



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

**SINTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y
BIMETÁLICOS A PARTIR DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ CON ZEOLITA
ZSM-5**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICO

AUTORES:

CARLOS ELIAS GUASHPA PUCHA
CARLA MISHELL TACURI CRIOLLO

Riobamba-Ecuador

2022



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

**SINTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y
BIMETÁLICOS A PARTIR DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ Y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ CON ZEOLITA
ZSM-5**

Trabajo de Integración Curricular

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de:

QUÍMICO

AUTOR/ES: CARLOS ELIAS GUASHPA PUCHA

CARLA MISHHELL TACURI CRIOLLO

DIRECTOR: Ing. CARLOS ALCIBAR MEDINA SERRANO MSc.

Riobamba-Ecuador

2022

©2022, Carlos Elias Guashpa Pucha & Carla Mishell Tacuri Criollo

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Nosotros, CARLOS ELIAS GUASHPA PUCHA y CARLA MISHELL TACURI CRIOLLO declaramos que el presente Trabajo de Integración Curricular es de nuestra autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autores asumimos la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este Trabajo de Integración Curricular; el patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 21 de Diciembre de 2022



Carlos Elias Guashpa Pucha
060561810-7



Carla Mishell Tacuri Criollo
060555200-9

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA QUÍMICA

El Tribunal del Trabajo de Integración Curricular certifica que: el Trabajo de Integración Curricular; Tipo: Proyecto de Investigación, **SINTERIZACIÓN DE CATALIZADORES MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS A PARTIR DE $Ni(NO_3)_2$ Y $Zn(NO_3)_2$ CON ZEOLITA ZSM-5**, realizado por los señores **CARLOS ELIAS GUASHPA PUCHA** y **CARLA MISHHELL TACURI CRIOLLO**, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Integración Curricular, el mismo que cumple con los requisitos científicos, técnicos, legales, en tal virtud el Tribunal autoriza su presentación.

	FIRMA	FECHA
Dr. Robert Alcides Cazar Ramírez PRESIDENTE DEL TRIBUNAL		2022-12-21
Ing. Carlos Alcibar Medina Serrano DIRECTOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2022-12-21
Ing. Paul Gustavo Palmay Paredes ASESOR DEL TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR		2022-12-21

DEDICATORIA

Para Dios, por darme salud y fuerzas en los momentos más difíciles de mi vida, a mis padres Ángel y Bertha, quienes inculcaron en mí la disciplina del estudio y la perseverancia desde temprana edad, por sus sacrificios, consejos, paciencia y amor inigualable. A Danny, por ser mi hermano que me acompañó siempre y por sus sabias palabras a seguir en los caminos de Dios, a mi cuñada Karen, por ser mi segunda madre y por su apoyo en el logro de mis metas. A mi compañera de tesis Carla, que más de ser mi mejor amiga ha sido la hermanita que nunca tuve, por ser quien me dio paz en los momentos más difíciles y estresantes; esa que tanto necesitaba para superar cada reto, por su amistad y comprensión, eres única. Sin embargo, hay personas que, aunque no son familia, han sido un gran apoyo, como Pablo, María José, Mayra y Karina, por su amistad incondicional en mi vida académica y personal. Dicen que el perro es el mejor amigo del hombre, pero creo que Dios envió ángeles para cuidarnos, enviándome uno de cuatro patas, esto también es para ti que llenas mi vida de ladridos, por amarme más que a ti mismo “Guardián”.

Carlos

Este logro se lo dedico principalmente a Dios por brindarme la fortaleza y constancia necesaria, para cumplir mis metas y objetivos a lo largo de mi vida. A mis padres Elsa y Milton, por su apoyo incondicional; pues todo el esfuerzo que he realizado no se compara en lo más mínimo a lo que han hecho por mí, jamás me alcanzara la vida para agradecerles, por tanto. Su amor, protección, entrega y esmero es indescriptible. A mi hermana Belén, quien es el ser más importante en mi vida que con su amor y cariño me ha apoyado y acompañado en todo momento, pues en las noches de desvelo ha estado presente brindándome ánimos; sin ella esto no sería posible. A mis amigas Diana, María José y Mayra, hermanas que la vida me ha regalado, su acompañamiento y cuidado en este arduo camino de lucha y perseverancia ha sido increíble y muy gratificante. A mi amigo, hermano y compañero de tesis Carlos, que ha permitido que el trabajo sea llevadero, armonioso y menos complicado, ya que con su ayuda, atención y cariño hacia mi persona ha logrado que seamos un equipo inigualable.

Carla

AGRADECIMIENTO

Nuestro más sincero agradecimiento a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, por acogernos en las aulas de clase y formarnos no solo como profesionales sino también como personas.

Al Ing. Carlos Medina, Director de nuestro Trabajo de Integración Curricular y al Ing. Paúl Palmay, por compartirnos y apoyarnos con sus admirables conocimientos.

Por último, pero no menos importante, queremos agradecernos a nosotros; agradecernos por creer en nosotros, por hacer todo este trabajo duro, por no tener días libres, por nunca renunciar, por ser siempre los que damos y aun así tratan de dar más de lo que recibimos, por tratar de hacer más bien que mal, por ser nosotros en todo momento.

Carlos y Carla

TABLA DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES.....	xii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xiii
INDICE DE ECUACIONES.....	xiv
RESUMEN.....	xv
SUMMARY/ABSTRACT.....	xv
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPITULO I

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN.....	2
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Limitaciones y delimitaciones.....	2
1.3 Problema general de investigación.....	3
1.4 Problemas específicos de investigación.....	3
1.5 Objetivos.....	3
1.5.1 <i>Objetivo general</i>	3
1.5.2 <i>Objetivos específicos</i>	3
1.6 Justificación.....	4
1.6.1 <i>Justificación teórica</i>	4
1.6.2 <i>Justificación metodológica</i>	4
1.6.3 <i>Justificación práctica</i>	5
1.7 Hipótesis.....	5

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 Antecedentes.....	6
2.2 Bases teóricas.....	7
2.2.1 <i>Pirólisis</i>	7
2.2.2 <i>Zeolitas sintéticas ZSM-5</i>	8
2.2.3 <i>Catalizadores</i>	8
2.2.4 <i>Sinterización</i>	8

2.2.5	<i>Craqueo catalítico</i>	9
2.2.6	<i>Tipos de catalizadores</i>	9
2.2.7	<i>Características de los catalizadores en la pirólisis catalítica</i>	9
2.2.8	<i>Función de los catalizadores en la pirólisis catalítica</i>	10
2.2.9	<i>Ciclo de uso del catalizador</i>	10
2.2.10	<i>Mecanismo de un catalizador</i>	10
2.2.11	<i>Métodos de síntesis de un catalizador</i>	12
2.2.11.1	<i>Catalizador másico</i>	12
2.2.11.2	<i>Catalizador soportado</i>	12
2.2.12	<i>Efecto de la acidez del catalizador</i>	13
2.2.13	<i>Métodos especializados</i>	13
2.2.13.1	<i>Método sol-gel</i>	13
2.2.13.2	<i>Método pechini</i>	13
2.2.13.3	<i>Método de auto-combustión</i>	14
2.2.13.4	<i>Método hidrotermal</i>	14
2.2.13.5	<i>Combustión con urea (MCU)</i>	14
2.2.14	<i>Grupos metálicos</i>	14
2.2.15	<i>Zeolitas modificadas</i>	15
2.2.16	<i>Catalizadores soportados metálicos</i>	15
2.2.16.1	<i>Sitio activo</i>	15
2.2.16.2	<i>Soporte</i>	15
2.2.16.3	<i>Promotor</i>	16
2.2.17	<i>Caracterización de catalizadores</i>	16
2.2.17.1	<i>Espectroscopia infrarroja</i>	16
2.2.17.2	<i>Microscopia electrónica de barrido</i>	16
2.2.17.3	<i>Área superficial</i>	17

CAPÍTULO III

3.	MARCO METODOLÓGICO	18
3.1	Enfoque de la investigación	18
3.2	Nivel de investigación	18
3.3	Diseño de investigación	18
3.3.1	<i>Según la manipulación o no de la variable independiente</i>	18
3.3.2	<i>Según las intervenciones en el trabajo de campo</i>	20
3.4	Tipo de estudio	20
3.5	Población y planificación, selección y cálculo del tamaño de la muestra	20

3.6	Métodos, técnicas e instrumentos de investigación.....	21
-----	--	----

CAPITULO IV

4.	MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	28
4.1	Caracterización FT-IR del catalizador monometálico Ni/ZSM-5 y bimetalico Ni-Zn/ZSM-5.....	28
4.2	Caracterización por microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	30
4.3	Caracterización del área superficial por técnicas BET de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	33
4.4	Desorción a temperatura programada de amoníaco (TPD-NH ₃) del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	35
4.5	Desorción de hidrógeno a temperatura programada (TPD-H ₂) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	38
4.6	Dispersión metálica y pulsos de quimisorción H ₂ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	40
4.7	Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	42
4.8	Análisis termogravimétrico de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 (TGA).....	44
4.9	Análisis de propiedades fisicoquímicas del catalizador monometálico Ni/ZSM-5 y bimetalico Ni-Zn/ZSM-5	45
4.10	Análisis y discusión del diseño experimental de la investigación	46
4.10.1	<i>Análisis fisicoquímico BET</i>	46
4.10.2	<i>Análisis de acidez</i>	48

CAPÍTULO V

5.	MARCO PROPOSITIVO.....	52
5.1	Propuesta.....	52
	CONCLUSIONES.....	53
	RECOMENDACIONES.....	54

GLOSARIO
BIBLIOGRAFÍA
ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-3:	Tabla de ANOVA para el diseño completamente al azar.....	19
Tabla 2-4:	Datos de longitud de onda y % de transmitancia de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	29
Tabla 3-4:	Composición química de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por EDS	30
Tabla 4-4:	Área superficial y tamaño de poro de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por análisis BET.....	34
Tabla 5-4:	Resultados del TPD-NH ₃ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	37
Tabla 6-4:	Resultados de TPD-H ₂ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	39
Tabla 7-4:	Resultados de quimisorción de hidrogeno, dispersión metálica y pulsos de quimisorción de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	40
Tabla 8-4:	Resultados del TPR-H ₂ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	43
Tabla 9-4:	Datos de acidez, área superficial y volumen del poro de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5, bimetálico Ni-Zn/ZSM-5 y de una zeolita ZSM-5	46
Tabla 10-4:	Resultados del análisis exploratorio en base a la caracterización BET de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	47
Tabla 11-4:	Análisis de varianza ANOVA de la caracterización BET para los catalizadores, monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	47
Tabla 12-4:	Resultados del análisis exploratorio en base a la acidez de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	49
Tabla 13-4:	Análisis de varianza ANOVA de la acidez para los catalizadores, monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5.....	50

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-2:	Tipos de desactivaciones en la catálisis heterogénea.....	11
Ilustración 2-3:	Esquema general de la protonación de Zeolita NaZSM-5	21
Ilustración 3-3:	Esquema general de síntesis y caracterización de catalizadores.....	23
Ilustración 4-4:	Espectro infrarrojo del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5	29
Ilustración 5-4:	Espectro EDS del catalizador Ni/ZSM-5; voltaje de 12.00 kV con una magnificación de x1,000 a 10 um	30
Ilustración 6-4:	Espectro EDS del catalizador Ni-Zn/ZSM-5; voltaje de 12.00 kV con una magnificación de x1,000 a 10 um	31
Ilustración 7-4:	Micrografía de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por SEM	32
Ilustración 8-4:	Perfiles BET de Señal TCD vs tiempo de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	33
Ilustración 9-4:	Perfiles BET de temperatura vs tiempo de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.....	34
Ilustración 10-4:	TPD-NH ₃ del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 respecto al tiempo....	35
Ilustración 11-4:	TPD-NH ₃ del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 respecto a la temperatura.....	36
Ilustración 12-4:	TPD-H ₂ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5	38
Ilustración 13-4:	TPD-H ₂ del catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5	39
Ilustración 14-4:	Pulsos de quimisorción H ₂ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5	41
Ilustración 15-4:	Pulsos de quimisorción H ₂ del catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5	41
Ilustración 16-4:	TPR-H ₂ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5	42
Ilustración 17-4:	TPR-H ₂ del catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5.....	43
Ilustración 18-4:	Curvas de Termogravimetría de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por TGA.....	44
Ilustración 19-4:	Medias de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 del análisis fisicoquímico BET	48
Ilustración 20-4:	Medias de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 de la acidez.....	50

ÍNDICE DE ANEXOS

- ANEXO A:** CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICO (Ni/ZSM-5) Y BIMETÁLICO (Ni-Zn/ZSM-5)
- ANEXO B:** REACTIVOS EMPLEADOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ni/ZSM-5 Y Ni-Zn/ ZSM-5
- ANEXO C:** PROTONACIÓN DE ZEOLITA SÓDICA (NAZSM-5) EN PROTÓNICA (HZSM-5)
- ANEXO D:** SÍNTESIS DEL CATALIZADOR MONOMETÁLICO (Ni/ZSM-5)
- ANEXO E:** SÍNTESIS DEL CATALIZADOR BIMETÁLICO (Ni-Zn/ZSM-5)

INDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1-3: Hipotesis de los tratamientos	19
Ecuación 2-3: Área superficial BET	25
Ecuación 3-4: Modelo estadístico	46
Ecuación 3-4: Modelo estadístico	49

RESUMEN

En esta investigación se sintetizó catalizadores soportados, con la incorporación de metales, a partir de sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. El catalizador monometálico se sintetizó por impregnación de Ni y el catalizador bimetalico por coimpregnación de Ni-Zn. El soporte catalítico empleado es de tipo zeolítico ZSM-5 con una composición de aluminosilicatos y estructura ortorrómbica. Para la síntesis primero se protona el soporte, luego en un rotavapor se añade la zeolita ZM-5 con NH_4NO_3 hasta homogenizar la mezcla. Al producto se adiciona $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ para impregnar él Ni, proceso que se realiza en el rotavapor, esto para el catalizador Ni/ZSM-5. Para el catalizador Ni-Zn/ZSM-5, el proceso es idéntico hasta la adición de NH_4NO_3 , en seguida se ejecuta la coimpregnación en un rotavapor con la adición a la par de una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Los productos se filtran, se dejan secar y calcinar. Al material obtenido se caracteriza por técnicas, FT-IR, BET, SEM y TPD- NH_3 , utilizadas para analizar las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores y determinar cuál presenta mayor eficiencia. Se agregaron al análisis caracterizaciones adicionales como, TPD- H_2 , TPR- H_2 , dispersión metálica, pulsos de quimisorción H_2 y TGA. Con el análisis de las caracterizaciones se concluye que se obtuvo un catalizador monometálico con partículas de Ni y un catalizador bimetalico con Ni-Zn. Los catalizadores sintetizados presentan efecto para el análisis BET y acidez, sin embargo, el catalizador Ni-Zn/ZSM-5, presenta un valor superior de acidez a comparación del monometálico, señalado al catalizador bimetalico, como el que presenta mejor propiedades fisicoquímicas y mayor eficiencia.

Palabras clave: <CATALIZADOR>, <ZEOLITA ZSM-5>, <MONOMETALICO>, <BIMETALICO>, <ACIDEZ>, <PROPIEDADES>.

0036-DBRA-UPT-2023



SUMMARY/ABSTRACT

In this research, supported catalysts were synthesized, with the incorporation of metals, from salts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. The monometallic catalyst was synthesized by impregnation of Ni and the bimetallic catalyst by co-impregnation of Ni-Zn. The catalytic support used is zeolitic type ZSM-5 with a composition of aluminosilicates and orthorhombic structure. For synthesis the support is first protonated, then in a rotary vapor, the zeolite ZSM-5 is added with NH_4NO_3 until the mixture is homogenized. To the product is added $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ to impregnate it Ni, a process that is carried out in the rotary vapor, for the catalyst Ni/ZSM-5. For the Ni-Zn/ZSM-5 catalyst, the process is identical until the addition of NH_4NO_3 , then the co-impregnation is executed in a rotary vapor with the addition at the same time of a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. The products are filtered, allowed to dry, and calcined. The material obtained is characterized by techniques, FT-IR, BET, SEM, and TPD- NH_3 , used to analyze the physicochemical properties of catalysts and determine which presents greater efficiency. Additional characterizations such as TPD- H_2 , TPR- H_2 , metal scattering, chemisorption pulses H_2 , and TGA were added to the analysis. With the analysis of the characterizations, it is concluded that a monometallic catalyst with Ni particles and a bimetallic catalyst with Ni-Zn was gotten. The synthesized catalysts have an effect on the analysis BET and acidity, however, the catalyst Ni-Zn/ZSM-5, presents a higher value of acidity compared to the monometallic, indicated to the bimetallic catalyst, as the one that presents better physicochemical properties and greater efficiency.

Keywords: <CATALYST>, <ZEOLITE ZSM-5>, <MONOMETALLIC>, <BIMETALLIC>, <ACIDITY>, <PROPERTIES>.



Lic. Edison Renato Ruiz López

CI: 0603957044

INTRODUCCIÓN

Los plásticos son productos que hoy en día presentan una producción mundial elevada, debido a sus características fisicoquímicas y mecánicas; por lo cual su fabricación es factible, liderando así el mercado al no requerir de grandes costos. Por otra parte, el consumo excesivo de polímeros es evidente, generan una gran cantidad de residuos plásticos, cuya degradación es lenta. Las acumulaciones de estos residuos poliméricos generan severas afecciones a la contaminación ambiental, y en las biotas, teniendo, así como consecuencia, una bioacumulación de las partículas, toxinas y gases (Aracil, 2008, p.12).

A lo largo de los años se han formulado métodos que buscan erradicar o mejorar esta problemática ambiental, dentro de estos se tiene el reciclado mecánico, reciclado químico, despolimerización, gasificación y la pirolisis, por mencionar algunos. La pirolisis es el proceso que presenta ventajas con respecto a los demás, puesto que permite trabajar con cualquier tipo de plástico, efectuando una ruptura de las cadenas poliméricas, ya sea empleando temperatura (pirolisis térmica) y con empleo de catalizadores (pirolisis catalítica). Logrando obtener como productos combustibles de menor peso molecular o de cadenas más cortas; posteriormente son usadas en la industria petroquímica (Berenguer, 2008, p.18).

Los catalizadores aplicados a la pirolisis catalítica cumplen la función de acelerar la velocidad de reacción a la vez de disminuir la energía de activación, permitiendo que el tiempo de degradación decrezca. Los catalizadores usados en pirolisis son aquellos denominados bifuncionales, puesto que ejercen reacciones de hidrogenación e isomerización en las cadenas poliméricas. La preparación de estos catalizadores es por medio de síntesis, teniendo así catalizadores soportados de carácter heterogéneos (Espinoza & Naranjo, 2014, p. 23-25).

Finalmente, con esta investigación se pretende, sintetizar catalizadores monometálicos de Ni/ZSM-5 y catalizadores bimetálicos de Ni-Zn/ZSM-5, por impregnación y coimpregnación de metales empleado un soporte catalítico, para así sinterizar catalizadores soportados. El soporte catalítico empleado es de tipo ZSM-5, en donde los metales de níquel y zinc se van a introducir en los sitios activos de la zeolita para que se coimpregnen y estén presentes en la estructura cristalina. El uso posterior de estos catalizadores es el poder ser aplicados en el desarrollo del proceso de pirolisis catalítica de residuos poliméricos (Vargas, 2020, p.16-17).

CAPÍTULO 1

1. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Planteamiento del problema

Los polímeros han sido utilizados por el hombre para un sin número de fines, por lo cual su producción mundial ha sido incrementada de forma desmedida, teniendo como objeto una serie de desechos contaminantes que generan emanaciones de gases prolíferos y toxinas. El aumento voluminoso de los residuos poliméricos requiere de espacios considerablemente grandes, puesto que cada año se desechan más de 10 mil toneladas por cada metro cúbico; por lo cual se emplea el reciclaje químico a gran escala (Vichaphund et al., 2017, p.20).

Los catalizadores son una alternativa innovadora que al integrarlos al proceso de pirólisis van a producir un craqueo catalítico de polímeros y obteniendo combustible como productos recuperados, logrando así la optimización de recursos y la disminución del impacto ambiental (Berenguer, 2008, p.18).

En Ecuador, es escaso el manejo y procesado adecuado de recuperación de residuos plásticos, razón por la cual la pirólisis catalítica ha recibido una atención creciente en los últimos años. Esta es una forma eficaz de promover el reciclaje de materias primas, desde estos residuos, hasta lograr obtener productos químicos o combustibles crudos (Vichaphund et al., 2017, p.20).

El presente trabajo de investigación pretende sinterizar catalizadores tanto monometálicos de Ni y bimetálico de Ni-Zn en mezcla con zeolita sintética ZSM-5. El método de síntesis es de impregnación y coimpregnación de metales respectivamente, en donde se busca modificar la estructura catalítica de la zeolita ZSM-5 que actúa como soporte catalítico. Logrando así sintetizar catalizadores soportados que tengan propiedades efectivas de acuerdo a su forma, tamaño y composición. La finalidad es obtener un producto final que se pueda regenerar al culminar su ciclo de uso o hasta ser desechados por ser más económicos. Sin embargo, la impregnación y coimpregnación de los metales es un inconveniente en la sinterización, debido a las condiciones ambientales, los catalizadores pueden tener cantidades mínimas de los metales o simplemente se van a inactivar (Abbas, 2013, p. 90-95).

1.2 Limitaciones y delimitaciones

Para la presente investigación, un limitante de valor es la obtención del soporte catalítico ZSM-5, que es un tipo de zeolita sintética cuyo costo es un tanto elevado, así también las caracterizaciones fisicoquímicas. Es importante, tomar en consideración que para la sinterización

se emplea zeolita protonada no sódica, ya que al no efectuarse tal tratamiento de intercambio iónico puede producirse una competencia de metales en la síntesis de catalizadores entre el sodio, níquel y el zinc dependiendo de si es un catalizador monometálico Ni/ZSM-5 o bimetálico Ni-Zn/ZSM-5. La escasez de información es un delimitante muy importante, puesto que investigaciones a base de catalizadores son mínimas y en específico con el tipo de metales que estamos utilizando en la presente investigación. Con base a la metodología, un limitante son las condiciones ambientales, ya que en el proceso de síntesis los catalizadores pueden verse sometidos a contaminantes en los reactivos, instrumentos, equipos, ocasionando su inactivación.

1.3 Problema general de investigación

¿Se podrá obtener la sinterización de catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método de impregnación y coimpregnación, a partir de nitrato de níquel y zinc con zeolita ZSM-5?

1.4 Problemas específicos de investigación

¿Se inhibirán los catalizadores sintetizados, debido a condiciones ambientales?

¿Se obtendrá cantidades significativas de los metales coimpregnados en la composición química de los catalizadores?

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar catalizadores soportados por el método de impregnación y coimpregnación de metales níquel y zinc, usando como soporte catalítico zeolita de tipo ZSM-5, obteniendo catalizadores monometálicos (Ni/ZSM-5) y bimetálicos (Ni-Zn/ZSM-5).

1.5.2 Objetivos específicos

- Obtener catalizadores de níquel y zinc en mezcla con zeolitas ZSM-5 a través de métodos de síntesis en laboratorio para futuras aplicaciones en procesos de pirólisis catalítica.
- Analizar las propiedades químicas de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por caracterizaciones FT-IR y acidez.
- Caracterizar los catalizadores monometálicos y bimetálicos por medio de técnicas físicas espectrofotométricas SEM y BET.

1.6 Justificación

1.6.1 Justificación teórica

Debido al exceso de desechos plásticos, sumado el incremento en el costo de combustibles, se plantea la posibilidad de emplear nuevos métodos que faciliten la degradación del mismo, ya que estos son producidos anualmente en cantidades excesivas, generando una severa contaminación por los desechos tanto en el ambiente como en el ecosistema, por ello la pirólisis catalítica ha cobrado gran interés por el empleo de catalizadores denominados bifuncionales que poseen la capacidad de emplear reacciones de craqueo. En la actualidad, los catalizadores han sido de gran interés empleados para el rendimiento y el efecto en la pirólisis de los residuos plásticos. Muchos de los catalizadores son utilizados en la industria del petróleo que se encarga del refinado de los hidrocarburos, uno de los más utilizados son las zeolitas sintéticas ZSM-5 (Rahimi & Karimzadeh, 2011, p.1-17).

Por otra parte, las zeolitas que se destacan son aquellas que están relacionados con átomos metálicos como; níquel, zinc, cromo, hierro y cobre (metales de transición). No obstante, las zeolitas que son modificadas con estos metales de transición cumplen un rol bifuncional, es decir, el metal cataliza reacciones como hidrogenación y deshidrogenación (Twigg & Spencer, 2001, p. 161-174).

El metal más apropiado para la pirólisis catalítica es el níquel porque es activo del grupo X (10) de la tabla periódica, por otra parte, el níquel es el metal más resistente a oxidaciones de su grupo. En Ecuador existen pocas investigaciones basadas en catalizadores monometálicos con Ni y bimetalicos con Ni-Zn en fusión con zeolitas ZSM-5 (Morlanés, 2010, p. 3).

Este trabajo de investigación se centra en un proceso químico, económico y eficiente con la sinterización de catalizadores por el método de impregnación y coimpregnación, formando catalizadores de carácter heterogéneo. El soporte empleado en la síntesis es la zeolita ZSM-5 que actuará como dispersante de la fase activa, buscando tener catalizadores soportados con diversas funcionalidades como; suficiente resistencia mecánica, alta reactividad y selectividad, capaces de realizar un tratamiento profundo en los contaminantes a condiciones menores en presión y temperatura (Abbas, 2013, p. 90-95).

1.6.2 Justificación metodológica

La sinterización de catalizadores soportados con zeolita ZSM-5, por el método de impregnación con níquel para el catalizador monometálico, requiere de un proceso previo de protonación de zeolita con nitrato de amonio, para su posterior impregnación del metal empleando nitrato de

níquel sobre el soporte catalítico, la cual va a entrar en solución. Para el catalizador bimetalico, el soporte catalítico se somete a un proceso de protonación al igual que el monometálico con nitrato de amonio, luego se realiza el proceso de coimpregnación con la mezcla de soluciones de nitrato de níquel y zinc en el soporte. Es necesario realizar la protonación de zeolita, ya que la utilizada en la síntesis es sódica (NaZSM-5); provocando que la impregnación y coimpregnación efectuada sufra una competencia de metales, evitando que el níquel y zinc se incorporen en la estructura ZSM-5 y en su lugar se encontrará el sodio afectando al resultado final.

1.6.3 Justificación práctica

Para la presente investigación se cuenta con el apoyo del grupo de investigación de materiales avanzados (GIMA) de la Escuela superior politécnica de Chimborazo (ESPOCH). Además, se empleará caracterizaciones IR, BET, SEM y acidez, los mismos que serán enviados a realizarse en la Universidad central del Ecuador, en la facultad de ingeniería química, para su posterior análisis.

1.7 Hipótesis

Síntesis de catalizadores soportados por el método de impregnación Ni/ZSM-5 y coimpregnación Ni-Zn/ZSM-5, con un soporte catalítico de tipo ZSM-5, los mismos que presentaran efecto en las caracterizaciones fisicoquímicas de acidez y análisis BET.

CAPITULO II

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Debido a la excesiva cantidad de desecho polimérico, surgen estudios que con el pasar del tiempo han cobrado auge debido a la innovación y desarrollo, buscando la mejora en diversos campos; tanto económico, social y ambiental. Por ello, recientes estudios están relacionados con la sinterización de catalizadores, los cuales son sintetizados por una determinada especie química o varias, ya sea de carácter homogéneo o heterogéneo, con el fin de ser usados en varios campos de aplicación. Debido a la escasez de recursos fósiles, se plantea el interés por la investigación y desarrollo de especies catalíticas nuevas (Yauli, 2019, p. 23).

Existen catalizadores combinados con varios metales, ya sean de transición o gases nobles, junto con diferentes soportes que en su mayoría son zeolitas naturales y sintéticas. Entre los estudios más relevantes se dice que los catalizadores heterogéneos son de mayor interés debido a su funcionalidad en el reformado de nafta para obtener hidrógeno (Yacchirema, 2019, p. 18).

Los catalizadores que han sido sintetizados son principalmente usados en refinación de aceites, convertidores catalíticos, en industrias químicas, petroquímica, elaborados por el método de impregnación de soportes porosos de diferente tipo, uno de ellos es la alúmina, puesto que posee propiedades de alta dispersión con los metales. El catalizador bimetálico Ni-K con un soporte de alúmina, favorece al reformado de nafta para la formación de hidrógeno, en donde el níquel favorece la ruptura del agua y el potasio inhibe la formación del carbón sobre la superficie catalítica; con la adición de KO_2 al catalizador se produjo una disminución en el área superficial y a la vez se dio un aumento de la actividad mejorando sus propiedades (Yacchirema, 2019, p. 18).

Mediante una investigación se buscó preparar catalizadores a base de óxidos mixtos de manganeso y cerio, por el método de co-precipitación y sol gel, logrando así tener catalizadores másicos en donde el Mn y Ce puedan formar parte de una misma estructura o lo que es lo mismo un óxido mixto, sin embargo, también pueden formar estructuras segregadas que son óxidos separados de MnO_x y CeO_2 . El método de impregnación va a permitir obtener catalizadores soportados en los que la fase activa del catalizador (MnO_x), se encuentra dispersa sobre un segundo material que actúa como soporte (CeO_2 .) (Sánchez, 2020, p. 7-8).

Uno de los catalizadores que han sido estudiados en los últimos años son a base de Ni/Cu derivados de perovskitas, los cuales fueron preparados por el método Pechini, para obtener

catalizadores de Ni y Cu. Estos buscan presentarse como alternativa para el desarrollo de mecanismos químicos, permitiendo lograr una interacción entre la especie activa y la materia prima. El estudio de perovskitas se debe a la necesidad de buscar recursos presentes en la corteza terrestre y que sean económicos, a la vez de que catalizan reacciones de oxidación de hidrocarburos tóxicos y reducción de NO_x, que son usados en el tratamiento de gases producidos por automóviles, producción de hidrógeno presente en el reformado de hidrocarburos pesados y electrocatálisis, permitiendo la sostenibilidad de los combustibles (Yauli, 2019, p. 7-8).

Además, hay evidencia de investigaciones realizadas a catalizadores basados en metales nobles como, por ejemplo; Pt, Pd y Rh, puesto que debido a sus propiedades químicas presentan una elevada actividad y selectividad. Son usados para sustentar problemas ambientales y necesidades de energía, específicamente en catálisis de contaminantes atmosféricos y electrocatálisis (Yauli, 2019, p. 7-8).

A base de los residuos plásticos, se buscó la necesidad de producir un acoplamiento responsable de variables como son la masa del catalizador, la temperatura, el tiempo de residencia y el tipo de materia prima, es decir, el tipo de residuo plástico empleado para obtener el mayor rendimiento de combustible por la acción y efectividad de los catalizadores en la degradación de los residuos poliméricos (Sontakke, Parvat & Bhagat, 2017, p. 2).

Es así que se han desarrollado investigaciones que buscan incrementar procesos de tratamiento de residuos sólidos, uno de ellos es la pirolisis catalítica mediante los residuos en contacto directo con un catalizador en equilibrio para romper las largas cadenas y obtener monómeros más refinados (Cardona, Lavernia & Alcerro, 2010, p. 123-128).

2.2 Bases teóricas

2.2.1 Pirólisis

Es el proceso de degradación de polímeros a elevadas temperaturas en ausencia de oxígeno, para obtener como productos combustibles y aceites; es una técnica de reciclaje terciario que va a convertir residuos plásticos en monómeros u otros materiales de utilidad usando procesos de craqueo ya sean térmicos o catalíticos. Es aplicable en plásticos termoestables o termoplásticos, entre sus principales ventajas es la formación de materiales que tengan aceptación ilimitada en el mercado. La pirolisis térmica emplea el uso de elevadas temperaturas que son superiores a 700°C, para originar una mezcla gaseosa de C1-C4 junto con compuestos aromáticos que son generalmente benceno, xileno y tolueno y a bajas temperaturas de 400 a 500°C se obtienen gases con elevado poder calorífico como, aceites y ceras. En cambio, la pirolisis catalítica emplea

temperaturas de 390 a 425 °C, con la adición de catalizadores bifuncionales que generalmente son de carácter metálico, este proceso es usado generalmente para la obtención del diésel. Esta pirolisis puede aumentar la producción de compuestos cíclicos, aromáticos, iso-alcanos que son usados en la petroquímica (Taípe, 2020, p. 29).

2.2.2 Zeolitas sintéticas ZSM-5

Son aluminosilicatos cristalinos hidratados con estructura abierta, formando tetraedros de silicio y aluminio enlazados por átomos de oxígeno, que se pueden utilizar como almacenamiento de diversos compuestos. Tienen gran importancia como catalizadores ya sea en la forma ácida o en modificaciones por metales de transición, su principal aplicación es como catalizadores en procesos catalíticos de alquilación, isomerización y polimerización de compuestos aromáticos. De acuerdo a sus propiedades tienen una gran área superficial, capacidad de adsorción, buena selectividad, fuerte acidez (Vargas, 2020, pp.17-18).

Es importante detalla que la zeolita ZSM-5, presenta una estructura MFI de cristales de forma ortorrómbica, con un sistema de 10 anillos, que en su estructura presentan cavidades que al unirse forman canales rectos y sinusoidales, tiene un poro de tamaño medio (Grau, 2018, pp.5-7).

2.2.3 Catalizadores

Son aquello que aceleran las reacciones químicas, disminuyendo el tiempo y la temperatura de reacción. Para la pirolisis de polímeros; estos buscan mejorar la calidad de aceite y elevar su eficiencia. Los catalizadores empleados son los llamados bifuncionales y dentro de sus principales características; estos poseen sitios activos de Lewis y de Brönsted, lo que les permite producir la degradación de los polímeros. En las zeolitas los aluminosilicatos son importantes debido a su acidez presente en las estructuras tetraédricas que forman con el silicio y el aluminio. Los sitios activos van a contribuir a la reacción de craqueo de los hidrocarburos. Sin embargo, hay que considerar las propiedades físicas de los catalizadores como su actividad y selectividad; por ello se estudia el área superficial, el tamaño de los poros y su volumen para realizar la caracterización (Vargas, 2020, pp.16-17).

2.2.4 Sinterización

La sinterización denominada también envejecimiento, la cual es la inactivación del catalizador debido a la pérdida de la superficie activa por exposición prolongada a altas temperaturas en fase gaseosa. La superficie activa puede malograrse debido a la aglomeración y al crecimiento de los

cristales. Sin embargo, el metal se deposita sobre el soporte al contraerse o cerrarse los poros dentro de la perla de catalizador (Carrera, 2013, p. 14).

2.2.5 Craqueo catalítico

Surgió como un método que busca mejorar la calidad de los productos obtenidos por la pirólisis, para ello se emplea catalizadores; los cuales van a producir el craqueo. Sin embargo, estos catalizadores se usan de dos modos; uno de ellos es en contacto con la fase líquida y en contacto con la fase gaseosa. La reacción que se efectúa es por medio de carbocationes que participan en la degradación de cadenas hidrocarbonadas. Al añadir catalizadores se sabe que la degradación de los polímeros es mucho más rápida debido a la activación de los sitios activos, logrando así obtener productos que tengan un peso molecular menor (Vargas, 2020, p.13).

Los catalizadores bifuncionales, tienen sitios activos que pueden ser de carácter ácido y metálico, el ácido va a regular las reacciones de isomerización y el catalizador metálicos va a regular las reacciones de deshidrogenación y de hidrogenación. Lo que busca este craqueo catalítico es disminuir el tiempo y la temperatura de reacción, generar una producción elevada de compuestos que tengan de 3 a 4 carbonos en su fase gaseosa (Espinoza & Naranjo, 2014, p. 23-25).

2.2.6 Tipos de catalizadores

Los catalizadores que se usan generalmente en la pirólisis son, las zeolitas sintéticas y naturales, como; ZSM-5, HMOR, HUSY, sílica-alúmina. A estas zeolitas, se las puede modificar empleado metales que generalmente son los de transición (Vargas, 2020, pp.16-17).

2.2.7 Características de los catalizadores en la pirólisis catalítica

Las principales características de los catalizadores son:

- Tienen sitios ácidos de Lewis y Brönsted. La combinación de estos sitios permite diferentes vías de reacción en la degradación del polímero.
- La relación Si / Al es importante porque en el caso de la zeolita, la acidez en la estructura de la red compuesta por átomos de silicio y aluminio se debe a la presencia de este último. Favorecido en lugares ácidos como por ejemplo la reacción de craqueo de hidrocarburos.
- Las propiedades físicas del catalizador también son importantes en términos de su actividad y selectividad. Es así como se estudian la superficie, el tamaño de los poros y el volumen para caracterizarlos.

(Yacchirema, 2019, p. 25-26).

2.2.8 *Función de los catalizadores en la pirólisis catalítica*

Las principales funciones que se destacan de los catalizadores son:

- Reducción relevante de la temperatura y el tiempo de la reacción.
- Producción alta de compuestos que van de 3-4 carbonos en fase gas.
- La selectividad para aceites de hidrocarburos más pequeños es mayor, produciendo hidrocarburos de que van de 5-10 carbonos. Por otra parte, se logra la obtención de menor cantidad de olefinas y más hidrocarburos ramificados y aromáticos.
- La producción de gases aumenta, es decir, produciendo mayor fracción gaseosa con respecto a reacciones sin necesidad de emplear catalizadores bajo a las mismas condiciones de funcionamiento.

(Yacchirema, 2019, p. 25-26).

2.2.9 *Ciclo de uso del catalizador*

Conocido también como desactivación del catalizador, por el cual está relacionado intrínsecamente con el tiempo, sin embargo, un catalizador no puede modificarse estructuralmente y debe tener una vida útil constante. La desactivación de un catalizador es un proceso complicado que están ocasionados a medida nanométrica (microporos de las zeolitas) y a medida micrométrica (macroporos de las zeolitas). No obstante, depende de los procesos y el ciclo de la vida útil del catalizador, debido a lo anterior puede cambiar en segundos. Por otra parte, un catalizador puede regenerarse al final de su ciclo de uso, ya sea reciclado o si es más económico hasta desechados (Navarro, 2007, p. 32-33).

2.2.10 *Mecanismo de un catalizador*

Los mecanismos de desactivación de un catalizador están asociados por cinco grupos, las cuales son envenenamiento, degradación térmica, desactivación mecánica, contaminación y dispersión, por lo que se representa a continuación en la figura 1 (Navarro, 2007, p. 34).

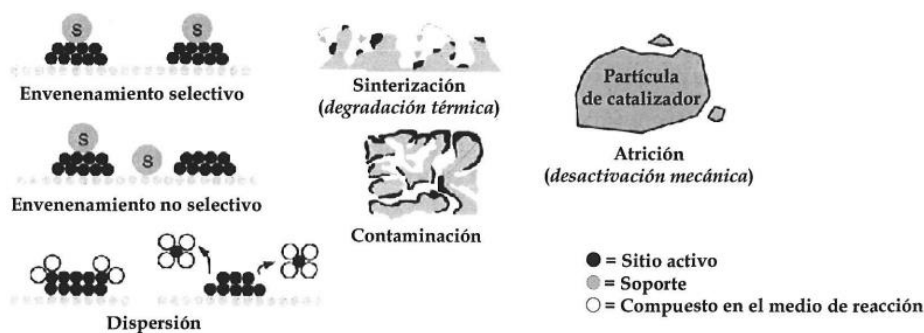


Ilustración 1-2: Tipos de desactivaciones en la catálisis heterogénea

Realizado por: (Navarro, 2007)

- **Envenenamiento.** – En general, el envenenamiento o la toxicidad del catalizador es su inactivación debido a la adsorción de impurezas de la carga, es decir, pueden adsorberse en la superficie del catalizador. Por otra parte, si se recupera la activación del catalizador se denomina reactivación (Navarro, 2007, p. 34).
- **Contaminación.** - Fenómeno en todos los procesos en los que la superficie se cubre de precipitación, por lo que no interviene en los procesos catalíticos. Los catalizadores son la principal causa de contaminación de subproductos no deseados, es decir, la gran mayoría para las refinerías de petróleo donde utilizan procesos como la catálisis (Navarro, 2007, p. 35).
- **Degradación térmica.** – Provoca la desactivación del catalizador, y por tanto de un proceso físico, por sinterización, es decir, que aparezca por fenómenos térmicos con disminución de su superficie activa, transformación química, evaporación, entre otras. La pirólisis puede ocurrir en todas las etapas del uso del catalizador, especialmente durante la calcinación, reducción (catalizador positivo o puro), reacción o regeneración, es decir, distribución y combustión (Navarro, 2007, p. 35-36).
- **Desactivación mecánica.** – Incluye la resistencia mecánica del catalizador, que es de gran importancia para la corrosión. La disrupción mecánica puede depender de factores que influyen en el catalizador, como la porosidad, siendo la forma de las partículas la más importante en el caso esférico. Por otro lado, la corrosión del catalizador puede verse afectada por tensiones mecánicas, térmicas y químicas (Navarro, 2007, p. 36).
- **Corrosión y dispersión.** – El medio de reacción del catalizador puede hacer que se desactive por corrosión y dispersión estructural. Por lo tanto, esto hace que sea importante catalizar la fase líquida (Navarro, 2007, p. 36).

2.2.11 Métodos de síntesis de un catalizador

Los métodos de síntesis del catalizador se pueden realizar por su morfología de partículas, es decir, se puede utilizar como precursor. Por consiguiente, se distingue por el método de preparación, que es un catalizador másico (compuesto por un catalizador) y un catalizador de soporte (ambos se depositan sobre un soporte). Los métodos químicos y mecánicos de síntesis de catalizadores se describen a continuación (Yauli, 2019, p. 33).

2.2.11.1 Catalizador másico

- Precipitación. - Consiste en agregar un precipitado a una solución acuosa de los componentes deseados para obtener un precipitado poroso; el mismo precipitado se lava, se seca y finalmente se activa (Yauli, 2019, p. 33).
- Gelificación. - Permite la formación de un precipitado coloidal, que es un caso especial de los depósitos convencionales, y sigue los mismos procedimientos (Yauli, 2019, p. 34).
- Mezcla húmeda. - Se desarrolla mezclando ingredientes, molidos al volumen deseado, con agua. En una etapa posterior, debe secarse y hornearse (Yauli, 2019, p. 34).

2.2.11.2 Catalizador soportado

- Impregnación. - El soporte se sumerge en la solución de catalizador depositada en la superficie del soporte, luego se seca y se energiza, es decir, ocurre una activación del catalizador (Yauli, 2019, p. 34). Es un proceso rápido y directo por el cual, una disolución se incorpora un metal a los sitios activos del soporte catalítico, es decir, llena los poros con los metales deseados del soporte por medio de una sal en disolución como precursor (Yacchirema, 2019, p. 18-21).
- Impregnación simultánea o coimpregnación. - Proceso donde están implicados diversos contendientes en una solución impregnante. Por otra parte, en la impregnación simultánea, los contendientes pueden ser llamados como coimpregnantes (Yacchirema, 2019, p. 18-21).
- Impregnación sucesiva o secuencial. - La impregnación sucesiva o secuencial es mediante pasos; en primera instancia el soporte es impregnado con la disolución (precursor catalítico), luego con el contendiente o al inverso. Además, es utilizada también para aumentar la capacidad del catalizador por el precursor catalítico (Yacchirema, 2019, p. 18-21).
- Precipitación. – Se basa en sumergir el soporte en una solución de un catalizador, utilizando un agente químico que se deposita en la superficie del mismo soporte (Yauli, 2019, p. 34).

- Coprecipitación. - Se basa en la precipitación del soporte y el catalizador a partir de una solución de los dos, seguida de decantación y secado (Yauli, 2019, p. 34).
- Pulverización. - Implica rociar el catalizador en el exterior del soporte (superficie), cuando no es poroso (Yauli, 2019, p. 34).

2.2.12 Efecto de la acidez del catalizador

Este efecto fue estudiado a través del intercambio iónico que se produce por una zeolita de tipo ZSM-5, en donde se determinó que a medida que la acidez del catalizador aumenta, la temperatura de degradación disminuye. Además, este efecto fue explicado al reducir la energía de activación y se determinó que la acidez aumenta debido al incremento de la fuerza y número de sitios ácidos (Contreras, 2014, p. 20-21).

2.2.13 Métodos especializados

Los métodos especializados son técnicas que combinan métodos gravimétricos (máscico) y auxiliares (soportados) para producir mejores propiedades químicas y mecánicas (Yauli, 2019, p. 34).

2.2.13.1 Método sol-gel

Es el resultado de una combinación de tipo Sol, que es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido, y tipo Gel, es una red tridimensional (porosa) formada por la interconexión de partículas sólidas en una fase líquida. Por otro lado, esta técnica utiliza precursores moleculares como alcóxidos metálicos o sales orgánicas para la obtención de la estructura de óxido mediante hidrólisis y polimerización a baja temperatura, resultándose así fases de óxido estables en una mezcla de sólidos orgánicos e inorgánicos (Yauli, 2019, p. 35).

Gracias a esta interacción permite un área de superficie alta con una distribución de tamaño de poro de aproximadamente 4 nm, y gracias al precursor de metal mecánico cuidadosamente es controlado por medio del pH y la temperatura de la reacción de condensación (Yauli, 2019, p. 35).

2.2.13.2 Método pechini

Esta es un método por vía húmeda que tiene varias ventajas que los otros, siendo un proceso simple, económico y altamente flexible, permitiendo materiales con excelente homogeneidad y

control de la composición a altas y bajas temperaturas de procesamiento de 300 a 600°C respectivamente. Este método consiste primordialmente en la homogenización de los cationes metálicos mediante un precursor polimérico, el cual evita el agrietamiento y la precipitación del sistema (Yauli, 2019, p. 35).

2.2.13.3 Método de auto-combustión

El método auto-combustión o también denominado combustión automatizada se basa en reacciones exotérmicas que producen compuestos cerámicos, en los que las soluciones primarias son mezclas equilibradas de sales de nitratos y sustancias combustibles, por evaporación lenta del agua, formando un gel o resina. En el proceso de síntesis, requiere poco tiempo y calentamiento a baja temperatura (Yauli, 2019, p. 36).

2.2.13.4 Método hidrotermal

Este método actúa a una temperatura entre la temperatura crítica del material y el punto de ebullición del agua junto con alta presión, eliminando el paso de calcinación necesarios en otros métodos. Por otra parte, es un método económico debido a la producción de complejos demasiado finos con una alta reactividad que se forman inmediatamente (Yauli, 2019, p. 37).

2.2.13.5 Combustión con urea (MCU)

Este método es una variación de la anterior técnica, consiste con la impregnación a partir de las sales de nitrato de los distintos metales de transición, en conjunto con urea y agua. Las soluciones estas controladas por medio de un pH con NH₄OH mediante la agitación para mantener constante el valor aproximado a 7. Posterior, las muestras se proceden a calcinar a una temperatura de aproximadamente 500 °C. Radica principalmente en que se presenta como un método alternativo para la síntesis de óxidos mixtos de Cu, Co y Ni sobre MgO (Yauli, 2019, p. 37).

2.2.14 Grupos metálicos

Los metales que han sido estudiados en algunas zeolitas son; el magnesio, calcio, hierro, cromo, zinc, níquel y cobre; estos últimos metales de transición, el lantano también ha sido objeto de estudio que es un compuesto que pertenece a las tierras raras (Rahimi & Karimzadeh, 2011, p.1-17).

2.2.15 Zeolitas modificadas

Son aquellas zeolitas que se encuentran en mezcla con metales de transición, llamados catalizadores bifuncionales, esto debido a que el metal va a catalizar reacciones tanto de hidrogenación como de deshidrogenación y los sitios ácidos van a producir las reacciones de isomerización y las de craqueo de los polímeros. La isomerización de parafinas depende del catalizador, puesto que puede llegar a formar compuestos cíclicos, aromáticos, parafinas ramificadas. Estas zeolitas modificadas se producen por intercambio iónico en soluciones acuosas formándose una red; sin embargo, hay casos en donde no se forma este intercambio iónico y se detienen antes de alcanzar el equilibrio, en este caso los metales ascienden a la superficie y no se van a la zona interior (Poblete, 2013, p. 19).

Los catalizadores bifuncionales actúan bajo un mecanismo que busca la conversión de hidrocarburos; para ello primero se produce la reacción de deshidrogenación de las cadenas saturadas por el metal, formándose así olefinas, posterior a ello se da la protonación de los sitios ácidos de Brönsted, logando así la formación de cadenas que posean iones carbenios. Sin embargo, los alquenos que se forman pueden sufrir hidrogenación por el metal (Poblete, 2013, p. 19).

2.2.16 Catalizadores soportados metálicos

Los catalizadores soportados metálicos se basan en la dispersión de los metales en forma de cristales sobre la superficie del soporte, exactamente en sus poros. Su mayor ventaja es acceder una mejor eficiencia al uso de los metales que se incorporan. De hecho, contienen una resistencia al envenenamiento que están relacionados al control de la selectividad. Además, los catalizadores soportados metálicos están conformados por: el soporte, el sitio activo o fase activa y el promotor (Yacchirema, 2019, p. 11-12).

2.2.16.1 Sitio activo

Denominada también fase activa por el cual ocurre la reacción química. Por otra parte, pueden ser conductores aislantes, semiconductores y hasta metálicos, estos dos últimos son por lo general depositados en la superficie del soporte catalítico; sin embargo, los catalizadores con metales forman óxidos que pueden ser reducidos (Yacchirema, 2019, p. 13-14).

2.2.16.2 Soporte

En la reacción puede o no ser activa, con una superficie elevada, por lo que favorece la dispersión y estabilización del principio activo. La principal función es la dispersión y la estabilidad del sitio

activo; sin embargo, tiene una superficie alta con una clasificación adecuada de los tamaños de los poros (Yacchirema, 2019, p. 13-14).

2.2.16.3 Promotor

Conocida como sustancia que se añade o incorpora al sitio activo del soporte en fragmentos reducidos, esto es con la intención de acrecentar las propiedades ya sean en una o diversas funciones como la estabilidad y selectividad. De hecho, existen dos: promotores físicos, los cuales se usan para el mantenimiento del soporte catalítico; mientras que los promotores químicos incrementan su actividad ya que se menciona que está relacionada con el agente catalítico (Yacchirema, 2019, p. 13-14).

2.2.17 Caracterización de catalizadores

2.2.17.1 Espectroscopia infrarroja

Técnica de caracterización particularmente conocida al momento de analizar catalizadores soportados, puesto que pueden ser estudiados para la obtención de la composición natural de los compuestos catalíticos, exactamente en la superficie del catalizador como silicio-aluminio. De hecho, la aplicación de esta técnica con lleva a la práctica industrial de los catalizadores en la refinería del petróleo (Lobo, 2009, p. 7).

La región del IR está entre el visible 8000 Å y las microondas 0,1 cm. Sin embargo, la caracterización se da en números de ondas (cm), en otras palabras, cm^{-1} pero para el rango del IR es de 10000 cm^{-1} , en cambio para las energías rotacionales y vibracionales van desde $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ las cuales dependen intrínsecamente con la simetría de las moléculas, el momento dipolar, fuerzas atómicas, entre otras (Lobo, 2009, p. 7).

2.2.17.2 Microscopia electrónica de barrido

Scanning Electron Microscopy (SEM), es una técnica en la cual incide un haz de electrones sobre la muestra a analizar realizando un barrido, generalmente se emplea esta caracterización en materiales con propiedades catalíticas. Esta técnica permite realizar un estudio de la apariencia del material, composición química, estados de agregación, cristalización y propiedades físicas que sean detectadas en la muestra. Al producirse el barrido de electrones en la muestra, generan imágenes de alta resolución, esto debido a la presencia de un detector conformado por lentes a base de electroimanes, los cuales miden la intensidad y cantidad de electrones que regresa a la muestra, produciendo imágenes tridimensionales. Estos equipos generalmente manejan una

resolución de 4-20 nm y en las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido conciernen a electrones retrodispersados o secundarios emitidos por la interacción entre el haz y la muestra (Fernández, 2015, p. 29).

La muestra debe ser secada previamente, para evitar la evaporación de líquidos ya que puede ocasionar una alteración en el análisis; es importante que la muestra sea conductora de electricidad, caso contrario se produce una desviación del haz incidente ocasionando imágenes alteradas, sin embargo, al colocar zeolita como recubrimiento conductor es una alternativa frente a esta problemática. El material de recubrimiento de la muestra previo al análisis, depende del tipo de estudio que se requiera, puesto que, si se desea observar electrones secundarios, el oro es propicio al generar una emisión mayor. El empleo de carbono es recomendable al realizar un análisis microanalítico (Berenguer, 2008, p. 70).

2.2.17.3 Área superficial

Brunauer Emmet y Terller (BET); técnica utilizada en la determinación del área superficial específica de sólidos porosos, como las zeolitas. Esta caracterización es de importancia puesto que describe la adsorción de un gas sobre la superficie de un material sólido, permitiendo determinar el tamaño de partículas y la superficie específica de sólidos porosos (Ventura, 2001, p. 22).

CAPÍTULO III

3. MARCO METODOLÓGICO

3.1 Enfoque de la investigación

La investigación es de tipo cuantitativa, puesto que se pretende medir, explicar y controlar el fenómeno de estudio que es la síntesis de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 efectuadas en el laboratorio, en donde los datos obtenidos serán analizados estadísticamente para poder aprobar o no la hipótesis de investigación.

3.2 Nivel de investigación

En base al nivel de investigación es de tipo Explicativo ya que se pretende exponer la variación que ejercen las variables independientes en función de la variable dependiente, buscando comprender los factores de causa y efecto de la síntesis de catalizadores monometálicos y bimetálicos por el método de impregnación y coimpregnación de metales Ni y Zn.

3.3 Diseño de investigación

3.3.1 *Según la manipulación o no de la variable independiente*

Esta investigación se lleva a cabo por un diseño experimental completamente al azar (DCA) con una repetición, con la finalidad de efectuar comparaciones entre dos tratamientos, en este caso los tratamientos son los dos catalizadores sintetizados por el método de impregnación Ni/ZSM-5 y coimpregnación Ni-Zn/ZSM-5. Según la manipulación de las variables, en la presente investigación se manipulan las variables independientes respecto a las dependientes, las mismas que son descritas a continuación:

VARIABLES DEPENDIENTES:

- Análisis fisicoquímico BET
- Análisis de acidez

VARIABLES INDEPENDIENTES:

- Catalizador monometálico Ni/ZSM-5
- Catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

Hipótesis de las variables:

- Variable respuesta: Análisis fisicoquímico BET

H_0 : El promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis fisicoquímico BET.

H_1 : El promedio del catalizador monometálico es diferente al promedio del catalizador bimetálico en el análisis fisicoquímico BET.

- Variable respuesta: Análisis de acidez

H_0 : El promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis de acidez.

H_1 : El promedio del catalizador monometálico es diferente al promedio del catalizador bimetálico en el análisis de acidez.

Para este diseño experimental denominado completamente al azar, las corridas serán efectuadas de forma aleatoria. Para el DCA se utiliza un análisis de ANOVA o lo que es un análisis de varianza cuya finalidad en la investigación es determinar si existe o no efecto en los tratamientos, analizando la variabilidad debida de los tratamientos y la del error, para lo cual la variabilidad del tratamiento debe ser superior a la del error, concluyendo que hay efecto en el tratamiento. Con la varianza del DCA se pretende probar la hipótesis de los tratamientos con respecto a la variable respuesta con se evidencia en la ecuación 1-3 (Gutiérrez, 2008).

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 \quad \mu_k = \mu$$

$$H_A: \mu_i \neq \mu_j \text{ para algún } i \neq j$$

Ecuación 1-3

Tabla 1-3: Tabla de ANOVA para el diseño completamente al azar

Fuente de variabilidad (FV)	Suma de cuadrados (SC)	Grados de libertad (GL)	Cuadrado medio (CM)	Estadístico de prueba F_0	Significancia observada (valor-p)
Tratamientos	$SC_{TRAT} = \sum_{i=1}^K \frac{Y_i^2}{n_i} - \frac{Y_{..}^2}{N}$	$K - 1$	$CM_{TRAT} = \frac{SC_{TRAT}}{K - 1}$	$\frac{CM_{TRAT}}{CM_E}$	$P(F > F_0)$
Error	$SC_E = SC_T - SC_{TRAT}$	$N - K$	$CM_E = \frac{SC_E}{N - K}$		
Total	$SC_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - \frac{Y_{..}^2}{N}$	$N - 1$			

Fuente: Gutiérrez, 2008.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

3.3.2 Según las intervenciones en el trabajo de campo

Para la síntesis de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 realizados a nivel de laboratorio por el método de impregnación y coimpregnación respectivamente, se efectuó una comparación de tratamientos, en donde cada catalizador corresponde a una variable independiente. Para ello se analiza cuál de los dos catalizadores presenta mejores propiedades con la incorporación de metales, el níquel en el catalizador monometálico y el níquel, zinc en el bimetálico. Además, se realizan caracterizaciones fisicoquímicas BET y acidez que son las variables dependientes; con las cuales se evaluará el efecto de los catalizadores en base a estos análisis. Sin embargo, se aplicarán técnicas de caracterización suplementarias que ayudaran a corroborar los resultados obtenidos.

3.4 Tipo de estudio

Con respecto al método de investigación, es de enfoque cuantitativo, debido a que los datos obtenidos de las variables serán analizadas estadísticamente. Según el objeto es aplicada, ya que busca sinterizar catalizadores; monometálico de níquel y bimetálico de níquel-zinc. Por otra parte, según el nivel de profundización es de tipo explicativa, puesto que, según la experimentación, se busca corroborar la efectividad de nuestro objeto de estudio, que en este caso es la sinterización de catalizadores a base de metales por el método de impregnación Ni/ZSM-5 y coimpregnación Ni-Zn/ZSM-5. Según la manipulación de variables es experimental; ya que se va a manipular las variables independientes con respecto a la variable dependiente, con la finalidad de verificar que catalizador proporciona mejores características con base en sus caracterizaciones fisicoquímicas. De acuerdo a la condición de estudio, se efectuará en el laboratorio, debido a que se empleará la síntesis para la obtención de los catalizadores, usando equipos y reactivos adecuados a la metodología indicada. En base al tipo de inferencia es deductiva, visto que la premisa a comprobar es la obtención de catalizadores monometálicos Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5. Por último, nuestra investigación según el período temporal es de tipo transversal, dado que, a medida del tiempo, se pretende observar y analizar datos de nuestras variables recopiladas, sobre una población y muestra.

3.5 Población y planificación, selección y cálculo del tamaño de la muestra

La población de estudio de la investigación, es el soporte catalítico empleado para la sinterización de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 que es la zeolita sintética de tipo ZSM-5. La sinterización de los catalizadores se llevarán a cabo en la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, ubicado en la Panamericana Sur km 1 1/2, Riobamba – Ecuador, 1°39'29"S

78°40'35"O, exactamente en los laboratorios de la facultad de Ciencias. Para las caracterizaciones fisicoquímicas BET y acidez serán analizadas en la Universidad Central en Quito-Ecuador.

El tamaño de la muestra es finito, usando 50 g de zeolita ZSM-5 para el catalizador monometálico y de igual manera 50 g para el bimetálico. La recolección de datos será mediante la observación y análisis de las caracterizaciones espectroscópica de los catalizadores que serán necesarios en la investigación.

Para el cálculo del tamaño de la muestra se empleó un muestreo probabilístico por conveniencia (Martínez, 2012). Debido a los costos empleados en los reactivos, específicamente del soporte catalítico ZSM-5.

3.6 Métodos, técnicas e instrumentos de investigación

Para el desarrollo experimental de esta investigación, se lo realiza por el método de impregnación y coimpregnación de metales Ni-Zn en un soporte catalítico de tipo ZSM-5, sintetizando así dos catalizadores Ni/ZSM-5 (método de impregnación) y Ni-Zn/ZSM-5 (método de coimpregnación). El presente Trabajo de Investigación se desarrolló en tres etapas, las cuales consisten en:

- Transformación de zeolita ZSM-5 sódica (NaZSM-5) en protónica (HZSM-5).

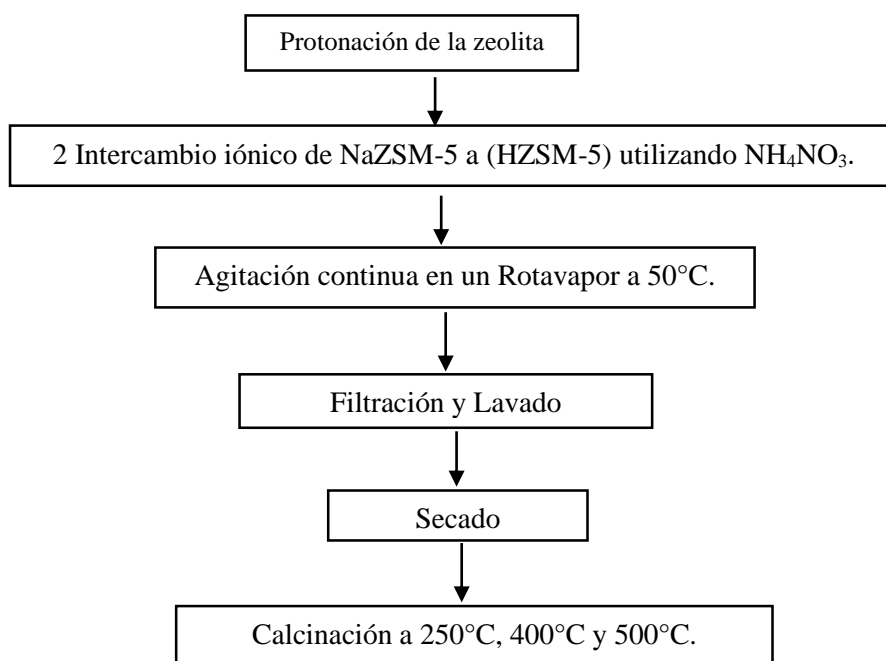
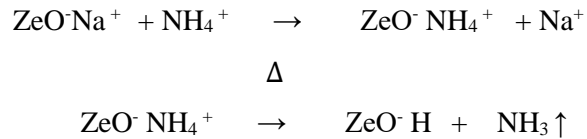


Ilustración 2-3: Esquema general de la protonación de Zeolita NaZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Etapa 1: Transformación de zeolita sódica (NaZSM-5) en protónica (HZSM-5).

Para la transformación de una zeolita sódica a protónica se realizaron intercambios mediante el ión sodio (Na^+) con el ión amonio (NH_4^+), empleando nitrato de amonio.



- Pesar 100 g de zeolita sódica (NaZSM-5) y mezclar 400 ml de una solución de NH_4NO_3 a 1M.
- Realizar 2 intercambios con un lapso de 24 horas cada uno: Trasvasar la zeolita y la solución de NH_4NO_3 a un rotavapor con una temperatura de 50°C durante 1 hora, posteriormente se filtra al vacío con tres porciones de agua destilada para efectuar un lavado (AD).
- Secar en una estufa a 120°C durante 2 horas.
- Calcinar a 250°C durante 1 hora, luego a 400°C por 1 hora y finalmente a 500°C durante 12 horas permanentemente.

b) Síntesis de catalizadores monometálicos (Ni/ZSM-5) y bimetálicos (Ni-Zn/ZSM-5).

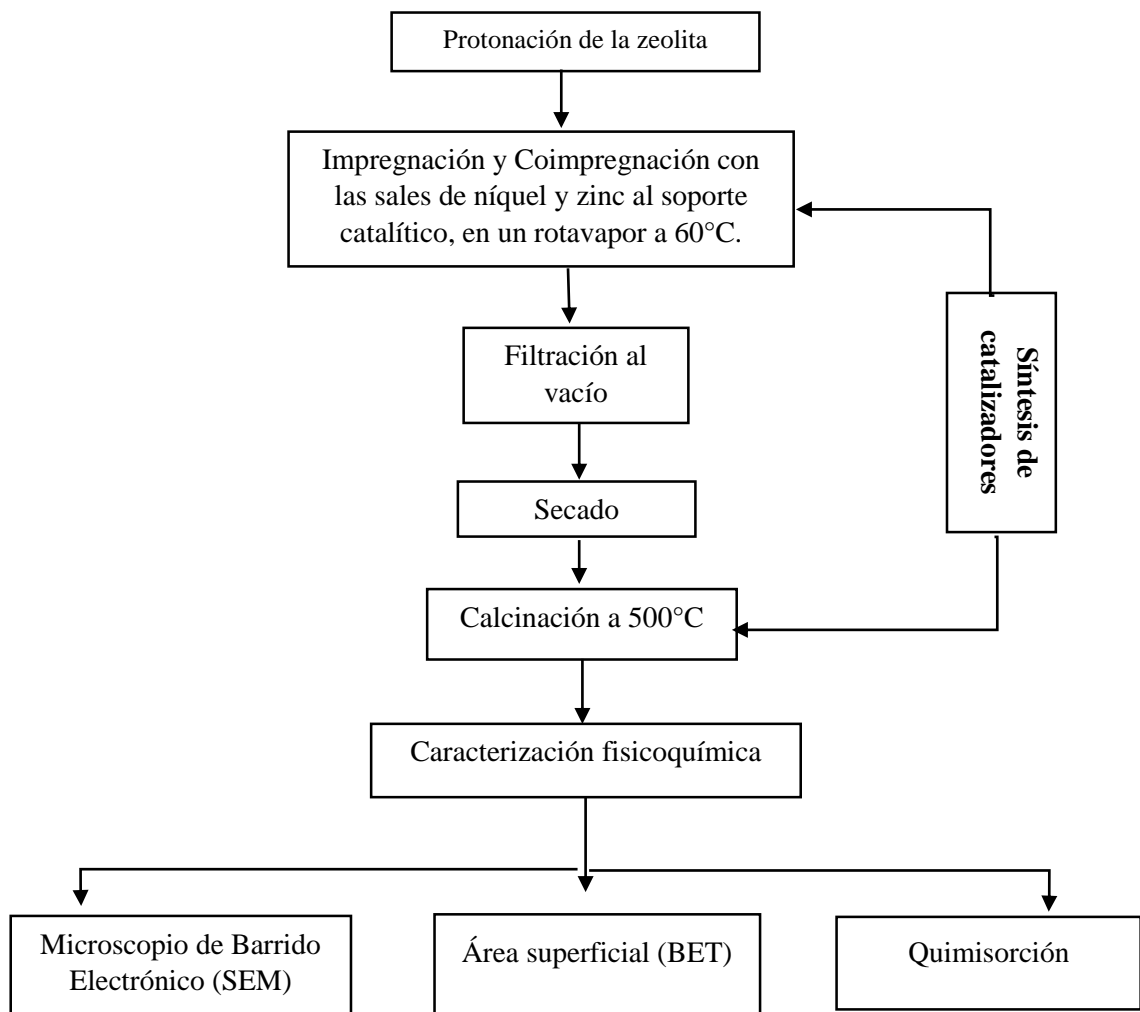


Ilustración 3-3: Esquema general de síntesis y caracterización de catalizadores.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Etapa 2: Síntesis de catalizadores monometálicos (Ni/ZSM-5) y bimetálicos (Ni-Zn/ZSM-5).

- Se tomaron 50 g de zeolita protónica (HZSM-5) para el monometálico (Ni/ZSM-5) y de igual manera 50 g de zeolita protónica para el bimetálico (Ni-Zn/ZSM-5).

Preparación del catalizador monometálico por el método de impregnación (Ni-ZSM-5):

- Solución de NH_4NO_3 : Pesar 16,33 g $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ y aforar en 100 ml con AD.
- Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Pesar 18,7 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y aforar en 100 ml con AD.
- Agitar en un rotavapor a 60°C durante 1 hora la zeolita protónica y la solución de NH_4NO_3 , luego incorporar la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de la misma forma agitar en el rotavapor durante 1 hora más a 60°C.

- Filtrar al vacío haciendo lavados con AD.
- Secar el sólido restante en una estufa a 120°C durante 2 horas.
- Trasvasar el sólido seco a un crisol y calcinar durante 7 horas a 500°C.

Preparación del catalizador bimetalico por el método de coimpregnación (Ni-Zn/ZSM-5):

Cabe destacar que los metales níquel y zinc deben estar en una relación 1:1, por ellos se procedió a realizar los cálculos descritos en anexos (A3).

Con relación 1:1, efectuada se menciona que, si se cumple la condición, teniendo:

$$3,86 \times 10^{22} \text{Ni}^{2+} = 3,78 \times 10^{22} \text{Zn}^{2+}$$

- Solución de NH_4NO_3 : Pesar 16,33 g NH_4NO_3 y aforar en 100 ml con AD.
- Solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Pesar 18,7 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y aforar en 100 ml con AD.
- Solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Pesar 18,7 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y aforar en 100 ml con AD.
- Agitar en un rotavapor a 80°C durante 1 hora la zeolita protónica y la solución de NH_4NO_3 , luego incorporar la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la solución de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y agitar en el rotavapor durante una hora más a 60°C.
- Filtrar al vacío haciendo lavados con AD.
- Secar el sólido restante en una estufa a 120°C durante 2 horas.
- Trasvasar el sólido seco a un crisol y calcinar durante 7 horas a 500°C.

c) Caracterización físico químico de los catalizadores monometálicos y bimetalicos preparados.

Eta 3: Caracterización fisicoquímica de catalizadores monometálicos (Ni/ZSM-5) y bimetalicos (Ni-Zn/ZSM-5).

- Caracterización BET
- Caracterización SEM
- Caracterización IR
- Análisis de acidez
- **Área Superficial BET**

Se empieza por un secado a la muestra con un flujo de Helio, luego se coloca una corriente de 30% de Nitrógeno en Helio, normalmente se lo hace con un flujo de 20 ml/min, después se coloca a la muestra en un baño de nitrógeno líquido con la finalidad de generar la absorción del nitrógeno, luego de generarse dicha absorción se procede a retirar, para colocar en un baño de agua a

temperatura ambiente, para generar la desorción de nitrógeno adsorbido. Finalmente, el valor de la desorción de nitrógeno se ingresa a la curva de calibración y mediante la ecuación de BET se calcula el área superficial y volumen de poro (Serra, 2002, p. 38-39).

$$S = \frac{V_m \times AN}{M}$$

Ecuación 2-3

Donde:

A= Número de avogadro

M= Volumen molar del gas

N= Área ocupada por cada molécula de Nitrógeno adsorbida (0,162 nm²)

V_m= Volumen del gas adsorbido en la monocapa

- **Microscopia de barrido electrónico SEM**

El análisis se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-IT100; en el porta muestra se colocó una cinta de carbono previamente impregnada con polvo fino de los dos catalizadores de Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, luego se colocó el porta muestra en la zona del objetivo debajo del caño de electrones, puesto que este hace incidir un haz de electrones sobre el objeto produciendo imágenes de alta resolución, para obtenerlas es necesario enfocar con los lentes del equipo y en el CPU se obtendrán las imágenes, para ello se seleccionó un rango en específico de muestra a analizar a 10µm y 5µm, además se efectuó el EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de las dos muestras con la finalidad de obtener datos semicuantitativos de las cantidades de metales presentes en los catalizadores, con sus respectivas gráficas.

- **Espectroscopia infrarroja IR**

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo de marca JASCO modelo FT/IR-100, en donde se colocó una pequeña porción del catalizador Ni/ZSM-5 en polvo, sobre el porta muestra; un haz de luz infrarroja va a incidir sobre la muestra, dando como resultado un barrido a una longitud de onda de 4000 cm⁻¹, para así pasar por un detector y finalmente a un CPU, en donde se ilustra el espectro IR. El mismo proceso se lo realizó con el catalizador Ni-Zn/ZSM-5.

- **Desorción de H₂ a temperatura programada TPD**

El TPD es una caracterización que permite determinar en los catalizadores los centros ácidos, para lo cual se emplea hidrogeno como gas, puesto que se basa en un proceso de quimisorción entre un gas y un sólido, para que así se produzca la desorción del gas con el empleo de temperatura (Yacchirema, 2019, p. 24-25).

Para esta caracterización, se empleó 0.3452 g del catalizador Ni/ZSM-5 y 0.3379 g de Ni-Zn/ZSM-5, este ensayo se llevó a cabo a una temperatura programada de 500 °C y a 15°C/min de velocidad de calentamiento. El barrido se realizó a una corriente de 30 cm³/min. Se obtuvieron gráficas en donde se observa la desorción de hidrógeno.

- **Desorción de NH₃ a temperatura programada TPD**

Para la caracterización se utilizó 0.3917 g del catalizador monometálico y 0.3896 g del bimetálico, se trabajó a una temperatura de 400°C para ambas muestras y con una velocidad de 15°C/min. La muestra pasa por un flujo de helio con la finalidad de eliminar volátiles y la humedad de la misma por unos 30 minutos, posterior a ello se satura la muestra con 10 ml de NH₃, después se espera que la muestra se estabilice y con una corriente de helio la temperatura se incrementa hasta los 400°C. Para finalizar se cuantificó la presencia de amoniaco integrando el área bajo el pico, los mismos que se observan en las gráficas obtenidas.

- **Reducción a temperatura programada TPR**

El TPR es usado principalmente para la catálisis, puesto que permite identificar en los catalizadores, las especies reducibles, la temperatura en la que ocurre y la interacción de los metales Ni-Zn con el soporte ZSM-5, teniendo así como resultado señales de H₂ en función de la temperatura, estas señales serán de las especies reducidas (Yacchirema, 2019, p. 22).

Para este análisis TPR se colocó una porción de la muestra de 0.3452g de Ni/ZSM-5 y 0.3379g de Ni-Zn/ZSM-5. Con una corriente de argón que busca eliminar la humedad de las muestras, se trabajó a una temperatura de 500°C con una velocidad de calentamiento de 15°C/min y para el análisis se empleó un flujo de 30 cm³/min, teniendo así las gráficas correspondientes al TPR.

- **Equipos, Materiales y Reactivos de la experimentación.**

Equipos:

Los equipos utilizados en la síntesis de los catalizadores monometálicos Ni/ZSM-5 y bimetálicos Ni-Zn/ZSM-5 son; mufla, desecador, estufa de secado y esterilización de marca FANEM modelo 315 SE, rotavapor de marca BIOBASE modelo GM-1.0P, bomba al vacío de marca ROCKER modelo 420, balanza analítica RADWAG modelo A3 220.R2. Para la caracterización de los catalizadores se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo JASCO modelo FT/IR-100 y un microscopio de barrido electrónico de marca JEOL modelo JSM-IT100.

Materiales:

Crisoles, embudo simple, kitasato.

Reactivos:

Zeolita ZSM-5, Nitrato de Amonio (NH_4NO_3), Nitrato de Níquel Hexahidratado (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Nitrato de Zinc Hexahidratado (II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y Agua destilada.

CAPITULO IV

4. MARCO DE ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización FT-IR del catalizador monometálico Ni/ZSM-5 y bimetalico Ni-Zn/ZSM-5

De acuerdo a la ilustración 4-4, donde se muestra el espectro infrarrojo del catalizado Ni/ZSM-5, aquí se observa la presencia de cuatro bandas de absorción. La primera a una longitud de onda de 998.946 cm^{-1} , corresponde a una vibración de tensión asimétrica del Si-O (SiO_4) y Al-O (AlO_3), en forma de tetraedros (TO_4), en donde T representa al silicio o aluminio que forman parte de la estructura de una zeolita ZSM-5 (Quintero et al., 2012, p.223-226).

La banda de absorción a 813.813 cm^{-1} , es una vibración de tensión simétrica de los tetraedros TO_4 (Mya, Bitá & Louafi, 2018, p. 277-282). El tercer pico presente en el espectro, corresponde a una longitud de onda de 674.963 cm^{-1} , característica de una estructura de cinco anillos dobles de las zeolitas tipo MFI, que es el código estructural asignado a la zeolita ZSM-5, por la estructura ortorrómbica que presenta esta zeolita (Mya, Bitá & Louafi, 2018, p. 277-282).

Montes et al., 2015 menciona que la longitud de onda de 570.826 cm^{-1} asignada al cuarto pico, corresponde a vibraciones de torsión de tipo Al-O-Si (Montes et al., 2015, p. 5-11). Esta banda, además corresponde a vibraciones de unidades secundarias de Ni integradas a la estructura; debido a la intensidad de la banda se supone que hay presencia de este metal (Hoang et al., 2018, p. 41776-41781).

En la ilustración 4-4, igualmente se muestra el espectro FT-IR correspondiente al catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5, en donde se identifica la presencia de cuatro bandas de absorción que van desde los 1002.8 cm^{-1} a los 563.112 cm^{-1} . El primer pico de 1002.8 cm^{-1} , el segundo pico de 809.956 cm^{-1} y el tercer pico de 686.534 cm^{-1} , presentan las mismas vibraciones que el catalizador monometálico, sin embargo el cuarto pico, presenta una banda de 563.112 cm^{-1} , que se asignan a vibraciones de torsión de enlaces entre Al-O-Si (Montes et al., 2015, p. 5-11). Además, de indicar la presencia de vibraciones de unidades secundarias de Ni o Zn presentes en la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5, puesto que son los metales que se coimpregnaron en el catalizador bimetalico (Hoang et al., 2018, p. 41776-41781).

Al comparar los valores de este último pico, se observa que la banda del monometálico es mayor que la del bimetalico, este comportamiento se debe a la escasa coimpregnación de níquel y zinc al mismo tiempo, en el catalizador bimetalico, ya que, al ser dos metales que se insertan en la estructura de la zeolita, ellos entran en competencia por impregnarse y esto limita el proceso de sinterización en porciones iguales de los dos metales. Por ello, la banda del monometálico es más

intensa, pues al impregnar solo un metal y debido a su alta afinidad facilita la inserción de Ni en la estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 (Montes et al., 2015, p. 5-11).

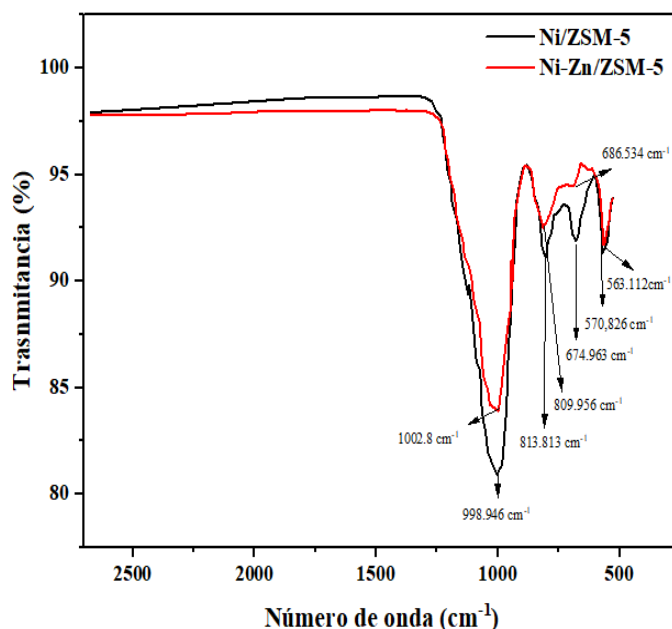


Ilustración 4-4: Espectro infrarrojo del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Dicho lo anterior, se determina que los espectros al tener datos semejantes de longitud de onda y transmitancia que se pueden visualizar en la tabla 2-4, son evidencia de que se trata de vibraciones correspondientes a una zeolita ZSM-5 (Mya, Bitá & Louafi, 2018, p. 277-282).

Tabla 2-4: Datos de longitud de onda y % de transmitancia de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

Catalizador Monometálico Ni/ZSM-5		Catalizador Bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	
Número de onda cm^{-1}	% Transmitancia	Número de onda cm^{-1}	% Transmitancia
998.946	80.8038	1002.8	83.6211
813.813	90.7642	809.956	92.496
674.963	91.6659	686.534	94.4307
570.826	90.6169	563.112	91.2555

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.2 Caracterización por microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Para evidenciar la presencia de metales en los catalizadores, se presenta a continuación la caracterización SEM y EDS. Cabe destacar que EDS (en sus siglas en inglés Energy Dispersive Spectrometer) proporciona los componentes químicos en porcentajes de las muestras a analizar en áreas específicas; sin embargo, con la unión de las dos técnicas SEM-EDS otorga información considerable para el estudio de los catalizadores dependiendo de la energía de los electrones bombardeados por el haz de electrones del SEM. Por otra parte, otros electrones son expulsados de los átomos que constituyen la superficie de la muestra o de la estructura interna del catalizador. Con esta unión se proporciona la morfología y la composición química elemental de los catalizadores ya mencionados anteriormente (Chaves & Puente, 2014, p. 2).

Tabla 3-4: Composición química de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por EDS

Catalizador	%C	%O	%Na	%Al	%Si	%Ni	%Zn	Si/Al
Ni/ZSM-5	5.16	7.22	0.74	1.47	1.30	0.46	-	0.884
Ni-Zn/ZSM-5	2.05	3.50	0.15	0.87	0.79	0.26	0.73	0.908

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

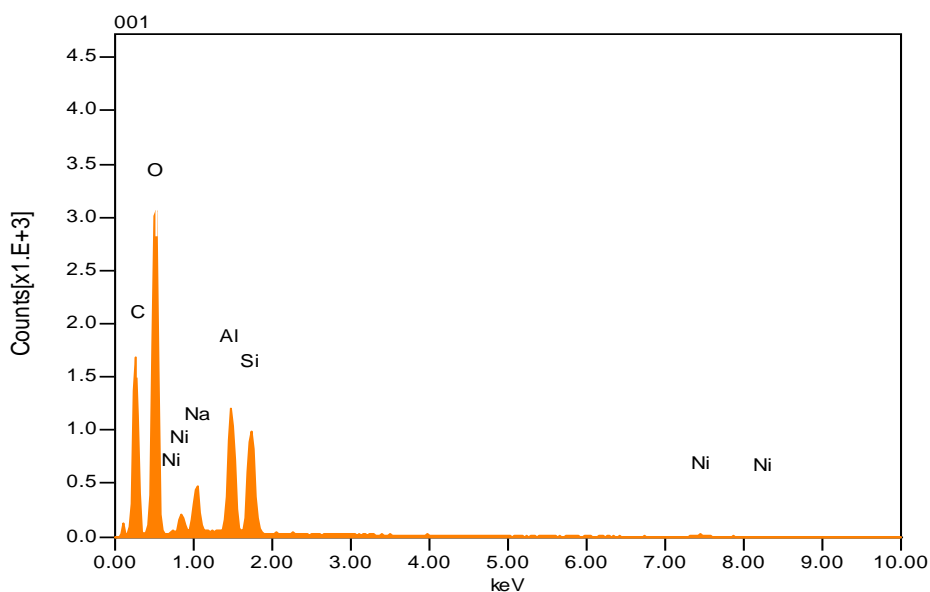


Ilustración 5-4: Espectro EDS del catalizador Ni/ZSM-5; voltaje de 12.00 kV con una magnificación de x1,000 a 10 um.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

La ilustración 5-4, representa los espectros de rayos X que provienen del barrido del haz de electrones en lugares puntuales en algunas micrográficas, así como también en toda la superficie SEM de las muestras analizadas. De esta manera, los espectros EDS muestran el conteo de los rayos X captados por el detector de acuerdo con la energía de los niveles atómicos de los elementos detectados. Con los datos de los espectros de rayos X, el equipo integra los picos encontrados y normaliza respecto al elemento con mayor intensidad, así pues, se han detectado átomos de C, O, Al, Si, Na y Ni en la superficie del catalizador Ni/ZSM-5. Con los datos porcentuales, se pudo determinar la relación Silicio/Aluminio (0,884), y era esperable que sean próximos a 1 ya que, el contenido porcentual de los dos metales es semejante. Este valor está cercano al valor teórico reportado para las zeolitas sintéticas que va de 1-3. Así mismo, la presencia del Ni^{2+} hace evidenciar el intercambio catiónico de este metal por el sodio en la estructura tetraédrica de la zeolita que contiene Na^+ como compensadores de carga en los tetraedros de aluminio (AlO_3). En la tabla 3-4 se dispone de los datos de la composición química de los catalizadores sintetizados en esta investigación (Chávez, Rodríguez & Petranovskii, 2014, p. 340-349).

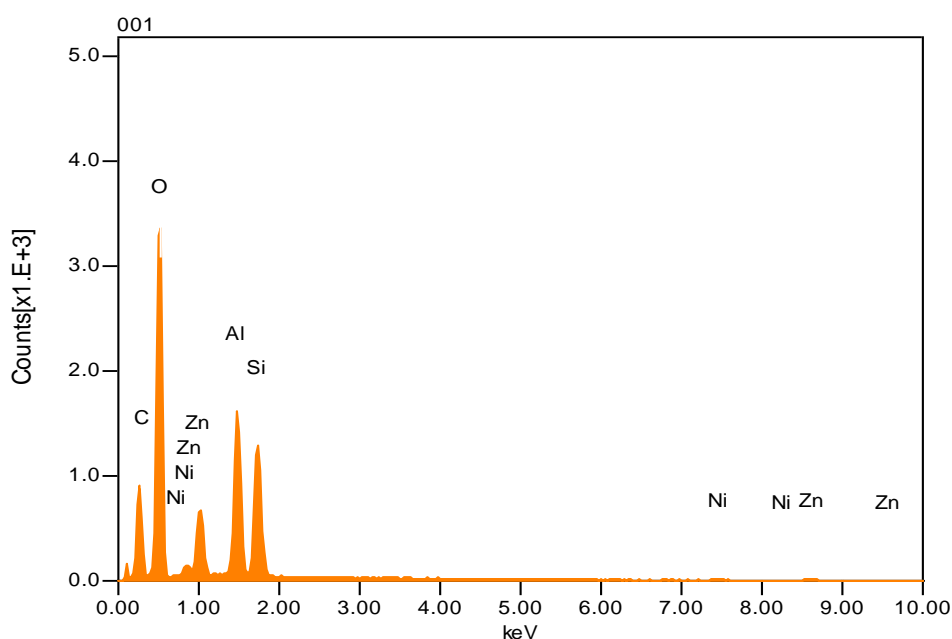


Ilustración 6-4: Espectro EDS del catalizador Ni-Zn/ZSM-5; voltaje de 12.00 kV con una magnificación de x1,000 a 10 μm .

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

La ilustración 6-4, representa los espectros EDS del catalizador Ni-Zn/ZSM-5, donde se han detectado átomos de C, O, Al, Si, Na, Ni y Zn en la superficie del catalizador. Con los datos porcentuales, se pudo determinar la relación Si/Al (0,908). La presencia del Ni^{2+} y Zn^{2+} hace

evidenciar el intercambio catiónico de este metal por el Na^+ (0.15%) en la estructura tetraédrica de la zeolita, pero a diferencia del espectro EDS de Ni/ZSM-5, donde el contenido de Na^+ es 0.74%, disminuye en el catalizador bimetalico mucho más ya que ha sido compensado por la presencia del catión Zn^{2+} . De esta manera, podemos predecir que el catión Zn tiene más afinidad en el intercambio catiónico que el Ni, ya que, el valor del Zn^{2+} (0.73%) es mucho mayor aun estando en competencia por impregnarse (Chávez, Rodríguez & Petranovskii, 2014, p. 340-349).

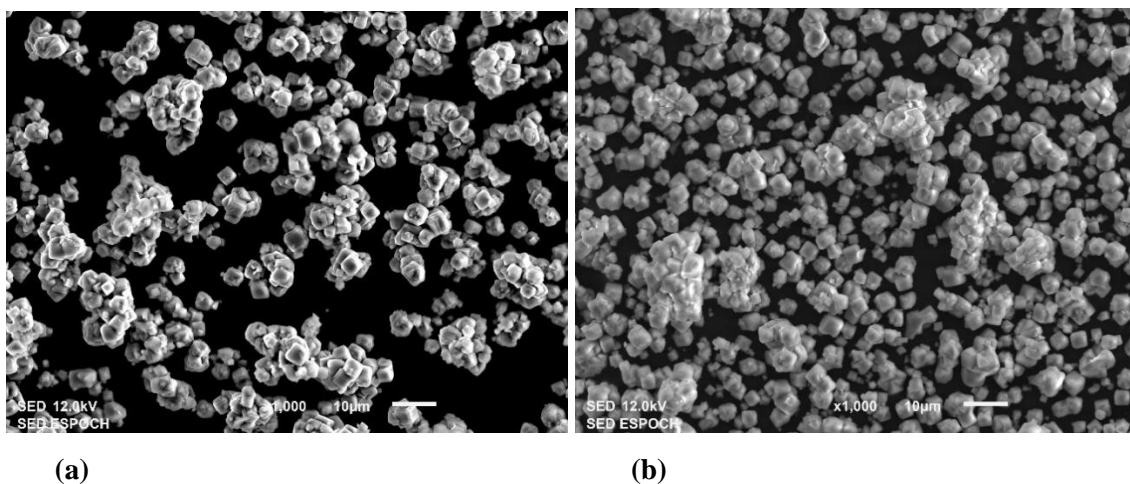


Ilustración 7-4: Micrografía de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por SEM.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

De acuerdo a la ilustración 7-4 representan las micrografías de los catalizadores monometálicos y bimetalicos de Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 respectivamente, se analizaron 3 zonas donde se determinó la composición química en % peso de la superficie de los catalizadores de Ni y Zn, lo cual se puede evidenciar en la tabla 3-4. Se estimaba lo expuesto anteriormente puesto que corresponde a una mayor capacidad para incorporar en la morfología de la zeolita ZSM-5 una mayor intensidad de luz, es decir, existe los metales incorporados en la estructura de la zeolita, por intercambio iónico de cationes níquel (Ni^{2+}) de las disoluciones acuosas empleadas en la síntesis del catalizador monometálico. Sin embargo, existe una competencia entre metales en el catalizador bimetalico, por el cual, el zinc llega a ubicarse con más intensidad que el níquel al soporte catalítico. En otras palabras, esta competencia es debido a las agrupaciones de níquel incorporados a la zeolita ZSM-5 son menores, es decir, la incorporación del zinc en zeolitas por intercambio iónico de las disoluciones de (Zn^{2+}), resulta en la obtención de un gran número de especies de naturaleza iónica y más dispersos; mientras que en el catalizador Ni/ZSM-5 las agrupaciones de Ni incorporados en la zeolita ZSM-5 son menores por intercambio iónico. Cabe mencionar que el catalizador Ni-Zn/ZSM-5 presenta una relación atómica 1:1 (Chávez, Rodríguez & Petranovskii, 2014, p. 340-349).

En la ilustración 7-4 (a) de Ni/ZSM-5 se puede apreciar una menor distribución de las partículas ya que presentan aglomeraciones superiores a 10 μm y los tamaños de las partículas son irregulares. Por su parte, en la micrografía del Ni-Zn/ZSM-5 existen una elevada distribución espacial de partículas y un pequeño fragmento de aglomerados. Las partículas que fueron magnificadas a 1000X tanto en el catalizador monometálico, como en el bimetálico, tienen una forma cuasi-esférica y sus tamaños no superan los 5 μm .

4.3 Caracterización del área superficial por técnicas BET de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

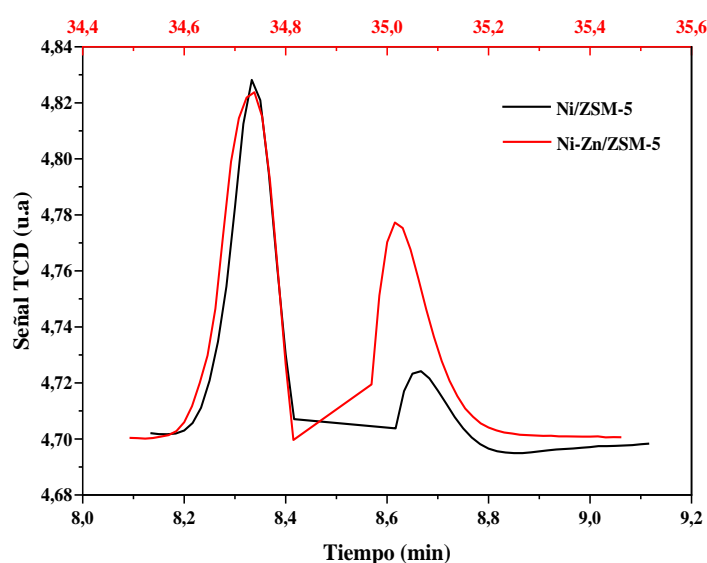


Ilustración 8-4: Perfiles BET de Señal TCD vs tiempo de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

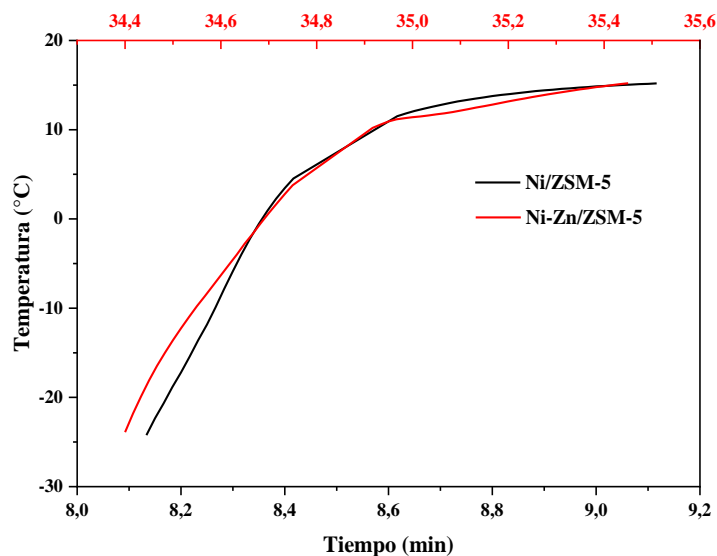


Ilustración 9-4: Perfiles BET de temperatura vs tiempo de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Tabla 4-4: Área superficial y Tamaño de poro de catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por análisis BET

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño del poro (m ³ /g)
Ni/ZSM-5	1.80	0.0009
Ni-Zn/ZSM-5	1.38	0.0007

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En la tabla 4-4, se muestran los valores del área superficial y el tamaño de poro de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, donde existe una ligera reducción en el área superficial (AS) y el tamaño de poro. El área superficial disminuye de 1.80 en el catalizador monometálico hasta 1.38 en el bimetálico debido en el catalizador Ni-Zn/ZSM-5 al haber mayor cantidad de cationes Zn²⁺ y Ni²⁺ hace que la estructura de la zeolita se extienda y en consecuencia esto disminuye es área superficial y por consiguiente también el tamaño del poro.

Otro argumento en la disminución del AS sería que las especies metálicas de Ni y Zn incorporadas por impregnación y coimpregnación respectivamente, se ubicaron no solo en los poros, sino también en la superficie exterior de los cristales del ZSM-5. Dicho de otra manera, el catalizador Ni/ZSM-5 tiene mayor AS puesto que solo se incorpora un metal; mientras que el Ni-Zn/ZSM-5 los hacen los dos metales. En lo concerniente al volumen del poro se cree que los metales

incorporados se ubicaron especialmente en la superficie externas de la estructura del catalizador y esto como consecuencia bloquea parcialmente los poros de los catalizadores (Oseke, 2022, p.4-5).

4.4 Desorción a temperatura programada de amoniaco (TPD-NH₃) del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

La acidez presente en la muestra del catalizador monometálico Ni/ZSM-5, se determina mediante una desorción de temperatura programada con amoniaco, esta técnica del TPD identifica la densidad total de los sitios ácidos. De esta manera, el número de centros ácidos que se encuentran en la estructura determinaran la cantidad de amonio adsorbido, por lo tanto, mientras más centros ácidos existan, mayor será la cantidad de amonio adsorbido (García, 2013, p. 23).

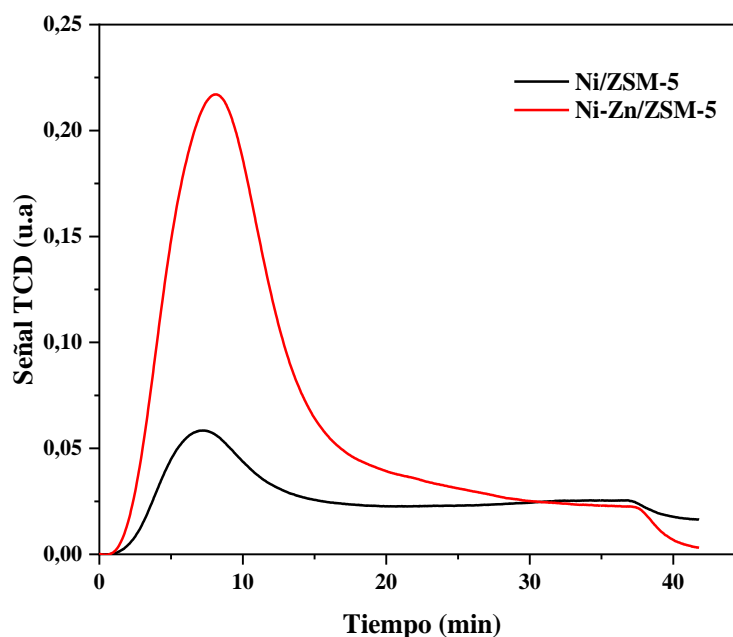


Ilustración 10-4: TPD-NH₃ del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 respecto al tiempo.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En la ilustración 10-4, se observa el ensayo TPD-NH₃ respecto al tiempo del catalizador monometálico y bimetálico, en donde el primero pico, se lo identifica como el amoniaco retenido débilmente en el sólido por fisisorción, lo que implica que la especie adsorbida o fisisorbida va a conservar su naturaleza química, el segundo pico muestra la adsorción de NH₃ en los centros

ácidos y el último pico presente en la deconvolución, está asignado a los centros ácidos de Brönsted en la estructura del catalizador (García, 2013, p. 54-55).

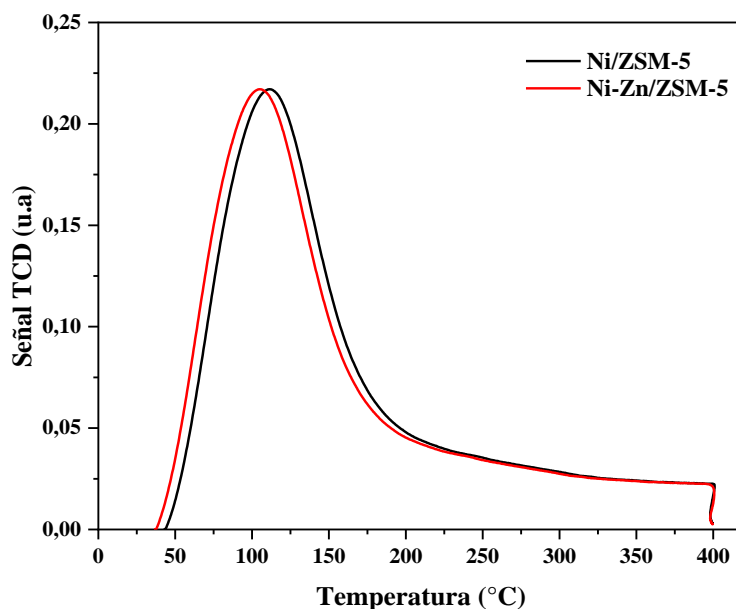


Ilustración 11-4: TPD-NH₃ del catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 respecto a la temperatura.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

El TPD-NH₃ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5, presente en la ilustración 11-4, se muestra un pico de desorción de 102 °C, que representa la presencia de sitios de menor acidez, interacción entre hidrógeno y Si-O (Aranzabal et al., 2009, p. 553-541). Para el catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5, se observa un pico de 104 °C, que indica los sitios ácidos débiles (Aranzabal et al., 2009, p. 553-541).

Es necesario mencionar, que para demostrar la presencia de sitios ácidos fuertes las bandas de adsorción deben estar entre los límites de 350°C a 400°C, que son interacciones Al-O (Aranzabal et al., 2009, p. 553-541).

Por otra parte, al sintetizar un catalizador a base de níquel como un metal impregnado en zeolita ZSM-5, se evidencia la presencia de picos con más intensidad y amplitud y por lo tanto van a presentar una mayor capacidad de adsorción de amoníaco, lo que corresponde un aumento en la acidez y con mayor cantidad de grupos ácidos a comparación de una zeolita ZSM-5 sin impregnación de un metal (García, 2013, p. 54-55). Es así que el valor de acidez obtenido para el catalizador de Ni/ZSM-5 es de 0.187 mmol NH₃/g ligeramente mayor al valor de acidez de una

zeolita ZSM-5 que es de 0.103 mmol NH₃/g, esto de acuerdo al autor Aranzabal (Aranzabal et al., 2009, p. 553-541).

Además, es necesario considerar la acidez presente en el catalizador bimetalico, ya que, en su TPD se evidencia la intensidad en los picos, siendo señal de la presencia de otros compuestos adicionales en la estructura de una zeolita ZSM-5, esto es evidencia de la presencia de Ni y Zn en el catalizador bimetalico. En consecuencia, se asume una mayor adsorción de amoníaco, debido a la mayor acidez por más presencia de grupos ácidos en la estructura del Ni-Zn/ZSM-5 (García, 2013, p. 54-55). De acuerdo a Aranzabal, 2009 el valor de la acidez de una zeolita ZSM-5 es de 0.103 mmol NH₃/g, mientras que la acidez para el catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5 es de 0.626 mmol NH₃/g, siendo considerablemente mayor debido a la presencia de los metales Ni-Zn (Aranzabal et al., 2009, p. 553-541).

En la tabla 5-4, la acidez presente en el catalizador monometalico Ni/ZSM-5 es menor en comparación a la del bimetalico Ni-Zn/ZSM-5, esto debido a la presencia de metales en la estructura de la zeolita ZSM-5, es así que como el catalizador bimetalico esta sinterizado por coimpregnación de dos metales que son el Ni y el Zn presentan más intensidad y volumen en sus bandas que las del monometalico, sin embargo estos dos incluso presenta mayor acidez en comparación a una zeolita ZSM-5 sin modificar.

Tabla 5-4: Resultados del TPD-NH₃ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Catalizador	TPD-NH₃ mmol NH₃/g
Ni/ZSM-5	0.187
Ni-Zn/ZSM-5	0.626

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.5 Desorción de hidrogeno a temperatura programada (TPD-H₂) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

En la ilustración 12-4 (línea azul), se muestra el TPD-H₂ respecto al catalizador Ni/ZSM-5, reducidos a una temperatura de 500 °C, en donde se puede observar ligeramente una señal a los 450°C aproximadamente, que se debe a la presencia de partículas de níquel (Romero et al., 2022, p.3-7).

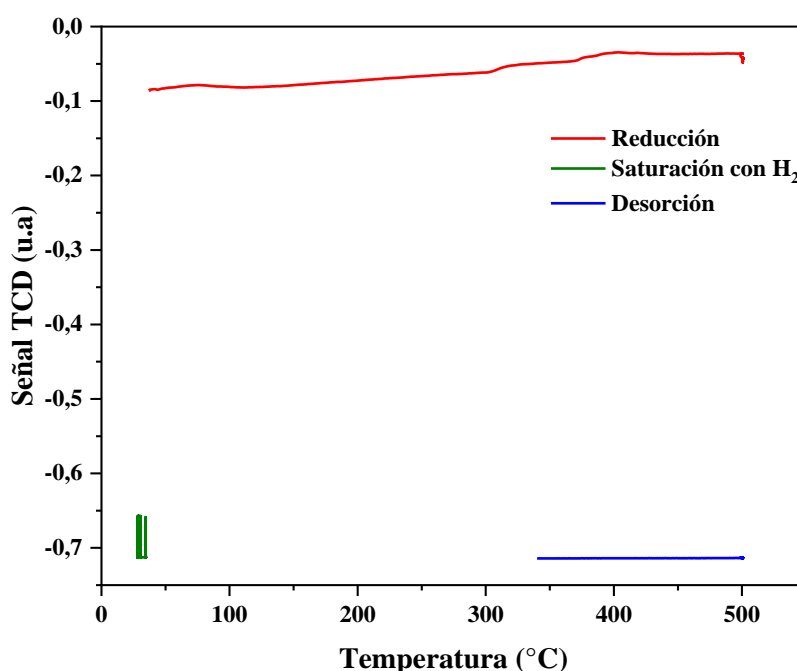


Ilustración 12-4: TPD-H₂ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

A diferencia del TPD-H₂ del catalizador bimetálico (ilustración 13-4), se muestra que no hay presencia de bandas de desorción a una temperatura programada dentro de los 500°C, esto es debido a la escasa presencia de partículas de níquel y zinc que conforman este catalizador. Así mismo, los patrones de TPD trabajan a una temperatura programada de 500°C, sin embargo, bibliográficamente se menciona que, si hay bandas superiores a los 550°C, se presenta un fenómeno denominado “spill-over de hidrógeno”, el cual consiste en la disociación de H₂ sobre la superficie metálica, y a temperaturas elevadas se desorbe para producirse el TPD-H₂ (Yacchirema, 2019, p. 47-48).

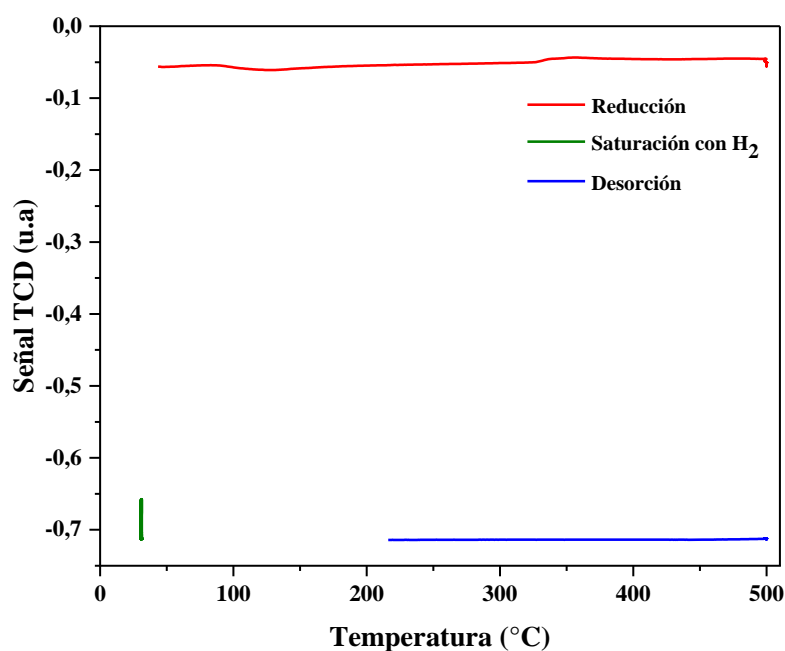


Ilustración 13-4: TPD- H_2 del catalizador bimetalico Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Los resultados obtenidos en la desorción de hidrogeno a temperatura programada se encuentran en la tabla 6-4, en donde se evidencia que, el valor obtenido del catalizador monometalico es mayor a comparación del catalizador bimetalico; pese a tener valores relativamente bajos se puede indicar que si se produce una desorción de hidrogeno a temperatura de $500^{\circ}C$. El hidrógeno se encuentra adsorbido en las subcapas de las partículas de Ni presentes en el catalizador monometalico y Ni-Zn en el bimetalico, los valores bajos de desorción de hidrogeno, se debe a la poca presencia de cristales de níquel y zinc en los catalizadores (Romero et al., 2022, p.3-7).

Tabla 6-4: Resultados de TPD- H_2 de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Catalizador	TPD- H_2 (mmol H_2/g)
Monometalico Ni/ZSM-5	0.02521
Bimetalico Ni-Zn/ZSM-5	0.0011

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.6 Dispersión metálica y pulsos de quimisorción H₂ de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

En la tabla 7-4, se exponen los resultados obtenidos en base al volumen de hidrógeno quimisorbido, dispersión metálica y pulsos de H₂ obtenidos en la quimisorción de los catalizadores monometálicos y bimetálicos.

Tabla 7-4: Resultados de quimisorción de hidrogeno, dispersión metálica y pulsos de quimisorción de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Catalizador	Volumen quimisorbido (mmol H ₂ /g)	Dispersión metálica %	Pulsos de quimisorción H ₂ cc/g (STP)
Ni/ZSM-5	0.02521	0.0657	0.02
Ni-Zn/ZSM-5	0.0011	0.0298	0.02

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Los resultados obtenidos de dispersión son bajos, esto se puede atribuir a la presencia de cargas metálicas de Ni-Zn en los catalizadores, teniendo efecto en el porcentaje de dispersión. Por tanto, en el catalizador bimetálico, se evidencia que al coimpregnar zinc, este metal genera una disminución en la capacidad de quimisorción de hidrógeno en comparación con el monometálico, ocasionando también la disminución de la dispersión metálica respecto al catalizador monometálico que tiene un valor relativamente mayor. Es así que, el zinc posiblemente cubrió la superficie metálica del Ni, otro factor que influye, es el tamaño de la partícula, ya que al añadir zinc la partícula de níquel va a crecer y por consecuente disminuye la dispersión metálica (Yacchirema, 2019, p. 43-47).

Respecto a los pulsos de quimisorción para los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, fueron calculados utilizando el porcentaje de metal presente en cada muestra, los mismos que se presenta en el anexo A (A4) de la investigación. Por lo cual, como se muestra en la tabla 7-4, los catalizadores tienen la misma cantidad de pulsos, los cuales fueron estudiados mediante la quimisorción de hidrogeno. En las ilustraciones 14-4 y 15-4, se muestran que los picos se atenúan debido a la quimisorción de hidrogeno en la superficie de las partículas de los metales, Ni para el monometálico y Ni-Zn para el bimetálico, mientras que los pulsos sucesivos que se observan, aumentan gradualmente hasta la saturación de la capacidad de adsorción de los metales, cuando los picos alcanzan una intensidad constante. Los valores obtenidos se encuentran acorde a los datos adquiridos en la quimisorción, además de encontrarse en una relación 1:1 de ambos metales, en donde la cantidad de metal añadido al proceso de impregnación con níquel y coimpregnación

con níquel y zinc son gradualmente similares por tanto los pulsos calculados toman esos valores (Giuliano, 2011, p. 247).

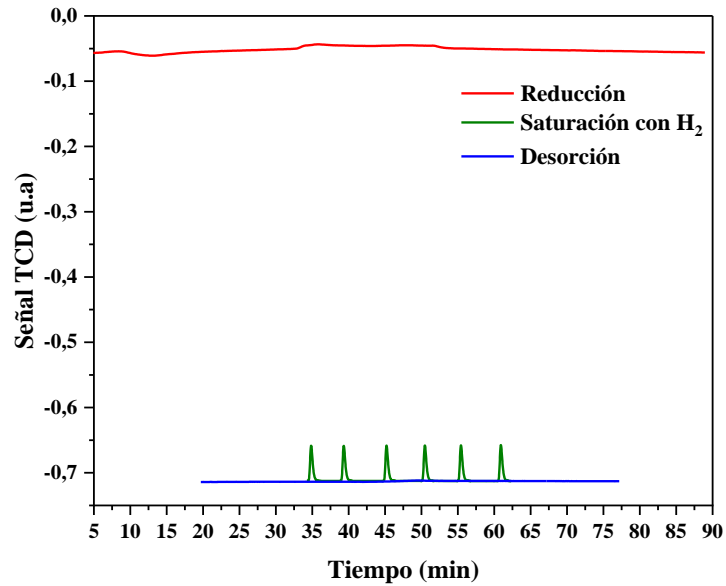


Ilustración 14-4: Pulsos de quimisorción H_2 del catalizador monometálico Ni/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

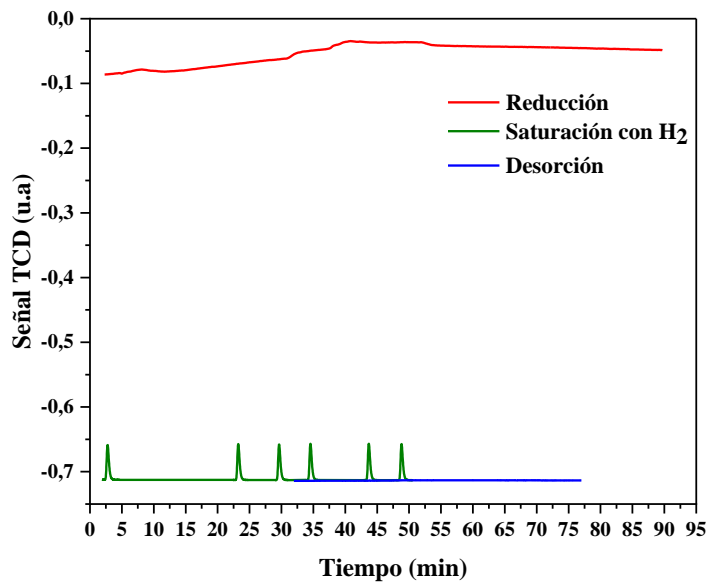


Ilustración 15-4: Pulsos de quimisorción H_2 del catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.7 Reducción a temperatura programada (TPR-H₂) de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, se sometieron a un ensayo denominado, reducción a temperatura programada con la finalidad de identificar las especies reducidas a una temperatura de 500 °C. Para lo cual en la ilustración 16-4, se puede observar que a los 85°C se aprecia una señal de intensidad baja. Además, se visualizan dos señales a 170°C y 350°C. Las señales que están en un rango de 78°C y 274°C, identifican a especies de Ni que son de baja interacción con el soporte. La señal de 350°C, también se la considera de baja interacción con la zeolita ZSM-5 correspondiente a partículas de níquel, ya que para ser una señal de interacción fuerte debe oscilar entre los 480 °C a 576 °C (Romero et al., 2022, p.3-7).

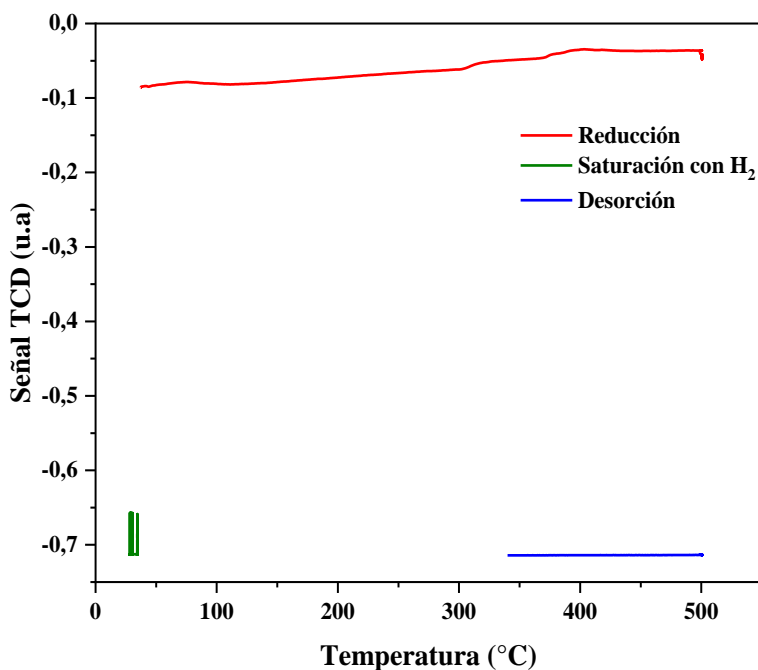


Ilustración 16-4: TPR-H₂ del catalizador monometálico Ni/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En la ilustración 17-4, para el catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5, se identifica tres señales a los 70°C, 320 °C y 402 °C, que al igual que el catalizador monometálico corresponden a señales de interacción débil con la zeolita ZSM-5, pertenecientes a partículas reducidas de níquel o zinc. Sin embargo, la señal de 402 °C puede aproximarse a una interacción fuerte con el soporte (Romero et al., 2022, p.3-7).

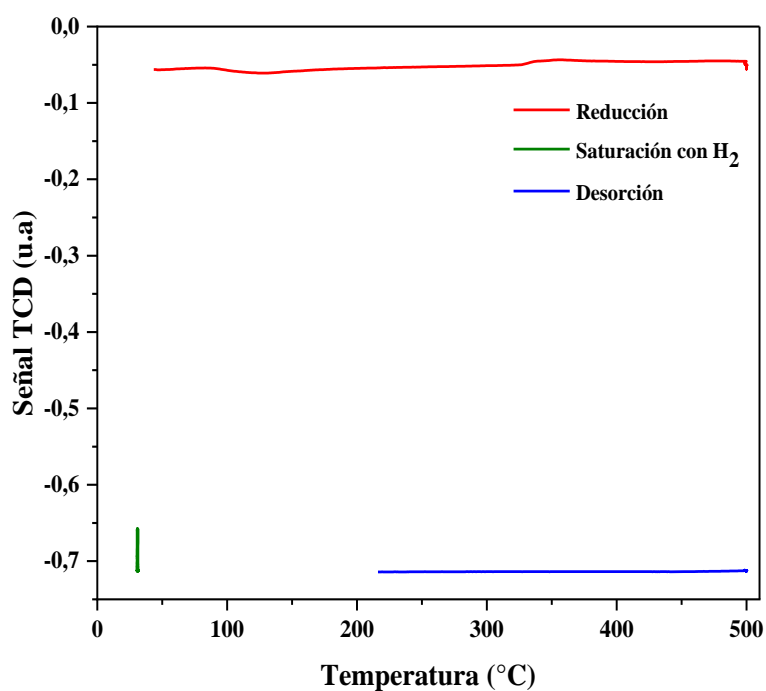


Ilustración 17-4: TPR- H_2 del catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

El catalizador bimetálico presenta una señal mayor a comparación del catalizador monometálico, esto debido a la disminución del consumo de hidrógeno en las especies reducidas del catalizador Ni/ZSM-5, ya que posiblemente el níquel este ocluido en el zinc durante el proceso de calcinación a 500 °C. Además, es importante recalcar que la adición de zinc interviene en el consumo de hidrógeno (Romero et al., 2022, p.3-7). Esto también se sustenta en los resultados obtenidos del TPR para los catalizadores que se muestran en la tabla 8-4, en donde las especies reducidas del catalizador Ni-Zn/ZSM-5, son considerablemente superiores a las del catalizador Ni/ZSM-5.

Tabla 8-4: Resultados del TPR- H_2 de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5

Catalizador	TPR- H_2 (cc/g) STP
Monometálico Ni/ZSM-5	4.88
Bimetálico Ni-Zn/ZSM-5	10.79

Fuente: ESPOCH, 2022.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.8 Análisis Termogravimétrico de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 (TGA)

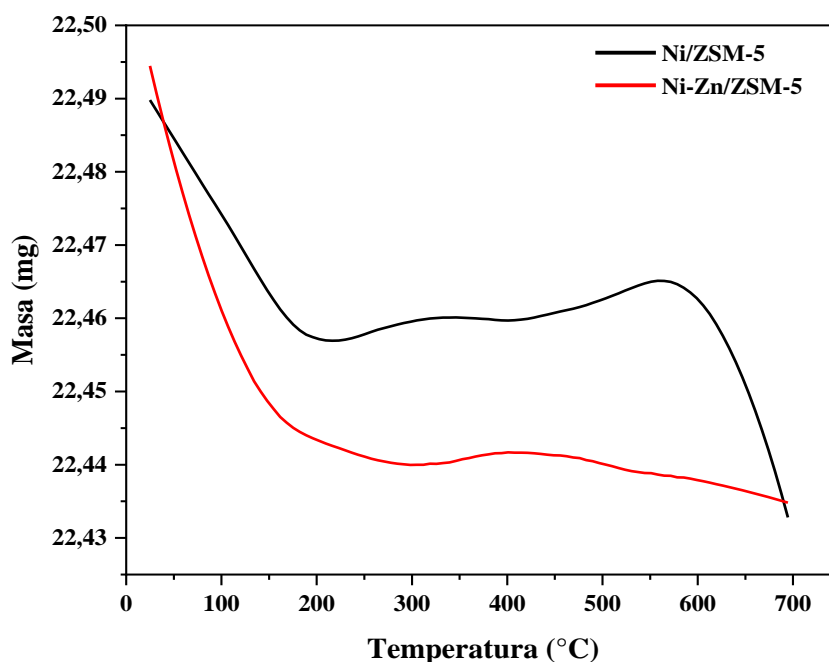


Ilustración 18-4: Curvas de Termogravimetría de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por TGA.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En la ilustración 18-4, se puede apreciar las curvas de termogravimetría por TGA de los catalizadores monometálicos (Ni/ZSM-5) y bimetálicos (Ni-Zn/ZSM-5), en primera instancia se evidencia la pérdida de masa de 0.16% del Ni/ZSM-5, es decir, con un 0.13% (120-150 °C) perteneciente a los volátiles como la desorción de humedad; sin embargo, 0.17% (150-500 °C) correspondiendo a la pérdida de materia orgánica y 0.27% (500-700 °C) correspondiente a los no volátiles como la materia orgánica no residual. Por otra parte, el catalizador Ni-Zn/ZSM-5 presenta mayor pérdida de masa con 1.63% en comparación con el catalizador monometálico. Asimismo, el 0.96% (120-150 °C) correspondiendo a los volátiles, 1.26% (150-500 °C) lo que corresponde a la eliminación de materia orgánica, entre ellos el carbono y por último el 1.72% (500-700 °C) lo que corresponde a los no volátiles como las cenizas (Dos Santos, 2012, p. 35-45).

4.9 Análisis de propiedades fisicoquímicas del catalizador monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

La sinterización y caracterización de catalizadores son de interés en la actualidad, ya que son usados en la industria química en un 80 a 90%. Por tanto, estudios empleados en catalizadores buscan obtener materiales que posean mayor efectividad y selectividad en catálisis, y así se produzca menos contaminantes. Para determinar la potencia de un catalizador y su eficiencia, es necesario conocer sus propiedades fisicoquímicas (Krstic, 2005, p. 116-119).

Los catalizadores sintetizados para el presente trabajo de investigación, corresponden a catalizadores heterogéneos, empleando un soporte ZSM-5, y con la impregnación de Ni y coimpregnación de Ni-Zn. Para identificar cuál de los dos catalizadores presentan mejores propiedades físicas y por ende es más eficaz; se debe considerar la acidez del catalizador, la misma que va a depender del tamaño del poro, y la relación silicio/aluminio. En la tabla 9-4, se observa que el valor de acidez mayor corresponde al catalizador bimetálico, por lo cual, se estima que este catalizador presenta mayor actividad que el monometálico, es importante considerar la relación silicio/aluminio, para así garantizar que la acidez en los catalizadores no sea baja, ya que causa una velocidad de reacción lenta y si se produce un exceso de acidez, esto conducirá a una desactivación del catalizador, hasta incluso puede producir la aparición indeseable de subproductos (Cabello, Rincón & Zepeda, 2017, p. 51-59). Los valores de acidez obtenidos se consideran normales ya que en la tabla 9-4, se muestran las propiedades fisicoquímicas de una zeolita ZSM-5, el valor de acidez es similar, descartando la posibilidad de tener valores de acidez bajos y altos.

Un factor importante a considerar en la elección del catalizador con mejores propiedades fisicoquímicas, es analizando el área superficial y el tamaño del poro, puesto que se utilizan para permitir que las moléculas de los metales impregnados y coimpregnados entren en los poros en las dimensiones establecidas por los poros de la zeolita ZSM-5, que son de poro medio. De acuerdo a la tabla 9-4, el catalizador bimetálico Ni-Zn/ZSM-5 presenta valores menores en el área superficial y el volumen de poro, considerando que sostiene una mayor eficiencia que el catalizador Ni/ZSM-5; esto debido a que, si se tiene una relación silicio/aluminio mayor, el tamaño del poro va a aumentar, pero ocasiona que se produzca una disminución en la acidez y por consiguiente la velocidad de reacción va a ser baja (Cabello, Rincón & Zepeda, 2017, p. 51-59). Por tanto, al tener valores bajos en el área superficial y el volumen del poro, se espera que se tenga un valor mayor de acidez, como es el caso del catalizador bimetálico, en cambio en el catalizador monometálico, los valores de área superficial y volumen del poro son mayores y esto ocasiona que su acidez sea menor siendo menos eficaz.

Tabla 9-4: Datos de acidez, área superficial y volumen del poro de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5, bimetálico Ni-Zn/ZSM-5 y de una zeolita ZSM-5

Catalizador	Propiedades Físicoquímicas		
	TPD-NH ₃ mmol NH ₃ /g	Área Superficial m ² /g	Volumen del poro m ³ /g
Ni/ZSM-5	0.187	1.80	0.0009
Ni-Zn/ZSM-5	0.626	1.38	0.0007
Zeolita ZSM-5	0.103	350	-

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

4.10 Análisis y discusión del diseño experimental de la investigación

4.10.1 Análisis físicoquímico BET

- Variable respuesta: Análisis físicoquímico BET
- Factor: Tipo de catalizador
- Tamaño del experimento: 4 unidades experimentales.

Planteamiento de la hipótesis

H_0 : El promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis físicoquímico BET.

H_1 : El promedio del catalizador monometálico es diferente al promedio del catalizador bimetálico en el análisis físicoquímico BET.

Modelo estadístico

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}$$

Ecuación 3-4

Donde

μ Media global de análisis físicoquímico BET

α_i Efecto del i-esimo catalizador

ε_{ij} Error atribuible

Tabla 10-4: Resultados del análisis exploratorio en base a la caracterización BET de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

Descriptivos

Análisis fisicoquímico BET

	N	Media	Desv. Desviación	Desv. Error	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Catalizador Monometálico	2	0,900450	1,2721558	0,8995500	-10,529416	12,330316	0,0009	1,8000
Catalizador Bimetálico	2	0,690350	0,9753124	0,6896500	-8,072484	9,453184	0,0007	1,3800
Total	4	0,795400	0,9334089	0,4667045	-0,689862	2,280662	0,0007	1,8000

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

El análisis exploratorio, descrito en la tabla 10-4 del análisis fisicoquímico BET, mostró una caracterización monometálica promedio de 0.9004, con una desviación de 1.272, el valor mínimo para el catalizador es de 0.0009 y su valor máximo es de 1.80; mientras que la caracterización bimetálica evidenció una caracterización promedio 0.690 con una desviación del 0.9753; un valor mínimo y máximo de 0.0007 y 1.380 respectivamente; con relación a los intervalos de confianza se observó que los promedios tanto del catalizador monometálico como bimetálico presentaron medias homogéneas.

Tabla 11-4: Análisis de varianza ANOVA de la caracterización BET para los catalizadores, monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

ANOVA

Análisis fisicoquímico BET

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	0,044	1	0,044	0,034	0,870
Dentro de grupos	2,570	2	1,285		
Total	2,614	3			

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En el análisis de varianza (ANOVA) se evidenció un valor de p de 0.870 por lo tanto, el promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis fisicoquímico BET, es decir no existe diferencia significativa; esto se observa en la tabla 11-4.

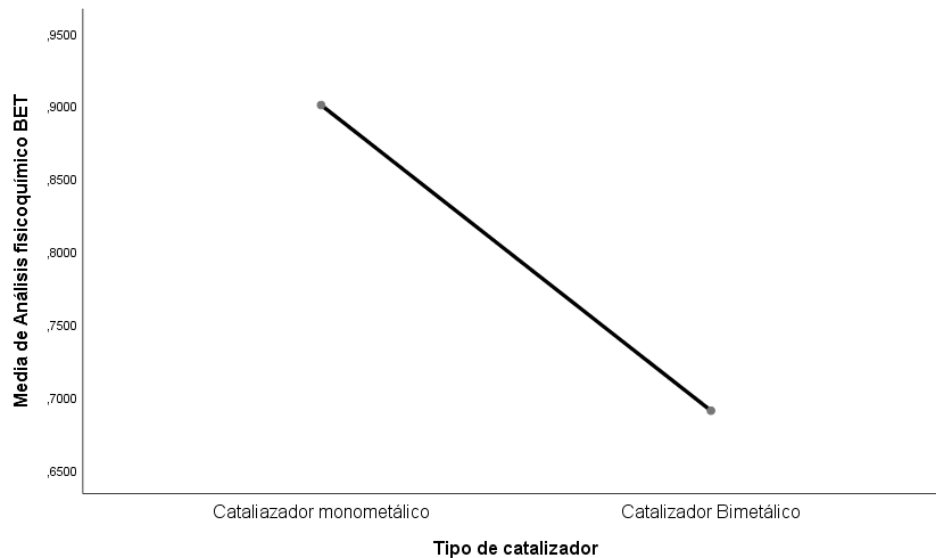


Ilustración 19-4: Medias de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 del análisis fisicoquímico BET.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Con ayuda de la ilustración 19-4 de medias se seleccionó al catalizador monometálico como el tipo de catalizador, que maximiza los valores del análisis fisicoquímico BET.

4.10.2 *Análisis de acidez*

- Variable respuesta: Análisis de acidez

Planteamiento de la hipótesis

H_0 : El promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis de acidez.

H_1 : El promedio del catalizador monometálico es diferente al promedio del catalizador bimetálico en el análisis de acidez.

Modelo estadístico

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij}$$

Ecuación 3-4

Donde

μ Media global de análisis de acidez

α_i Efecto del i-esimo catalizador

ε_{ij} Error atribuible

Tabla 12-4: Resultados del análisis exploratorio en base a la acidez de los catalizadores monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

Descriptivos

Análisis de Acidez

	N	Media	Desv. Desviación	Desv. Error	95% del intervalo de confianza para la media		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Catalizador monometálico	2	2,9700	3,97394	2,81000	-32,7344	38,6744	0,16	5,78
Catalizador Bimetálico	2	9,7350	13,66837	9,66500	-113,0705	132,5405	0,07	19,40
Total	4	6,3525	9,09912	4,54956	-8,1262	20,8312	0,07	19,40

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

El análisis exploratorio (tabla 12-4) de análisis de acidez, mostró una caracterización monometálica promedio de 2.97, con una desviación de 3.973, el valor mínimo para el catalizador es de 0.16 y su valor máximo es de 5.78; mientras que la caracterización bimetálica evidenció una caracterización promedio 9.735 con una desviación del 13.668; un valor mínimo y máximo de 0.07 y 19.40 respectivamente; con relación a los intervalos de confianza se observó que los promedios tanto del catalizador monometálico como bimetálico presentaron medias homogéneas.

Tabla 13-4: Análisis de varianza ANOVA de la acidez para los catalizadores, monometálico Ni/ZSM-5 y bimetálico Ni-Zn/ZSM-5

ANOVA

Análisis de Acidez

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Entre grupos	45,765	1	45,765	0,452	0,571
Dentro de grupos	202,617	2	101,308		
Total	248,382	3			

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

En la tabla 13-4, se observa el análisis de varianza (ANOVA), en donde se evidenció un valor de p de 0.571 por lo tanto, el promedio del catalizador monometálico es igual al promedio del catalizador bimetálico en el análisis de acidez, es decir no existe diferencia significativa.

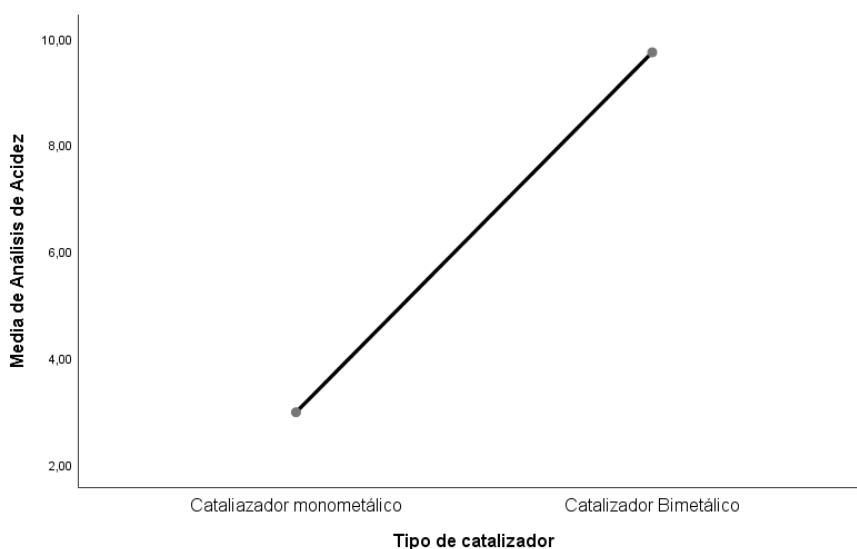


Ilustración 20-4: Medias de los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 de la acidez.

Realizado por: Guashpa, Carlos., Tacuri, Carla, 2022.

Con ayuda de la ilustración 20-4 de medias se seleccionó al catalizador bimetálico como el tipo de catalizador que maximiza los valores del análisis de acidez.

DICUSIÓN

La búsqueda constante de los colectivos mundiales en métodos que contribuyan a la mejora de las condiciones ambientales ha llevado a las industrias a probar procesos químicos que disminuyan el tiempo de degradación de los plásticos, una de ellas es la conocida pirolisis catalítica que logra disminuir el peso molecular de los materiales, en este sentido la presente investigación empleó la sinterización de catalizadores monometálicos y bimetálicos de níquel y zinc para incrementar la velocidad de degeneración de residuos poliméricos en función al análisis físico químico BET y análisis de acidez.

En el estudio titulado “Preparación y caracterización de catalizadores trimetálicos de reformado de naftas del tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ Y Pt-Re-Ge/Al₂O₃” que buscaba contribuir a los tiempos de degradación de residuos poliméricos evidenció en su análisis químico que los catalizadores constituidos por el método de coimpregnación presentaron un promedio de 0,85 para BET relacionado al catalizador monometálico, 0,65 para el catalizador bimetálico y de 0,54 para el catalizador trimetálico, si bien sus valores son inferiores a los hallados en el presente estudio. Hay que notar que el níquel y el zinc son elementos que no fueron utilizados en la investigación contrastante pero que lograron incrementar los valores BET en los catalizadores monometálicos y bimetálicos con valores de 0,90 y 0,69 respectivamente (Mazzieri, 2006, p. 136-145).

La poca importancia que se ha entregado hacia las propiedades del níquel y del zinc son corroboradas en el estudio “Producción de polioles a partir de recursos renovables de origen lignocelulósico mediante transferencia catalítica de hidrógeno empleando catalizadores comerciales de tipo Níquel Raney” donde, se menciona que los catalizadores basados en níquel es un área que ha recibido poca atención. El níquel, un metal del grupo VIIIb es utilizado comúnmente en la hidrogenación selectiva y en transferencia catalítica de hidrógeno donde ha sido poco estudiado, el uso adecuado de dadores de hidrógeno renovables podría hacer de la ruta propuesta para la obtención de polioles de azúcares una alternativa técnica, económica y ambientalmente más interesante frente a los procesos industriales actuales (Sánchez, 2022, p. 180-200).

CAPÍTULO V

5. MARCO PROPOSITIVO

5.1 Propuesta

Los catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, sintetizados por el método de impregnación y coimpregnación respectivamente, buscan ser empleados en el proceso de pirolisis en futuras investigaciones; para lo cual en la presente investigación se describieron los posibles problemas que la sinterización de los catalizadores podrían presentar, así mismo, se estableció la hipótesis de la investigación; en donde se pretendía evaluar el efecto de los catalizadores respecto al área superficial y acidez; puesto que son dos características fisicoquímicas de importancia que determinan que tan efectivo es un catalizador. Es así que mediante el empleo de caracterizaciones fisicoquímicas se analizó la eficiencia de los mismos, además de identificar cuál de los dos catalizadores es mejor basándose en sus caracterizaciones.

Teniendo así, que en el catalizador Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5, presentan cierta cantidad de metales, los mismos que se observan en los datos semicuantitativos obtenidos en el SEM. Sin embargo, es necesario detallar que la cantidad de metal impregnado y coimpregnado es limitada, por lo cual sería importante utilizar mayor cantidad de sales de nitrato de níquel y zinc, de esa manera se podrá garantizar que en todo el soporte ZSM-5, se añada mayor cantidad de los metales, e incluso el método de síntesis también podría influir. Además, es necesario que al tratar el soporte catalítico ZSM-5, se lo realice en equipos que cumplan con las condiciones requeridas en la metodología, es decir a la temperatura programada, el tiempo requerido y que estén en buenas condiciones, ya que de esa manera se evita la contaminación de la muestra. En la caracterización TPD-NH₃ y BET, los resultados obtenidos fueron favorables, por lo cual, se enuncia que los catalizadores sintetizados son efectivos, pese a su poca cantidad de metal presente, sin embargo, al procurar tener más cantidad de metales, las características fisicoquímicas de los catalizadores serían aún más efectivas.

Por lo cual, al analizar sus propiedades de acidez, área superficial y volumen del poro, se determinó que el catalizador más efectivo es el Ni-Zn/ZSM5, a diferencia del catalizador Ni/ZSM-5, sin embargo, los resultados obtenidos de las caracterizaciones, muestran valores parecidos, en donde se deduce que la síntesis de los mismos en el laboratorio fue buena, pese a las limitaciones encontradas.

CONCLUSIONES

Los catalizadores Ni/ZSM-5 (monometálico) y Ni-Zn/ZSM-5 (bimetálico) fueron sintetizados por el método de impregnación y coimpregnación respectivamente usando zeolita ZSM-5 como soporte. Los metales se impregnaron usando sales de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; el contenido de Ni considerando los cálculos estequiométricos para el catalizador monometálico y bimetalico fue de 7.6 % y el contenido de Zn para el catalizador bimetalico fue del 8.2 %.

En la espectroscopia IR, las bandas corresponden a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de átomos de Si-Al-O en los dos catalizadores fueron detectados, así mismo, las bandas de 570.826 cm^{-1} y 563.112 cm^{-1} , evidencian la presencia de unidades secundaria en la estructura de la zeolita (Ni, Ni-Zn).

Para corroborar la aparición de los metales en los catalizadores, utilizando SEM-EDS, se encontró en el catalizador monometálico la presencia de Ni y en el bimetalico Ni-Zn en distintas proporciones y tamaño de partícula que no supera los 5 μm .

A través del análisis BET se determinó que Ni/ZSM-5 presenta un área superficial de $1.80\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro $0.0009\text{ m}^3/\text{g}$. El Ni-Zn/ZSM-5 tuvo un área superficial de $1.38\text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro $0.0007\text{ m}^3/\text{g}$.

El valor de la acidez en el catalizador Ni/ZSM-5 es de $0.187\text{ mmol NH}_3/\text{g}$ y el Ni-Zn/ZSM-5 presentó una acidez de $0.626\text{ mmol NH}_3/\text{g}$. Los dos catalizadores presentan índices de acidez dentro del rango permitido para una zeolita ZSM-5, con lo cual, se concluye que el catalizador bimetalico presenta mejores propiedades fisicoquímica y una mayor eficiencia que el monometálico.

En el ensayo TPD- H_2 , el catalizador monometálico presentó un valor de $0.02521\text{ mmol H}_2/\text{g}$ y para el bimetalico de $0.0011\text{ mmol H}_2/\text{g}$, lo que indica que si se produce una desorción de hidrogeno a una temperatura de 500°C . Así mismo, el catalizador Ni/ZSM-5 tiene un porcentaje de dispersión metálica mayor que el catalizador Ni-Zn/ZSM-5. Además, se tiene un valor de 0.02 cc/g (STP) correspondientes a los pulsos de quimisorción para los dos catalizadores, evidenciando de esta manera la quimisorción de hidrogeno en la superficie de las partículas a través de los metales impregnados. Por su parte, el valor de TPR- H_2 para el catalizador monometálico es de 4.88 cc/g y para el bimetalico es de 10.79 cc/g , lo que permite interpretar una mayor capacidad de reducción en la superficie del catalizador Ni-Zn/ZSM-5. Finalmente, el TGA del catalizador Ni/ZSM-5, presenta una pérdida de masa del 0.16%, mientras que el bimetalico 1.63 %, por tanto, el bimetalico presenta mayor deshidratación y pérdida de masa.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda valorar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados de Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 mediante pirólisis catalítica, con el propósito de fomentar la iniciación a nuevas investigaciones que necesiten de este tipo de catalizadores soportados con propiedades fisicoquímicas eficientes.
- Se recomienda incorporar al instante de la calcinación de los catalizadores sintetizados nitrógeno a la mufla, con el propósito de eliminar por completo todo el oxígeno presente dentro de la misma y así evitar la contaminación de los catalizadores tanto monometálicos y bimetálicos.
- Es recomendable adaptar a cada una de las técnicas de caracterización la eliminación repleta de agua, puesto que existen impurezas que interfieren al momento de las lecturas de las muestras a analizar.
- Se recomienda efectuar caracterizaciones fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 por medio de Difracción de Rayos X (DRX), entre otras, esto con la finalidad de alcanzar conocimientos adicionales sobre la conducta de estos tipos de catalizadores soportados.

GLOSARIO

Adsorción: Puede ser rápida y está intrínsecamente relacionado con el desprendimiento de calor, es decir, mediante un átomo o una molécula absorbida forma enlaces químicos fuertes sobre la superficie catalítica. (Química Física III, 2020, p.16).

Craqueo: Ruptura de enlaces de un polímero de gran peso molecular logrando obtener uno de menor peso molecular (Vargas, 2020, p.13).

Contendientes: Competencia de metales en solución incorporados en la estructura del soporte catalítico, exactamente en la superficie catalítica (Yacchirema, 2019, p. 21).

Deconvolución: Se refiere a una técnica aplicada para el procesamiento de imágenes con contraste y resolución, específicamente con la obtención de graficas digitalizadas, que son conocidas como espectros (Mejía, 2012, p. 91-103).

Desorber: Término atribuido a la emisión de un fluido que ha sido previamente adsorbido por un material (Real academia española, 2022).

Disrupción: Es el desgate del catalizador puesto que las partículas colisionan o chocan entre sí por fuertes tensiones que influye a factores como la porosidad del catalizador (Navarro, 2007, p. 29).

Eficiencia: Dependiente de la localidad de los sitios activos de un catalizador con exactitud en la red porosa del mismo (Comisión Europea, 2022, p.1).

Espectro: Gráficas que indican la distribución de la intensidad de una radiación en función de una magnitud característica, como energía, temperatura o longitud de onda (Real academia española, 2022).

MFI: Tipo de estructura de la zeolita sintética ZSM-5 que proviene del inglés Mirror Framework Inversion y, sin embargo, se considera una zeolita de poro mediano (Saux, 2012, p.22).

Morfología: Término que da a notar forma o estructura de algo (Real academia española, 2022).

Mesoporo: Referente al tamaño de poro del catalizador que va desde 2 y 50 Nm (Chaves & Puente, 2013, p.5).

Nanométrica: Medida de longitud que equivale a la milmillonésima 10^{-9} , perteneciente a un nanómetro (Real academia española, 2022).

Selectividad: Vinculado con el efecto de un catalizador, mientras su concentración es superior tiene mayor selectividad de productos, pero si su concentración es inferior se obtendrán pérdidas de la materia prima (Ventura, 2001, p. 6).

BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, M., ABADI, M., HAGHIGH, M. & YEGANEH, H. "Evaluation of pyrolysis product of virgin high-density polyethylene degradation using different process parameters in a stirred reactor". *Fuel Processing Technology* [en línea], 2013, (Bélgica) 109, pp. 90-95. [Consulta: 01 Diciembre 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.042>

ARACIL SÁEZ, Ignacio. Formación de Contaminantes y Estudio Cinético en la Pirólisis y Combustión de Plásticos (PE, PVC y PCP) [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2008. pp.12. [Consulta: 2021-12-01]. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/9608/1/tesis_doctoral_ignacio_aracil.pdf

ARANZABAL, A., GONZÁLEZ, J., ROMERO, M., GONZÁLES, J., GUILLEMOT, M. & MAGNOUX, P. "Stability of protonic zeolites in the catalytic oxidation of chlorinated VOCs (1,2-dichloroethane)". *Applied Catalysis B: Environmental* [en línea], 2009, (Francia) 88, pp. 553-541. [Consulta: 15 Febrero 2022]. Disponible en: file:///C:/Users/IDC/Downloads/Stability_of_protonic_zeolites_in_the_catalytic_ox.pdf

BERENGUER MUÑOZ, Deseada. Craqueo Catalítico de Polímeros; Estudio de Diferentes Sistemas Polímero/Catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2008. pp. 18. [Consulta: 2021-12-01]. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10327/1/Tesis_Deseada_Berenguer.pdf

BERENGUER MUÑOZ, Deseada. Craqueo Catalítico de Polímeros; Estudio de Diferentes Sistemas Polímero/Catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2008. pp. 70. [Consulta: 2022-05-20]. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/10327/1/Tesis_Deseada_Berenguer.pdf

CABELLO, C., RINCÓN, S. & ZEPEDA, A. "Catalizadores heterogéneos utilizados para la obtención de biodiesel". [en línea], 2017, (México) 577, pp. 51-59. [Consulta: 08 Marzo 2022]. Disponible en: <file:///C:/Users/IDC/Downloads/320756-Article%20Text-456524-1-10-20170419.pdf>

CARDONA, Diego., LAVERNIA, Carlos. & ALCERRO, José. (2010). Polietileno. *Acta ortopédica mexicana*, 24(2), 123-128. Recuperado de: <https://www.medigraphic.com/pdfs/ortope/or-2010/or102m.pdf>

CARRERA VILLAMARÍN, Héctor Marcelo. Evaluación y caracterización del catalizador del proceso de craqueo catalítico fluidizado (FCC) [en línea] (Trabajo de titulación). (Maestría) Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador. 2013. pp. 14. [Consulta: 2022-01-14] Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/2462>

CHAVES VILLAREAL, Claudia. & PUENTE URBINA, Allen. Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctoral) Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica. 2013. pp. 2. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/60992329.pdf>

CHAVES VILLAREAL, Claudia. & PUENTE URBINA, Allen. Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación nanotecnológica de catalizadores para la producción de biocombustibles [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctoral) Instituto Tecnológico de Costa Rica, Cartago, Costa Rica. 2013. pp. 5. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/60992329.pdf>

CHÁVEZ, F., RODRÍGUEZ, I. & PETRANOVSKII, V. “Caracterización por SEM, EDS y micro-Raman de la influencia de la relación molar SiO₂/Al₂O₃ y temperatura de reducción sobre el sistema CuZSM”. Revista mexicana de física [en línea], 2014, (México) 60(5), pp. 340-349. [Consulta: 15 Enero 2022]. ISSN 0035-001X. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57031763002>

COMISIÓN EUROPEA. *Crystallography-assisted synthesis of zeolites with tailored acid site distributions* [blog]. [Consulta: 28 Septiembre 2022]. Disponible en: <https://cordis.europa.eu/article/id/151534-towards-more-efficient-zeolite-catalysts/es>

CONTRERAS CANTEROS, Francisco Eduardo. Estudio de la pirólisis catalítica de polietileno en un reactor semi-batch [en línea] (Trabajo de titulación). (Maestría) Universidad de Chile, Región Metropolitana, Chile. 2014. pp. 20-21. [Consulta: 2021-12-11]. Disponible en: file:///C:/Users/IDC/Desktop/TESIS/cfcontreras_fc.pdf

DOS SANTOS, E., BARBOSA, A., LEITE, R. & RODRIGUES, M. “Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/MCM-22, Pt/MCM-22 y Pt-Ni/MCM-22”. Avances en Ciencias e Ingeniería [en línea], 2012, (Chile) 3(2), pp. 35-45. [Consulta: 28 Septiembre 2022]. ISSN 0718-8706. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/3236/323627686004.pdf>

ESPINOZA MERCHÁN, Johanna Elizabeth., & NARANJO CABRERA, Tania Marisol. Estudio de viabilidad técnica preliminar para la obtención de combustibles mediante la pirólisis de residuos plásticos generados en la Universidad Politécnica Salesiana [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Politécnica Salesiana, Cuenca, Ecuador. 2014. pp. 23-25. [Consulta: 2021-12-04]. Disponible en: <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/7014/1/UPS-CT003680.pdf>

FERNÁNDEZ RUIZ, Luis Carlos. Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de reducción de NO_x [en línea] (Trabajo de titulación).

(Maestría) Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 2015. pp. 29. [Consulta: 2022-05-20]. Disponible en: Síntesis, caracterización y actividad catalítica de zeolitas de tamaño de poro medio en la reacción de reducción de NOx (upv.es)

GARCÍA ANDÚJAR, Laura. Síntesis, caracterización y aplicación de zeolitas CuHZSM-5 con porosidad jerarquizada para su uso como trampa de hidrocarburos durante el arranque en frío de motores [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Zaragoza, Zaragoza, España. 2013. pp. 23. [Consulta: 2022-08-22]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/289973556.pdf>

GARCÍA ANDÚJAR, Laura. Síntesis, caracterización y aplicación de zeolitas CuHZSM-5 con porosidad jerarquizada para su uso como trampa de hidrocarburos durante el arranque en frío de motores [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Zaragoza, Zaragoza, España. 2013. pp. 54-55. [Consulta: 2022-08-22]. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/289973556.pdf>

GIULIANO, M., VALSANIA, M., TICALI, P., SARTORETTI, E., MORANDI, S., BENSÁID, S., RICCHIARDI, G. & SGROI, M. “Characterization of the Evolution of Noble Metal Particles in a Commercial Three-Way Catalyst: Correlation between Real and Simulated Ageing”. *Catalysts* [en línea], 2011, (Italia) 11(2), pp. 247. [Consulta: 7 Septiembre 2022]. Disponible en: <https://www.mdpi.com/2073-4344/11/2/247/htm>

GRAU ATIENZA, Aida. Preparación y caracterización de zeolitas jerarquizadas con estructura MFI y faujasita: Análisis de diferentes métodos de incorporación de mesoporosidad en las mismas [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2018. pp.5-7. [Consulta: 2022-08-30]. Disponible en: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/62237/1/tesis_grau_atienza.pdf

GUTIÉRREZ, P. & SALAZAR, R. *Análisis y diseño de experimentos* [en línea]. Guanajuato-México: McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V, 2008. [Consulta: 04 julio 2022]. Disponible en: [file:///C:/Users/IDC/Downloads/Analisis%20y%20dise%C3%B1o%20de%20Experimentos%20-%20Guitierrez%20H\(1\).pdf](file:///C:/Users/IDC/Downloads/Analisis%20y%20dise%C3%B1o%20de%20Experimentos%20-%20Guitierrez%20H(1).pdf)

HOANG, N., QUANG, L., DINH, T., VAN, N. & HUY, P. “Influence of the acidity of solid catalyst HSO_3 -ZSM-5 on the hydrolysis of pretreated corncob”. *Royal Society of Chemistry* [en línea], 2018, (Vietnam), 8(73), pp. 41776-41781. [Consulta: 10 Septiembre 2022]. Disponible en: doi: 10.1039 / C8RA09190K

KRSTIC, Vesna. Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído [en línea] (Trabajo de Titulación). (Doctorado) Universidad de Cantabria,

Santander, España. 2005. pp. 116-119. [Consulta: 2022-09-13]. Disponible en: <file:///C:/Users/IDC/Downloads/3de5.VKcap3.pdf>

LOBO, José Alirio, Caracterización mediante espectroscopia infrarroja y monóxido de carbono como molécula sonda de catalizadores de hierro preparados por el método de amonio [en línea] (Trabajo de titulación). (Maestría) Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela. 2009. pp. 7. [Consulta: 2022-05-21]. Disponible en: <http://bdigital.ula.ve/storage/pdf/33539.pdf>

MARTÍNEZ, B. *Estadística y Muestreo* [en línea]. Décima tercera edición. Bogotá- Colombia: ECOE ediciones Ltda, 2012. [Consulta: 15 septiembre 2022]. Disponible en: https://www.academia.edu/39626329/Estad%C3%ADstica_y_muestreo_Ciro_Mart%C3%ADnez_Bencardino_13ED

MEJIA, J., BOLAÑOS, J. & RODRÍGUEZ, J. “Uso de la espectroscopia IR para estudiar la transformación térmica que experimenta una arcilla caolinitica”. Revista EIA [en línea], 2012, (Colombia), 18, pp. 91-103. [Consulta: 29 Septiembre 2022]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/eia/n18/n18a08.pdf>

MONTES, A., FUENTES, N., PERERA, Y., PÉREZ, O., CASTRUITA, G., GARCÍA, S. & GARCÍA, M. “Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca^{+2} por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases”. Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Superficies y Materiales [en línea], 2015, (México), 28(1), pp. 5-11. [Consulta: 15 Abril 2022]. Disponible en: <https://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v28n1/1665-3521-sv-28-01-00005.pdf>

MORLANÉS SÁNCHEZ, Natalia. Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. 2010. pp. 3. [Consulta: 2021-11-25]. Disponible en: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/2185/tesisUPV2623.pdf>

MYA, O., BITA, M. & LOUAFI, I. “Esterification process catalyzed by ZSM-5 zeolite synthesized via modified hydrothermal method”. MethodsX [en línea], 2018, (Algeria), 5, pp. 277-282. [Consulta: 12 Septiembre 2022]. Disponible en: https://www.researchgate.net/profile/Omar-Ben-Mya/publication/323983742_Esterification_process_catalyzed_by_ZSM-5_Zeolite_synthesized_via_modified_hydrothermal_method/links/5ac7702a4585151e80a39f7b/Esterification-process-catalyzed-by-ZSM-5-Zeolite-synthesized-via-modified-hydrothermal-method.pdf

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación).

(Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 29. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 32-33. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 34. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 35. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 35-36. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

NAVARRO MARTÍNEZ, Rosa María. Pirólisis catalítica de polietileno: estudio de la evolución de la distribución de productos y desactivación del catalizador [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctorado) Universidad de Alicante, Alicante, España. 2007. pp. 36. [Consulta: 2022-01-14]. Disponible en: <http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/11213>

OSEKE, G. et al. "Synergistic Effect of Zn with Ni on ZSM-5 as Propane Aromatization Catalyst: Effect of Temperature and Feed flowrate". Research Square [en línea], 2022, pp. 4-5. [Consulta: 25 Agosto 2022]. Disponible en: <https://assets.researchsquare.com/files/rs-1637890/v1/d1ec3c74-9197-43d3-a465-8e63610bb2c1.pdf?c=1652814364>

POBLETE OLIVARES, Esteban Andrés. Pirólisis catalítica de desechos plásticos mediante zeolitas modificadas con cobre [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de Chile, Región Metropolitana, Chile. 2013. pp. 19. [Consulta: 2021-12-04]. Disponible en: <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/114579/Pirolisis-catalitica-de-desechos-plasticos-mediante-zeolitas-modificadas-con-cobre.pdf?sequence=4&isAllowed=y>

QUIMICA FISICA III. *De partículas, fundamentos y sistemas* [en línea], 2020. [Consulta: 28 Septiembre 2022]. Disponible en: https://www.uv.es/tunon/QFIII/Nuevo_Tema_5.pdf

QUINTERO, M., PEREZ, M., MELÉNDEZ, H., RONDON, J. & IMBERT, F. “Síntesis y caracterización de la zeolita Beta”. *Avances en Química* [en línea], 2012, (Venezuela) 7(3), pp. 223-226. [Consulta: 11 Septiembre 2022]. ISSN 1856-5301. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/933/93325703010.pdf>

RAHIMI, N. & KARIMZADEH, R. “Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review”. *Applied Catalysis* [en línea], 2011, (Iran) 398, pp. 1-17. [Consulta: 23 Marzo 2022]. Disponible en: https://www.academia.edu/15435455/Catalytic_cracking_of_hydrocarbons_over_modified_ZSM_5_zeolites_to_produce_light_olefins_A_review

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. *Desorción* [blog]. [Consulta: 29 septiembre 2022]. Disponible en: <https://dle.rae.es/desorci%C3%B3n>

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. *Espectro* [blog]. [Consulta: 29 septiembre 2022]. Disponible en: <https://dle.rae.es/espectro?m=form>

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. *Morfología* [blog]. [Consulta: 29 septiembre 2022]. Disponible en: <https://dle.rae.es/morfolog%C3%ADa?m=form>

REAL ACADEMIA ESPAÑOLA. *Nanómetro* [blog]. [Consulta: 29 septiembre 2022]. Disponible en: <https://dle.rae.es/nan%C3%B3metro?m=form>

ROMERO, R., DONOSO, C., YACCHIREMA, C., SÁENZ, L., VIZUETE, K., DEBUT, A., LONDOÑO, P. & ALVEAR, J. “EFECTO DEL POTASIO EN LA MORFOLOGÍA DEL Ni EN CATALIZADORES DE Ni-K/ γ -Al₂O₃”. *Memorias del XXIII Congreso Venezolano de Catálisis* [en línea], 2022, (Venezuela) 23, pp. 3-7. [Consulta: 9 Septiembre 2022]. Disponible en: <https://zenodo.org/record/6191858#.YzcWrnbMLIU>

SÁNCHEZ ROBLES, Jerai. Efecto del método de preparación en catalizadores basados en óxidos mixtos de manganeso y cerio para el proceso dDiNOx [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad del País Vasco, País Vasco, España. 2020. pp. 7-8. [Consulta: 2022-01-17]. Disponible en: https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/38511/TFG_Sanchez_Robles_Jerai.pdf?sequence=1&isAllowed=y

SAUX, Clara, et al. “Síntesis, caracterización y aplicación de zeolita Co-ZSM-5”. *Avances en Ciencia e Ingeniería* [en línea], 2012, (Argentina) 3(1), pp. 22. [Consulta: 28 Septiembre 2022]. Disponible en: <https://www.executivebs.org/publishing.cl/aci/2012/Vol3/Nro1/3-ACI1082-11-full.pdf>

SERRA, Q., MARC, et al. Estudio de sistemas níquel-magnesia. Aplicación de dinitrilos [en línea] (Trabajo de titulación). (Doctoral) Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, España. 2002. pp. 38-39. [Consulta: 2022-05-12]. Disponible en: <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/9062/7partexpe.pdf?sequence=11>

SONTAKKE, S., PARVAT, B. & BHAGAT, S. "Waste Plastic to Liquid Fuel with Process Optimization". Pravara Journal of Science & Technology [en línea], 2017, (India) 1(2), pp. 2. [Consulta: 28 Enero 2022]. Disponible en: https://www.academia.edu/37550093/Waste_Plastic_to_Liquid_Fuel_with_Process_Optimization

TAIPE ANDAGUA, Jessica Gabriela. Obtención de combustibles a partir de residuos de polipropileno reciclado, mediante pirólisis catalítica [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2020. pp. 29. [Consulta: 2021-12-06]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/jspui/bitstream/21000/23134/1/T-ESPEL-IPE-0064.pdf>

TWIGG, M. SPENCER, M. "Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions". Applied Catalysis [en línea], 2001, 212(2), pp. 161-174. [Consulta: 10 Septiembre 2022]. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00854-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00854-1)

VARGAS VILCA, María. Mercedes. Evaluación de la pirólisis térmica y de la catalítica usando zeolitas volcánicas como catalizador de desechos plásticos [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú. 2020. pp. 13. [Consulta: 2021-12-15]. Disponible en: <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12773/11561/UPvavimm.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

VARGAS VILCA, María. Mercedes. Evaluación de la pirólisis térmica y de la catalítica usando zeolitas volcánicas como catalizador de desechos plásticos [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú. 2020. pp. 16-17. [Consulta: 2021-12-15]. Disponible en: <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12773/11561/UPvavimm.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

VARGAS VILCA, María. Mercedes. Evaluación de la pirólisis térmica y de la catalítica usando zeolitas volcánicas como catalizador de desechos plásticos [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, Perú. 2020. pp. 17-18. [Consulta: 2021-12-15]. Disponible en:

<http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/20.500.12773/11561/UPvavimm.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

VENTURA AGUILAR, Arturo. Preparación y caracterización de catalizadores de Pt, soportado en TiO₂ y ZrO₂ estabilizados con La₂O₃ para la eliminación de óxido nítrico [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca, México. 2001. pp. 6. [Consulta: 2022-09-28]. Disponible en: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/046/33046502.pdf

VENTURA AGUILAR, Arturo. Preparación y caracterización de catalizadores de Pt, soportado en TiO₂ y ZrO₂ estabilizados con La₂O₃ para la eliminación de óxido nítrico [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca, México. 2001. pp. 22. [Consulta: 2022-09-28]. Disponible en: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/046/33046502.pdf

VICHAPHUND, S., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAikul, V. & ATONG, D. "Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [en línea], 2017, 124, pp. 20. [Consulta: 9 Abril 2022]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.011>

VICHAPHUND, S., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAikul, V. & ATONG, D. "Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [en línea], 2017, 124, pp. 733-741. [Consulta: 9 Abril 2022]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.011>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/γ-Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 11-12. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/γ-Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 13-14. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 18. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 18-21. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 19. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 21. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 22. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 24-25. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 25-26. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en:

<http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 28-29. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 43-47. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YACCHIREMA SILVA, Carlos David. Síntesis y caracterización de catalizadores bimetálicos NiK/ γ -Al₂O₃ [en línea] (Trabajo de Titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 47-48. [Consulta: 2022-07-26]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/xmlui/bitstream/handle/21000/20659/T-ESPEL-IPE-0029.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 7-8. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 23. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 33. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 34. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 35. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 36. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>

YAULI SANTOS, Leonel Diego. Síntesis y caracterización de catalizadores de Ni/Cu derivados de Pervskitas [en línea] (Trabajo de titulación). (Tercer Nivel) Universidad de las Fuerzas Armadas (ESPE), Latacunga, Ecuador. 2019. pp. 37. [Consulta: 2022-01-21]. Disponible en: <http://repositorio.espe.edu.ec/bitstream/21000/15616/1/T-ESPEL-IPE-0024.pdf>



ANEXOS

ANEXOS A: CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES MONOMETÁLICO (Ni/ZSM-5) Y BIMETÁLICO (Ni-Zn/ZSM-5)

A1. Cálculo estequiométrico para la preparación del catalizador Ni/ZSM-5 mediante impregnación.

$$50\text{g ZSM} - 5 \times \frac{16\text{g NH}_4\text{NO}_3}{100\text{g ZSM} - 5} = 8,165\text{g NH}_4\text{NO}_3$$

$$50\text{g ZSM} - 5 \times \frac{37,35\text{g Ni(NO}_3)_2}{100\text{g ZSM} - 5} = 18,67\text{g Ni(NO}_3)_2$$

Nota: Los datos expuestos anteriormente de cada uno de los reactivos fueron extraídos del envase de los mismo.

A2. Cálculo para la preparación del catalizador Ni-Zn/ZSM-5 mediante coimpregnación.

$$50\text{g ZSM} - 5 \times \frac{16\text{g NH}_4\text{NO}_3}{100\text{g ZSM} - 5} = 8,165\text{g NH}_4\text{NO}_3 \times 2 = 16,33\text{g NH}_4\text{NO}_3$$

$$50\text{g ZSM} - 5 \times \frac{37,35\text{g Zn(NO}_3)_2}{100\text{g ZSM} - 5} = 18,67\text{g Zn(NO}_3)_2$$

Nota: Se multiplica por 2 puesto que es el doble para el catalizador bimetalico y los datos presentados de cada uno de los reactivos fueron extraídos del envase de los mismo.

A3. Cálculo para la relación molar del catalizador Ni-Zn/ZSM-5.

Los metales níquel y zinc deben estar en una relación 1:1, por ellos se procedió a realizar los siguientes cálculos:

- Datos de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

PM: 290, 81 g/mol $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso en cantidad del reactivo: 18, 67 g $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1mol $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290,81$ g/mol $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1 mol $\text{Ni(NO}_3)_2 = 1$ mol Ni^{2+}

1 mol $\text{Ni}^{2+} = 6,023 \times 10^{23}$ átomos de Ni^{2+}

$$18,67\text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1\text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290,81\text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1\text{ mol Ni}^{2+}}{1\text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{1\text{ mol Ni}^{2+}} = 3,86 \times 10^{22}\text{ Ni}^{2+}$$

- Datos de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

PM: 297,38 g/mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Peso en cantidad del reactivo: 18,67 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 297,38 g/mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

1 mol $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 1 mol Zn^{2+}

1 mol Zn^{2+} = $6,023 \times 10^{23}$ átomos de Zn^{2+}

$$18,67 \text{ g } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{297,38 \text{ g } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{Zn}^{2+}}{1 \text{ mol } \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{6,023 \times 10^{23}}{1 \text{ mol } \text{Zn}^{2+}} = 3,78 \times 10^{22} \text{ Zn}^{2+}$$

Con respecto a la relación 1:1 se puede mencionar que, cumple la condición, ya que tiene una relación entre átomos para el catalizador bimetálicos.

$$3,86 \times 10^{22} \text{ Ni}^{2+} = 3,78 \times 10^{22} \text{ Zn}^{2+}$$

Nota: Todos los datos recolectados fueron extraídos del envase de cada uno de los reactivos para la síntesis de los catalizadores mencionados.

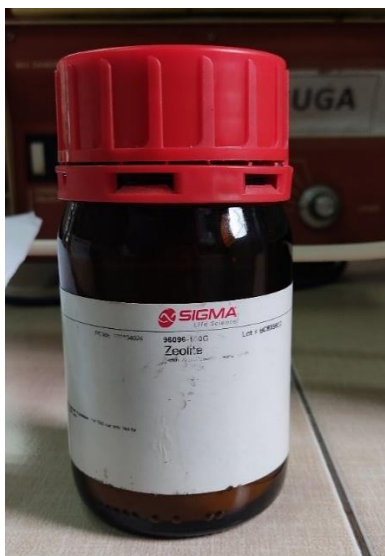
A4. Cálculos estequiométricos para la determinación del porcentaje de Níquel y Zinc.

$$18.67 \text{ sol. Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol sol. Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290.79 \text{ g sol. Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol sol. Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{58.69 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} = 3.8 \text{ g Ni} \\ \frac{3.8 \text{ g Ni}}{50 \text{ g catalizador}} \times 100 = 7.6 \% \text{ de Ni}$$

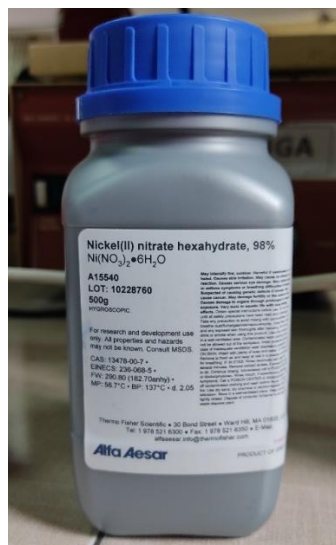
$$18.67 \text{ sol. Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \times \frac{1 \text{ mol sol. Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{297.38 \text{ g sol. Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ \times \frac{1 \text{ mol Zn}}{1 \text{ mol sol. Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{65.38 \text{ g Zn}}{1 \text{ mol Zn}} = 4.1 \text{ g Zn} \\ \frac{4.1 \text{ g Zn}}{50 \text{ g catalizador}} \times 100 = 8.2 \% \text{ de Zn}$$

Nota: La determinación de los porcentajes de los metales en la Quimisorción de hidrógeno se tuvieron que realizar cálculos estequiométricos, puesto que resultó un 7.6 % de Níquel para el monometálico y 7.6 % de Níquel con 8.2% de Zinc en el bimetálico.

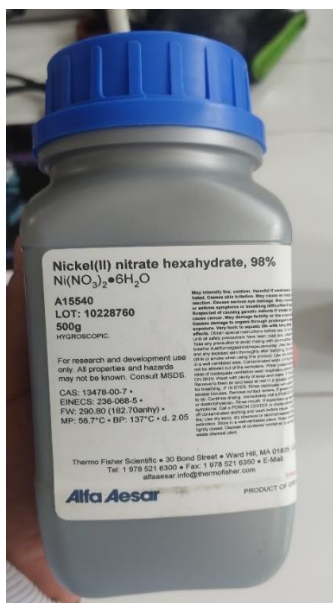
ANEXO B: REACTIVOS EMPLEADOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ni/ZSM-5 Y Ni-Zn/ZSM-5



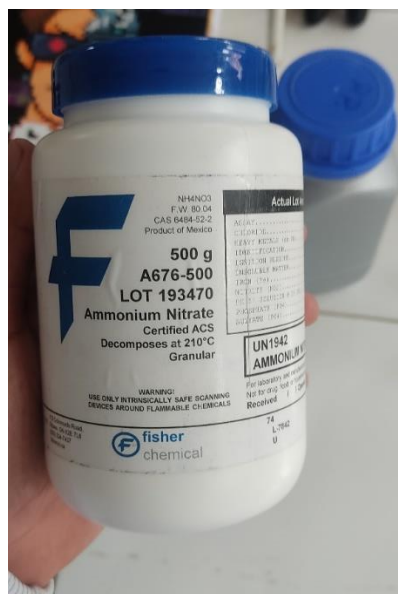
B1. Zeolita sintética ZSM-5.



B2. Nitrato de Níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

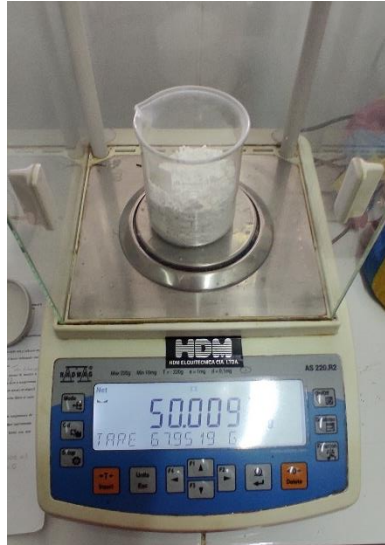


B3. Nitrato de Zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).



B4. Nitrato de amonio (NH_4NO_3).

ANEXO C: PROTONACIÓN DE ZEOLITA SÓDICA (NAZSM-5) EN PROTÓNICA (HZSM-5)



C1. Pesado de la Zeolita ZSM-5 para el catalizador Ni/ZSM-5.



C2. Pesado de la Zeolita ZSM-5 para el catalizador Ni-Zn/ZSM-5.



C3. Intercambio iónico.



C4. Filtración al vacío.



C5. Secado.



C6. Calcinación.

ANEXO D: SÍNTESIS DEL CATALIZADOR MONOMETÁLICO (Ni/ZSM-5)



D1. Preparación de soluciones.



D2. Incorporación de la zeolita ZSM-5 con Nitrato de Níquel hexahidratado.



D3. Impregnación.



D4. Filtración al vacío.



D5. Secado.



D6. Calcinación.

ANEXO E: SÍNTESIS DEL CATALIZADOR BIMETÁLICO (Ni-Zn/ZSM-5)



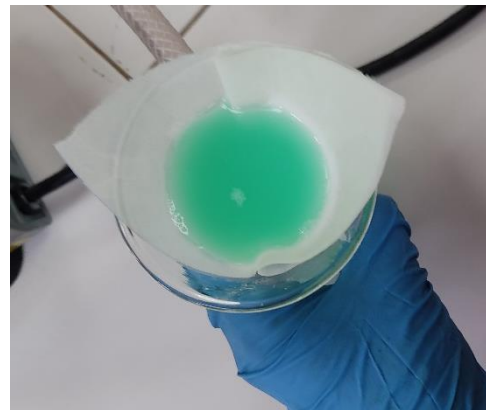
E1. Preparación de soluciones.



E2. Incorporación de la zeolita ZSM-5 con Nitrato de Níquel hexahidratado y Nitrato de Zinc hexahidratado.



E3. Coimpregnación.



E4. Filtración al vacío.



E5. Secado.



E6. Calcinación.



E7. Después de la calcinación.



E8. Catalizadores Ni/ZSM-5 y Ni-Zn/ZSM-5 obtenidos.



epoch

Dirección de Bibliotecas y
Recursos del Aprendizaje

UNIDAD DE PROCESOS TÉCNICOS Y ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO Y
DOCUMENTAL

REVISIÓN DE NORMAS TÉCNICAS, RESUMEN Y BIBLIOGRAFÍA

Fecha de entrega: 09 / 01 / 2023

INFORMACIÓN DEL AUTOR/A (S)
Nombres – Apellidos: Carlos Elias Guashpa Pucha Carla Mishell Tacuri Criollo
INFORMACIÓN INSTITUCIONAL
Facultad: Ciencias
Carrera: Química
Título a optar: Químico
f. Analista de Biblioteca responsable: Ing. Rafael Inti Salto Hidalgo

0036-DBRA-UPT-2023

