

10561



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN  
COORDINACIÓN GENERAL DE  
POSGRADO

---

**CATALIZADORES MESOPOROSOS Y  
MICROPOROSOS PARA LA  
OBTENCIÓN DE BENCILTOLUENOS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS

(FISICOQUÍMICA, MÉTODOS Y METROLOGÍA)

P R E S E N T A

EL INGENIERO QUÍMICO

**BERNARDO FRANCISCO JSBM<sup>^</sup>**

**DIRECTOR DR. JUANMANUEL ACEVES HERNÁNDEZ**  
**ASESOR DR. JOSÉ MANUEL DOMÍNGUEZ ESQUIVEL**

CUAUTITLÁN IZCALLI ESTADO DE MÉXICO

2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Coordinación General de Estudios de Posgrado  
FES-Cuautitlán  
Presente.

Por medio de la presente nos permitimos comunicar a usted que revisamos la tesis titulada "CATALIZADORES MESOPOROSOS Y MICROPOROSOS PARA LA OBTENCIÓN DE BENCILTOLUENOS" que presenta el alumno BERNARDO FRANCISCO TORRES con número de cuenta 7107511-8 y número de expediente 100952006 para obtener el grado de MAESTRÍA EN FISICOQUÍMICA (MÉTODOS Y METROLOGÍA).

Consideramos que dicha tesis (e)lne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

\_\_\_\_\_ a \_\_\_\_\_ 14 de Marzo 2001

NOMBRE DE LOS SINODALES

Presidente: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO

Vocal: DR. JOSÉ MANUEL DOMJNGUEZ

Secretario: M.C. RENE MIRANDA RUVALCABA

Primer Suplente: M.C. GABRIEL A. ARROYO RAZO

Segundo Suplente: M.C. MIGUEL PÉREZ LUNA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# AGRADECIMIENTOS

Le agradezco a Dios de manera infinita por todas las oportunidades que me brinda.

El autor desea hacer patente su agradecimiento a las siguientes autoridades e instituciones, quienes hicieron posible la realización de este trabajo.

Al Laboratorio L-122 de la Sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la U. N. A. M. por brindarme sus instalaciones, material y equipo para realizar este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo técnico en especial a el Laboratorio de Ciencias de Materiales en donde se preparará y caracterizará el material catalítico.

Al H. Jurado, por sus estupendos comentarios durante la revisión del presente trabajo y por el tiempo dedicado al mismo.

Al Dr. Rene Miranda Ruvalcaba, quien me dio la oportunidad de conducir esta investigación, por la confianza y la desinteresada amistad depositada en mí

Al Dr. Francisco Delgado Reyes, por su gran amistad y excelencia académica siempre con la intención de beneficiar al equipo de trabajo.

Al Dr. José Manuel Domínguez Esquivel por conducirme al amplio campo de la catálisis, además de ofrecerme una ilimitada libertad manteniendo siempre en mente las metas trazadas para esta investigación.

Al Dr. Juan Manuel Aceves Hernández por su apoyo y gran ayuda en la elaboración de este trabajo

Al Dr. José Guillermo Penéres Carrillo, por la confianza y la desinteresada amistad; así como por la revisión de este trabajo.

A la Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez por sus enseñanzas en el campo de la cinética química

A el Dr. Raúl Rosas su apoyo y asesoría fueron insustituible.

MC. Eduardo Terres por su valioso apoyo en la preparación de los catalizadores utilizados en este trabajo.

Finalmente, hago extensivos mis agradecimientos por el apoyo técnico que me proporcionaron eficiente y desinteresadamente a los profesionales y amigos.

MC. Olivia Nomez Cordova	Cromatografía de gases
Ing. Luis Velasco Ibarra	Espectrometría de masas
Q. Raymundo Garduño Monroy	Informática
Q.F.B. Roberto Osnaya	Informática
Draucin Jiménez Celi	Soplado de vidrio científico

# DEDICATORIAS

## A DÍOS

A mi Madre: por su endereza y fe

Con Dios todo sin Dios nada

Gracias eternamente.

A mi Padre: Por la vida

A mis hermanos: si alguna vez en mí confían, gracias. Yo en ustedes confió siempre. Que el Señor. Nos una cada día más.

Con infinito cariño a todo el personal de la sección de Química Orgánica de la Facultad de Estudios Superiores UNAM. Por todos los momentos compartidos.

*A LA VIDA*

# ÍNDICE

■ ABSTRACT	iii
■ RESUMEN	iv
■ GLOSARIO	iv
■ INTRODUCCIÓN	1

## CAPÍTULO I

■ PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
■ HIPÓTESIS	6
■ OBJETIVOS	7
• Generales	7
• Particulares	7

## CAPÍTULO II

■ ANTECEDENTES	8
• Características de un Catalizador	10
• Naturaleza de los Sitios Ácidos en la Catálisis con Sólidos Ácidos	H
• Factores que Modifican la Velocidad de Reacción	12
• Composición de los Catalizadores Zeolíticos	*.*
• Kanemitas	17
• Materiales Mesoporosos MCM-41	24
• Benciltoluenos	27

## CAPÍTULO III

■ TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES	31
• Microscopía Electrónica de Barrido	31
• Difracción de Rayos X	33
• Espectrofotométrica de Absorción Infrarroja	34

• La Adsorción y las Propiedades Texturales de Sólidos	35
• Método de Isotermas de Brunauer, Emmet y Teller (BET)	36
• Técnicas de Caracterización para los Productos de Reacción	38

## CAPÍTULO IV

■ PARTE EXPERIMENTAL	42
• Obtención de la Kanemita	42
• Obtención de Silicatos Mesoporosos MCM-41 (7, 17)	43
• Obtención de Benciltoluenos	43
• Regeneración de los Catalizadores	44

## CAPÍTULO V

■ RESULTADOS	
• Caracterización de los Catalizadores	46
• Usos y Aplicaciones de los Catalizadores	58
• Determinación de los parámetros de reacción para obtener <i>o</i> yp-Benciltoluenos	61
• Determinación de la Energía de Activación	70
• Orden de Reacción	70

## CAPÍTULO VI

■ DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	75
■ ARTÍCULO	79
■ APÉNDICE	80
■ REFERENCIAS	88

## ■ ABSTRACT

Several hydrous layered silicates, modified kanemites and some mesoporous materials, called aluminosilicates, were hydrothermally synthesized and assayed as new catalysts in order to obtain *ortho* and *para* benzyltoluenes. In addition, the dependence of the catalyst concentration, the influence of the reaction time and the reaction temperature on the yield products were also studied.

## • RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de diferentes silicatos laminares hidratados, kanemitas modificadas, y varios materiales mesoporosos, llamadas aluminosilicatos; éstos fueron sintetizados hidrotérmicamente y luego evaluados como nuevos catalizadores para la obtención de *orto* y *para* benciltoluenos. Asimismo, se determinó la dependencia del rendimiento de los productos con respecto a la cantidad de catalizador, la influencia del tiempo de reacción, así como el efecto de la temperatura de reacción.

## **l. GLOSARIO**

<b>FCC</b>	Craqueo catalítico con fluidos
<b>Ni</b>	Níquel
<b>V</b>	Vanadio
<b>Å</b>	Angstrom
<b>D</b>	Diámetro promedio de poro
<b>M41S</b>	Sílicas mesoporosas
<b>NaHSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</b>	Kanemita (hidroxisilicato ácido" de sodio hidratado)
<b>MCM41</b>	Material catalítico móvil 41
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de aluminio
<b>SnCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de estaño
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de zinc
<b>SO<sub>4</sub><sup>=</sup></b>	Ion sulfato
<b>H<sup>+</sup></b>	Ion hidrógeno
<b>M<sub>2</sub>/nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>·WH<sub>2</sub>O</b>	Formula simbólica de (hidroxialuminosilicato hidratado)
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Óxido de aluminio
<b>KHSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Silicato ácido de potasio
<b>a-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	a-Silicato de sodio
<b>Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Silicato de litio
<b>Na<sub>2</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>29</sub>·11H<sub>2</sub>O</b>	Tetradecanosilicato de sodio hidratado
<b>Na<sub>2</sub>Si<sub>22</sub>O<sub>45</sub>·10H<sub>2</sub>O</b>	Dodeicosanosilicato de sodio hidratado
<b>Iones Keggin</b>	Iones que contienen Si como átomo central de una red
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>TBA-Br</b>	Bromuro de tetrabutilamonio
<b>DTMA-Br</b>	Bromuro de dodeciltrimetilamonio
<b>HTA-Br</b>	Bromuro de hexarnetiltrimetilamonio
<b>H-TBA-K</b>	Kanemita modificada con ácido clorhídrico 0 ácido sulfúrico
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sulfato de amonio

## ■ GLOSARIO (Continuación)

<b>Na<sup>+</sup></b>	Ion sodio
<b>C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>Br</b>	Bromuro de alquiltrimetilamonio
<b>HREM</b>	Microscopía electrónica de alta resolución
<b>MEB</b>	Microscopía de barrido electrónico
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Óxido de silicio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>(B)y(L)</b>	Sitios ácidos de (Brónsted) y (Lewis)
<b>HY</b>	Zeolita acida (Si/Al)
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	Óxido de sodio
<b>(TMA)O</b>	Óxido de tetrabutilamonio
<b>(HDTMA)<sub>2</sub>O</b>	Óxido de dodeciltrimetil amonio
<b>TRC</b>	Tubo de rayos catódicos
<b>IR</b>	Espectrofotometría de absorción infrarroja
<b>W</b>	Espesor de la pared
<b>(a)</b>	Parámetro reticular
<b>nm</b>	Nanómetros
<b>g/mL</b>	Gramos/mililitro
<b>Kj/Kg</b>	Kilojoules/Kilogramo
<b>°C</b>	Grados centígrados
<b>2dSenθ = n/λ</b>	Ley de Bragg
<b>θ<sub>hkl</sub></b>	Ángulo de difracción
<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Distancia interplanar
<b>Surf</b>	Surfactante
<b>B E T</b>	Brunauer, Emmet, Teller
<b>N</b>	Número de Avogadro
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>P/P<sub>o</sub></b>	Relación de presiones o presión relativa

## GLOSARIO (Continuación)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
Na <sup>o</sup>	Sodio metálico
GC-MS	Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masa:
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> anh	Sulfato de sodio anhidro
RMN	Resonancia magnética nuclear
TMS	Tetrametilsilano
MHz	Megahertz
<b>S</b>	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
EIMS	Espectrometría de masas por impacto electrónico
m/z	Relación masa/carga
eV	Electronvolts
s	Señal simple
M <sup>+</sup>	Ion molecular
<i>n</i> - CeHu	^ <sup>-</sup> Hexano
Me <sub>2</sub> CO	Acetona
AcOEt	Acetato de etilo
KM <sub>1104</sub>	Permanganato de potasio
Pf	Punto de fusión
P	Densidad g / ce
%ra	Parámetro de abundancia relativa en porciento
pm	Peso molecular
ccf	Cromatografía en capa fina
F 254	Clave de cromatofolio de gel de sílice
<b>UV</b>	Ultravioleta
r <sub>a</sub>	Rapidez de reacción
n	Orden de reacción
k	Coefficiente cinético

## • INTRODUCCIÓN

Algunas zeolitas han sido utilizadas desde la década de los 60 como catalizadores para el rompimiento de fracciones de petróleo (Fluid Catalytic Cracking);<sup>1,4</sup> sin embargo, la abundancia de petróleo crudo más pesado, formado por moléculas complejas de hidrocarburos<sup>5,7</sup> y un mayor contenido de metales (Ni, V) y azufre, plantea la necesidad de desarrollar nuevos materiales catalíticos de tamaño de poro mayor, que sean más resistentes a la desactivación, con propiedades catalíticas tales que permitan la transformación de hidrocarburos a productos con mayor valor agregado.<sup>8,9</sup>

Una de las mejores alternativas es la síntesis y aplicación de materiales con tamaño de poro superior a 20 Å, por ejemplo las arcillas naturales y sintéticas, así como los silicatos de sodio hidratados y los aluminosilicatos con "estructura laminar".<sup>9</sup>

La clasificación y nomenclatura del tamaño de poro aceptada por la IUPAC para los tamices moleculares es indicada en la tabla 1.<sup>10> n</sup>

Tabla.-1 Clasificación del tipo existente de poro en un material.

Clasificación	Diámetro promedio de poro
Microporosos	$1 \leq D \leq 20 \text{ \AA}$
Mesoporosos	$20 \leq D \leq 500 \text{ \AA}$
Macroporosos	$D \geq 500 \text{ \AA}$

Los tamices moleculares microporosos, tales como las zeolitas, han encontrado una amplia aplicación en diversas áreas, como en procesos de separación, intercambio iónico y catálisis.<sup>12</sup> La estrecha conexión entre la estructura microscópica y las propiedades macroscópicas de estos materiales permiten el uso de tamices moleculares para reconocer,

discriminar y organizar moléculas con alta precisión, con diferencias que pueden ser del orden de angstroms.

Se han utilizado exhaustivamente dos tipos de materiales en catálisis heterogénea y en procesos de adsorción.<sup>13</sup> Estos son los sólidos inorgánicos microporosos (principalmente zeolitas) con diámetros promedio de poro  $D \leq 20 \text{ \AA}$  y los mesoporos microcristalinos (alúmina, sílice) con diámetros promedio de poro en el intervalo de 20 a 500  $\text{\AA}$ . Su microestructura permite el acceso de moléculas orgánicas a sus cavidades y red interna de canales, lo cual permite acceder a los sitios activos confinados, que son los espacios donde se realiza la actividad catalítica y se presenta la capacidad de adsorción.<sup>14,15</sup>

Las zeolitas son materiales microporosos formados por arreglos regulares de poros y canales con tamaño uniforme. La primera zeolita fue descubierta en 1756 por el científico sueco Cronstedt, cuando un silicato mineral desconocido fue calentado en una flama, el cual se fundió rápidamente con una marcada efervescencia, llamándose a este material zeolita (en griego *zeo* = hervir, *lithos* = piedra).<sup>16</sup>

Por otra parte, los materiales mesoporosos típicos son amorfos o microcristalinos, como la sílice, alúmina y las arcillas pilareadas y silicatos. Los poros de estos materiales están generalmente espaciados en forma irregular, con una amplia distribución de tamaño de poro ( $10 \leq D \leq 1000 \text{ \AA}$ ).<sup>17</sup>

Yanagisawa *et al.*,<sup>18</sup> informaron la síntesis de materiales mesoporosos M41S mediante la intercalación de cationes de alquiltrimetilamonio de cadena larga (típicamente  $C^{\wedge}$ ), en el silicato laminar kanemita. Las láminas de silicato condensan para formar una estructura tridimensional con "poros a escala nanométrica." La difracción de rayos X de este material presenta sólo un pico a bajos ángulos ( $\sim 2^\circ$  para  $2\theta$ ).

La familia de los silicatos hidratados laminares incluye minerales naturales como la **Kanemita**,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; éste es un silicato de sodio hidratado con estructura laminar que muestra extensas posibilidades como catalizador en algunas reacciones debido a sus interesantes características estructurales y superficiales, y su facilidad de síntesis.<sup>18</sup> Por otra parte, con el nombre de **MCM-41** se integra la familia de aluminosilicatos con propiedades similares a la sílica mesoporosa, con diámetro de 20 y 100 Å.<sup>19,21</sup> Se hace uso de aluminio-metálico como fuente de **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y las cantidades pequeñas de un moldeante favorece la cristalización alrededor de la cantidad estequiométrica necesaria. Estos catalizadores actualmente no tienen ninguna aplicación industrial, ya que son hidrotérmicamente inestables a altas temperaturas, pero su utilidad a nivel laboratorio está basada en la obtención de compuestos orgánicos de gran tamaño que son requeridos en la creciente industria de la química fina.

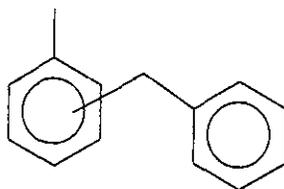
Algunos aluminosilicatos que componen esta familia presentan estructuras con arreglos hexagonales de un sistema unidimensional de canales. Con la aparición de las mallas inorgánicas con poros grandes y simetría ordenada, se abrió una perspectiva muy interesante en el desarrollo de nuevos materiales para la transformación, separación y producción de moléculas orgánicas grandes, lo que equivale a impulsar específicamente a las industrias de la química fina, petroquímica y química en general.<sup>18</sup>

Los catalizadores presentan un amplio interés en síntesis orgánica, en diferentes áreas de investigación, así como en la industria, por ejemplo, en problemas ambientales, para la formación de nuevos compuestos, etc; el principal interés de algunas investigaciones es conocer las propiedades de dichos materiales catalíticos, por su relevante composición química y estructural, lo que le permite modificar su composición natural y así incrementar tanto su actividad catalítica como su resistencia.

En relación con esto, en el Instituto Mexicano del Petróleo se lleva a cabo la síntesis y estudio de caracterización de diversos catalizadores de interés para el presente trabajo; estos materiales son **Silicatos laminares mesoporosos, tipo MCM-41**, con características idóneas para catalizar las reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática con el objetivo de obtener benciltoluenos. Los nuevos materiales catalíticos tienen tamaño de poro mayor y probablemente sean más resistentes a la desactivación y tengan mejores propiedades con respecto a las zeolitas, para la transformación de hidrocarburos a diversos productos.<sup>21,22</sup>

Como consecuencia de lo antes mencionado, en el presente trabajo de tesis se presentan y discuten los resultados del estudio para obtener benciltoluenos, empleando diferentes silicatos laminares y aluminosilicatos mesoestructurados como catalizadores, lográndose una nueva alternativa en la obtención de estos productos. Los estudios llevados a cabo con silicatos laminares, tales como **Kanemita y MCM-41**, permiten optimizar las cantidades de reactivo, el tiempo y la temperatura de la reacción.

Por otra parte, los benciltoluenos (Figura 1), son compuestos orgánicos de gran importancia ya que presentan actividad biológica como bactericidas, herbicidas, insecticidas, pesticidas, entre otras propiedades; asimismo, tienen una amplia utilidad como aditivos en diversas industrias, y combustibles, (farmacéutica, cosmética, etc).<sup>23,28</sup>



**Figura 1.** Estructura de *o* yp-benciltoluenos

Un aspecto importante en la síntesis tradicional de estos compuestos es el uso de catalizadores tipo ácido de Lewis como  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$  y  $ZnCl_2$ , entre otros.<sup>29,31</sup> Estos

presentan desventajas debido a su toxicidad y potencial contaminante del medio ambiente, además del alto costo económico. Es importante mencionar que los catalizadores heterogéneos a base de silicatos laminares, (**Kanemitas** y los aluminosilicatos),<sup>17</sup> y los nuevos materiales mesoporosos de la familia **MCM-41**, son materiales que presentan una alternativa importante para la catálisis tendiente a la transformación de hidrocarburos.

En consecuencia, en el presente trabajo, también, se describió un conjunto de experimentos diseñados para obtener información sobre el efecto de las propiedades físicas y químicas de sustratos, de los catalizadores usados. La metodología empleada permitió determinar las variables óptimas y, con ello, el orden de reacción.

Por último, es necesario mencionar que se estudiaron estos nuevos materiales en la obtención de benciltoluenos, con el fin de explorar sus posibles aplicaciones dentro de la industria de química fina.

## CAPÍTULO I

### • PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En México existen grandes yacimientos de minerales que se pueden emplear como materias primas de catalizadores, producidos con tecnología nacional con excelentes resultados, los cuales son ácidos sólidos que han llegado a sustituir catalizadores importados, específicamente ácidos de Lewis, para obtener benciltoluenos y otros compuestos orgánicos importantes.<sup>32,34</sup>

Por tal motivo, se pretende emplear nuevos catalizadores que permitan eliminar parcialmente la dependencia de la industria Mexicana, respecto a las importaciones en este campo. En el presente trabajo, se presenta la síntesis del silicato de sodio hidratado, **Kan emita**, y de distintos complejos, como alquiltrimetilamonio-kanemita, así como la síntesis de los aluminosilicatos designados como **MCM-41**, a los primeros se les puede modificar sus propiedades ácidas mediante la impregnación de iones  $SC_4^-$  y  $H^+$ . Adicionalmente, se evalúan sus propiedades catalíticas para la obtención de benciltoluenos.

Con lo anterior, se pretende dar solución al problema descrito, al tratar de emplear catalizadores producidos con tecnología nacional que logren sustituir a aquellos de importación, en la de obtención de benciltoluenos; los usos importantes de estos compuestos se reportan en la Tabla 5.

### • HIPÓTESIS

De acuerdo con los datos y recomendaciones tomadas de la literatura,<sup>34,36</sup> se explorará la acción catalítica de diversos silicatos laminares y aluminosilicatos, los cuales presentan

una superficie ácida (Lewis y Brønsted). Con base en la búsqueda de nuevas y mejores alternativas para obtener benciltoluenos, se proponen los siguientes objetivos.

- **OBJETIVOS**

- **General**

Preparar e identificar diversos materiales sintéticos, tales como silicatos laminares (**Kanemita**) y aluminosilicatos **MCM-41**, para emplearlos como catalizadores en la formación de *o* y *p*-benciltoluenos.

- **Particulares**

- Preparar la **Kanemita** y varios materiales mesoporosos.
- Identificar los catalizadores (**Kanemita y MCM-41**), mediante técnicas de difracción de rayos X, microscopía de barrido electrónico y adsorción de nitrógeno por el método de BET.
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales microporosos y mesoporosos en la formación de benciltoluenos.
- Cuantificar y identificar los productos obtenidos mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas.
- Optimizar la reacción catalítica con base en las condiciones apropiadas de temperatura, cantidad de catalizador y tiempo de reacción.
- Verificar la actividad de los catalizadores reciclados, mediante un tratamiento de regeneración.
- Determinar el orden de reacción y la energía de activación para las reacciones realizadas.

## CAPÍTULO II

- ANTECEDENTES

En los procesos catalíticos heterogéneos, el catalizador es el corazón del sistema reaccionante. Por su importancia, es conveniente describir algunas de sus propiedades y características más importantes.

Comúnmente, se define a un catalizador como una sustancia que modifica la velocidad de una reacción, y que permanece sin alterarse químicamente, además de poder utilizarse nuevamente.

El desarrollo de los catalizadores se ha debido a necesidades sociales y económicas y no a investigaciones teóricas. Los primeros catalizadores empleados a nivel industrial fueron las enzimas, para convertir jugo de uva en vino y el vino en vinagre. A principios del siglo XX, cuando se realizaron importantes descubrimientos en Física y Química, se observó que algunas reacciones químicas eran afectadas por trazas de sustancias que no se consumían en la reacción; por ejemplo, se observó que pequeñas cantidades de ácidos conducían a la hidrólisis del almidón y que bajas concentraciones de iones metálicos afectan la descomposición de peróxido de hidrógeno. Algunos de estos efectos fueron mostrados por metales nobles, como paladio y platino, los cuales recientemente están disponibles como catalizadores. Michael Faraday demostró que el paladio esponja era capaz de realizar la oxidación del vapor de metanol.

En la segunda mitad del siglo XX se logran avances muy importantes en la ciencia y la tecnología, como por ejemplo en la electrónica, la física nuclear, la biología y la medicina, entre otras, actualmente la fuente de energía más importante es el petróleo, del cual se

pueden obtener un gran número de productos, como gasolinas, fibras sintéticas, aceites, detergentes, plásticos, productos químicos, etc., incluyendo la producción de fertilizantes. Es necesario mencionar que para realizar satisfactoriamente estos procesos se requiere del empleo de catalizadores.

En la mayoría de los procesos catalíticos heterogéneos se emplean como catalizadores una serie de sistemas complejos, constituidos por uno o varios componentes activos depositados sobre soportes, lo cual resulta generalmente ventajoso en cuanto a los componentes activos, ya que estos pueden manifestar nuevas propiedades catalíticas que favorezcan, tanto a la selectividad, como a la velocidad de reacción; sin duda alguna, una de las razones más importantes para el uso de catalizadores soportados, es que los componentes activos (metales u óxidos metálicos), conservan su actividad catalítica específica. Una característica del catalizador es su estado de pureza ya que, convenientemente depositados, aumentan en varias veces el valor de su superficie activa, debido posiblemente a la textura e influencia química del soporte. Esta situación debe tomarse en cuenta sobre todo cuando los componentes activos son metales preciosos.

Por otra parte, cuando se utilizan como soportes materiales como alúmina, sílice, aluminatos amorfos o cristalinos y carbón, hay una mejor disipación de efecto calórico de la reacción, que retarda el proceso de sinterización de la fase activa; además, los catalizadores tienen una mayor resistencia al envenenamiento,<sup>14</sup> lo cual aunado a los argumentos antes mencionados, redundan en un aumento en la vida útil de un catalizador.

Para poder comprender la naturaleza del proceso catalítico y la dependencia de la actividad con respecto a la dispersión del componente activo sobre el soporte, la medición individual del área activa y dispersión de cada uno de los constituyentes no sólo es deseable, sino además indispensable. La determinación de la superficie catalítica, así como

distribución de los componentes activos es de gran importancia en la caracterización de un catalizador y su soporte.

- **Características de un Catalizador**

Un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico. Las más importantes son: actividad, selectividad y estabilidad.

- **Actividad:** Es la propiedad que permite aumentar la velocidad de una reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura presión, concentración, etc. En términos técnicos, es la capacidad de generar en un tiempo razonablemente una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de masa del catalizador.
- **Selectividad:** La selectividad es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción; algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento del producto de interés y reduce la formación de especies secundarias. Es deseable que un catalizador siempre tenga buena selectividad.
- **Estabilidad:** Es la propiedad del catalizador de mantener sus cualidades originales, en especial la actividad y la selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general, el catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse

inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (horas o días, según el tiempo de reacción).

- **Propiedades Químicas:** Un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen constantes con el tiempo. La estabilidad depende de factores como la resistencia a los "venenos" presentes en la corriente de reactivos y productos.
- **Propiedades Físicas:** Los materiales deben presentar buena resistencia a la abrasión, ya que los fluidos reactivos o diluyentes pasan a través de la masa catalítica a elevadas velocidades y elevadas temperaturas, lo que ocasiona su deterioro durante la reacción del reactor.
- **Reactivación:** La actividad de los catalizadores tiende a disminuir con el tiempo de uso. Esta variación decreciente y continua se denomina desactivación y cuando se realiza lentamente, se llama "envejecimiento", en tanto que cuando es brusca, generalmente se trata de un fenómeno de "envenenamiento". Cuando se renueva la actividad del catalizador por un proceso externo se dice que se ha reactivado el catalizador.

## **Naturaleza de los Sitos Ácidos en la Catálisis con Sólidos Ácidos**

La catálisis heterogénea se ha desarrollado actualmente mediante el empleo de diversos catalizadores inorgánicos naturales,<sup>38</sup> que presentan en su superficie sitios ácidos del tipo de Lewis y de Brønsted-Löwry, tal como las arcillas. Debido a las diversas aplicaciones que presentan las arcillas naturales como catalizadores, surge la necesidad de investigar sus propiedades y preparar nuevos catalizadores.<sup>39</sup> El concepto de acidez ha sido asignado a ciertas sustancias químicas por su característico sabor (el término proviene del latín *acidus*: agrio; *acetuum*; vinagre). Posteriormente, a la par del desarrollo de la química, rápidamente se postularon nuevos conceptos de acidez de las especies químicas.

Arrhenius (1880-1890) propuso la primera definición de acidez y en 1923 J. N. Brønsted-Lówry generalizan este concepto, mientras que G. N. Lewis extendió el concepto ácido-base en sistemas no próticos. En 1963, Pearson<sup>19</sup> introduce el concepto de ácidos y bases duros y blandos.

La acidez de un material está definida con base en el uso de una interacción relativa ácido-base; en este sentido, un sólido ácido cambia la coloración de un indicador básico, o también se observa como un sólido sobre el que una base es químicamente adsorbida. Desde el punto de vista de Brønsted-Lówry, un sólido ácido es, al menos, capaz de llevar a cabo la transferencia parcial de un protón, que está bien asociada con la superficie de un anión.

Un sólido ácido es capaz de aceptar un par de electrones; sin embargo, cuando la superficie ácida relacionada con una molécula básica de Lewis se coordina formando enlaces, esto es diferente a las reacciones óxido-reducción, en la cual ocurre una transferencia completa de uno o dos electrones.

- Factores que Modifican la Velocidad de la Reacción

Como el equilibrio químico se obtiene al igualar la velocidad de reacción con direcciones opuestas, es necesario considerar los factores que modifican a la velocidad; éstos son:

- (a) *Temperatura.* Tiene de ordinario un marcado efecto sobre la velocidad de reacción y otro de menor efecto sobre la relación de velocidad opuesta, esto es, sobre el equilibrio.
- (b) *Catálisis.* Tiene un efecto enorme sobre la velocidad de reacción, pero ninguno sobre el equilibrio, ya que las reacciones directa e inversa son igualmente afectadas por el catalizador.

- (c) *Concentración.* El efecto de la concentración se resume en la Ley de Acción de Masas. *(La velocidad de un cambio químico es proporcional a las masas activas de las sustancias que intervienen).*

En general, el estudio de la cinética química, la velocidad de las reacciones químicas, persigue dos objetivos principales: por una parte, si se utiliza un enfoque fundamental, trata de esclarecer el mecanismo molecular de la transformación de reactivos a productos y, por otra, con una orientación aplicada, procura deducir modelos matemáticos para describir la evolución del proceso químico, evaluar la cantidad de productos en el transcurso del tiempo y aplicar dichos modelos al diseño de equipos industriales.

En la catálisis heterogénea, el efecto catalítico tiene lugar en la superficie del sólido, transcurriendo a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas.

- Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
- Difusión de los reactantes a través de los poros.
- Adsorción de reactantes sobre la superficie.
- Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie.
- Desorción de los productos.
- Difusión de los productos a través de los poros.
- Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a el seno del fluido.

Se considera que las siete etapas propuestas se producen en serie, de forma que cualquiera de ellas puede controlar la velocidad del proceso. De manera que, "cuando se alcanza el estado estacionario, la velocidad de la etapa más lenta será la que determine la velocidad del sistema"

Para explicar la acción del catalizador se admite que las moléculas reaccionantes se están modificando de algún modo, energizándose o formando productos intermedios en las regiones próximas a la superficie del catalizador. En la Figura 2 se ejemplifica el mecanismo de la actividad catalítica para la reacción mostrada. En reacciones de fase líquida catalizadas por sólidos, la presencia de la fase catalítica en las proximidades de las moléculas de un líquido reactivo, hace que se efectúe la reacción con un catalizador poroso, ésta ocurre en toda la interfase líquido-sólido, tanto en la superficie exterior como dentro de los poros.

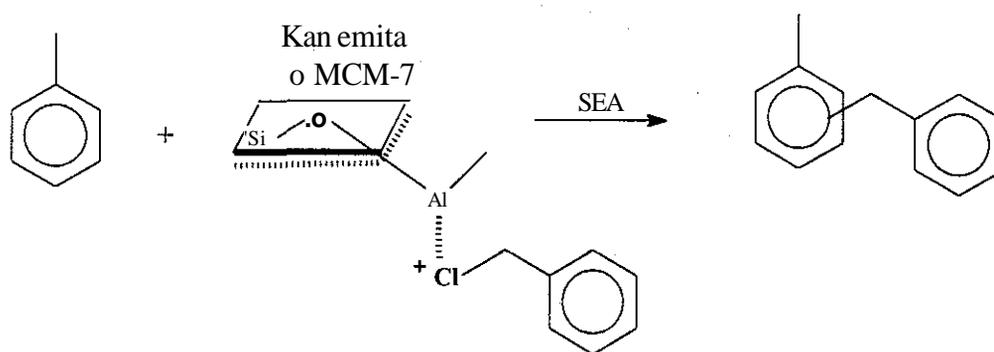


Figura 2. Representación de la reacción catalítica para la obtención de *o* yp-benciltoluenos.

- $AG^\circ$  o energía de Gibbs estándar. La termodinámica es una rama de la ciencia que estudia los cambios de energía que acompañan a las transformaciones físicas y químicas. Estos cambios son muy útiles para describir las propiedades de los sistemas en equilibrio.

Las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio determinan la constante de equilibrio de la reacción. Por ejemplo, si A y B reaccionan para dar C y D, entonces, la constante de equilibrio  $K_e$  se define mediante la ecuación siguiente:



$$K_e = \frac{[\text{producto}]}{[\text{reactivos}]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

$$K_e = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

$$\Delta G^\circ = -n RT \ln K_e$$

Siendo  $R = 1.98 \text{ cal/}^\circ\text{Kmol}$

$T =$  temperatura absoluta en  $^\circ\text{K}$

$e = 2.718$  base de logaritmos naturales

Para que una reacción sea favorable, el  $\Delta G^\circ$  debe tener un valor negativo, lo que significa que la energía se libera hacia los alrededores; en el caso de una reacción desfavorable (que ocurra en sentido contrario a aquella que esta descrita), el  $\Delta G^\circ$  tiene un valor positivo, lo que significa que para que ocurra la reacción en el sentido indicado se absorbe energía de los alrededores. Dos parámetros que miden cuándo se favorece una reacción, son: la constante de equilibrio  $K_e$  y el cambio de energía  $\Delta G^\circ$ .

Resumiendo, estas propiedades termodinámicas nos indican que si  $K_e > 1$ , entonces se libera energía, por lo que  $\Delta G^\circ < 0$ , y si  $K_e < 1$ , entonces se absorbe energía, por lo que  $\Delta G^\circ > 0$ . Un catalizador no viola la termodinámica: si  $\Delta G^\circ > 0$  la reacción no procede (con o sin catalizador), por otra parte el catalizador es útil si  $\Delta G^\circ < 0$ .

- **Composición de los Catalizadores Zeolíticos:**

Las zeolitas se consideran como una mezcla de minerales que tienen la composición química de un ácido aluminosilícico (hidroxialuminosilicato; silicato de aluminio hidratado), con la siguiente fórmula sintetizada  $M_2/T_1Al_2O_3SiO_2WnH_2O$ ,<sup>41, 42</sup> donde M es un catión que puede pertenecer al grupo IA o IIA, o puede ser un catión orgánico, "n" es la valencia del catión y W representa el contenido de agua en la zeolita. Por lo general, el material está mezclado con una cantidad definida de arena y cuarzo, entre otros, formando

un conjunto que se hace plástico cuando se mezcla con agua, ya que, en términos generales, son filosilicatos minerales de estructura laminar formados por la unión de capas tetraédricas y octaédricas.<sup>43</sup>

Dentro de las mallas moleculares inorgánicas, los sólidos microporosos conocidos como zeolitas, son los aluminosilicatos más estudiados y usados en los procesos catalíticos. Sin embargo, a pesar de su estructura especial y ordenada, presentan una limitante con respecto a la adsorción y transformación de moléculas grandes, es decir, moléculas que tienen mayor diámetro de poro en las zeolitas (3-12 Å).<sup>44</sup> Con el fin de resolver este problema, se hicieron las primeras preparaciones de zeolitas amorfas al modificar las condiciones de la síntesis. Estas estructuras presentan espacios vacíos grandes y simétricos, pero no totalmente ordenados, por lo que su uso como catalizador selectivo es muy restringido. Otro método probado en la búsqueda de materiales mesoporosos con diámetro de poro entre 20 y 500 Å,<sup>5</sup> es la desaluminización de zeolitas a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua, con el cual se ha logrado generar mesoporos de más de 20 Å en una zeolita del tipo Y.<sup>20</sup>

- **Clasificación:** La clasificación que reúne a los catalizadores de una familia por orden de su actividad en una reacción dada, se encuentra en todos los campos de la catálisis,<sup>46</sup> como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Clasificación de catalizadores zeolíticos que poseen sitios ácidos

Clase de sólidos	Tipo de reacción	Ejemplos
Óxidos aislantes Catalizadores que poseen Sitios ácidos en la mayoría de los casos	Hidratación	
	Deshidratación	Zeolitas intercambiadas
	Isomerización	SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Polimerización	SiO <sub>2</sub> -MgO
	Alquilación	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +(Cl o F)
	Halogenación	Ácidos soportados

**Porosidad:** En general, los sólidos usados en catálisis poseen en el interior de las partículas unitarias cavidades o túneles que reciben el nombre de poros. Tales cavidades aumentan enormemente la superficie específica. La estructura de un sólido es irregular y de variada geometría, pero en muchos casos puede tener diferente forma física, ya sea cilíndrica, esférica, plana, etc.<sup>21</sup>

- **Kanemitas**

La familia de los silicatos de sodio que presentan estructura laminar incluyen tanto a los minerales naturales Kanemita,<sup>47</sup> Makatita,<sup>48</sup> Magadiita y Kenyaita,<sup>49</sup> así como también los sintéticos  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$ ,<sup>50</sup>  $\text{P-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ <sup>51</sup> y  $\text{LiSi}_2\text{O}_5$ . Algunos de estos materiales se transforman en materiales porosos al ser intercambiados los cationes de sodio por iones Keggin<sup>52</sup> o cationes orgánicos.<sup>53</sup> (Los iones Keggin están constituidos por un átomo central típicamente Si, Al o P con una coordinación tetraédrica a oxígenos y rodeado con átomos metálicos periféricos).<sup>54</sup> El pilareo es un cambio de la estructura original en la distancia intercapa al modificar la composición química, principalmente en las especies metálicas que ocupan los espacios interlaminares con iones Keggin que proporciona acidez al material, a la vez que aumenta el diámetro de poro y el área superficial.<sup>55</sup> El uso de cationes orgánicos origina complejos silico-orgánicos con áreas superficiales y diámetros de poro mayores que los materiales pilareados con iones Keggin, abriendo con esto un gran campo de aplicación en las áreas de adsorción y catálisis.

O *Estructura*. En las últimas décadas, todos los silicatos hidratados conocidos que se presentan en la naturaleza, han sido sintetizados y modificados en su estructura. Sin embargo, hasta ahora se desconoce la estructura precisa de los silicatos de sodio hidratados, excepto para la Makatita.<sup>18,54</sup> En el caso de la **Kanemita** y sus derivados térmicos, se ha reportado una serie de estudios por extinción de reflexiones en difracción de rayos X (DRX), de donde se propone la celda para este material,<sup>55</sup> tal como se muestra en la Figura 3.

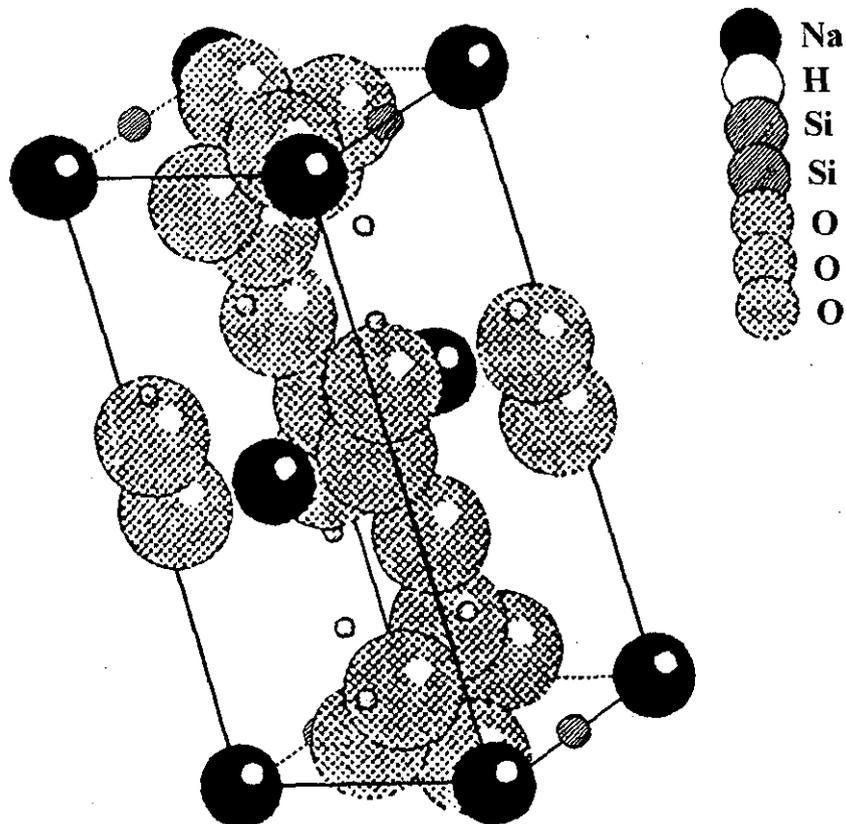


Figura 3. Celda unitaria de la Kanemita.

Al respecto, fue presentado recientemente<sup>15, 55, 56</sup> una descripción preliminar de las estructuras de **Kanemita** y Magadiita, así como las posiciones atómicas necesarias para explicar completamente los patrones de difracción de los rayos X. La descripción cuantitativa de las posiciones atómicas para **Kanemita** y Magadiita es necesaria, a fin de conocer sus estructuras y explicar completamente los patrones de difracción de rayos X

obtenidos experimentalmente, siendo esto la base para realizar cambios en sus propiedades a través de modificaciones estructurales.

Los silicatos de sodio hidratados con estructura laminar más conocidos fueron descubiertos durante los últimos años en los lagos alcalinos de África. Por otro lado, en 1967, Eugster descubrió dos silicatos raros de sodio hidratados: la Magadiita ( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ) y la Kenyaita ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ ), en los lechos del Lago Magadii en Kenia.<sup>31</sup> Posteriores depósitos fueron encontrados en Oregon<sup>58</sup> y California,<sup>59</sup> E. U. A. Otro de los silicatos encontrados en el Lago Magadii, fue la Makatita. La Kanemita fue localizada por Johan y Maglione en 1972, enterrada en las dunas de la depresión de Andjia, región de Kenia, en la orilla noroeste del Lago Tchad, en África. El primer reporte sobre un método de síntesis de estos silicatos fue expuesto por Benekey Lagaly.<sup>59,61</sup>

0 *Modificaciones realizadas a Kanemita y métodos de síntesis.* La Kanemita,  $\text{NaHSi}_2\text{O}_7 \cdot 4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es un silicato de sodio que muestra una estructura laminar, al igual que los otros silicatos de sodio hidratados, presentando una reactividad intercrystalina, habiendo mostrado grandes posibilidades para su aplicación en catálisis debido a sus características estructurales y superficiales.<sup>34</sup> La variación de la longitud de cadena de los compuestos orgánicos que modelan las estructuras, provocan la modificación de sus principales propiedades, tales como el área superficial, diámetro de poro y volumen de poro.<sup>60</sup> Estos compuestos orgánicos son el bromuro de cetiltetrabutilamonio (CTBA), el dodeciltrimetilamonio (DTA) y el hexadeciltrimetilamonio (HTA). La modificación de la fuerza acida de los materiales se realiza mediante la impregnación con  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>63</sup> Cuatro tipos de modificaciones han sido particularmente clasificadas en:

1. Intercambio de los iones de sodio por cationes orgánicos de cadena larga.
2. Expansión intercrystalina derivada de la intercalación de estos compuestos orgánicos.
3. Transformación por intercambio de  $\text{Na}^+ / \text{H}^+$  en ácidos silícicos cristalinos.

#### 4. Intercambio de varias clases de compuestos orgánicos por los ácidos silícicos.<sup>32</sup>

Basándose en el punto anterior, estos materiales se convierten en materiales porosos cuando son intercambiados con polioxicaciones de aluminio, los cuales son comúnmente conocidos como iones Keggin o mediante cationes orgánicos de cadena larga, lo que produce un material demasiado poroso y con mejores propiedades, abriendo la posibilidad de su aplicación en procesos de catálisis y adsorción.

Como se mencionó anteriormente, la **Kanemita** es un silicato de sodio hidratado, el cual parece tener una estructura de capas, en donde las moléculas internas de agua pueden ser reversiblemente removidas y los iones de sodio pueden intercambiarse por cationes orgánicos, como son los bromuros de alquiltrimetilamonio ( $C_nH_{2n-1}(CH_3)_3N^+Br^-$ ), donde  $n = 12, 14, 16$  ó  $18$  y por protones ( $H^+$ ). La importancia de la síntesis de este silicato de sodio radica en las condiciones y la reactividad en la estructura cristalina interna que se manifiesta en este tipo de materiales que presentan estructura laminar.<sup>63</sup>

Para su obtención, la **Kanemita** no requiere de condiciones especiales como aquellas que suceden en la naturaleza, ya que se puede obtener mediante diversas rutas de mezclas de **SiCh-NaOH**, soluciones de sodio o por alteración de otros silicatos de sodio, tales como la Magadiita y la Makatita. En la Figura 4 se presentan diferentes formas de obtención de la **Kanemita**.

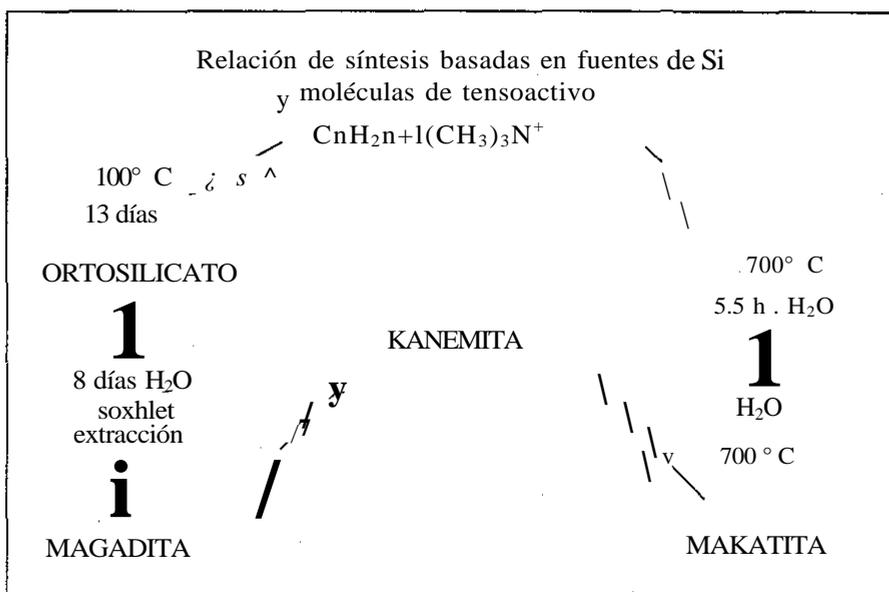


Figura 4. Métodos de síntesis de Kan emita.

Investigaciones recientes<sup>18, 46, 64</sup> establecen claramente una estructura laminar para la **Kanemita**, en donde las capas pueden ser hidratadas y deshidratadas reversiblemente mientras que los iones de Na<sup>+</sup> son intercambiados por cationes orgánicos; sin embargo, la estructura exacta es hasta ahora desconocida, pero como se presentó en la Figura 3, existe una esquematización de la celda unitaria posible y el acomodo de los átomos constituyentes de la **Kanemita**.

Los iones de sodio en la **Kanemita** pueden ser intercambiados por cadenas largas de cationes orgánicos los que son obtenidos a partir de bromuros de alquiltrimetilamonio, iones alquilamonio, iones dimetildialquilamonio, etc. El espaciamiento a lo largo del eje Y, de la Figura 5 es incrementado por la incorporación de los grandes cationes orgánicos intercambiados por los iones Na<sup>+</sup> en la estructura de la **Kanemita**.

Los patrones de rayos X del complejo formado al realizar la intercalación, son similares al producto formado por el intercambio con otros iones de alquiltrimetilamonio.

O *Expansión de la estructura de la Kanemita con compuestos orgánicos.* Los aléanos y alquilaminas son moléculas que provocan la expansión de la **Kanemita**, penetrando entre los espacios interlaminares e incrementando el espaciamiento basal (dichos espacios pueden observarse en las Figuras 5 y 6, en las que se manifiesta la forma de red entrecruzada de **Kanemita**). Si las moléculas de aléanos o alquilaminas tienen la misma longitud de cadena que los iones alquilamonio, las estructuras tipo "gauche-block"<sup>65</sup> y "kink-block"<sup>66</sup> reacomodan la estructura con largos espaciamentos básales, surgiendo capas con orientaciones perpendiculares a las cadenas, tal como lo muestra la Figura 7.

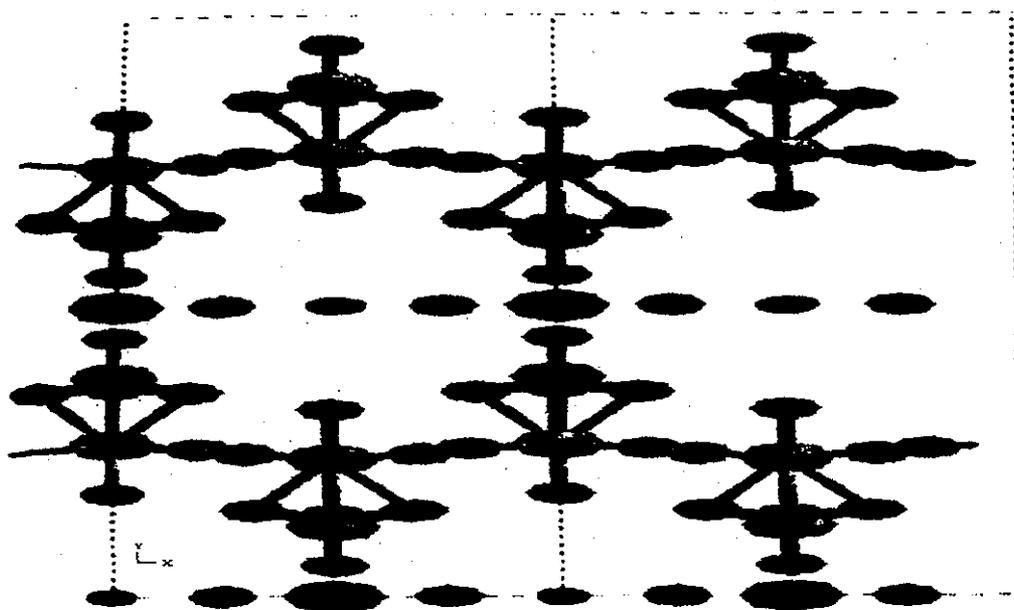


Figura 5. Representación esquemática de la Kanemita, con las estructuras tetraédricas intercaladas a lo largo del eje Y

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

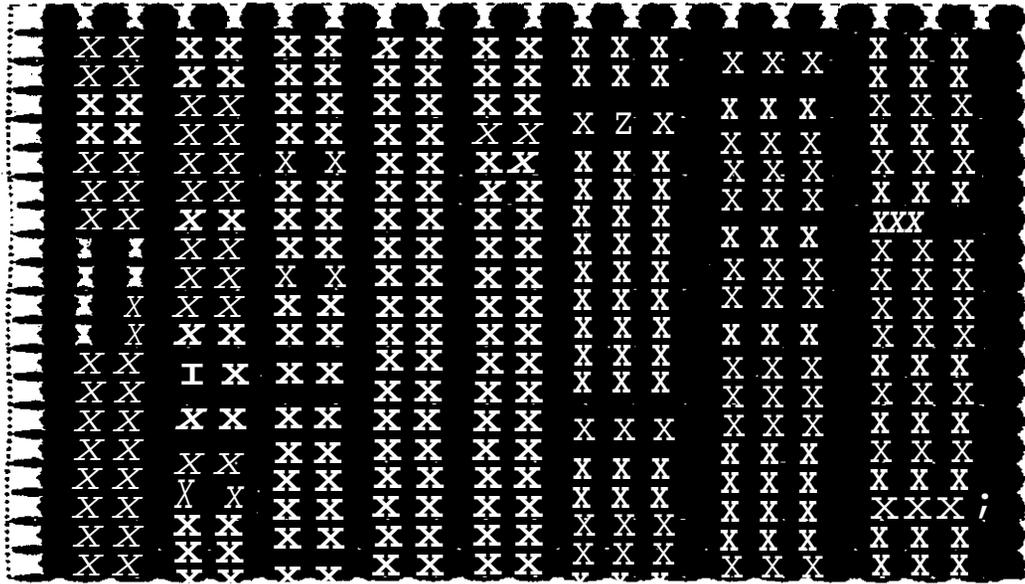


Figura 6. Proyección de la Kanemita sobre el plano XY, con iones  $\text{Na}^+$ .

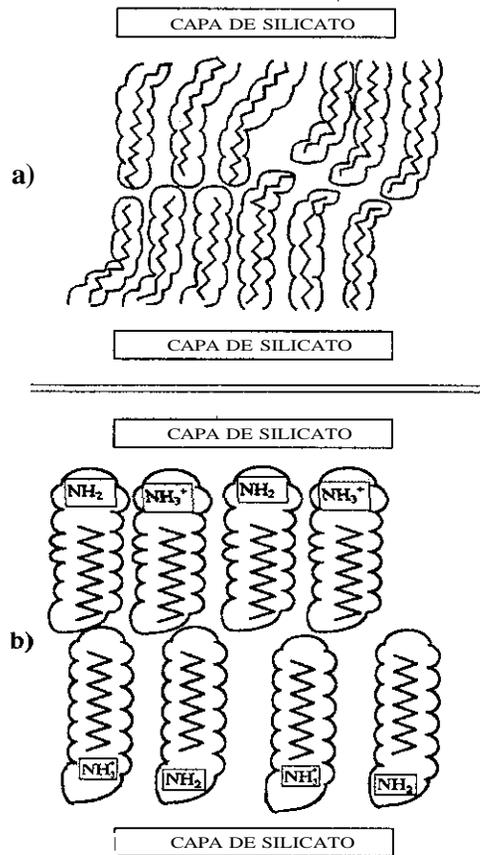


Figura 7. Estructura tipo a) gauche-block y b) kink-block.

O *Aumento de la acidez del complejo de la Kanemita*. El aumento de la acidez del complejo obtenido a partir de la expansión alcanzada con el reactivo intercalado en el material, puede llevarse a cabo al realizar una impregnación del complejo con soluciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico, como se indica en la Figura 8, mediante esta impregnación se logra el aumento de la acidez del material, después de haber realizado la expansión del material y poner de manifiesto la mayor cantidad de sitios susceptibles a ser intercambiados por los aniones resultantes, esto dependiendo del ácido empleado en la impregnación. La acidez del material se determina por espectroscopia de absorción infrarroja empleando la técnica de absorción de piridina.

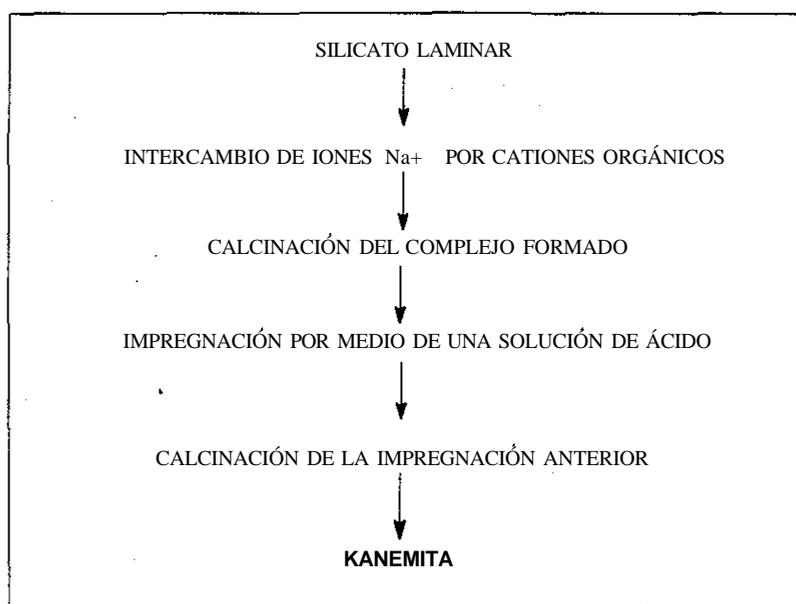


Figura 8. Aumento de acidez del complejo de Kanemita

## • Materiales Mesoporosos MCM-41

Las sílicas mesoporosas MCM-41<sup>9, 17, 37, 38</sup> son materiales que presentan tamaños de poro uniforme obtenidos por silicatos de estructura soluble y micelas de tensoactivos; éstas representan una familia de aluminosilicatos con diámetros de poro entre un intervalo de 2-10 nm<sup>69</sup> y buena estabilidad en aire a 800 °C. Contienen sitios ácidos, tanto de Bronsted (B), como de Lewis (L). El sitio ácido es comparable al de los aluminosilicatos, y de las

zeolitas tipo HY.<sup>70</sup> El aumento de acidez puede llevarse a cabo por sulfonación o fluoración<sup>44</sup> o disminuir por compensación el ion Na<sup>+</sup>. La divulgación de sus propiedades ha sido realizada por científicos de la compañía *Mobil OH*<sup>71</sup>

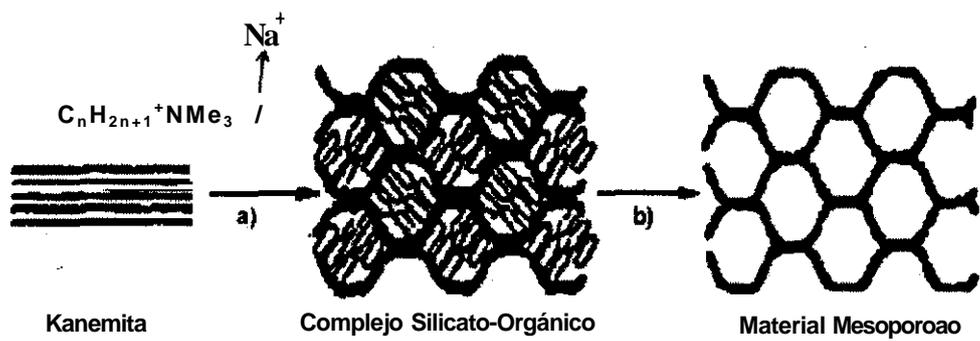
0 *Composición.* La composición química de estos materiales se suele expresar en términos del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, una descripción más significativa es la fórmula estructural en la que se precisa el grado de sustitución catiónica de las capas y la distribución de la carga electrostática. La composición de la mezcla final de la síntesis realizada puede ser representada como una relación molar de los óxidos. 116.55 SiO<sub>2</sub>: 1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 14.9 Na<sub>2</sub>O: 12.8 (TMA)<sub>2</sub>O: 6.8 (HDTMA)<sub>2</sub>O: 2170 H<sub>2</sub>O.<sup>8,67</sup>

La base de la preparación de materiales mesoporosos con diámetro de poro entre 20 y 500 Å, es la desaluminación de zeolitas a altas temperaturas y en presencia de agua con la cual se ha logrado generar mesoporos de más de 20 Å. A partir de ello, se ha generado una nueva familia de mallas moleculares con mesoporos simétricos denominados M41S.<sup>s> 19,21</sup>

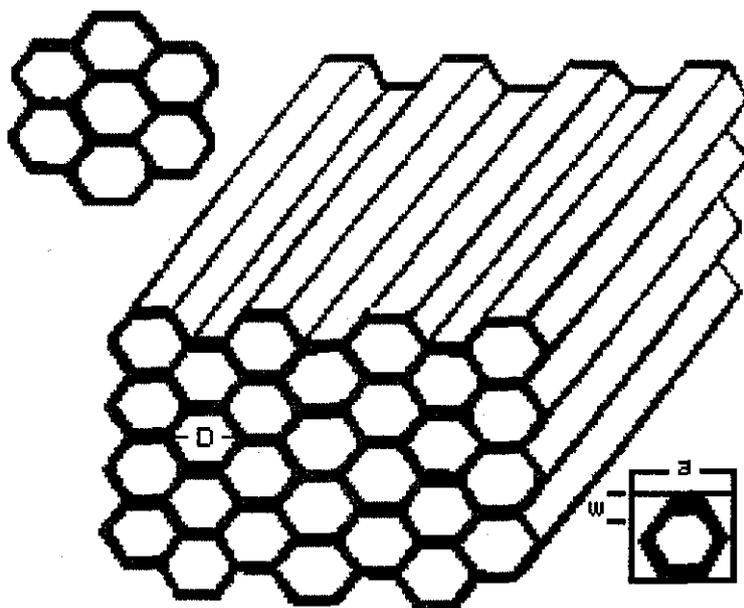
0 *Estructura.* La estructura de las sílicas mesoporosas ha probado ser de gran interés, ya que por un lado pueden ser preparadas en un amplio intervalo de diámetros de poro (D), desde 20 y 500 Å, dependiendo del catión surfactante alquiltrimetilamonio usado como moldeante del material mesoporoso.<sup>72</sup> Por otro lado, el material desarrolla acidez en los tratamientos de activación y puede sufrir intercambios iónicos y tener efectos muy importantes en su uso como catalizador o soporte catalítico. La Figura 10 muestra el arreglo hexagonal de la estructura, el diámetro de poro (D),<sup>51</sup>el espesor de la pared (w) y el parámetro reticular (a) que define la dimensión principal de la celda unitaria.<sup>47</sup>

0 *Plegado de silicatos laminares.* El motivo del cambio de fase al arreglo hexagonal a partir del arreglo laminar también aparece en los materiales laminares mesoporosos, los cuales son preparados por intercalación de tensoactivos en la estructura de Kan emita, un silicato de sodio hidratado compuesto de una sola lámina (capa) de tetraedros de silice. Los tensoactivos son transferidos por intercambio iónico en la estructura laminar y las capas de

el silicato tienden a plegarse alrededor del tensoactivo, condensando en una mesoestructura hexagonal, como indica la Figura 9. El producto final es calcinado para tener un material similar a **MCM-41**, que no se asemeja a la estructura original de la kanemita. Sin embargo, Vartuli *et al* <sup>67</sup> reportaron que las estructuras laminares pueden permanecer en los materiales mesoporosos derivados de la **Kanemita**.



**Figura 9.** Plegado de laminas de silicato alrededor de las moléculas orgánicas intercaladas, a) intercambio iónico, b) calcinación.



**Figura 10.** Estructura ideal del material mesoporoso MCM 41. D = diámetro de poro, w = espesor de pared, a = parámetro reticular.

La estructura del **MCM-41** tiene una configuración hexagonal donde un poro está rodeado de otros seis a distancias iguales generando con ello una gran simetría en el sistema poroso, este arreglo inorgánico resultante de estos aluminio silicatos puede acomodar otros iones.<sup>74</sup>

- **Benciltoluenos**

Los arilmetanos obtenidos mediante reacciones de sustitución electrofílica aromática, son una familia de compuestos químicos dentro de los cuales se encuentran los benciltoluenos, los cuales son los productos de interés a obtener en el desarrollo del presente trabajo; éstos presentan la siguiente composición, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>, PM. 182.27 g/mol, 92.96 %C, 7.74 %H.

0 *Propiedades físicas y químicas de los arilmetanos.* Estos compuestos químicos pertenecen al grupo de los arilmetanos; dentro de sus propiedades físicas se encuentra que forman agujas prismáticas incoloras, con un olor herbáceo reminiscente de hojas de geranio, son solubles en alcohol, éter y cloroformo, pero insolubles en agua. En la Tabla 3, se mencionan otras propiedades de los benciltoluenos.

**Tabla 3.** Propiedades de los benciltoluenos regio isoméricos.

Propiedades	Regio isóme ros		
	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
Punto de Fusión °C	6.61	-27.83	4.58
Punto de Ebullición °C	280.5	279.24	281.96
Densidad (g/mL)	1.0019	0.9914	0.9874
Entalpia de Combustión (Kj/Kg)	1735	1750	1745

O *Métodos de obtención.* La reacción por la cual se lleva a cabo la síntesis de difenilmetilmetanos es la denominada proceso de alquilación de Friedel y Crafts.<sup>28</sup> Esta es obtenida tradicionalmente por una reacción de condensación en presencia de cloruro de aluminio anhidro, donde debe estar presente necesariamente un hidrocarburo aromático.

Se considera una reacción de síntesis debido a que en la reacción anterior, se produce un compuesto aromático cuya cantidad de carbonos es mayor que en la del hidrocarburo presente inicialmente. Esta reacción tiene características muy particulares, es lenta por lo que se requiere de varias horas de reacción y solo en ciertos casos es reversible, empleándose diferentes temperaturas. El catalizador debe emplearse en cantidades de un equivalente por mol de hidrocarburo.

Los productos empleados, al igual que el material, deben estar perfectamente secos. Otra característica consiste en que la reacción no necesariamente se detiene en la monosustitución, pudiendo dar una mezcla del derivado monosustituido y de especies polisustituidas. Las sustituciones más favorecidas se dan en las posiciones *orto* y *para*, requiriéndose para aumentar la sustitución en *meta*, mayor proporción del cloruro de aluminio.

Otras características de la reacción de Friedel y Crafts es que cuando el radical alquilo es de cadena recta, experimenta una transposición que la ramifica. A continuación se enlistan algunos métodos de obtención de benciltoluenos, en los cuales se pone de manifiesto el uso de diversos ácidos de Lewis para obtener estos productos, Tabla 4.

**Tabla 4.** Diferentes catalizadores y métodos para obtener benciltoluenos.

Reactivos	Catalizador	Rend. %	Tiempo (hrs.)	Referencia
Cloruro de benc i lo/tolueno	Al-Hg	50.6		75
Cloruro de benc i lo/tolueno	BeCl <sub>2</sub>	76	2	76
Cloruro de bencilo/tolueno	AlCl <sub>3</sub>	50.5	1	77
Cloruro de bencüo/tolueno	ZnCl <sub>2</sub>	60.4	6	78
Tolueno/Cl <sub>2</sub> UV	FeCl <sub>3</sub>	7	100	79
Cloruro de bencilo/tolueno/HBr	ZnBr <sub>2</sub>	57		80
Cloruro de bencilo/tolueno	AlCl <sub>3</sub>			81
Cloruro de bencilo/tolueno	Ti	10		82
Bromuro de bencilo/tolueno	KCN/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60		83
Tolueno	K, Co, Al	76	2	85
Toíueno/CS <sub>2</sub> /Br <sub>2</sub>	Bentonita	85	4	86
Tolueno /cloruro de bencilo	FeCl <sub>3</sub>	2	24	88
Cloro metil tolueno/benceno/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , BF <sub>3</sub>	90		89

• Usos. Los *o* y *j*-benciltoluenos (Figura 1), y algunos de sus derivados son importantes debido a su amplio uso como constituyentes de jabones, germicidas, bactericidas contra el *tubercule bacilli*, *in vitro*, así como plasti ficante.<sup>3,18</sup> De particular interés es su aplicación como aceites aislantes en transformadores de alto voltaje y como combustible de alto octanaje para aviones de propulsión a chorro.<sup>4,5</sup> En el presente trabajo dicho proceso fue realizado utilizando catalizadores mesoporosos y microporosos. Estos nuevos materiales ofrecen considerables ventajas sobre los catalizadores ácidos en fase homogénea convencional. Cabe resaltar que los productos son obtenidos después de una simple filtración del catalizador. Contrariamente, la alquiación de Friedel-Crañs común en la que se emplean ácidos de Lewis típicos, los cuales generalmente dan mezclas de reacción complejas<sup>23</sup> además de ser altamente contaminantes del medio ambiente, tóxicos y de alto costo.<sup>29,33</sup> Por esto, los silicatos laminares y aluminosilicatos son importantes como nuevos catalizadores heterogéneos. En base a la revisión bibliográfica llevada a cabo, se pone de

manifiesto que la mayoría de procesos en estudio son patentes vigentes, como los que se indican en la siguiente Tabla.

**Tabla 5.** Principales aplicaciones y usos de los benciltoluenos.

Usos	Referencias
Aditivos para combustibles de aviones	90-91
Materias primas para la producción de jabones	23,92
Materias primas para la producción de insecticidas.	24, 93, 94
Materias primas para la producción de bactericidas	25, 95, 96
Materias primas para la producción de pesticidas herbicidas.	26, 97, 98
Como plastificantes	28, 99, 100
Materias primas para la producción de antraquinona	101
Aceites aislantes para equipo eléctrico sujeto a alto voltaje	102, 106
Aceites esenciales para fragancias o como fijador de éstas.	103
Aditivos para extinguidores	104,107
Materias primas para producir benzofenonas	105

## CAPÍTULO III

### • TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La caracterización de los sólidos empleados en la catálisis heterogénea, requiere de la aplicación de diversas técnicas. Entre ellas, destacan por su versatilidad, la microscopía electrónica, la difracción de rayos X, y las espectroscopias de infrarrojo, ultravioleta y fotoelectrónica. General y tradicionalmente, el estudio de la estructura del sólido suele llevarse a cabo mediante las dos primeras, empleadas la técnica de difracción de rayos X, para determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad, la composición de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas.<sup>108</sup>

#### • Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica es principalmente utilizada para la investigación sobre la topología superficial y los cambios producidos por el sinterizado, transiciones de fase y deposiciones de materiales extraños. Además, permite la determinación directa de la morfología, distribución de tamaño y localización de los componentes específicos, para el caso presente se trata de partículas metálicas o metales soportados. Generalmente todos los catalizadores industriales son investigados primeramente por microscopía electrónica de barrido, así como por la microscopía electrónica de transmisión.

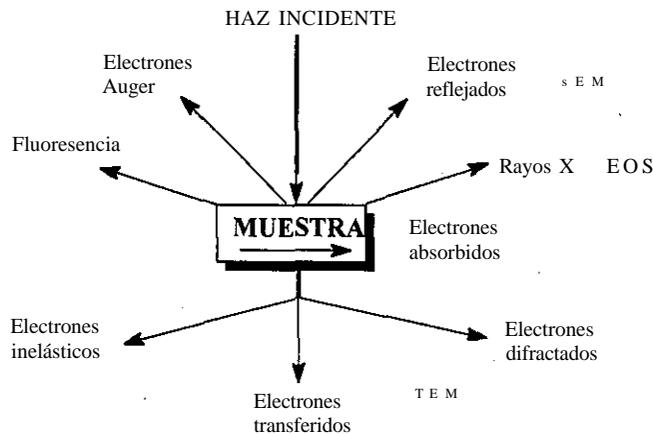


Figura 11. Interacción del haz electrónico con la materia, obsérvese los diversos fenómenos que proporciona la muestra.

Como se muestra en la Figura 11, los electrones pueden ser elásticamente reflejados por la muestra sin pérdidas de energía, o bien pueden ser reflejados inelásticamente en una forma de electrones secundarios de baja energía si la muestra es lo suficientemente delgada el haz de electrones no reflejado penetra en el material y provee la imagen para el TEM. Los electrones que determinan la imagen mediante la transmisión son: los electrones transmitidos, los electrones inelásticos y los electrones difractados a bajo ángulo.

En el caso de las imágenes obtenidas mediante la microscopía de barrido se tienen aquellas correspondientes a los electrones reflejados (primarios), electrones secundarios y parte de electrones Auger. La imagen producida por microscopía de barrido, es producida por electrones reflejados por la superficie de la muestra, usualmente los electrones de baja energía ( $< 50$  eV.).

La microscopía electrónica de alta resolución (HREM) permite estudiar la díslocalización de planos cristalinos, las distancias interplanares, etc. Con el fin de comprobar las fases obtenidas, así como de confirmar el arreglo de los poros para las fases identificadas por DRX se obtuvieron microfotografías en un microscopio Electrónico de Transmisión Philips CM200TWIM.

- Difracción de Rayos X

Es un método analítico que se basa en la difracción de radiaciones, llamadas X y es una de las técnicas más importantes en la caracterización de los catalizadores. Mediante este método, se obtiene información acerca del grado de cristalinidad, la identificación de las fases cristalinas y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características. Los electrones de los átomos ordenados en los cristales, desvían los rayos X originando patrones de difracción a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal, Bragg propuso una explicación sencilla. Se supone que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que solo refleja una parte de la intensidad incidente, no se obtienen rayos difractados, mas que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión ( dispersión coherente).
2. Los planos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es  $d_{hkl}$  (Estos planos no se deben confundir con los planos de las caras de la muestra, ya que los rayos X atraviesan la superficie).

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es  $2d \sin \theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg, para la cual hay que resaltar:

1. Aunque se suponga que cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ . Si  $\lambda / 2d$  fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable, esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

- **Espectrofotometría por Absorción Infrarroja**

Determinación de la naturaleza de sitios ácidos Brónsted-Löwry o Lewis. El análisis por espectrofotometría de absorción infrarroja se basa en la interacción de las moléculas con la radiación ( $\lambda \geq 7800 \text{ \AA}$ ), por ello es necesario examinar la naturaleza de la energía radiante correspondiente al espectro electromagnético, el cual está constituido por un conjunto de diferentes tipos de radiación electromagnética tales como: la visible, rayos X, microondas, ondas de radio, entre otras.<sup>108</sup>

La determinación cualitativa y cuantitativa de centros ácidos, así como la naturaleza individual de los mismos (Brónsted - Löwry o Lewis) puede realizarse mediante el estudio

de los espectros de infrarrojo de las moléculas de piridina absorbidas en la superficie catalítica; este método fue ideado originalmente por Eischens *et. al.*<sup>109</sup>, no quienes estudiaron la adsorción de amoniaco sobre sílica-alúmina. E. P. Parry<sup>1U</sup> obtuvo el espectro infrarrojo de piridina adsorbida en sólidos ácidos entre los cuales pudo diferenciar los sitios tanto de Brónsted-Lówry como de Lewis, además de obtener información considerable acerca de la acidez de varios sólidos. La piridina es la molécula más favorable para determinar separadamente el tipo de acidez, puesto que los sitios ácidos L y B retienen a la piridina fácilmente y pueden ser distinguidos en el espectro de IR. El estudio de los cambios en las vibraciones del anillo de piridina en las bandas del IR permite diferenciar los tipos de acidez.

- **La Adsorción y las Propiedades Texturales de los Sólidos**

Las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades texturales están basadas en la atracción tipo Van der Waals de las moléculas del adsorbato por la superficie de un sólido. Esto hace que la concentración de moléculas del gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno universal y espontáneo ha recibido el nombre de adsorción, el cual debe distinguirse de absorción, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo más o menos largo, dentro del sólido; en la Figura 12 se muestran estos procesos.



**Figura 12.** Diferencia gráfica entre absorción y la adsorción.

El estudio de los sólidos por medio de la adsorción comenzó con Langmuir quien dedujo que las moléculas de gas adsorbidas sobre superficie una forman una cobertura completa con una capa de grosor molecular, la monocapa, cuando es expresada por unidad de masa. Más tarde Brunauer, Emmett y Teller, sugirieron una extensión a esta teoría, suponiendo que la adsorción puede llegar más allá de una monocapa, lo que resulta en una adsorción tipo multicapa, esta es la teoría BET.

La energía que se adhiere a la superficie de las moléculas adsorbidas permite clasificar a la adsorción física y química. En el primer caso, la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida y es del orden de 2-6 Kcal/mol. Las moléculas adsorbidas químicamente no pueden eliminarse tan sólo por evacuación, sino que el sólido tiene que ser sometido a altas temperaturas y aún este procedimiento puede ser insuficiente. La teoría de BET se aplica al caso de adsorción física.

- Método de Isotermas de Brunauer, Emmet y Teller (BET)

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, que da lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como el método BET. La penetración en los poros del sólido por un líquido a temperatura ambiente (generalmente mercurio), es la técnica alterna más utilizada, fuera del método BET.

Este método supone que la adsorción es física, en multicapas, y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Basándose en estas condiciones, una desviación cinética o estadística permite obtener la ecuación linearizada para la isoterma de BET.

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

en donde  $V_a$  es el volumen de gas adsorbido (adsorbato) a la presión  $P$  en condiciones normales,  $V_m$  es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de adsorbente con una monocapa completa,  $C$  es una constante que depende de la temperatura y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato.

En el contexto de las propiedades texturales de los sólidos catalíticos, el área específica se refiere al área geométrica externa e interna que posee un material, la cual se encuentra expuesta a un gas ( $N_2$ ,  $Kr$  etc.) medida en metros cuadrados por gramo ( $m^2/g$ ). Mediante una isoterma de adsorción, se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente la superficie del sólido estudiado. Se define la existencia de la monocapa por medio de la gráfica del volumen adsorbido vs  $P/P_0$  (isotema de BET) donde  $P$  es la presión atmosférica y  $P_0$  es la presión de saturación del adsorbato), obteniéndose un número  $N_s$  de moléculas adsorbidas que completan la monocapa. Uno de los métodos que se usan con más frecuencia para esta operación está basado en la adsorción de  $N_2$  a  $77^\circ K$ , debido a su baja reactividad, fácil condensación y acceso a los poros del material, (en dimensiones moleculares).

Para el caso del nitrógeno, el área de la molécula promedio que se utiliza es  $a_0 = 0.16 \text{ nm}^2$ . De esta forma, si se utiliza  $M$  gramos de muestra para medir la isoterma de adsorción, el área  $A$  que se obtiene es:

$$A = N_s \cdot 10^{18} \text{ m}^2/\text{g}/M$$

Donde

$N_s$  = Número de moléculas adsorbidas

$a_0$  = Área transversal molecular en  $\text{nm}^2$

$M$  = Masa de la muestra en gramos

El área A que se obtiene de esta manera, depende del gas utilizado como adsorbato y, por esta razón, existe una tendencia a emplear el nitrógeno como gas de referencia. En relación a dicho gas, todas las áreas son medidas por este método.

- Técnicas de Caracterización para los Productos de Reacción
- Espectrometría de Masas.

La Espectrometría de Masas es una técnica analítica poderosa que es usada para identificar compuestos desconocidos, para cuantificar materiales conocidos y para elucidar la estructura y propiedades químicas de las moléculas. Esto puede ser efectuado con cantidades muy pequeñas (algunas veces cantidades menores a los picogramos) y a muy bajas concentraciones de mezclas químicamente complejas. La espectrometría de masas es usada, entre otras aplicaciones, para:

- a) Identificar y detectar el uso de esteroides en atletas.
- b) Monitoreo de tiempo real de respiración de pacientes, por anestesiólogos durante la cirugía.
- c) Determinar la composición de especies moleculares en el espacio.
- d) Localizar depósitos de aceite midiendo los precursores del petróleo en roca.
- e) Monitorear las fermentaciones para la industria biotecnológica.
- f) Detectar dioxinas en pescado contaminado.
- g) Determinar genes dañados a causa del medio ambiente.

Para realizar estos procesos eficientemente, el espectrómetro de masas normalmente requiere que la muestra se encuentre en estado gaseoso bajo condiciones de alto vacío, de no ser así, es decir, si la muestra es un sólido puro, la muestra se coloca simplemente en la punta de la sonda que es insertada en la cámara de vacío. La muestra se evapora o sublima, por lo regular aplicando calor; ésta es ionizada y su masa es analizada. Las muestras gaseosas y líquidas pueden ser introducidas a través de dispositivos especialmente

diseñados con un flujo controlado. En ocasiones especiales, la volatilización y la ionización ocurren al mismo tiempo.

En un compuesto sencillo puede generar muchos fragmentos. Dos compuestos ionizados simultáneamente crean un espectro traslapado. Para obtener el espectro de masas de un compuesto dado, la mezcla de compuestos debe de ser separada en sus componentes individuales antes de ser analizadas por espectrometría de masas. La cromatografía de gases (CG) es una técnica analítica muy empleada para separar muestras en estado gaseoso o vapor. La CG fue acoplada a la EM a principios de los años sesenta. Este acoplamiento permite a los componentes, que ya se encuentran en fase vapor, entrar al espectrómetro de masas. Así los componentes de la mezcla pueden ser separados y analizados de manera secuencial. Recientemente, los cromatógrafos de líquidos de alta presión y los aparatos de electroforesis capilar han sido acoplados al espectrómetro de masas.

- **Espectrometría de masas por ionización (IE).** Los iones se generan normalmente por bombardeo de moléculas gaseosas con un haz de electrones, esta técnica de ionización es la más común, conocida como impacto electrónico (IE), en esta técnica de ionización, una mezcla de iones positivos, negativos y especies neutras es generada bombardeando a las moléculas gaseosas con electrones, empleando un potencial de ionización de 70 eV. Los iones positivos son impulsados hacia el analizador aplicando un voltaje positivo en el "repeller" y afocados por voltajes aplicados a un sistema de lentes. Los iones negativos y los electrones son atraídos al cátodo, cargado positivamente, o trampa de electrones. Las moléculas y fragmentos neutros que no están ionizados son expulsados. Otros métodos de ionización serán discutidos más adelante. En el proceso de ionización por impacto electrónico, la energía de electrones ionizantes es generalmente más grande que la de los enlaces que mantienen a la molécula unida. De esta manera, cuando los electrones con alta energía interactúan con una molécula, la ionización ocurre, los enlaces se rompen y los fragmentos son formados.

Aunque los iones positivos y negativos son generados en la fuente de iones al mismo tiempo, solamente una polaridad es seleccionada, y el espectro de masas registrada consiste de iones ya sea positivos o negativos. Las partículas neutras no son detectadas. Los espectros de masas de impacto electrónico de iones positivos son los más comúnmente reportados.

Para aquellas moléculas que pueden ser evaporadas, la ionización de impacto electrónico es a menudo usada para generar iones para análisis de masas. La ionización con electrones acelerados a un potencial de 70 eV. es un proceso "duro" y altamente energético; puede conducir a una fragmentación abundante que deja un pequeño, y a veces ningún indicio de un ion molecular. Cuando hay ausencia de un ion molecular, el peso molecular y la estructura no son determinados fácilmente. Esto ha dado lugar al desarrollo técnicas de ionización de baja energía o "suaves".

- **Cromatografía de Gases**

La cromatografía es una técnica analítica usada para la separación de mezclas sencillas o complejas. Está fundamentada en un proceso de equilibrio dinámico entre moléculas del fase móvil que pasan a formar parte de la fase estacionaria (y viceversa) y los componentes de la mezcla a ser separada.

- **Objetivo:** Es alcanzar una separación tal que ayude a determinar la identidad de los componentes de la mezcla y/o su concentración.

- **Principio:** Se lleva a cabo una distribución de los componentes de la muestra entre la fase móvil (gaseosa) y la fase estacionaria. Algunos componentes interactúan más con la fase estacionaria, causando que éstos se muevan más lentamente a través de la columna, puedan ser separados.

- Aplicaciones de la Cromatografía de Gases: Sirve para separar muestras simples o complejas. Las muestras deben volatilizarse completamente a las temperaturas normales de operación, se pueden analizar compuestos orgánicos organometálicos y bioquímicos. La cromatografía de gases se usa en los laboratorios de investigación y en el análisis de cantidades muy pequeñas de compuestos como plaguicidas en los alimentos o fragmentos ilícitos presentes en fluidos corporales. Otras aplicaciones importantes se incluyen en:

- Análisis ambiental
- Análisis petroquímicos
- Análisis forense.

## CAPÍTULO IV

### • PARTE EXPERIMENTAL

Los catalizadores (**Kanemitas** y **MCM-41**) empleados en este trabajo se prepararon de acuerdo al método descrito por Terres y Domínguez.<sup>25>32,60</sup>

#### • Obtención de la Kanemita

1.0 mol de SiO<sub>2</sub> se dispersa en 100 mL. de metanol y se mezcla con una disolución de NaOH (1 mol de NaOH en 35 mL. de H<sub>2</sub>O) a 0°C. El gel obtenido es secado a 100 °C y es calcinado a 700°C por 5.5 horas. Posteriormente, se dispersa en agua y se filtra ai vacío hasta secarse para obtener la **Kanemita**. A fin de obtener su forma porosa, 1.0 g. de kanemita se dispersa en 100 mL. de disolución al 50% de bromuro de tetrabutilamonio (TBA) y bromuro de dodeciltrirhetilamonio (DTA) y se calienta por 48 horas a reflujo a 65°C, el producto es filtrado, lavado con agua y secado a vacío; el sólido obtenido se calcina a 700°C por 5 horas en flujo de aire. Para los agentes moldeantes tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HTA), el complejo se preparó según el método establecido por R. Schmidt,<sup>60,65</sup> en el cual se sustituye la sílice por kanemita, obteniendo el complejo **HTA-Kanemita**. Para proporcionar acidez al compuesto **TBA-Kancmita**, 1 g de este se dispersa en 200 mL. de HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a distintas concentraciones (0.3, 0.5, 0.7, 1.0 y 1.5 M), y el sólido se filtra y se calcina a 500 °C por 3 horas en aire. Posteriormente, se hacen las modificaciones de las Kanemitas.

- **Obtención de Silicatos Mesoporosos MCM-41**

Los aluminosilicatos mesoestructurados del tipo **MCM-41** se sintetizaron usando diferentes tipos de sílica/tensoactivos, seguidos por la descomposición oxidativa de agentes moldeantes orgánicos.<sup>34, 46</sup> A continuación, se presenta la forma de preparación mediante dos métodos.

0 **MCM-41-7:** Este catalizador se preparó empleando aluminato de sodio como precursor de óxidos de aluminio y silicato de sodio como fuente de silicio (Baker). Estos reactivos se añaden lentamente a una disolución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bajo agitación vigorosa; después, se añade una mezcla de 5.6 g. de bromuro de dodeciltrimetilamonio (DTMA-Br) (Aldrich, 99%) con 23.3, mL. de H<sub>2</sub>O desmineralizada, se calienta a 140 °C durante 48 horas en autoclave. Por último, se filtra y seca a temperatura ambiente, se calcina a 540 °C en atmósfera de N<sub>2</sub> por 1.0 hora y después en una atmósfera de O<sub>2</sub> por 6.0 horas.

0 **MCM-41-17:** 40 g. de una disolución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMA-Br) se prepararan con el 25% de resina aniónica de intercambio A-26 (Amberly-400) y una disolución acuosa de bromuro de hexadeciltrimetilamonio C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr; después, se añaden 0.4 g. de alúmina (Catapaí-Vista Co), y se mezclan con 12.6 mL. de hidróxido de tetrametilamonio al 20% (Aldrich) y 6.1 g de sílica coloidal (Ludox) junto con 1.33 mL. de agua destilada y 25 g de silica-gel; esta mezcla es tratada similarmente a la anterior.

- **Obtención de Benciltoluenos**

0 *Preparación de los Sustratos.* Los disolventes empleados *n*-C<sup>^</sup>Hu, IVfoCO, AcOEt durante el trabajo experimental, fueron tratados en forma previa a su uso con

KM11O4/Al2O3 y manteniéndolos finalmente a reflujo durante 6 horas, para después ser destilados.

La purificación del tolueno se llevó a cabo por medio de reflujo durante 8 horas, agregando sodio metálico en presencia de benzofenona como indicador, después se destila a presión reducida. Posteriormente, todos estos reactivos se colocan en recipientes de vidrio color ámbar, manteniéndolos en una atmósfera de nitrógeno para que permanezcan anhidros la mayor parte del tiempo. El cloruro de bencilo, el cual es empleado como principal sustrato en el desarrollo de este trabajo, se emplea con una pureza de 99.8% (P eb. 177-180 °C), (p 1.100 g/cc), (PM 126.59 g/mol, Aldrich). En general, se mezclaron 2.5 mL. de tolueno con 0.25 mL. de cloruro de bencilo, se agregan de 50-100 mg de material micro o mesoporoso. La mezcla de reacción se somete a un calentamiento alcanzando su temperatura de reflujo y agitación magnética continua; una vez iniciado el reflujo se deja la reacción por un tiempo de 4 hrs. ésta se sigue por *ccf*. tomando muestras cada 30 min. Al término de la reacción, la mezcla fue filtrada con ayuda de celita, lavada con una solución de NaHCO3 5% 3x10 mL procediendo a evaluar el % de rendimiento con respecto al cloruro de bencilo alcanzados con el catalizador ( **Kanemita y MCM-41-7** ). El seguimiento de las reacciones se llevó a cabo por medio *ccf* a través de cromatofolios de gel de sílice F254, usando como revelador una lámpara de UV, vapores de yodo y/o una disolución de sulfato cérico ( CeSO<sub>4</sub>) al 1% en ácido sulfúrico. El sistema empleado como efuyente para las placas cromatográficas fue una mezcla de *n*-C<sup>^</sup>*ulhcOEt* de 9:1.

- **Regeneración de los Catalizadores**

Todo catalizador se desactiva con el transcurso del tiempo y necesita ser reusado, razón por lo que es sometido a un tratamiento apropiado que le permita alcanzar parcial o totalmente sus propiedades iniciales. El proceso de regeneración cobra mayor importancia a medida que la vida útil del catalizador es más corta. Los tratamientos más comunes son:

- Combustión de carbono depositado en la superficie.
- Barrido con gases para la desorción de venenos.
- Adición de nuevas sustancias (como disolventes).

Para el reciclado de los catalizadores **Kanemitas y MCM-41-7**, se aplicó la siguiente técnica: una cantidad determinada del material se lava varias veces con metanol, acetona, rt-hexano y cloroformo; este orden es importante, ya que la polaridad es un factor determinante para eliminar ciertos iones que se han formado en el seno del material. Finalmente, se filtra en papel ree«bt©fto y se seca en una estufa a una temperatura de 150 °C durante 24 horas. El catalizador se reutiliza en dos ocasiones en la reacción de cloruro de bencilo y tolueno, obteniendo los mismos resultados de conversión de los benciltoluenos. Se obtuvo en promedio un 89.2 y 97.6 % de rendimiento, determinándose con ello que las propiedades de acidez de la **Kanemitas y MCM-41-7** no se ven alteradas en el proceso, recuperándose casi al 100 % su actividad como catalizador.

## CAPÍTULO V

### • RESULTADOS

Se realizaron diversos ensayos para elucidar las características físicas y químicas de la **Kanemita** y **MCM-41-7** comparando sus propiedades, mediante diversas técnicas analíticas y espectroscópicas. Por otra parte, se realizó la caracterización y cuantificación de los productos de reacción, previamente se llevaron por medio las siguientes acciones.

- **Caracterización de los catalizadores.**
- **Usos y aplicaciones de los catalizadores.**
- **Obtención de benciltoluenos.**
- **Optimización de los parámetros de reacción para obtener *o* y *p*-benciltoluenos.**
- **Determinación del orden de reacción.**
- **Cálculo de la energía de activación a partir de la ecuación de Arrhenius.**

### • Caracterización de los Catalizadores

#### • **Fotomicrografía de Barrido Electrónico**

Los análisis de microscopía de barrido fueron obtenidos en un equipo de marca ZEISS modelo DSM-960.

0 *Kanemita*. La fotomicrografía de MEB correspondiente a **Kanemita** y al complejo **TBA-Kanemita** se muestran en las Figuras 13 y 14 respectivamente; se observan los cristales laminares de alta porosidad, característicos de estos materiales, pero la **TBA-Kanemita** es más porosa que la **Kanemita**, siendo un material finamente dividido y distribuido uniformemente.<sup>34,60</sup>

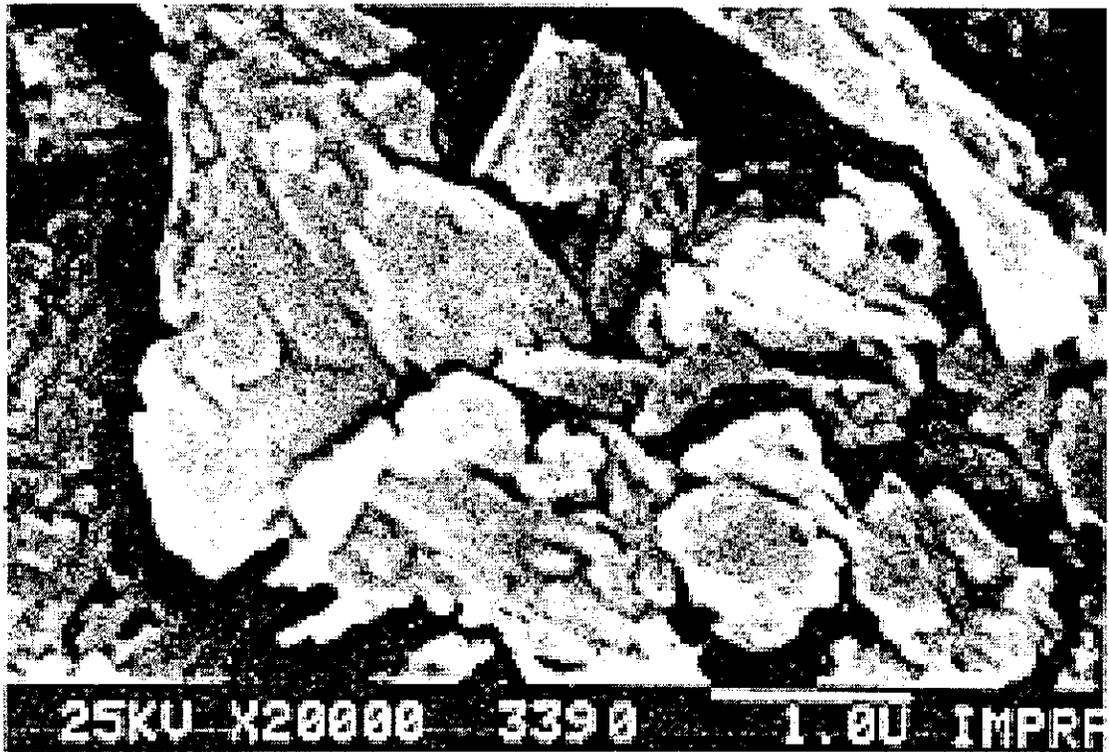


Figura 13. Fotomicrografía de barrido electrónica de alta resolución ( $\times 2 \cdot 10^5$ ) para la Kanemita.

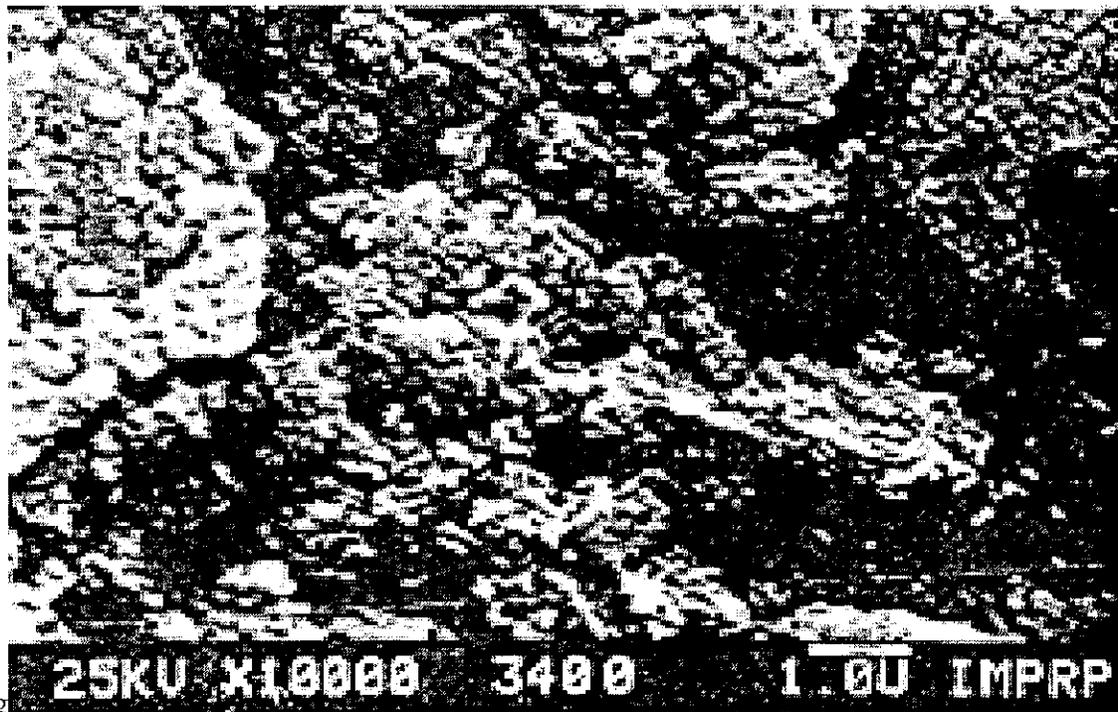
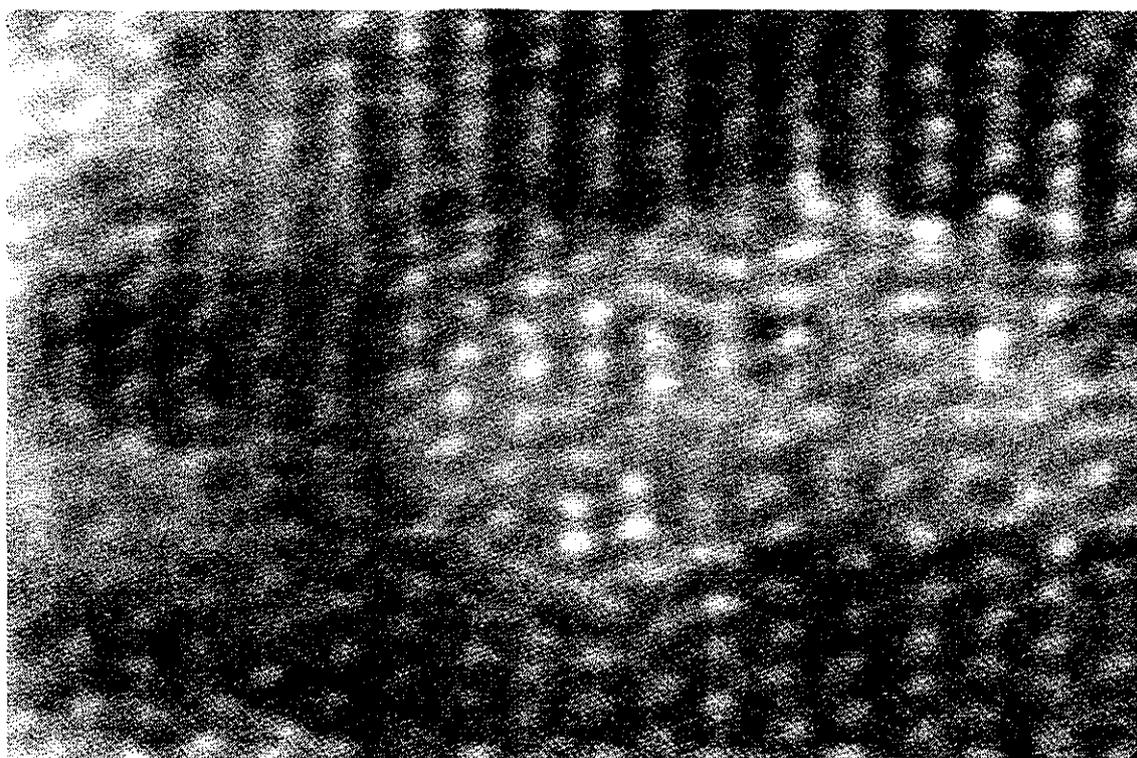


Figura 14. Fotomicrografía de barrido electrónico de alta resolución ( $\times 10^5$ ) para la Kanemita.

O *Silicato Mesoporoso* MCM-41-7. La imagen de microscopía electrónica de alta resolución (HREM), Figura 15, muestra la distribución de poros en estos materiales. La imagen de la muestra MCM-41-7 consiste en un acondicionamiento o disposición hexagonal de puntos o manchas blancas que representan mesoporos con un diámetro aproximado de 4.0 nm. También, están presentes algunos arreglos amorfos alrededor de los granos; se considera que estos materiales no son necesariamente cristalinos pero la dispersión y orden periódico de los mesoporos les confiere un carácter ordenado. El área de contraste negro entre los puntos blancos representan la fase de aluminosilicato amorfo condensado que forman las paredes del poro.<sup>46</sup>



**Figura 15.** Imagen de MCM-41-7 microscopía electrónica de alta resolución (1 cm. = 36 Å).

- **Espectrofotometría de Absorción Infrarroja**

Los espectros de infrarrojo, correspondientes a la adsorción de piridina para determinar la fuerza acida superficial, fueron obtenidos en un espectrómetro (FTIR Nicolet 7000); la muestra se preparó en pastillas autosoportadas y se empleó una celda de CaF<sub>2</sub> para realizar los experimentos.

0 *Kanemita*. La acidez de estos materiales fue monitoreada mediante espectroscopia de infrarrojo por adsorción de piridina, encontrándose que prácticamente no presenta acidez, pero conforme se va modificando, aparece algo de acidez; por ejemplo, el complejo **TBA-Kanemita** presenta acidez tipo Lewis, pero esto no es suficiente para promover una reacción catalítica vía sitios ácidos. Cuando el complejo **TBA-Kanemita** es sometido a los procesos de impregnación.

Los espectros de IR (adsorción de piridina para **Kanemita**, **TBA-Kanemita**, **H-TBA-Kanemita**, y **SO<sup>2</sup>-TBA-Kanemita**) se muestran en las Figuras 16-19. En la Figura 16 se observa que la **Kanemita** prácticamente no presenta bandas de absorción en la región de Lewis y Brønsted; en las Figuras 17-19 se muestran los espectros de IR para las distintas modificaciones de **Kanemita**, donde se observa el incremento de las bandas de adsorción de piridina en la región de Lewis y Brønsted, lo cual indica el aumento de la acidez superficial de **Kanemita** modificada (**TBA-Kanemita**, **HCl-TBA-Kanemita** y **SO<sup>2</sup>-TBA-Kanemita**).<sup>38, 109</sup>

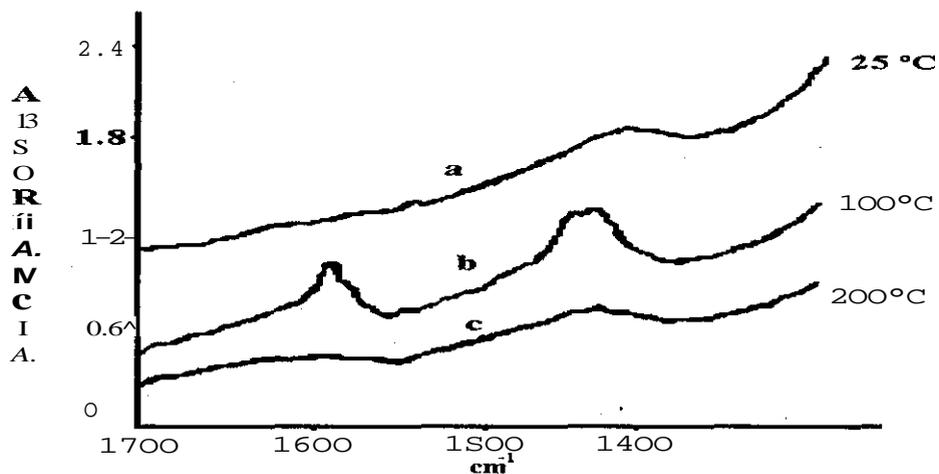


Figura 16. Espectro de absorción infrarroja de la Kanemita sin modificar: a) 25 °C, b)100°C, c)200°C.

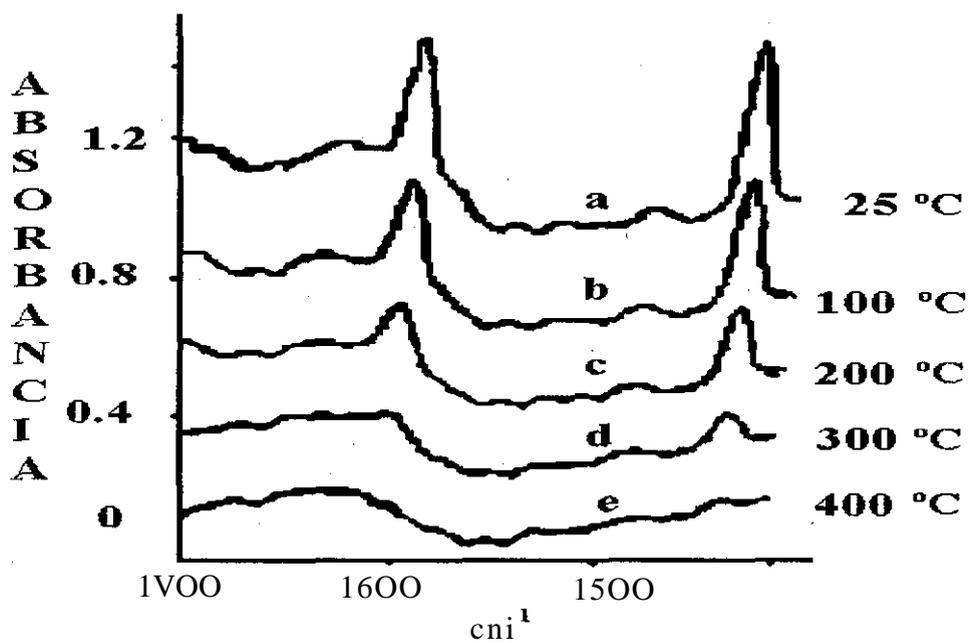


Figura 17. Espectro de absorción en el infrarrojo para la TBA-Kanemita: a) 25 °C, b)100°C, c)200°C, d)300°C ye)400°C.

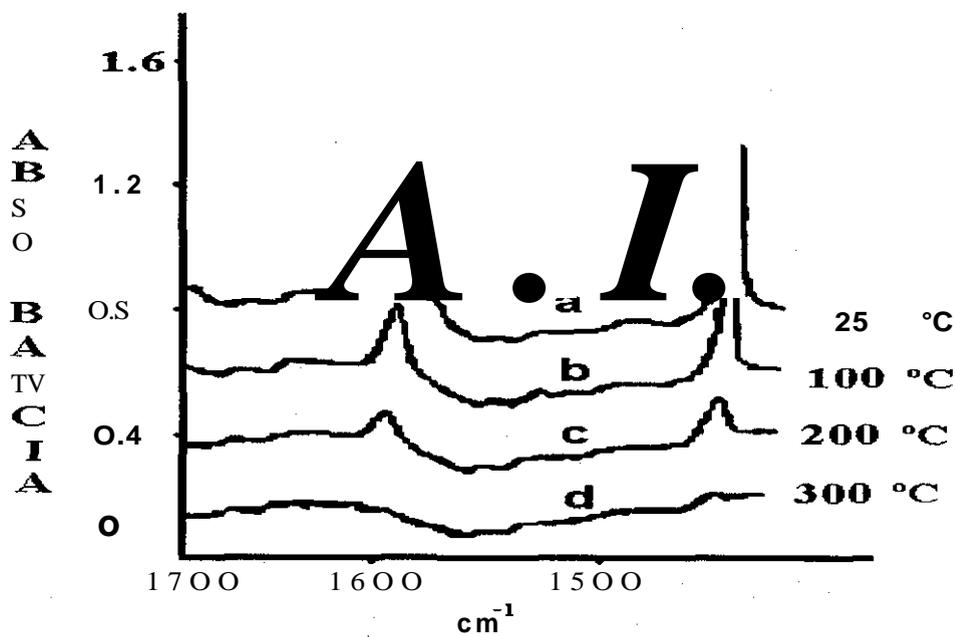


Figura 18. Espectro de absorción en el infrarrojo de H-TBA-Kanemita: a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, y d) 300 °C.

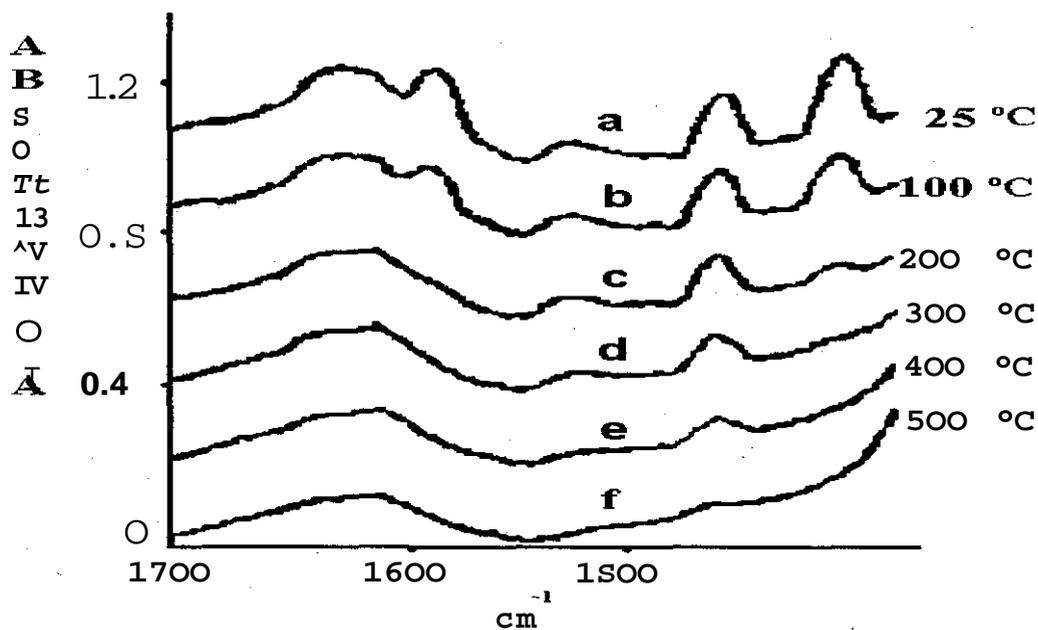


Figura 19. Espectro de absorción infrarrojo de  $\text{SO}_4^{2-}$ -TBA-Kanemita: a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C, y d) 300 °C.

O *Silicatos Mesoporosos* MCM-41-7. La cantidad de piridina adsorbida sobre cualquiera de los sitios ácidos de Brónsted o Lewis, se determinó por la ley de Beer, que indica una relación directa entre la intensidad de las bandas y la concentración de piridina. El coeficiente de extinción molar integrado que se encontró es de 3.03 cm/ $\mu$ mol para sitios de B. y 3.26 cm/ $\mu$ mol para sitios L. La superficie acida de este material fue determinada por espectro fotometría de infrarrojo con adsorción de piridina usando un espectrómetro (Nicolet-7000) y llevando a cabo los experimentos como se muestra en las Figuras 20 y 21, las que indican la acidez total de los sólidos.

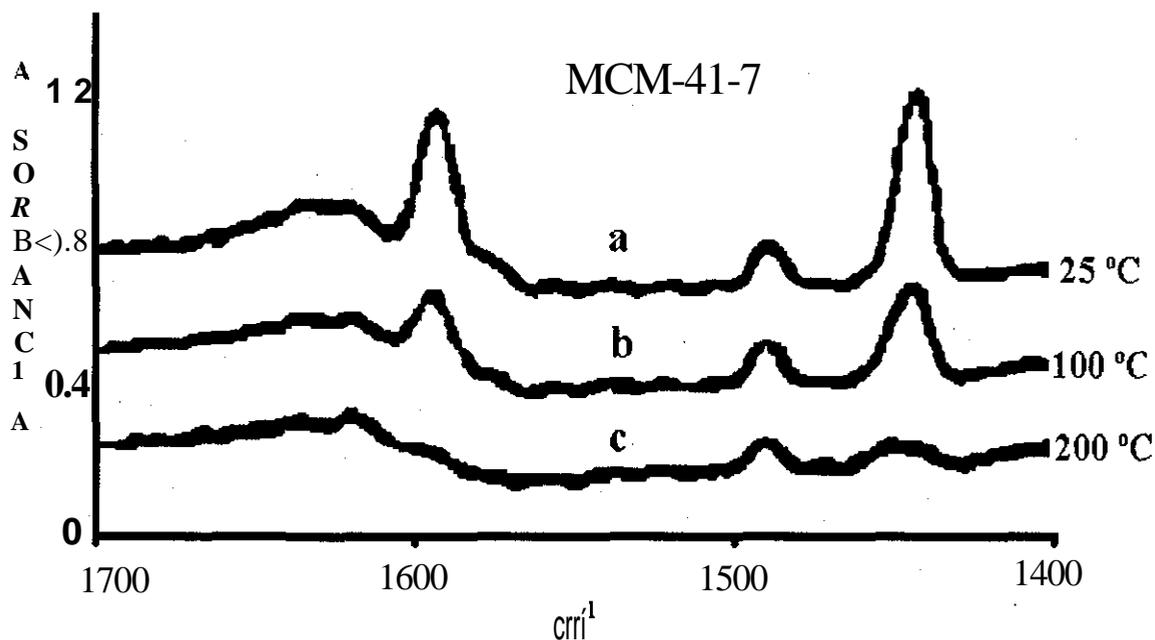


Figura 20. Espectro de absorción en el infrarrojo de piridina sobre MCM-41-7: a) 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C.

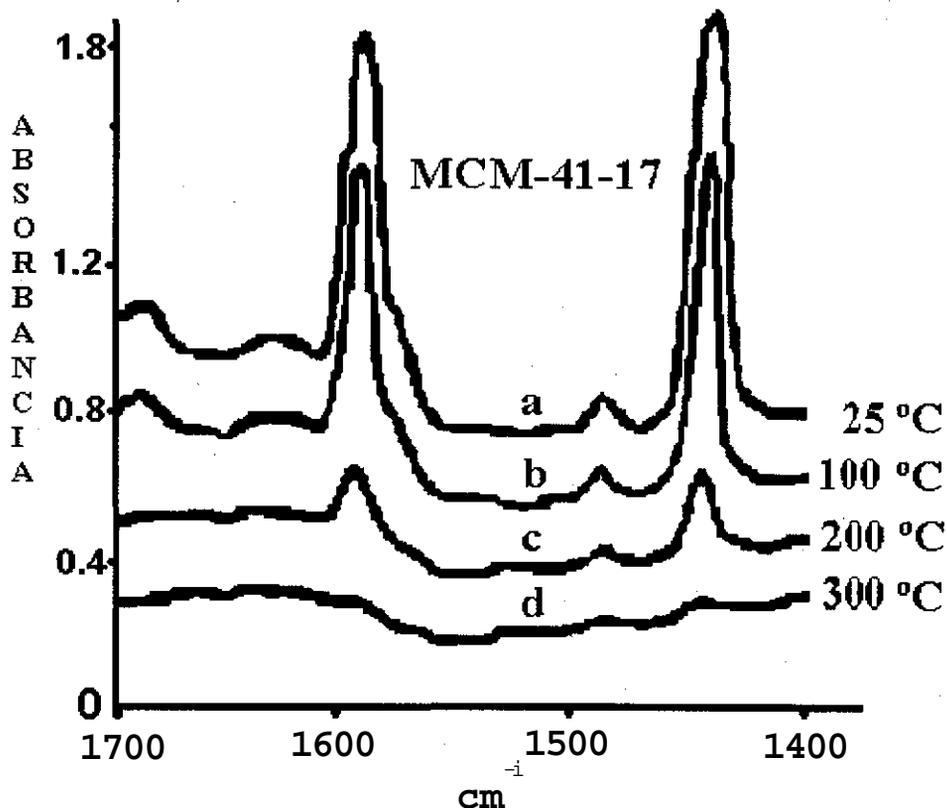


Figura 21. Espectro de absorción en el infrarrojo de piridina sobre MCM-41-17: 25 °C, b) 100 °C, c) 200 °C y d) 300 °C.

### • Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de los sólidos fueron obtenidos en un difractómetro Siemens D-500 equipado con un monocromador de grafito,  $\lambda$  ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ) = 1.54 Å en la región de bajo ángulo de ( $1.5$  a  $10^\circ$  en una escala.20), la escala angular fue ampliada para tener una mejor resolución en esta región.

0 *Kanemita*. La síntesis hidrotérmica de **Kanemita** fue verificada por el método de difracción de rayos X. Para a) **Kanemita**, b) **TBA-Kanemita** (s/calcinar) c) **Kanemita** (calcinada), de los resultados se observa que el material sólido sintetizado es altamente cristalino, con reflexión principal a un ángulo que corresponde a un valor de  $d = 10.26$  Å.

La Figura 22 b. muestra los patrones de Difracción de Rayos X ( DRX ) del complejo orgánico **TBA-Kanemita**, donde el pico principal permanece con un desplazamiento significativo en  $d = 13.05 \text{ \AA}$ . Después de llevar a cabo la calcinación del complejo a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  la estructura se contrajo y el pico principal fue desplazado a una posición  $d = 7.35 \text{ \AA}$ , Figura 22c. lo cual indica que la distancia interplanar aumenta.

Cada estructura cristalina tiene su propia y única distribución de espacios interplanares, la cual se emplea para su caracterización, y el patrón depende de las características ondulatorias de los rayos X y el espaciamiento de los planos del cristal.

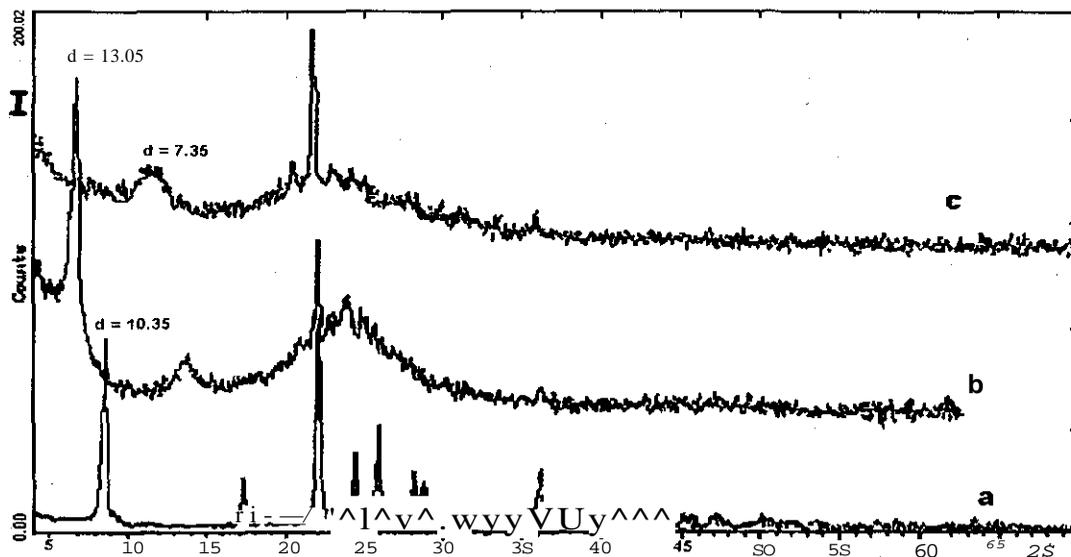


Figura 22. Difractograma de rayos X de: a) Kanemita, b) TBA-Kanemita s/calcinar c) Kanemita (calcinada).

*Kanemita. Silicatos Mesoporosos MCM-41-7 y MCM-41-17.* Los materiales mesoporosos MCM-41-7 y MCM-41-17 fueron caracterizados mediante difracción de rayos X con un equipo Siemens D 5000 y usando radiaciones  $(\text{CuK}_\alpha)=1.54 \text{ \AA}$ . La escala angular fue expresada en grados, teniendo una mejor resolución al menor ángulo en esta región, como muestra la Figura 23.

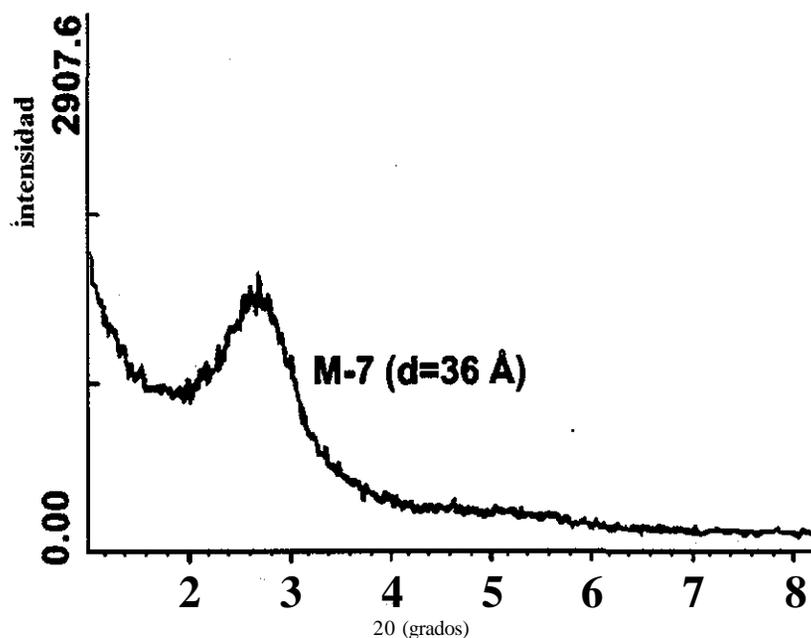


Figura. 23. Difracción de rayos X para el material MCM-41-7.

La Tabla 6 contiene los principales parámetros, Surf/Si, Si/Al y OH/Al Para cada uno de estos casos, la presencia de la fase se ha verificado por difracción de rayos X.

Tabla 6. Condiciones de preparación para los materiales mesoporosos MCM-41.

Muestra	Surf/ Si	Si/Al	OH/Si
MCM-41-7	1.2	5.7	0.28
MCM-41-17	0.5	27.6	0.52

- **Determinación de la Superficie Activa**

0 *Método de Isotermas de Brunauer, Emmety Teller (BET).* Dentro de las características de mayor importancia en los catalizadores se encuentran la textura (término utilizado comúnmente en la industria, que involucran las propiedades fisicoquímicas de superficie específica, volumen de poro y distribución de poro).<sup>60</sup>

O *Superficie Específica*, Teóricamente, se refiere al área que presenta una interfase existente en cierto medio o muestra, medida por gramo de muestra, expresada generalmente en  $m^2/g$ , determinada a partir de una isoterma de adsorción, la cual define la cantidad de gas necesario para cubrir una monocapa adsorbida físicamente a la superficie del sólido bajo estudio; se define la monocapa del gas por la meseta de la curva de volumen adsorbido graneado contra el valor de la relación de presiones  $P/P_0$ , obteniéndose de esa manera un número  $N$  de moléculas adsorbidas que definen a la monocapa completa. Uno de los métodos que con más frecuencia se utilizan para esta determinación es la adsorción de  $N_2$  a  $77.3 \text{ }^\circ K$ .

O *Volumen Específico Total de Poro*. Este se define como el volumen interno total del sólido por unidad de masa. Parte de este volumen puede estar completamente rodeado por el sólido y ser por tanto, inaccesible a una reacción catalítica. El volumen específico total de poros es el volumen máximo de un líquido que, mediante la aplicación de presión penetra dentro del sólido. En el caso de un polvo, esta definición incluye el volumen interfacial entre las partículas de polvo; en las tablas siguientes se reportan algunos resultados típicos obtenidos. Las isotermas de adsorción-desorción han sido obtenidas con un equipo Micrometrics Instrument Digisorb ASAP 2000. En las Figuras 24 y 25 se muestra la distribución del tamaño de poro de **Kanemita** y el complejo **TBA-Kanemita** respectivamente.<sup>34,64</sup>

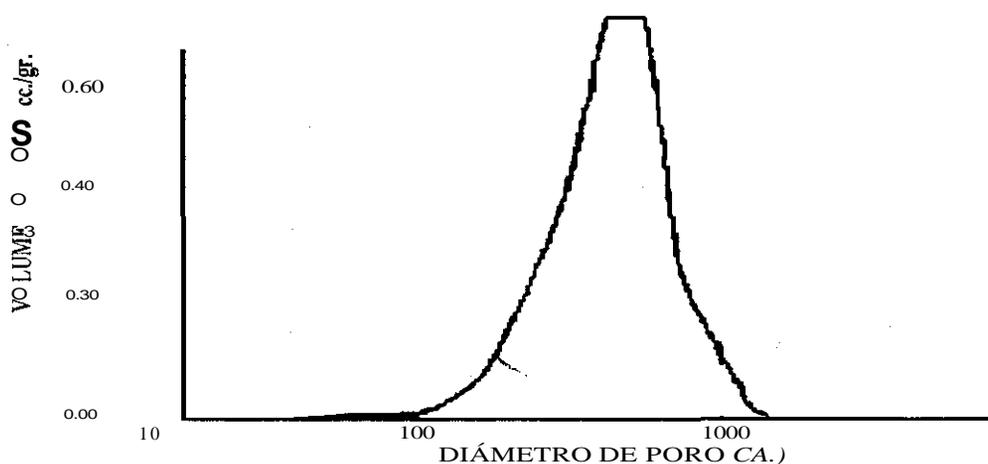


Figura 24. Distribución de tamaño de poro de **Kanemita**.

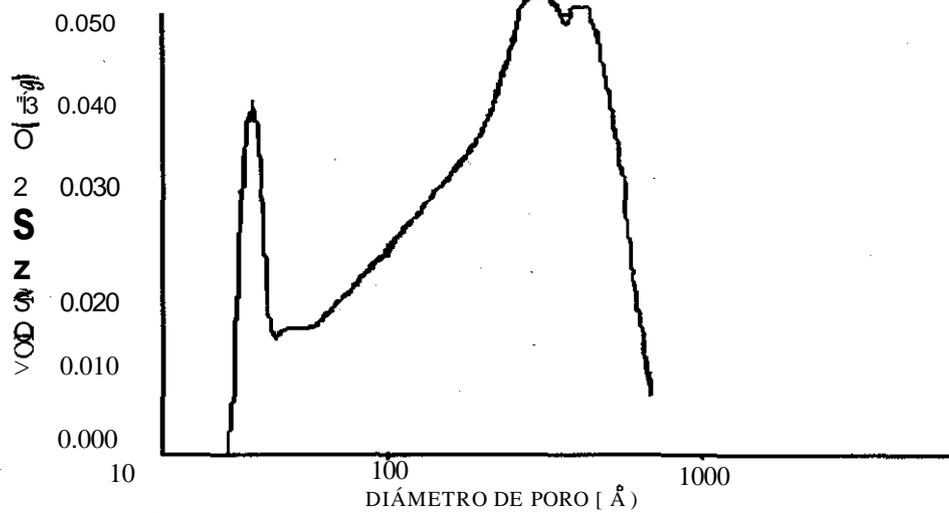


Figura 25. Distribución de tamaño de poro de TBA-Kanemita.

En la Tabla 7, se presentan las propiedades texturales de **Kanemita** y sus complejos donde se puede apreciar un cambio considerable de la fase pura de **Kanemita** en comparación a sus complejos.

Tabla 7. Propiedades texturales de silicatos laminares sintetizados.

	Área Especifica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen Total de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de Poro Å (Diámetro)
<b>Kanemita</b>	32	0.22	275
<b>TBA- Kanemita</b>	446	0.59	52
<b>DTA-Kanemita</b>	550	0.62	32
<b>HTA-Kanemita</b>	725	0.74	37.5

0 *Silicatos Mesoporosos MCM-41-7 y MCM-41-17.* Se determinaron las propiedades texturales incluyendo el área superficial (método de BET), el volumen de poro, diámetro medio de poro y tamaño de poro del material **MCM-41-7** y **MCM-41-17** usando un equipo ASAP-2000. En la Tabla 8 se presentan los valores encontrados.

Tabla.8, Propiedades texturales del catalizador MCM-41-7.

	Área Especifica (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro Medio de Poro (Å)	Tamaño de Poro (Å)
MCM-41-7	1152	1.11	32.7	36.0
MCM-4M7	1012	1.39	44.15	46

- Usos y Aplicaciones de los Catalizadores

Los resultados de diversas pruebas que se llevaron a cabo con varios silicatos laminares y aluminosilicatos mesoporosos para la obtención de benciltoluenos, se encuentran enlistados en la Tabla 9. Además, se detectó por GC-MS que la mezcla de reacción sin catalizador mostró subproductos.

En general, los benciltoluenos puros fueron obtenidos con buenos rendimientos y en tiempos de reacción cortos, por medio de un procedimiento de trabajo muy sencillo. Por consiguiente, esta nueva opción es altamente competitiva con métodos reportados en la literatura.

Tabla 9.- Silicatos laminares y aluminosilicatos mesoestructurados, catalizadores novedosos para la producción de benciltoluenos a partir de tolueno y cloruro de bencilo

Experimento	Catalizador	Rendimiento * (%)
<i>Kanemitas Modificadas</i>		
1	(H-TBA-K)0.3MHCl	99.42
2	(H-TBA-K)1.5HC1	45.29
3	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -TBA-K) 0.3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.84
4	(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -TBA-K)1.5MH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96.85
<i>Materiales MCM41</i>		
5	MCM-41-44	99.00
6	MCM-41-17	93.60
7	MCM-41-7	99.90

\*Los datos obtenidos corresponden al promedio de 3 eventos.

Por lo tanto, en base a estos resultados y en adición a la facilidad de preparación de las kanemita y materiales mesoporosos, podemos concluir que estos catalizadores son, a su vez, alternativas interesantes para la producción de *o* y *p*-benciltoluenos.

- **Determinación de la Actividad Catalítica.** Los productos purificados fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas comunes: los espectros de RMN <sup>1</sup>H fueron obtenidos en un espectrómetro Varian (Palo Alto, CA, USA) FT-200 utilizando CDCl<sub>3</sub> como disolvente y TMS como referencia interna; los espectros de EIMS (70eV) y análisis de GC-MS fueron generados empleando un espectrómetro de masas JEOL (Peabody, MA, USA) JMS AX505HA. Para la realización de los experimentos se empleó un Controlador de Temperatura Polyscience Corporation modelo 73, la obtención de los correspondientes rendimientos de reacción fueron obtenidos mediante un Cromatógrafo de Gases Varian (Palo Alto, CA, USA) Start 3400 equipado con un detector de ionización de flama y una columna capilar de 30 m x 0.53 mm. Con fase estacionaria de polietilenglicol, la proporción relativa de los productos fueron calculados asumiendo que el detector dio igual respuesta en cada uno de los experimentos.

Caracterización. La mezcla de los productos obtenidos con **H-TBA-K** y **MCM-41-7** fue caracterizada por técnicas espectroscópicas y comparados con datos publicados<sup>86</sup> RMN <sup>1</sup>H (TMS, 200 MHz) 6 ppm 2.2 (s,3H), 3-92 (s, 2H), 4.00 (s, 2H), 7.2 (m, 9H); EIMS (70 eV) m/z (% ar) 182 (48) M<sup>+</sup>, 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]/ Así mismo, se caracterizaron y cuantificaron, mediante un cromatógrafo de gases Varian Star 3400. Los respectivos tiempos de retención son (13:49 y 13:52 min.), el porcentaje del área bajo las curvas del cromatograma de gases respectivo, se determinó mediante un cálculo empírico; los resultados de esta técnica se reportan en el APÉNDICE, así como la gráfica que muestra la tendencia de la reacción.

Con respecto a los espectros de masas de *o* y *p*-benciltoluenos reportados en las Figuras 26 y 27, éstos presentaron entre sí cierta analogía, tanto en el patrón de la fragmentación

como en la abundancia relativa de cada uno de los iones, resultados congruentes dada la relación estructural de los compuestos analizados. Al respecto, el pico  $m/z$  182 con abundancia relativa del orden de 78 % asignado al ion molecular, es consistente con el peso molecular de los dos isómeros, por otra parte el pico base para ambos compuestos de  $m/z$  167 queda asignado al ion  $[M-CH_3]^+$ , presentándose también ios fragmentos  $m/z$  91 propuestos para ion tropilio, además de los iones típicos del anillo bencenico. Cabe señalar que los fragmentos  $m/z$  104 con abundancia relativa de 32 y 12 %. Sin embargo fueron de interés muy particular los fragmentos  $m/z$  con abundancia relativa de 37 y 9% proponiéndose de alguna forma correspondiente las estructuras *oyp* quinoide dicho de otra forma, a los *o*-benciltoluenos les debe corresponder el fragmento más abundante debido a que los sistemas *p*-quinoidales suelen ser termodinamicamente más estable y de gran importancia.

[ MÚSS Library Spectrum ]

Llbray : Public/NTST Entry No.: 15202 CRS Na.: 713 36-0

Name: Benzene, 1-methyl-2-(phenylmethyl)-

MW : 182 BP :  $t_f/z$  167.0 Formula : C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>

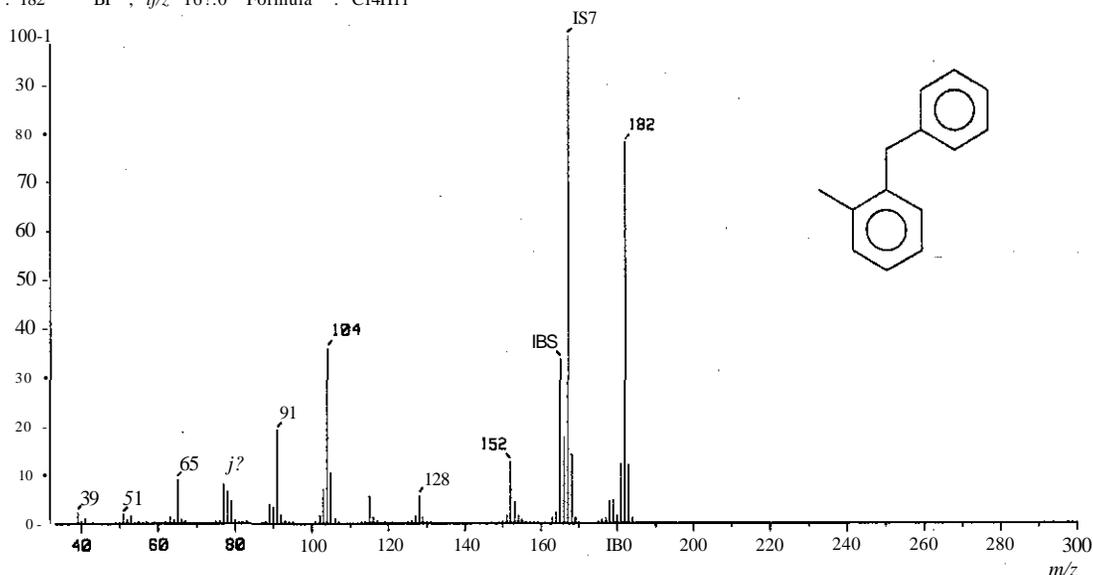


Figura 26. Espectro de masas de obenciltolueno adquirido por impacto electrónico a 70 ev.

C Mass Library Spectrum 1  
Library: Publib/NIST Entry No.: 15195 CRS No.: 620-93-7  
Name: Senzone, 1-methyl-4-(phenylmethyl)-  
MH : 192 BP : m/z 167.0 Formula : C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>

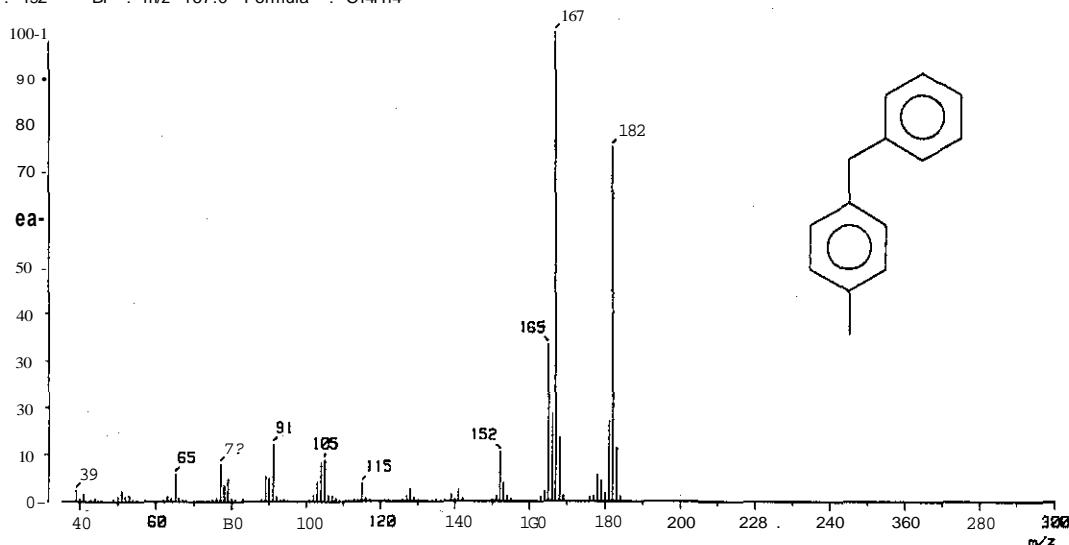


Figura 27. Espectro de masas del/j-benciltolueno adquirido por impacto electrónico a 70 ev.

#### 4 Determinación de los Parámetros de Reacción para Obtener o y/7-Benciltoluenos

Finalmente, en este trabajo se describe un conjunto de experimentos diseñados para obtener información de los productos y de los catalizadores H-TBA-K y MCM-41-7, mediante la variación de:

- La cantidad del catalizador.
- El tiempo.
- La temperatura.

Esta metodología permitió determinar las variables óptimas para describir la tendencia de la reacción y en cada experimento se reporta una lista de datos así como su tendencia.

- **Optimización del Catalizador.** Es importante indicar que para tener un conocimiento amplio de un proceso catalítico en particular, se deben optimizar los parámetros cinéticos más comunes tales como: concentración de reactivos, temperatura, tiempo de reacción, cantidad de catalizador o inhibidor así como tipo de catalizador con mayor porcentaje de conversión. Una vez caracterizados los catalizadores, se procedió a usarlos en la obtención de los benciltoluenos, se utilizaron diferentes muestras, entre ellos se tiene: la familia **H-TBA-K** y la serie **MCM-41**. De esta manera, se procedió a realizar un estudio como el antes mencionado, los resultados de los diversos experimentos se reportan en la Tabla 9.

Finalmente, el efecto de la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción fueron investigados en los casos de **MCM-41-7** y **(H-TBA-K) HCl 0.3 M**, con el fin de establecer las condiciones óptimas de reacción para estos dos catalizadores. Los resultados para la dependencia de la concentración de catalizador, la influencia del tiempo de reacción y el efecto de la temperatura en la obtención de benciltoluenos se puede observar en las Tablas 10, 11, 14 y Figuras 28, 29, 32, respectivamente. Como podemos ver el material mesoporoso **MCM-41-7** es un catalizador, tipo ácido de Lewis, altamente efectivo, el cual es una nueva opción para promover la alquilación de tolueno vía la reacción de Friedel Crafts, requiriéndose relativamente poca cantidad de catalizador, así como temperatura y tiempos de reacción bajos, para obtener buenos rendimientos; asimismo, estas características generales las podemos observar para la kanemita **(H-TBA-K) 0.3 M HCl**.

- **Optimización del Tiempo de Reacción.** Después de haber elegido el mejor catalizador en el desarrollo de las reacciones enunciadas anteriormente, se procedió a optimizar el tiempo de reacción, para lo cual se realizaron diversos experimentos en que se mantuvieron constantes la temperatura, la concentración de sustratos y la cantidad de catalizador, se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción encontrándose el tiempo óptimo de operación al cual se obtienen los máximos porcentajes reportados en la Tabla 10 y Figura 28.

**Tabla 10.** Tiempo de reacción.

Tiempo (min)	(%) Conversión MCM-41-7	(%) Conversión H-TBA-K
5.0	11.1	48.62
60.0	33.65	83.92
120.0	44.84	89.67
180.0	54.24	95.42
240.0	95.52	96.69
300.0	97.32	97.26

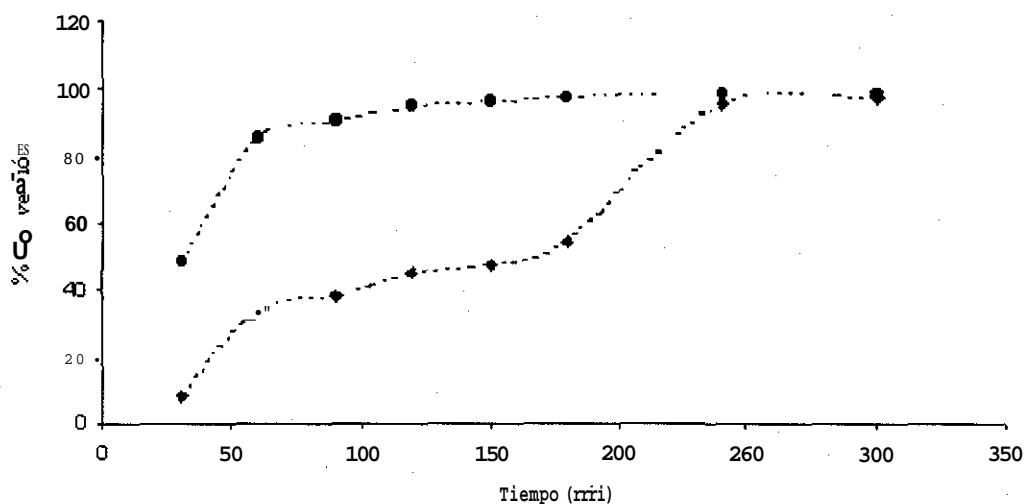
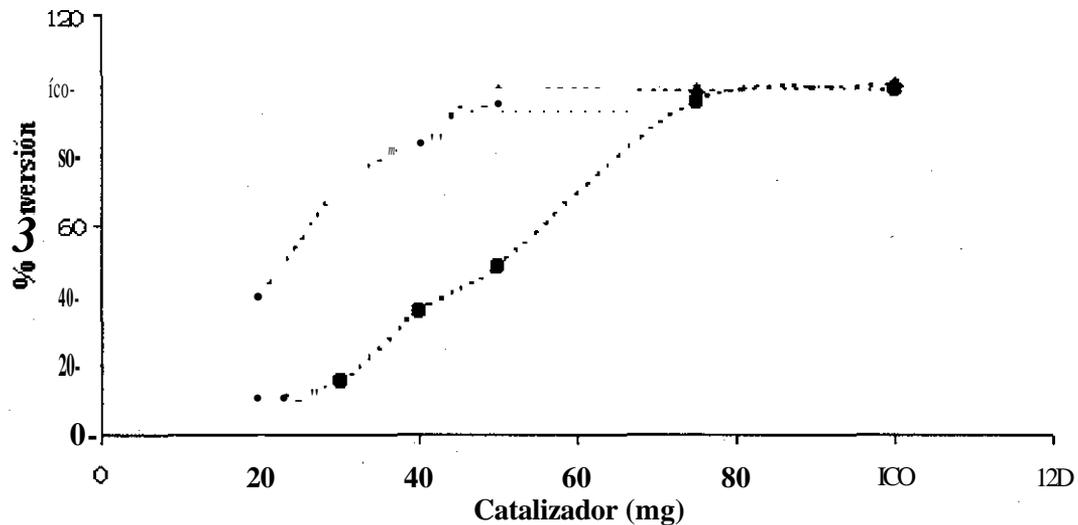


Figura 28.- Influencia del tiempo de reacción para la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 23 mmol de tolueno; 2,3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 5 h; catalizador: •MCM-41-7 50 mg y «(H-TBA-K) 0.3 M HCl 100 mg.

- **Optimización de la Cantidad de Catalizador MCM-41-7.** Una vez determinado el tiempo de reacción se procedió a optimizar la cantidad de catalizador para lo cual se realizaron diferentes experimentos en los que se mantuvo constante el tiempo y la concentración de sustrato, encontrándose la cantidad del catalizador óptimo tal y como se indica en la Tabla 11 y Figura 29.

**Tabla 11. Determinación de la cantidad óptima de catalizador MCM-41-7.**

Cantidad de catalizador (mg)	(%) Conversión	(%) Conversión
	MCM-41-7	H-TBA-K
5.0	4.24	0.58
10.0	8.77	2,87
20.0	39.66	9.89
25.0	54.12	16.67
30.0	70.56	18.57
40.0	83.94	38.73
50.0	97.32	51.91
75.0	99.06	92.09
100.0	99.86	99.97



**Figura 29.-** Dependencia de la concentración de catalizador en la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 23 mmol de tolueno; 2.3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 5 h; catalizador •MCM-41-7 50 mg y «(H-TBA-K) 0.3 M HClO<sub>0</sub>mg.

- **Optimización de la Velocidad Específica e Intrínseca.** A partir de los resultados de la Tabla 11 se puede determinar la velocidad específica e intrínseca en la formación de benciltolueno, utilizando el área específica del catalizador, cantidad en mg y el tiempo de reacción, a continuación se reportan los resultados.

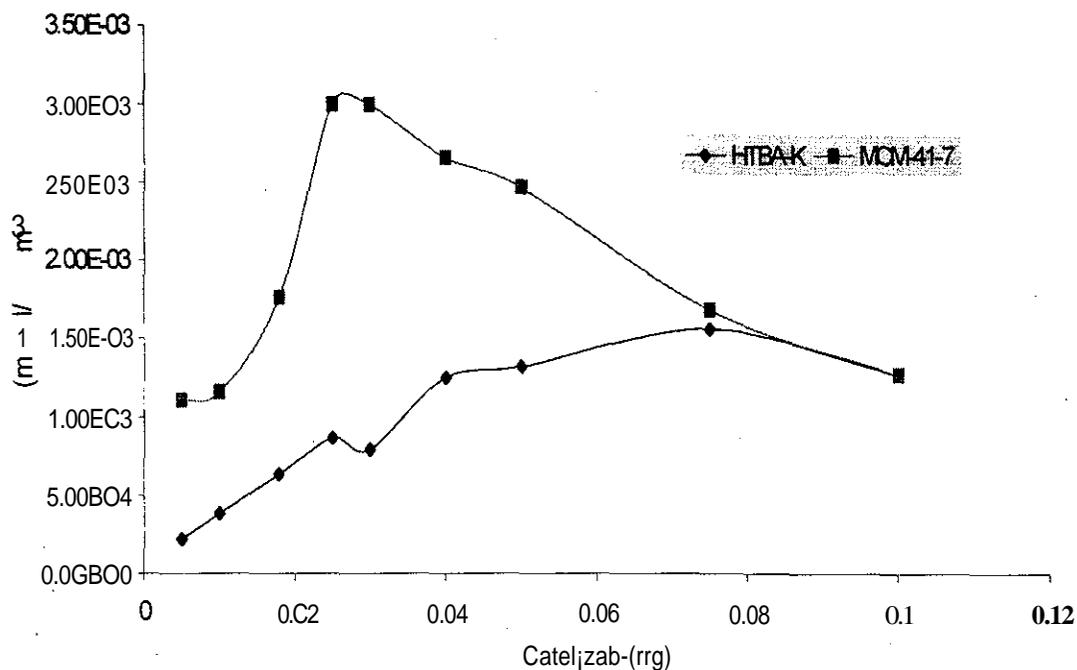
La velocidad específica, es la cantidad de mmoles de benciltolueno formados en la unidad tiempo de reacción por el área específica m<sup>2</sup> del catalizador. Por otra parte la velocidad intrínseca, se determina por los mmoles de benciltolueno formados por mg de catalizador en un tiempo de reacción. La representación gráfica de estas velocidades se muestran en las Figuras 30 y 31.

**Tabla 12.** Datos comparativos de velocidad intrínseca utilizando el catalizador **MCM-41-7** o **H-TBA-K**

g de Catalizador	*mmoles de B.	"mmoles de B.	**velocidad int.	** velocidad int
	MCM-41-7-	H-TBA-K	mmol/s mg. cat	mmol/s mg. cat
0.005	0.10	0.02	<b>1.11x 10<sup>3</sup></b>	2.22x 10 <sup>4</sup>
0.100	0.21	0.07	1.16x 10 <sup>3</sup>	3,88x10 <sup>4</sup>
0.200	0.92	0.23	2.55x 10 <sup>-3</sup>	6.38x 10 <sup>4</sup>
0.025	1.25	0.37	3.0x 10 <sup>-3</sup>	8.66x 10 <sup>4</sup>
0.030	1.62	0.43	3.0x 10 <sup>-3</sup>	7.96x 10 <sup>4</sup>
0.040	1.93	0.90	2.66x 10 <sup>3</sup>	1.25x10 <sup>3</sup>
0.050	2.23	1.19	2.47x 10 <sup>3</sup>	1.32x10 <sup>3</sup>
0.075	2.28	2.11	1.68x10 <sup>3</sup>	1.56x10 <sup>3</sup>
0.100	2.29	2.29	1.27x10 <sup>3</sup>	1.27x10 <sup>3</sup>

\* milimoles de benciltolueno formados utilizando los catalizadores **MCM-41-7** y **H-TBA-K**.

\*\* velocidad intrínseca en mmoles/seg. mg. de catalizador



**Figura 30.** Tendencia de la velocidad intrínseca para la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 23 mmoles de tolueno; 2.3 mmoles de cloruro de bencilo; tiempo 18000 segundos; catalizador •MCM-41-7 50 mg y «(H-TBA-K) 0.3 M HCl 100 mg.

**Tabla 13.** Datos comparativos de velocidad específica utilizando catalizador MCM-41-7 y H-TBA-K

g. de Catalizador	* mmoles de B.	* mmoles de B.	** rapidez esp.	** rapidez esp.
	MCM-41-7-	H-TBA-K	mmol/s m <sup>2</sup>	mmol/s m <sup>2</sup>
0.005	0.10	0.02	4.82x 10 <sup>9</sup>	2.49x 10 <sup>9</sup>
0.010	0.21	0.07	1.01x10 <sup>-8</sup>	8.68x 10 <sup>9</sup>
0.020	0.92	0.23	4.43x 10 <sup>8</sup>	2.85x 10 <sup>8</sup>
0.025	1.25	0.37	6.5x10 <sup>8</sup>	3.72x10 <sup>8</sup>
0.030	1.62	0.43	7.25x 10 <sup>8</sup>	5.33x 10 <sup>8</sup>
0.040	1.93	0.90	9.30x 10 <sup>8</sup>	1.11x10 <sup>8</sup>
0.050	2.23	1.19	1.07x10 <sup>7</sup>	1.47x10 <sup>7</sup>
0.075	2.28	2.11	1.09x10 <sup>7</sup>	2.61x 10 <sup>-1</sup>
0.100	2.29	2.29	1.01x10 <sup>7</sup>	2.83x10 <sup>7</sup>

\* mmoles de benciltolueno formados utilizando los catalizadores MCM-41-7 y H-TBA-K.

\*\* velocidad específica en mmoles g. de catalizador /s. m<sup>2</sup>.

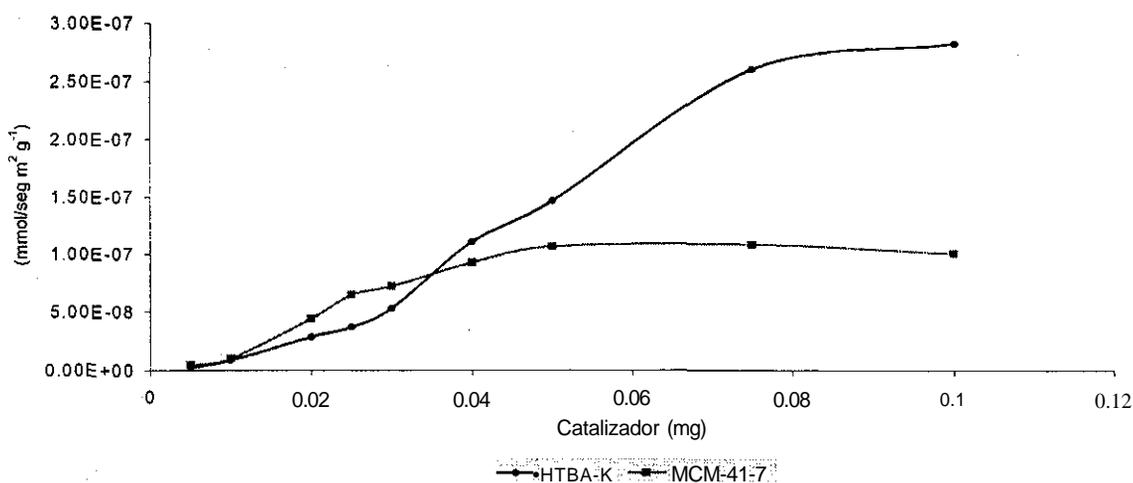


Figura 31. Tendencia de la velocidad especifica para la formación de benciltoluenos: temperatura de reflujo; 23 mmoles de tolueno; 2.3 mmoles de cloruro de bencilo; tiempo 18000 segundos; catalizador •MCM-41-7 50 mg y "(H-TBA-K) 0.3 M HCl 100 mg.

- **Determinación de la Temperatura Óptima de Reacción.** Se llevaron a cabo una serie de reacciones en las cuales se mantuvieron fijas las variables tiempo, cantidad de catalizador, así como la concentración de sustratos durante todo el desarrollo experimental del trabajo; variando la temperatura de reacción de cada uno de los experimentos obteniendo los siguientes resultados.

**Tabla 14.** Determinación de temperatura óptima de reacción.

Temperatura (° C)	Conversión (%)	
	MCM-41-7	H-TBA-K
35.0	1.26	.099
40.0	3.94	1.18
50.0	4.45	2.18
60.0	5.06	4.69
70.0	6.07	6.06
80.0	22.89	17.95
90.0	94.46	38.89
100.0	99.76	99.89

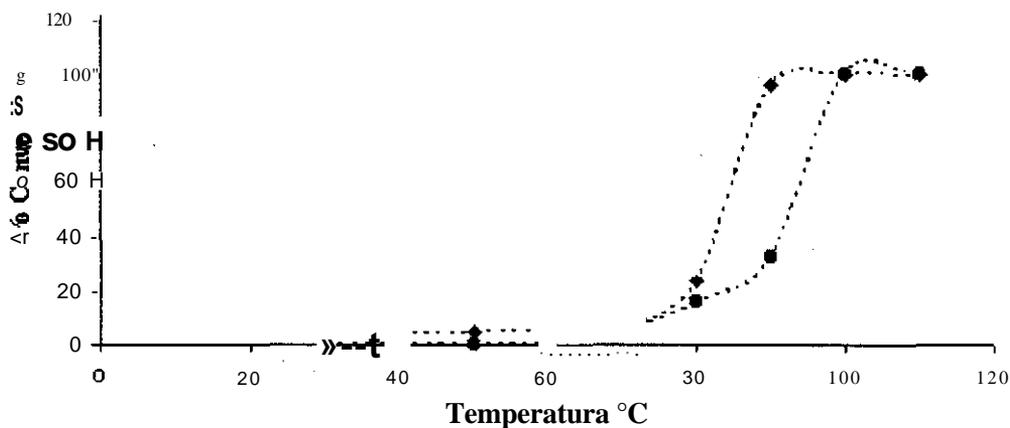


Figura 32. Efecto de la temperatura en la formación de benciltoíuenos: 23 mmol de tolueno; 2.3 mmol de cloruro de bencilo; tiempo de reacción 5 h; catalizador •MCM-41-7 50 mg y •(H-TBA-K) 0.3 M HCl 100 mg.

• **Factor Dependiente de la Temperatura en la Reacción Química.** Para muchas reacciones y, en particular, para las reacciones elementales la expresión de la rapidez puede escribirse como un producto de un factor dependiente de la temperatura por otro dependiente de la composición.

$$r = f(T) f(\text{composición})$$

$$r = k f(\text{composición})$$

Para la mayoría de estas reacciones se ha encontrado que el factor dependiente de la temperatura se ajusta a la ecuación de Arrhenius.

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

En donde

$k$  = Es la constante de velocidad de una reacción.

$A$  = Es una constante (el término preexponencial).

$e$  = Base de los logaritmos naturales.

$E_a$  = Energía de activación.

$R$  = Constantes de los gases ideales 1.987 cal/ K mol.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La  $k_r$  de velocidad es una característica de cada reacción en particular, la energía de activación,  $E_a$  es la energía cinética mínima que deben poseer las moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan, el efecto de la temperatura sobre la velocidad de la reacción viene dada por la energía de activación y por el nivel de temperatura, los siguientes resultados indican la energía de activación. De donde se deduce lo siguiente :

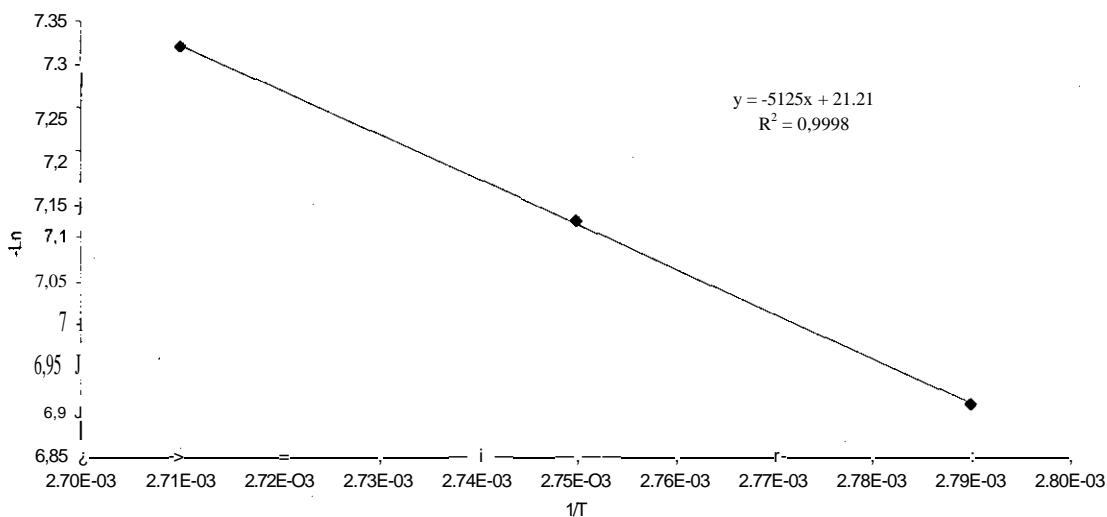
Si se cumple la ecuación de Arrhenius, al graficar  $\ln k_r$  frente a  $1/T$  se obtiene una recta cuya pendiente se usa para obtener la energía de activación.

- **Determinación de la Energía de Activación**

La energía de activación para la reacción se determinó en el intervalo de temperatura 90-100 °C aplicando la ecuación de Arrhenius. A continuación se proporcionan los datos experimentales obtenidos (Tabla 15, Figura 33).

**Tabla 15.-** Datos para determinar la energía de activación.

<b>Temperatura</b>	<b>Constante de velocidad</b>		
<b>T = °K</b>	<b><math>k_T =</math> mmoles/s.</b>	<b>1/T</b>	<b><math>\ln k_r</math></b>
363	$8.03 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-3}$	7.12
368	$6.60 \times 10^{-4}$	$2.71 \times 10^{-3}$	7.32
373	$5.56 \times 10^{-4}$	$2.60 \times 10^{-3}$	7.49



**Figura 33.** Representación gráfica de  $1/T$  contra  $\ln k_r$  que determina la energía de activación en la formación de benciltoluenos.

Determinación de la energía de activación para la formación de benciltoluenos, utilizando la cantidad óptima del catalizador **MCM-41-7**.

$$E_a = 5125 (1.98 \text{ cal / mol K})(398 \text{ K}) = 4.038705 \times 10^6 \text{ cal / mol} = 4.083 \times 10^3 \text{ Kcal.}$$

Este valor es típico para este tipo de reacciones.

- **Orden de Reacción**

La determinación del orden de reacción con respecto a los reactivos (tolueno, cloruro de bencilo) y el producto (benciltolueno), es uno de los objetivos básicos de esta investigación. A efecto de calcular el orden de reacción, se emplearon las áreas de cada una de las curvas obtenidas que, son proporcionales a la cantidad de cada reactivo o producto ver (apéndice). Encontramos que la rapidez con que transcurre la reacción, en la que intervienen las sustancias A, B, C y D. puede darse por una expresión del tipo siguiente.



$$r = k C_A^a C_B^b C_C^c \quad a + b + c + d = i$$

donde a, b, c y d no han de estar necesariamente relacionadas con los coeficientes estequiométricos. El *orden total n de reacción* con respecto a A, B, C o D es la suma de los exponentes a que están elevadas las concentraciones. Así que la reacción es de orden "a" con respecto a A, de orden "b" con respecto a B, y de orden global n. Por otra parte, r es la velocidad de reacción y k es el coeficiente cinético o constante de velocidad. Para simplificar el manejo de los datos experimentales se proponen las siguientes consideraciones.

Para obtener fácilmente el orden de reacción de uno de los reactivos, se hace que las demás concentraciones, sean igual a la unidad excepto la del reactivo en estudio. Las sustancias reaccionantes son: A. tolueno, B. cloruro de bencilo C. catalizador (H-TBA-K o MCM-41-7) D. o y p-benciltoluenos, Por otro lado, si la concentración, de tolueno y del catalizador se encuentran en exceso respecto al cloruro de bencilo, éste será el reactivo limitante. Según la ley de acción de masas, la velocidad de cualquier reacción monomolecular debe ser en cualquier instante t proporcional a la concentración del cloruro de bencilo presente en ese momento, es decir:

$$-r_A = -\frac{dC_B}{dt} = k C_B^n$$

El orden n no puede calcularse directamente a partir de la ecuación anterior, sino que ha de determinarse por prueba y error. Para un valor supuesto de  $n = 1$  se calcula k para todos y cada uno de los puntos; el valor de n que de mínima variación en k es el valor de n buscado. Los valores de k obtenidos se reportan en las Tablas. 16, 17; y en las Figuras 34 y 35, de esto se concluye que el orden de reacción supuesto,  $n = 1$  se cumple.

**Tabla 16.** Determinación de la constante de velocidad de reacción con una ecuación cinética de primer orden,  $n = 1$  para la obtención *o* y *p*-benciltoluenos utilizando el catalizador MCM-41-7.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$-\ln(1-X_A)$	$k$ (mol/min) x 60 = mol/s.
30.0	11.10	-0.11	$3.9 \times 10^0$
60.0	33.65	-0.41	$6.8 \times 10^{-3}$
90.0	39.72	-0.50	$5.6 \times 10^0$
120.0	44.84	-0.59	$4.9 \times 10^0$
150.0	51.24	-0.66	$4.4 \times 10^0$
180.0	56.32	-0.84	$4.5 \times 10^0$
210.0	77.83	-1.5	$7.1 \times 10^0$
240.0	89.52	-2.25	$9.3 \times 10^0$
270.0	99.18	-4.80	$1.7 \times 10^2$
300.0	99.62	-5.57	$1.8 \times 10^2$

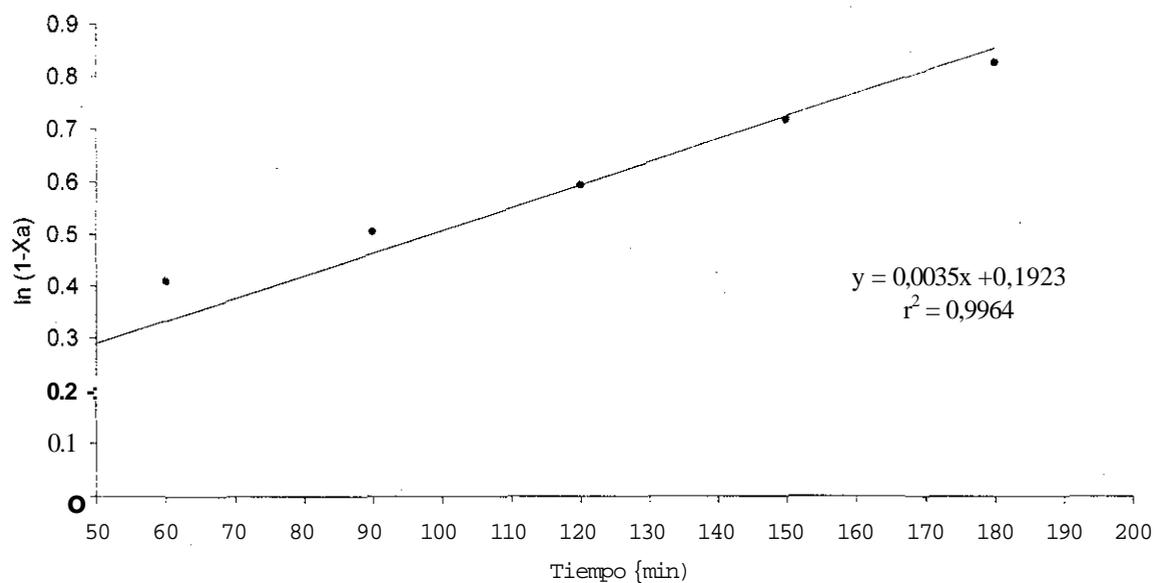
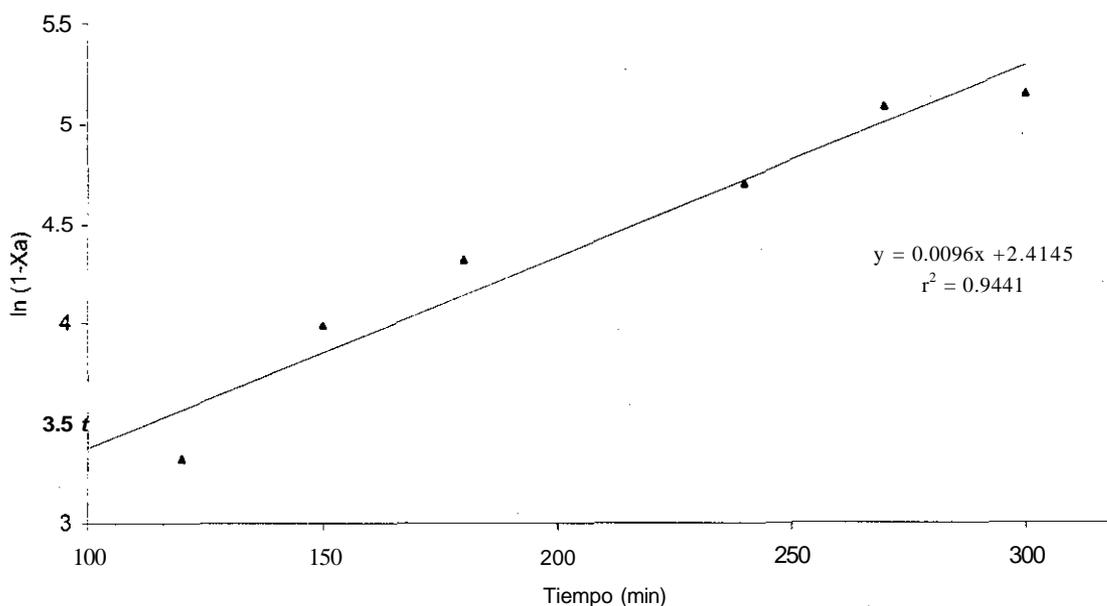


Figura 34. Gráfica indicativa para la obtención de *orto* y *para*-benciltoluenos empleando: MCM-41-7 como catalizador, con base en una ecuación cinética de primer orden.

**Tabla 17.** Determinación de la constante de velocidad de reacción con una ecuación cinética de primer orden,  $n = 1$  para la obtención *o* y *p*-benciltoluenos utilizando (H-TBA-K) 0.3 M HCl.

Tiempo (min)	Conversión (%)	$-\ln(1-X_A)$	$k$ (mol/min) x 60 = mol/s.
30.0	52.19	0.4781	$2.46 \times 10^{-2}$
60.0	85.54	0.1455	$3.21 \times 10^{-2}$
90.0	89.09	0.1091	$2.46 \times 10^{-2}$
120.0	96.39	0.0361	$2.76 \times 10^{-2}$
150.0	98.15	0.0185	$2.65 \times 10^{-2}$
180.0	98.67	0.0133	$2.32 \times 10^{-2}$
210	98.79	0.0124	$2.09 \times 10^{-2}$
240.0	99.10	0.009	$1.96 \times 10^{-2}$
270.0	99.38	0.0062	$1.88 \times 10^{-2}$
300.0	99.42	0.0058	$1.71 \times 10^{-2}$



**Figura 35.** Gráfica indicativa para la obtención de *orto* y *para*-benciltoluenos empleando: (H-TBA-K) 0.3 M HCl como catalizador, con base en una ecuación cinética de primer orden.

• **Teoría de la velocidad absoluta de reacción.** La teoría de la velocidad absoluta de reacciones llamada también frecuentemente la teoría de estado de transición, se basa en la mecánica estadística y presenta otra aproximación a la cinética para las reacciones. Esta teoría postula que las moléculas, antes de realizar una reacción, deben formar un complejo activado en equilibrio con los reactivos y que la velocidad de una reacción cualquiera está dada por la descomposición de dicho complejo para formar productos. Así, si una molécula A se combina con otra B, las etapas que se postulan se representan mediante el siguiente esquema.



En el complejo activado se supone que posee ciertas propiedades de las moléculas originales, y también cierta estabilidad temporal. Con estas ideas básicas, Eyring fue capaz de demostrar que la constante equilibrio y otras propiedades termodinámicas del estado activado, de cualquier reacción sin distinción de grado molecular u orden, están basadas en las ecuaciones siguientes.

$k = RT/Nh \cdot K^*$ <p>R = <math>8.314 \times 10^7</math> ergios/grado-mol</p> <p>N = 22.4 moles</p> <p><math>h = 6.62 \times 10^{-27}</math> erg/seg</p> <p>Constante de equilibrio <math>K^*</math></p> <p>Entalpía <math>AH^*</math></p> $AH^* = 4.083 \times 10^3 - (1.98 \times 10^{-3})(368^\circ K)$ <p>Entropía</p> $\ln k = \ln RT/Nh + AS^*/R - AH^*/RT$	$AH^* = E_a - RT$ <p>Constante de la velocidad de reacción a la</p> <p>T = 368 K</p> $k = 2.35 \times 10^{-2}$ <p><math>E_a = 4.083 \times 10^3</math> Kcal/mol</p> $K^* = 3.09 \times 10^{-35}$ <p><math>AH^* = 4082</math> Kcal.</p> <p><math>AS^* = 590.11</math> Kcal/mol K</p>
--	---

## CAPÍTULO VI

### • DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se sintetizó el silicato de sodio hidratado **Kanemita** bajo condiciones hidrotérmicas; así modificarlo, para obtener los complejos **TBA-Kanemita**, **DTA-Kanemita** y **HTA-Kanemita**, se mejoró su estabilidad térmica, además de elevar su área específica térmica, de 32 m<sup>2</sup>/g para la **Kanemita** a 446m<sup>2</sup>/g, para **TBA-K** de 550 m<sup>2</sup>/g, **DTA-K**, 725m<sup>2</sup>/g, para **HTA-K**. La distancia interplanar para la TBA-K es de 10.25 Å, mientras que para HTA-K es de 37 Å, que es muy similar a los materiales mesoporosos. Cabe aclarar que los poros pequeños no aportan más de 20 % del área específica, la cual, en su mayoría, se debe a mesoporos. Los sólidos sintetizados no presentan acidez superficial, se logró modificar esta propiedad al intercambiar HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con los complejos de **Kanemita**. Las propiedades superficiales de los materiales mesoporosos han sido mostrados en la Tabla 6 y Figuras 22 y 23.

Después del descubrimiento, en 1992 por Kresge y colaboradores de sólidos mesoporosos, denominados MCM-41, se han presentado distintos trabajos de investigación sobre la caracterización, mecanismo de formación, síntesis de nuevos materiales basados en el concepto de síntesis de **MCM-41**, control de la morfología, las aplicaciones de **MCM-41** y materiales mesoporosos relacionados.<sup>19</sup> Estas investigaciones deben aportar importantes resultados en lo referente a la síntesis, el mecanismo de formación y control de la morfología de estos nuevos materiales mesoporosos. Con la aparición de estos materiales de mallas inorgánicas de poros grandes y simetría ordenada, se abrió una perspectiva muy interesante en el desarrollo de nuevos materiales para transformación, separación y producción de moléculas grandes.

De los experimentos que se efectuaron para determinar la acidez de Lewis así como la de Brónsted-Lówry. Usando infrarrojo, en las Figuras 16-19 (TBA-K) y 20-21 para MCM-41-7, 17 se observan las bandas propias de absorción por coordinación de silicio con diferentes metales y en particular con el aluminio en  $1448$  y  $1454\text{ cm}^{-1}$  con lo que se explica el carácter ácido Lewis (L-Py), a su vez se observa a  $1521\text{ cm}^{-1}$  las bandas atribuidas para sitios ácidos de Brónsted (B-Py). En general resulta que la acidez total, así como las particulares de Lewis y Brónsted-Lówry, disminuyen conforme se incrementa la temperatura en el sistema; asimismo, es muy notoria la diferencia entre los dos tipos de acidez, lo cual es evidente por comparación de las intensidades de sus respectivas bandas de absorción AIB ( $1521\text{ cm}^{-1}$ ) vs AIL ( $1521\text{ cm}^{-1}$ )

La obtención de los compuestos de MCM-41, se realizó con distintas condiciones de síntesis: a diferentes relaciones de  $\text{SiO}_2/\text{CTAB}$  ( bromuro de cetiltrimetilamonio), variando el tipo de precursor de  $\text{SiO}_2$  así como distintas concentraciones de los tensoactivos; el intervalo de temperatura usado fue  $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ; lo anterior; ha permitido la obtención de dichos materiales de formación. El problema para determinar el mecanismo de formación se complica en el intervalo de temperatura en que se trabaja normalmente ( $100\text{-}150\text{ }^\circ\text{C}$ ), ya que no se pueden realizar mediciones *in situ* debido a las diferentes etapas de formación. Además, la gran variedad de precursores que pueden ser utilizados en la síntesis dificulta uniformar el criterio sobre el mecanismo que explique las propiedades superficiales y estructurales de estos materiales.

## Benciltoluenos

Dada la importancia industrial de los arilmetanos, así como la posibilidad de aprovechar el carácter ácido de los materiales microporosos y mesoporosos de Lewis, y por consiguiente resaltar su actividad catalítica en reacciones de Friedel y Crafts, fue como surgió el interés por desarrollar opciones diversas y nuevas para la formación de benciltoluenos (Figura 1), propósito cubierto adecuadamente durante el desarrollo experimental de esta tesis.

En la primera fase, se llevó a cabo una serie de experimentos con el propósito de generar nuevas alternativas para la obtención de los benciltoluenos; como consecuencia, se obtuvieron los resultados que se resumieron en las Tablas 9-11, 14, así como en las Figuras 28, 29, 32. En general los rendimientos y tiempos de reacción fueron aceptables y por ende competitivos con otros datos a conocer previamente en la literatura (Tablas 4, 5).

Dada la importancia de los benciltoluenos, así como los catalizadores utilizados en este trabajo, se realizó un estudio catalítico y cinético de la reacción de tolueno, cloruro de bencilo, lo cual se demostró mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

De las fotomicrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de la **Kanemita**, se pudo observar que los cristales presentan alta porosidad y la **H-TBA-K** es más porosa que la **Kanemita** normal. De las Figuras 13 y 14 se pudo observar figuras tipo hojuelas de maíz que adquieren las partículas obtenidas de estos materiales. Por otra parte, la microscopía de alta resolución presenta arreglos hexagonales de los poros de para el material MCM-41-7.

La acidez obtenida por espectroscopia de infrarrojo mediante el método de adsorción de piridina mostró que la **H-TBA-K** presenta poca acidez del tipo de Lewis, mientras que la **Kanemita** no presenta acidez. Sin embargo, al analizar la **H-TBA-K** deshidratada, se encontró un gran aumento en la acidez.

En las Figuras 17-19 se observaron las modificación de las bandas de adsorción en función de la temperatura, hasta que a 400 °C prácticamente desaparece dichas bandas, sólo cuando la piridina adsorbida en los sitios ácidos se ha evaporado. Lo anterior, se representa para la **TBA-Kanemita**, la **H-TBA-K**,  $\text{SO}_4^{2-}\text{-TBA-K}$ .

Cuando se analizaron los resultados de los materiales **MCM-41-7** y **MCM-41-17** se encontró que el primero presenta un Difractograma con un pico a 2.3 grados, 20, lo que corresponde a una distancia  $d = 36 \text{ \AA}$  de separación entre capas.

Al determinar la superficie activa, se encontró que la **Kan emita** tiene poros en un intervalo de los 100 a los 1000  $\text{\AA}$ , mientras que la TBA-Kanemita presenta poros de 40 a 60  $\text{\AA}$  y otros poros entre 10 y 850  $\text{\AA}$ , con áreas superficiales indicadas en el siguiente orden **Kanemita < TBA-K < DTA-K < HTA-K**

Los silicatos mesoporosos **MCM-41-7** y **MCM-41-17** presentan una área superficial muy semejante, lo mismo que su volumen de poro, aunque el tamaño de poro es mayor para el **MCM-41-17** que para el **MCM-41-7**

## **Conclusiones**

El presente trabajo permitió encontrar una metodología de preparación de **HTBA-Kanemita** y **MCM- 41-7**, por intercalación de tensoactivos. Los sólidos obtenidos presentan una estabilidad térmica media y notables características ácidas. Sin embargo, su empleo como catalizadores se ve limitada a reacciones de rompimiento debido a su alta acidez de Lewis. No obstante, se podría considerar su utilización para la intercalación con pilares mixtos eligiendo los cationes adecuados, así, podrían prepararse sólidos mucho más versátiles para su aplicación en otros tipos de procesos.

Debido a las características de los catalizadores que se estudiaron en este trabajo, se encontró que para hacer una correcta caracterización de la fase que se obtenga, así como la determinación de sus características, es necesario la combinación de las tres técnicas básicas de caracterización.

- Difracción de rayos X.
- Microscopia electrónica de alta resolución.
- Determinación de propiedades texturales.

Con base a los experimentos realizados con este tipo de catalizadores, se concluye que estos presenta características de acidez, y área superficial aceptable de lo cual depende que se lleven a cabo las reacciones para obtener los bencitoluenos. Por lo antes expuesto, tanto la **Kanemita** como el **MCM-41-7** pueden actuar como catalizadores ácido de Lewis.

Mediante el uso de los catalizadores (**Kanemita** y **MCM-41-7**), se demostró la facilidad de obtener bencitoluenos. Los rendimientos y el tiempo de reacción en los experimentos desarrollados en este trabajo son competitivos con los métodos reportados en la literatura. Cabe señalar que este tipo de materiales permite obtener otros compuestos de gran tamaño requeridos en la creciente práctica de la química fina.

Se recomienda llevar a cabo la aplicación de estos catalizadores en otro tipo de reacciones donde se requiera un catalizador con características de ácido de Lewis, tomando como base la similitud de la reacción llevada a cabo.

Por último, es apropiado resaltar la calidad académica del trabajo realizado debido a la aceptación de una publicación emanada de los resultados correspondientes:

- **ARTÍCULO**

En base a los datos presentados anteriormente se publicó el artículo:

Benzyltoluenes Promotion with Layered Silicates and Mesoporous Aluminosilicates, G. Arroyo, B. Francisco, O. Noguez, R. Miranda, J. M. Aceves, J. M. Domínguez, F. Delgado, *American Laboratory News*, **galley proffs**, (2000).

- Difracción de rayos X.
- Microscopia electrónica de alta resolución.
- Determinación de propiedades texturales.

Con base a los experimentos realizados con este tipo de catalizadores, se concluye que estos presenta características de acidez, y área superficial aceptable de lo cual depende que se lleven a cabo las reacciones para obtener los bencitoluenos. Por lo antes expuesto, tanto la **Kanemita** como el **MCM-41-7** pueden actuar como catalizadores ácido de Lewis.

Mediante el uso de los catalizadores (**Kanemita** y **MCM-41-7**), se demostró la facilidad de obtener bencitoluenos. Los rendimientos y el tiempo de reacción en los experimentos desarrollados en este trabajo son competitivos con los métodos reportados en la literatura. Cabe señalar que este tipo de materiales permite obtener otros compuestos de gran tamaño requeridos en la creciente práctica de la química fina.

Se recomienda llevar a cabo la aplicación de estos catalizadores en otro tipo de reacciones donde se requiera un catalizador con características de ácido de Lewis, tomando como base la similitud de la reacción llevada a cabo.

Por último, es apropiado resaltar la calidad académica del trabajo realizado debido a la aceptación de una publicación emanada de los resultados correspondientes:

- **ARTÍCULO**

En base a los datos presentados anteriormente se publico el articulo:

Benzyltoluenes Promotion with Layered Silicates and Mesoporous Aluminosilicates, G. Arroyo, B. Francisco, O. Noguez, R. Miranda, J. M. Aceves, J. M. Domínguez, F. Delgado, *American Laboratory News*, **galley proffs**, (2000).

AMERICAN LABORATORY  
INTERNATIONAL LABORATORY  
AMERICAN CLINICAL LABORATORY  
EUROPEAN CUNICAL LABORATORY  
AMERICAN ENVIRONMENTAL LABORATORY  
AMERICAN BIOTECHNOLOGY LABORATORY  
INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY LABORATORY

INTERNATIONAL SCIENTIFIC COMMUNICATIONS INC

March 24, 1999

Prof. Gabriel A. Arroyo  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Departamento de Ciencias Químicas  
Campus 1  
Estado de México C.P. 54740

Dear Prof. Arroyo:

The paper by you, et al., entitled, "Benzyltoluenes Promotion With Layered Silicates and Mesostructured Aluminosilicates,"<sup>11</sup> has been accepted for publication in *American Laboratory News (ALN)*.

The paper has been scheduled to appear in a future issue, and you will receive galley proofs for review prior to publication. In order to begin work on your article, it is imperative that you sign the enclosed Author Release form and mail/fax to us immediately.

Thank you for your contribution to our journal.

Very truly yours,



Brian Howard, Ph.D.  
Editor in Chief

BH/plw

Ene.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# BENZYL TOLUENES PROMOTION WITH LAYERED SILICATES AND MESOSTRUCTURED ALUMINOSILICATES.

Gabriel A. Arroyo \*, Bernardo Franciscot, Olivia Noguez, Rene Miranda, , Juan M. Aceves, José M. Domínguez, Francisco **Delgado**.

*MSc B. Francisco, MSc O. Noguez, Dr. R. Miranda, Dr. G.A. Arroyo, Dr. J. M. Aceves* are with the Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán-Universidad Nacional Autónoma de México, Av. 1 de Mayo s/n Cuautitlán Izcalli, Estado de México, C. P. 54740 tel 00 52 5 6232056, fax 00 52 5 6232037 e-mail garToyo@servidor.unam.mx. *Dr. J.M. Domínguez* is with the Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Lázaro Cárdenas 152 Gcia. Catálisis y Materiales, 007730 México D.F. *Dr. F. Delgado* is with the Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Instituto Politécnico Nacional, Prolongación Carpió y Plan de Ayala, Col. Casco de Santo Tomás, México, D.F. CP 11340, Tel 7-29-63-00 ext 62413, e-mail fdelgado@woodward.enb.ipn.mx.

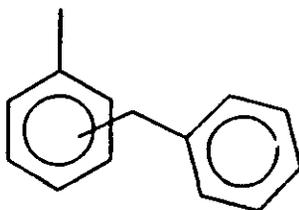
## Abstract

Several hydrous layered silicates, modified kan emites, and various mesoporous materials, aluminosilicates, were hydrothermally synthesized, and then evaluated as new catalysts for obtaining benzytoluenes. In addition the dependence of the catalyst concentration, the influence of the reaction time and the effect of the temperature were also studied.

## Introduction

The family of hydrous layered silicates includes natural minerals such as kanemite<sup>1</sup>, NaHSi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O a sodium hydrated silicate with laminated structure that shows large possibilities in catalysis due to its structural and superficial characteristics as well as to its facile synthesis<sup>3-4</sup>.

In relation to this subject and due to the importance that represents for the industry, this paper deals with the potential of **Kanemite** and **mesoporous materials** to induce the one pot promotion of benzytoluenes 1 from simple reagents, toluene and benzylchloride. It is worth mentioning, that the target molecules are largely employed as insulating oils in high-voltage electrical devices<sup>5</sup> and as high octane fuels for aircraft engines<sup>6</sup>, among others uses<sup>7</sup>.



1

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

These new catalytic **materials** offer considerable advantages over conventional homogeneous acid catalysts, in particular the products are acquired after simple filtration of the catalyst. Conversely, the common Friedel-Crafts alkylation using typical Lewis acids, generally affords complex reaction mixtures requiring laborious work-up to isolate the products<sup>8</sup>; furthermore they are highly toxic, pollutants of the environment and of high-cost<sup>9</sup>. Thus, layered silicates and aluminosilicates represent an important alternative as new heterogeneous catalysts for the production of the target molecules.

\* Corresponding author; Contract/grant sponsor: DGAPA-UNAM; Contract/grant number PAPIIT-IN215598. † Taken in part from the MSc Thesis of B. Francisco at FESC-UNAM.

## Experimental

**General features.**- Toluene (Aldrich) was dried prior to use ( $\text{Na}^0$  /benzoph.<sup>^</sup>none). The benzylchloride was also purchased from Aldrich and used as received. The modified kanemites and mesoporous materials were synthesized using previously reported procedures<sup>3,10</sup>. Purified products were characterized by spectroscopic means:  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded in a Varian (Palo Alto, CA, USA) FT-200 spectrometer using  $\text{CDCl}_3$  as solvent and TMS as internal reference; EIMS (70 ev) spectra and GC-MS analysis were obtained using a JEOL (Peabody, MA, USA) • JMS AX505HA\* mass spectrometer. For the optimization of the experiments a Polyscience Corporation Temperature Controller Model 73 was employed, the corresponding formation in percent data were acquired by a Varian(Palo Alto, CA, USA) Gas Chromatographer Stard 3400 equipped with a flame ionization detector and a 30 m x 0.53 mm column packed with polyethylenglicol, the relative proportion of the products were calculated assuming that the detector gave equal response for each experiment.

**Benzyltoluenes.**- To 2.5 ml of anhydrous toluene were added 0.25 ml of benzylchloride and 100 mg of catalyst, followed by magnetic stirring under reflux during 4 hrs. The reactions were monitored by GC-MS until the total disappearance of the reagent. The reaction mixture was filtered on a celite bed, washed with  $\text{NaHCO}_3$  5 % (3 X 10' ml), the organic phase was dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anh.), and then the remaining toluene was eliminated under reduced pressure, finally the product was purified by column chromatography. The mixture of *ortho* and *para* -benzyltoluenes was\* characterized by spectroscopic means and compared with reported data<sup>9</sup>:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ , 2000 MHz) Sppm 2.2(S, 3H), 2.32(S, 3H), 3.92(S, 2H); 4(S, 2H), • ?(m, 9H); EIMS(70 ev) m/z (% ra) 182(48) M-, 91(100) [ $\text{C}_7\text{H}_7$ ]\*.

## Results and Discussions

The results of several experiments performed with various layered silicates and mesostructured aluminosilicates. In order to obtain the benzyltoluenes are summarized in the table. In addition the reaction crude mixture showed no by-products, as detected by GC-MS.

In general, good yields and pure compounds were obtained at low reaction times, being the work-up procedures very simple. Consequently these new options are highly competitive with those methods previously provided in the literature.

Table.- Layered silicates and mesostructured aluminosilicates, novel catalyst for the p-duction of benzyltoluenes.

Entry	Catalyst	Yield* (%)
	Modified <i>Kanemites</i>	
1	(H-TBA-K) 0.3 M HCl	99.42
2	(H-TBA-K) 1.5 HCl	45.29
3	( $\text{SO}_4^{3-}$ -TBA-K) 0.3 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	1.84
4	( $\text{SO}_4^{\text{a-}}$ -TBA-K) 1.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$	96.85
	<i>Mesoporous ^fatenats</i>	
5	MCM-44	99.00
6	MCM-17	93.60
7	MCM-7	99.90

- The obtained data correspond to the average of 3 events.

Consequently, these results in addition to the easy of preparation of the kanemites and mesoporous material led us to conclude that these catalysts are interesting alternatives for the production of *ortho* and para-benzyltoluenes.

Finally, the effect of the catalyst concentration, the time and the temperature of reaction were investigated in the cases of MCM-7 and (H-TBA-K) 0.3 M HCl, in order to establish the corresponding optimum reaction conditions for these two novel catalysts. Thus the results of: the dependence of catalyst concentration, the influence of the reaction time and the effect of the temperature on the promotion of the benzyltoluene are reported in figures 1-3 respectively. As can be seen the mesoporous material (MCM-7) is a higher effective Lewis - catalyst to promote these new options of Friedel-Crafts toluene alkylation, since it required less concentration, 50 mg, as well as lower temperatures and reaction times to acquire better yields, all this in comparison to the kanemitic moiety, (H-TBA-K) 0.3 M HCl.

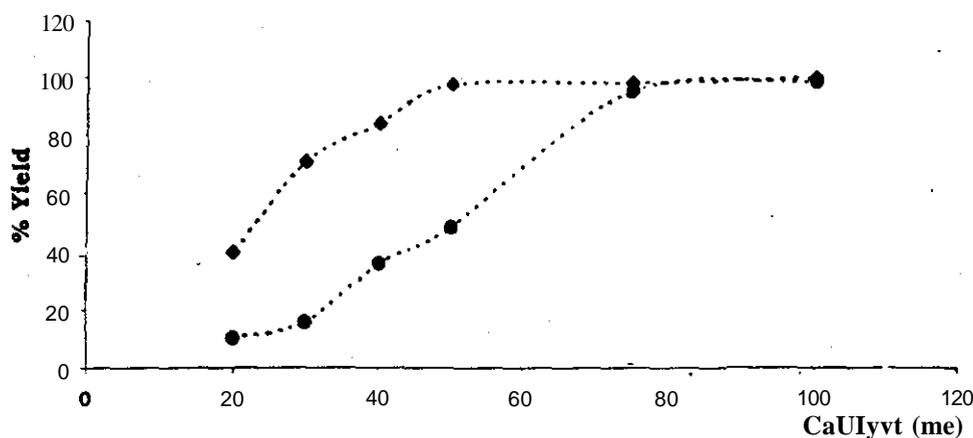


Figure 1.- Dependence of catalyst concentration on the formation of benzyltoluenes; reflux temperature, toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 5 h; catalyst: • MCM-7 and • (H-TBA-K) 0.3 M HCL

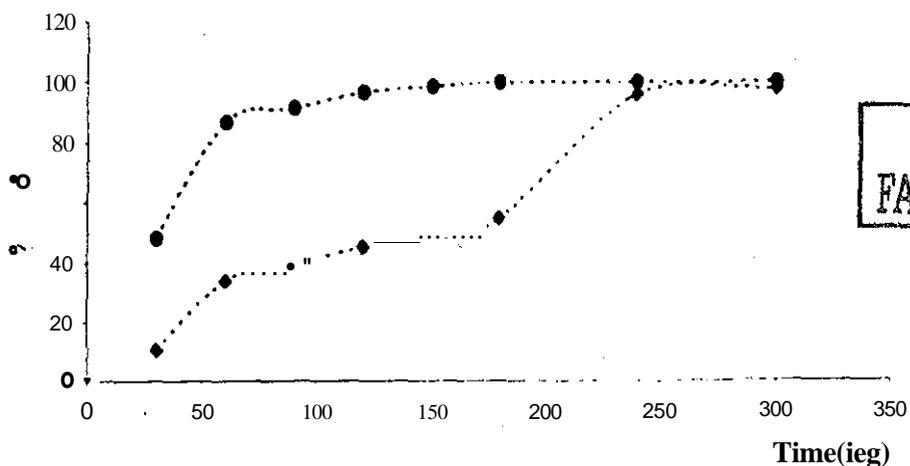


Figure 2-- Influence of the reaction time on the rate of benzyltoluene formation; reflux temperature; toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 5 h, catalyst: • MCM-7-50 mg and • (H-TBA-K) 0.3 M HCl-100 mg.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

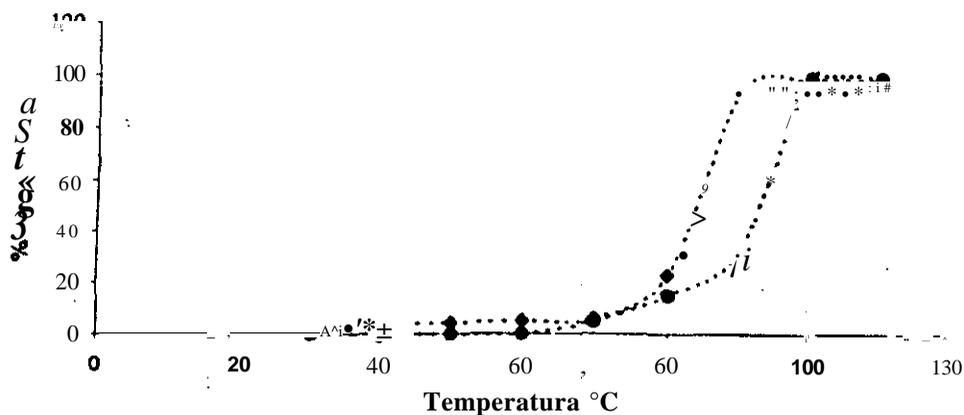


Figure 3.- Effect of temperature on benzyltoluene formation; toluene 23 mmol; benzylchloride 2.3 mmol; reaction time 4 h; catalyst MCM-T-50 ragand • (H-TBA-K) 0.3 M HCl-100 mg.

## References

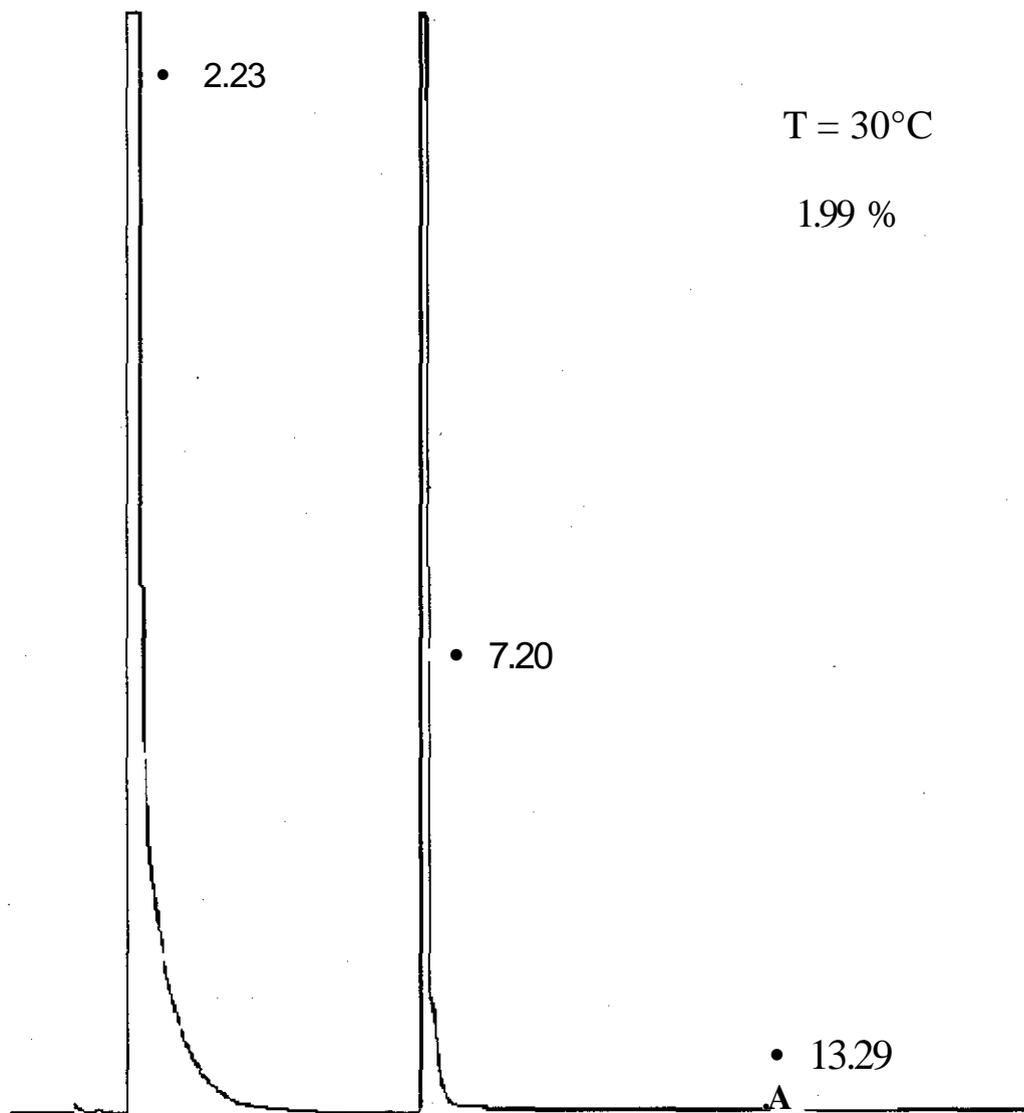
- 1) Jochen, Z. and Maglione, G.F., *Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.*, 95, 371(1972)
- 2) Terres, E., Domínguez, J.M., "Synthesis and Modifications Of Layered Silicates : Kanemite and Megadite" Symp. *Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Materials*, Div. Petr. Chem. Inc. 20<sup>th</sup> NatL Meet. ACS. Anaheim CA., U.S.A. april 2-7, 261<sub>f</sub> (1995).
- 3) Yanigisawa, T., Shimizu, T-, Kuroda, K. and Kato, C, *BuH Chem. Soc Jpn.* 988<sub>i</sub> (1990).
- 4) Wong, S. T. and Cheng, S., *Chem. Mater.*, 5. 770, (1993).
- 5) Berger, N. and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul*, EJ-21 59, (1986).
- 6) Lanneck, J. H. and Wise, P. H., *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech Na(eS?* 17, 2230,(1950).
- 7) Fu, X., He, M., Ui Q. and Luo. B., *Synth Commun.*, 21 1273, (1991).
- 8) Berger, N, and Jay, P., *IEEE Trans. Electr. Insul*, EJ-21 59, (1986); Lanneck, J.H; and Wise, P. H., *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech Notes*, 17 2230, (1950).
- 9) Salmón, M., Miranda, R. and Angeles, E., *J. Chem, Soc, Chem Commun.*, 1188, (1990); *High Lights Chem. and Ind.*, 26 (1991); *The Janssen Chimica Catalog / Handbook of Fine Chemicals for Research and Industry*, 23, 317, 37, (1993-1994); Miranda, R., Aceves, J. M., Corona-Cortés, H., Domínguez, J. M., Cabrera A., and Salmón, M., *Synth Commun.*, 24; 727, (1994).
- 10) Terrés, E., Ramírez, S.S., Domínguez, J.M., Montoya, A., Navarrete, J., and Gómez-Cisneros, M., *Microporous and Macroporous Materials; Materials Research Society; Symposium Proceedings Volume 431*, page 111; Sympósiu April 8-11, 1996, San Francisco CA. USA.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

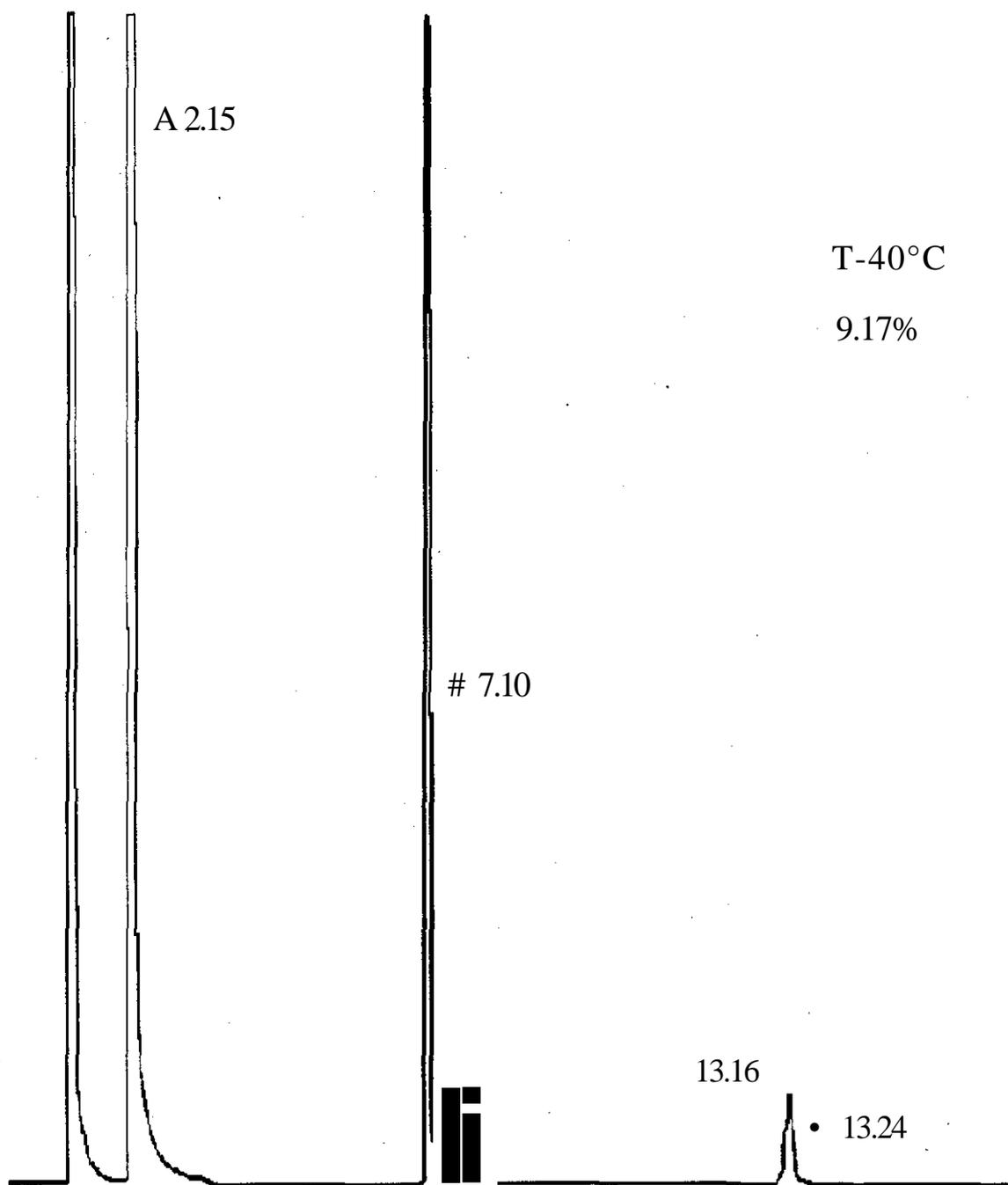
## • APÉNDICE A

Dado que no es recomendable incluir todos los cromatogramas de gases adquiridos durante, el desarrollo experimental del trabajo, solo se muestra una serie que representa a un experimento específico; este tuvo como objetivo particular optimizar la temperatura de reacción. La información correspondiente se encuentra estructurada de la siguiente manera:

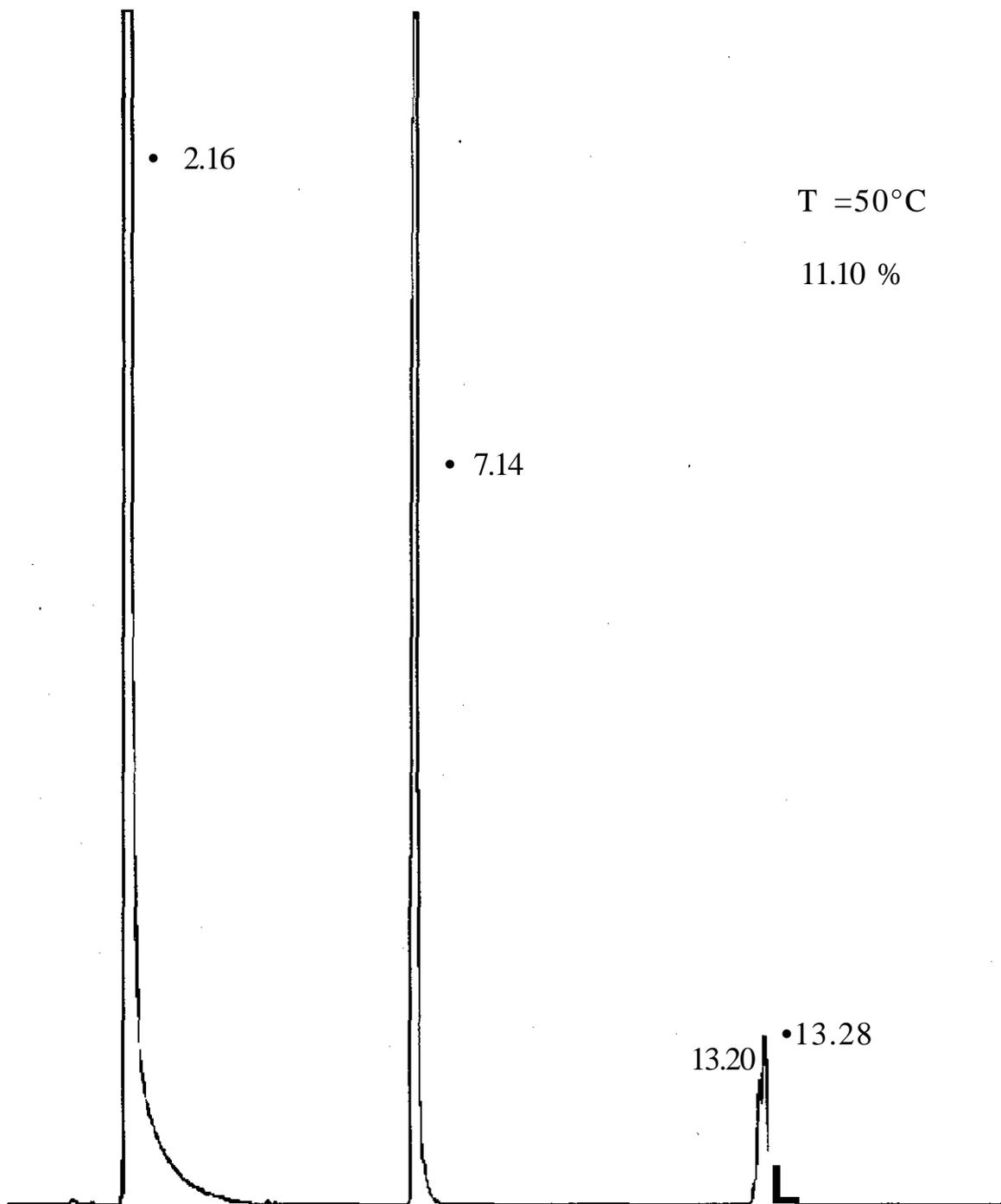
- A cada cromatograma se le asignó un número en la parte inferior al centro.
- Por debajo de la indicación anterior se encuentra el nombre del catalizador empleado, para esta serie de experimentos, el MCM-41-7.
- En el mismo renglón se anotó la cantidad empleada de catalizador, siendo ésta de 50 mg.
- De manera especial, en cada cromatograma se incluye la temperatura a la cual se realizó el experimento ( comenzando desde 30 °C, con un aumento progresivo de 10 °C hasta un a temperatura final de 90 °C ).
- Finalmente, en cada cromatograma se asignan los tiempos de retención correspondientes, tanto para los reactivos como para la mezcla de benciltoluenos, así como los respectivos porcentajes de formación.



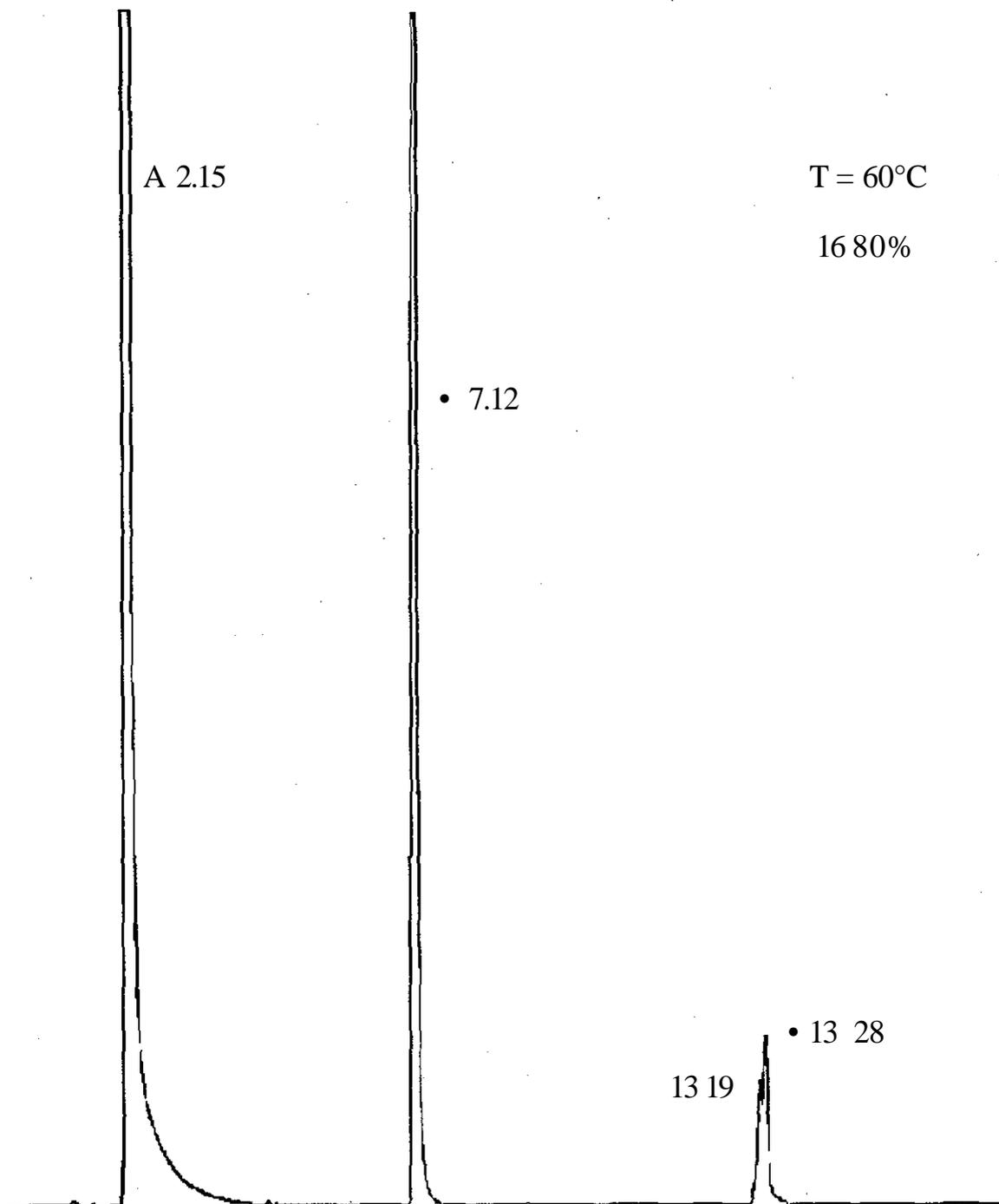
**Figura 36.** Cromatograma 1. Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 ml, de  $C_7H_8$ ? 0.25 ml, de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . A tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 30 °C



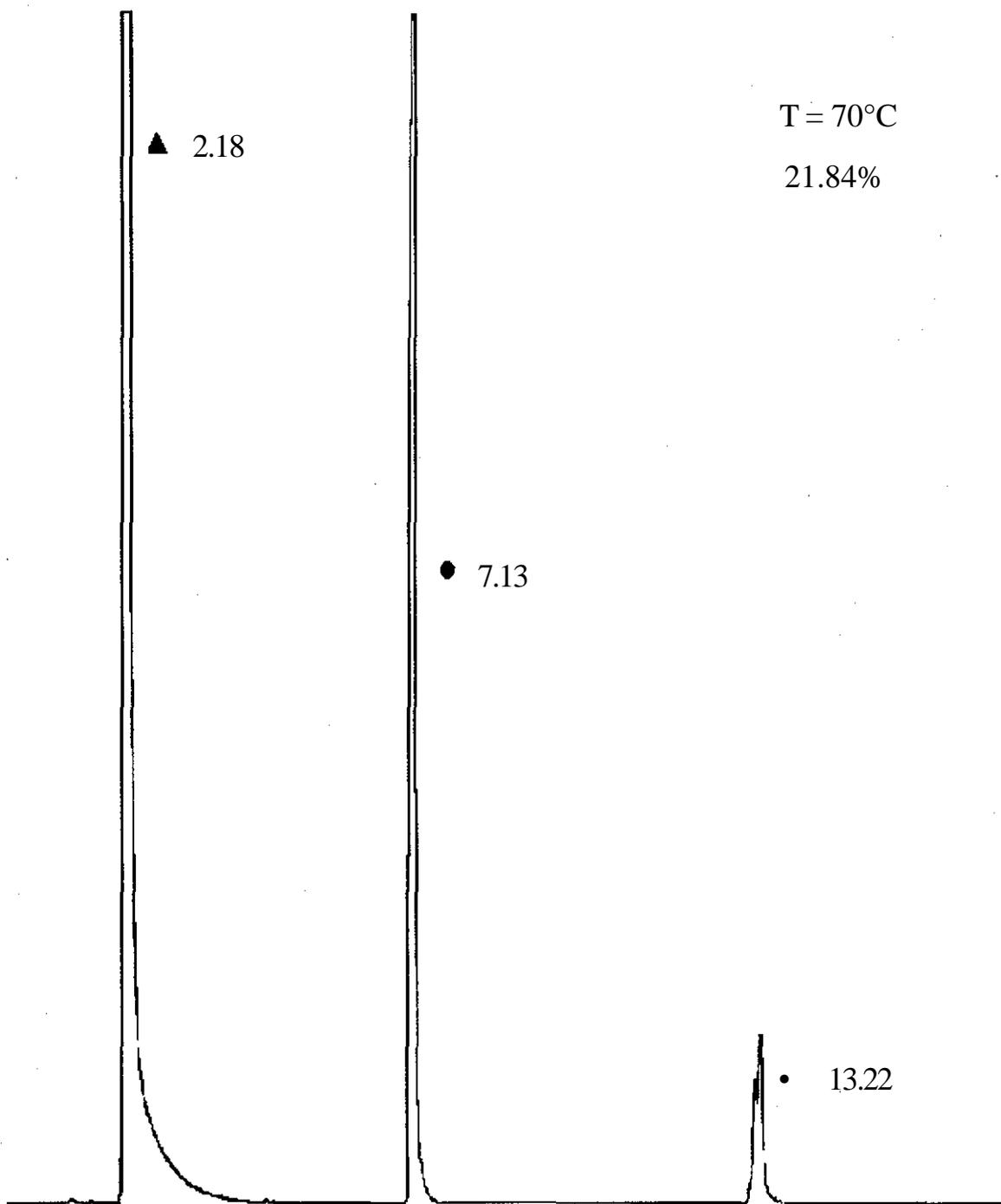
**Figura 37.** Cromatograma 2. Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 ml, de  $C_7H_8$ , 0.25 ml, de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . • tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 40 °C



**Figura 38.** Cromatograma 3. Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 mi, de  $C_7H_8$ , 0.25 mi. de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . A tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 50 °C



**Figura 39.** Cromatograma 4. Formación de *o-p* bencitluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 ml, de  $C_7H_8$  0.25 ml. de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . • tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitlueno a una temperatura de 60 °C



**Figura 40.** Cromatograma 5. Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 ml, de  $C_7H_8$ , 0.25 ml, de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ , A tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 70 °C

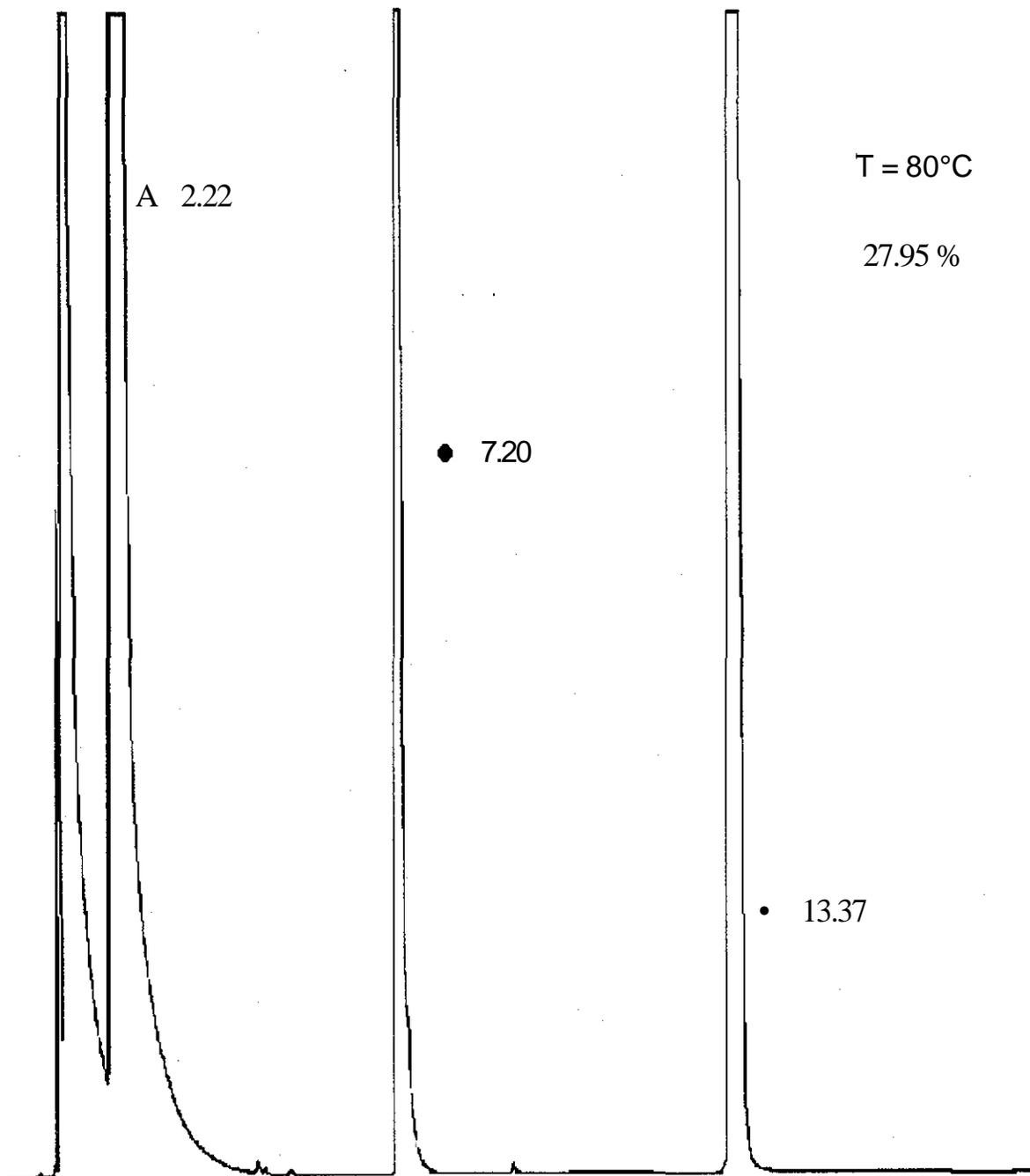
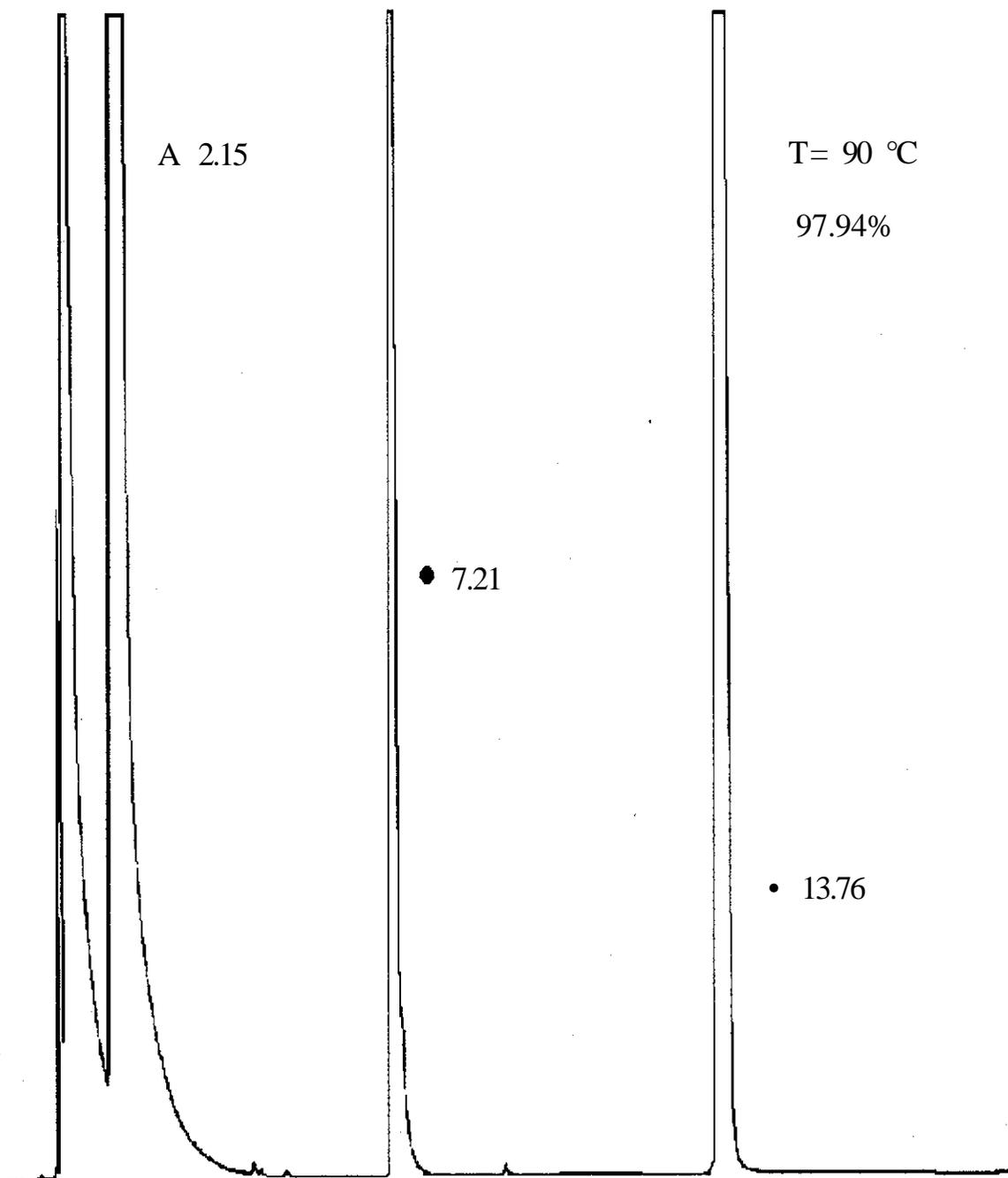


Figura 41. *Cromatograma 6.* Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 mi, de  $C_7H_8$ , 0.25 mi. de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . • tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 80 °C



**Figura 42.** Cromatograma 7, Formación de *o-p* bencitoluenos con MCM-41-7 en función de la temperatura; 50 mg, de catalizador, 25 ml, de  $C_7H_8$ , 0.25 ml, de  $C_6H_5CH_2Cl_2$ . • tolueno, • cloruro de bencilo, • bencitolueno a una temperatura de 90 °C

## • REFERENCIAS

1. Olah, G. A. and Mo, Y. K., OLah, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 95, (1973), 4930-4939.
2. Corma, A., Fornes, V., Navarro, M. T. Zeolites, "Facts, Figures. Future" Part A, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 49, (1989), 49-68.
3. Venuto, P., Hasabib, E. *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalyst.*, Marcel Deckker. New York (1979).
4. Whitehead, E. V., Varviese, R. *J. Am. Chem. Soc. Meeting*, Houston, 41, (1980), 250.
5. Van Klink, A., Kartkamp, M. *Prepr. Am. Chem. Soc. Pet. Div.* 34, (1989), 728.
6. Beneto, L., Cambor, M., Corma, A., Pérez- Pariente. *J. Appl. Catal.* **82**, (1992), 35-40.
7. Corma, A. *Chem. Rev.* 95, (1995), 559-614.
8. Corma, A., Kumar, D. *Mesoporous Sieve Studies in Surfaces Science and Catalysis.* **117**, (1998), 201-221.
9. Occelli, M. L., Rennard, R., *J. Catal. Today*, 2, (1988), 309.
10. Cartlige, S., Nissen, H., Wessicken, R., *Zeolites*, 9, (1989), 346.
11. Beyerlain, R., Choi-Feng, C, Hall, J., Huggins, B., Ray, G., *Symp. Series*, **571** (1994).81.
12. van Bekkum, H., Flanigen, E., Jansen, J. Eds. (1991), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Amsterdam.
13. Post, M. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, (1991), 392.
14. Barrer, R. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites* Academic Press. London, (1982), p 44.
15. Zicovich -Wilson, C. Corma, A., Viruela, P. *J. Phys. Chem.* 98, (1994), 10863-10870.
16. Davis, M, Lobo, R., "Zeolite and Molecular Sieve Synthesis." *Chem. Mater.*, 4, (1992)756-768.
17. Fukushima, Y., Kuroda, K. *Mater. Sci. Eng. A.* **217-218**, (1996), 116-118.

18. Yanagisawa, T. Shimizu. C. Kuroda .and Kato C. *Bull, Chem. Soc. Jpn.*, 63, (1990) 988-992.
19. Kresge, C. T., Leonowicz, M.E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Témplate Mechanism Nature VI*, **359**, (1992), 710-712.
20. Beck, J. S., Vartuli, J. C. and Roth, W. J., Leonowicz, M. E, Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCulleen. S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, (1992), 10834.
21. Beck, J. S. and Calabro, D. C, McCulleen. S. B., Perlrine, B. P, Schmitt, K. Vartuli, D. *J. C. U. S. Patent*, (1992), 5145816.
22. Tanabe, K. and Misono. M, Ono, Y., Hattori, M., *Stud. Surf. Sel Catal* **51**, (1989), 567.
23. .Gunter, R. C, Blinn, G. E., Carman, and Pappas. J. L. *J. Econ. Entomol.* **51**, (1958), 385-390.
24. Floresteno, J. *J. Pharmacol Exptl. Therap.* 96, (1949), 238-249.
25. Beck, J. S., Chu, C. T. and Johnson, I. D.; Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. *J. J. Chem. Soc*, **91** 11390-11394, 1991.
26. Berger. N.; Jay P, *Ieee Trans Electr. Insul*; (1986). EJ-21 59, (1986); Lamneck, J. H. and Wise, P. H., *Naatl, Adris, Comm. Aeronaut, Tech. Notes*, 17 (1950), 2230.
27. Lamneck J. H.and Jr Wise. P. H. *Naatl. Advis. Comm. Aeronaut. Tech. Notes*, 17. (1950), 2230.
28. Khalaf. Friedel- Crañs. *Alkilation Chemistry* Marcel Dekeer: N.Y. (1984).
29. The Lewis Acid-Base Concep. *Wiley. New. York. Jensen Chem. Rev.* 78, (1978), 1-22.
30. Shigenobu. K., D. Hideyuky and Atsushi S. *Jpn. Kohai Tokio KohoJap. Pat.*, 32, (1991). 228. 924.
31. Aldrich, *Manual de Productos Químicos Finos y Equipo de Laboratorio 2000-2001*.
32. Terres, E., Rojas, A. and. Domínguez, J.M., Leyva, M. A., Ocelli, M, L. *Chemical Industries*; 69, (1996). 567-593.

33. Salmón, M, Angeles, E., Miranda, R. *J. Chem. Soc*; 26, (1991)
34. Penieres, G. Aceves, J. M., Flores, A., Mendoza, G., García, O., and Alvarez, C. *Heterocyclic Commu.* 3, (1997) 507.
35. Ciesla, U. and Schuth, F. "*Ordered Mesoporous Material*" *Microporous Materials*, 27, (1998), 131-149.
36. Corma, A., Martínez, R. *Zeolites and Zeotypes as Catalysts*" *Adv. Mater.* (1995), 137-144.
37. Brunauer, S., Emmet, P., and Teller, E. "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layer." *J. Am. Chem. Soc*, 60, (1938), 309-319.
38. Davis, M., Lobo, R., "*Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*" *Chem. Mater.* 4, (1992), 756-768.
39. Nieskens, M., Khouw, F., Borley, M. Heeninz, K. Robschlaeger, W. *Oil and Gas.* (1990) Ujun. 37.
40. Pearson, R. G. *J. Chem. Soc.* 85, (1963), 3533.
41. Flanigen, E. M. *Stud, Surf. Sci. Catal.* 58, (1991) 1-9.
42. Davis, M., Montes, C, Garces, R. *J. Stud. Surf. Sci. Catal.* 49, (1989), 199.
43. Starch, H., Lohse, U., Thumm, H. *Zeolite.* 6, (1988), 74.
44. Deroune, E, Andre, J., Lucas, A. *J. Mol. Catal.* 110, (1988), 58.
45. Flanigen, E. M., Lok, B. M., Patton, R. L., Wilson, S. T. *New Develpments in Science and Technology*, Proc. 7<sup>th</sup>. Eds.; Kodansks Elsevier (1986). 103.
46. Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* (1995), 477-510.
47. Johan Z. and Maglione, G. F. *Bull. Soc. Fr.Mineral Cristallog.*, 95, (1972), 371-382.
48. Kresge, C. T., and Leonowicz, M.E., Roth, W. J., Vartuli J. C; Beck, J. S. *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Témplate Mechanism Nature VI*, **359**, (1992), 710-712.
49. Sheppar, R. A., Gude A. J. and Hay R. L. *Am. Min.*, **55**, (1970), 358-366.
50. Wey, R., and Kalt, A. C. *R. Acad Sci. París*, **265**, (1967), Serie D-1437.

51. Kalt, A. and Wey R. *Bull. Grupe Fr. Argües*, 20, (1968) 205-214.
52. Keggin. J. F. *Proc. R. Soc. londón A* **144**. (1978), 75-80.
53. Garvey, G., Moffat, J., *J. Catal.* **130**, (1991), 480-485.
54. Plavadeau, P., Bujoli, B., *In Pillared Layerd Structures*, I-V. Ed. Elsevier; London, (1990), 115.
55. Occelli, M. L., Rennard, R., *J. Catal Today*, 2, (1988), 309.
56. Stucky. G.D., and Huo Q., Firouzi A., and Chmeřka, S., Schacht, I. G., Voigt-Martin, F.Schwth, Ihn, H. Chon, S-K. Ihn, Y.S., Uh (Eds.), *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Surface Science andCatalysis*, vol. 105, part A Elsevier, Amsterdam, (1997), pp.3
57. Anneheid, A. H., Falth, L., and Lincoln, J. Z. *Kristallogr.* **159**, (1982),.203-210.
58. Beneke, K., and Lagaly, G. "Kanemite-innercrystalline recativity and relations to other sodium silicaćtes" *Am. Min.*, 62, (1977), 763.
59. Lagay, G., *Angew. Chem. Int. EngL.* **15**, (1989), 575-586.
60. Domínguez. J. M.; Terrés, E.; and Leyva, M. A. *Div. Petr.Chem. Inc.* 209 th Nati. Meet. ACS, Aneheim aprü 2-7 (1995), pp. 261-268.
61. Eugster, H. P., *Science*, **157**, (1967), 1178-1183.
62. Roney, T. P., Jones, B. F., and Neal J. T., *Am. Min.*, **54**, (1969), 1034-1043.
63. Me. A., Tee, J. L., House, R., and Euster H. ?, *Am. Min.*, **53**, (1968), 2061-2069.
64. Domínguez, J. M., Hernández, F., Terres, E., Toledo, A., Navarrete. J., and Occefi. M. J. *Fluid Cracking Catalysts.* (1998). 175-198.
65. Schmidt, R. "Zeolites andRelatedMicroporous Materials: State ofthe Art, 1994" *Studies In Surfaces in Science and Catalysis.* 84, (1994), 61-67.
66. Olah, G. A., Olah, J. A. *J. Org Chem.* 32, (1967), 1612.
67. Vartuli, J. C. et. al., "Development of a formation mechanism főr M41S material", *Stud. in Surf. Sel and Catal*, 84, (1994), 53-59.

68. Kresge, C. T., and Leonowicz, W. J., Roth, J. C, Vartuli, J. S. *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid Crystal Template Mechanism Nature VI* **359**, (1992), 710-712.
69. Coma, A., Fornés, V., Navarro, M. T. and Perez-Parient, "Acidity and Stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates", *J. Mol Catal* **148**, (1994), 569-574.
70. Di Rezco, T., Cambom, F. Dutartre, H. R. *Microporous Material*, 10, (1997), 283-286.
71. Schmidt, R., Akporiaye, D., Stocker, M., and Ellestad, O. H. "Synthesis of Alcontaining MCM-41 materials", *Stud. In Surf. Sci. And Catal.* 84. (1994), 61-68.
72. "Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art, 1994" *Studies In Surfaces in Science and Catalysis.* 84, (1994). 61-67.
73. Vartuli, J.C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T., Roth, W. J. McCullen, S. B. *Chem. Mater.* 6, (1994), 2317-2326.
74. Hartman, W., and Ross, P. *Organic Synthesis*, (1943), 14, (1943), 34-40.
75. Hellmut Brederick, Gerhard Lehman, Christian Schönfeld and Edwin Frische. *Ber.* 72-B 1414-29; *Angew. Chem.* 52,(1939 445-6.
76. Eiji, K., Masaaki, O., (Govnt. Chem. Ind. Research Inst, Tokyo). *J. Chem. Soc. Pure Chem. Sto.* 75,(1954), 83-6.
77. Spryskov, A. A., (Chem.-Technol.-Inst, Ivanovo), *Izveest. Vysshikk Ucheb. Zavedenii, Khim Tekhnol.* (1958), No. 6, 42-6.
78. Roger, P. (Faculté Sci., Poitiers, France). *Bull. Soc. Chim. France* (1949), 500-1, cf. C. A. 42,4958h.
79. Tsukervanrk, I. P., Mel'kanovitskaya, S. G. *Zhur. Obshchei Khim.* 27, (1957), 885-9
80. Mazaki, M. Takeda, H., Hayashi, M., Yamakawa, T. (*Nippon Chemiphar Co. Ltd*) **Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62 87529 [ 87,529]** (Cl. C07B41/02), 22 Apr. 1987.
81. Drossbach, O. and Roell, E. (to I. G. Farbenindustrie A,-G.). U.S. **1996,738**. April 6 1935.
82. Adams, B. *Fieser Organic Reactions*, **III**, John Wiley & New York, (1935), 1-82.

83. Ando, T., Kawáte, T., Ichichara, J., Hanafusa, T. *Chem. Lett*, 29, (1984), 724-29.
84. Vingillo, F. A., Shin-Gwan, Q., Sheridan, J. *J. Org Chem.* 26, (1961), 3298-3305.
85. Otto D., Roell, E. (to I. G Farbenindustrie A. -G.), U. S. 1996738 Apr. 1934.
86. Salmón, M., Angeles, A., Miranda, R. *J. Chem. Soc.* 17, (1973) 1188.
87. Melvin, S. N., Reid, D. E. (Ohio State Univ., Columbus). *J. Org. Chem.* 23, (1958), 665-6.
88. *Chem.Abstr.*, **115**, 158688h, (1991), Commandeur, Misos, (ATOCHEM S. A.), EurPat. Appl. EP 435, 735 (Cl. C07C15/16), 03 jul. 1991, Fr. Appl. 89/17,365,28 Dec.1989.
89. Stanley, S. T., (Dow Chemical Co.) U.S. US **4,727,208** (Cl. 585-484: C07C2/72), Feb. 23 1988.
90. Okada, T., Okamoto, Y., Sakurai, H., *Chem. Lett.*, 2,(1973), 159.
91. Hullman's *Encyclopedia of Industrial Chemical*, (1989), 260.
92. Wm. S. Gump, *Soap Sanit Chemical*, 21, No. 3, 36-9; No. 4, 50-1, 85, (1945).
93. Masao O. (Nippon Aromatic Drug Co., Kobe), *Bolyu Kagaku* (Sci. Insect Control) 15,(1950), 155-70.
94. Hamada, M, Sasakawa, T. and Ohno, M. (*Sci. Insect. Control*) No. 10, 9-15, (1948), 17-23.
95. Gaines J. C, (Texas Agr. Expt. Sta., CollegeStation), E. E. Ivy, H. A. Dean, and A. L. Scales .*J. Econ. Entomol.* 43, (1950), 614-19.
96. Simmamura, O., and Mizuno, Y. (*Tokyo Univ.*) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 30, (1957).196-197.
97. Ceriotti, G. *Bull Soc. MI BioL* 24, (1948), 1234-7.
98. Yoshik, O., Hiroshi. S. (*Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., Suita Jopan*). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48(11)**, (1975), 3407-8 (Eng).
99. Blank, H. U., Ulrich S. G., (Bayer A.-G.) **Ger. Offen. DE 3544733** (CL C07C25/18) Dec 1985.

100. Nippon, Shokubai Kagaku Kogyo co., Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 10,544 [84 10,544].
101. Kice, J. L. Parham, F. M., (Univ. of S. Carolina, Columbia), *J. Am. Chem. Soc.* **80**, (1958), p 3792-7.
102. Armoterm, Kachurin, O. L, Dumbai, M. A., Chekhuta, V. G., Usakach, Ya.I., Varshaver, E. V., (USSR). *Khim. Prom-st. (Moskow)*, 1988.
103. Instytut Chemii Ogbl. (by Wlodzimierz D., Goncikowski J., Ludwik J.), **Pol. 48098**, Feb. 1964,2.
104. Okamoto, Y. Sakurai, H., (Inst. Sci. Ind. Res., Osaka, Univ., Suita, Japan) 1975,
105. Diehl, J. and Gilman. H., *J. Org. Chem.*, **26**, (1976), 4817.
106. Charles, A. Thomas, M., (to Sharples Solvents Corp.). *Brit.* **420,636**, Dec. 5, (1934).
107. Drossbach, O. and Roell, E., (to I. G. Farbenindustrie A,-G.). **U.S. 1996,738**. April 6 1935.
108. Rouffignac, E. *Técnicas Experimentales de Caracterización de Catalizadores. Series Científicas IMP*, (1986), Cap. 3.
109. Eischer, R., and Pliskin, A. *Adv. Catal.*, (1958), 1-5.
110. Campelo, J. M., Marinas, J. M, Mendioroz, S., Pajares, J. *J. Mol Catal.* **101**, (1986), 484.
111. Parry, E. P., Kantner, t. R., Rhee, K. H. *J. Phis. Chem*, **2**, (1963), 371.