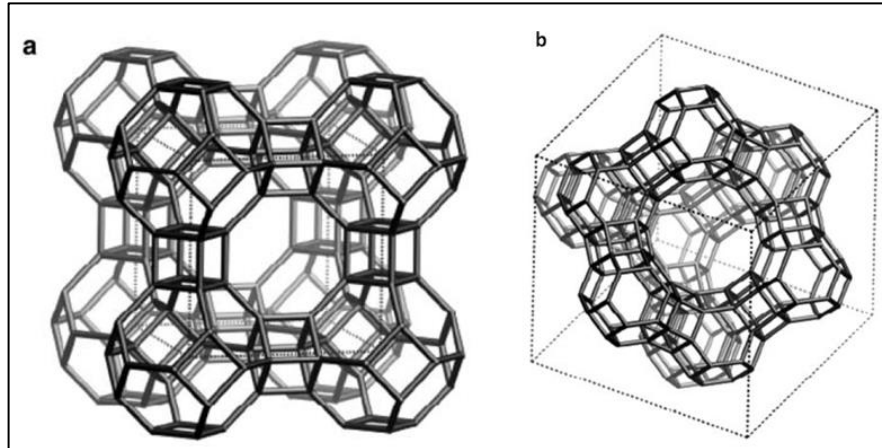
- Intercambiar la zeolita HY con cationes de Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ).
- Cuantificar el contenido de Níquel en la zeolita intercambiada por FRX.
- Estudiar el efecto de la concentración del catión intercambiado sobre los corrimientos químicos en los espectros de RMN- $^{29}\text{Si}$ , RMN- $^{27}\text{Al}$  y RMN- $^1\text{H}$  de estado sólido.
- Analizar el efecto del intercambio sobre las dimensiones de la celda unidad por difracción de rayos X.
- Analizar el efecto del intercambio sobre la acidez de Bronsted mediante RMN- $^1\text{H}$ .
- Determinar la relación Si/Al mediante RMN- $^{29}\text{Si}$ .

## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1. ZEOLITAS

Las zeolitas se forman naturalmente en ambientes alcalinos de sedimentos y materiales volcánicos. La primera zeolita descubierta e identificada como tal fue la estilbita; a su vez algunas zeolitas abundantes comunes son analcime, clinoptilolita, erionita, heulandita, laumontita y mordenita. Muchos de estos materiales tienen valiosas propiedades como adsorbentes e incluso catalizadores, pero las formas naturales a menudo tienen defectos e irregularidades en sus estructuras que limitan su aplicación. El desarrollo de los métodos de laboratorio de síntesis de zeolitas condujo a las muchas aplicaciones comerciales de las zeolitas. La primera zeolita sintética se preparó a partir de Na, Si y Al en los laboratorios Linde's en Tonawanda, NY y se denominó zeolita A (Linde Tipo A o LTA) (Figura 1a). Se encontró que la zeolita A estaba compuesta de jaulas de sodalita dispuestas por anillos de 8 miembros (8-MR) y poros del orden de 4-5 Å, además que podía adsorber agua y n-parafinas. Su primera aplicación comercial fue como un agente de secado y todavía se usa comúnmente.

**Figura 1. Estructuras de (a) Zeolita A (LTA), (b) Faujasita (FAU). Los vértices representan átomos T (Si o Al); líneas entre vértices son los puentes de oxígeno.<sup>3</sup>**

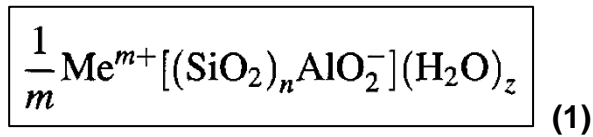


Posteriormente, Linde sintetizó zeolitas X e Y; las cuales tenían estructura tipo Faujasita, zeolita natural (Figura 1b) y también se componen de jaulas de sodalita dispuestas de tal manera que forman poros de anillos de 12 miembros (12-MR). La principal diferencia entre X e Y es su relación  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  en su estructura. Para X, esta es de 2-3; para Y, es 3,5-5,5, esto le confiere mayor estabilidad hidrotérmica a la zeolita Y, lo que es importante en la aplicación de craqueo catalítico.<sup>3</sup>

#### **4.2. ZEOLITA X, Y y USY**

Las zeolitas X y Y pertenecen al grupo de las Faujasitas, zeolitas con tamaño de poro de  $7.4 \times 7.4 \text{ \AA}$  (zeolitas de poro grande) las cuales se diferencian en su composición y propiedades de red. La zeolita X tiene una relación  $\text{Si} / \text{Al} = 1,25$ , la zeolita Y una relación  $\text{Si} / \text{Al} = 2,3$  y la zeolita USY (Ultra-Stable-Y) una relación  $\text{Si} / \text{Al} = 5,6$  o superior. La zeolita X es utilizada principalmente como un adsorbente y en el secado de gas, mientras que las zeolitas Y y USY son los catalizadores

sólidos ácidos más utilizados en el mundo. Estas últimas son el principal componente de los catalizadores de craqueo catalítico fluidizado (FCC por sus siglas en inglés), empleándose alrededor de 100.000 toneladas por año.<sup>4</sup> La composición global de las zeolitas está dada por la fórmula.<sup>5</sup>



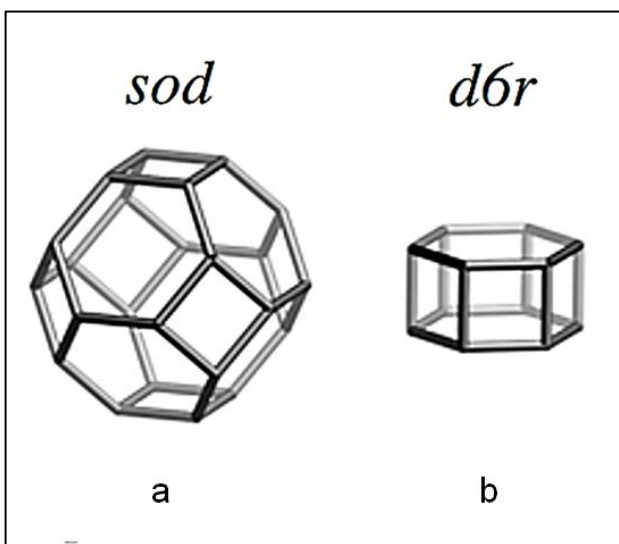
La zeolita Y es la fase activa mayormente empleada en los catalizadores para craqueo catalítico, la cual es sintetizada generalmente en forma sódica. La mayor parte de la catálisis de interés es la catálisis ácida, lo que requiere la sustitución de los cationes de  $\text{Na}^+$  por protones ( $\text{H}^+$ ), que convierte la zeolita Y en la forma-H. Esto no puede obtenerse mediante el intercambio directo de iones, ya que la mayoría de los sitios de la Faujasita-H no son estables en medio ácido. Por lo tanto, se utiliza una estrategia indirecta, es decir, se lleva a cabo un intercambio de amonio, seguido de una calcinación para descomponer los cationes  $\text{NH}_4^+$  en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y protones ( $\text{H}^+$ ). De esta manera, se puede obtener la zeolita tipo FAU-H altamente cristalina. En algunas aplicaciones catalíticas, es deseable incorporar cationes metálicos en la red zeolítica para modificar el número y la naturaleza de los sitios ácidos, y de esta forma modificar la difusión de los reactivos y productos.<sup>6</sup>

### 4.3. ESTRUCTURA Y POSICIÓN DE LOS CATIONES

Los tres materiales sintéticos descritos en la sección anterior son isoestructurales con la faujasita, -determinado previamente por difracción de rayos X en polvo-, pertenecen al grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}m$ , con una constante de red que varía de 24,60 a 25,10 Å aproximadamente dependiendo de la concentración de aluminio,

cationes, y estado de hidratación de la estructura.<sup>7</sup> La estructura de estas zeolitas está compuesta de jaulas sodalita (Figura 2a), formadas a partir de 24 tetraedros que construyen unidades cuboctaedrales a su vez unidas entre sí en una disposición tetraédrica por anillos dobles de seis miembros (6-MR) de átomos de oxígeno (Figura 2b), lo que resulta en supercavidades como se observa en la Figura 3.<sup>6</sup>

**Figura 2. Unidades de construcción de las zeolitas tipo FAU, (a) Cuboctaedro o cavidad sodalítica. (b) Prisma hexagonal.**<sup>8</sup>



La Figura 3 muestra la estructura de la zeolita Y o Tipo FAU e indica las jaulas de sodalita, superjaulas y las interconexiones con los prismas hexagonales (parte superior). Un dibujo lineal (Figura 3 parte inferior) muestra el tamaño de los poros en más detalle, incluyendo la ubicación de los sitios I y II de los cationes.

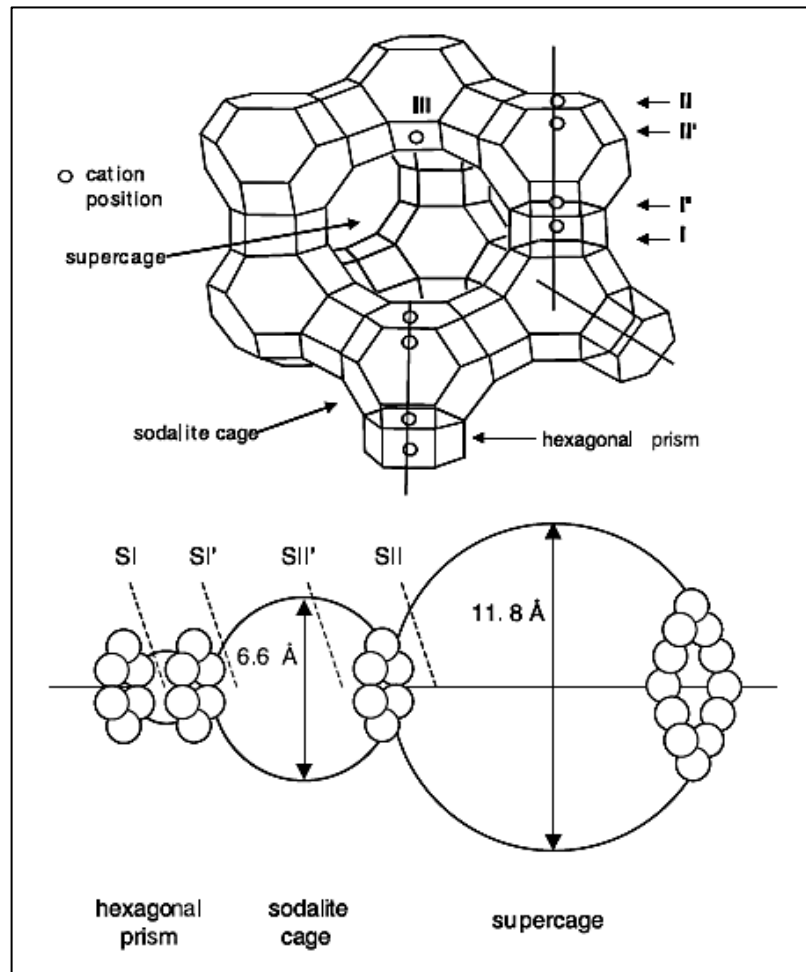
La estructura de poros de la zeolita Tipo Faujasita se caracteriza por tener tres cavidades:

- La "sodalita" con una abertura de poro de 2,6 Å y un diámetro interior de 6,6 Å.

- El "prisma hexagonal" con una abertura más pequeña que la jaula sodalita.
- La "supercavidad" de aproximadamente 11,8 Å de diámetro interno, las cuales están conectadas a través de canales o ventanas de 7,5 Å, compuestas por anillos de 12 tetraedros ligados.<sup>9,10</sup>

Una celda unidad contiene 8 grandes cavidades (supercavidades), 8 jaulas de sodalita forman una supercavidad. Estas supercavidades, jaulas y poros permiten el acceso a grandes moléculas, haciendo esta estructura útil en aplicaciones catalíticas. De ahí que comúnmente se mencione que cada gota de gasolina pasa a través de esta zeolita al menos una vez.<sup>6</sup>

**Figura 3. Estructura de la zeolita tipo FAU con posición de cationes.<sup>10</sup>**



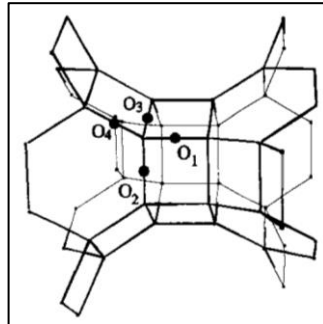
Los sitios catiónicos en la estructura se encuentran en las posiciones que se ilustran en la Figura 4 (parte inferior) y una nomenclatura estándar ha catalogado los siguientes sitios disponibles para ser ocupados en esta estructura:

- Sitio I: en el centro de los prismas hexagonales (6-MR). En esta posición los iones tienen coordinación octaédrica a 6 O(3), hay 16 sitios por celda unidad.
- Sitios I': dentro de la jaula de sodalita, coordinados a 3 átomos de oxígeno del anillo de seis miembros, posición para cationes de baja coordinación.
- Sitio II: en la supercavidad, adyacente a una cara hexagonal de la jaula de sodalita, los cationes en este sitio son coordinados por 3 O(2) del anillo hexagonal, hay 32 sitios por celda unidad.
- Sitio II': en la jaula de sodalita, los iones tienen coordinación a 3 O(2) del anillo hexagonal que conecta la sodalita con la supercavidad.
- Sitios III y III': cerca de los ciclos de cuatro miembros dentro de la supercavidad en la pared de los canales.<sup>11</sup>

Se esperaría que cationes ubicados en diferentes sitios afecten las propiedades catalíticas de diferentes maneras.<sup>6,12</sup>

En la Figura 4 se muestra la posición de los cuatro sitios cristalográficos de oxígenos no equivalentes

**Figura 4. Cuatro sitios cristalográficos de oxígeno no equivalentes en la estructura de la zeolita FAU.<sup>13</sup>**



#### **4.4. PROPIEDADES DE INTERCAMBIO**

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados, su estructura se compone de redes tridimensionales de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4^-$  que están vinculados entre sí compartiendo átomos de oxígeno. La sustitución de silicio tetravalente por el aluminio trivalente en la estructura del mineral, crea una carga negativa neta que está balanceada por la presencia de cationes (normalmente  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) que están situados en las cavidades. Estos cationes son intercambiables con otros cationes incluyendo metales pesados. La estructura de la red de la zeolita encierra cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua que son capaces de moverse, lo que permite el intercambio de iones. Las zeolitas se pueden clasificar teniendo en cuenta la topología de la estructura. Las zeolitas que tienen la misma topología constituyen un tipo de estructura de zeolita. Actualmente hay 206 tipos de estructuras conocidas reconocidas por la Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de la Zeolita. Una característica importante es el tamaño de los canales que determina el acceso de los cationes entrantes. Los canales de la zeolita se forman por diferentes combinaciones de anillos de tetraedros enlazados.

La técnica más importante que se utiliza para modificar la red de la zeolita es el intercambio iónico. Para lograr el intercambio de iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ) o de protones ( $\text{H}^+$ ) según la forma en que este la zeolita, es necesario tener en cuenta parámetros que facilitan o dificultan este proceso. Por lo general, la capacidad de retención de cationes de las zeolitas se evalúa en función de su capacidad de intercambio catiónico (CIC). La CIC de la zeolita es equivalente a la cantidad de carga negativa resultante de la sustitución isomorfa de Si por Al, y se considera constante a diferente pH.<sup>14</sup> El intercambio iónico se obtiene poniendo en contacto una cantidad de zeolita con una cantidad de solución por lo general, la solución es acuosa, este contacto se mantiene por un período de tiempo a temperatura constante, la separación de las dos fases, y el análisis de la solución y/o la zeolita determina la cantidad de iones intercambiados.

### **Parámetros que influyen en la adsorción:**

La capacidad de adsorción de la zeolita y la cinética del sistema para la captación de metales de la fase líquida depende de varios factores fisicoquímicos relacionados con el catión, el adsorbente, y las características de fase líquida, incluido el pH de la solución, la concentración inicial del metal en la solución, la presencia de otros cationes, la fuerza iónica, temperatura, el tipo de fase líquida, el tipo de zeolita, el tamaño de grano, el tipo de pre-tratamiento del adsorbente y la velocidad de agitación. A continuación se expondrán los factores que se controlaron en el presente proceso de intercambio:

- **La concentración inicial del catión.**

La concentración inicial del catión en la fase líquida afecta de manera significativa el proceso de adsorción. En la mayoría de los casos, el aumento de la concentración inicial del catión resulta en un aumento en la cantidad de catión adsorbido por unidad de masa de adsorbente hasta que se alcanza una meseta máxima de intercambio. Cuando la concentración del catión es baja, la relación de

cationes metálicos a masa adsorbente es baja y por lo tanto la adsorción no depende de la concentración inicial. El aumento de la concentración inicial significa que más cationes están disponibles y, por lo tanto, más cationes metálicos son adsorbidos por la masa constante de adsorbente. A concentraciones iniciales más altas del catión, la fuerza impulsora supera la resistencia de transferencia de masa para la migración de los cationes de la solución a la zeolita. Sin embargo, cada unidad de masa de adsorbente se somete a un mayor número de cationes metálicos, que llenan gradualmente los sitios de intercambio hasta que se alcanza la saturación. En tal caso, un aumento adicional de la concentración del catión no se acompaña con un aumento en la cantidad de catión adsorbido por unidad de masa de adsorbente. La determinación de la concentración máxima del catión donde la saturación total del adsorbente se produce es importante para las aplicaciones prácticas.

- **El pH de la solución**

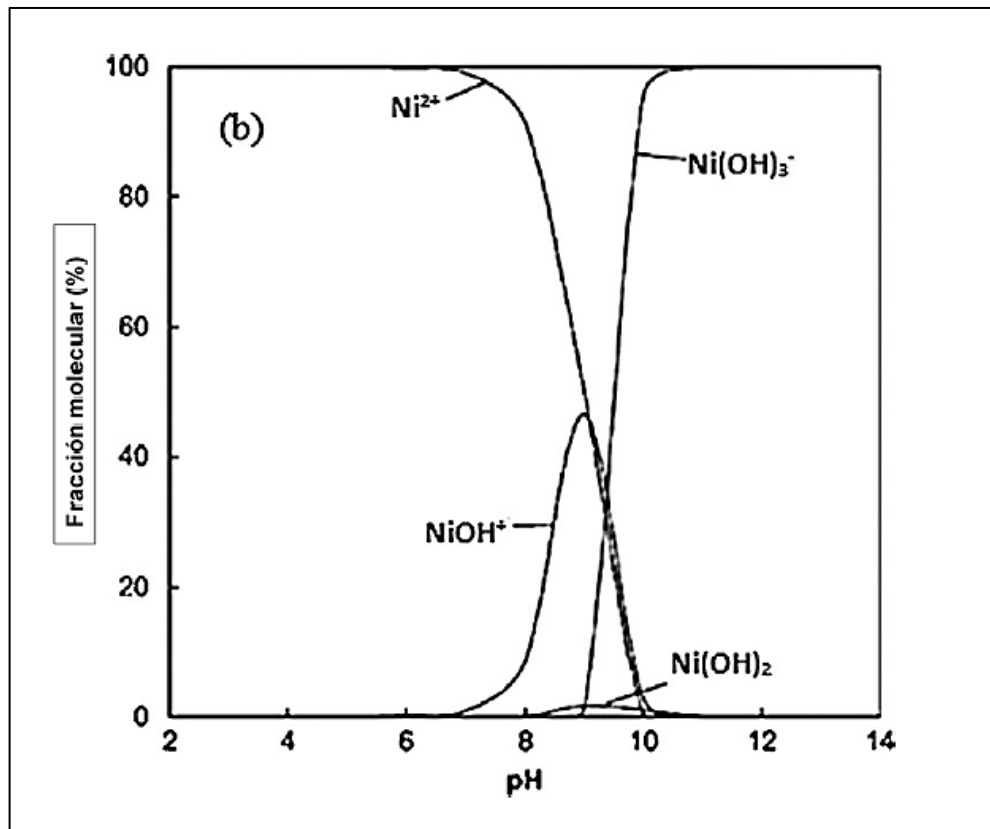
El pH es un parámetro importante sobre el proceso de adsorción, la Figura 5, muestra las diferentes especies de níquel en soluciones acuosas. A un pH <6 la forma de  $\text{Ni}^{2+}$  domina (Figura 5).<sup>15,16</sup> El pH de la solución afecta significativamente el grado de ionización, la química del catión y las propiedades de la superficie de la zeolita.

Las diferentes especies del catión que dominan en la solución a varios pH difieren en su carga y capacidad de adsorción en la zeolita. La actividad de los grupos funcionales del adsorbente se ve fuertemente afectada por el pH de la solución.

El pH punto de carga cero (pHPCC) es el pH de la solución en que la carga observada en general en la superficie del mineral es cero. A un pH < pHPCC, los grupos funcionales son protonados y las superficies cargadas positivamente dominan. En este caso, la atracción de iones de carga negativa es posible que se produzca. En un entorno altamente ácido, varios grupos funcionales se protonan y

actúan como especies con carga positiva, lo que resulta en la atracción reducida entre los cationes y la zeolita. La desprotonación de grupos funcionales se produce con el aumento de pH y estos se comportan como restos cargados negativamente, que atrae a los cationes de metales pesados. Sin embargo, en medio alcalino, la solubilidad de los metales disminuye permitiendo la precipitación, lo que puede complicar el proceso de adsorción. La precipitación se produce en medio alcalino y enmascara el verdadero alcance de la adsorción del metal en la zeolita.

**Figura 5. Especies de  $\text{Ni}^{2+}$  como una función del pH en soluciones acuosas diluidas,  $T = 25^\circ\text{C}$ .<sup>15</sup>**



- **La temperatura y la termodinámica**

La temperatura está directamente relacionada con la energía cinética de los iones metálicos en la solución. Una elevación de la temperatura posteriormente se traduce en un aumento en la velocidad de difusión del ión metálico. Además, cambios de temperatura afectarán la capacidad de adsorción del adsorbente para un sorbato particular. Por lo general, a temperaturas elevadas la adsorción del metal es mayor debido a la mayor afinidad de la zeolita por el metal y/o un aumento en los sitios activos de la fase sólida.

El aumento de temperatura da como resultado cambios relacionados con la cinética y el equilibrio atribuidos a: (i) un aumento de la energía cinética que facilita el acceso de los iones metálicos a los sitios activos de adsorción, (ii) un aumento de la actividad en la superficie de la fase sólida resulta en una mayor afinidad o aumento de los sitios activos de adsorción, (iii) una disminución de la resistencia a la transferencia de masa. El aumento de la temperatura es acompañado con una disminución en el espesor de la capa límite que rodea el sólido, por lo que la resistencia de transferencia de masa del adsorbente en la capa límite disminuye, lo que facilita la difusión de los iones metálicos en la red de la zeolita. Por lo tanto, el coeficiente de difusión eficaz de iones en fase sólida por lo general aumenta y se observa un aumento en el transporte de masa externa. A medida que aumenta la temperatura, los retardadores de interacciones específicas o electrostáticas se debilitan y los iones se hacen más pequeños porque la solvatación se reduce. Sin embargo, puede ocurrir a temperaturas muy altas daño físico de la red, reduciendo su capacidad de adsorción.

- **La velocidad de agitación**

El tipo de proceso de adsorción puede ser controlado por la transferencia de masa externa y/o difusión intrapartículas. La transferencia de masa externa suele ser importante en las etapas iniciales del proceso. La aplicación de agitación apropiada aumenta la movilidad de los iones en la solución y, por tanto, la

resistencia a la transferencia de masa se reduce. A altas velocidades de agitación, la capa límite se hace más delgada, generalmente aumenta la velocidad de difusión de solutos a través de la capa límite. En condiciones de alta velocidad de agitación, el coeficiente de difusión externa aumenta. En la mayoría de los casos, el aumento de la velocidad de agitación se asocia con un aumento en la velocidad de adsorción, en particular durante las primeras etapas del proceso.<sup>4,15</sup>

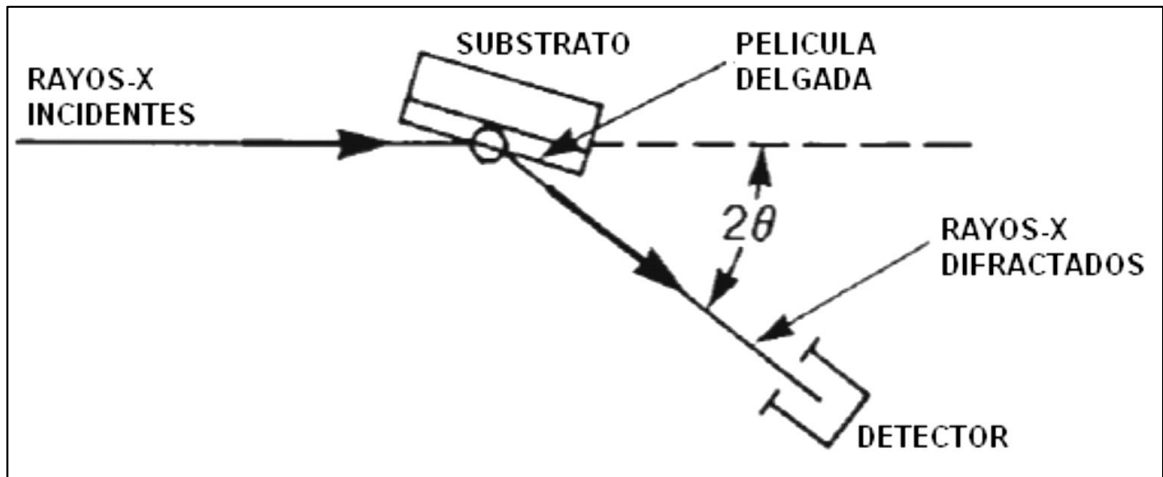
## **4.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS PARA LA ZEOLITA Y**

**4.5.1. Difracción de Rayos X.** La DRX es una herramienta esencial en la identificación de las fases cristalinas y las propiedades estructurales de las zeolitas en diversas etapas de su síntesis, modificaciones, y usos como catalizadores. Una comprensión molecular detallada de las estructuras de las zeolitas es esencial en la explicación de sus propiedades catalíticas, de adsorción, y de intercambio iónico. La DRX nos permite examinar la estructura atómica a largo alcance de materiales cristalinos. Para zeolitas esto incluye la topología estructural y las posiciones de cationes adicionales en la estructura y/o moléculas adsorbidas. Los cationes influyen fuertemente en la adsorción y catálisis de zeolitas a través de las interacciones que tienen con las especies huésped.<sup>3</sup>

La DRX en polvo utilizada en el presente trabajo es una técnica no destructiva que sirve para analizar un amplio rango de materiales, tales como minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, compuestos farmacéuticos, cerámicos y semiconductores, entre otros. Un sistema de difracción básico de muestras en polvo, consiste de una fuente de rayos X, dos goniómetros circulares, una plataforma para la muestra, un detector y una computadora para el control de instrumentos y el análisis de datos, mientras que la difracción de cristal simple consiste de una fuente de rayos X, dos goniómetros circulares, una cuna euleriana cerrada, un detector y una computadora.

El funcionamiento de un equipo de DRX consiste básicamente en la detección de un rayo reflejado en una muestra cristalina (sustrato), en la Figura 6 se puede apreciar cómo funciona a grandes rasgos dicho difractómetro.

**Figura 6. Funcionamiento Básico de un difractómetro de rayos X.**



La radiación usada en una medición típica contiene varias longitudes de onda identificadas como  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta$ , la cual depende del material que produce los rayos X (Tabla 1).

**Tabla 1. Longitud de onda de rayos X (K) y filtros  $K\beta$  comunes para materiales de ánodos.**

Ánodo	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$	Filtro $k_\beta$
Cromo (Cr)	2.28970	2.29361	2.08487	Vanadio (V)
Cobalto (Co)	1.78897	1.79285	1.62079	Hierro (Fe)
Cobre (Cu)	1.54056	1.54439	1.39222	Níquel (Ni)
Molibdeno (Mo)	0.70930	0.71359	0.63229	Zirconio (Z)

A continuación se muestran dos parámetros importantes a tener en cuenta al momento de realizar el indexado o refinamiento de los datos obtenidos por DRX, estos parámetros se definen como:

- **Figura de mérito  $F_N$ :** La llamada figura de mérito  $F_N$  se ha introducido por Smith y Snyder. Se define como:

$$F_N = \frac{N}{N_{poss}} \times \frac{1}{|\overline{\Delta 2\theta}|} = \frac{N^2}{N_{poss} \sum_{i=1}^N |2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}|} \quad (2)$$

Dónde

- $N$  es el número de los picos de Bragg observados.
- $N_{poss}$  es el número de reflexiones independientes Bragg posible hasta el

$$|\overline{\Delta 2\theta}| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\Delta 2\theta_i| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |2\theta_i^{obs} - 2\theta_i^{calc}|$$

enésimo pico de difracción observado, y

es la diferencia absoluta media entre el valor  $2\theta$  hkl observado y calculado.

La figura  $F_N$  mide la calidad de los datos que se indexan, el mejor resultado de indexación por lo general tiene la mayor  $F_N$  aunque es difícil establecer directrices estrictas sobre los valores de  $F_N$  que corresponden a una indexación razonable, el  $F_N$  por lo general debe ser superior a 15; la diferencia  $2\theta$  media más baja debe ser inferior a  $0,02^\circ$ , y el número de posibles picos de Bragg,  $N_{poss}$ , debe ser igual o ligeramente mayor que el número de los picos observados,  $N$ .

- **Figura de mérito  $M_{20}$ :** La segunda figura de mérito utilizada con frecuencia  $M_{20}$ , ha sido introducida por Wolff y se define como:

$$M_{20} = \frac{1}{N_{poss}} \times \frac{Q_{20}}{2|\overline{\Delta Q}|} = \frac{10Q_{20}}{N_{poss} \sum_{i=1}^{20} |Q_i^{obs} - Q_i^{calc}|} \quad (3)$$

Dónde:

- $N_{\text{poss}}$  tiene el mismo significado que en la figura  $F_N$ , excepto que se calcula para  $\theta_{\text{MAX}} = \theta_{20}$ , es decir, es el número de puntos simétricamente independientes en la red recíproca hasta el 20<sup>th</sup> pico observado de Bragg.
- $Q = d^{-2} = 1 / d^2$  representa el cuadrado de la longitud del vector recíproco.
- $Q_{20}$  es el correspondiente valor  $Q$  para el 20<sup>th</sup> pico de Bragg observado, y

- $|\overline{\Delta Q}| = \frac{1}{20} \sum_{i=1}^{20} |\Delta Q_i| = \frac{1}{20} \sum_{i=1}^{20} |Q_{i=1}^{\text{obs}} - Q_{i=1}^{\text{calc}}|$  es la diferencia absoluta media entre los  $Q_{\text{hkl}}$  observados y calculados para los primeros 20 picos de Bragg.

El  $M_{20}$  mide la calidad del indexado, casi siempre se calcula para las primeras 20 reflexiones observadas, a menos que el número total de picos observados sea menor de 20. A veces, cuando  $N > 20$ , el valor de  $M_N$  se puede informar en lugar de  $M_{20}$ . En estos casos, la ecuación 3, se convierte en:

$$M_N = \frac{1}{N_{\text{poss}}} \times \frac{Q_N}{2|\overline{\Delta Q}|} = \frac{NQ_N}{2N_{\text{poss}} \sum_{i=1}^N |Q_i^{\text{obs}} - Q_i^{\text{calc}}|} \quad (4)$$

el  $M_{20}$  por lo general debe ser superior a 10.<sup>17</sup>

**4.5.2. Resonancia Magnética Nuclear De Estado Sólido (Rmn-Es).** La RMN-ES se convirtió en la técnica espectroscópica de rutina para la caracterización de la estructura, acidez y sitios de unión de las zeolitas. Como ventaja importante, esta técnica permite la investigación de la estructura local de los núcleos en los sólidos bajo estudio. El comportamiento específico de las zeolitas a menudo depende de los efectos locales, como defectos en la red, la sustitución de átomos, compuestos huéspedes, etc. Por lo tanto, la RMN-ES es una herramienta aplicada

ampliamente para la obtención de datos de la estructura, que son complementarios a los métodos de difracción.<sup>18</sup>

Existen tres interacciones dependientes de la estructura que contribuyen al ensanchamiento de la línea en los espectros de RMN-ES:

La **interacción dipolar** entre el momento magnético del núcleo observado y el momento magnético de núcleos vecinos. La interacción dipolar depende de la magnitud de los momentos magnéticos de los núcleos que interactúan, cae rápidamente con la distancia nuclear ( $1/r^3$ ), y es independiente de  $B_0$  (campo magnético externo). Es la principal fuente de ensanchamiento de la línea en RMN-ES en los espectros de sistemas que contienen protones ( $^1\text{H}$ ) y otros núcleos de spin  $1/2$ , y pueden variar hasta 100 kHz.

La **anisotropía de desplazamiento químico**, se deriva de la interacción del campo magnético externo  $B_0$  con los electrones que rodean el núcleo en estudio, que también posee momento magnético. Los campos magnéticos secundarios débiles que se generan se suman o restan a  $B_0$ , modificando el campo magnético que siente el núcleo, y por lo tanto su frecuencia de resonancia. Esto es lo que se denomina “apantallamiento”, que da lugar al desplazamiento químico ( $\delta$ ). La interacción aumenta linealmente con  $B_0$  y su intervalo varía aproximadamente 100 ppm, pero puede ser considerablemente más grande para núcleos pesados.

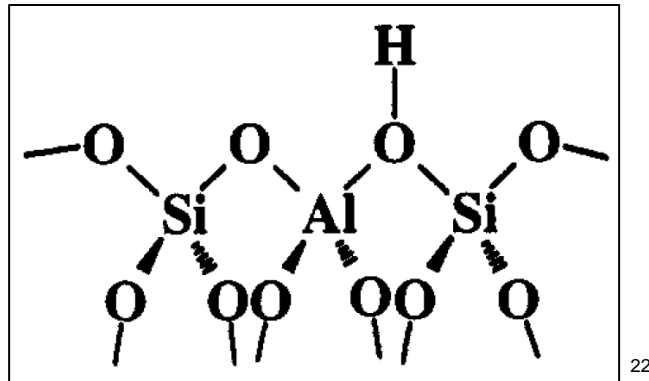
La **interacción cuadrupolar** de los núcleos con espín  $I > 1/2$ . La mayoría de los núcleos activos en el sistema periódico poseen un espín nuclear semientero  $I > 1/2$ , es decir  $I = 3/2, 5/2, 7/2$  y  $9/2$ , que como los núcleos con espín  $I = 1/2$ , interactúan con el campo magnético externo y con los campos locales generados por el apantallamiento químico y el momento magnético de otros núcleos. Pero, además, los núcleos con  $I > 1/2$  se caracterizan porque poseen una forma no esférica asociada con un momento cuadrupolar nuclear, que interactúa con los

gradientes de campo eléctricos originados por distribución asimétrica de las cargas que los rodean.

El **MAS** (por sus siglas en inglés Magic Angle Spinning) o Angulo Mágico de Giro (AMG), es decir, rotación mecánica rápida de la muestra alrededor de un eje inclinado a un ángulo "mágico"  $\theta = 54,74^\circ$  en la dirección de  $B_0$ , se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN-ES, para eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la anulación de las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear.<sup>19</sup>

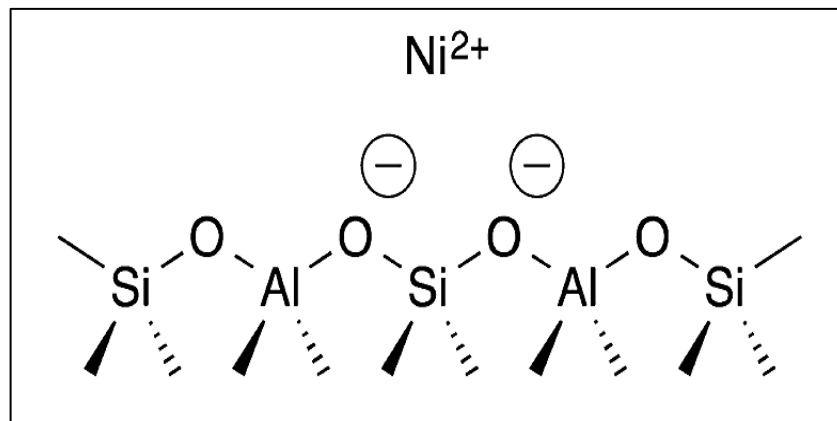
**4.5.3. RMN-1H AMG.** La RMN-<sup>1</sup>H AMG ha sido ampliamente explotada para investigar la acidez, y los defectos en el entramado de la zeolita, creados durante la síntesis, la deshidratación, o la reacción catalítica. La RMN-<sup>1</sup>H AMG también se ha utilizado para seguir el progreso de las reacciones catalíticas.<sup>20</sup> La alta variabilidad de las propiedades ácidas de estos materiales es causada por la existencia de sitios cristalográficos no equivalentes y diferentes entornos locales de los átomos de la red. Una estructura zeolítica formada únicamente por tetraedros de  $SiO_4^{4-}$  es neutra. En cambio cuando se lleva a cabo la sustitución isomórfica de un tetraedro de silicio por uno de aluminio ( $AlO_4^{5-}$ ) aparece una carga negativa : esta carga es compensada por un catión metálico o un protón formando un sitio ácido de Bronsted fuerte; estos sitios ácidos de Bronsted juegan un papel importante en la actividad catalítica de las zeolitas.<sup>21</sup> Los protones en las zeolitas acidas no están libres, sino que se encuentran unidos covalentemente a los oxígenos que están conectados tanto a un átomo de silicio como a uno de aluminio en la red que se encuentran cargados negativamente, formando el denominado "grupo puente hidroxilo" (Figura 7):

Figura 7. Representación esquemática de los sitios ácidos en zeolitas



De acuerdo con la Figura 7 resulta evidente que el número total de centros ácidos Bronsted en una zeolita será igual al número de aluminios presentes en la red. Así pues, controlando la relación Si/Al de la red podremos controlar el número de centros ácidos de la zeolita y la posibilidad de utilizarla como un catalizador ácido. Cuando estos protones en la zeolita HY se intercambian por ejemplo con iones de níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), dicho ion compensa dos sitios de  $^{27}\text{Al}$  tetraédrico en la estructura como se muestra en la Figura 8, a continuación:

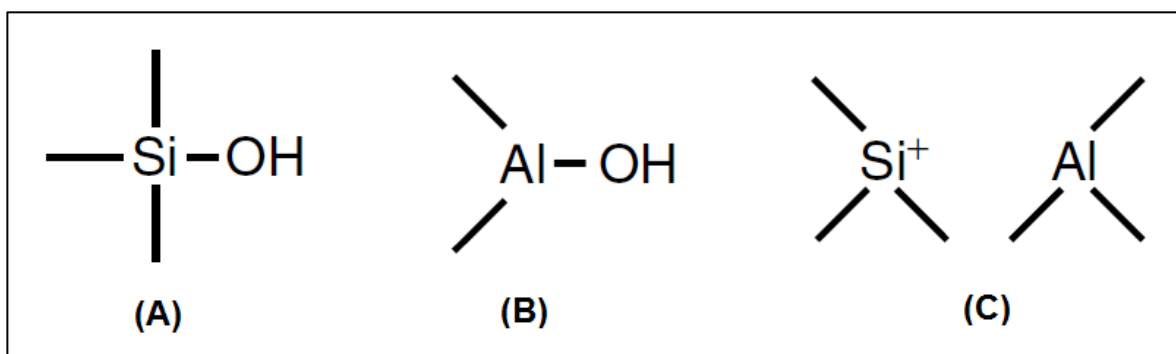
Figura 8. Esquema del intercambio de  $\text{H}^+$  por  $\text{Ni}^{2+}$  en una zeolita HY.<sup>23</sup>



El segundo tipo importante de grupos hidroxilo en las zeolitas son los grupos silanol ( $\text{SiOH}$ ), también llamados grupos OH terminales, que se encuentran en la

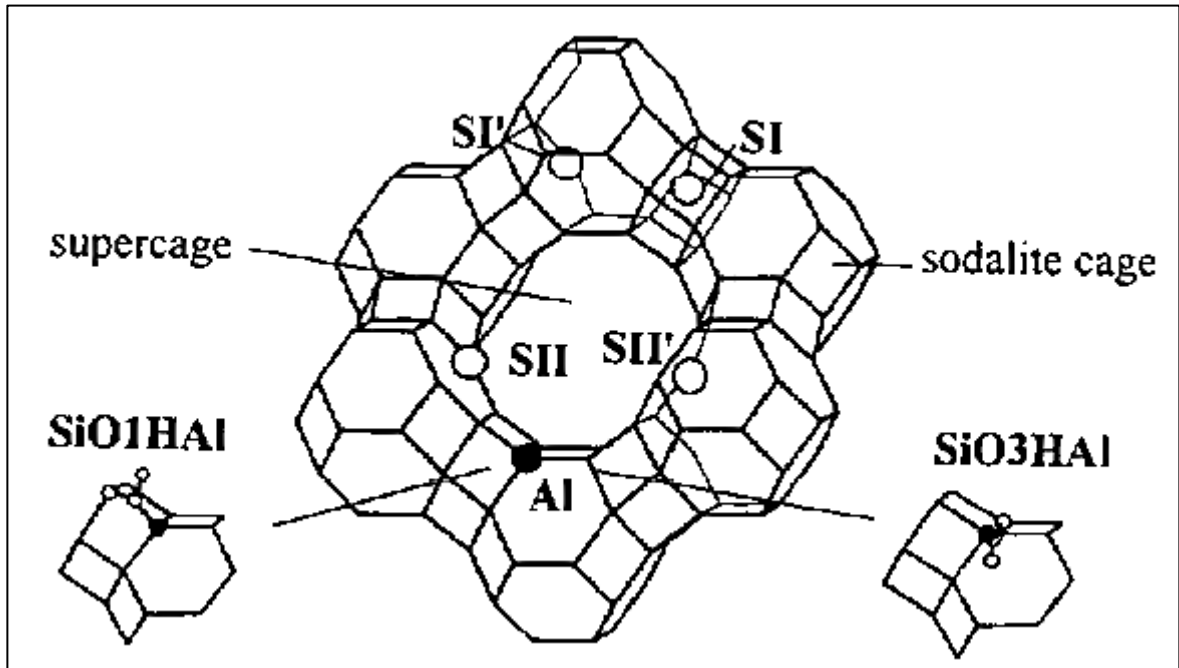
superficie externa de las partículas del cristal o en defectos de la red (Figura 9A). La desaluminación del marco de la zeolita, mediante calcinación, tratamiento hidrotérmico, o tratamiento con ácidos comunes, es la razón más importante para la formación de defectos en la red y de grupos silanol. Dependiendo de las condiciones de tratamiento, se puede producir la curación de los defectos en la red, tales como por la migración de silicio, la formación de grupos silanol, o la formación de grupos hidroxilo en especies de aluminio extra-red (Figura 9B). Adicionalmente a menudo, la desaluminación de la red de la zeolita se acompaña de la formación de sitios ácidos de Lewis en especies de aluminio extra-red como defectos estructurales (Figura 9C).<sup>24</sup>

**Figura 9. Representación esquemática de los sitios ácidos en zeolitas desaluminadas.**<sup>24</sup>



La RMN-<sup>1</sup>H AMG se ha utilizado para obtener información importante sobre la química de la zeolita Y. Se demostró que los espectros de las zeolitas pueden ser tratados como funciones de distribución de la acidez.<sup>25,26</sup> Experimentos con diferentes materiales y muestras cargadas con bases, tales como amoníaco y piridina, que reaccionan con sitios ácidos, han conducido a la asignación de las diferentes resonancias de protones. Las posiciones de resonancia de los diferentes grupos hidroxilo que forman parte de los puentes SiOHAl (Figura 10) y de especies extra-red en zeolitas Y están en el intervalo de desplazamiento químico de 0-6 ppm.

Figura 10. Estructura de zeolita Y con grupos OH puente apuntando a la súper caja (SiO1HAl) y las jaulas de sodalita (SiO3HAl) y las posiciones de cationes en la súper caja (SII), las jaulas de sodalita (SI', SII') y los prismas hexagonales (SI).



Las cinco resonancias de protones asignadas a la zeolita Y, se observan en la Figura 11 en donde se aprecian las señales extraídas por la deconvolución en la Tabla 2, se exponen los desplazamientos químicos y el tipo de protón al que pertenecen.

Figura 11. Deconvolución espectral (líneas de puntos) del espectro RMN-<sup>1</sup>H AMG para una zeolita Y.<sup>25</sup>

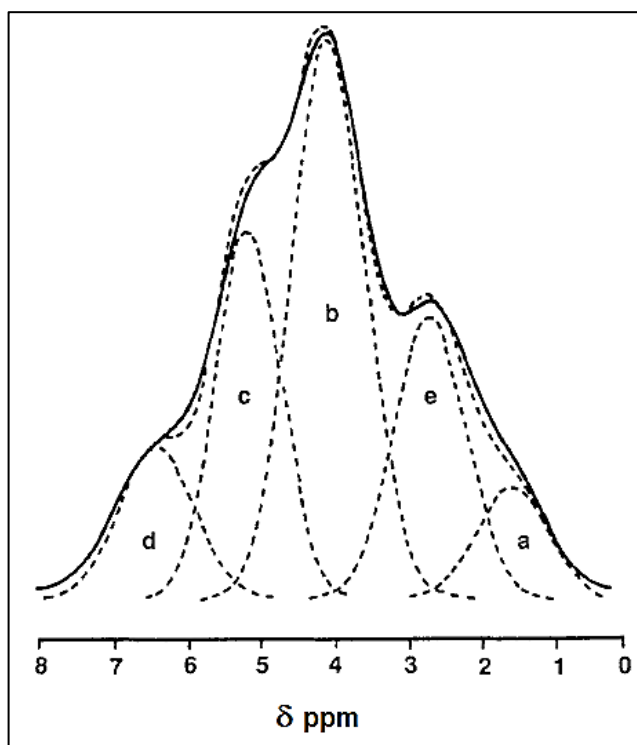


Tabla 2. Desplazamientos químicos en RMN-<sup>1</sup>H AMG y asignación de grupos hidroxilo en zeolitas tipo FAU deshidratadas.

Señal	RMN- <sup>1</sup> H AMG $\delta$ ppm	Abreviación	Tipo de grupo hidroxilo
a	1.2 – 2.2	SiOH	Grupos silanol en la superficie externa o en defectos de la red.
b	3.6 – 4.3	SiOHAl SiO <sub>1</sub> HAl	Grupos puente OH en las supercavidades o canales de las zeolitas, apuntando hacia las superjaulas.
c	4.6 – 5.2	SiOHAl SiO <sub>3</sub> HAl	Grupos puente OH en pequeños canales y jaulas de zeolitas
d	6.5 – 7.0	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Debido a cationes amonio y moléculas de agua residuales.
e	2.8 – 3.6	AlOH	Grupos OH unidos a especies de aluminio extrared ubicados en cavidades o canales que participan en los enlaces de hidrógeno

Se pueden observar otras señales, diferentes a las mencionadas en la Tabla 2 en los espectros de protones de zeolitas tipo FAU que han sido sometidas a intercambio o han sido desaluminadas (Tabla 3):

**Tabla 3. Desplazamiento químico de señales adicionales en zeolitas FAU intercambiadas.**

RMN- <sup>1</sup> H AMG δ ppm	Abreviación	Tipo de grupo hidroxilo
-0.5 – 0.5	MeOH	Metales o cationes unidos a grupos OH en las supercavidades o en la superficie exterior de las partículas.
2.8 – 6.2	MeOH	Grupos OH con cationes, localizados en la caja sodalita.

Una forma adecuada para cuantificar la concentración de los diferentes grupos hidroxilo en catalizadores sólidos mediante espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H AMG, es la comparación de la intensidad de las señales de la muestra bajo estudio con la intensidad de las señales de un estándar externo. Mediante esta comparación de las intensidades de las líneas estudiadas con las de una muestra estándar se obtiene una exactitud en la cuantificación de  $\pm 10\%$ .<sup>25,27,28</sup> Un estándar de referencia externo adecuado, debe caracterizarse por parámetros espectrales similares a los usados en la medición de las muestras en estudio.

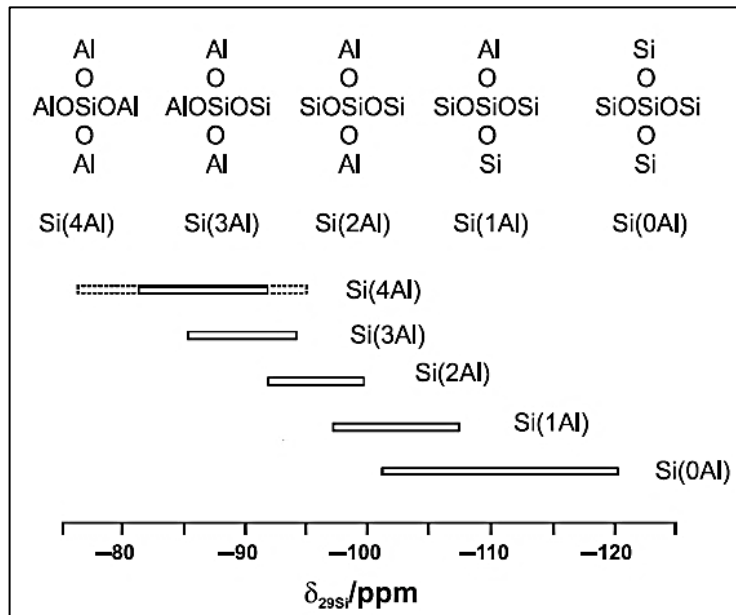
**4.5.4. RMN-<sup>29</sup>Si AMG.** Esta técnica se basa en la observación de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) de los núcleos de silicio (<sup>29</sup>Si) dependiendo del número de átomos de aluminio presentes en el entorno. En la RMN el <sup>29</sup>Si es un isótopo activo de spin nuclear  $I = 1/2$  con una abundancia natural de aproximadamente 4,7 %. Los principales mecanismos de ensanchamiento de línea que se eliminan mediante el uso de la técnica AMG en los espectros de <sup>29</sup>Si son:

- a) La dispersión del  $\delta$  debido a la naturaleza amorfa del polvo microcristalino de la zeolita.
- b) Acoplamientos dipolares heteronucleares entre el  $^{29}\text{Si}$  y el  $^1\text{H}$  y otros momentos magnéticos tales como el de  $^{27}\text{Al}$ .
- c) La anisotropía de desplazamiento químico del núcleo de  $^{29}\text{Si}$ .<sup>29</sup>

Las unidades básicas de la red de la zeolita son tetraedros  $\text{TO}_4$  con átomos de silicio en las posiciones centrales T. Algunas de estas posiciones T pueden ser ocupadas por otros átomos metálicos, tales como aluminio, boro, galio, hierro, titanio, etc. Dependiendo de la cantidad de átomos, que se incorporan en la segunda esfera de coordinación de los átomos de silicio en posiciones T, las unidades de  $\text{SiO}_4$  se caracterizan por un máximo de cinco diferentes entornos denotados como Si (nT) con  $n = 0, 1, 2, 3$  y  $4$ . En el caso de átomos de aluminio incorporado en posiciones T, como es el caso de la zeolita estudiada en este trabajo, cada tipo de especie de Si (nAl) produce una señal característica en RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG a un rango bien definido de  $\delta$ . La introducción de cada átomo de aluminio en la segunda esfera de coordinación de silicio da como resultado un cambio de aproximadamente 5-6 ppm en el  $\delta$  de las señales correspondientes hacia campos bajos.<sup>20</sup>

Por lo tanto, el rango de desplazamiento químico de  $^{29}\text{Si}$  de una unidad  $\text{Q}^4$  con ningún átomo de Al unido (denotado  $\text{Q}^4$  (0Al)) es de aproximadamente -102 a -116 ppm; este  $\delta$  llega a ser aproximadamente -97 a -107 ppm para el Si (1Al) (denotado  $\text{Q}_3$ ), -92 a -100 ppm para el Si (2Al) (denotado  $\text{Q}_2$ ), -85 a -94 ppm para el Si (3Al) (denotado  $\text{Q}_1$ ) y alrededor de -82 a -92 ppm para el Si (4Al) (denotado  $\text{Q}_0$ ). En la Figura 12 se puede ver como el rango de  $\delta$  de las especies de  $^{29}\text{Si}$  se solapan un poco, pero se puede usar como una guía para determinar que especies de  $^{29}\text{Si}$  que están presentes en la red de la zeolita.<sup>29</sup> La composición de la red de la zeolita influye en las intensidades relativas de las señales en RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG de las especies (nAl) de  $^{29}\text{Si}$  antes mencionadas.<sup>30</sup>

**Figura 12. Valores de los desplazamientos químicos de unidades de Si (nAl) en zeolitas.<sup>3</sup>**



Las líneas de puntos para Si (4Al) designan el rango de desplazamiento químico observado para aluminosilicatos tipo sodalita con diferentes huésped en las jaulas. Utilizando el mismo método, se puede apreciar el desplazamiento químico producido al intercambiar la zeolita con un metal.<sup>3</sup>

La intensidad de las resonancias se puede usar para cuantificar la concentración de cada entorno local y entonces determinar la cantidad de aluminio sustituido en la red, por lo tanto, la relación  $n_{Si}/n_{Al}$  de zeolitas se puede calcular a través de la siguiente expresión:

$$n_{Si}/n_{Al} = \sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)} / \sum_{n=0}^4 0.25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)} \quad (5)$$

Aquí,  $I_{Si(nAl)}$  es la intensidad de la señal de Si (nAl), es decir, la señal de RMN causada por átomos de silicio con un número n de átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación.

### **DESALUMINACIÓN EN LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA**

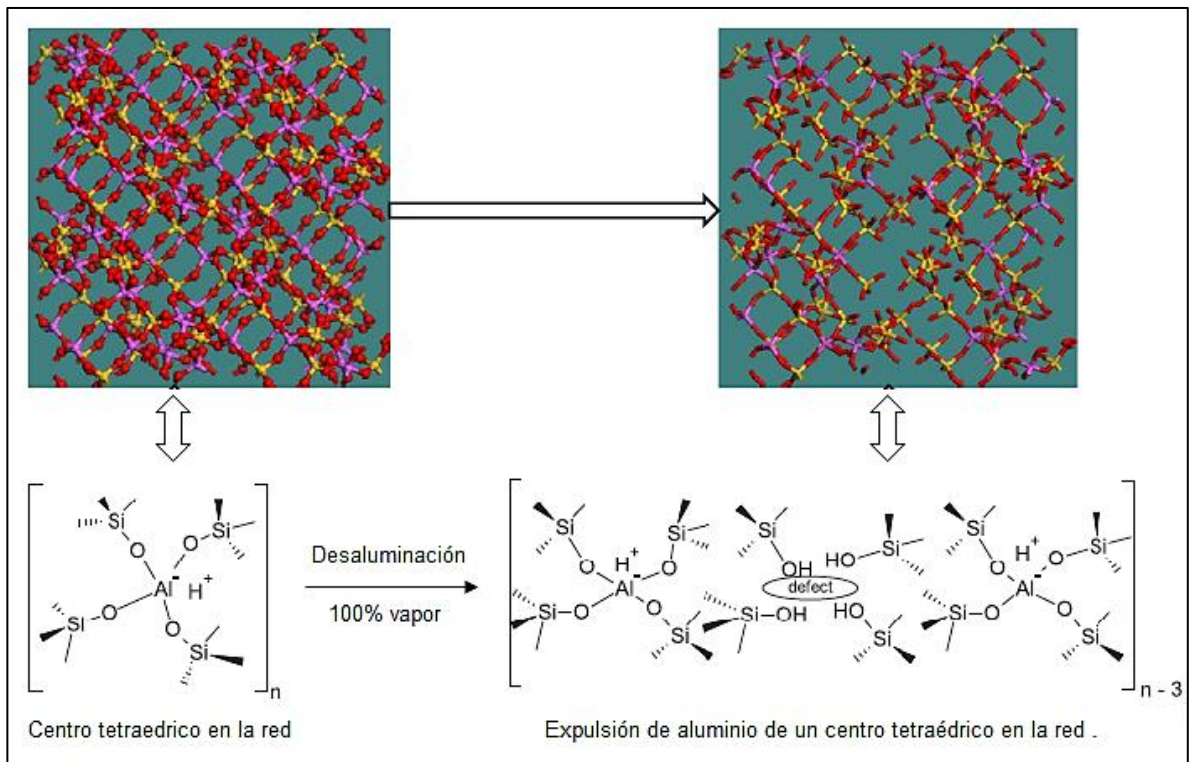
La síntesis de la zeolita Y genera un material altamente cristalino que contiene  $Na^+$  como catión compensador de carga. La red generalmente rica en aluminio, tiene una relación de Si/Al de alrededor de 2,5 - 2,9 (es decir, 55 de cada 192 átomos tetraédricos en la celda unitaria son de Al). Para hacer que la zeolita sea activa como un catalizador ácido, se debe sustituir el  $Na^+$  por  $H^+$  y obtener su forma ácida. Esto no puede lograrse simplemente por tratamiento con ácido acuoso porque el enrejado de Al es susceptible al ataque por ácidos; el método que se emplea generalmente procede en dos etapas como sigue. El primero implica el intercambio con  $NH_4^+$  por lavado varias veces con una solución acuosa caliente de una sal de amonio tal como el nitrato. El segundo, implica el calentamiento del material para liberar  $NH_3$ , produciendo la forma  $H^+$  de la zeolita.

La zeolita HY sintetizada de esta manera es generalmente muy reactiva para ser útil como catalizador: la concentración de sitios ácidos de Brønsted es tan grande que las moléculas de sustrato con frecuencia reaccionan varias veces, a menudo generando productos secundarios atrapados no volátiles, altamente carbonáceos (conocidos genéricamente como coque) que desactiva rápidamente el catalizador por quimisorción en sitios activos y al obstruir físicamente los canales del cristal. En consecuencia, la zeolita, normalmente se somete a un pre-tratamiento para disminuir la densidad de sitios ácidos. Esto se logra mediante la eliminación de una proporción de los átomos de  $^{27}Al$  presentes en la red. El tratamiento para expulsar el  $^{27}Al$  de la red se puede realizar mediante dos maneras; la primera se conoce como desaluminación hidrotérmica en donde se realiza una calcinación que implica el tratamiento con una atmósfera de vapor de agua a 300 a 600 ° C durante aproximadamente 30 minutos. La segunda es por medio de un agente

químico que sustituye  $^{29}\text{Si}$  por  $^{27}\text{Al}$  en la red, este proceso a menudo se describe como la estabilización química o ultraestabilización. Los reactivos típicos utilizados son  $\text{SiCl}_4$  (vapor) o  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (en solución acuosa).<sup>31,32</sup> una vez realizada la desaluminación de la red de la zeolita, el Al extrared se extrae total o parcialmente con EDTA o ácido clorhídrico diluido.<sup>21</sup>

La Figura 13 muestra un esquema de lo que sucede a la estructura de la zeolita cuando los átomos de aluminio son desplazados.

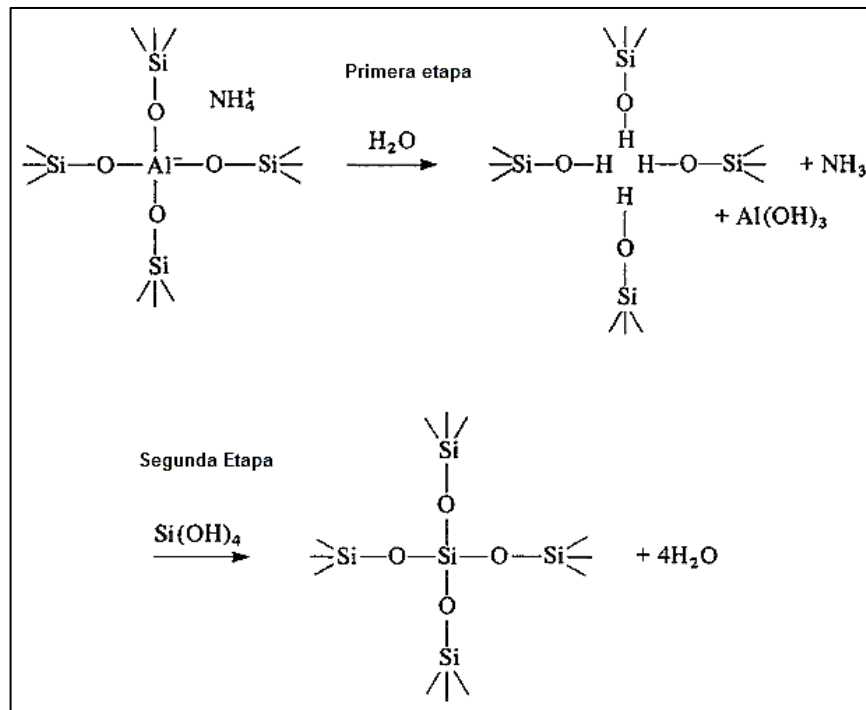
**Figura 13. Formación de defecto/vacante en la red de la zeolita por tratamiento con vapor.**<sup>33</sup>



Cabe aclarar que la desaluminación no es el único proceso que ocurre durante estos tratamientos post-síntesis. La migración de sílice para llenar los huecos dejados por la desaluminación también se ha sugerido como un factor en la estabilización y tal migración es sensible al método de desaluminación empleado,

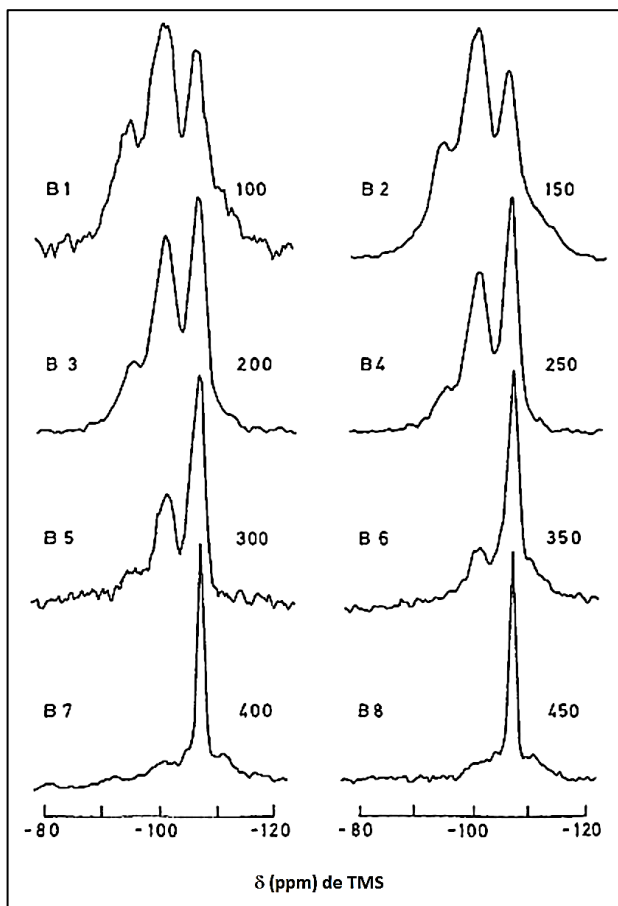
esto garantiza que la estructura no se vuelva amorfa y pierda su cristalinidad este proceso se observa en la Figura 14.<sup>34</sup>

**Figura 14. Vacantes creadas por la expulsión de Aluminio de la red ocupadas por Silicio.<sup>31</sup>**



La RMN-<sup>29</sup>Si AMG puede ser usada para monitorear la desaluminación. En la Figura 15, B1 a B8, se observan los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de una zeolita Y de relación Si/Al = 2,6 (Figura 15.B1) que se desalumina por tratamiento con vapor de  $\text{SiCl}_4$  durante 4 horas. Se aprecia como a medida que aumenta la temperatura de desaluminación, los picos correspondientes a Si (4Al), Si (3Al), Si (2Al), Si (1Al) disminuyen significativamente y la señal asignada a Si (0Al) incrementa considerablemente al desaluminar la zeolita.<sup>35-37</sup>

Figura 15. Espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de las muestras desaluminadas con vapor de SiCl<sub>4</sub>. Las temperaturas en °C.<sup>31</sup>

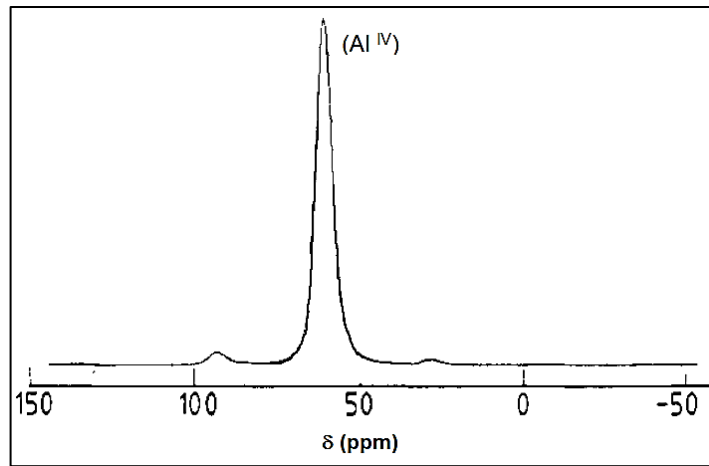


La aplicación de un tratamiento de calcinación más severo por lo general conocido simplemente como vapor (atmósfera típicamente de 100 % de vapor a 800 °C durante 5 horas) da como resultado el desplazamiento de casi todos los átomos de Al de la red a un entorno extrared y la destrucción sustancial de la red, generando cavidades conocidas como mesoporos que tienen dimensiones del orden de 100 Å. Se cree que estos cambios pueden asemejarse a los que ocurren en un período de meses durante la fase de regeneración del ciclo catalítico utilizado en los reactores comerciales, en el que el coque atrapado en la zeolita se libera por la quema en una corriente de aire que contiene 10- 20 % de vapor de agua a 650 - 750 °C.<sup>32</sup>

**4.5.5. RMN-<sup>27</sup>Al AMG.** El <sup>27</sup>Al es un núcleo muy atractivo para los estudios de RMN en zeolitas debido a su directa participación en la formación de sitios ácidos (Si-OH-Al) y la facilidad con la que los espectros se pueden medir. Esto se debe tanto a una relación magnetogírica ( $\gamma$ ) alta para el <sup>27</sup>Al, como a la abundancia natural de 100% y la rápida relajación característica de muchos núcleos cuadrupolares. Tiene un spin  $I = 5/2$ , y por tanto un momento cuadrupolar nuclear derivado de una distribución de carga eléctrica nuclear no esférica que se puede acoplar con el gradiente de campo eléctrico presente en el núcleo, esto es un factor importante en la medición de los espectros de <sup>27</sup>Al ya que la presencia de dichas interacciones cuadrupolares complican las interpretaciones teóricas y experimentales de los espectros.<sup>20</sup> En las muestras micro-cristalinas, las resonancias individuales de las orientaciones aleatorias en polvo se unen para dar lugar a un muy amplio espectro que, en casos extremos puede ser indistinguible de la línea base. La magnitud de esta interacción empuja todas las demás interacciones que el núcleo pueda experimentar tales como desplazamiento químico y acoplamiento dipolares.<sup>29</sup>

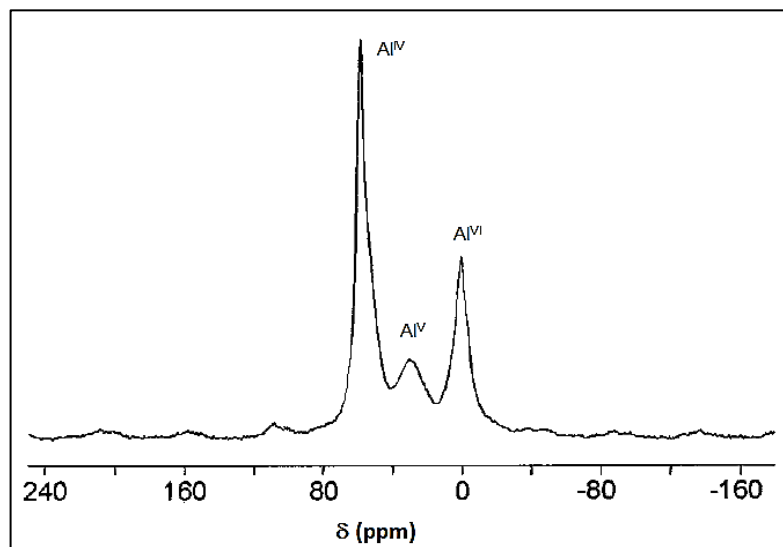
Los espectros de RMN-<sup>27</sup>Al AMG de zeolitas Tipo FAU son, en general, mucho más simples que sus homólogos de <sup>29</sup>Si ya que según la regla de Loewenstein's, la formación de enlaces Al-O-Al en la estructura de zeolitas está prohibida y existen exclusivamente unidades de Al tetraédrico (Al(OSi)<sub>4</sub>) en la red de la zeolita.<sup>30</sup> Sólo pequeños ensanchamientos de línea y cambios de línea cuadrupolar se observan debido a las pequeñas desviaciones de la simetría tetraédrica de las unidades AlO<sub>4</sub>, en consecuencia, una sola línea comparativamente estrecha a un  $\delta = 60$  ppm correspondiente a especies de aluminio tetracoordinado (Al<sup>IV</sup>), debería observarse en los espectros de RMN-<sup>27</sup>Al AMG para zeolitas Y no tratadas (Figura 16):<sup>31</sup>

**Figura 16. Espectro de RMN-<sup>27</sup>Al AMG para una zeolita Y no tratada.**



Sin embargo cuando las zeolitas se someten a un tratamiento de desaluminación de la estructura, los espectros de RMN-<sup>27</sup>Al AMG dejan ver dos señales adicionales asignadas a especies de aluminio extrared, una a 0 ppm para especies de aluminio de coordinación octaédrica (AlO<sub>6</sub>) (Al<sup>VI</sup>) y otra a 30 ppm asignada a aluminios pentacordinados (Al<sup>V</sup>) a causa probablemente de distorsiones de las especies de Al<sup>IV</sup> en la red, un ejemplo de esto se observa en la Figura 17.<sup>35,38-41</sup>

**Figura 17. Espectro de RMN-<sup>27</sup>Al AMG de una Zeolita USY.<sup>35</sup>**



## 5. ESTADO DEL ARTE

La importancia catalítica de las zeolitas tipo FAU ha suscitado numerosas investigaciones sobre la naturaleza física y química de estos aluminosilicatos cristalinos. El papel que han desempeñado y continúan ejerciendo en la catálisis por cationes asociados en la red de la zeolita es también de interés y ha recibido considerable atención, esta capacidad de las zeolitas para someterse a intercambio de iones es una de sus propiedades más importantes y permite modificar el campo eléctrico en el interior de los cristales de la zeolita, que a su vez modifica las propiedades adsorbentes y catalíticas que la convierte en un material más útil que en su forma simple.

Comenzaremos por los hallazgos más relevantes que tienen relación con el inicio y desarrollo de los procesos de intercambio.

Entre 1845 y 1937 investigadores intentaron sintetizar las primeras zeolitas, debido a sus propiedades únicas de fisisorción. En 1940 Richard M. Barrer hizo reaccionar minerales de leucita y analcima con soluciones acuosas de cloruro de bario a temperaturas entre 180 - 270° durante seis días obteniendo cabasita sintética. En 1948, Barrer fue capaz de sintetizar zeolitas a partir de soluciones sintéticas de aluminato de sodio, ácido silícico, y carbonato de sodio.<sup>42</sup> Linde sintetizó por primera vez zeolita X y Y; el intercambio de iones, por primera vez fue efectuado en 1956 por Barrer, el cual permitió separaciones de iones interesantes y útiles.<sup>4</sup>

Hacia la década de 1960 se dio inicio a la caracterización de las zeolitas faujasita empleando técnicas como difracción de rayos x y espectroscopia infrarrojo. En 1962 Freeman y Stamires, estudiaron las relaciones molares de sílice a alúmina

de las zeolitas X y Y, encontrando relaciones entre 2,1 a 3,0 y 3,0 a 5,2, respectivamente. Establecieron que para una zeolita dada, a medida que aumenta la relación de sílice a alúmina, los sitios de cationes situados en las grandes cavidades son despoblados con preferencia a los situados en las cavidades más pequeñas.<sup>43</sup> En 1963 Smith definió a una zeolita como un aluminosilicato cuya estructura tridimensional tiene cavidades ocupadas por grandes iones y moléculas de agua, los cuales tienen libertad de movimiento permitiendo intercambio iónico y deshidratación reversible.<sup>44</sup> Hacia 1968 Liengme, et al., reportaron las primeras investigaciones de la acidez de una zeolita Y realizando un intercambio catiónico. Estos autores mostraron que la acidez de la zeolita HY es principalmente acidez de tipo Brönsted, la cual puede ser convertida a acidez de Lewis mediante una deshidroxilación.<sup>45</sup>

En el año 1968, Olson estudió el intercambio de zeolitas tipo FAU con iones de Níquel (II) y encontró mediante análisis de DRX que los iones ocuparon las dos terceras partes de los sitios SI y en estos sitios presentaron una coordinación octaédrica casi perfecta con oxígenos marco (Ni-O, 2,29 Å). Los iones de níquel restantes se distribuyeron en las posiciones de los sitios SI', SII y SII'.<sup>46</sup>

Iniciando la década de 1970 se realizaron las primeras modificaciones químicas a las zeolitas por la compañía Grace (EE.UU) con la finalidad de aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica, la zeolita Y se sometió a un tratamiento con vapor de agua a altas temperaturas. El material resultante presentó una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, por lo que se denominó zeolita Y ultra-estable (USY Ultrastable Steaming Zeolite Y). Además se observó que su estructura era más rica en Si y presentó una mayor relación Si/Al.<sup>47</sup>

Maes y Cremers en 1974 investigaron el intercambio iónico de los iones de metales de transición divalentes  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  en zeolitas sintéticas NaX o NaY usando soluciones 0,01N a 5, 25 y 45° C. A pesar de que el radio iónico es

casi idéntico para los 4 iones, encontraron una marcada diferencia en las isotermas de intercambio. Los límites máximos de carga dependieron de la temperatura y no fueron coherentes con el modelo estático de una capacidad de intercambio definido en las grandes cavidades, es decir, 82% y 68% en X e Y respectivamente. La selectividad en las pequeñas jaulas dependió de la ocupación y el tipo de ion presente en las grandes cavidades y viceversa. Hallaron que la selectividad global de las zeolitas X e Y para iones divalentes de metales de transición aumento en el siguiente orden: Ni <Co <Zn <Cu. Además de las características de hidratación de iones y radio iónico el intercambio se rigió por la capacidad de coordinación del ion metálico de transición.<sup>48</sup>

Bae y Seff en el año 2000 encontraron al intercambiar una zeolita Y con soluciones acuosas de mezclas de la sal cloruro de níquel y acetato de níquel que los iones de Níquel (II) a medida que el grado de deshidratación aumento, ocuparon el sitio I y los dos sitios en la jaula de sodalita preferentemente, pero cuando se rehidrato la zeolita intercambiada el 42% de los iones de níquel migro a la supercavidad.<sup>49</sup> En el mismo año Weidenthaler y Schmidt intercambiaron una zeolita NaY con soluciones de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , variando el tiempo de intercambio (de 10 a 120 min), la temperatura de intercambio ( 70 y 90 °C) y repitiendo los intercambios 5 veces, con esto encontraron que las repeticiones de los intercambios conllevan a un aumento en la cantidad de iones intercambiados al igual que un aumento en la temperatura, en cuanto al tiempo, el equilibrio de intercambio se obtuvo entre los 15 a 30 min.<sup>50</sup>

Un estudio interesante realizado por Sohn y Park en el año 2001 en donde desaluminaron una zeolita Y con vapor de  $\text{SiCl}_4$  y obtuvieron zeolitas de relación Si/Al de 4,8 a 48,1 que posteriormente intercambiaron con soluciones acuosas de  $\text{NiCl}_2$ , encontrando que a medida que se desaluminó la zeolita, es decir, se expulsaron átomos de  $^{27}\text{Al}$  de la red, el níquel intercambiado por celda unidad disminuyó.<sup>51</sup>

Zanjanchi y Ebrahimian en el año 2008 trabajaron intercambiando una zeolita NaY de relación Si/Al=2,6, primero la convirtieron a la forma NH<sub>4</sub>Y, posteriormente le realizaron un tratamiento con (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> para desaluminar la red de la zeolita. El intercambio con iones de níquel (II) lo llevaron a cabo por dos métodos en estado sólido y en medio acuoso utilizando NiCl<sub>2</sub>. En primer lugar, encontraron mediante DRX que la desaluminación causó una disminución en la cristalinidad de la zeolita. En segundo lugar, hallaron mediante el intercambio iónico en estado sólido, que se logró un alto grado de intercambio de Ni<sup>2+</sup>, mientras que, el intercambio llevado a cabo con la sal de níquel en solución acuosa generó un bajo e incompleto porcentaje de intercambio; la causa de lo anterior se debe a que en medio acuoso los cationes de Ni<sup>2+</sup> aumentan de tamaño como resultado de la hidratación. En este caso, los cationes pueden ocupar sólo posiciones cercanas a la apertura de los poros en la zeolita.<sup>52</sup>

Recientemente Lin et al., 2014 realizaron el intercambio de una zeolita NaY variando la concentración en solución acuosa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de 5 a 200 mM, de esta manera concluyeron que la zeolita intercambiada con soluciones de diferente concentración, presentaron a bajas concentraciones de sal en solución (5 y 20 mM) un bajo porcentaje de intercambio iónico (0,8 y 3,1 % respectivamente) y que hubo una concentración de máximo intercambio aproximadamente en 60mM en donde el níquel alcanzo un 6,8 % de intercambio y luego con el aumento de esta concentración a 200 mM el % de níquel intercambiado varió muy poco pasando a 7 %.<sup>53</sup>

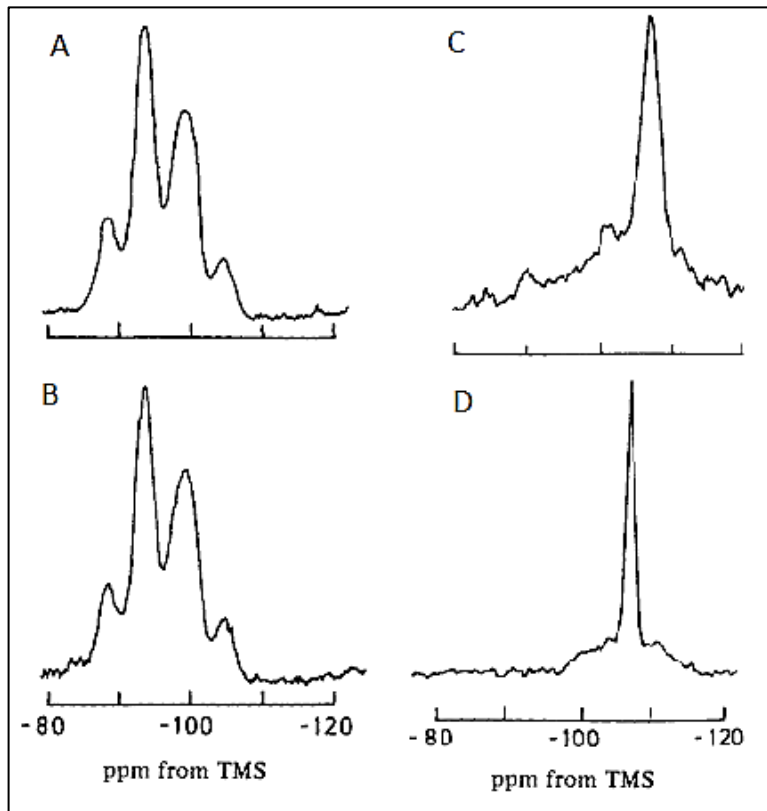
La otra parte que se expondrá a continuación es el surgimiento de la RMN de estado sólido como herramienta fundamental en el estudio y caracterización de las zeolitas y su acidez.

Al inicio de la década de los 1980 se introdujo la Resonancia Magnética Nuclear de estado sólido para la caracterización de los grupos ácidos en zeolitas por

Freude, Hunger y Pfeifer (1983), describieron la acidez de zeolitas y superficies sólidas por dos cualidades independientes: (i) la fuerza acida, que se definió como la capacidad del protón hidroxilo para protonar una molécula adsorbida; y (ii) la concentración de protones hidroxilo que fueron accesibles a las moléculas adsorbidas.<sup>54</sup> Al siguiente año aplicaron RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>27</sup>Al para medir el número de grupos OH presentes en zeolita HY encontrando tres señales diferentes las cuales representaron los posibles grupos OH estructurales, encontrando que la deshidroxilación de la zeolita es acompañada en todos los casos por un proceso de desaluminación correspondiente.<sup>26</sup>

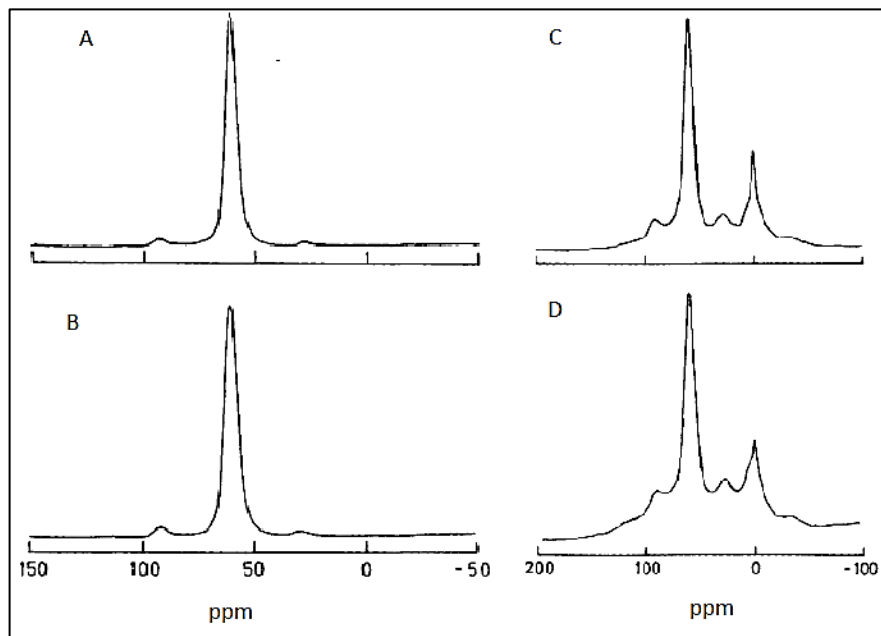
Después Klinowski et al., 1985, estudiaron el efecto de la desaluminación en la estructura de la zeolita Y por RMN-ES, debido al amplio uso de estos materiales en la industria petrolera como catalizadores en procesos de HC y FCC, la desaluminación es realizada dado que las zeolitas de baja relación Si/Al presenta estabilidad térmica insuficiente y una acidez excesiva y por ende una zeolita de relación Si/Al > 5 presenta una estabilidad térmica más alta, poros de mayor tamaño y exciben alta estabilidad en procesos de HC. La desaluminación de la estructura se llevó a cabo mediante dos formas distintas y con zeolitas de diferente relación Si/Al, la primer forma fue tomando 250 g de zeolita Na-NH<sub>4</sub>-Y de relación Si/Al=2,54 (Figura 18A) y sometiéndola a vapor de agua durante 2 horas, la segunda forma realizada fue con una zeolita Na-Y de relación Si/Al= 2,60 (Figura 18B) mediante tratamiento con vapor de SiCl<sub>4</sub> durante 4 h. Como resultado encontraron que las zeolitas Y desaluminadas presentaron por RMN-<sup>29</sup>Si AMG una disminución progresiva de la intensidad de las señales de Si (1Al) Si (2Al), Si (3Al) respecto a la señal de Si (0Al), la cual aumenta en intensidad (Figura 18C y 18D).

Figura 18. Espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG. A. Zeolita Y Si/Al=2,54. B. Zeolita Y Si/Al=2,60. C. Zeolita Y Si/Al=2,54 desaluminada hidrotérmicamente. D. Zeolita Y Si/Al=2,60 desaluminada con vapor de SiCl<sub>4</sub>.<sup>31</sup>



El apoyo de la anterior interpretación realizada por los autores fue proporcionada por los resultados obtenidos por RMN-<sup>27</sup>Al AMG puesto que en los espectros de las zeolitas desaluminadas aparecen señales de especies de aluminio octaédrico extrared como se aprecia en la Figura 19.<sup>31</sup>

Figura 19. Espectros de RMN-<sup>27</sup>Al AMG. A. Zeolita Y Si/Al=2,54. B. Zeolita Y Si/Al=2,60. C. Zeolita Y Si/Al=2,54 desaluminada hidrotérmicamente. D. Zeolita Y Si/Al=2,60 desaluminada con vapor de SiCl<sub>4</sub>.<sup>31</sup>



Un estudio similar al anterior en donde mediante RMN-ES se corroboró la relación Si/Al de la red y se pudo conocer por la forma de los espectros que una zeolita es desaluminada fue hecho por Katada et al., 2004.<sup>55</sup>

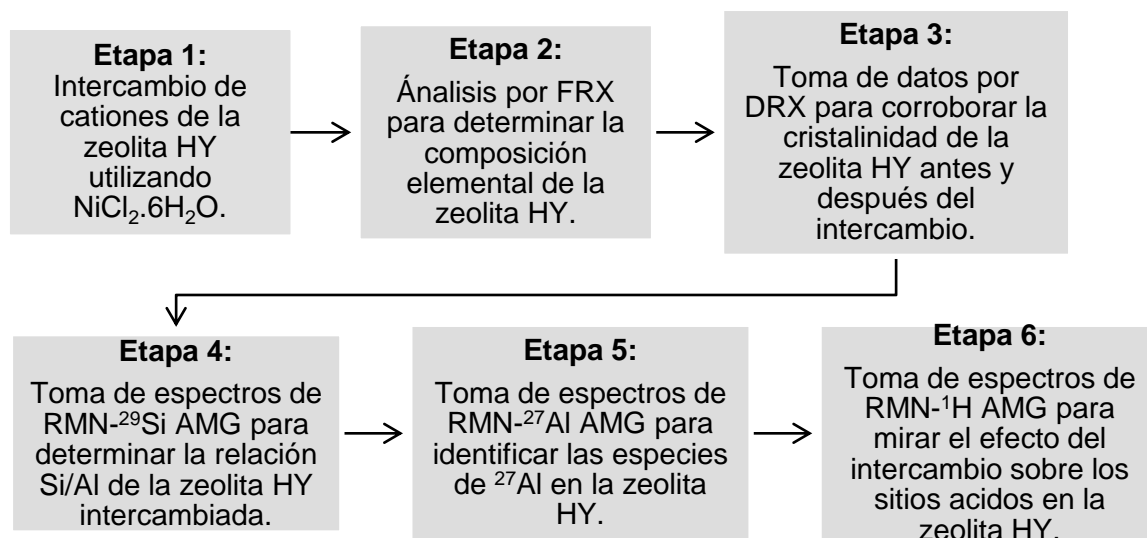
Kennedy et al., 2004, realizaron una cuantificación de protones con el fin de estudiar la acidez de una zeolita mediante RMN-<sup>1</sup>H AMG, para llevar a cabo este análisis fue necesario calcinar y deshidratar la muestra antes de la medición ya que cualquier cantidad de agua (por ejemplo, 0,5 mmol / g) superara la señal de los protones en las mediciones por RMN-<sup>1</sup>H AMG hasta el punto en que no es posible determinar la acidez de Bronsted cuantitativamente, la deshidratación de las muestras calcinadas se hizo colocando la muestra en un rotor y elevando gradualmente la temperatura, bajo vacío, a 400 °C. La cantidad de protones en cada muestra se determinó comparando directamente el área espectral

experimental a la de un patrón externo el Q8M8 (octakis(trimethylsiloxy)-silesquioxane).<sup>56</sup>

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este estudio se llevó a cabo según el esquema que aparece en la Figura 20.

**Figura 20. Diagrama de bloques para la metodología utilizada en este trabajo.**

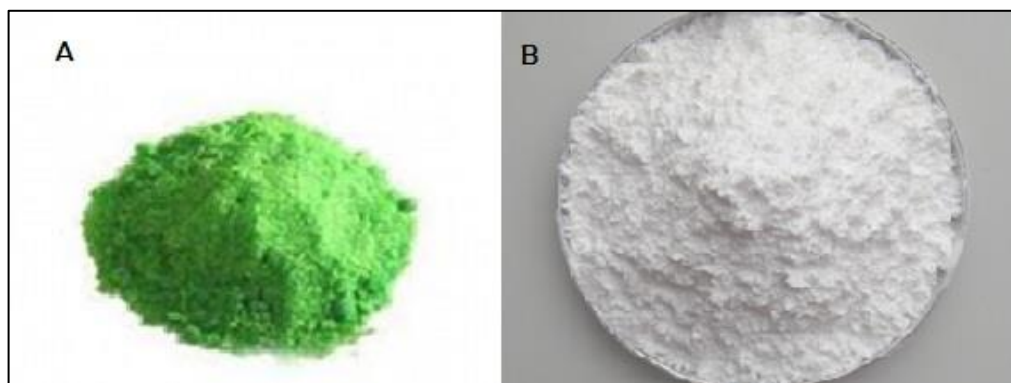


### 6.1. REACTIVOS UTILIZADOS

Los dos reactivos principales usados para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo se muestran en la Figura 21. La Figura 21A, muestra la sal de cloruro de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de color verde claro que fue proporcionada por el almacén de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander (UIS) y la Figura 21B, muestra la zeolita HY que presentó las siguientes

especificaciones: tamaño de celda 24,38 Å, relación Si/Al de 2,7 (CIC ~ 52 cargas por celda unidad) y área superficial específica de 660 m<sup>2</sup>/g.

**Figura 21. Reactivos. A. Cloruro de Níquel Hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O). B. Zeolita HY de relación Si/Al = 2,7**



### 6.2. ETAPA 1: Intercambio de cationes de la Zeolita H-Y utilizando NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O

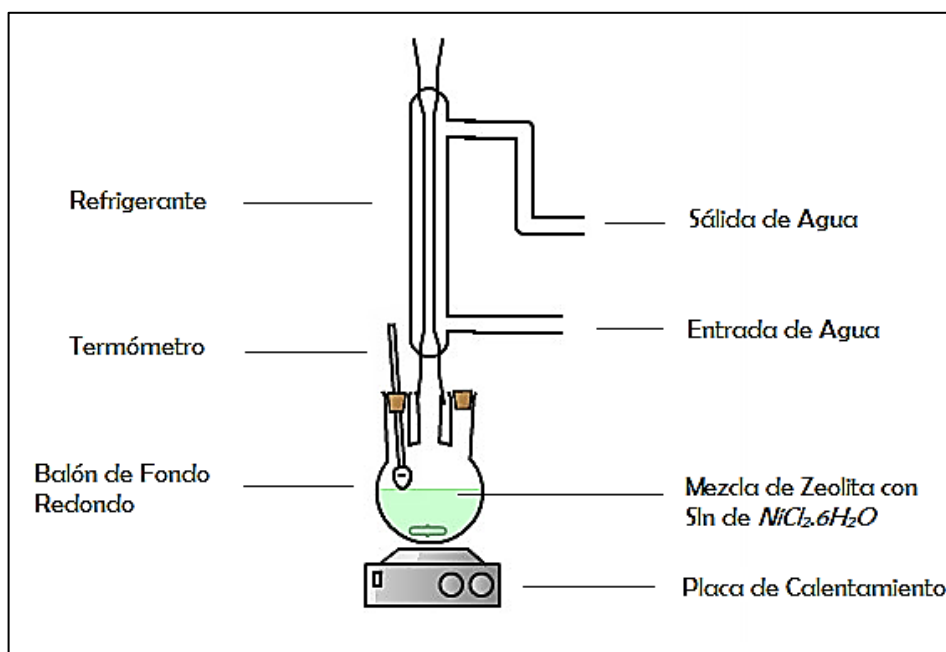
Se realizaron intercambios con iones de Ni<sup>2+</sup> usando soluciones de la sal cloruro de níquel hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) a tres concentraciones diferentes, cada intercambio se repitió 4 veces con el fin de lograr un aumento en el porcentaje de cationes de níquel intercambiados.<sup>50</sup> En la Tabla 4 se muestran las características de los intercambios.

**Tabla 4. Características de los intercambios en la zeolita HY.**

Intercambio	Peso zeolita (g)	Concentración de (NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O) (mM)	Volumen SIn (mL) Agua Tipo 1
1	2	20	70
2	2	60	70
3	2	120	70

Los intercambios de protones en los sitios ácidos en la red de la zeolita por los cationes de níquel se realizaron mediante procesos de reflujo, el montaje usado aparece en la Figura 22 a continuación.

**Figura 22. Montaje de reflujo utilizado para realizar los intercambios.**



Como se observó en la Figura 22, en un balón de fondo redondo se depositó la zeolita HY y se adicionó gota a gota y con agitación constante (350 rpm) la solución de la sal, se inició el calentamiento hasta alcanzar los  $100^{\circ}C$ , esta temperatura se controló con termómetro y se mantuvo por 2 horas; una vez terminado el tiempo de intercambio y fría la mezcla se filtró la zeolita en un montaje de vacío con papel de filtro franja azul y se dejó en un desecador, finalmente la muestra se secó a  $110^{\circ}C$  por 12 h (velocidad de calentamiento  $2^{\circ}C / min$ ) y se calcinó a  $500^{\circ}C$  por 3 horas (velocidad de calentamiento  $10^{\circ}C / min$ ) y posteriormente se llevó a los análisis previos.

Las muestras intercambiadas se identificaron a lo largo del desarrollo del presente trabajo así:

- Zeolita HY pura: Zeolita HY pura,
- Zeolita HY intercambiada con solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  20mM = NiY: 20mM,
- Zeolita HY intercambiada con solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  60mM = NiY: 60mM,
- Zeolita HY intercambiada con solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  120mM = NiY: 120mM.

El pH registrado en cada intercambio a diferente concentración de sal se muestra en la Tabla 5:

**Tabla 5. pH registrado en los procesos de intercambio.**

[Solución]	pH <sub>inicial</sub>	pH <sub>final</sub>
NiY:20mM	4,4	4,3
NiY:60mM	4,5	4,3
NiY:120mM	4,6	4,4

La zeolita intercambiada con níquel presento un color verdoso al final del proceso de intercambio de iones y blanco rosado después del secado, el comportamiento del color de la zeolita fue acorde con lo que reporta la literatura.<sup>38</sup>

### **6.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**

#### **6.3.1. ETAPA 2: Análisis por FRX para determinar la composición elemental de la zeolita Y.**

##### **SISTEMA DE MEDICIÓN**

- Los análisis cuantitativos se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a Uranio (U), en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.
- Tipo de detector: Centelleo (elementos pesados) y Flujo (elementos livianos).
- Fuente de rayos-X: Tubo de Rodio (Rh).
- Goniómetro: De alta precisión para ángulos theta y 2 theta.

#### TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

- La muestra se consideró como matriz oxidada por lo que no se le realizó ningún tratamiento posterior después de terminado el tratamiento de intercambio (Secado a 110° C por 12 h y calcinación a 500° C por 4 h).

#### **6.3.2. ETAPA 3: Caracterización por Difracción de Rayos x.**

##### **Preparación de la Muestra:**

Las muestras no se trataron previamente para la medición. Los especímenes seleccionados de cada muestra se montaron en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

##### **Medición por Difracción de Rayos X:**

Las mediciones se realizaron en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las condiciones descritas en la Tabla 6

**Tabla 6. Parámetros de medición por DRX.**

PARÁMETRO	DATOS
Voltaje	40(kV)
Corriente	30(mA)
Rendija de Divergencia	0.6mm
Rendijas Soller Primario	2.5°
Muestreo	0,01526° 2 theta
Rango de Medición	3,5-70° 2 theta
Radiación	CuK $\alpha$
Filtro	Níquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	No
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	3,3 segundos

Para el refinamiento o indexado de los datos se emplearon los programas Powder X, Dicvoll, Chekcell y NBS, por medio de los cuales se buscó medir parámetros como sistema cristalino, grupo espacial, índices de Miller (h, k, l), valores  $2\theta$  y constantes de celda experimentalmente por DRX para la zeolita Y en estudio y evaluarlos con los reportados en la literatura; se determinaron de igual manera las figuras de mérito  $F_N$  y  $M_{20}$  que son índices de la calidad de los datos y de la calidad del indexado, respectivamente.

**6.3.3. ETAPA 4: Toma de espectros de RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG para determinar la relación Si/Al de la zeolita intercambiada.** Para llevar a cabo la medición de los espectros de las diferentes técnicas como son: RMN AMG de  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{27}\text{Al}$ , y  $^1\text{H}$ , se hizo uso del equipo de 400MHz (9,4T) marca Bruker, con una sonda de 4mm de hasta 15 KHz de giro, disponible en las instalaciones del Parque Tecnológico de Guatiguará (UIS).

Para RMN-<sup>29</sup>Si AMG los espectros se obtuvieron a una frecuencia de resonancia de 79,49 MHz; una velocidad de giro (MAS) de 13 KHz; un pulso de excitación de ( $\pi/2$ ) de 0,450  $\mu$ s; con una potencia de pulso de 140 Watt, delay (D1) de 0,25s y 262,144 scans.

**6.3.4. ETAPA 5: Toma de espectros de RMN-27Al AMG para identificar las diferentes especies de 27Al en la muestra.** Los espectros fueron obtenidos a una frecuencia de resonancia de 104,2 MHz; una velocidad de giro (AMG) de 13 KHz; un pulso de excitación simple ( $\pi/2$ ) de 1  $\mu$ s; una potencia de pulso de 100 Watt; delay (D1) de 1s y 16384 scans.

**6.3.5. ETAPA 6: Toma de espectros de RMN-1H AMG para estudiar el efecto del intercambio sobre la acidez de Bronsted en la zeolita.** Los espectros fueron obtenidos a una frecuencia de resonancia de 400,1 MHz; usando una referencia externa de adamantano a 1,7 ppm. Las muestras se deshidrataron a 140°C a vacío de 0.0001 torr por 24 h (rampa de 2°/min); la velocidad de giro (AMG) fue de 14 KHz; un pulso de excitación ( $\pi/2$ ) de 2,720  $\mu$ s; una potencia de pulso de 100 Watt; delay (D1) de 1s y 124 scans. Para cuantificación se empleó como estándar externo Q8M8 (señal de referencia 0,3 ppm).

## 7. RESULTADOS

### 7.1. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA INTERCAMBIADA POR FRX

En la Tabla 7 se describieron los resultados de la cuantificación de Aluminio, Silicio y Níquel que se obtuvieron por FRX de longitud de onda dispersiva de las muestras de zeolita pura e intercambiada, organizados de mayor a menor concentración.

**Tabla 7. Cuantificación elemental por FRX de silicio, aluminio y níquel.**

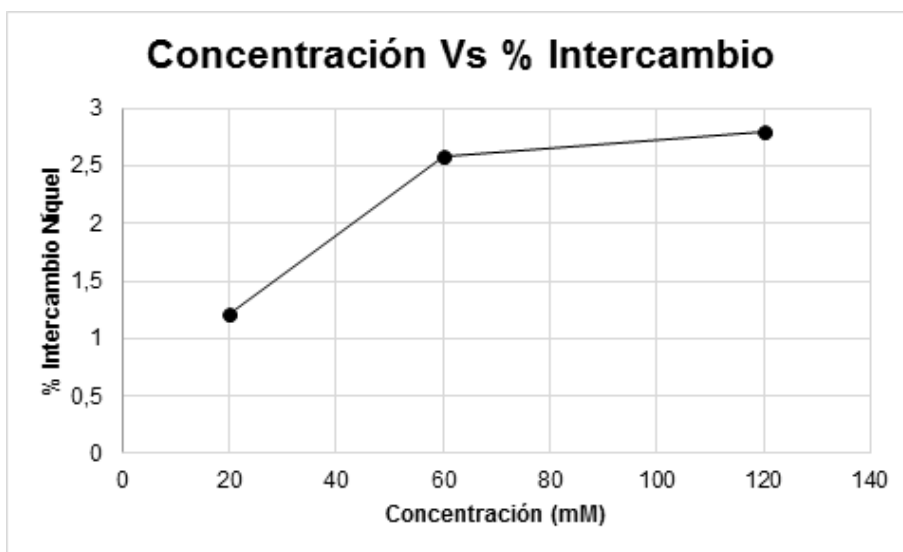
	Elemento	Número Atómico (Z)	Concentración %	Relación Si/Al
<b>ZHY Pura</b>	Si	14	35,5	2,7
	Al	13	12,7	
<b>NiY: 20mM</b>	Si	14	35,5	2,8
	Al	13	11,9	
	Ni	28	1,2	
<b>NiY:60mM</b>	Si	14	34,4	2,7
	Al	13	12,2	
	Ni	28	2,6	
<b>NiY:120mM</b>	Si	14	34,4	2,8
	Al	13	12,0	
	Ni	28	2,8	

**7.1.1. Relación Si/Al Obtenida Por FRX.** De acuerdo con los resultados obtenidos por FRX expuestos en la Tabla 7 se determinó la relación Si/Al de la zeolita en estudio y se encontró que es 2,7; esta relación se halló con el contenido de Si y Al presente en toda la muestra y es un índice de qué tipo de zeolita se estudió; como lo reportan varios autores, esta relación corresponde a una zeolita Tipo HY, la posterior confirmación de la relación Si/Al en la red y por ende el tipo

de zeolita en estudio se realizó por la técnica de RMN-29Si AMG de estado sólido en donde la relación se determinó de acuerdo a variaciones en la composición, distribución y ordenación de enlaces Si-O-Al o Si-O-Si en la red estructural de la zeolita.

**7.1.2. Porcentaje De Intercambio De Níquel.** Por otra parte se analizó el porcentaje de intercambio de  $\text{Ni}^{2+}$  y se evidenció que a medida que aumentó la concentración de la solución de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  aumentó el porcentaje de  $\text{Ni}^{2+}$  intercambiado en la zeolita, en la Figura 23 se muestra cómo aumentó significativamente el porcentaje de intercambio de 20 a 60 mM (pasó de 1,2 a 2,6 %) mientras que el aumento de la concentración de 60 a 120 mM causó un cambio leve en el porcentaje de intercambio, de 2,6 a 2,8 %, lo que sugirió que la carga de  $\text{Ni}^{2+}$  se puede controlar mediante la variación de la concentración de la sal en solución que se usó en los procesos de intercambio y además se encontró un límite de máximo intercambio el cual fue alrededor de la concentración de 60 mM y a partir de esta concentración un aumento hasta 120 mM no conllevó un incremento considerable en el porcentaje de intercambio catiónico.

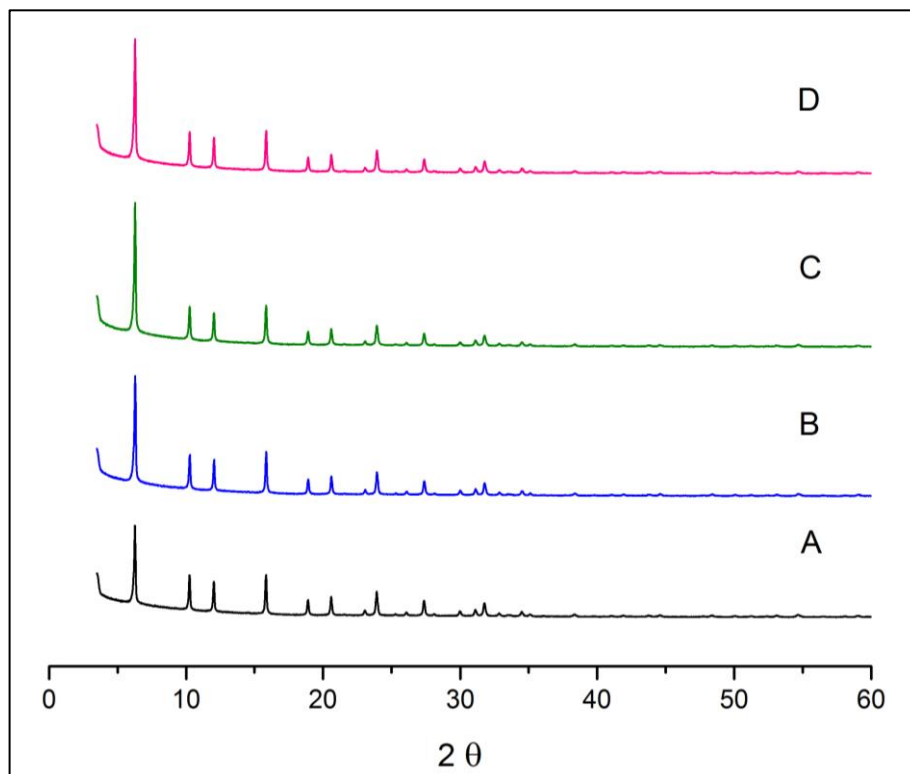
**Figura 23. Comportamiento del porcentaje de intercambio de níquel frente a la concentración de la sal en solución.**



## 7.2. CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA INTERCAMBIADA POR DRX

Los patrones de DRX en polvo de las muestras de zeolita Y que se intercambiaron con níquel, después de la calcinación se midieron con el fin de investigar si la estructura de la zeolita se conservó después del intercambio de los protones por níquel. En la Figura 24 se observa que todas las muestras exhiben patrones similares y alta cristalinidad, la similitud en los patrones de DRX y parámetros de red inicial indicaron que la estructura de la zeolita HY original se conservó sin ningún cambio importante después del intercambio de níquel realizado y seguido por el tratamiento térmico (secado y calcinación).

**Figura 24. Perfiles de DRX de la zeolita en estudio. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM.**



Mediante un tratamiento de indexado de los datos obtenidos por DRX con el uso de los programas POWDER X, DICVOLL, CHEKCELL y NBS, se corroboraron los parámetros teóricos de la zeolita en estudio; los resultados de este refinamiento de datos se tabularon en las Tablas 9-12 y se compararon con los parámetros teóricos conocidos para zeolitas de Tipo Faujasita mostrados en la Tabla 8:

**Tabla 8. Parámetros teóricos para la zeolita Tipo FAU.**

Índices de Miller			2θ	Índices de Miller			2θ	Parámetros de celda unidad
h	k	l		h	k	l		a=b=c
1	1	1	6.19	8	4	0	32.37	24,74
2	2	0	10.11	9	1	1	32.98	Sistema Cristalino
3	1	1	11.86	7	5	3	32.98	
4	0	0	14.32	8	4	2	33.19	Cúbico
3	3	1	15.61	6	6	4	33.99	Grupo espacial
4	2	2	17.56	9	3	1	34.58	
5	1	1	18.64	8	4	4	35.55	Fd3m
4	4	0	20.30	7	5	5	36.12	Ángulos α=β=γ
4	4	2	21.55	8	6	2	37.06	
6	2	0	22.73	10	2	0	37.06	90°
5	3	3	23.58	6	6	6	37.79	
4	4	4	24.93	7	7	5	40.43	
7	1	1	25.72	8	8	0	41.29	
5	5	1	25.72	11	3	1	41.79	
6	4	2	26.97	9	7	1	41.79	
7	3	1	27.70	10	6	0	42.62	
8	0	0	28.87	11	3	3	43.11	
7	3	3	29.55	9	7	3	43.11	
8	2	2	30.66	8	8	4	43.92	
6	6	0	30.66	12	4	2	47.04	
5	5	5	31.31	10	8	2	47.64	
7	5	1	31.31	13	3	1	49.28	

**Tabla 9. Resultados del indexado de la zeolita HY pura.**

Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia	Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia
h	k	l				h	k	l			
1	1	1	6.275	6.277	-0.002	4	6	6	34.479	34.501	-0.022
0	2	2	10.253	10.260	-0.007	1	3	9	35.074	35.103	-0.029
1	1	3	12.026	12.036	-0.010	2	2	10	38.334	38.358	-0.024
3	1	3	15.832	15.840	-0.008	1	1	11	41.011	41.047	-0.036
1	1	5	18.892	18.909	-0.017	0	8	8	41.880	41.912	-0.032
0	4	4	20.590	20.603	-0.013	3	3	11	43.734	43.764	-0.030
2	0	6	23.047	23.066	-0.019	0	0	12	44.546	44.586	-0.040
3	3	5	23.911	23.928	-0.017	2	8	10	48.335	48.377	-0.042
4	4	4	25.283	25.302	-0.019	1	3	13	50.004	50.041	-0.037
1	1	7	26.071	26.095	-0.024	3	3	13	51.197	51.226	-0.029
2	4	6	27.349	27.368	-0.019	1	5	13	52.372	52.391	-0.019
1	3	7	28.075	28.106	-0.031	0	2	14	53.073	53.111	-0.038
7	3	3	29.970	29.992	-0.022	3	9	11	54.633	54.670	-0.037
0	6	6	31.096	31.119	-0.023	3	3	15	59.017	59.047	-0.030
5	1	7	31.754	31.777	-0.023	13	7	7	62.173	62.202	-0.029
0	4	8	32.830	32.848	-0.018	2	0	18	69.821	69.852	-0.031
1	1	9	33.452	33.476	-0.024						
Constantes de celda a=b=c			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Ángulos $\alpha=\beta=\gamma$	F(30)		M(20)			
24,3863			Cúbico	Fd3m	90°	99.1		121.9			

**Tabla 10. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 20mM.**

Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia	Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia
h	k	l				h	k	l			
1	1	1	6.277	6.275	0.002	0	4	8	32.831	32.833	-0.002
0	2	2	10.254	10.255	-0.001	3	5	7	33.466	33.461	0.005
1	1	3	12.028	12.031	-0.003	4	6	6	34.485	34.484	0.001
3	1	3	15.832	15.833	-0.001	9	1	3	35.078	35.086	-0.008
1	1	5	18.895	18.900	-0.005	2	2	10	38.336	38.340	-0.004
0	4	4	20.589	20.593	-0.004	5	7	7	41.034	41.028	0.006
3	1	5	21.552	21.548	0.004	0	8	8	41.891	41.892	-0.001
6	0	2	23.054	23.055	-0.001	3	3	11	43.733	43.743	-0.010
5	3	3	23.913	23.917	-0.004	8	4	8	44.571	44.565	0.006
4	4	4	25.298	25.291	0.007	10	2	8	48.357	48.353	0.004
1	1	7	26.079	26.082	-0.003	13	1	3	50.014	50.016	-0.002

Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia	Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia
h	k	l				h	k	l			
6	2	4	27.352	27.355	-0.003	13	3	3	51.195	51.201	-0.006
1	3	7	28.092	28.093	-0.001	13	1	5	52.358	52.366	-0.008
7	3	3	29.974	29.978	-0.004	10	6	8	53.087	53.085	0.002
0	6	6	31.099	31.104	-0.005	11	3	9	54.637	54.643	-0.006
5	1	7	31.760	31.762	-0.002	9	9	9	59.029	59.018	0.011
Constantes de celda a=b=c			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Ángulos α=β=γ	F(30)		M(20)			
24,3785			Cúbico	Fd3m	90°	130,1		134,5			

**Tabla 11. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 60mM.**

Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia	Índices de Miller			2θ Obs Powder X	2θ calc Dicvoll	Diferencia
h	k	l				h	k	l			
1	1	1	6.273	6.273	-0.000	5	1	7	31.751	31.754	-0.003
0	2	2	10.250	10.252	-0.002	8	0	4	32.826	32.824	0.002
1	1	3	12.023	12.028	-0.005	7	3	5	33.455	33.452	0.003
3	1	3	15.827	15.829	-0.002	4	6	6	34.479	34.475	0.004
1	1	5	18.892	18.895	.	9	1	3	35.078	35.077	0.001
0	4	4	20.586	20.588	-0.002	6	6	6	38.332	38.330	0.002
6	0	2	23.053	23.049	0.004	1	1	11	40.989	41.017	-0.028
5	3	3	23.907	23.910	-0.003	0	8	8	41.869	41.881	-0.012
1	1	7	26.074	26.076	-0.002	3	3	11	43.724	43.732	-0.008
6	2	4	27.348	27.348	0.000	0	0	12	44.546	44.553	-0.007
5	3	5	28.091	28.085	0.006	10	2	8	48.340	48.340	-0.000
7	3	3	29.974	29.971	0.003	14	0	2	53.068	53.070	-0.002
0	6	6	31.096	31.096	-0.000	9	7	9	54.641	54.628	0.013
Constantes de celda a=b=c			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Ángulos α=β=γ	F(26)		M(20)			
24,3846			Cúbico	Fd3m	90°	85,1		89,1			

**Tabla 12. Resultados del indexado de la Zeolita NiY: 120mM.**

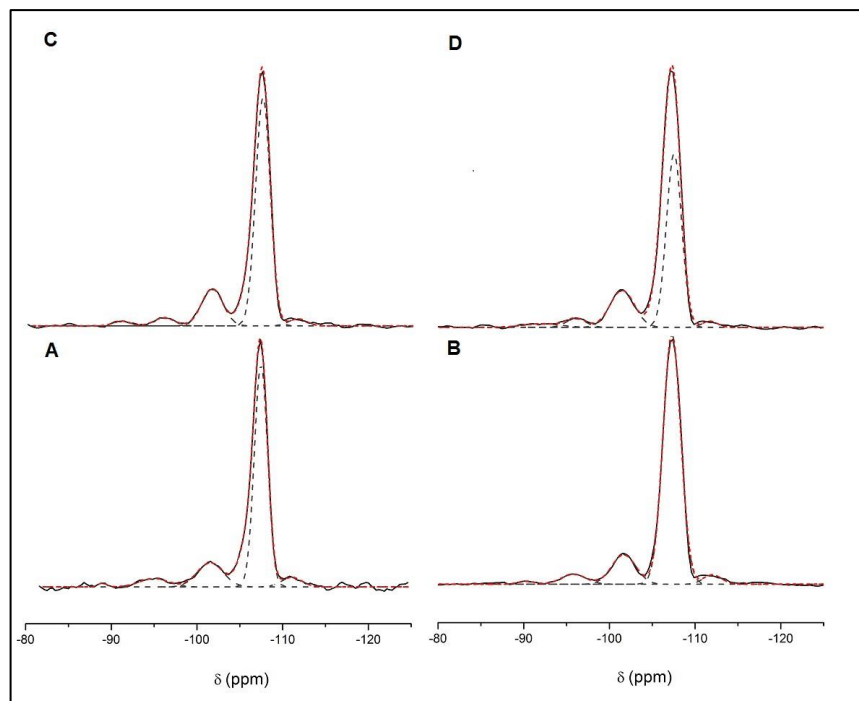
Índices de Miller			2 $\theta$ Obs Powder X	2 $\theta$ calc Dicvoll	Diferencia	Índices de Miller			2 $\theta$ Obs Powder X	2 $\theta$ calc Dicvoll	Diferencia
h	k	l				h	k	l			
1	1	1	6.275	6.275	-0.000	0	6	6	31.105	31.108	-0.003
2	0	2	10.254	10.256	-0.002	5	1	7	31.763	31.766	-0.003
1	1	3	12.029	12.032	-0.003	0	4	8	32.823	32.837	-0.014
3	1	3	15.835	15.835	0.000	1	1	9	33.463	33.464	-0.001
1	1	5	18.899	18.902	-0.003	4	6	6	34.490	34.488	0.002
4	0	4	20.592	20.595	-0.003	9	1	3	35.086	35.090	-0.004
3	1	5	21.536	21.550	-0.014	6	6	6	38.345	38.344	0.001
2	0	6	23.057	23.058	-0.001	11	1	1	41.009	41.032	-0.023
5	3	3	23.916	23.919	-0.003	0	0	12	44.561	44.570	-0.009
4	4	4	25.284	25.293	-0.009	10	2	8	48.360	48.359	0.001
1	1	7	26.081	26.085	-0.004	14	0	2	53.073	53.091	-0.018
2	4	6	27.352	27.358	-0.006	11	3	9	54.649	54.649	-0.000
1	3	7	28.088	28.096	-0.008	3	3	15	59.017	59.025	-0.008
7	3	3	29.981	29.982	-0.001						
Constantes de celda a=b=c			Sistema Cristalino	Grupo espacial	Ángulos $\alpha=\beta=\gamma$	F(26)		M(20)			
24,3758			Cúbico	Fd3m	90°	83,6		133,8			

Como resultado del indexado se obtuvo la confirmación del grupo espacial reportado para las zeolitas tipo FAU que es Fd3m, este grupo pertenece al sistema cristalino cúbico que también se obtuvo mediante el indexado, el sistema cristalino cúbico indica que sus constantes de celda son iguales ( $a=b=c= 24.3 \text{ \AA}$ ) y su ángulos  $\alpha=\beta=\gamma$  son de  $90^\circ$ . En las Tablas 9-12 se observó que la variación de estas constantes no fue significativa, una vez hecha la comparación de la zeolita HY pura a la zeolita de mayor intercambio (120mM).<sup>7</sup> Las figuras de mérito ( $F_N$  y  $M_{20}$ ) son índices que miden la calidad del indexado, los valores hallados fueron superiores a los reportados en la literatura para garantizar un buen indexado de los datos para  $F_N > 15$  y para  $M_{20} > 10$ .<sup>17</sup>

### 7.3. RESULTADOS DE RMN-<sup>29</sup>Si AMG

Es bien conocido que un espectro de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de la zeolita Y puede contener hasta cinco líneas en función del número de átomos de aluminio y grupos silanol conectados al átomo de silicio. Los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG tomados para la zeolita HY en estudio se muestran en la Figura 25. Todos los espectros de las zeolitas que se sometieron a intercambio se tomaron luego de secar y calcinar las muestras. Los espectros de las muestras puras e intercambiadas se componen de cuatro señales a -90,6, -94,9, -101,5 y -107,5 ppm, las cuales se asignaron de forma inequívoca a Q1 (Si (3Al)), Q2 (Si (2Al)), Q3 (Si (1Al)), y Q4 (Si (0Al)) respectivamente y un pequeño hombro a campo alto a -111 ppm que se asignó a grupos silanoles extrared o a defectos en la red, cuando la zeolita ha sido desaluminada.

**Figura 25** Espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de la Zeolita HY Pura y tratada con soluciones de (NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM.



Los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG fueron simulados y las áreas de las deconvoluciones realizadas para determinar la relación Si/Al en cada experimento aparecen en la Tabla 13, así como el número de aluminios que rodean a las especies de Si (nAl) y el corrimiento de las señales de la Figura 25:

**Tabla 13. Desplazamientos químicos de las señales en RMN-<sup>29</sup>Si AMG y áreas obtenidas de la deconvolución.**

Experimento	N° de Al rodeando al Si	$\delta$ (ppm)	Área	Relación Si/Al
<b>Zeolita HY Pura</b>	0	-107,5	79,91	16,0
	1	-101,5	13,88	
	2	-94,9	5,41	
	3	-90,6	0,74	
<b>NiY: 20mM</b>	0	-107,5	81,51	15,7
	1	-101,5	13,09	
	2	-94,9	4,54	
	3	-90,6	0,86	
<b>NiY: 60mM</b>	0	-107,5	81,90	15,8
	1	-101,5	15,24	
	2	-94,9	1,32	
	3	-90,6	1,55	
<b>NiY: 120mM</b>	0	-107,5	79,38	16,1
	1	-101,5	15,37	
	2	-94,9	2,91	
	3	-90,6	2,34	

## DISCUSIÓN DE LA RELACIÓN Si/Al OBTENIDA POR FRX Y RMN-<sup>29</sup>Si AMG.

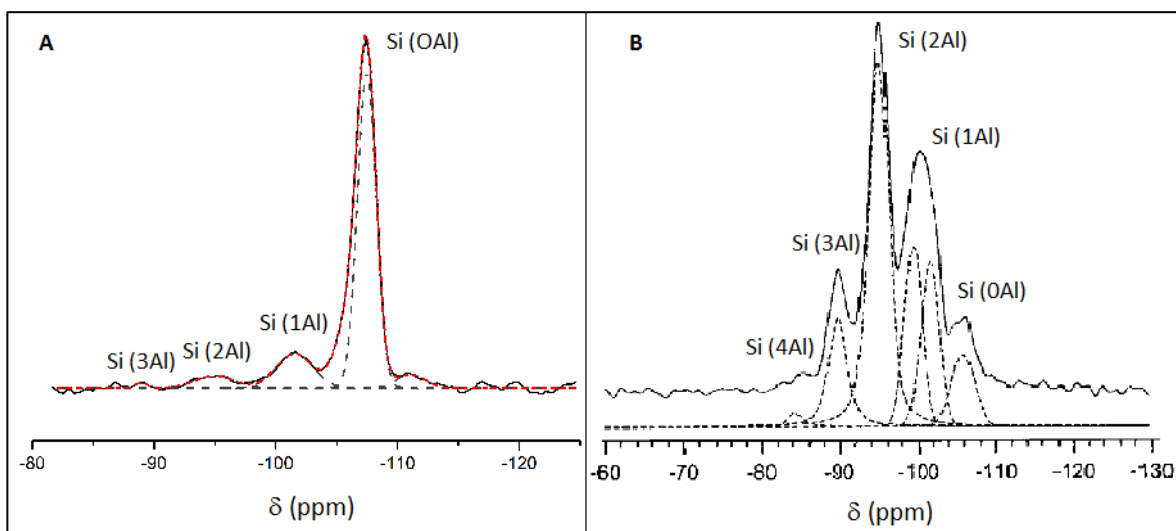
Tabla 14. Relación Si/Al por FRX y RMN-<sup>29</sup>Si AMG.

Muestra	FRX	RMN- <sup>29</sup> Si AMG
Zeolita HY pura	2,7	16,0

En la Tabla 14, se comparó la relación de Si/Al obtenida por FRX y la calculada por RMN-<sup>29</sup>Si AMG usando la ecuación (5); se encontró que la relación por FRX es mucho menor a la hallada por RMN-<sup>29</sup>Si AMG, la diferencia radica en que por FRX se obtiene una relación Si/Al global mientras que por RMN-<sup>29</sup>Si AMG se obtiene una relación estructural únicamente de los tetraedros de Si y Al enlazados, indicando así RMN-<sup>29</sup>Si AMG que la zeolita estudiada tenía especies de Al extrared.

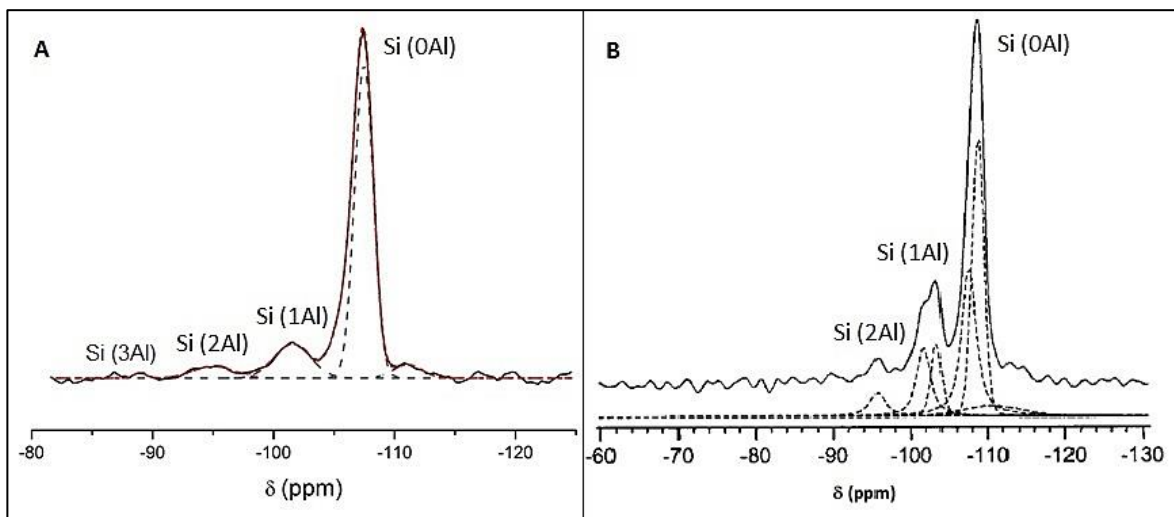
Con el fin de comprobar esto mediante espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG se compararon en la Figura 26 los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG para la zeolita HY en estudio con un espectro teórico de relación similar a la hallada por FRX (Si/Al=2,7), y se observó claramente que las señales no son comparables en intensidad.

**Figura 26. Comparación de los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de A. Zeolita HY Pura en estudio. B. de una zeolita Y de relación Si/Al= 2,7.<sup>35</sup>**



A su vez se comparó el espectro de la zeolita HY pura en estudio con el espectro de la misma zeolita de la Figura 26B pero después de que fue desaluminada su estructura; en consecuencia se encontró que tanto el número de señales como las intensidades de estas fueron similares en ambos espectros (Figura 27) además esto fue congruente con lo que se explicó en la sección de desaluminación de una zeolita, en dónde se explicó que la señal de la especie Q<sub>4</sub> (Si(0Al)) aumenta cuando es expulsado el <sup>27</sup>Al de la red y la señal de las especies Q<sub>3</sub> (Si(1Al)), Q<sub>2</sub> (Si(2Al)), Q<sub>1</sub> (Si(1Al)) y Q<sub>0</sub> (Si(4Al)) disminuyen drásticamente.

**Figura 27. Comparación de los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG de A. Zeolita HY Pura en estudio. B. de una zeolita HY desaluminada de relación Si/Al= 18,2.<sup>35</sup>**



Entonces como se puede relacionar que:

- i. La zeolita en estudio, presentó una relación Si/Al de 2,7 por análisis elemental por FRX.
- ii. Y que la zeolita en estudio, presentó un espectro de una zeolita desaluminada de relación Si/Al de 16 en los resultados obtenidos por RMN-<sup>29</sup>Si AMG.

Estos dos hechos tienen relación directa con el proceso térmico al que es sometida una zeolita para desaluminarla; cuando una zeolita es tratada con vapor de agua, con SiCl<sub>4</sub> o cualquier otro tratamiento que puede desaluminar su estructura a altas temperaturas, se debe hacer una lixiviación con ácido para extraer el <sup>27</sup>Al que es expulsado de la red,<sup>21</sup> lo que se concluyó es que la zeolita HY pura usada en este trabajo contenía el aluminio que era parte de la red y el <sup>27</sup>Al extrared (es decir el expulsado de la red por la desaluminación) de manera que por FRX la relación de Si/Al que se encontró cuantificó el total de <sup>27</sup>Al en la muestra; mientras que por RMN-<sup>29</sup>Si AMG la relación de Si/Al se obtuvo únicamente con el <sup>29</sup>Si y el <sup>27</sup>Al que forma parte de la red y por tanto se toma en

cuenta la intensidad de las señales de las especies de Si (nAl) que dependen del número de átomos de  $^{27}\text{Al}$  que forman enlaces mediante oxígenos con los átomos de silicio, esta conclusión coincide con lo reportado por Malicki.<sup>57</sup> En la Tabla 15 se cuantificó la cantidad de átomos de  $^{27}\text{Al}$  en la red y extrared mediante las ecuaciones (6 y 7) de acuerdo a las dos relaciones de Si/Al que fueron halladas (por FRX y por RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG).<sup>58</sup>

$$NAl_R = \frac{192}{1 + Si/Al} \quad (6)$$

$$NAl_{ER} = \frac{192}{1 + (Si/Al)_{Global}} - \frac{192}{1 + (Si/Al)_{Red}} \quad (7)$$

**Tabla 15. Contenido de  $^{27}\text{Al}$  por celda unidad por FRX y RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG.**

Muestra	Relación Si/Al (FRX)	Relación Si/Al (RMN- $^{29}\text{Si}$ AMG)	Al por celda unidad		
			En la red	Extra- red	Total
<b>Zeolita HY Pura</b>	2,7	16,0	11,2	40,7	51,9
<b>NiY: 20mM</b>	2,8	15,7	11,5	39,0	50,5
<b>NiY: 60mM</b>	2,7	15,8	11,4	40,5	51,9
<b>NiY: 120mM</b>	2,8	16,1	11,2	39,3	50,5

Otro efecto causado por la desaluminación de la red zeolítica es el bajo intercambio de iones obtenido (2,79 % de  $\text{Ni}^{2+}$  por FRX), ya que esta reportado en la literatura que para una zeolita Tipo Y de relación Si/Al = 2,7 el intercambio iónico debe ser de 5 %, Zhou et al., concluyeron que para el caso de un catión divalente que compensa dos sitios tetraédricos de aluminio  $(\text{AlO}_4)^-$  su porcentaje de intercambio disminuye cuando el  $^{27}\text{Al}$  se encuentra extrared, debido a que los sitios  $Q_1$  (Si(3Al)) y  $Q_2$  (Si(2Al)) son escasos cuando las zeolitas han sido desaluminadas como es el caso de la zeolita en estudio.<sup>59</sup>

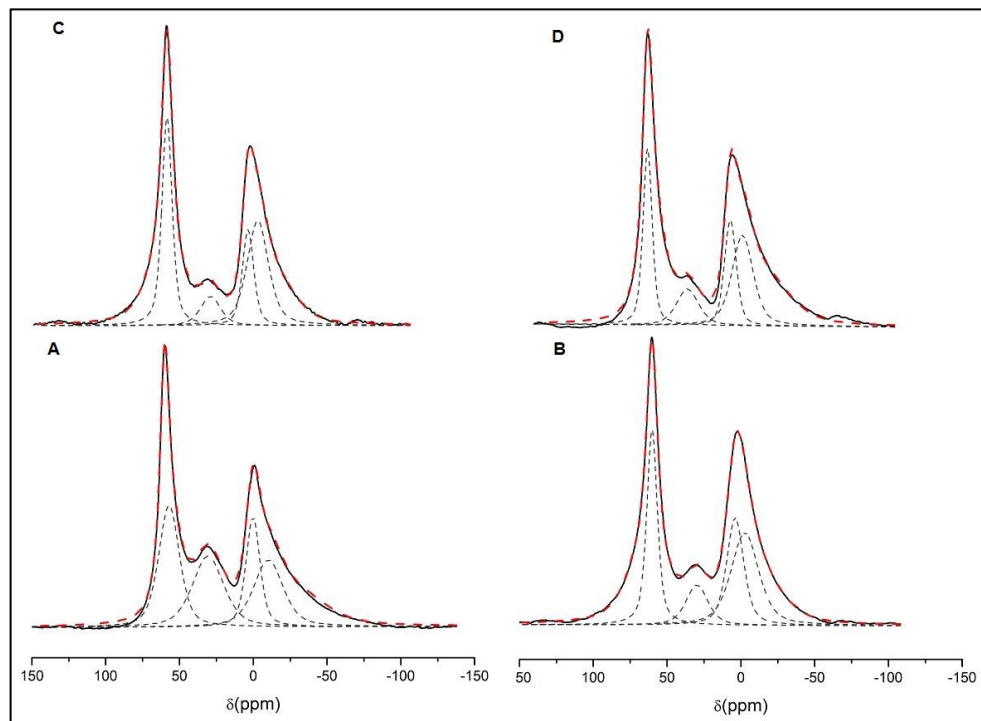
Para enfatizar aún más lo analizado y expuesto en esta sesión se analizaron las muestras por RMN-<sup>27</sup>Al AMG para determinar si están presentes las especies de Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup> características de una zeolita HY desaluminada.

#### **7.4. RESULTADOS DE RMN-<sup>27</sup>Al AMG**

Los espectros que se obtuvieron por RMN-<sup>27</sup>Al AMG se presentan en la Figura 28, en estos se apreciaron resonancias en tres regiones principales, alrededor de 60 ppm asignados a especies de Al<sup>IV</sup>, a 30 ppm asignados a especies de Al<sup>V</sup> y una señal a 0 ppm que fue asignada a especies de Al<sup>VI</sup>.

Las dos resonancias a 0 y 30 ppm con una intensidad significativa están presentes cuando hay una relación de Si/Al > 2,6; en la sección anterior se evidenció que la zeolita tiene una relación Si/Al = 16 que se halló por RMN-<sup>29</sup>Si AMG que corresponde a una zeolita USY (zeolita Y ultraestable) es decir una zeolita HY que fue desaluminada; por tanto mediante la presente técnica se corroboró la presencia de especies de aluminio extrared como son las especies de aluminio pentacoordinado (Al<sup>V</sup>) y octaédrico (Al<sup>VI</sup>), estas señales representaron otra evidencia de que la zeolita estudiada se trataba de una zeolita desaluminada que contenía las especies de aluminio extrared.

**Figura 28. Espectros de RMN-<sup>27</sup>Al AMG de la zeolita HY tratada con soluciones de (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM.**

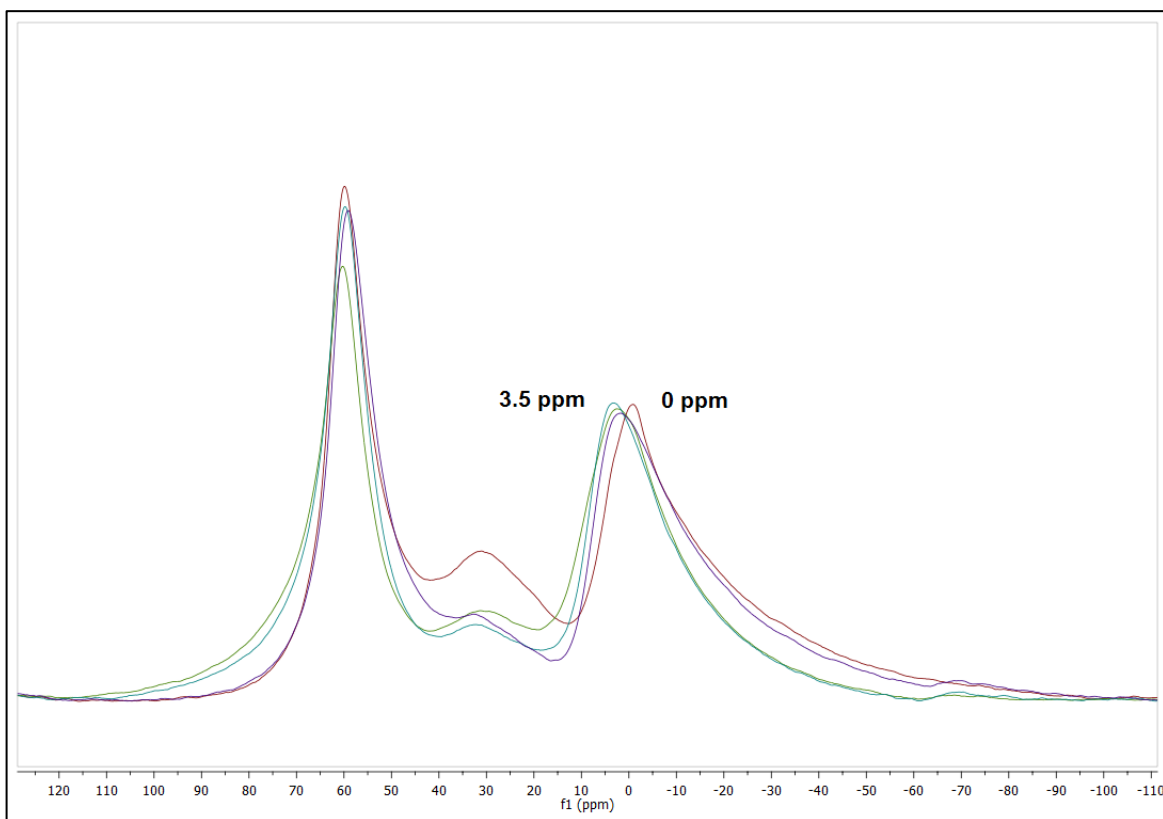


A partir de estos resultados y los obtenidos por RMN-<sup>29</sup>Si AMG fue posible concluir dos cosas: primero, que la zeolita estudiada no presenta una red perfecta de tetraedros de silicio (SiO<sub>4</sub>) y aluminio (AlO<sub>4</sub>) conectados todos enteramente y segundo, que esto no se presenta porque la zeolita fue sometida a un proceso de desaluminación sin previa lixiviación de los <sup>27</sup>Al extrared.

En la Figura 29 se compararon las señales de los espectros obtenidos por RMN-<sup>27</sup>Al AMG y se evidenció que las señales de las especies de Al<sup>VI</sup> presentaron un corrimiento de 3,5 ppm hacia campo bajo en los espectros de las muestras de zeolita HY intercambiadas con cationes de Ni<sup>2+</sup> respecto a la señal de Al<sup>VI</sup> del espectro de la muestra de zeolita HY pura, este desplazamiento a campo bajo de las señales de las muestras intercambiadas es resultado del cambio de densidad

electrónica alrededor de las especies de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  puesto que tras el intercambio de un  $\text{H}^+$  por un catión de  $\text{Ni}^{2+}$  los átomos de  $^{27}\text{Al}$  presentes en la red zeolítica presentan una mayor densidad electrónica alrededor del núcleo.

**Figura 29. Espectros de RMN- $^{27}\text{Al}$  AMG de la zeolita HY intercambiada superpuestos. A. Zeolita HY Pura (roja). B. NiY: 20mM (verde). C. NiY: 60mM (azul). D. NiY: 120mM (morado).**

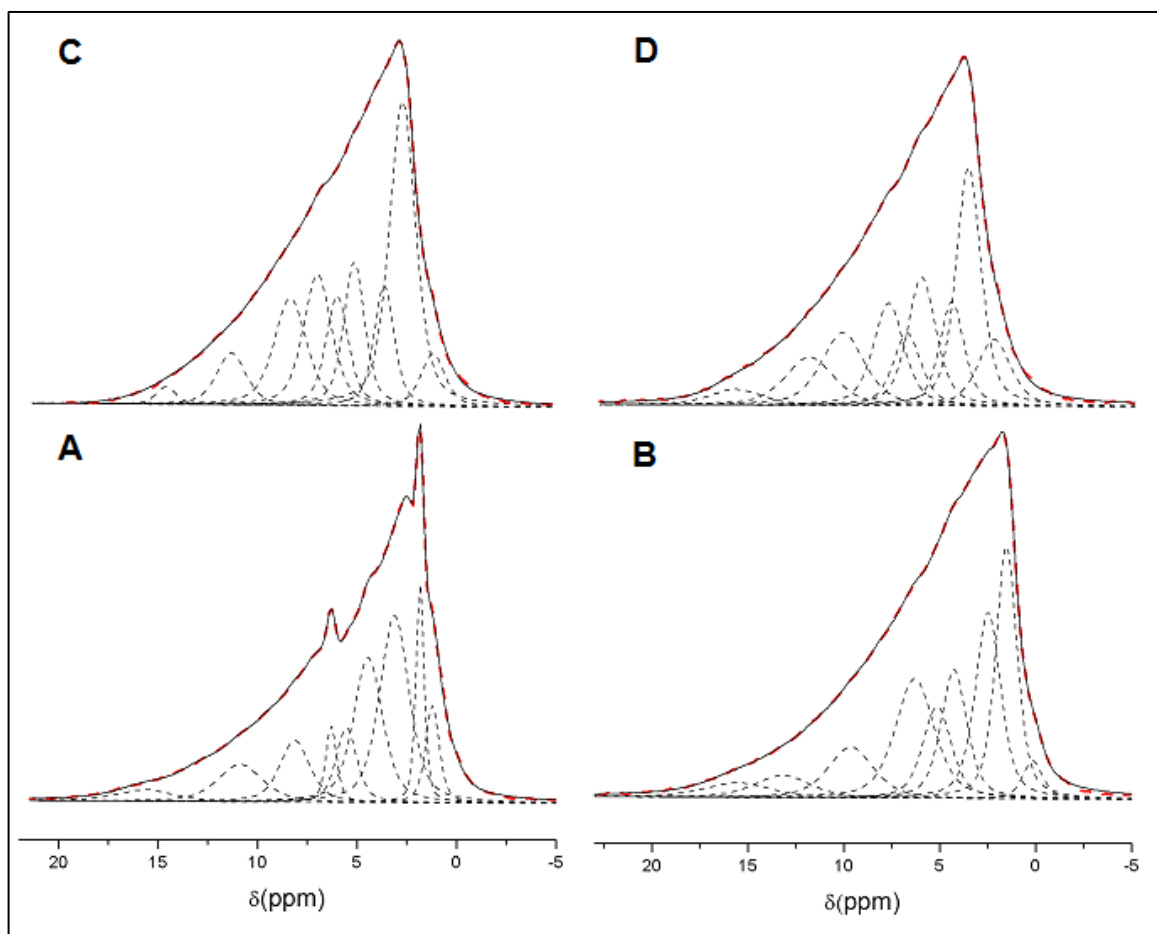


## 7.5. RESULTADOS DE RMN- $^1\text{H}$ AMG

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  AMG de las zeolitas HY deshidratadas, presentaron señales de grupos  $\text{AlOH}$  extrared en 0,6 y 2,6 ppm, señales de grupos silanoles ( $\text{SiOH}$ ) extrared a 1,8 ppm, y de grupos  $\text{OH}$  que forman parte de los puentes

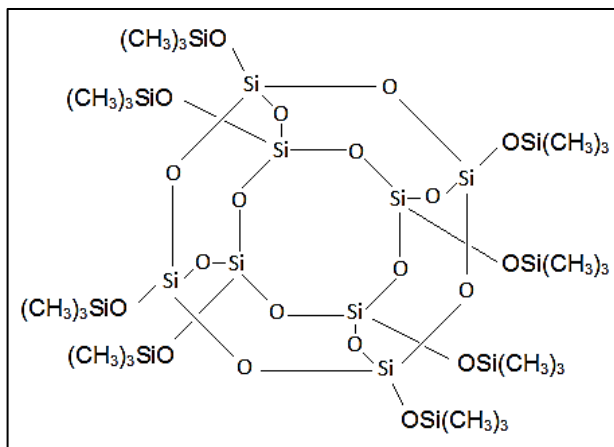
SiOHAl en las supercavidades y sodalitas en 3,8 y 4,7 ppm, respectivamente; la Figura 30 muestra los espectros obtenidos.

**Figura 30. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H AMG de la zeolita HY tratada con soluciones de (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) de diferente concentración. A. Zeolita HY Pura. B. NiY: 20mM. C. NiY: 60mM. D. NiY: 120mM.**



Para llevar a cabo la cuantificación de los grupos de protones presentes en la zeolita HY estudiada se empleó como estándar externo el octaquis(trimetilsiloxi)silsesquioxano (C<sub>24</sub>H<sub>72</sub>O<sub>20</sub>Si<sub>16</sub>) de peso molecular=1130,18 g/mol, conocido comúnmente como Q8M8 (Figura 31), con 72 protones en su estructura, este es usado como estándar para investigaciones en RMN-<sup>1</sup>H AMG de grupos hidroxilo en catalizadores sólidos.

Figura 31. Estructura molecular del estándar Q8M8.<sup>60</sup>



La concentración total ( $C_i$ ) de los grupos de protones en la zeolita  $i$  estudiada, se calculó mediante la expresión:

$$C_i = \frac{C_{st} m_{st} A_i}{m_i A_{st}} \quad (8)$$

Con concentración  $C_{st}$ , peso  $m_{st}$  e integral total  $A_{st}$  de la señal en RMN-<sup>1</sup>H AMG del estándar externo Q8M8 y peso  $m_i$  e integral total  $A_i$  de la señal en RMN-<sup>1</sup>H AMG de la zeolita  $i$ .<sup>61</sup>

El estándar Q8M8 tiene una concentración de protones  $H^+ = 5,38$  mmol/g y presentó un área por RMN-ES de 25999,24, estos datos fueron usados en la ecuación (8) junto con las áreas de los picos hallados mediante deconvolución de los espectros mostrados en la Figura 30, para hallar la concentración en mmol/g de los grupos de protones, estas concentraciones se muestran en la Tabla 16.

**Tabla 16. Desplazamientos químicos y concentración de protones en las muestras intercambiadas.**

Grupo de Protones	$\delta$ (ppm)	Concentración de protones (mmol/g)			
		ZHY Pura	NiY:20mM	NiY:60mM	NiY:120mM
SiOH	1,5	0,0567	0,0566	0,0435	0,0381
AIOH	0,5 / 2,5 / 3,4	0,2912	0,0974	0,0652	0,0517
SiOHAl sup	4,2	0,1326	0,0352	0,0283	0,0234
SiOHAl sod	5,1	0,0488	0,0277	0,0229	0,0129

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 16, se observó que a medida que la concentración de la sal en solución aumentó de 20 a 120 mM en los procesos de intercambio, la concentración de todas las especies de protones disminuyó, indicando que un aumento en la concentración de cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en la solución conllevó a un mayor desplazamiento de protones en los grupos que forman los sitios ácidos de Brönsted (SiOHAl, SiOHAl) y en los grupos extrared (SiOH, AIOH) por los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$ ; lo que también corroboró el aumento del porcentaje de níquel intercambiado hallado por FRX a medida que incrementó la concentración en las muestras analizadas.

Así mismo los resultados obtenidos en la Tabla 16, indicaron las posiciones donde se ubicaron preferentemente los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$ , estos sitios fueron los sitio SI' y SII' que se encuentran en la jaula de sodalita y los sitios SII y SIII ubicados en la supercavidad (ver Figura 3); otra apreciación evidente fue la disminución de la concentración de protones en los grupos extrared, lo que evidenció que parte de los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  se intercambiaron en grupos silanol (SiOH) y especies de AIOH que se encuentran fuera de la red.

Vale la pena señalar, cuál grupo presento la mayor disminución tras realizar el intercambio de mayor concentración de cationes de Ni<sup>2+</sup> (120mM), en la Tabla 17, la columna 4 muestra la disminución total en la concentración de cada grupo de protones, hallada restando la concentración de protones para el intercambio a 120mM de la concentración de protones de la muestra pura.

**Tabla 17. Disminución de la concentración de protones tras el intercambio de mayor concentración.**

<b>Grupo de protones</b>	<b>Concentración inicial (Zeolita HY pura) mmol/g</b>	<b>Concentración final (intercambio 120 mM) mmol/g</b>	<b>Diferencia concentración mmol/g</b>
<b>SiOH extrared</b>	0,0567	0,0381	0,0186
<b>AIOH extrared</b>	0,2912	0,0517	0,2395
<b>SiOHAl sup</b>	0,1326	0,0234	0,1092
<b>SiOHAl sod</b>	0,0488	0,0129	0,0359

Se observó que el grupo de mayor disminución fue el AIOH presentando una disminución de 0,2395 mmol/g, el siguiente grupo en presentar mayor disminución fue el grupo de protones de la supercavidad (SiOHAl sup) con una disminución de 0,1092 mmol/g, el grupo de protones de la caja de sodalita (SiOHAl sod) le sigue en disminución con 0,0359 mmol/g y finalmente el grupo de protones que menos disminuyo fue el grupo de solanoles extrared (SiOH); indicando así que los cationes de Ni<sup>2+</sup> presentaron preferencia por los sitios ácidos de Lewis extrared (AIOH) y por los sitios ácidos de Bronsted en la supercavidad frente a los dos grupos restantes, esto debido a que son los sitios con menor impedimento para la ubicación de los cationes.

## 8. CONCLUSIONES

- Se determinó que la zeolita HY estudiada se encontraba desaluminada, tomando en cuenta que en el experimento de RMN-<sup>29</sup>Si AMG la relación Si/Al hallada fue 16,0 mayor a la calculada por FRX Si/Al= 2,7. Dado que por RMN-<sup>29</sup>Si AMG se cuantifica solo el <sup>29</sup>Si y el <sup>27</sup>Al que forma parte de la red, por FRX se cuantifica el <sup>29</sup>Si y el <sup>27</sup>Al de toda la muestra, de ahí que la relación obtenida por FRX es menor; otro elemento que corroboró esta afirmación fue la intensidad de la señal de Si(0Al) superior a las señales de Si(1Al), Si(2Al) y Si(3Al) en los espectros de RMN-<sup>29</sup>Si AMG y la presencia de especies de Al<sup>V</sup> y Al<sup>VI</sup> en RMN-<sup>27</sup>Al AMG claras evidencias de zeolitas HY desaluminadas.
- Se encontró que el máximo porcentaje de Ni<sup>2+</sup> intercambiado en la zeolita HY estudiada fue de 2,8 %; este bajo porcentaje de intercambio se explicó como consecuencia de que la zeolita se encontraba desaluminada y por tanto habían menos sitios en la red con 2 átomos de <sup>27</sup>Al vecinos que son los adecuados para que un catión divalente como el Ni<sup>2+</sup> pueda alojarse y compensar dos cargas negativas.
- Mediante los análisis por DRX se determinó que la zeolita HY Pura y las posteriores muestras intercambiadas con solución acuosa de NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O de diferente concentración, mostraron las principales señales características de la estructura tipo Y en todas las muestras, y la cristalinidad no se vio afectada luego del intercambio, también se corroboró mediante el indexado que las constantes de celda no sufrieron cambios significativos y se obtuvieron buenas figuras de mérito que garantizaron un buen tratamiento de datos.

- Se observó que las señales de los sitios ácidos en la zeolita medidos por RMN- $^1\text{H}$  AMG y que las señales de las especies de silicio por RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG, no presentaron variación en los desplazamientos químicos tras el intercambio con iones de  $\text{Ni}^{2+}$ , en RMN- $^1\text{H}$  AMG porque se están intercambiando los protones y los que quedan al igual que en RMN- $^{29}\text{Si}$  AMG el núcleo observado no alcanza a percibir la interacción del  $\text{Ni}^{2+}$  que entra en la estructura.
- Se observó una disminución en la concentración de protones de los sitios ácidos de Brönsted en la zeolita HY intercambiada, esto se encontró mediante la cuantificación realizada en base al estándar externo Q8M8 por RMN- $^1\text{H}$  AMG, lo que evidenció que los cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  desplazaron los  $\text{H}^+$  de estos sitios ácidos.
- Debido a que la zeolita estudiada presentó una relación Si/Al alta  $>16$ , indicando una estructura desaluminada, la cual contiene poca cantidad de sitios ácidos de Brönsted, se podría asumir que la eficiencia de la zeolita en el proceso de hidrocraqueo no sería tan alta como se esperaría ya que en dicho proceso es deseable que la zeolita este desaluminada para aumentar su estabilidad pero hasta una relación Si/Al  $< 9$  porque este proceso requiere de sitios ácidos para llevar a cabo el proceso de craqueo catalítico.

## 9. RECOMENDACIONES

- Se recomienda emplear una solución acuosa de sal Na-EDTA para retirar las especies de aluminio extra-red que pueden estar obstruyendo los poros en la zeolita.
- Realizar el estudio del efecto al intercambiar cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en la zeolita HY sobre los sitios ácidos de Brønsted pero usando una zeolita HY que no esté previamente desaluminada y tenga una relación Si/Al entre 2,5 – 3,0, y determinar si el porcentaje de intercambio del catión aumenta cuando la relación Si/Al disminuye.
- Estudiar el efecto del intercambio de otros cationes metálicos como son el Molibdeno Mo, Paladio Pd y Platino Pt que son usados en los catalizadores de Hidrocraqueo en la zeolita HY -sin desaluminar- de relación Si/Al entre 2,5 – 3,0.
- Realizar experimentos de RMN-multicuánticos, los cuales permiten la identificación de las diferentes coordinaciones del átomo de aluminio (IV, V, VI) y la determinación de la constante de acoplamiento cuadrupolar para cada uno de éstos, aportando así información acerca del núcleo de aluminio y sus alrededores.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍA

- (1) Emam, A. Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. *J. Sci. ann Technol.* **2013**, 3, 356–375.
- (2) Santos, R. C. R.; Valentini, A.; Lima, C. L.; Filho, J. M.; Oliveira, A. C. Modifications of an HY Zeolite for N-Octane Hydroconversion. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 403, 65–74.
- (3) Chester, A.; Derouane, E. *Zeolite Characterization and Catalysis*; 2009.
- (4) Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; 2003.
- (5) Brunner, E. Solid State NMR — a Powerful Tool for the Investigation of Surface Hydroxyl Groups in Zeolites and Their Interactions with Adsorbed Probe Molecules. *J. Mol. Struct.* **1995**, 355, 61–85.
- (6) Kaduk, J.; Faber, J. Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *Rigaku J* **1995**, 12, 14–34.
- (7) Baerlocher, C.; Mccusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, sixth.; Elsevier, 2007.
- (8) Afeworki, M.; Cao, G.; Dorset, D. L.; Strohmaier, K. G.; Kennedy, G. J. Multinuclear and Multidimensional Solid-State NMR Characterization of EMM-8. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, 103, 216–224.
- (9) Smolentseva, E.; López-Bastidas, C.; Petranovskii, V.; Machorro, R. Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles Supported on Y-Zeolite in the Presence of Various Co-Cations. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 321, 136–143.
- (10) Hensen, E. J. M.; Van Veen, J. A. R. Encapsulation of Transition Metal Sulfides in Faujasite Zeolite for Hydroprocessing Applications. *Catal. Today* **2003**, 86, 87–109.
- (11) Dooryhee, E.; Catlow, C. R. A.; Couves, J. W.; Maddox, P. J.; Thomas, J. M. A Study of Cation Environment and Movement during Dehydration and Reduction

of Nickel-Exchanged Zeolite Y by X-Ray Absorption and Diffraction. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4514–4521.

(12) Klein, H.; Fuess, H.; Hunger, M. Cation Location and Migration in Lanthanum-Exchanged Zeolite NaY Studied by X-Ray Powder Diffraction and MAS NMR Spectroscopy. *J. Chem. Soc.* **1995**, *91*, 1813–1824.

(13) Sánchez-Sánchez, M.; Blasco, T. Investigation on the Nature of the Adsorption Sites of Pyrrole in Alkali-Exchanged Zeolite Y by Nuclear Magnetic Resonance in Combination With Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3443–3456.

(14) Munthali, M. W.; Elsheikh, M. A.; Johan, E.; Matsue, N. Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites. *Molecules* **2014**, *19*, 20468–20481.

(15) Malamis, S.; Katsou, E. A Review on Zinc and Nickel Adsorption on Natural and Modified Zeolite, Bentonite and Vermiculite: Examination of Process Parameters, Kinetics and Isotherms. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *252-253*, 428–461.

(16) Hernández-Maldonado, A. J.; Yang, R. T. Desulfurization of Diesel Fuels via  $\pi$ -Complexation with Nickel(II)-Exchanged X- and Y-Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1081–1089.

(17) Pecharsky, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; 2005.

(18) Engelhardt, G. Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *137*, 387–418.

(19) Engelhardt, G. Characterization of Zeolite Catalysts and Related Materials by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *Surf. Sci.* **1996**, 321–330.

(20) Grey, C. P. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites. *Handb. Zeolite Sci. Technol.* **2003**, 1–51.

(21) Auroux, A.; Brait, A.; Brunner, E.; Fajula, F.; Garrone, E.; Jentys, A.; Lercher, J. A.; Pfeifer, H. *Acidity and Basicity. Molecular Sieves, Science and Technology*; 2008.

(22) Haw, J. F.; Hall, M. B.; Alvarado-swaisgoad, A. E.; Mudsod, E. J.; Lin, Z.;

- Beck, L. W.; Howard, T. Integrated NMR and Ab Initio Study of Acetonitrile in Zeolites : A Reactive Complex Model of Zeolite Acidity. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7308–7318.
- (23) Deimund, M. A.; Labinger, J.; Davis, M. E. Nickel-Exchanged Zincosilicate Zatalysts for the Oligomerization of Propylene. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *4*, 4189–4195.
- (24) Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications.*; 2010.
- (25) Klinowski, J.; Hamdan, H.; Corma, A.; Fornés, V.; Hunger, M.; Freude, D. <sup>1</sup>H MAS NMR and IR Studies of the Acidic Properties. *Catal. Letters* **1989**, *3*, 263–272.
- (26) Freude, D.; Frohlich, T.; Hunger, M.; Pfeifer, H.; Scheler, G. NMR Studies Concerning the Dehydroxylation of Zeolites HY. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 263–266.
- (27) Hunger, M. Bronsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *Catal. Rev.* **1997**, *39*, 345–393.
- (28) Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigations of the Nature, Property, and Activity of Acid Sites on Solid Catalysts. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2011**, *39*, 116–141.
- (29) Mackenzie, K. J. D.; Smith, M. E. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials.*; 2002; Vol. 53.
- (30) Fyfe, C. A.; Feng, Y.; Grondy, H.; Kokotailo, G. T.; Gies, H. One- and Two-Dimensional High-Resolution Solid-State NMR Studies of Zeolite Lattice Structures. *Am. Chem. Soc.* **1991**, *91*, 1525–1543.
- (31) Klinowski, J.; Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C. High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Dealuminated Zeolite Y. *J. Chem. Soc.* **1985**, *81*, 3003–3019.
- (32) Clarke, P. G. NMR Studies of Thermally-Treated Zeolite Y. *Univ. Durham* **1991**, 1–252.
- (33) Etim, U. J.; Xu, B.; Ullah, R.; Yan, Z. Effect of Vanadium Contamination on

the Framework and Micropore Structure of Ultra Stable Y-Zeolite. *J. Colloid Interface Sci.* **2016**, *463*, 188–198.

(34) Van Bekkum, H.; Flanigen, E. .; Jansen, J. . *Studies in Surface Science and Catalysis. INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE*; 1991; Vol. 58.

(35) Fyfe, C. A.; Bretherton, J. L.; Lam, L. Y. Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS Experiments at Very High Field. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5285–5291.

(36) Jiao, J.; Altwasser, S.; Wang, W.; Weitkamp, J.; Hunger, M. State of Aluminum in Dealuminated, Nonhydrated Zeolites Y Investigated by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14305–14310.

(37) Klinowski, J.; Thomas, J. M.; Fyfe, C. A.; Gobbi, G. C.; Hartman, J. S. A Highly Siliceous Analogue of Zeolite Y: High-Resolution Solid-State  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR Studies. *Am. Chem. Soc.* **1983**, *22*, 63–66.

(38) Xu, B.; Bordiga, S.; Prins, R.; Van Bokhoven, J. A. Effect of Framework Si/Al Ratio and Extra-Framework Aluminum on the Catalytic Activity of Y Zeolite. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *333*, 245–253.

(39) Van Bokhoven, J. A.; Koningsberger, D. C.; Kunkeler, P.; Van Bekkum, H. .; Kentgens, A. P. M. Stepwise Dealumination of Zeolite Beta at Specific T-Sites Observed with  $^{27}\text{Al}$  MAS and  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR. *Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12842–12847.

(40) Klinowski, J. Solid-State NMR Studies of Molecular Sieve Catalysts. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1459–1479.

(41) Jiao, J.; Wang, W.; Sulikowski, B.; Weitkamp, J.; Hunger, M.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Characterization of Non-Hydrated Zeolites Y Upon Adsorption of Ammonia. *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 246–250.

(42) BARRER, R. M. Syntheses and Reactions of Mordenite. *J. Chem. Soc.* **1945**, 2158–2163.

(43) Kerr, G. T. Confirmation Of The Nature Of Cation Depopulation In Synthetic

- Crystalline Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **1962**, *66*, 2271–2271.
- (44) Breck, D. W. Crystalline Molecular Sieves. *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 678–689.
- (45) Watanabe, Y.; Habgood, H. W. Spectroscopic Evidence for Brønsted Acidity in Partially Dehydrated Group Ia Forms of Zeolites X and Y. *J. Phys. Chem. B* **1968**, *72*, 3066–3069.
- (46) Olson, D. H. Crystal Structure of the Zeolite Paulingite. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4366–4373.
- (47) Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Raybaud, P. Challenges on Molecular Aspects of Dealumination and Desilication of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *191*, 82–96.
- (48) Maes, A.; Cremers, A. Ion Exchange of Synthetic Zeolite X and Y with Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Ions. *J. Chem. Soc.* **1975**, *42*, 265–277.
- (49) Bae, D.; Seff, K. Crystal Structure of Zeolite X Nickel (II) Exchanged at pH 4.3 and Partially Dehydrated, Ni<sub>2</sub>(NiOH)<sub>35</sub>(Ni<sub>4</sub>AlO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>46</sub>Si<sub>101</sub>Al<sub>91</sub>O<sub>384</sub>. *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *40*, 219–232.
- (50) Weidenthaler, C.; Schmidt, W. Thermal Stability and Thermal Transformations of Co<sup>2+</sup>- or Ni<sup>2+</sup>-Exchanged Zeolites A, X, and Y. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3811–3820.
- (51) Katada, N.; Kageyama, Y.; Takahara, K.; Kanai, T.; Beguma, H. A.; Niwa, M. Characterization of Dealuminated NiY Zeolite and Effect of Dealumination on Catalytic Activity for Ethylene Dimerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *211*, 119–130.
- (52) Zanjanchi, M. A.; Ebrahimian, A. A Complementary Spectroscopic Study on the Nickel-Containing Zeolite Y Modified by Solid-State Dealumination. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *110*, 228–233.
- (53) Lin, T. J.; Meng, X.; Shi, L. Ni-Exchanged Y-Zeolite: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Acetylene Hydrocarboxylation. *Appl. Catal. A Gen.* **2014**, *485*, 163–171.
- (54) Freude, D.; Hunger, M.; Pfeifer, H. Study Of Bronsted Acidity Of Zeolites

Using High-Resolution Proton Magnetic Resonance With Magic-Angle Spinning. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 92, 307–310.

(55) Katada, N.; Kageyama, Y.; Takahara, K.; Kanai, T.; Begum, H. A.; Niwa, M. Acidic Property of Modified Ultra Stable Y Zeolite: Increase in Catalytic Activity for Alkane Cracking by Treatment with Ethylenediaminetetraacetic Acid Salt. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, 211 (1-2), 119–130.

(56) Kennedy, G. J.; Afeworki, M.; Calabro, D. C.; Chase, C. E.; Smiley, R. J. <sup>1</sup>H MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) Techniques for the Quantitative Determination of Hydrogen Types in Solid Catalysts and Supports. *Appl. Spectrosc.* **2004**, 58, 698–704.

(57) Malicki, N.; Mali, G.; Quoineaud, A. A.; Bourges, P.; Simon, L. J.; Thibault-Starzyk, F.; Fernandez, C. Aluminium Triplets in Dealuminated Zeolites Detected by <sup>27</sup>Al NMR Correlation Spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, 129, 100–105.

(58) Pu, X.; Liu, N.; Shi, L. Acid Properties and Catalysis of USY Zeolite with Different Extra-Framework Aluminum Concentration. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, 2, 1–27.

(59) Zhou, L.; Li, S.; Su, Y.; Li, B.; Deng, F. Paramagnetic Relaxation Enhancement Solid-State NMR Studies of Heterogeneous Catalytic Reaction Over HY Zeolite Using Natural Abundance Reactant. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2015**, 66, 29–32.

(60) Ooyama, Y. H.; K. K.; K. O.; T. M.; I. I. and Y. Trapping of Atomic Hydrogens in Cage-Shaped Silsesquioxanes by Electric Discharge. *Chem. Commun.* 2010, pp 2076–2078.

(61) Hunger, M. NMR Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity. *Handb. Heterog. Catal.* **2008**, 1163–1178.

## BIBLIOGRAFIA

AFEWORKI, M.; CAO, G.; DORSET, D. L.; STROHMAIER, K. G.; KENNEDY, G. J. Multinuclear and Multidimensional Solid-State NMR Characterization of EMM-8. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007, 103, 216–224.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology.*; 2003.

AUROUX, A.; BRAIT, A.; BRUNNER, E.; FAJULA, F.; GARRONE, E.; JENTYS, A.; LERCHER, J. A.; PFEIFER, H. ACIDITY AND BASICITY. *Molecular Sieves, Science and Technology.*; 2008.

BAE, D.; SEFF, K. Crystal Structure of Zeolite X Nickel (II) Exchanged at pH 4.3 and Partially Dehydrated,  $\text{Ni}_2(\text{NiOH})_{35}(\text{Ni}_4\text{AlO}_4)_2(\text{H}_3\text{O})_{46}\text{Si}_{101}\text{Al}_{91}\text{O}_{384}$ . *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 40, 219–232.

BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types, sixth.*; Elsevier, 2007.

BARRER, R. M. Syntheses and Reactions of Mordenite. *J. Chem. Soc.* 1945, 2158–2163.

BRECK, D. W. Crystalline Molecular Sieves. *J. Chem. Educ.* 1964, 41, 678–689.

BRUNNER, E. Solid State NMR — a Powerful Tool for the Investigation of Surface Hydroxyl Groups in Zeolites and Their Interactions with Adsorbed Probe Molecules. *J. Mol. Struct.* 1995, 355, 61–85.

CEJKA, J.; CORMA, A.; ZONES, S. Zeolites and Catalysis. Synthesis, Reactions and Applications.; 2010.

CHESTER, A.; DEROUANE, E. Zeolite Characterization and Catalysis; 2009.

CLARKE, P. G. NMR Studies of Thermally-Treated Zeolite Y. Univ. Durham 1991, 1–252.

DEIMUND, M. A.; LABINGER, J.; DAVIS, M. E. Nickel-Exchanged Zincosilicate Catalysts for the Oligomerization of Propylene. Am. Chem. Soc. 2014, 4, 4189–4195.

DOORYHEE, E.; CATLOW, C. R. A.; COUVES, J. W.; MADDOX, P. J.; THOMAS, J. M. A Study of Cation Environment and Movement during Dehydration and Reduction of Nickel-Exchanged Zeolite Y by X-Ray Absorption and Diffraction. J. Phys. Chem. 1991, 95, 4514–4521.

EMAM, A. Clays as Catalysts in Petroleum Refining Industry. J. Sci. ann Technol. 2013, 3, 356–375.

ENGELHARDT, G. Characterization of Zeolite Catalysts and Related Materials by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. Surf. Sci. 1996, 321–330.

ENGELHARDT, G. Solid State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites. Stud. Surf. Sci. Catal. 2001, 137, 387–418.

ETIM, U. J.; XU, B.; ULLAH, R.; YAN, Z. Effect of Vanadium Contamination on the Framework and Micropore Structure of Ultra Stable Y-Zeolite. J. Colloid Interface Sci. 2016, 463, 188–198.

FREUDE, D.; FROHLICH, T.; HUNGER, M.; PFEIFER, H.; SCHELER, G. NMR Studies Concerning the Dehydroxylation of Zeolites HY. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 98, 263–266.

FREUDE, D.; HUNGER, M.; PFEIFER, H. Study Of Bronsted Acidity Of Zeolites Using High-Resolution Proton Magnetic Resonance With Magic-Angle Spinning. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 92, 307–310.

FYFE, C. A.; BRETHERTON, J. L.; LAM, L. Y. Solid-State NMR Detection, Characterization, and Quantification of the Multiple Aluminum Environments in US-Y Catalysts by  $^{27}\text{Al}$  MAS and MQMAS Experiments at Very High Field. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 5285–5291.

FYFE, C. A.; FENG, Y.; GRONDEY, H.; KOKOTAILO, G. T.; GIES, H. One- and Two-Dimensional High-Resolution Solid-State NMR Studies of Zeolite Lattice Structures. *Am. Chem. Soc.* 1991, 91, 1525–1543.

GREY, C. P. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Zeolites. *Handb. Zeolite Sci. Technol.* 2003, 1–51.

HAW, J. F.; HALL, M. B.; Alvarado-swaigoad, A. E.; Mudsod, E. J.; Lin, Z.; Beck, L. W.; Howard, T. Integrated NMR and Ab Initio Study of Acetonitrile in Zeolites : A Reactive Complex Model of Zeolite Acidity. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 7308–7318.

HENSEN, E. J. M.; VAN VEEN, J. A. R. Encapsulation of Transition Metal Sulfides in Faujasite Zeolite for Hydroprocessing Applications. *Catal. Today* 2003, 86, 87–109.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. Desulfurization of Diesel Fuels via  $\pi$ -Complexation with Nickel(II)-Exchanged X- and Y-Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1081–1089.

HUNGER, M. Bronsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *Catal. Rev.* 1997, 39, 345–393.

HUNGER, M. NMR Spectroscopy for the Characterization of Surface Acidity and Basicity. *Handb. Heterog. Catal.* 2008, 1163–1178.

JIANG, Y.; HUANG, J.; DAI, W.; HUNGER, M. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigations of the Nature, Property, and Activity of Acid Sites on Solid Catalysts. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2011, 39, 116–141.

JIAO, J.; ALTWASSER, S.; WANG, W.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M. State of Aluminum in Dealuminated, Nonhydrated Zeolites Y Investigated by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 14305–14310.

JIAO, J.; WANG, W.; SULIKOWSKI, B.; WEITKAMP, J.; HUNGER, M.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Characterization of Non-Hydrated Zeolites Y Upon Adsorption of Ammonia. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, 90, 246–250.

KADUK, J.; FABER, J. Crystal Structure of Zeolite Y as a Function of Ion Exchange. *Rigaku J* 1995, 12, 14–34.

KATADA, N.; KAGEYAMA, Y.; TAKAHARA, K.; KANAI, T.; BEGUM, H. A.; NIWA, M. Acidic Property of Modified Ultra Stable Y Zeolite: Increase in Catalytic Activity for Alkane Cracking by Treatment with Ethylenediaminetetraacetic Acid Salt. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004, 211 (1-2), 119–130.

KATADA, N.; KAGEYAMAA, Y.; TAKAHARA, K.; KANAI, T.; BEGUMA, H. A.; NIWA, M. Characterization of Dealuminated NiY Zeolite and Effect of Dealumination on Catalytic Activity for Ethylene Dimerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* 2004, 211, 119–130.

KENNEDY, G. J.; AFEWORKI, M.; CALABRO, D. C.; CHASE, C. E.; SMILEY, R. J. <sup>1</sup>H MAS NMR (Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance) Techniques for the Quantitative Determination of Hydrogen Types in Solid Catalysts and Supports. *Appl. Spectrosc.* 2004, 58, 698–704.

KERR, G. T. Confirmation Of The Nature Of Cation Depopulation In Synthetic Crystalline Zeolites. *J. Phys. Chem. B* 1962, 66, 2271–2271.

KLEIN, H.; FUESS, H.; HUNGER, M. Cation Location and Migration in Lanthanum-Exchanged Zeolite NaY Studied by X-Ray Powder Diffraction and MAS NMR Spectroscopy. *J. Chem. Soc.* 1995, 91, 1813–1824.

KLINOWSKI, J. Solid-State NMR Studies of Molecular Sieve Catalysts. *Chem. Rev.* 1991, 91, 1459–1479.

KLINOWSKI, J.; FYFE, C. A.; GOBBI, G. C. High-Resolution Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Dealuminated Zeolite Y. *J. Chem. Soc.* 1985, 81, 3003–3019.

KLINOWSKI, J.; HAMDAN, H.; CORMA, A.; FORNÉS, V.; HUNGER, M.; FREUDE, D. <sup>1</sup>H MAS NMR and IR Studies of the Acidic Properties. *Catal. Letters* 1989, 3, 263–272.

KLINOWSKI, J.; THOMAS, J. M.; FYFE, C. A.; GOBBI, G. C.; HARTMAN, J. S. A Highly Siliceous Analogue of Zeolite Y: High-Resolution Solid-State  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR Studies. *Am. Chem. Soc.* 1983, 22, 63–66.

LIN, T, J.; MENG, X.; SHI, L. NI-EXCHANGED Y-ZEOLITE: An Efficient Heterogeneous Catalyst for Acetylene Hydrocarboxylation. *Appl. Catal. A Gen.* 2014, 485, 163–171.

MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials.*; 2002; Vol. 53.

MAES, A.; CREMERS, A. Ion Exchange of Synthetic Zeolite X and Y with  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  Ions. *J. Chem. Soc.* 1975, 42, 265–277.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A Review on Zinc and Nickel Adsorption on Natural and Modified Zeolite, Bentonite and Vermiculite: Examination of Process Parameters, Kinetics and Isotherms. *J. Hazard. Mater.* 2013, 252-253, 428–461.

MALICKI, N.; MALI, G.; QUOINEAUD, A. A.; BOURGES, P.; SIMON, L. J.; Thibault-Starzyk, F.; Fernandez, C. Aluminium Triplets in Dealuminated Zeolites Detected by  $^{27}\text{Al}$  NMR Correlation Spectroscopy. *Microporous Mesoporous Mater.* 2010, 129, 100–105.

MUNTHALI, M, W.; ELSHEIKH, M, A.; JOHAN, E.; MATSUE, N. Proton Adsorption Selectivity of Zeolites in Aqueous Media: Effect of Si/Al Ratio of Zeolites. *Molecules* 2014, 19, 20468–20481.

OLSON, D. H. Crystal Structure of the Zeolite Paulingite. *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 4366–4373.

OOYAMA., Y. H. . K. K. . K. O. . T. M. . I. I. and Y. Trapping of Atomic Hydrogens in Cage-Shaped Silsesquioxanes by Electric Discharge. *Chem. Commun.* 2010, pp 2076–2078.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*; 2005.

PU, X.; LIU, N.; SHI, L. Acid Properties and Catalysis of USY Zeolite with Different Extra-Framework Aluminum Concentration. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 2, 1–27.

SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; BLASCO, T. Investigation on the Nature of the Adsorption Sites of Pyrrole in Alkali-Exchanged Zeolite Y by Nuclear Magnetic Resonance in Combination With Infrared Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 3443–3456.

SANTOS, R. C. R.; VALENTINI, A.; LIMA, C. L.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Modifications of an HY Zeolite for N-Octane Hydroconversion. *Appl. Catal. A Gen.* 2011, 403, 65–74.

SILAGHI, M. C.; CHIZALLET, C.; RAYBAUD, P. Challenges on Molecular Aspects of Dealumination and Desilication of Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014, 191, 82–96.

SMOLENTSEVA, E.; LÓPEZ-BASTIDAS, C.; PETRANOVSKII, V.; MACHORRO, R. Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles Supported on Y-Zeolite in the Presence of Various Co-Cations. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 321, 136–143.

VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. .; JANSEN, J. . Studies in Surface Science and Catalysis. INTRODUCTION TO ZEOLITE SCIENCE AND PRACTICE; 1991; Vol. 58.

VAN BOKHOVEN, J. A.; KONINGSBERGER, D. C.; KUNKELER, P.; VAN BEKKUM, H. .; KENTGENS, A. P. M. Stepwise Dealumination of Zeolite Beta at Specific T-Sites Observed with  $^{27}\text{Al}$  MAS and  $^{27}\text{Al}$  MQ MAS NMR. *Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12842–12847.

WATANABE, Y.; HABGOOD, H. W. Spectroscopic Evidence for Brønsted Acidity in Partially Dehydrated Group Ia Forms of Zeolites X and Y. *J. Phys. Chem. B* 1968, 72, 3066–3069.

WEIDENTHALER, C.; SCHMIDT, W. Thermal Stability and Thermal Transformations of  $\text{Co}^{2+}$ - or  $\text{Ni}^{2+}$ -Exchanged Zeolites A, X, and Y. *Chem. Mater.* 2000, 12, 3811–3820.

XU, B.; BORDIGA, S.; PRINS, R.; VAN BOKHOVEN, J. A. Effect of Framework Si/Al Ratio and Extra-Framework Aluminum on the Catalytic Activity of Y Zeolite. *Appl. Catal. A Gen.* 2007, 333, 245–253.

ZANJANCHI, M. A.; EBRAHIMIAN, A. A Complementary Spectroscopic Study on the Nickel-Containing Zeolite Y Modified by Solid-State Dealumination. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 110, 228–233.

ZHOU, L.; LI, S.; SU, Y.; LI, B.; DENG, F. Paramagnetic Relaxation Enhancement Solid-State NMR Studies of Heterogeneous Catalytic Reaction Over HY Zeolite Using Natural Abundance Reactant. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 2015, 66, 29–32.