

132  
2a.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN SILICO ALUMINATO  
TIPO MCM-41 Y SU APLICACIÓN A LA REACCIÓN DE  
ISOMERIZACIÓN DE 1-HEXENO Y CICLOHEXENO.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA  
P R E S E N T A:  
RAMÍREZ ZARAGOZA SANDRA SELENE.



MÉXICO D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1997



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente: Prof: Francisco Javier Garfias Ayala.  
Vocal: Prof: Raúl Cetina Rosado.  
Secretario: Prof: José Manuel Domínguez Esquivel.  
1er. Suplente Profra: Adriana Verdejo Coss y León.  
2do. Suplente Prof: Victor Manuel Castaño Meneses.

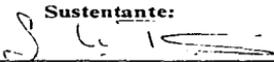
Sitio donde se desarrollo el tema:

**Instituto Mexicano del Petróleo.**

Asesor:

  
\_\_\_\_\_  
**Dr. José Manuel Domínguez Esquivel.**

Sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
**Ramírez Zaragoza Sandra Selene.**

*A las dos personas que me han enseñado que tan alto puede  
llegar una mujer: **Toñita y Peri.***

*A mis hermanos por todo su apoyo: Zaira e Ivan*

*A mis bebés, ojalá este trabajo sirva para darles un mejor futuro:  
Jocelyn, Andrei y el próximo Tuquin.*

*A mi familia en general, gracias; sin ustedes no habría podido  
llegar hasta aquí.*

*A el mejor amigo que he tenido: Erick (TQM)*

*AGRADECIMIENTOS:*

*A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Facultad de Química y los profesores que me enseñaron y guiaron en este hermoso mundo de la Ingeniería Química.*

*Un especial agradecimiento al Instituto Mexicano del Petróleo, principalmente al Subdirector Julian Castellanos, a él Ing. Oscar Brmúdez Gerente de la división de Catalizadores y a él Dr. José Manuel Domínguez Jefe del Área de Nuevos Materiales, por todo su apoyo y las facilidades que me otorgaron para la realización de este trabajo.*

*A todos mis amigos de la facultad y del IMP.*

# I N D I C E

## RESUMEN

### INTRODUCCIÓN

1.1 Tamices moleculares.	4
1.2 Planteamiento.	9
1.3 Hipótesis	9
1.4 Objetivos	10

### CAPITULO II.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1 Silicatos y silicoaluminatos.	11
2.2 Tensoactivos y micelas.	14
2.3 Mecanismo de síntesis de los silicoaluminatos mesoporosos MCM-41.	18
2.4 Reacciones de transferencia de hidrógeno e isomerización.	20

### CAPÍTULO III.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1 Rayos X.	28
3.2 Espectrometría de infrarrojo.	30
3.3 Adsorción de nitrógeno. Método BET	31
3.4 Microscopía Electrónica de barrido (MEB).	33
3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	34
3.6 Análisis Térmico Diferencial	35
3.7 Análisis Térmico Gravimétrico	37

### CAPÍTULO IV.- CONDICIONES EXPERIMENTALES.

4.1 Métodos de síntesis.	39
4.2 Estudio de parámetros de síntesis.	41
4.3 Caracterización	44
4.4 Evaluación catalítica.	46

## **CAPÍTULO V.- RESULTADOS**

5.1 Caracterización y variación de parámetros de síntesis.	
A) Identificación de fases y cristalinidad	47
B) Acidez superficial	50
C) Propiedades texturales	52
D) Morfología y estructura	54
E) Propiedades térmicas	56
5.2 Propiedades catalíticas de MCM-41	58
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60
CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	66

## RESUMEN

La creciente abundancia en el país de petróleo crudo pesado, el cual está compuesto por moléculas más complejas de hidrocarburos y un mayor contenido de metales (Ni y V) y de azufre, p. ej. crudo maya, plantea la necesidad de desarrollar nuevos materiales catalíticos con mayor tamaño de poro y mayor resistencia a la desactivación, con propiedades catalíticas que permitan la transformación de los hidrocarburos pesados a productos valiosos<sup>(1)</sup>.

Entre los catalizadores mas utilizados actualmente en la industria petrolera de refinación se encuentran las zeolitas<sup>(2)</sup>, las cuales son tectosilicatos altamente cristalinos con una estructura porosa cuyos diámetros de poro se sitúan entre 3 y 10Å. Por el contrario, el diámetro molecular de las especies químicas presentes en el crudo pesado tienen una distribución de diámetro superior a 30 Å o mas (porfirinas, asfalenos, etc.), por lo que las zeolitas se ven limitadas para procesar estas moléculas en el interior de su estructura porosa.

En cambio, los materiales catalíticos mesoporosos poseen un diámetro de poro entre 20 y 100 Å, y ellos podrían utilizarse en la producción de combustibles y productos químicos (aprovechando las fracciones pesadas de petróleo), así como en el control de emisiones contaminantes, entre otras aplicaciones. Por ejemplo, en el campo de los energéticos la producción de combustibles limpios a partir de fracciones pesadas es un reto tecnológico, como son las gasolinas sin plomo con un alto número de octano y un bajo contenido de aromáticos (en especial benceno).

En la Gerencia de Catalizadores del Instituto Mexicano del Petróleo se lleva a cabo el desarrollo de nuevos materiales catalíticos micro y mesoporosos. Por ejemplo, las arcillas pilareadas con tamaño de poro regular ( $8 \times 15 \text{ \AA}$ ), aluminofosfatos ALPOS (desde 5 a 20  $\text{\AA}$ ), silicatos laminares hidratados y los materiales mesoporosos de la familia MS-41 cuyos diámetros de poro se encuentran en el intervalo de 20 a 100 $\text{\AA}$ .

En el presente trabajo, se logró sintetizar los materiales mesoporosos de tipo MCM-41 que forman parte de la familia MS-41, recientemente desarrollada en los laboratorios de la Compañía Mobil Oil<sup>TM</sup>. Los materiales MCM-41 al igual que las zeolitas son silicoaluminatos pero ellos, a diferencia de las primeras son amorfos en sentido estricto y presentan un arreglo estructural uniforme de poros, con diámetros 4 ó 5 veces mayores que las zeolitas.

En esta tesis se enmarcan los resultados derivados del estudio sobre los materiales MCM-41. Así mismo, se reporta un análisis de las rutas y un estudio sobre la variación de los principales parámetros de síntesis a sí como su influencia sobre las propiedades texturales, estructurales y catalíticas de los materiales, presentando también la contribución de las principales técnicas de caracterización que se adquirieron en la evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

La determinación del Índice de Transferencia de Hidrogeno (ITH), permitió caracterizar las propiedades catalíticas de los materiales MCM-41, en las reacciones de isomerización, que a su vez tienen repercusiones tecnológicas importantes para la obtención de olefinas a partir del proceso de FCC (Fluid Catalytic Cracking).

El presente trabajo se divide en 5 capítulos, en los cuales se encuentran desarrollados los siguientes temas:

**Capítulo I .-** Planteamiento de la problemática y objetivos del estudio.

**Capítulo II.-** Fundamentos teóricos sobre silicatos, aluminosilicatos, química de superficies y reacciones de transferencia de hidrógeno e isomerización.

**Capítulo III.-** Técnicas de caracterización que permiten determinar las propiedades de los materiales mesoporosos MCM-41.

**Capítulo IV.-** Métodos de síntesis, y estudio de las variables de preparación.

**Capítulo V.-** Resultados sobre la caracterización y propiedades catalíticas de los materiales mesoporosos MCM-41.

Por último, se discuten los resultados y se presentan las conclusiones y recomendaciones que emanan de este trabajo.

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 TAMICES MOLECULARES

Los tamices moleculares constituyen el ejemplo práctico del concepto teórico expuesto por Freeman<sup>(4)</sup>, de acuerdo con el cual una especie activa en catálisis confinada en un espacio restringido se transforma en un centro de mayor actividad catalítica. La posibilidad de variar la forma y el tamaño de las aperturas, cavidades y canales que conforman a un sistema poroso, así como la relativa facilidad con la que su composición intra y extraestructural puede ser modificada, además del ordenamiento espacial de los átomos que constituyen su estructura, muestran la gran versatilidad de estos materiales adsorbentes para su uso en catálisis, los cuales han sido considerados por algunos investigadores como reactores microscópicos.

Desde su introducción en la década de los sesenta, las zeolitas aumentaron y mejoraron los niveles de producción de las gasolinas<sup>(5)</sup>, lo cual representó una ganancia promedio de \$1 dólar por barril procesado, es decir billones a largo plazo. De acuerdo con Uytterhoeven<sup>(6)</sup>, este acontecimiento representó la mayor contribución para resolver el problema energético mundial de la época, a través de su uso en el proceso de FCC (Fluid Catalytic Cracking).

Actualmente existe un gran interés tanto en las zeolitas como en otros tamices moleculares para la Química Fina, en donde los nuevos materiales tienen gran impacto, así como en su momento lo tuvieron las zeolitas en la industria de refinación. Esto lo podemos

comprobar al revisar los trabajos presentados en tres simposios internacionales sobre catalisis heterogénea y química fina, organizados por el "Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique" de la Universidad de Poitiers, Francia, publicados en tres volúmenes<sup>(7)</sup>. En los dos primeros, celebrados en 1988 y 1990, los tamices moleculares contribuyeron con 12 y 13%, sobre un total de 45 y 68 trabajos, respectivamente. Al siguiente año esta contribución aumentó al 22% sobre un total de 85 trabajos (Fig. 1).

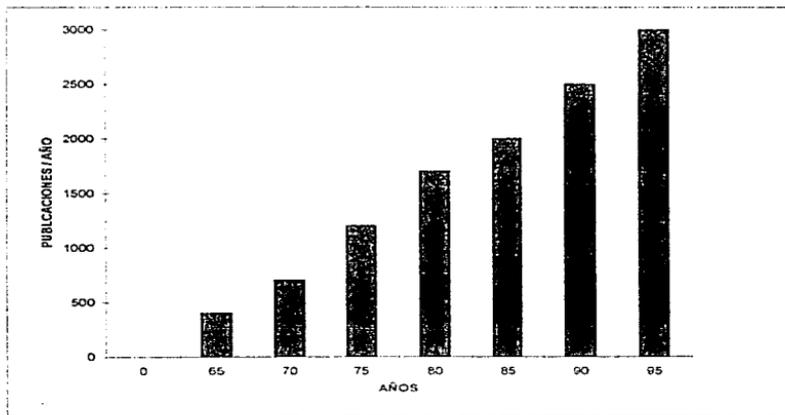


Figura 1. Evolución del interés sobre los tamices moleculares a través de los años.

Así mismo, debe agregarse que, en la era de la protección ambiental, en donde las nuevas reglamentaciones para la conservación del ambiente obligan a reformular la gasolina

y otros combustibles, incentivando la búsqueda de fuentes alternas de energía, sustituyendo y/o mejorando productos nocivos al ambiente (clorofluorocarbonos). Todo ello obliga a diseñar nuevos procesos no contaminantes así como sistemas catalíticos que permitan eliminar o reducir la presencia de esos compuestos en los combustibles; en cada uno de estos aspectos, los tamices moleculares juegan un papel decisivo.

De acuerdo con un estudio publicado en 1990<sup>61</sup>, con la tecnología disponible a base de catalizadores actuales de FCC, sólo es posible procesar el 30% de las reservas mundiales de crudo, correspondientes a cargas relativamente ligeras, cuyos índices de carbón sean inferiores a 10% y con un contenido metálico (V + Ni) por debajo de 30ppm. En contraste con estos datos, observamos en la tabla 1 que el crudo Maya mexicano rebasa a otros aceites tanto en contenido de metales como azufre y residuos asfálténicos (Tabla 1).

	<i>Árábigo ligero</i>	<i>Árábigo pesado</i>	<i>Maya mexicano</i>	<i>Petróleo derivado del carbón</i>	<i>Aceites pesados (Betúmen)</i>
<b>Gravedad específica API</b>	34.4	28.2	22	27.4	22.9
<b>Azufre (%peso)</b>	1.7	2.8	3.3	0.1	0.6
<b>Nitrógeno (%peso)</b>	0.04	0.09	0.1	0.19	1.51
<b>Asfáltenos (%peso)</b>	1.7	4.6	5.2	0.1	0.3
<b>Carbón (%peso)</b>	3.6	7.9	10.3	0.1	1.4
<b>Ni/V (ppm)</b>	4/13	18/56	35/174	1/1	6/1

Tabla 1. Composición de diferentes crudos.

Por tanto la necesidad de procesar cargas mas pesadas las cuales están constituidas por moléculas mas voluminosas que aquellas características de gasóleos convencionales, requiere del uso de materiales con una porosidad más amplia y una mayor resistencia a la desactivación, tales que permitan la transformación de las fracciones de hidrocarburos pesados a productos valiosos, como gasolinas, gas LP etc.

Esta realidad llevó a los investigadores de diversos laboratorios (Fig. 2), entre ellos de la Compañía Grace, a desarrollar un programa de investigación, con el objeto de obtener tamices moleculares con poros mas grandes que las zeolitas; este programa dio sus primeros frutos a principios de los años ochenta, fecha en que se expone el concepto de una nueva familia de tamices moleculares, denominada PILC (Pillared Interlayered Clays), lo cual puede traducirse al castellano como arcillas con pilares intercalados. Más recientemente se han intensificado los esfuerzos para incrementar la estabilidad térmica e hidrotérmica de estos tamices, habiéndose reportado la preparación de Al-PILC que son estructuralmente estables a temperaturas mayores a 700°C en condiciones hidrotérmicas (100% vapor) los cuales mantienen una distancia interlamina hasta 28 Å<sup>(9)</sup>, presentando una ventana de acceso de 10-19 x 15 Å.

Posteriormente, investigadores de Unión Carbide iniciaron una línea de investigación con el objeto de explorar nuevas estructuras cristalinas basadas en óxidos de composición distinta a las zeolitas. El primer resultado exitoso de este programa fue el descubrimiento de un nuevo tipo de tamices moleculares denominado AlPO<sub>4</sub> (aluminofosfato), reportado en 1982<sup>(10)</sup>.

Investigadores europeos reportaron la síntesis de un fosfato cristalino, en el que todos los átomos de aluminio fueron sustituidos por átomos de galio. Este galofosfato, denominado cloverita, posee aperturas de poro conformadas por anillos de 20 miembros, teniendo un diámetro de  $12\text{Å}^{(11)}$ , aunque su estabilidad es muy limitada.

Más recientemente, investigadores de la Compañía Mobil efectuaron la síntesis de un tamiz molecular perteneciente a la familia M41S, denominado MCM-41, el cual posee un arreglo estructural uniforme, acidez superficial moderada, tamaño de poro entre 20 y  $100\text{Å}$  de diámetro y un área superficial alrededor de  $1000\text{m}^2/\text{g}^{(12)}$ , lo cual representa características importantes para el uso de estos materiales como adsorbentes y catalizadores.

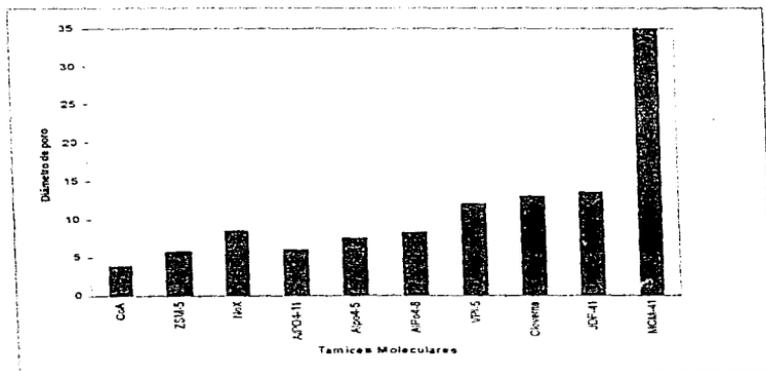


Fig. 2 . Desarrollo de tamices moleculares.

## **1.2 PLANTEAMIENTO.**

El advenimiento de los nuevos materiales nos lleva a plantear el siguiente problema:

¿ Sería posible obtener mejores rendimientos en el fraccionamiento del petróleo pesado utilizando un material mesoporoso del tipo MCM-41 como catalizador?

## **1.3 HIPÓTESIS**

Sabiendo que los materiales MCM-41 tienen algunas similitudes con las zeolitas, siendo estos últimos los catalizadores empleados actualmente en el fraccionamiento del petróleo, el uso de los materiales con un mayor diámetro de poro (como son los materiales MCM-41) podría conducir a mejores resultados desde el punto de vista de la difusión, adsorción y reacción de especies moleculares complejas en su interior.

## **1.4 OBJETIVOS:**

### **OBJETIVO GENERAL:**

Investigar la influencia de las condiciones de preparación sobre las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41

### **OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Preparar mediante diversos métodos de síntesis el material mesoporoso MCM-41, cuyos diámetros de poro se sitúen entre 30 y 50 Å.
- Observar el cambio de las propiedades fisicoquímicas del material, en función de las distintas condiciones de preparación y métodos de síntesis.
- Caracterizar los silicoaluminatos mesoporosos mediante las siguientes técnicas:
  - Difracción de Rayos X (DRX)
  - Espectroscopia de Infrarrojo, con adsorción de piridina (IR)
  - Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)
  - Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)
  - Análisis Térmico Diferencial y Gravimétrico (ATD y ATG)
- Evaluar las propiedades catalíticas del silicoaluminato mesoporoso en una reacción de interés para la industria de refinación (reacciones de transferencia de hidrogeno).

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 SILICATOS Y SILICOALUMINATOS.

EL silicio forma un número muy grande de compuestos que contienen aniones heteroencadenados <sup>(1)</sup>. Estos son de gran importancia en la formación de diversos minerales, puesto que aproximadamente tres cuartas partes de la corteza terrestre está constituida por silicio y oxígeno. Los aniones de silicato sencillos,  $\text{SiO}_4^{-4}$  (ortosilicatos), no son comunes en los minerales (fig. 3), aun cuando se encuentren presentes en el "olivino",  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , que es un constituyente muy importante del basalto. Otros minerales que contienen iones ortosilicato separados ( estos minerales contienen aniones silicato separados, en el sentido de que no presentan cadenas Si-O-Si-O-Si-O-Si-O) son la fenacita ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), la wilemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), y el circón ( $\text{ZrSiO}_4$ ). La gran variedad de granates está formada por minerales de la fórmula general  $\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}_3^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ , donde  $\text{M}^{\text{II}}$  puede ser  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  o  $\text{Fe}^{+2}$ , y  $\text{M}^{\text{III}}$  es  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  o  $\text{Fe}^{+3}$ .

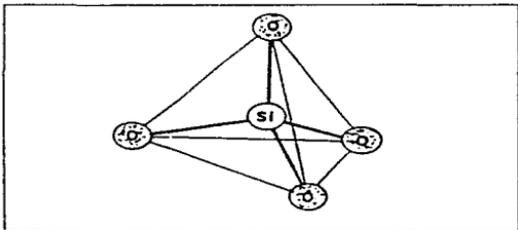


Fig. 3 Estructura básica de un tetraedro de  $\text{SiO}_4$ .

Los minerales que contienen al anión piro silicato o disilicato,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ , no son comunes, no obstante, se conocen algunos: tortveitia,  $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , entre otros. El siguiente orden superior en complejidad consta de los aniones llamados metasilicato que son estructuras cíclicas de fórmula general  $(\text{SiO}_3)^{n-2n}$ .

Se encuentran cadenas infinitas de fórmula  $(\text{SiO}_3)^{n-2n}$  en minerales denominados piroxenos. En estas cadenas los átomos de silicio comparten dos de cuatro átomos de oxígeno coordinados tetraédricamente con átomos adyacentes de silicio. Si sucede una compartición adicional de los átomos de oxígeno con la mitad de los átomos de silicio, se produce una estructura de doble cadena o banda. Esta estructura se encuentra en los anfíboles. Los anfíboles son más complicados, ya que contienen la unidad básica  $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$  que se repite al igual que iones oxhidrilo y iones metálicos.

Un enlace adicional proveniente de la unión de tres átomos de oxígeno por cada uno de silicio, conduce a una estructura laminar o de capas. Esto corresponde a una fórmula estructural empírica  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{n-2n}$ . El caso extremo de enlazamiento cruzado compartiendo átomos mediante el silicio, provoca que se compartan los cuatro átomos de oxígeno en el tetraedro de  $\text{SiO}_4$  en una estructura tridimensional (Fig. 4).

Si los átomos de aluminio sustituyen a algunos de silicio, la estructura ya no es eléctricamente neutra sino aniónica, estando la distribución de carga compensada por cationes. El estudio de los minerales silíceos es importante no solo para una mejor comprensión de las condiciones de formación y su relación con la geoquímica de estos

minerales, sino también en lo referente a los principios y a la síntesis de nuevas estructuras que no se encuentran en la naturaleza.

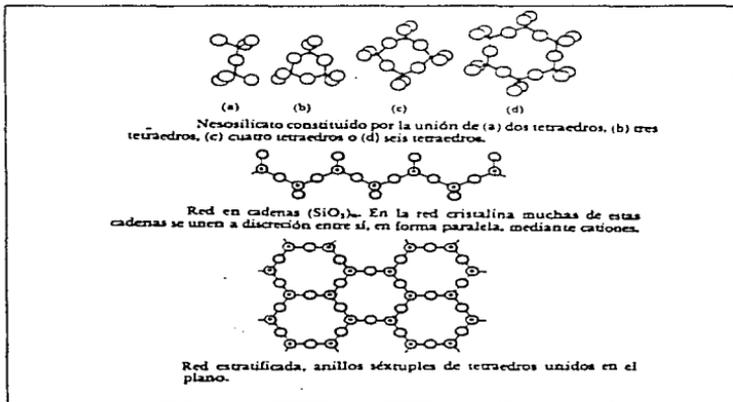


Fig. 4 Diferentes estructuras típicas de silicatos.

Debido a las características de los silicoaluminatos naturales, observamos que estos poseen las características estructurales ideales para funcionar como catalizadores, pero en el caso de este trabajo es necesaria la acción de un agente "modelante" para obtener un mayor diámetro de poro y por consiguiente mayor área superficial. Un agente modelante es aquel que determina el arreglo estructural del sólido poroso, en este caso un arreglo hexagonal. Se ha observado que las sustancias que pueden servir como agentes modelantes son los agentes tensoactivos.

## 2.2 TENSOACTIVOS Y MICELAS:

En un medio acuoso, se reduce la solubilidad de un soluto a medida que se incrementa la cadena hidrocarbonada; a pesar que dicha solubilidad puede tener valores muy bajos, la pequeña cantidad que se disuelve se adsorbe preferentemente en la superficie.

Las sustancias de este tipo se denominan *tensoactivas*<sup>(14)</sup> y debido a su estructura polar-apolar, de la molécula disminuyen la tensión superficial mediante la formación de una película soluble, produciendo diferentes fenómenos: humectación, dispersión, emulsificación, etc.

En forma general se puede decir que los tensoactivos tienen en su molécula una sección hidrófila, con afinidad y solubilidad en el agua y una parte lipófila o hidrófoba, con afinidad y solubilidad en grasas u otros líquidos insolubles en agua o simplemente con repelencia al agua e insolubilidad en ella (Fig. 5). La molécula del tensoactivo se orienta específicamente en la interfase. La parte hidrófila se orienta hacia la fase acuosa y la lipófila o hidrófoba hacia la fase aceitosa o hacia el aire<sup>(15)</sup>.

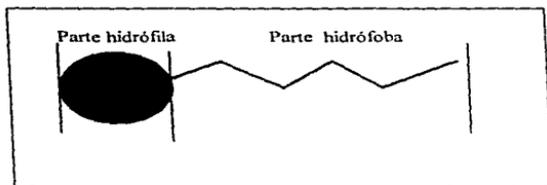


Fig. 5 Monómero de un tensoactivo.

Las moléculas de los tensoactivos pueden disociarse en agua, denominándose "tensoactivos iónicos" <sup>(16)</sup> y pueden estar no disociados en medio acuoso, llamándose entonces "tensoactivos no- iónicos". Los productos tensoactivos iónicos están constituidos por una parte hidrocarbonada de alto peso molecular y un grupo ácido o básico, que al disociarse produce iones. Cuando el ión que queda en la parte hidrocarbonada posee carga negativa, el compuesto se denomina "tensoactivo aniónico" y cuando es positiva se le denomina "tensoactivo catiónico".

Los tensoactivos pueden estar presentes en forma de agregados que se denominan micelas<sup>(17)</sup>, que son estructuras asociadas formadas por un determinado número de moléculas, dependiendo este número de la naturaleza del tensoactivo y de la presencia de sales. La concentración a la cual se inicia la formación de micelas se denomina concentración micelar crítica (ver Tabla 2) y es justamente a esta concentración donde se pueden observar cambios súbitos en las propiedades fisicoquímicas de la dispersión acuosa.

Tabla 2. Concentración micelar crítica de algunos tensoactivos a 25 °C<sup>(18)</sup>.

<i>Tensoactivo</i>	<i>Medio</i>	<i>Concentración micelar crítica (moles / litro)</i>
<b>Dodecilsulfato de sodio</b>	Acuoso	0.0081
	Acuoso (0.02M NaCl)	0.00382
<b>Cloruro de dodecilamina</b>	Acuoso	0.0131
	Acuoso (0.0157M NaCl)	0.0104
<b>Bromuro de dodeciltrimetilamonio</b>	Acuoso	0.0153
	Acuoso (0.013M NaCl)	0.0107
<b>Bromuro de tetradeciltrimetilamonio</b>	Acuoso	0.00302
	Acuoso (0.013M NaCl)	0.00180
<b>Bromuro de cetiltrimetilamonio</b>	Acuoso	0.00300
	Acuoso (0.013M NaCl)	0.00160

El modelo más simple de micela que se ha postulado es el esférico<sup>(19)</sup>, amplios estudios han demostrado que las micelas esféricas pudieran ser la excepción. Se han propuesto modelos de micela con forma elipsoidal, de disco, y cilíndricas (Fig. 6). La forma de las micelas seguramente se modifica con la concentración del tensoactivo, la temperatura, pH y la naturaleza del tensoactivo.

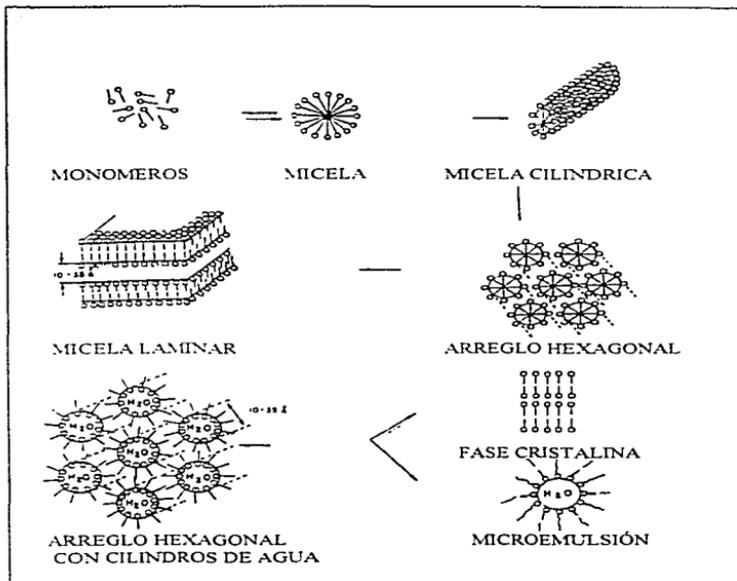


Fig. 6 Diferentes modelos micelares.

### 2.3 MECANISMO DE SÍNTESIS.

Hasta hoy se han publicado dos mecanismos de formación para el silicoaluminato MCM-41, el primero es el propuesto por los laboratorios Mobil <sup>(20)</sup>, representado en la Figura 7.

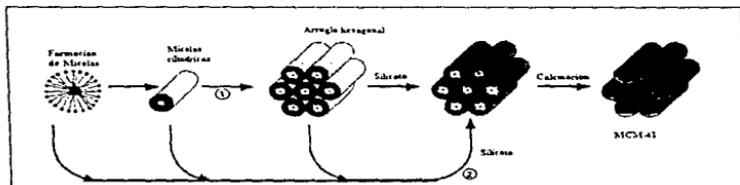


Fig. 7 Mecanismo de formación propuesto por la Mobil Co. para los materiales MCM-41.

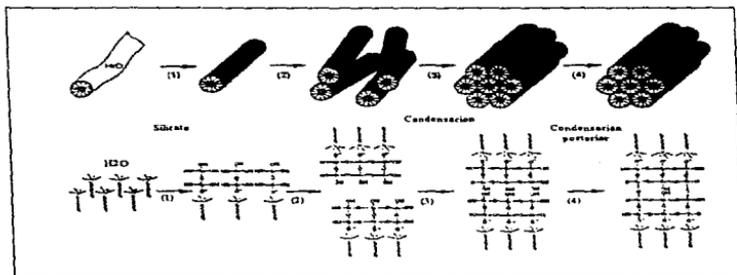


Fig. 8. Mecanismo propuesto por Cong-Yan Chen <sup>(21)</sup>

Este mecanismo propone al tensoactivo como un cristal líquido consistiendo de los siguientes pasos:

- 1) Formación de micelas
- 2) Fase cristal líquido (arreglo hexagonal).
- 3) Cristalización y depósito de cadenas de aluminosilicato sobre el arreglo micelar.
- 4) Calcinación del compuesto orgánico.
- 5) Formación del material mesoporoso MCM-41.

El segundo mecanismo recientemente reportado<sup>(21)</sup> se observa en la Figura 8. Este procede de la siguiente forma:

- 1) Formación de micelas en solución acuosa.
- 2) Depósito del silicato sobre las micelas.
- 3) Condensación de las cadenas de silicato y formación del arreglo hexagonal.
- 4) Cristalización del silicato.
- 5) Calcinación del tensoactivo.
- 6) Formación del material mesoporoso MCM-41.

A diferencia del primer mecanismo, las micelas no tienen un arreglo uniforme desde el inicio, sino que este arreglo proviene de la condensación y de la unión entre los enlaces de las cadenas de silicatos

## 2.4 REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDROGENO E ISOMERIZACIÓN.

Las reacciones de **transferencia de hidrógeno** son reacciones en las cuales hay **ruptura** o formación de enlaces carbono-hidrógeno. En los hidrocarburos, el enlace C-H es muy fuerte, pero en muchos casos es más reactivo que el enlace C-C. Según Walsh<sup>(22)</sup>, la energía de enlace C-H aumenta con el carácter *s* del orbital enlazante Tabla 3:

Tabla 3. Enlace C-H en

	CH	CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
<b>Orbital</b>	p	sp <sup>1</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
<b>Energía Kcal/mol</b>	80	104	106	121

Por la misma razón se predicen pequeñas variaciones en la serie (según la Tabla 4):

Tabla 4.

	-CH-	-CH-	-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>Diferencias de energía Kcal/mol</b>	-2.23	-1.92	-1.03	0

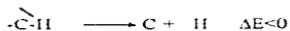
Creciendo de izquierda a derecha con el carácter *s* y con el número de átomos de H unidos al átomo de carbono saturado<sup>(23)</sup>. La clasificación de radicales mediante la disminución de electronegatividad<sup>(24)</sup> varía según el siguiente orden.



la aplicación de la regla de Walsh conduce cualitativamente a la misma conclusión.

Dicha regla establece que la sustitución de un átomo de H en  $\text{CH}_4$  por un grupo menos electronegativo, incrementa el carácter  $p$  y reduce el carácter  $s$  de los enlaces de C-H remanentes.

Para los enlaces C-H suele emplearse un valor promedio de 87 kcal/mol, en cálculos termodinámicos. Este valor más las cantidades antes presentadas constituyen, en una primera aproximación, el calor de disociación endotérmica:



pueden considerarse significativas en rupturas homopolares al vacío:



incluidas las energías de ionización  $\delta\text{H}$  y  $\delta\text{R}$  y las afinidades electrónicas  $\epsilon\text{H}$  y  $\epsilon\text{R}$  del hidrógeno y de los grupos alquilo.

En la formación de un ion positivo (carbonio),  $E^+$  varía como  $E^+ \delta\text{R}$ , ambos términos incrementándose con el número de átomos de H unidos al carbono. Las estimaciones entre estos carbonios por la aparición de potenciales en Espectrometría de masas<sup>(25)</sup>, se reportan en la siguiente tabla:

Tabla 5.

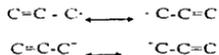
	<i>Terciario</i>	<i>Secundario</i>	<i>Primario</i>
	-C-	< CH <sup>+</sup>	< -CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
<b>E+(dif) kcal/mol</b>	-21	-7	0

Para la formación de un ion negativo (carbanión),  $E^-$  varía como la diferencia de  $E^-$  y  $E^+$  hay una evidencia directa que muestra que  $E^-$  y  $E^+$  varían de un modo opuesto:

<i>Primario</i>	<i>Secundario</i>	<i>Terciario</i>
$E^-$	$\text{-CH}_2$	$\text{-CH}$
	<	<
	$=\text{CH}$	$\text{-CH}$

Sin embargo la formación de un carbonio es más fácil en los átomos de C terciarios, en tanto que la formación de un carbanión es más fácil en átomos de C primario.

En sistemas insaturados es de esperarse una fuerte estabilización de las especies iónicas o radicales, con una disminución de la energía de disociación, siempre que el sistema  $\Pi$  de la molécula amplíe la perturbación electrónica a muchos átomos de C. Este es el caso de los radicales alílico y bencilico :



En las cicloparafinas, el doblez de los ángulos C-C incrementa el carácter s de los enlaces C-H; como consecuencia de esto, la energía de enlace C-H es más alta, y la formación de un carbanión se favorece con respecto a la formación de un carbonio. Estos efectos se muestran en los sistemas anulares del ciclopropano y del ciclobutano, pero desaparecen cuando aumenta el tamaño del anillo.

Estas observaciones son válidas únicamente para moléculas aisladas en el vacío perfecto; otros efectos (solvatación, impedimento estérico) deben tenerse en cuenta cuando la ruptura del enlace C-H se realiza por catálisis. Sin embargo, la tendencia general revelada por la teoría, debe permanecer cualitativamente correcta y suministrar reglas generales de selectividad.

Las reacciones de isomerización<sup>(26)</sup> o reordenamiento se verifican cuando un reactivo único experimenta la reorganización de enlaces y átomos conservando el mismo número de carbonos para generar diversos productos, un proceso que puede generalizarse como sigue:

Reactivo único  $A \rightarrow B + C + D + \dots$  Forma estos productos isoméricos.

En estas reacciones generalmente se encuentran valores de energía de enlace C-C que varían de 59 a 63 kcal/mol,<sup>(27)</sup> siendo este enlace es mas débil aunque menos reactivo que C-H. La regla de Walsh predice variaciones pequeñas pero significativas con el carácter del orbital híbrido de enlace, al aumentar el carácter p del enlace C-H siguiendo el orden  $CH_4 > -CH_3 > -CH_2- > -CH-$ , el carácter s del enlace C-C y su energía deben ir aumentando.

La protección eficaz de un átomo tetraédrico de C tipo *sp<sup>3</sup>*, por adición de sustituyentes, explica por qué numerosas reacciones catalíticas deben iniciarse con una ruptura del enlace C-H, haciendo que el carbono trisustituido (ya sea neutro o cargado) sea accesible a las moléculas del reactivo o a los centros activos del catalizador.

Los enlaces múltiples C-C tienen energías superiores (kcal/mol en la tabla 7), relacionadas directamente con el orden de enlace (1 para C-C, 2 para C=C, 3 para C≡C):

Tabla 7. Diferentes energías de orden de enlace

C-C	C=C	C≡C
58.6	100	123
62.77	101.16	128.15
60.3	101.2	132.7

A pesar de sus energías superiores, los enlaces múltiples son muy reactivos por razones estéricas y electrónicas, por ejemplo, la accesibilidad de los átomos de C y la movilidad de los electrones  $\pi$ . Este carácter *s* incrementado de los enlaces formados por átomos  $sp^2$  o  $sp^3$ , refuerza a los enlaces C-C individuales que van unidos a los enlaces múltiples, por ejemplo:

	$=C-C$	$=C-C$
$\Delta E, \text{ kcal/mol}$	+6.35	+17.55

En consecuencia, en cadenas laterales aromáticas, la energía de enlace C-C disminuye de izquierda a derecha. Aunque estos datos termodinámicos dan una buena aproximación del calor y las rupturas homopolares (endotérmicas):



Debe hacerse notar que cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad de los átomos de C, tanto mayor será la tendencia a la heterólisis, en donde la carga positiva se ubica en el átomo de carbono más sustituido. Esto coincide con la ruptura heterolítica de C-O, C-Cl y otros enlaces fuertemente polarizados, con la formación del consiguiente carbonio.

La isomerización de compuestos de doble ligadura proceden por el rompimiento y la formación del enlace C-H, C-C o por otros productos de doble ligadura. El estudio de las reacciones de isomerización ha sido muy activo en los últimos 20 años, habiendo conducido a la acumulación de un gran número de datos tanto teóricos como técnicos. Este estudio se ha activado debido a su importancia práctica, especialmente por la necesidad de producir cantidades cada vez mayores de isobutano necesario para los procesos de alquilación y el

deseo de aumentar el número de octano de las gasolinas por isomerización de compuestos lineales.

La transferencia de hidrógeno es a menudo una reacción lateral importante cuando ocurre en condiciones de isomerización o de alquilación.

Con catalizadores ácidos, el hidrogeno se transfiere como ión hidruro, mientras que la transferencia de protones la originan los catalizadores básicos.

Estos procesos inter o intramoleculares han sido introducidos para explicar el reacomodamiento de iones carbonio.

La transferencia de hidrógeno intermolecular con olefinas, catalizada con ácidos, (catalizadores de Friedel-Crafts) produce el alcano correspondiente y productos sumamente insaturados y polimerizados, que se acumulan en la pesada fase del catalizador. La llamada "Polimerización de conjunto" da origen a una gran variedad de productos con isomerización simultánea de monómeros y polímeros.

A temperaturas mas elevadas, con catalizadores ácidos sólidos, los productos sumamente insaturados, de la transferencia de hidrógeno, forman un deposito de coque y en el límite, un mol de olefinas convertido en coque basta para saturar n moles de olefina a parafina<sup>(28)</sup>. Sin embargo, la transferencia de hidrógeno produce también hidrocarburos aromáticos.

Las olefinas dan parafinas a 340°C sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  y las olefinas ramificadas reaccionan con mayor rapidez que las n-olefinas.

### 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Uno de los aspectos más importantes en la investigación sobre catálisis heterogénea, es la caracterización del material. Algunos aspectos importantes son los siguientes:

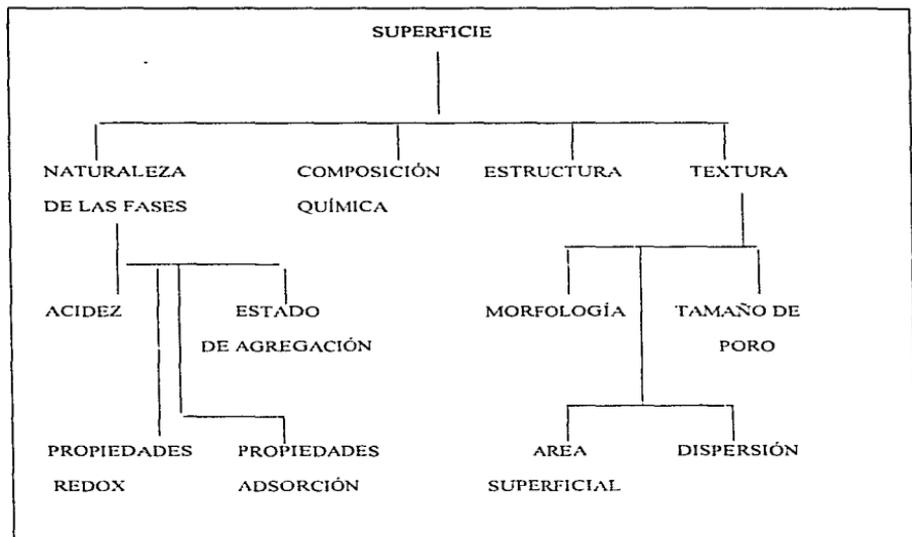
- \*La composición y estructura del interior y de la superficie del sólido; así como las reacciones químicas, el intercambio de átomos entre la superficie y el volumen.

- \*La manera en que los reactivos (gases o líquidos) se están modificando en el transcurso de la reacción química.

- \*La naturaleza de la interfase (tipo de especies adsorbentes y la interacción entre estas especies y la superficie del catalizador).

Existe una relación entre estos fenómenos y con frecuencia se llevan a cabo investigaciones simultáneas sobre la interrelación de la Catálisis con la Ciencia de Materiales. Dentro de las principales investigaciones se encuentra la descripción de las unidades básicas del sólido; tales como los arreglos estructurales en el sólido catalítico, tanto en la superficie como en el volumen.

El siguiente diagrama resume las características de estos materiales indicando además los caminos sobre los cuales se dirigen algunos estudios de caracterización.



Procedimiento para evaluación de las propiedades fisicoquímicas de un material.

### 3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X<sup>(29)</sup>

El estudio de la estructura del sólido y formación de fases se lleva a cabo mediante técnicas tales como la difracción de rayos X, a fin de determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad, el tamaño de las partículas, identificación de fases cristalinas, periodicidad y simetría.

Existen tres fenómenos para producir rayos X :

Por colisiones de electrones de alta energía con un sólido, desprendiéndose una radiación que incluye varias longitudes de onda (radiación blanca).

Por excitación de átomos utilizando electrones con energías discretas, siendo la radiación obtenida una radiación característica.

Excitando átomos mediante Rayos X (radiación característica).

En este trabajo se empleó el método de polvos el cual permite identificar fases cristalinas presentes en el material. Para la interpretación obtenida se usa la ley de Bragg, la cual se muestra en la siguiente ecuación:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

esta ecuación permite conocer el ángulo de difracción  $\theta_{hkl}$  en términos de la longitud de onda  $\lambda$  y la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de la familia de planos  $hkl$ .

Está técnica de caracterización, consiste en bañar la muestra con un haz de Rayos X, obteniéndose un pico de difracción característico de cada componente, es decir que para cada análisis que se realice, se va a tener un conjunto de picos característicos y correspondientes a cada compuesto cristalino.

Cada estructura cristalina tiene su propia y única distribución de planos cristalinos, lo cual puede emplearse para su identificación, través de los picos de difracción de rayos X, los cuales proporcionan el espaciamiento interplanar ( $d$ ).

EL método de polvos, permite la identificación de compuestos cristalinos puros como componentes de un mezcla, a demás de la rápida identificación y cuantificación de las fases cristalinas.

La primera de estas identificaciones se basa en que cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único, presentándose algunos casos excepcionales. Al realizarse la identificación de las distancias interplanares obtenidas experimentalmente, se efectúa una comparación con los parámetros clasificados en el Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS) y al encontrarse una similitud completa de los valores obtenidos en la base de datos, se realiza una identificación completa del compuesto o compuestos que constituyen la muestra.

### 3.2 ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO<sup>(30)</sup>

El análisis por esta técnica se basa en la excitación de las moléculas con la radiación incidente ( $\lambda > 7800 \text{ \AA}$ ), por ejemplo rotaciones y vibraciones.

La región infrarroja dentro del espectro electromagnético cubre el intervalo justo por debajo del visible ( $7.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ). Debido a que aún cuando el espectro infrarrojo es característico de toda la molécula, ciertos grupos de átomos originan bandas a la misma frecuencia, o cerca de ella, en forma independiente de la estructura de la molécula. Numerosos estudios han aparecido sobre la interacción entre la superficie y las moléculas básicas por IR. La piridina es la molécula sonda más favorable para estudiar separadamente la acidez Bronsted-Lowry y Lewis de un sólido, puesto que los sitios ácidos retienen a la piridina fácilmente pudiendo ser distinguirse el tipo de sitios en el espectro de IR.

Los modos vibracionales para hacer la distinción entre sitios Lewis y Bronsted se dan por la siguiente tabla:

Tabla 8. Vibraciones para identificar sitios Lewis o Bronsted.

<i>Modo vibracional</i>	<i>PyH+</i>	<i>Py L</i>
<b>8a</b> CC (N) (A1)	1655s	1595 vs
<b>8b</b> CC(N)(B1)	1627s	1575 vs
<b>19b</b> CC(N)(B1)	1550m	1455-1442
<b>19a</b> CC(N)(A1)	1490m	1490s

s= fuerte, m =medio, vs = muy fuerte

La determinación del tipo de sitios Lewis y Bronsted entonces requiere de la aplicación de espectroscopia IR. Esta se realiza mediante el soporte de la muestra en una pastilla suspendida en el interior de una celda, lo cual permite que el espectro de piridina adsorbida pueda ser registrado a temperaturas elevadas, dado que el espectro obtenido es tal que la radiación emitida por la muestra caliente es incoherente.

### 3.3 MÉTODO BET<sup>(31)</sup>

El método BET, permite interpretar las isotermas de adsorción, propuesto por Brunauer, Emmet y Teller. Otros métodos son los resultantes de las diversas técnicas que se utilizan para obtener isotermas de adsorción. Definiéndose como adsorción a la fijación de las moléculas de un gas por la superficie de cualquier sólido (o líquido), siendo mayor que en la fase gaseosa y formándose una interfase entre el gas y el sólido.

El método BET se aplica en el caso de adsorción física, la cual es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida; debido a la debilidad del enlace fluido- sólido, la capa adsorbida puede eliminarse por simple evacuación.

Para llevar a cabo el cálculo del área específica, se procede de la siguiente forma: realizando el cálculo de volumen de la capa completa de espesor monomolecular y de acuerdo con el área transversal de una molécula de nitrógeno (16.2 Å), se calcula el área específica del adsorbente; pero si la muestra tiene un área específica pequeña ( $< 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), es

conveniente usar como adsorbato los gases de Kriptón o Argón en lugar de nitrógeno. El cálculo se realiza por medio de la siguiente fórmula:

$$\Lambda = 4.35 / \text{Intersección} + \text{pendiente.}$$

El área específicas de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico, y por el área de las paredes de los poros. Cuantificar el área específica de los poros de un adsorbente, es en la mayoría de los casos importante, por que es ahí en donde se lleva a cabo el proceso catalítico; por ello, también es necesario conocer el tamaño de poro, para determinar si las moléculas de los reactivos pueden viajar en el interior, tal información de tipo textural, se obtiene al calcular el tamaño de poro para un adsorbente dado. Una vez que la adsorción terminó, se puede proceder a desorber el gas y con esto se traza la curva de desorción, que junto con la curva de adsorción forman la curva de histéresis. Para elaborar el brazo de desorción se va evacuando paulatinamente el gas adsorbido, o sea que el adsorbato abandona el adsorbente, vaciándose algunos poros y emigrando al exterior las moléculas de las regiones planas, hasta llegar al equilibrio. Se realiza otra evacuación y se obtiene otro punto experimental y se procede así sucesivamente para los demás puntos experimentales. Con los datos de desorción del adsorbato, se calcula la distribución de diámetro de poro.

### 3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO<sup>(32)</sup>

Dado que muchas de las propiedades catalíticas de los materiales, dependen directamente de su estructura, así como de sus propiedades superficiales, la microscopía electrónica de Barrido permite caracterizar la morfología, de manera que se pueden utilizar formas más eficientes y así mismo da la posibilidad de modificar el diseño de los materiales de acuerdo a los requerimientos y/o necesidades.

El MEB funciona de una forma muy similar a la televisión, un haz fino, de diámetro pequeño de electrones traza (barr) una región cuadrada (patrón de rastreo) sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo en sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía son expelidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del haz sobre el TRC se varía electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados sobre la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la superficie del material sobre el TRC, conforme se traza el patrón de rastreo, pudiendo ver esta imagen y/o realizar una fotografía de ella. El poder de resolución del MEB se determina por medio del tamaño del haz de electrones sobre la superficie del espécimen. La distancia de resolución mínima es casi igual al tamaño del haz en la superficie, por lo cual es conveniente utilizar el tamaño más pequeño posible ( $d_{min}$ ).

### 3.5 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIÓN <sup>(33)</sup>

En el Microscopio Electrónico de Transmisión se forma la imagen de la muestra por el enfoque de un haz de electrones, el cual se transmite directamente a través de la muestra. El haz se genera acelerando los electrones a través de un potencial  $V$  y éstos emergen como un haz esencialmente monocromático, con una longitud de onda aproximada igual a  $(\lambda=150/V)$  (donde  $V$  está en volts y  $\lambda$  en angstroms). Como los electrones están cargados estos pueden ser enfocados por un campo magnético o eléctrico.

Los microscopios electrónicos utilizan campos magnéticos simétricos como lentes y sus distancias focales pueden modificarse con un simple cambio en la corriente de las bobinas que producen el campo magnético. Después de salir del cañón, el haz de electrones pasa a través de dos lentes condensadoras. Estas lentes se ajustan para enfocar el haz sobre la muestra y para controlar el tamaño del haz electrónico sobre la misma. La distancia focal de la lente objetivo se ajusta para formar una imagen aumentada de la muestra en el plano de apertura inmediata. La función de las dos lentes proyectoras restantes es simplemente la ampliación de la imagen de la lente objetivo así como el enfoque sobre una placa fotográfica. El uso de dos lentes proyectoras en vez de una, y de dos lentes condensadoras en vez de una proporciona al MET mayor flexibilidad de operación. En esencia, el MET consiste de lentes condensadoras que sirven para condensar el haz de electrones hasta un pequeño diámetro sobre la muestra y, finalmente, lentes proyectoras que amplían aún más y proyectan la imagen sobre la pantalla o sobre una placa fotográfica.

### 3.6 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL<sup>(3,4)</sup>

En el análisis térmico diferencial ATD, la diferencia de temperaturas entre la muestra y el material de referencia, se mide como función de la temperatura (referida a la temperatura de la muestra). Dentro de las muestras de referencia, generalmente se emplea  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ; el proceso de medición se realiza insertando un termopar en el centro de cada material, midiendo posteriormente la diferencia de temperaturas entre los termopares de la muestra y la muestra de referencia, conectados opuestamente en serie, llevándose la medición en forma continua.

Cualquier transición de fases que experimenta la muestra, da como resultado una liberación o la absorción de energía, con la correspondiente desviación de su temperatura en relación a la referencia. Una gráfica de la diferencial de temperatura ( $dT$ ) en función de la temperatura programada ( $T$ ) indica la temperatura de transición y también si la transición es endotérmica o exotérmica. El ATD y el ATG se realizan a menudo simultáneamente sobre una misma muestra.

A partir de un análisis térmico se pueden encontrar los siguiente puntos tomando como referencia la Figura 9.

La capacidad calorífica en cualquier punto es proporcional a su desplazamiento con respecto a la línea base del blanco.

Una endoterma amplia indica un cambio lento de la capacidad.

Las endotermas representan generalmente cambios físicos, más que químicos.

Las endotermas agudas tipo T3 que son indicativas de arreglos cristalinos, fusiones o transiciones de estado sólido para materiales relativamente puros.

Las exotermas estrechas generalmente indican una cristalización.

Las exotermas anchas generalmente indican una reacción química.

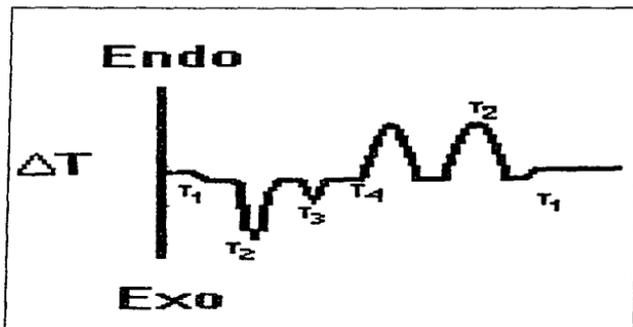


Fig. 9 Análisis térmico diferencial.

La interpretación de las curvas de termoanálisis no es siempre una tarea evidente, pero con frecuencia es empleada mediante la correlación de productos gaseosos desprendidos térmicamente, con las transiciones observadas mediante el ATD y, usando el análisis o la detección de gas desprendido, se puede conocer el mecanismo de descomposición.

### 3.7 ANÁLISIS TÉRMICO GRAVIMETRICO ( ATG)<sup>(35)</sup>

Este análisis proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a variaciones de la temperatura. Por ejemplo, el ATG puede registrar directamente la pérdida de peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición. Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Los cambios de peso resultan de la formación de productos volátiles que originan un cambio de peso de la muestra. Los datos obtenidos por ATG son útiles en la caracterización de materiales, al igual que en la investigación termodinámica y en la cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de calor a estos materiales. El intervalo de temperatura usual va desde la temperatura ambiente hasta 1200 °C, tanto en atmósfera inerte como reactiva.

En ATG el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura, utilizando para ello una termobalanza que básicamente opera de la siguiente manera: la muestra se coloca en un crisol o platillo y se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición de cero, mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada. El brazo regresa a su posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos

(sensores de posición) a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra. Las velocidades de calentamiento son de 5 hasta 10 °C/min. Los tamaños de las muestras varían desde 1 hasta 300 mg.

Las curvas termogravimétricas pueden usarse para cálculos cuantitativos de la composición de un compuesto en un rango de temperatura, sólo si estos presentan en sus curvas una parte horizontal correspondiente a compuestos de composición constante y bien definida. Para extender este uso e incluir también compuestos cuyas curvas de ATG no tienen parte horizontal, se va a leer esta curva mediante las curvas diferenciales.

## CONDICIONES EXPERIMENTALES.

### 4.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Se seleccionaron tres métodos de síntesis, con pequeñas variantes entre ellos, a fin de determinar su influencia sobre las propiedades físicas y químicas del catalizador, a través del uso de diferentes reactivos.

**MÉTODO 1:** Preparar una solución 0.1 a 0.5M de  $H_2SO_4$  y opcionalmente diferentes cantidades de aluminato de sodio en un intervalo de 0 a 1.6g. Se mezclan y agitan. Después, 16 a 19g de silicato de sodio se añaden y se continúa la agitación. Posteriormente se agrega 40-50g de una solución del agente modelante. El gel resultante se agita por 0.5 h, después se le añaden 20-30g de agua destilada y continua agitándose por 0.5h; pasado este tiempo se traslada a un autoclave y calentamos en un intervalo 100 a 200° C por 48h, luego se deja enfriar a temperatura ambiente, el sólido es recuperado vía filtración, se lava con agua destilada y seca en aire a temperatura ambiente.

El agente modelante se remueve calcinando de 520 a 580° C en flujo de nitrógeno por una hora, seguido de flujo de aire por 6 horas.

**MÉTODO 2.** Se prepara una solución de aluminato de sodio a partir de 1.5 a 2.0g de  $Al(OH)_3$  y 0.8 a 1.0g de NaOH en 0.7-1.5g de  $H_2O$  destilada, esta mezcla la agitamos vigorosamente. Agregamos 43 a 47g de hidróxido de tetraetilamonio y se añade 43 a 46g de sílica coloidal Ludox, continuamos agitando. Preparamos 50g de una solución del agente modelante, haciendo pasar esta sola por una resina de intercambio iónico; posteriormente se

añade al gel. La mezcla de reacción resultante se coloca en un autoclave y calienta en un intervalo de temperatura de 100 a 200 °C por 24h. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente, luego se filtra y lava. La muestra se calienta en flujo de nitrógeno por una hora a una temperatura entre 500 y 580 °C y por seis horas en flujo de aire la misma temperatura.

**MÉTODO 3.** Se preparan 200g de una solución del agente modelante y la pasamos por la resina de intercambio iónico. Se agrega de 1 a 2g de alúmina y agitamos vigorosamente. Se añaden de 5 a 8g de silicato de tetraetilamonio y continuamos agitando; posteriormente se agregan de 20-25g de sílica gel y se mantiene la agitación; el gel resultante de traslada al autoclave y se calienta a en el intervalo de temperaturas de 100 a 200 °C durante 48h.

El sólido recuperado se filtra y lava, dejando secar a temperatura ambiente. El agente modelante se remueve calcinando igual que en los métodos anteriores.

## 4.2 ESTUDIO DE PRARÁMETROS DE SÍNTESIS

Las principales variables que se manejaron para seleccionar la mejor ruta de síntesis fueron: temperatura de reacción, tiempo de reacción y variación de longitud de cadena del tensoactivo. En las siguientes tablas se muestran las diferentes variables que se manejaron para realizar este estudio.

TABLA 9. Condiciones de Síntesis de MCM-41 .

MUESTRA	METODO	Si/Al	OH/SiO <sub>2</sub>	TENSOACTIVO
M-6	1	5.67	0.276	Bromuro de Dodeciltrimetilamonio (DTMA)
M-7	1	5.67	0.276	Bromuro de Cetiltrimetilamonio (CTMA)
M-16	2	21.24	0.0429	GTMA
M-17	3	27.67	0.085	GTMA

TABLA 10. Variación de la temperatura de reacción.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	METODO DE PREPARACIÓN
M-51	100	II
M-52	120	
M-53	140	
M-54	160	
M-55	180	
M-56	200	

TABLA 11. Se muestra los diferentes tiempos de reacción a los que fueron sintetizados los silicoaluminatos MCM-41.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (HORAS)	MÉTODO DE PREPARACIÓN
M-38	24	
M-39	48	
M-40	140	
M-41	190	
M-42	240	
M-43	336	

TABLA 12. Se muestran los tensoactivos empleados.

MUESTRA	TENSOACTIVO	MÉTODO DE PREPARACIÓN
M-6	BRUMURO DE DODECILTRIMETILAMONIO $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$	
M-61	BROMURO DE TETRADECILTRIMETILAMONIO $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$	
M-7	BROMURO DE CETHILTRIMETILAMONIO $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$	
MC-74	BROMURO DE OCTADECILTRIMATILAMONIO $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}]$	

Además se utilizó un compuesto orgánico con el fin de modificar el tamaño de las micelas y obtener, por lo tanto un mayor diámetro de poro (Tabla 13).

TABLA 13. Variación de un compuesto orgánico auxiliar.

MUESTRA	CUMENO/SI	MÉTODO DE PREPARACIÓN
M-12	0.6	
M-18	0.3	
M-19	0.9	
M-22	0.3 -OH	
M-35	0.5g <sup>(40)</sup>	

### 4.3 CARACTERIZACIÓN.

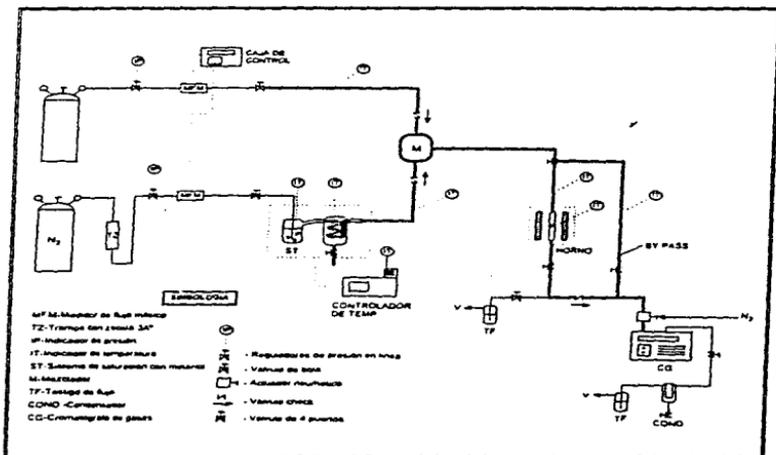
Las muestras se caracterizaron bajo las siguientes condiciones y en los equipos que a continuación se presentan:

TECNICA	EQUIPO	CONDICIONES
Rayos X	Difractometro Siemens D500 $\lambda$ (CuK $\alpha$ ) = 1,54 Å	Las muestras se analizaron a bajo ángulo de 2 a 10 °
Espectrometría de Infrarrojo	Espectrometro Nicolet 7000	La piridina se adsorbe a temperatura ambiente y a vacío, posteriormente la celda se calienta hasta 400° C y se observa la cantidad de piridina retenida a diferentes temperaturas.
Adsorción de nitrógeno (Método BET)	El área superficial y la distribución de poros se determino en un ASAP - 2000 Sorptometer	El método empleado es el de adsorción de nitrógeno a 77°K
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	Microscopio Jeol-2010 con un detector de rayos X Si/Li Noran.	Las muestras se colocaron en rejillas de cobre, la cámara se opero a vacío.

TECNICA	EQUIPO	CONDICIONES
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	Microscopio Jeol-2010 con un detector de rayos X Si/Li Noran.	Las muestras se colocaron en rejillas de cobre, la cámara se opero a vacío.
Análisis Térmico Diferencial	Prekin-Elmer	Se realizo en atmósfera inerte y aire a un flujo de 40 cc/min. A una rapidez de calentamiento de 20 °/min.
Análisis Térmico Gravimétrico	Prekin-Elmer	Se analizo en atmósfera de aire y nitrógeno, en un rango de temperatura de 25 a 1000°C

#### 4.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se evaluó el Índice de Transferencia de Hidrógeno a través de la isomerización de 1-hexeno a 400°C y 1 atm, en un sistema de flujo continuo. La reacción se llevo a cabo en un reactor diferencial y la carga de catalizador fue de  $M_{cat.} = 0.1 \text{ g}$ . El seguimiento de la reacción se registró en un cromatógrafo de gases Varian Star 3700CX. El flujo de alimentación consistió de  $6 \times 10^{-3}$  de 1-hexeno o ciclohexeno, en un atmósfera de nitrógeno ( $V_o = 180 \text{ cc / min.}$ ,  $T = 7^{\circ}\text{C}$ ); los principales productos de reacción en la conversión de 1-hexeno son usualmente los isómeros tales como metilpentenos, metilpentanos, n-hexano e hidrocarburos ligeros. El Índice de Transferencia de Hidrógeno se define como la relación de metilpentanos/metilpentenos o metilciclopentanos/metilciclopentenos. El diagrama de proceso de la planta piloto es el siguiente.



## RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZACIÓN Y VARIACIÓN DE PARÁMETROS DE SÍNTESIS.

A) Identificación de fases y cristalinidad. La cristalinidad e identificación de fases de los silicoaluminatos se observa mediante los difractogramas obtenidos a través de la técnica de rayos X. En la tabla 14 se muestran los resultados obtenidos a través de los distintos métodos de síntesis empleados, obteniéndose distancias interplanares en un intervalo de 32 a 48.5 Å, y representados en la figura 10 los difractogramas correspondientes.

TABLA 14. Distancias interplanares que se obtuvieron con los distintos métodos de síntesis.

MUESTRA	MÉTODO	TENSOACTIVO	d (Å)
M-7	1	CTMA	35.45
M-16	2	CTMA	33.02
M-17	3	CTMA	47.01

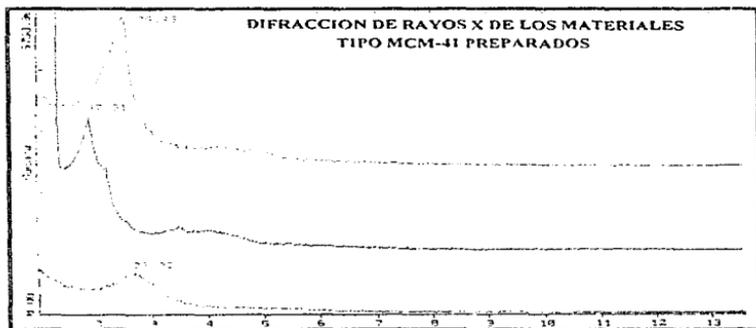


Figura 10. Difractogramas obtenidos de los distintos métodos de síntesis.

En la siguiente tabla podemos observar las distancias interplanares resultantes de la variación de temperatura de reacción (realizado al el primer método de síntesis), sus correspondientes difractogramas se representan en la figura 11, estas distancias interplanares varían de 35 a 41.6 Å, podemos ver que la muestra con mejor arreglo periódico es el de la muestra M-52.

TABLA 15. Variación de las distancias interplanares con respecto a la variación de temperatura de reacción.

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	d(Å)
M-51	100	37.61
M-52	120	38.96
M-53	140	35.45
M-54	160	37.28
M-55	180	40.05
M-56	200	41.59

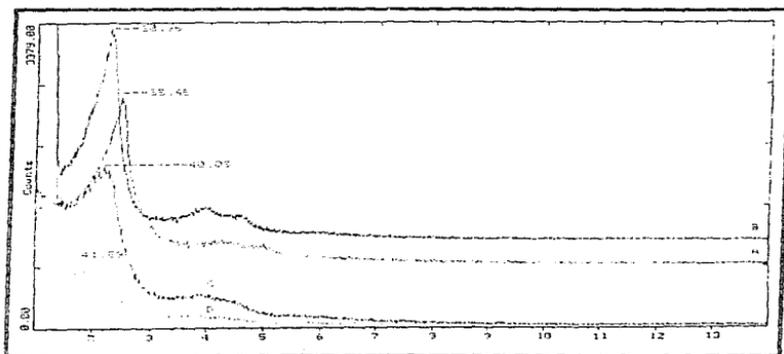


Figura 11. Difractogramas a diferentes temperaturas de los silicoaluminatos MCM-41

En las siguiente tabla se presentan los resultados de la variación de tiempo de reacción, las distancias interplanares varían de 38 a 46 Å, la mejor distancia interplanar se obtuvo a una tiempo de reacción de 24 horas.

TABLA 16. Variación distancias interplanares en función del tiempo de reacción.

MUESTRA	TIEMPO DE REACCIÓN (HORAS)	d(Å)
M-38	24	46.01
M-39	48	38.37
M-40	140	43.69
M-41	190	43.69
M-42	240	44.15
M-43	336	41.80

La intercalación de un alquilromático se realizó con el fin de incrementar el diámetro de poro de las muestras, los resultados se presentan en la siguiente tabla, donde comprobamos que a mayor concentración del compuesto orgánico la distancia interplanar se incrementa sensiblemente.

TABLA 16. Distancias interplanares debidas a la intercalación de un compuesto orgánico.

MUESTRA	CUMENO/SI	d(Å)
M-12	0.6	40.48
M-18	0.3	35.34
M-19	0.9	41.80
M-22	0.3 - OH	41.40
M-35	0.5 <sup>(40)</sup>	48.60

B) Acidez superficial. La acidez superficial de las muestras M-6, M-7, M-16 y M-17 las cuales se prepararon con distintos métodos, se ilustran en las figuras 16-19. En estas se representa la concentración en  $\mu\text{mol/g}$  de sitios ácidos en función de la temperatura. es apreciable que a  $350^\circ\text{C}$  la presencia de estos sitios es nula. En las figura 12 a 15 se representan los espectros correspondientes. la figura 15 nos revela que la muestra M-17 posee la mayor concentración de sitios ácidos.

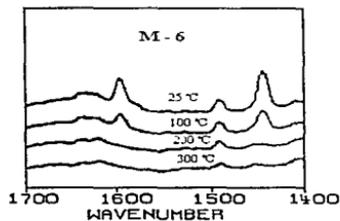


FIGURA 12

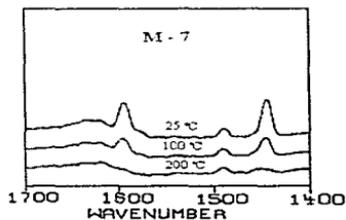


FIGURA 13

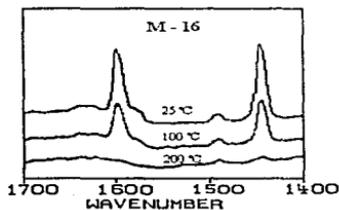


FIGURA 14

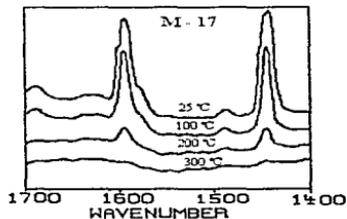
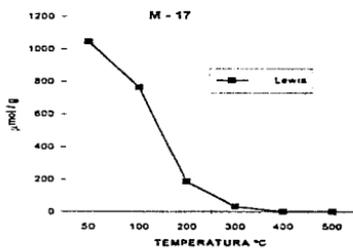
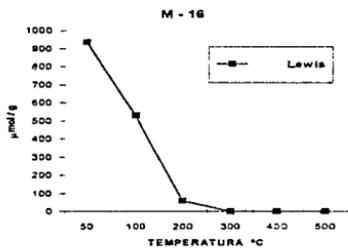
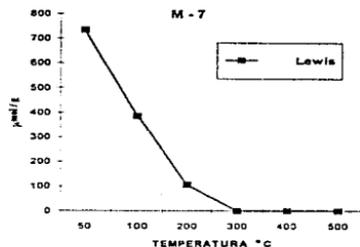
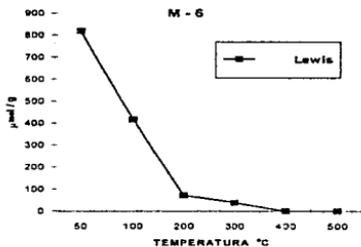


FIGURA 15

Figs. 12-15. Espectros de Infrarrojo obtenidos del silicoaluminato MCM-41.



## VARIACION DE PIRIDINA ADSORBIDA EN SITIOS ACIDOS DE TIPO LEWIS EN FUNCION DE TEMPERATURA

Figuras 16 a 19. Perfil de adsorción de piridina respecto a la temperatura.

## C) Propiedades texturales.

A partir del método BET cuantificamos las propiedades texturales de las muestras, las cuales se muestran en la tabla 17, las áreas superficiales que obtuvimos se encuentran en el intervalo de 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g y diámetros de poro de 24 a 44 Å, observamos a demás que no existe correspondencia entre el diámetro y el área.

TABLA 17. Propiedades texturales de algunas muestras

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE PORO (cc/g)	DIÁMETRO DE PORO (Å)
M-6	1033	0.864	24.76
M-7	1152	1.110	32.7
M-14	1080	0.939	38.2
M-16	724	0.750	41
M-17	1012	0.890	44.15

Fig. 20 Distribución de diámetros de poro de la muestra M-6



En las figura 20 a 22 se representa la distribución de diámetros de poro resultado del análisis por el método BET, en las figuras 20 y 22 observamos un máximo alrededor de los 25 Å, mientras que la Figura 21 observamos dos máximos uno a 25 y otro a 35 Å, respectivamente.

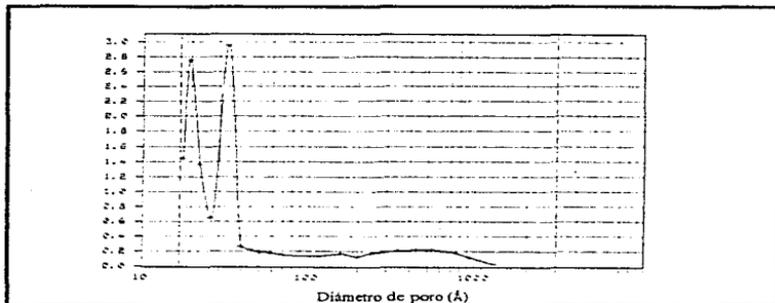


Fig. 21 Distribución de diámetros de poro de la muestra M-7

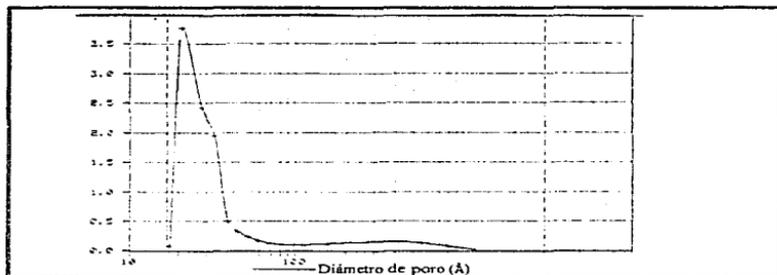


Fig. 22 Distribución de diámetros de poro de la muestra M-17

**D) Morfología y estructura.**

Por medio de las siguientes micrografías podemos conocer la morfología de las muestras del silicoaluminato MCM-41.

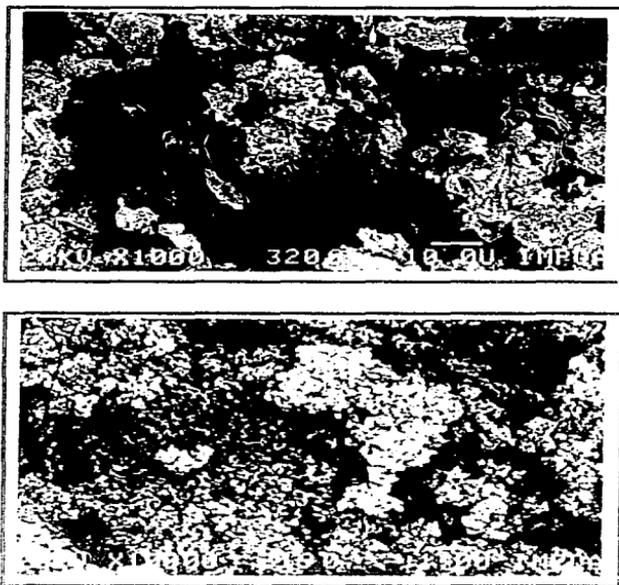


Fig. 23 y 24 Micrografías que muestran la morfología y además el estado de agregación del silicoaluminato MCM-41.

Las siguientes imágenes fueron resultado de la observación de las muestras en el microscopio de alta resolución, en ellas se puede ver el arreglo estructural de los materiales MCM-41, así como el grosor de las paredes de dichos materiales.



Fig. 25a. Imagen de la muestra M-7, resultado de microscopía electrónica de alta resolución.

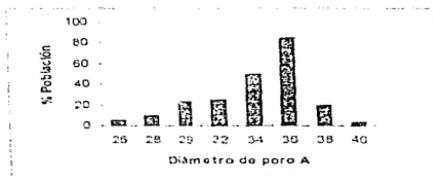


Figura 25 b. Gráfica de distribución de diámetros de poro a partir de MET.

$$\text{Diámetro de poro promedio} = 7597/223 = 34.07 \text{ \AA}$$

## E) Propiedades térmicas

La pérdida de peso y la resistencia térmica de los materiales MCM-41 se pueden apreciar por medio de los siguientes termogramas.

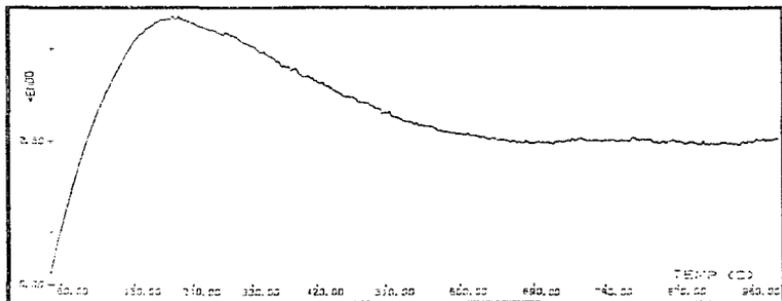


Fig. 26 Análisis térmico diferencial en atmósfera de nitrógeno.

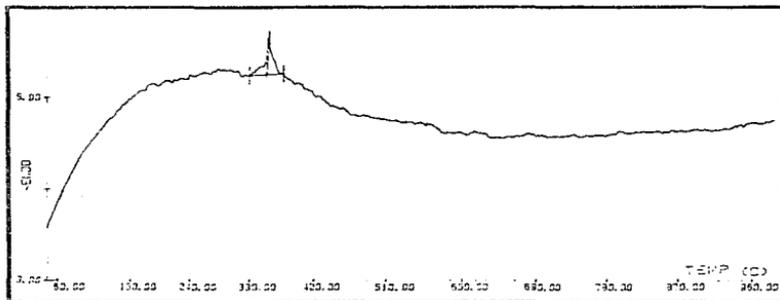


Fig. 27 Análisis térmico diferencial en atmósfera de aire.

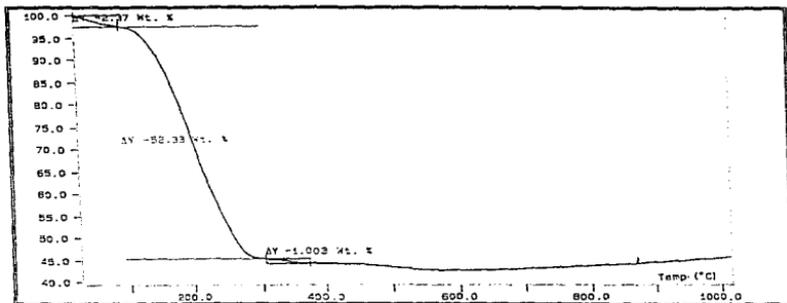


Fig. 28 Termograma en atmósfera de nitrógeno

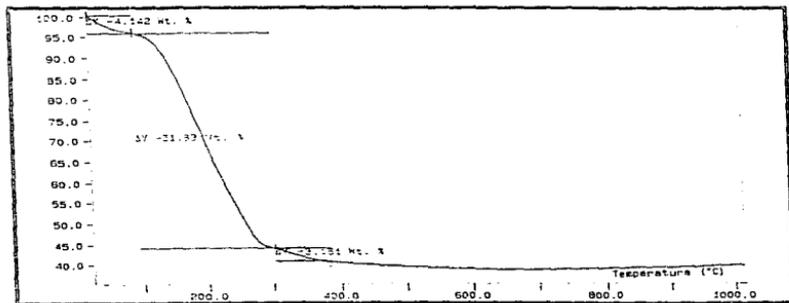


Fig. 29 Termograma en atmósfera de aire.

## 5.2 PROPIEDADES CATALÍTICAS DE MCM-41.

En las siguientes tablas y gráficas se representan las propiedades catalíticas del material mesoporoso MCM-41, las cuales fueron evaluadas en la reacción de isomerización de 1-hexeno y ciclohexeno.

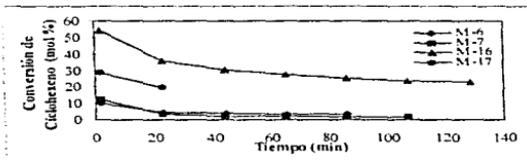
Tabla.18 Propiedades de transferencia de hidrógeno del material mesoporoso MCM-41 en la reacción de 1-hexeno.

<i>MUESTRA</i>	<i>CONVERSION TOTAL (A 400°C)</i>	<i>INDICE DE TRANSFERENCIA DE HIDROGENO</i>
M-6	96.0	0.063
M-7	86.8	0.035
M-16	94.0	0.083
M-17	91.70	0.059
ZSM5	95.00	0.060
IHY	94.70	0.764

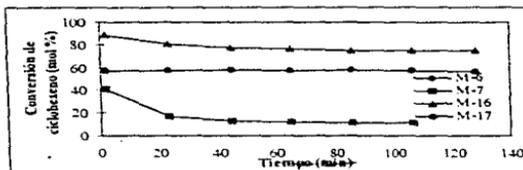
Tabla 19. Conversión de ciclohexeno como función de la temperatura.

<i>MUESTRA</i>	<i>TEMPERATURA(°C)</i>	<i>CONVERSION</i>	<i>ITH</i>
M-6	250	28.6	0.12
M-7	250	12.2	0.05
M-7	300	41.4	0.11
M-7	350	100	0.55
M-16	250	54.6	0.09
M-16	300	88.4	0.08
M-16	350	89.9	0.06
M-17	250	28.6	0.0
M-17	300	57.6	0.0
M-17	350	89.5	0.01
USHY	250	95.3	70.8

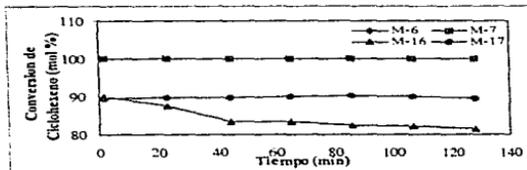
FIGURAS 30-32. Gráficas de conversión del ciclohexeno a diferentes temperaturas: 250°C, 300°C y 350°C respectivamente.



Conversión a 250°C



Conversión a 300°C



Conversión a 350°C

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La identificación de los silicoaluminatos MCM-41 se observa en las figuras 10 y 11 que corresponden a los difractogramas típicos de MCM-41<sup>41</sup>, por lo tanto se puede afirmar que el material obtenido es MCM-41

La figura.11 muestra la variación de periodicidades en los distintos sólidos que se obtiene conforme aumenta la temperatura. Se observa que el valor de "d" disminuye a temperaturas mas elevadas. La tabla 16 muestra la variación de distancia interplanar en función del tiempo de reacción; es notable que a un tiempo bajo la distancia interplanar es mayor. En la tabla siguiente (16b) se observa que la distancia entre poros aumenta con una mayor cantidad de compuesto orgánico adicional y se incrementa aún mas cuando se intercambia en una resina.

El perfil de adsorción de piridina se muestra en las figuras 16-19 en donde se observa que la presencia de sitios ácidos de Lewis es predominante. La acidez de los proviene de la deficiencia de carga provocada cuando al introducir aluminio al material. la muestra M-17 presenta mayor cantidad de sitios ácidos y mayor fuerza ácida.

Las propiedades texturales de los materiales (tabla 17) MCM-41, los diámetros de poro se encuentran dentro del rango de 25-45 Å, y el área superficial rebasa casi siempre 1000m<sup>2</sup>/g. En esta tabla se muestran los resultados de longitud de cadena de tensoactivo, observando que a mayor longitud de cadena es mayor el diámetro de poro también el área superficial, lo cual es lógico por que a mayor longitud de cadena del tensoactivo el tamaño de las micelas es mayor, originando así un mayor diámetro de poro.

Se reporta el diámetro de poro promedio pero en realidad en algunas muestras existen tanto mesoporos como macroporos (figuras 20-22), donde los macroporos generalmente son originados por la aglomeración de partículas.

En el microscopio electrónico de barrido, podemos observar la morfología (fig. 23 y 24) de los silicoaluminatos MCM-41 estando estos constituidos por agregados o aglomerados de partículas de forma redondeada de 0.1 a 10.71  $\mu\text{m}$ .

En la figura 25 a. (micrografía correspondiente a la muestra M-7) se ve el arreglo que presentan los materiales MCM-41 sintetizados en este trabajo, observándose también la distribución de poros y el grueso de pared. La gráfica 25 b. muestra la cuantificación realizada manualmente sobre la micrografía, el resultado de diámetro promedio de poro es de 34.07  $\text{\AA}$ .

El análisis termogravimétrico puede registrar directamente la pérdida de peso como función de la temperatura o del tiempo para las transiciones que involucren una descomposición o deshidratación. Los análisis termogravimétrico y termodiferencial se realizaron a los materiales antes de ser calcinados en atmósferas de nitrógeno y aire, respectivamente (Figs. 26 y 27). Para el primer caso no se observa un cambio drástico que indique la presencia de un fenómeno exo o endotérmico, pero en atmósfera de aire, de 230 a 300° C se presenta un pico exotérmico indicando que en este rango de temperatura la oxidación del tensoactivo se lleva a cabo (Fig. 28 y 29), la pérdida de peso más significativa

se encuentra entre 120 a 315 °C. Entre 570 y 730 °C otro pico exotérmico se presenta, siendo que el único fenómeno que puede ocurrir a esta temperatura es la reacción entre los grupos oxhidrilo, fenómeno que se observa en el segundo mecanismo de síntesis de MCM-41 (Fig. 8). Los OH- condensan y originan la formación de agua y posteriormente no existe ningún tipo lo que indica la estabilidad del material a temperaturas cercanas a los 900°C.

La evaluación catalítica compara la actividad de MCM-41 con las zeolitas ZSM5, HY y USHY (Tabla 18 y 19), la conversión de las olefinas sobre los materiales MCM-41 es similar a las zeolitas; pero, el Índice de Transferencia de Hidrógeno (ITH) es 10 veces mas bajo para los materiales mesoporosos, indicando la selectividad elevada de MCM-41 hacia la formación de olefinas.

En la conversión de 1-hexeno el material más interesante es M-7, porque presenta el mas bajo ITH, sin embargo en la isomerización de ciclohexeno a 250°C, el mejor ITH es de M-17 y, conforme se aumenta la temperatura, aumenta el ITH, pero aun así el mas favorable corresponde a la muestra M-17. Esto se debe a la acidez superficial de este material. La conversión de ciclohexeno es mas significativa que 1-hexeno, ya que con esta última únicamente puede observarse la isomerización del material, mientras que con ciclohexeno, se evalúa la transferencia de hidrógeno, la producción de benceno y el rompimiento de una molécula ciclica.

## CONCLUSIONES.

La síntesis de los materiales mesoporosos MCM-41 con diámetros de poro entre 2 y 5nm. fue realizada bajo diferentes condiciones hidrotérmicas y con distintos agentes tensoactivos (DTMA, CTMA y TTMA).

A mayor temperatura de síntesis el material presenta desorden estructural, de igual forma que a mayor tiempo de reacción. En el primer caso la explicación proviene de las temperaturas elevadas lo que provoca que la energía cinética aumenta, por lo tanto existe mayor movilidad de las moléculas y del arreglo micelar, por ello, la configuración hexagonal no se obtiene, si no que se forma otra fase diferente a la requerida por el mecanismo de formación.

El tiempo favorable para la obtención del silicoaluminato MCM-41 es 24 h., a una temperatura de 120 °C. Con estos parámetros se obtuvo el mejor arreglo estructural, aunque tal vez no la mayor distancia interplanar. Sin embargo, esta última se puede incrementar cuando se agrega un agente orgánico extra, por ejemplo cumeno, aumentando aun más cuando el tensoactivo intercambia Br<sup>-</sup> por OH<sup>-</sup> en una resina, caso que se puede observar en la tabla 16 b. (M-22), cuyo pico de difracción es el más alto que se obtuvo en este trabajo.

Se observa que la fuerza ácida del material es mediana, porque si bien existen muchos sitios ácidos del tipo Lewis, la desorción es muy rápida, indicando así que las uniones son débiles. La concentración de sitios ácidos es similar a las zeolitas Y-Fau o ZSM5 respectivamente, pero su fuerza ácida es menor. Los materiales MCM-41 sintetizados

no retienen la piridina a temperaturas mayores a 300°C, lo cual indica una fuerza ácida moderada. La fuerza ácida de los materiales MCM-41 no es alta, sin embargo es suficiente para promover la isomerización de 1-hexeno y ciclohexeno.

Además de la difracción de rayos X, la cristalinidad del material, el diámetro y distribución de poro se pueden ver en el microscopio de alta resolución, donde se observa claramente el arreglo estructural uniforme, típico de los materiales MCM-41, la cual se debe a la formación micelar hexagonal.

Las tres técnicas que dan información acerca del diámetro de poro son: Rayos X, MET y BET. La primera técnica fue aplicada a M-7, obteniéndose una periodicidad de 36 Å, mientras que MET arrojó 34.07Å y 32.7Å con adsorción de nitrógeno, respectivamente. El resultado obtenido con rayos X se descarta, ya que en realidad no corresponde al diámetro de poro, sino a la distancia que existe entre el centro de un poro al centro del poro adyacente, por lo tanto, si queremos saber el diámetro de poro con esta técnica, tenemos que restar el grueso de pared. Para el caso del microscopio electrónico se debe tomar en cuenta que la medición se realizó manualmente, por lo que el error de medición es muy grande y el resultado no es confiable. El resultado más seguro es el que se obtiene con adsorción de nitrógeno, por que el error de medición es menor.

El análisis térmico indica que los materiales MCM-41 son estables a temperaturas cercanas a 1000°C.

El comportamiento de los silicoaluminatos MCM-41, es diferente de las zeolitas, las cuales muestran un ITII de 10 veces mayor que los materiales MCM-41, los cuales poseen diámetros de poro 5 veces mayor que las zeolitas Y-Fua o ZSM5, dando como resultado menor tiempo de contacto y una desorción rápida de olefinas intermedias. Las propiedades de transferencia de hidrógeno de los materiales MCM-41 en la isomerización de 1-hexeno y ciclohexeno son adecuadas para promover la fracción de olefinas producidas en el proceso de craqueo catalítico.

**FALTA PAGINA**

No. 66

## BIBLIOGRAFÍA.

1. Domínguez Esquivel, J. M. La ingeniería molecular de los nuevos materiales catalíticos microporosos. *Ciencia* 4, 442-457, 1995; México.
2. Shifler Y., Bosch P. Zeolita la piedra que hierve. La ciencia desde México. Fondo de cultura Económica.
3. Kresge C. T. y col. *Nature* 1992, 39; 710-712.
4. Freeman M. J. *Colloid interface. Sci.* 37, 70 (1991).
5. Jacobs P. *Carboniogenic Activiti of zeolites*. ELSEVER, 1997.
6. Uytterhoven J. *Prog Colloid and Polymer Sc.* 233 (1978)
7. *Heterogeneous Catalysis and Fin Chemicals*. *Stu. Surf. Sci. Catal.* 41 (1988)
8. Nieskens M. *Oil & Gas J.* Junio, 37 (1990).
9. Shah S. y Kodoma H. *Clays and Clay Minerals* 36, vol. 5, 397 (1988)
10. Wilson S. y col. *Us. Patent* 4310140 (1992)
11. Merrouche A. y col. *Zeolites*, 12; 22 (1992)
12. Kresge C. T. y col. *Nature* 1992, 39; 710-712.
13. Huheey. *Química Inorgánica*. 2da. edición. Ed. Harla México 1981.
14. *Manual de prácticas de laboratorio de fenómenos de superficie*. Departamento de fisicoquímica, Facultad de Química UNAM 1994.
15. Falbe J. *Surfactants in consumer products. teory, technology and applications*. Springer-Verlag. 1987
16. Porter M. *Handbook of Surfactants*. Chapman and Hall, New York 1991.

## Bibliografía

17. Mukerjee P. *Critical Micelle Concentrations*. Nat Stand. NRSDS-NBS3. Washington D. C. 1971
18. Lin J. J. *Colloid Interface*. 455, no. 2. 378 (1973)
19. Fendler y Fendler. *Catalysis in Micellar and macromolecular system*. Academ. Press. New York. 31 (1975).
20. Beck J. S. y col. *J. Am. Chem. Soc.* (1992) 11410834-100843.
21. Con- Yan Chen y col. *Microporous Materials*. 2. (1993) 27-34.
22. Walsh A. D. *Discuss Faraday Soc.* 1962, 2. 18.
23. Bernsten J. *Trans Faraday Soc.* 1962, 58, 2285.
24. Price W. C. *Chem Rev.* 1947, 41. 27.
25. Franklin J. L. *J. Chem Phys.* 1953, 21,550.
26. McMurry. *Química Orgánica*. Ed. Iberoamericana 3ra. de. 1994. México.
27. Syirkin Y. K. *J. Chem Phys.* 1943, 17. 347.
28. Germain J. E. *Conversión Catalítica de hidrocarburos*. Editorial Trillas. México 1980.
29. Bermúdez C. *Los rayos X y su aplicación industrial*. De Monte Corvo.
30. Silverstain M Clayton. *Identificación de compuestos Químicos*. 156-160.
31. Bosch P., Domínguez E. *Técnicas Experimentales en la caracterización de catalizadores*. Series Científicas IMP No. 2. Cap. 3. 1986.
32. Barrios R. A. *Formación de imágenes en el microscopio electrónico*. Cuadernos IIM, UNAM.
33. Boris Y. *Catalyst Characterization Physical Tech. for Solid Mat*, Plenum Publishing corporation. New York 1994.

## Bibliografía

34. Wendlandt W. **Thermometric and Enthalpimetric Methods**. New York 1973.
35. Wiley J. **Thermal Methods**. New York 1983.
36. Earnest C. **Anal. Chem.** 56 p.13.
37. Schmüth y col. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Vol. 84 (1994) 61.
38. Beck y col. **J. Am. Chem Soc.** 1992. 114, 11834-10843.
39. Kresge C. T. y col. **Nature** 1992. 39; 710-712.
40. Salmon M. **Journal of Chemical Crystallography**. Vol. 2 No. 11 (1995)759.