

00579
9



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA DE MATERIALES
TIPO MCM SINTETIZADOS A BASE DE SiO_2 , Al_2O_3 Y La_2O_3 .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERIA QUIMICA (PROCESOS)

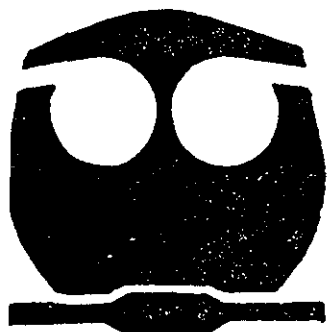
P R E S E N T A :

I.Q. SANDRA SELENE RAMÍREZ ZARAGOZA

MEXICO, D.F.

2002.

FALTA DE ORIGEN
TESIS CON





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.

A mi madre

Mil gracias a Ivan y Zaira por todo su amor

Erick siempre te llevare grabado en lo más profundo de mí ser, gracias por todo. ¡Te quiero mucho!

A toda mi familia

Oly, Susy y Sandy, mil gracias por todo su apoyo

A todos mis amigos de la Generación 92 y del IMP

NEGRO DE VITAI
TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

A Giovana

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a todos los profesores de la Facultad de Química quienes han sido parte de mi formación académica.

Al Instituto Mexicano del Petróleo que ha permitido mi desarrollo en el campo de la investigación.

Al Dr. Tomás Viveros y al proyecto FIES-96-34-II por el apoyo económico durante mis estudios.

A la MC. Angeles Mantilla quien me dio la oportunidad de empezar una nueva etapa en mi vida profesional. ¡Mil Gracias!

A la Dra. Luz García por toda su comprensión y paciencia.

Al grupo de informática encabezado por Karim Espejel, sinceramente no sé como agradecer todo lo que has hecho por mí.

A Gregorio López, Ester Morales, Marcelina Chávez, Victor Ayala, Rosa I. Conde, Armando Vázquez, Georgina Uribe y Ricardo Alamilla quienes formaron parte importante durante el desarrollo de este trabajo.

Y finalmente al Dr. José M. Domínguez por su valiosa dirección en este proyecto.

TESIS CON
FALTA DE ORIGEN

Lugar de realización de la investigación:

Instituto Mexicano del Petróleo

Asesor de Tesis:

Dr. José Manuel Domínguez Esquivel

Jurado Asignado:

Presidente:	Dr. Tomás Viveros García
Primer vocal:	Dra. Ana Marisela Maubert Franco
Secretario:	Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva
Primer suplente	Dr. Jorge Alcaraz Cienfuegos
Segundo suplente:	Dra María de Lourdes Chávez García

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

ÍNDICE

Introducción	i
Objetivo	iii
Hipótesis	iii
Capítulo I.- Principios fundamentales	
1.1 Silicoaluminatos	1
1.2 Tensoactivos como agentes directores de estructura	6
1.3 Materiales mesoporosos MCM	9
1.4 Modificación de materiales MCM.	16
1.4.1 Estabilidad de materiales MCM-41	19
1.5 Los lantánidos.	21
1.6 Reacciones de isomerización y transferencia de hidrógeno	25
1.7 Técnicas de caracterización	
1.7.1 Difracción de rayos X	29
1.7.2 Microscopía Electrónica	30
1.7.3 Método para determinar las propiedades texturales.	32
1.7.4 Espectroscopía de Infrarrojo	35
1.7.5 Análisis Térmico Diferencial y Gravimétrico.	36

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo II.- Metodología Experimental

2.1 Metodología y parámetros de síntesis	39
2.2 Técnicas de caracterización	41
2.3 Evaluación de las propiedades hidrotérmicas.	42
2.4 Evaluación catalítica	42

Capítulo III.- Resultados

3.1 Identificación de fases.	43
3.2 Morfología y estructura	47
3.3 Propiedades texturales	50
3.4 Determinación de sitios activos	54
3.5 Estabilidad térmica e hidrotérmica	59
3.6 Evaluación catalítica	67

Discusión de resultados	71
--------------------------------	----

Conclusiones.	80
----------------------	----

Bibliografía	83
---------------------	----

Anexos	88
---------------	----

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

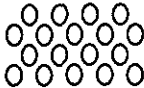
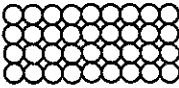
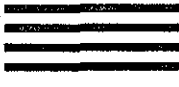

INTRODUCCIÓN

Dentro del esquema de refinación de petróleo⁽¹⁾, el proceso F.C.C. (Fluid Catalytic Cracking) es uno de los más importantes, ya que este permite la transformación de los fondos de la torre de vacío (GOLV y GOPV) a productos valiosos tales como gas natural, gasolina, olefinas etc.

La fase activa del catalizador FCC es la zeolita Y⁽²⁾, cuyas características son las siguientes: un silicoaluminato altamente cristalino con acidez superficial (Brönsted) cercana a 500 $\mu\text{mol Py/g}$, área específica de 250m²/g y diámetros de poro alrededor de 7 Å. Esto último determina la "selectividad de forma" ⁽³⁾, por ejemplo; el diámetro promedio de las moléculas alimentadas al reactor FCC es superior a 18 Å, lo que quiere decir que estas no se difunden en el interior del catalizador a menos que ocurra un rompimiento previo sobre la superficie de las zeolitas; la implicación de este mecanismo limita la reactividad catalítica. Esto ha motivado la búsqueda de nuevos materiales con diámetro de poro mayor; por ejemplo, los aluminosilicatos MCM⁽⁴⁾ con acidez media, área específica alrededor de 1000 m²/g y diámetros de poro en el intervalo entre 35 a 50 Å, abren la posibilidad de alojar hidrocarburos compuestos de moléculas más complejas.

Existen cuatro tipos de simetrías de poros de los materiales tipo MCM (Mobile Composition of Matter) que se ilustran en la siguiente tabla:

Tabla 1. Simetrías de los materiales MCM.

Material	Simetría	Modelo
MCM-41	Hexagonal	
MCM-48	Cúbica	
MCM-50	Laminar	
MCM	Octámero cúbico	

Dentro del Instituto Mexicano del Petróleo, en el área de nuevos materiales, se ha desarrollado la síntesis de materiales mesoporosos tipo MCM-41, se ha realizado un estudio de los principales parámetros de síntesis⁽⁵⁾, evaluándose sus propiedades catalíticas en diferentes reacciones, tales como la transferencia de hidrógeno, alquilación de parafinas, entre otras. Sin embargo estos materiales son inestables hidrotérmicamente a temperaturas superiores a los 400°C⁽⁶⁾, por lo que existen áreas de oportunidad para mejorar las propiedades estructurales que pudiesen conducir a las aplicaciones tecnológicas.

En diversos estudios que se mencionaran en el transcurso de este trabajo no se ha logrado dar la estabilidad necesaria a los materiales MCM-41 para aplicarlos a procesos industriales, particularmente FCC, por ello haciendo una revisión y debido a la similitud que tiene con las zeolitas se ha propuesto usar lantanidos, ya que los óxidos de los elementos de tierras raras son más estables que el óxido de aluminio, esta sustitución en las zeolitas logra darle estabilidad hidrotérmica impidiendo que su estructura se destruya hasta temperaturas cercanas a los 1300°C.

El objetivo de este trabajo consistió en sintetizar materiales mesoporosos tipo MCM-41, incorporando en su estructura cationes de tierras raras con el fin de explorar su influencia sobre la actividad catalítica y estabilidad hidrotérmica de los materiales.

Esta tesis se divide en tres capítulos:

Capítulo I.- Principios fundamentales, donde se expone los conceptos básicos, sobre silicatos, tensoactivos y reacciones de transferencia de hidrógeno.

Capítulo II.- Condiciones experimentales, donde se dan a conocer los parámetros, técnicas y equipos específicos que fueron empleados en la síntesis de los materiales M41S, explicando condiciones referentes a la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas así como aquellas concernientes a la reacción de prueba.

Capítulo III. Resultados y discusión. Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones que emanan de este trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar materiales MCM-41 a base de SiO_2 y Al_2O_3 , incorporando lantano con el objeto de explorar sus propiedades térmicas y catalíticas mediante una reacción de interés para la industria petrolera de refinación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiales MCM-41 con diferentes concentraciones de lantano y aluminio.
- Estudiar el cambio de las propiedades fisicoquímicas del material en función de la concentración de lantano.
- Caracterizar las propiedades de los materiales sintetizados por medio de diversas técnicas (Rayos X, espectroscopía de infrarrojo, entre otras)
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados mediante la reacción de isomerización de ciclohexeno.

HIPÓTESIS

Los lantánidos son elementos que tienden a enlazarse con números de coordinación altos (7,8,9) y además sus óxidos son generalmente compuestos muy estables; entonces es posible que la incorporación de estos elementos a la estructura de los materiales MCM contribuya a su estabilidad hidrotérmica tal y como ocurre en los aluminosilicatos cristalinos, p. ej., la incorporación de tierras raras a las zeolitas^(9 1).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar materiales MCM-41 a base de SiO_2 y Al_2O_3 , incorporando lantano con el objeto de explorar sus propiedades térmicas y catalíticas mediante una reacción de interés para la industria petrolera de refinación.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar materiales MCM-41 con diferentes concentraciones de lantano y aluminio.
- Estudiar el cambio de las propiedades fisicoquímicas del material en función de la concentración de lantano.
- Caracterizar las propiedades de los materiales sintetizados por medio de diversas técnicas (Rayos X, espectroscopía de infrarrojo, entre otras)
- Evaluar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados mediante la reacción de isomerización de ciclohexeno.

HIPÓTESIS

Los lantánidos son elementos que tienden a enlazarse con números de coordinación altos (7,8,9) y además sus óxidos son generalmente compuestos muy estables; entonces es posible que la incorporación de estos elementos a la estructura de los materiales MCM contribuya a su estabilidad hidrotérmica tal y como ocurre en los aluminosilicatos cristalinos, p. ej., la incorporación de tierras raras a las zeolitas^(9 1).

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES**1.1 SILICOALUMINATOS**

Los sólidos ácido - básicos se utilizan como catalizadores, soportes o componentes catalíticos promotores, su uso a nivel industrial repercute en aspectos económicos y ecológicos.

En los últimos 40 años más de 300 catalizadores sólidos⁽⁷⁾ han sido desarrollados y la relación entre sus propiedades superficiales y estructurales con las catalíticas se han estudiado mediante una variedad de métodos y técnicas de caracterización, algunas de las cuales emplean instrumentos altamente sofisticados.

A continuación se resume en la Tabla 2 el número de catalizadores (ácidos y básicos) utilizados en procesos industriales a nivel internacional.

Tabla 2. Tipos de catalizadores empleados en la industria ⁽⁷⁾.

Zeolitas	74
Oxidos	54
Resinas de intercambio iónico	16
Fosfatos	16
Sólidos ácidos (no especificados)	7
Arcillas	4
Enzimas	3
Sulfatos, carbonatos	3
Polixiloxanos sulfonatados	3
Total	180

Se puede apreciar que algunos de los catalizadores y soportes más utilizados (zeolitas, arcillas, entre otros), están constituidos por silicatos, debido a que el silicio forma compuestos heteroencadenados estables y accesibles. Los aniones de silicato sencillos SiO_4^{4-} (ortosilicatos) no son comunes en los minerales, sin embargo, cuando estos se encadenan pueden formar diferentes estructuras, por ejemplo, los aniones que resultan al enlazar dos tetraedros son pirosilicato o disilicato $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, que de igual forma no son comunes en la naturaleza, no obstante, se conocen algunos como la tortveitia, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ entre otros. El siguiente orden de complejidad consiste de metasilicatos con estructuras cíclicas, de fórmula general $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ (8)

Existen cadenas infinitas de fórmula $(\text{SiO}_3)_n^{-2n}$ tales como los piroxenos. En estas cadenas los átomos de silicio comparten dos de cuatro átomos de oxígeno coordinados tetraédricamente con átomos adyacentes de silicio. Si sucede una compartición adicional de los átomos de oxígeno con la mitad de los átomos de silicio, se produce una estructura de doble cadena o banda, por ejemplo los anfíboles. Estos contienen una unidad básica $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ que se repite al igual que los iones oxhidrilo y metálicos.

Mediante la compartición de tres átomos de oxígeno por cada uno de silicio, se forma una estructura de capas o láminas. Esto produce la fórmula empírica $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{-2n}$. El caso extremo del enlazamiento cruzado involucra el compartimento de átomos de silicio, el cual ocurre cuando se comparten los cuatro átomos de oxígeno del tetraedro de SiO_4 , formando así una estructura tridimensional.

Si algunos átomos de aluminio sustituyen isomórficamente a átomos de silicio en la estructura está pierde su neutralidad eléctrica, convirtiéndose en aniónica, y en este caso la distribución de carga debe compensarse mediante cationes. El estudio de los silicatos es importante por que puede conducir a sintetizar nuevas estructuras que no se encuentran en la naturaleza (Fig. 1).

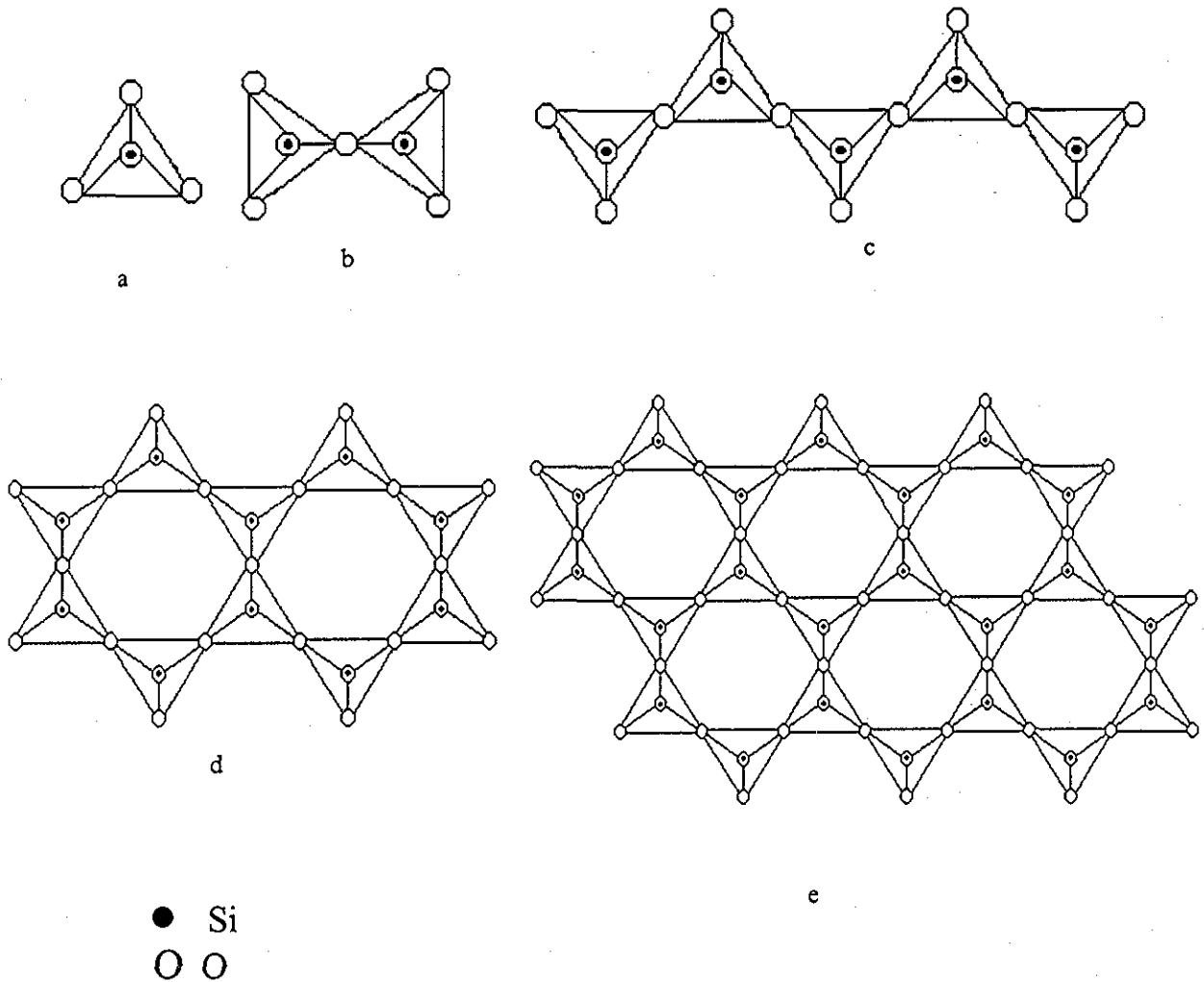


Fig. 1 Diferentes tipos de estructuras de los silicatos, a) Tetraedro de SiO_4 , b) Anión disilicato, c) Segmento de una cadena sencilla infinita, d) Segmento de una cadena doble o banda, infinitas, e) Segmento de una estructura de lámina o capa

Algunos autores ⁽⁸⁾ clasifican a los aluminosilicatos como feldespatos, zeolitas y ultramarinas.

Los feldespatos son los minerales más importantes para la formación de rocas, comprendiendo aproximadamente 2/3 de las rocas ígneas, tales como el granito, el cual es una mezcla de cuarzo, feldespato y micas.

Las ultramarinas se caracterizan por su estructura tridimensional y sus colores intensos, teniendo aniones libres en sus cavidades, tales como Cl^+ , SO_4^{-2} o S^{-2} , que son los que dan su color.

Las zeolitas⁽⁹⁾ son minerales cuya fórmula general es $M_{x/n}^{+n} [Al_xSi_yO_{2x+2y}]^{x-}zH_2O$. Se caracterizan por sus estructuras tridimensionales que permiten el intercambio de cationes y de moléculas de agua. Las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, son intercambiadores iónicos que permiten la difusión a través de su estructura abierta y algunos cationes se instalan en sus cavidades. Las zeolitas pueden comportarse como "tamices moleculares" filtrando diferentes especies químicas por efecto del tamaño de sus poros.

Las zeolitas sintéticas se preparan generalmente a partir de soluciones acuosas de NaOH, $NaAl(OH)_4$ y Na_2SiO_3 , y un agente orgánico (director de estructura) Son soluciones típicas, transparentes y fluidas; las partículas del soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Se mezcla sin problema el NaOH con el aluminato de sodio. Sin embargo, a medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminio y sosa, muy lentamente, se nota que la solución resultante se vuelve turbia; ahora el líquido es gelatinoso y viscoso. Se ha formado un gel.

La estructura del gel se deba a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas. La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado están controladas por el tamaño y la estructura de las especies que se polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones de silicato conducen a diferentes estructuras del gel por lo tanto a diferentes fases zeolíticas. Durante la cristalización del gel, los iones sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente en una estructura ordenada cristalina, por efecto de la polimerización del gel por acción de los iones oxhidrilos presentes en la mezcla reactiva^(9 1)

Se produce entonces la formación de núcleos, que a su vez sirven de base para que se formen los cristales grandes de la zeolita. En los procesos industriales se propicia la cristalización mediante la mezcla de semillas de zeolita cristalina en el gel, lo que ocasiona el paso a la fase de crecimiento cristalino.

La cristalización de la zeolita mediante el sembrado depende de la interacción de los núcleos y iones con el agua, pero si el molde varía, también lo hará el sólido obtenido. Barrer⁽¹⁰⁾ y otros investigadores de los laboratorios Mobil Oil Co, reportaron la síntesis de

estructuras zeolíticas mediante la dirección estructural de moléculas orgánicas aminadas, como el TPA y el TBA (tetrapropilamonio y tetrabutilamonio). La originalidad de este procedimiento consistió en utilizar esas moléculas para ordenar las cadenas de tetraedros de sílice y alúmina y una vez conseguida la cristalización se eliminan las moléculas orgánicas mediante el proceso de calcinación, quedando solamente el esqueleto compuesto por las cadenas de tetraedros de sílice, dejando una porosidad típica que depende del agente director de estructura, en este caso, TBA y TPA.

La introducción de las zeolitas cristalinas en términos económicos, proporcionó un beneficio neto de \$1 (un dólar) por barril de crudo procesado, lo cual ha significado billones de dólares por el volumen total procesado^(9 2).

Sin embargo, las zeolitas presentan limitaciones en sus tamaños de poro, lo que impide la difusión de moléculas complejas (asfaltenos, porfirinas, entre otras) dentro de su estructura, por lo que actualmente se requiere desarrollar nuevos materiales que cumplan con las siguientes características: diámetros de poro situados entre 10 y 500 Å, con estructura hidrotérmica estable a temperaturas elevadas (700 a 800 °C) y con una actividad química superficial. Teniendo esto en consideración, los agentes directores de estructura se han ido sustituyendo por moléculas orgánicas con diámetros relativos mayores, p. ej. n-alquilamonio ($n > 10$) y otras moléculas tensoactivas

1.2 TENSOACTIVOS COMO AGENTES DIRECTORES DE ESTRUCTURA.

Las sustancias denominadas como *tensoactivos*⁽¹¹⁾, en un medio acuoso; reducen su solubilidad a medida que se incrementa la cadena hidrocarbonada; a pesar que dicha solubilidad puede tener valores muy bajos, la pequeña cantidad que se disuelve se adsorbe preferentemente en la superficie y debido a su estructura molecular polar-apolar, provocan la disminución de la tensión superficial por medio de la formación de una nueva interfase (película), produciendo fenómenos tales como la humectación, dispersión, emulsificación, entre otros.

En forma general se puede decir que las moléculas de tensoactivo tienen una sección hidrófila y una parte lipofílica o hidrófoba (Fig. 2). Estos componentes establecen la orientación específica de la molécula en la interfase del agua y cualquier otro material. La parte hidrófila se orienta hacia la fase acuosa mientras que la lipofílica o hidrófoba se orientan hacia la otra fase. Ambas partes de la molécula ejercen fuerzas sobre la interfase.

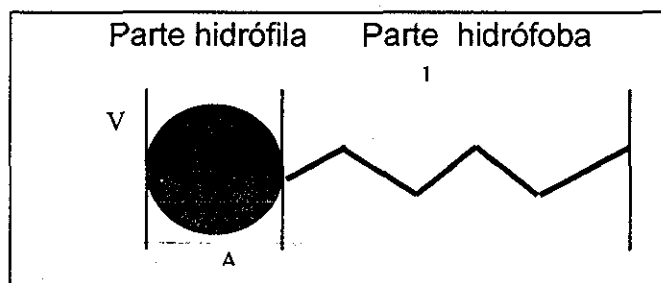


Fig. 2 Monómero de un tensoactivo.

Las moléculas de tensoactivos pueden disociarse en agua, denominándose "tensoactivos iónicos". También existen los "tensoactivos no-iónicos". Los productos tensoactivos iónicos, están constituidos por una parte orgánica de alto peso equivalente y una inorgánica u orgánica de bajo peso equivalente, los que al disociarse producen radicales con carga eléctrica. Cuando la carga del radical orgánico de alto peso equivalente es negativa, el compuesto es un "tensoactivo aniónico", mientras que, cuando es positiva, es un "tensoactivo catiónico".

Las moléculas de tensoactivos pueden autoensamblarse en solución (generalmente acuosa), presentando diversas estructuras como son las micelas, vesículas, esponjas, cristales líquidos y otras fases liotrópicas (hexagonal, cúbica y laminar).

Las fases micelar y laminar son los sistemas más estudiados, sin embargo la variedad de estructuras que presentan los tensoactivos es de gran interés, debido a que el ensamble que presentan es un punto vital para la elaboración de materiales mesoporosos.

COMPORTAMIENTO DE LOS TENSOACTIVOS⁽¹²⁾.

Las moléculas de tensoactivos iónicos se dispersan como monómeros en el agua cuando su concentración es muy baja; en el límite de solubilidad el exceso de tensoactivo precipita o forma otros agregados, en los cuales la parte hidrófoba de las moléculas se concentra en el interior, maximizando el contacto con el agua de la parte hidrófila. Estos agregados se encuentran en equilibrio con monómeros y la concentración remanente de estos se encuentra muy cercana al límite de solubilidad "cac"(concentración de agregación crítica). El límite de solubilidad se conoce como el punto Krafft. El CTAB (Bromuro de cetil-trimetil-amonio) por ejemplo, puede formar micelas a temperatura mayores a 25 °C. La temperatura límite a la cual se observan los agregados es la temperatura de Krafft, que depende principalmente del número de unidades de CH₂, y de la naturaleza de la parte polar del tensoactivo; por ejemplo: los sulfatos tienen temperaturas de Krafft menores que los sulfonatos aunque el tamaño de cadena sea el mismo.

ESTRUCTURAS DE LOS AGREGADOS.

Este tema fue estudiado por primera vez por Tanford (1973) ⁽¹²¹⁾, posteriormente por Israelachvili, Mitchell y Ninham (1976). La idea principal se basa en comparar las partes polar y no polar de la molécula del tensoactivo, para eso se consideran los siguientes parámetros: "V" es el volumen de la parte no polar, "l" la longitud de la cola y "A" el área ocupada por la molécula. Entonces el parámetro V/AI, nos indica el tipo de estructura, por ejemplo, cuando V/AI < 1/3, la parte polar predomina, por lo tanto las moléculas empiezan a empacarse y la parte no polar se concentra en el interior para evitar el contacto con el agua, por lo que se forma una gran curvatura en la parte polar, formándose las micelas esféricas.

Si la parte polar está conformada por moléculas de CH₂, V y l pueden calcularse a partir de valores conocidos. Para DTAB (Bromuro de dodecil-trimetil-amonio), por ejemplo, A= 50Å² y V/AI =1/3, por lo tanto micelas esféricas se presentan alrededor del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

"cac", que para este caso es definido como "cmc" (concentración micelar crítica) Cuando $1/2 > V/AI > 1/3$, se forman agregados cilíndricos y para $2 > V/AI > 1/2$ se favorecen las estructuras laminares. Este último caso corresponde generalmente a tensoactivos de doble cadena, alrededor de "cmc", en este caso la solución se enturbia, por que no hay suficiente tensoactivo para formar la fase laminar y la concentración de láminas favorece la formación de vesículas (Fig. 3) Estos son agregados más grandes que las micelas y para el caso $V/AI > 2$, la formación de agregados en disolventes no polares se favorece (micelas inversas).

El parámetro V/AI , da información sobre la estructura del sistema, sin embargo V , A y I , no son parámetros intrínsecos de la molécula, sino que estos dependen de las distancias que existan entre las moléculas adyacentes y los agregados. Por ejemplo, A se determina mediante la repulsión entre las partes polares; para un tensoactivo iónico, estas repulsiones son electrostáticas y A decrece cuando se le añade sal a la disolución. En algunos casos, por ejemplo, el CTAB en solución forma micelas esféricas que pueden transformarse a cilíndricas cuando se adiciona sal al sistema.

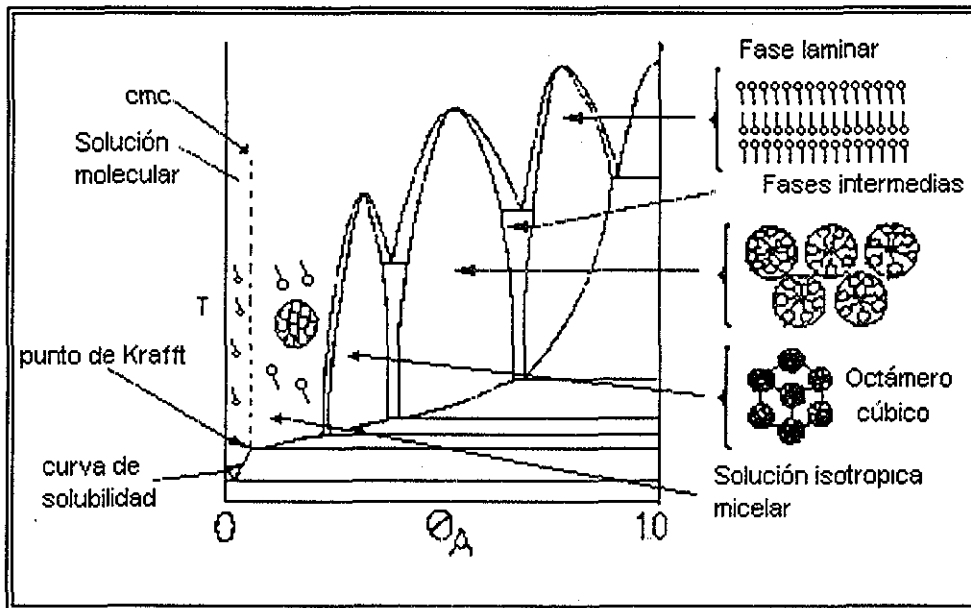


Fig. 3 Diagrama de fases de un tensoactivo

Para los tensoactivos no iónicos A decrece cuando se aumenta la temperatura del sistema debido a que se incrementa la hidratación de las partes polares.

1.3 MATERIALES MESOPOROSOS MCM

Una nueva familia de materiales mesoporosos fue descubierta en 1992 por investigadores de Mobil Oil Co, Kresge ⁽⁴⁾ y Beck⁽¹⁸⁾, describieron al material MCM-41, el cual fue sintetizado a partir de SiO₂, teniendo arreglo estructural hexagonal, área específica alrededor de 1000m²/g y diámetro de poro promedio de 40 Å.

Sugirieron un mecanismo de formación basado en el concepto de cristal líquido proponiendo que la solución acuosa del tensoactivo presenta una fase hexagonal, el SiO₂ añadido condensa en la fase predeterminada y posteriormente se elimina el agente orgánico mediante la calcinación, obteniéndose un material mesoporoso. (Fig 4)

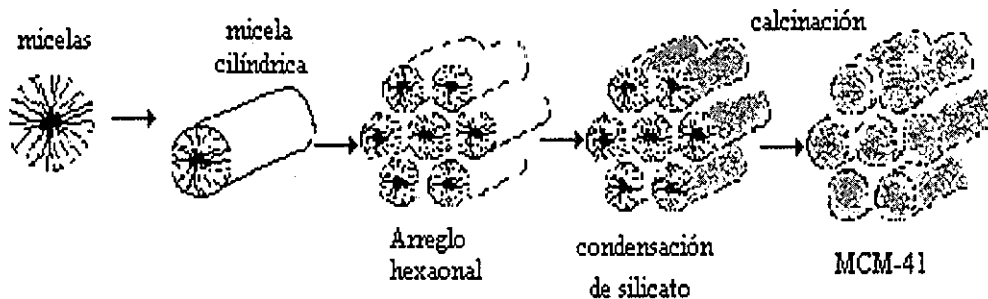


Fig. 4 Mecanismo probable de formación de MCM-41.

Beck, Vartulli y col. ^(13 14) sintetizaron MCM-41 usando diferentes tamaños de cadena de tensoactivos, desde C6 hasta C16, realizando la síntesis a diferentes temperaturas. Solo en los casos donde el tensoactivo y las condiciones de síntesis permitían la formación de una estructura tipo cristal líquido bien definida se obtuvo la estructura de MCM-41. Los tensoactivos con tamaño de cadena entre C6 y C8, no forman estructuras tipo MCM-41, por lo tanto se puede concluir que estos materiales son formados posiblemente a través de un mecanismo por el cual los agregados del tensoactivo catiónico, en combinación con las especies aniónicas de silicio forman una estructura supramolecular. En trabajos posteriores ^(14 1) se propone que a mayor tiempo de síntesis y a una temperatura más alta se incrementa la cantidad de grupos silanol condensados dando como resultado un material más estable.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Kuroda y col ⁽¹⁵⁾ propusieron la síntesis de un material mesoporoso, basándose en el método de intercalación de especies (pilareo) y proponiendo un intercambio iónico en la superficie de la Kanemita (fuente de SiO₂) con un agente orgánico (bromuro de cetiltrimetil amonio), obteniendo un material con arreglo hexagonal de poros altamente ordenado y con áreas específicas aproximadamente de 900m²/g. Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a este material, son similares a MCM y sugieren que la síntesis presenta ventajas, ya que únicamente es necesario una solución de CTAB con una concentración de 3.2% peso, mientras que para MCM se necesita una concentración de 25% en peso; además, el intercambio iónico se lleva a cabo en 3 h, a una temperatura de 70°C y no es necesaria una autoclave. El mecanismo propuesto es el siguiente (Fig. 5):

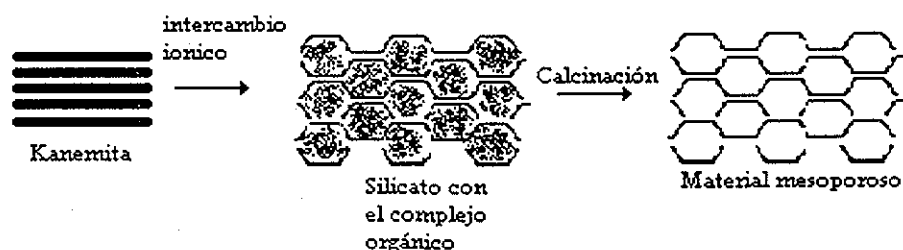


Fig. 5 Segundo mecanismo probable de formación propuesto por Kuroda.

Monnier y col. ⁽¹⁶⁾ argumentaron que el modelo propuesto inicialmente por Vartulli, no puede ser posible, ya que en la síntesis de estos materiales maneja concentraciones de soluciones acuosas de CTAB de 11% peso y de acuerdo al diagrama de fases del CTAB, en esta región únicamente se encuentran presentes micelas y es hasta una concentración del 25% (cristales líquidos) se presenta la fase hexagonal.

Por lo tanto, Monnier sugiere que SiO₂ induce la fase hexagonal, de acuerdo al siguiente esquema:

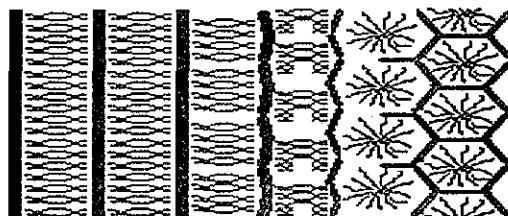


Fig. 6 Mecanismo de formación de MCM-41 propuesto por Monnier.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Monnier y colaboradores enfatizan la importancia que tiene el pH para la formación del material mesoporoso, así como el tipo de precursores de SiO₂ que se empleen (Fig. 7).

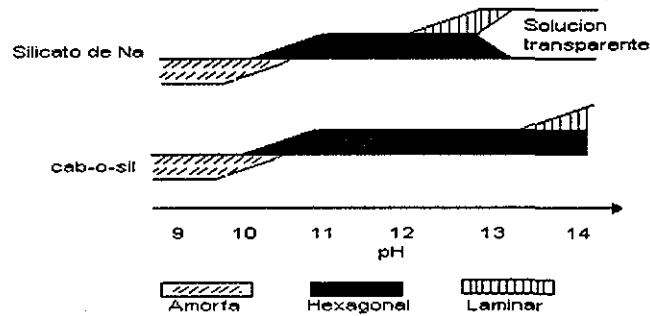


Fig. 7 Variación de la estructura de MCM con respecto al pH y a la fuente de SiO₂.

También, en 1992 apareció un artículo de Cong-Yan y col.⁽¹⁷⁾ sobre el mecanismo de formación del MCM, presentan un monitoreo "in situ", de la síntesis del material mediante las técnicas de difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear.

Los resultados indican que la fase de cristal líquido no está presente en la solución inicial del CTAB, por lo que el tensoactivo no es el agente modelante directo, sino que las micelas interactúan con el silicato para estructurar al material tipo MCM, además se propone que el calentamiento de la mezcla de reacción propicia que el silicato presente en los espacios intersticiales continúe polimerizando para obtener un material más estructurado. El mecanismo que ellos sugieren es el siguiente (Fig. 8):

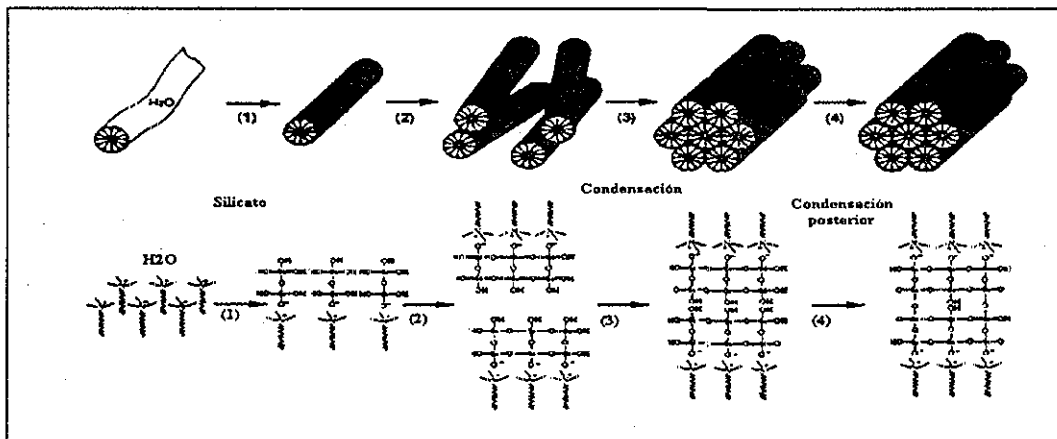


Fig. 8 Mecanismo de formación de MCM-41 propuesto por Cong-Yang⁽¹⁷⁾

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En 1994, Vartulli y col. ⁽¹⁸⁾ presentaron un estudio más formal acerca de las diferentes fases del material MCM, mencionando la importancia que tiene la concentración del tensoactivo, para obtener una u otra fase y sugirieron basarse en la Tabla 3 para obtener las estructuras deseadas:

Tabla 3. Influencia de la relación Tensoactivo/Silicio

Producto	Relación Tensoactivo/Silicio	TEOS/100g de CTMAOH
MCM-41	0.6	30
MCM-48	1.0	20
Laminar MCM-50	1.3	15
Octámero Cúbico	1.9	10

Stucky y col. ⁽¹⁹⁾ indicaron que el mecanismo propuesto por Cong-Yan, es el más adecuado para representar la formación de los materiales MCM pudiendo emplearse para sintetizar diferentes óxidos porosos, por ejemplo TiO_2 , ZrO_2 , entre otros, y recomiendan condiciones generales para obtener este tipo de óxidos porosos.

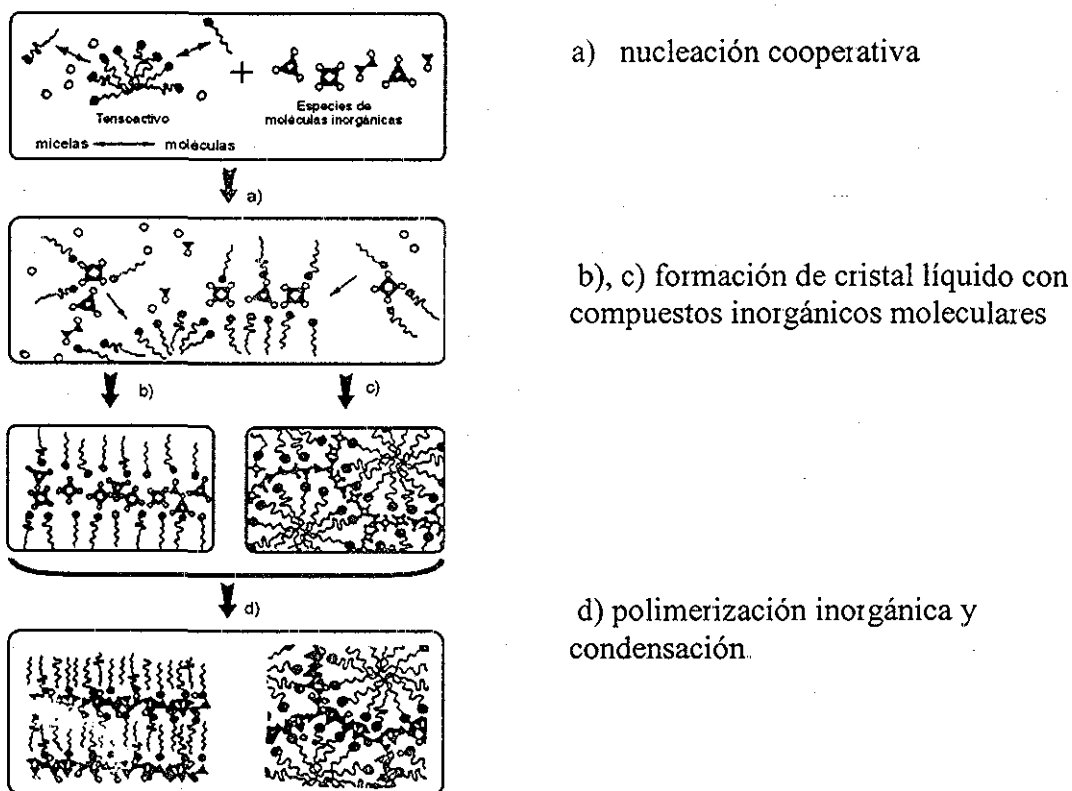


Fig. 9 Mecanismo de formación de materiales mesoporosos propuesto por Stucky ⁽¹⁹⁾

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En otro trabajo⁽²⁰⁾ se discutió un nuevo procedimiento para la síntesis de materiales MCM-41 silíceos y silicoaluminatos, el cual involucra condiciones de síntesis en un medio ácido, a diferencia de las condiciones normalmente usadas en medio básico o ligeramente ácido. Así el mecanismo de formación involucra mesoestructuras tipo $S^+X^-I^+$, donde I^+ es la carga positiva, S^+ es el catión alquiltriethylamonio y X^- es el contra ión. Además, en las muestras sintetizadas por este método el agente orgánico se remueve mediante el lavado con agua a temperatura ambiente. La remoción del agente orgánico es fácil, debido a que la interacción entre la sílice laminar y el tensoactivo es muy débil, probablemente del tipo de Van der Waals, implicando que el material no presenta el mismo orden estructural que aquel sintetizado hidrotérmicamente; además, la síntesis en medio ácido promueve la polimerización de sílice con estructura laminar.

Frasch y colaboradores^(20a) proponen un mecanismo de formación que se representa en la Figura 10. En la etapa A se representa la solución acuosa inicial que contiene micelas esféricas en equilibrio con iones y contraiones libres. Se muestra una sola micela para hacer más clara la explicación. En esta etapa un 80% de iones de tensoactivos están neutralizados por el contraion, el paso 1 consiste en la adición de especies alcalinas al sistema original; una pequeña fracción de los iones Br^- que se encuentran en la periferia micelar son intercambiados por iones OH^- o iones silicato, como se representa en la etapa B donde la micela tiene un ion silicato en la periferia y la mayoría de los iones Br^- permanecen.

En el paso 2, el pH se ajusta y el sistema puede incluso ser calentado, el efecto de estos dos factores externos es dar inicio a la polimerización de especies de silicato que da como primer resultado la formación de polímeros de sílice con bajo grado de polimerización (GP), como se presenta en la etapa C del sistema. Se asume que estos prepolímeros deben estar cargados negativamente, ya que la precipitación empieza a pH cercano al punto isoeléctrico del SiO_2 .

Los prepolímeros pueden empezar a formar enlaces con algunos iones del tensoactivo. Después de haber ajustado el pH los prepolímeros crecen y pueden

entonces enlazarse a más iones de manera más cooperativa y en esta etapa es donde se forman los agregados micelares cilíndricos.

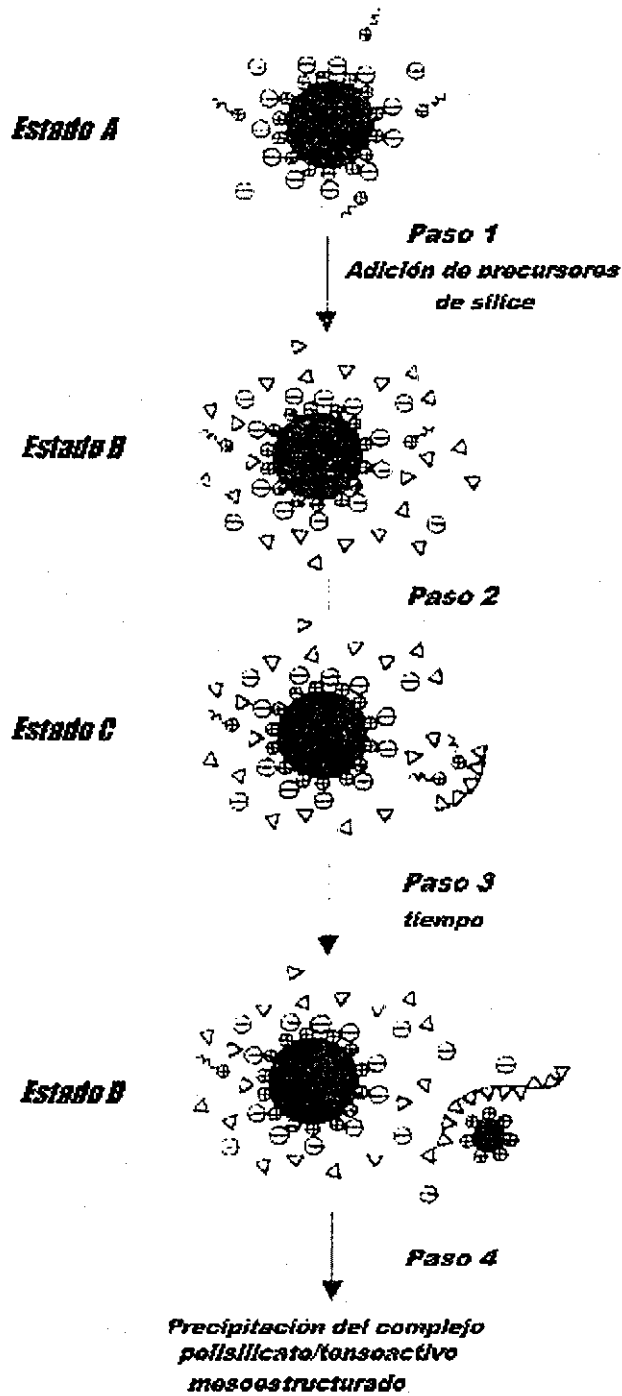


Figura 10. Mecanismo propuesto por Jorn Frasc ^(20 a)

Durante la etapa 3 y las subsecuentes, las micelas actúan únicamente como reservas de iones, proveyendo iones que se unirán a los polímeros de silicato que se están formando, consumiéndolos de manera progresiva. Un director de enlace polímero - micela, puede descartarse ya que debería liberarse un contraion en este proceso, situación que no acontece en este mecanismo.

Trabajos recientes sobre síntesis de materiales mesoporosos se han enfocado en mejorar la síntesis a temperaturas bajas y tiempos menores. La síntesis de MCM-41 a temperatura ambiente en medio alcalino⁽²¹⁾, conduce a que los grupos silicato no condensen tan eficazmente y el producto resultante sea menos estable térmicamente que los materiales obtenidos por la síntesis tradicional. Sin embargo en otras publicaciones⁽²²⁾ reportan que se ha logrado sintetizar MCM-41 estable térmicamente a temperatura ambiente, en este caso los grupos silanol logran condensar debido al proceso de añejamiento, mientras que una polimerización posterior ocurre en el proceso de secado y de calcinación de la muestra.

También se ha sintetizado MCM-41⁽²³⁾ calentando el gel de síntesis mediante microondas, obteniéndose alta calidad del arreglo hexagonal, un material estable térmicamente y la ventaja adicional de este método es que el calentamiento se lleva a 130°C por 1 h. El tamaño de poro es aproximadamente de 10 nm. La homogeneidad de las partículas obtenidas son probablemente el resultado de la rápida reacción de condensación, ocurrida mientras está expuesta la muestra a las microondas y esto puede ser la causa de la alta estabilidad térmica que presentan las muestras resultantes.

1.4 MODIFICACIÓN DE MATERIALES MCM.

La síntesis de sílice mesoporosa fue el punto de partida para aplicar el concepto de cristal líquido y producir otros materiales catalíticos. La primera modificación de MCM-41 la llevaron a cabo los investigadores de Mobil Oil Co.⁽²⁴⁾ Su objetivo fue obtener un material con acidez superficial que pudiera ser aplicado al proceso de craqueo catalítico de fracciones pesadas de petróleo. Haciendo un símil con la síntesis de las zeolitas, se sustituyó aluminio por silicio, a diferentes concentraciones en la estructura del material MCM.

Los patrones de difracción de rayos X mostraron que la introducción de aluminio durante la síntesis, inhibía la formación del material MCM, pero, por el contrario, la obtención de un difractograma “defectuoso”, no era el resultado de menor orden estructural, sino la formación de pequeños cristales de Al_2O_3 en los poros.

En esta síntesis, una parte de aluminio no se incorpora como Al^{IV} pero, permanece como Al^{VI} , ocasionando que la relación Si/Al sea mucho menor que el valor reportado por el análisis químico. El material presenta un ordenamiento menor, además de que una concentración alta de aluminio no favorece la acidez superficial del material, ésta por el contrario destruye su estructura, y se propone además que la acidez superficial depende de la fuente de aluminio que se emplee al realizar la síntesis de material mesoporoso⁽²⁵⁾ MCM-41 (Tabla 4)

Tabla 4. Diferentes estructuras que se presentan al incorporar aluminio en la estructura de MCM.

Autor	Fuente de Aluminio	Si/Al	Tipo de estructura de Al
Reddy, K. M	$Al_2(SO_4)_3$	25	Tetraédrica
	$Al(C_3OH_7)_3$	25	Tetraédrica-octaédrica
	$Al_2O_3 \cdot xH_2O$	25	Octaédrica
Luan, Z.	$Al_2(SO_4)_3$	2.5-6	Tetraédrica
	$NaAlO_2$	15	Tetra-octaédrica
	Ortofosfato de Al	15	Tetra-octaédrica
	Isopropilato de Al	15	Tetra-octaédrica
	$Al_2O_3 \cdot xH_2O$	15	Octaédrica
Schmidt, R.	$NaAlO_2$	8.5	Tetraédrica
Borade, R. B.	$NaAlO_2$	2	Tetraédrica

Corma⁽²⁶⁾ y col. realizaron una investigación variando diferentes parámetros, tales como las relaciones OH/SiO₂, Na/Al y la fuente de aluminio. De esta investigación concluyeron que, cuando la fuente de aluminio es polimérica (pseudo bohemita), la incorporación de aluminio dentro de la estructura de MCM decrece a medida que aumenta la relación OH/SiO₂. Observaron que cuando la concentración Na⁺ en el gel de síntesis es muy alta (Na/Al ≥ 1.9), la sustitución isomórfica de Si por Al es limitada, independientemente de la fuente de aluminio.

La incorporación de aluminio en la mesoestructura de MCM es importante desde el punto de vista de la catálisis ácida, lo que ha llevado a sintetizar materiales mesoporosos con diversos metales de transición, como: Ti, V y Cr.

Sayari realizó la síntesis de V-MCM y Ti-MCM⁽²⁷⁾, en donde el titanio fue incorporado a la mesoestructura vía síntesis directa, en ausencia de iones alcalinos y mediante tensoactivos catiónicos o neutros. Estos materiales resultaron buenos catalizadores para la oxidación de hidrocarburos aromáticos y alcoholes, así como en la epoxidación de olefinas.

Se ha intentado incorporar cromo a la estructura de MCM, sin embargo, a diferencia del titanio, solo una pequeña cantidad de iones Cr³⁺ logran permanecer en la estructura y cuando Cr-MCM-41 se lava con una solución diluida de ácido acético, aproximadamente la mitad del Cr es removido.

Manganosilicatos⁽²⁸⁾ de estructura hexagonal, cúbica y laminar han sido sintetizados a bajas relaciones de Tensoactivo/Silicio (0.12) y diversas relaciones de Mn/Si (0.0004-0.09). La fase formada depende de la temperatura y de la concentración de NaOH, pero la adición de Mn⁺ induce la fase cúbica a relaciones bajas de tensoactivo/Silicio. Los resultados de EPR mostraron que los iones Mn se localizan en la estructura del material, sin embargo, en el proceso de calcinación los iones manganeso emigran al exterior de los poros.

La síntesis de MCM-48⁽²⁹⁾ incorporando metales de transición, principalmente al titanio, vanadio y cromo, sugiere que la incorporación de estos elementos puede

realizarse manteniendo la cristalinidad y una muy buena distribución de tamaño de poro; la incorporación del metal incrementa la señal de Q⁴ de Si²⁷ en RMN, lo que indica una sustitución isomórfica durante la síntesis.

Los primeros intentos de sintetizar óxidos diferentes a SiO₂, se realizaron con tungsteno, hierro y plomo. En todos los casos, a pesar de haberse obtenido la mesoestructura inicialmente, ésta colapsaba al calcinarse⁽³⁰⁾. Qisheng Huo y col.⁽³¹⁾ sintetizaron óxidos mesoporosos basándose en el mecanismo de formación de los materiales MCM; por ejemplo la síntesis de diversos óxidos que se muestra a continuación (Tabla 5)

Tabla 5. Síntesis de diferentes óxidos mesoporosos.

Precursor inorgánico	tensoactivo	Fase	D (Å)
Oxido de antimonio	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₃ NBr	Cúbica	42.9
Oxido de antimonio	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₃ NBr	Hexagonal	46.0
Oxido de antimonio	C ₁₈ H ₃₇ (CH ₃) ₃ NBr	Laminar	37.5
Oxido de tungsteno	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NBr	Hexagonal	40.0
Oxido de tungsteno	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NBr	Laminar	28.3
Fosfato de zinc	C ₁₀ H ₂₁ (CH ₃) ₃ NBr	Laminar	21.6
Alúmina	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ Na	Laminar	28.9
Pb ²⁺	C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ H	Hexagonal	45.8
Pb ²⁺	C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ H	Laminar	38.5
Fe ²⁺	C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ H	Laminar	41.0
Mg ²⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	31.0
Mn ²⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	28.6
Co ²⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	30.8
Ni ²⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	31.1
Zn ²⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	29.6
Al ³⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	26.4
Ga ³⁺	C ₁₂ H ₂₅ OPO ₃ H ₂	Laminar	27.2

ESTABILIDAD DE MATERIALES MCM-41

Muchos estudios se han realizado con el fin de incrementar la estabilidad hidrotérmica de los materiales MCM-41 para así poder aplicarlos en el ámbito industrial. Por ejemplo Tatsumi ⁽³²⁾ llevó a cabo la siliación de los materiales MCM-41, con ello propone que los materiales tratados con este método mejoran su estabilidad hidrotérmica. Evaluaron las propiedades mecánicas del material sometiendo a las muestras a distintas presiones por un lapso de 10 min. y las propiedades hidrotérmicas se determinaron poniendo a los materiales en contacto con una solución acuosa saturada de NH_4Cl a temperatura ambiente y variando el tiempo de exposición. Utilizaron dos técnicas de caracterización, Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos X, con la primer técnica observaron que en las muestras no tratadas el colapso de la estructura estaba ligado a un incremento en los picos Q^3 y Q^2 de los espectros. La relación molar $Q^2/Q^3/Q^4$ obtenida después del tratamiento fue 7.6/46/46. Este decaimiento de debe a una posible hidrólisis del enlace Si-O-Si, sin embargo los patrones de difracción obtenidos en rayos X y los espectros de ^{29}Si RMN de las muestras tratadas no presentaron cambios, esto representado en términos de hidrofobicidad, quiere decir que las muestras tratadas son más hidrófobas que las no tratadas.

R. Ryoo y col ⁽³³⁾ recomiendan que la adición de sales tales como: KCl, NaCl, CH_3COONa , Na_4EDTA , K_4EDTA , entre otras, mejora considerablemente la estabilidad hidrotérmica de los materiales MCM-41; sugieren primeramente hacer la síntesis calentando a 90°C , ajustando de pH a 10 en tres pasos; en el segundo paso se añade la sal. Proponen que la estabilidad hidrotérmica va a depender de la naturaleza y concentración de la sal, mientras que la mesoestructura tensoactivo-silicato se está formando, la sal puede atenuar las interacciones electrostáticas entre la superficie de las micelas del tensoactivo y los silicatos, consecuentemente el grado de polimerización de los silicatos se incrementa comparado con aquella síntesis en la que no hay atenuación electrostática, lo que fue confirmado con ^{29}Si RMN.

Shinae Jun y col ⁽³⁴⁾ mejoran la estabilidad hidrotérmica de MCM-48, sugieren una reestructuración postsíntesis de los materiales, debido a que MCM-48 requiere condiciones de

síntesis muy específicas y que no son tan fáciles de variar. Utilizan Na_4EDTA o NaCl , y la adición la llevan cuando la muestra se retira del autoclave, aún antes de remover el CTAB, la concentración de la sal varió desde 0 hasta 6%, el pH de la solución de Na_4EDTA fue de 10 y para el caso de la solución de NaCl el pH se ajustó añadiendo un poco de Na_4EDTA , el gel obtenido se calentó nuevamente a 100 °C por diferentes periodos desde 2 a 20 días. En ambos casos emplean el mismo método para evaluar las propiedades hidrotérmicas, toman 0.1g de muestra calcinada y la ponen en contacto con 100 ml de agua en ebullición y reflujo durante 12h

En los estudios antes mencionados no se ha logrado dar la estabilidad necesaria a los materiales MCM-41 para aplicarlos a procesos industriales, particularmente FCC, por ello haciendo una revisión y debido a la similitud que tiene con las zeolitas se ha propuesto usar lantanidos, ya que los óxidos de los elementos de tierras raras son más estables que el óxido de aluminio, esta sustitución en las zeolitas logra darle estabilidad hidrotérmica impidiendo que su estructura se destruya hasta temperaturas cercanas a los 1300°C.

1.5 LOS LANTÁNIDOS⁽³⁵⁾

Los lantánidos se caracterizan por la ocupación gradual del subnivel 4f, siendo notable la configuración estable f^7 que se encuentra en Eu y Gd. Sin embargo, existe una estricta regularidad para los cationes +3 poseyendo configuraciones $4f^n 5d^0 6s^0$.

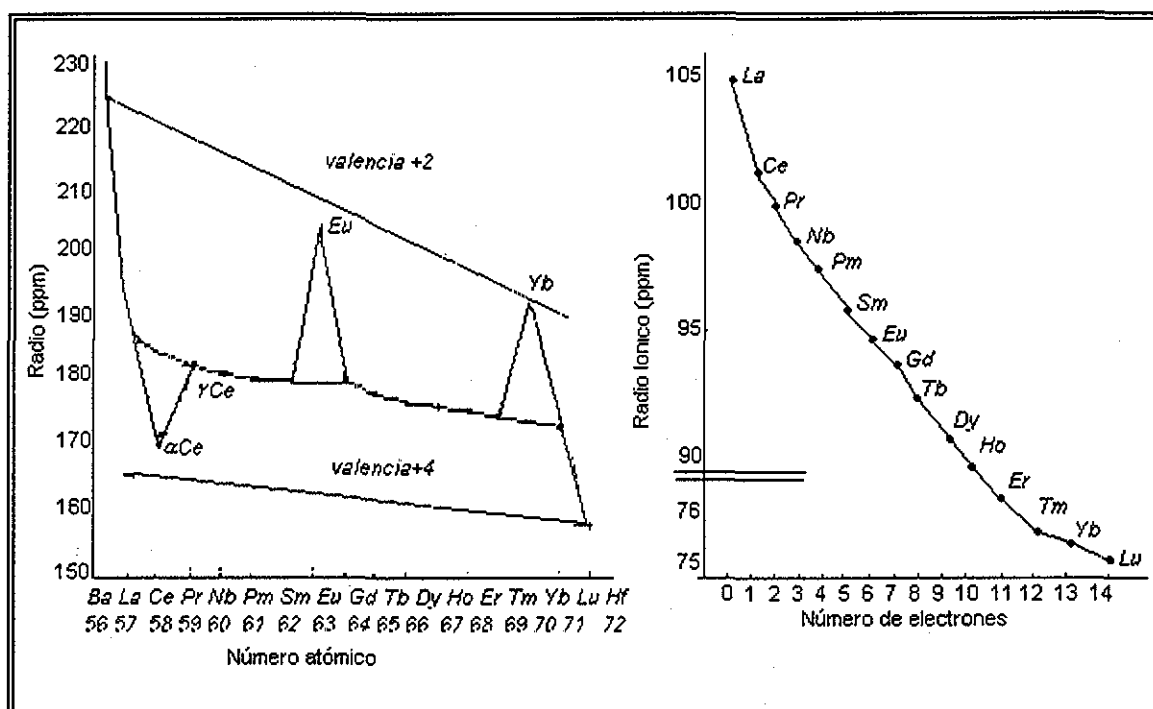
El estado de oxidación característico para los elementos lantánidos es +3, a pesar de la tendencia de generar cationes estables, los lantánidos no se asemejan mucho a los metales de transición como el cromo o el cobalto. Los lantánidos libres son más reactivos y en esto se parecen más a los metales alcalinos o alcalinotérreos que a la mayoría de los metales de transición. Todos ellos reaccionan con el agua, desprendiendo hidrógeno. Una diferencia importante estriba en la suma de las tres primeras energías de ionización de 3500 a 4200 kJ/mol, comparada con 5230 kJ/mol para Cr^{+3} y 5640 kJ/mol para Co^{+3} . Un segundo factor es el calor de atomización necesario para romper la red cristalina del metal, los metales de transición que cuentan con electrones d para formar enlaces, son mucho más duros y poseen calores de atomización mayores que los metales alcalinos, alcalinotérreos y los lantánidos.

Aunque el estado de oxidación +3 es el característico de los lantánidos, también el estado de oxidación +2 es importante, siendo Eu^{+2} e Yb^{+2} las especies divalentes más estables. Estos iones están estabilizados por las configuraciones $4f^7$ y $4f^{14}$ que gozan de especial estabilidad en los subniveles llenos y semillenos. Otros lantánidos forman compuestos Ln^{+2} , los cuales son estables como sólidos y hay pruebas de que es factible hacer que todos los lantánidos formen cationes divalentes estables en una red cristalina que los contenga.

Los estados de oxidación superiores son poco frecuentes en los lantánidos; por ejemplo, el cerio forma una especie estable de +4, la cual es un agente oxidante muy fuerte en solución acuosa, aunque la reacción con el agua es suficientemente lenta para permitir su existencia.

CONTRACCIÓN LANTÁNIDA Y ACTÍNIDA.

Como una consecuencia del reducido efecto pantalla de los electrones 4f, se tiene un continuo incremento en la carga nuclear efectiva y una reducción en el tamaño. Aunque esta tendencia se manifiesta en los radios atómicos (Gráfica 1 a) se muestra con mayor claridad en el radio de los cationes +3 (gráfica 1.b).



Gráfica 1.a) Radios atómicos del bario, lantano, lantánidos y el hafnio; b) Radios iónicos de los lantánidos y actínidos⁽³⁵⁾.

Existen dos diferencias notables entre las dos series de iones:

1) cuando la contracción actínida es inicialmente paralela a la lantánida, los diámetros atómicos de los elementos del curio en adelante son más pequeños de lo que se podría esperar, probablemente como resultado del efecto pantalla de los electrones 5f en estos elementos,

2) la curva que se genera en el caso de los lantánidos consta de dos arcos poco pronunciados, con una discontinuidad en el ion esférico simétrico Gd^{+3} . Una discontinuidad similar no se muestra con claridad en el Cm^{+3} .

Una consecuencia de esta contracción es que, cuando se llega al holmio, el incremento en el tamaño de $n = 5$ a $n = 6$ se pierde y el Ho^{+3} es del mismo tamaño que Y^{+3} (-90pm, M^{+3}), el cual es mucho más ligero pero teniendo ambas propiedades semejantes. La contracción no llega suficientemente lejos como para incluir al escandio, pero las propiedades de este último pueden ser extrapoladas de la serie lantánida y en cierta manera formar un puente entre los metales estrictamente lantánidos y los metales de transición.

QUÍMICA DE COORDINACIÓN.

Los lantánidos se comportan como típicos ácidos duros, uniéndose de preferencia con el fluoruro y con ligantes donadores de oxígeno. En presencia de agua, los complejos con ligantes donadores de nitrógeno, azufre y halógenos (excepto F^-) no son estables.

Una diferencia notable con los metales de transición d, es la tendencia a formar altos números de coordinación. Esto se muestra más fácilmente en los primeros miembros de la serie (y por lo tanto más grandes), al coordinarse con ligantes pequeños. Las estructuras cristalinas de los halogenuros y de los lantánidos, LnX_3 , muestran este efecto. En el caso del lantano, se alcanza el número de coordinación 9 en todos los halogenuros, excepto en LaI_3 . En solución, el grado de hidratación también muestra una disminución progresiva a lo largo de la serie. A medida que el ion central disminuye de tamaño, el volumen molal parcial se reduce, como es de esperarse, hasta que el amontonamiento de los ligantes alcanza dimensiones extraordinarias.

En la tabla 6 se muestran las diferencias principales entre los metales de transición y los lantánidos.

Tabla 6. Comparación entre los iones de los metales de transición y los iones de los lantánidos.

	Iones lantánidos	Iones de la primera serie de los metales de transición
Orbitales del metal	4f	3d
Radios iónicos	1.06-0.85 Å	0.75-0.6 Å
Números de coordinación comunes	6, 7, 8, 9	4, 6
Poliedros típicos de coordinación	Prisma trigonal Antiprisma cuadrado Dodecaedro	Cuadrado plano Tetraedro Octaedro
Enlace	Poca interacción metal ligante	Fuerte interacción de orbital metal-ligante
Dirección del enlace	Poca preferencia por una dirección del enlace.	Fuerte preferencia por una dirección del enlace
Fuerza del enlace	Los ligantes se unen en orden de sus electronegatividades F-, OH-, H ₂ O, NO ₃ -, Cl-	La fuerza del enlace es determinada por la interacción entre los orbitales, normalmente presentan el siguiente orden: CN-, NH ₃ , H ₂ O, OH-, F-
Complejos en solución	Iónicos, con rápido intercambio entre los ligantes	Generalmente covalentes; los complejos covalentes pueden presentar un intercambio lento.

1.6 REACCIONES DE ISOMERIZACIÓN Y TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO

En las reacciones de isomerización⁽³⁶⁾ o reordenamiento sin cambio en el número de carbonos, un reactivo único experimenta una reorganización de enlaces y átomos para generar un sólo producto isomérico, un proceso que puede generalizarse como sigue:

Reactivo único $A \rightarrow B$ Forma un isómero.

La isomerización de compuestos de doble ligadura procede a través del rompimiento y formación del enlace C-H, C-C o productos de doble ligadura. El estudio de las reacciones de isomerización ha sido muy activo en los últimos 20 años, habiendo conducido a la acumulación de un gran número de datos teóricos y técnicos. Esto es debido a su importancia práctica, especialmente por la necesidad de producir cantidades cada vez mayores de isobutano necesario para los procesos de alquilación y para aumentar el número de octano de las gasolinas mediante la isomerización de compuestos lineales.

En otra referencia⁽³⁷⁾ se encontró que la reacción de transferencia de hidrógeno es una reacción lateral importante que ocurre en las reacciones de isomerización y de alquilación; estas reacciones son catalizadas por catalizadores ácidos o básicos.

El proceso de Fluid Catalytic Cracking (FCC) es considerado como la mejor fuente de olefinas ligeras en la refinería. Entre las complejas reacciones que se llevan a cabo, la transferencia de hidrógeno es esencial para conocer la distribución de productos parafínicos y olefínicos obtenidos durante el proceso de craqueo⁽³⁸⁾. El catalizador usado comúnmente (zeolita Y) en la mayoría de las refinerías no logra producir olefinas ligeras debido a su alto índice de transferencia de hidrógeno. La producción de olefinas es importante, por que el esquema de reformulación de gasolina incluye el uso de aditivos oxigenados como: TAME (ter-amil-metil-eter), MTBE (metil-ter-butil-eter) ETBE (etil-ter-butil-eter) y DIPE (di-isopropil-eter), los cuales emplean iso-olefinas como precursores.

Aunque es posible que la transferencia de hidrógeno se lleve a cabo tanto intra como inter molecular, las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de FCC se enfocan principalmente en el proceso inter-molecular, como la interacción entre olefinas y naftenos.

El grado de desaluminización de los componentes zeolíticos en el catalizador FCC (zeolita-Y) tiene un importante impacto sobre la transferencia de hidrógeno. Entre más desaluminizada esté la zeolita, menos distribución de productos se obtienen de la reacción. Aunque existen algunas discrepancias acerca del mecanismo de reacción, es claro que para el tipo de zeolita dado la densidad de sitios ácidos es un parámetro importante ⁽³⁹⁾, sin embargo se ha postulado que el punto importante es la afinidad que tenga el catalizador por la adsorción de la olefina ⁽⁴⁰⁾. En general está aprobado que un ion carbenio se adsorbe sobre la superficie del catalizador tomando un ion hidruro de una molécula donadora cercana, esto define la reacción como bimolecular, para desorber el saturado mientras el donante el cual se adsorbe como ion carbenio puede repetir el proceso, el deshidrogenado adsorbido después de donar un protón vuelve al catalizador o sufre un beta-craqueo para producir una olefina y un ion carbenio menor sobre la superficie.

Debido a la importancia de estas reacciones en FCC, un gran número de índices han sido empleados para estimar la distribución de productos cuando se craquean cargas usuales, o para evaluar las propiedades del catalizador. Estos índices se refieren frecuentemente a la relación entre parafinas y olefinas en cortes de hidrocarburos dados, o solamente los rendimientos son considerados.

Se debe poner mucha atención en la calidad de la gasolina obtenida; en estas reacciones se observa una correlación entre las gasolinas de alto octano, las propiedades del componente zeolítico y la transferencia de hidrógeno: a mayor tamaño de celda unitaria es más intensa la transferencia de hidrógeno y decrecen los octanos debido principalmente al consumo de olefinas.

Sin embargo se pueden llevar a cabo valoraciones más específicas de modo de obtener reacciones prueba ⁽⁴¹⁾. Los compuestos nafténicos y olefínicos tienen un buen potencial como moléculas sonda, puesto que en el caso de los naftenos pueden donar iones hidruro, y así originar iones carbonio, mientras que las olefinas son aceptores de

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

iones hidruro, una vez que han sido protonadas. El metil-ciclohexeno y metil-ciclopenteno se han empleado para este tipo de evaluaciones.

El ciclohexeno en particular puede jugar un papel dual, tanto donando como aceptando iones hidruro, su conversión ha sido evaluada bajo diferentes condiciones experimentales ⁽⁴¹⁾. En estos se ha empleado el siguiente esquema cinético de reacción (Figura 11), donde todas las reacciones son consideradas de pseudo primer orden.

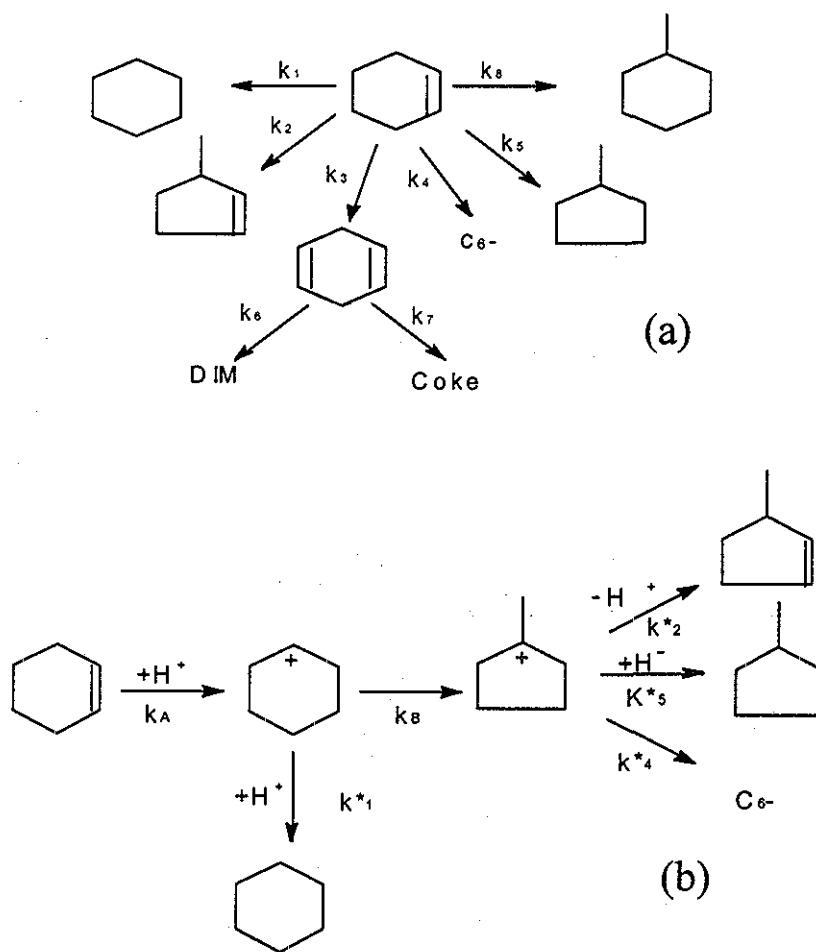


Figura 11. Esquema de reacción para la conversión de ciclohexeno ⁽⁴²⁾

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Se determinó que la rama más importante de la reacción es la representada en la Fig. 11 b, y ésta permite estimar la importancia de la transferencia de hidrógeno en relación con otras reacciones que afectan al propio ion metil-ciclopentilo. El índice para evaluar la transferencia de hidrógeno en relación con otras reacciones sobre el ion metil-ciclopentilo, se ha definido como la siguiente relación:

$$ITH = \frac{k_5}{(k_2 + k_4 + k_5)}$$

Los productos más importantes en la conversión de ciclohexeno a 300°C han sido metilciclopentano, metilciclopenteno, ciclohexano, ciclohexadieno y productos dimerizados. El Índice de Transferencia de Hidrógeno evaluado en esta tesis se determinó como la relación entre metil pentanos/metil pentenos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

1.7.1 RAYOS X⁽⁴³⁾

El estudio de las estructuras del sólido suele llevarse a cabo mediante técnicas tales como la difracción de rayos X, con la cual se pueden determinar parámetros tan importantes como la cristalinidad o el tamaño de las partículas. Rayos X, es la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra en el intervalo $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$. La radiación X se produce, bombardeando materia con electrones de alta energía, es decir, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial de algunas decenas de KV, sobre un trozo de metal, éste emite radiación X, por efecto de bombardeo electrónico, la diferencia de potencial se aplica entre el filamento que emite electrones (cátodo) y el metal que sirve de blanco (ánodo).

La intensidad de corriente electrónica, es tal, que la energía transportada por unidad de tiempo es del orden de 1KW, sólo una pequeña parte de esta energía electrónica se transforma en radiación X, disipándose el resto en el ánodo.

Existen tres fenómenos empleados para producir rayos X:

Por colisiones de alta energía con un sólido (radiación de varias longitudes de onda o radiación blanca).

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

Excitando átomos mediante Rayos X (radiación característica).

En este trabajo se empleó el método de polvos, dicha técnica se considera una herramienta de utilidad, ya que se podrán identificar las fases cristalinas presentes en las muestras a analizar. El método de polvos consiste en la difracción de Rayos X en cristales, para la interpretación obtenida se usa la ley de Bragg, la cual se muestra en la siguiente ecuación:

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

Esta ecuación permite conocer el ángulo de difracción θ_{hkl} en términos de la longitud de onda y la distancia interplanar d_{hkl} de la familia de planos hkl .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esta técnica de caracterización, consiste en emitir sobre la muestra, Rayos X, proporcionando un pico de difracción característico de cada componente, es decir que para cada análisis que se realice en una muestra determinada se va a tener un pico característico y particular de cada compuesto cristalino. Cada estructura cristalina tiene su propia y única distribución de espacios interplanares, es decir, su estructura cristalina propia, la cual se puede emplear para su identificación.

La ventaja de usar el método de polvos, es debido a la identificación de compuestos puros o a los componentes de una mezcla, además de la rápida identificación y cuantificación de las fases cristalinas.

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

1.7.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA ⁽⁴⁴⁾

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

El MEB funciona de una forma muy similar a la televisión, se hace que un haz de diámetro pequeño de electrones trace (barr) una región cuadrada (patrón de rastreo) sobre la superficie de la muestra. Al mismo tiempo, se traza un patrón de rastreo en sincronía sobre un tubo de rayos catódicos (TRC). Los electrones de baja energía son expedidos desde la superficie de la muestra por el haz de electrones, siendo la intensidad una función del ángulo entre el haz y la superficie local de la muestra. La intensidad del

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

haz sobre el TRC se varia electrónicamente en proporción al número de electrones de baja energía lanzados sobre la muestra. Esto provoca la formación de una imagen de la superficie del material sobre el TRC, conforme se traza el patrón de rastreo, pudiendo ver esta imagen así como realizar una fotografía de ella. El poder de resolución del MEB se determina por medio del tamaño del haz de electrones sobre la superficie de espécimen. La distancia resoluble mínima es casi igual al tamaño del haz en la superficie, por lo cual es deseable el tamaño más pequeño del haz.

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

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

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.7.3 MÉTODO PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES TEXTURALES⁽⁴⁵⁾

Un sólido puede poseer una gran área de contacto dependiendo de su tamaño de partícula y de la porosidad del mismo. Entre más pequeña es una partícula más grande es su área específica. La porosidad es una propiedad textural muy importante por que la superficie de contacto en los sólidos porosos está constituida por las paredes de cavernas internas del sólido. En los sólidos utilizados como soportes o catalizadores, el área externa es despreciable con relación al área interna de contacto.

Se llama adsorción a la fijación de moléculas de fluido en la superficie de un sólido sin que haya penetración del fluido al interior del sólido. Cuando un sólido altamente disperso se expone dentro de un espacio cerrado a un gas o a un vapor a una presión y temperatura definidas, el sólido comienza a adsorber el gas; esto se manifiesta por una reducción gradual de la presión del gas. La cantidad de gas adsorbido puede ser calculada a partir de la caída de presión, por medio de las leyes del estado gaseoso si los volúmenes del recipiente y del sólido son conocidos

La cantidad adsorbida por gramo de sólido (V_a) depende de la presión del gas en el equilibrio P , de la temperatura T y también de la naturaleza del gas y del sólido. Para un gas y un sólido mantenidos a una temperatura fija, la isoterma de adsorción tendrá la forma general siguiente:

$$V_a = f(P)_t, \text{ gas, sólido}$$

En las experiencias de adsorción la presencia de poros conduce a diversas formas características de isotermas que han sido clasificadas en cinco tipos generales por Brunauer, Deming y Teller las cuales se muestran en la Figura 12.

Estas isotermas se obtiene graficando el volumen adsorbido (V_a) a la temperatura de licuefacción del gas adsorbato en función de la presión relativa (P/P_0). De los cinco tipos de isoterma sólo los tipos II y IV son realmente fundamentales, ya que los otros tres se derivan de ellos.

El tipo I o tipo Langmuir corresponde a sólidos no porosos o microporos de diámetro inferior a 25 Å. La parte horizontal corresponde aproximadamente a la formación de una capa monomolecular de gas adsorbido.

Los tipos II y IV, relativamente comunes, se observan sobre sólidos macroporosos con diámetros de poro superiores a 200 Å. La forma tiene su origen en la formación de capas multimoleculares a lo largo de la adsorción.

El tipo V es poco frecuente, puede presentarse en sólidos de cualquier porosidad, con la particularidad de que las moléculas de adsorbato interaccionan con mayor fuerza entre sí que con la superficie del adsorbente.

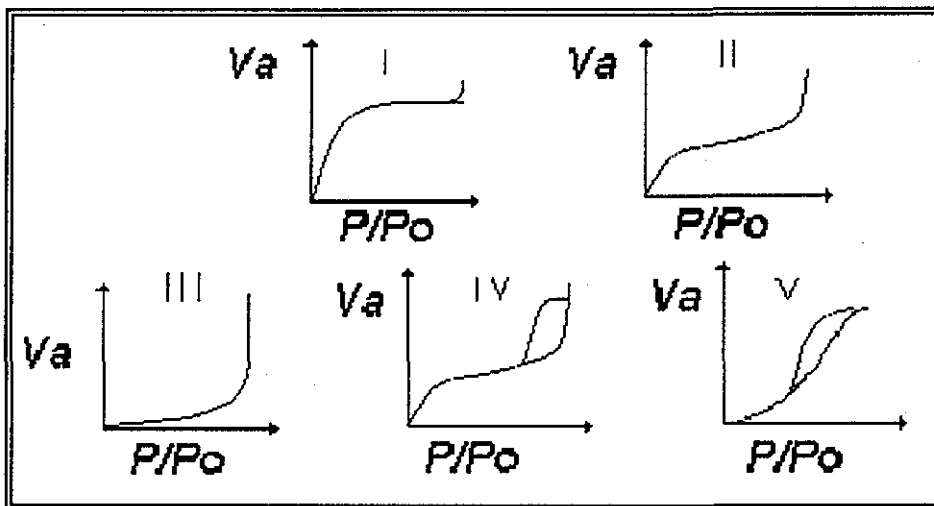


Figura 12. Isothermas de adsorción física.

Es posible entender la forma de las isothermas de manera cualitativa, sobre la base de los principios físicos y a modelos del proceso adsorptivo. La interpretación de los resultados experimentales, se realiza generalmente a través del método BET, en el cual la adsorción física multicapa y las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores.

MÉTODO BET

la hipótesis de base de la teoría de BET es:

- a) Existe un equilibrio de condensación evaporación de multicapas moleculares en la superficie en todo rango de presión relativa.
- b) La adsorción sobre la moléculas mismas, es decir, de la segunda capa en adelante, hace intervenir los mismos parámetros que la licuefacción del gas.

En el equilibrio de adsorción-desorción la extensión de las capas de diversos espesores permanece constante y se materializa su estado dinámico escribiendo que la velocidad de su formación es igual a su velocidad de desaparición.

Si llamamos $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$ a las áreas de la superficie cubiertas por 0, 1, 2, ..., i capas moleculares, la superficie puede representarse como sigue.

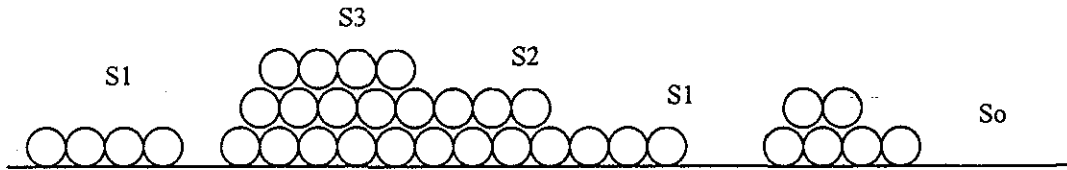


Figura 13 representación gráfica de la adsorción de capas polimoleculares

De esta forma, escribiendo el equilibrio de cada una de las capas sucesivas y homogeneizando en función de la superficie limpia, se define el área superficial como la sumatoria de todo el conjunto de áreas y el volumen adsorbido en términos del volumen de la monocapa, obteniendo finalmente la siguiente transformada lineal de la isoterma de adsorción, la cual puede aplicarse para valores inferiores de 0.5 de presión relativa ($P/P_0 < 0.5$):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} * \frac{P}{P_0}$$

Donde:

P = presión de equilibrio

P_0 = presión de saturación

C = Constante característica del adsorbato

V_m = volumen de la monocapa

La cantidad del primer miembro es una función lineal de la presión relativa obteniéndose de la pendiente y ordenada al origen, los valores de la constante C y del volumen de la monocapa.

A partir del volumen de la monocapa (V_m) se puede calcular la superficie específica del adsorbato (S) mediante la siguiente expresión:

$$S = \left(\frac{Vm}{M}\right) * N * Am * A^{-20}$$

donde:

S = área específica

Vm = volumen de la monocapa

M = peso molecular del adsorbato

N = número de Avogadro

Am = Area transversal del adsorbato.

1.7.4 ESPECTROMETRIA DE INFRARROJO⁽⁴⁶⁾

El análisis por esta técnica, se basa en la integración de las moléculas con la radiación ($\lambda > 7800 \text{ \AA}$), por ello es necesario examinar la naturaleza de la energía radiante correspondiente al espectro electromagnético, el cual está constituido por los diversos tipos de radiación electromagnética tales como: rayos X, microondas UV visible, entre otras.

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

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

Tabla 7. Modos vibracionales de la piridina.

Modo vibracional	PyH ⁺ (Sitios Bronsted)	Py L (Sitios Lewis)
8aCC (N) (A1)	1655s	1595 vs
8b CC(N)(B1)	1627s	1575 vs
19bCC(N)(B1)	1550m	1455-1442
19aCC(N)(A1)	1490m	1490s

S:fuerte, m: medio, vs: muy fuerte

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

1.7.5 ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y GRAVIMETRICO⁽⁴⁷⁾

En el análisis térmico diferencial ATD, la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, se mide como función de la temperatura (referida a la temperatura de la muestra). Dentro de las muestras de referencia, generalmente se emplea la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; el proceso de medición se realiza insertando un termopar en el centro de cada material ubicado en los compartimentos, midiendo posteriormente la diferencia de temperaturas entre los termopares de la muestra y la muestra de referencia, conectados opuestamente en serie, llevándose la medición en forma continua.

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

Dentro de los compartimentos que se pueden deducir de una curva obtenida a partir de un análisis térmico se pueden encontrar los siguiente puntos tomando como referencia la Figura 14.

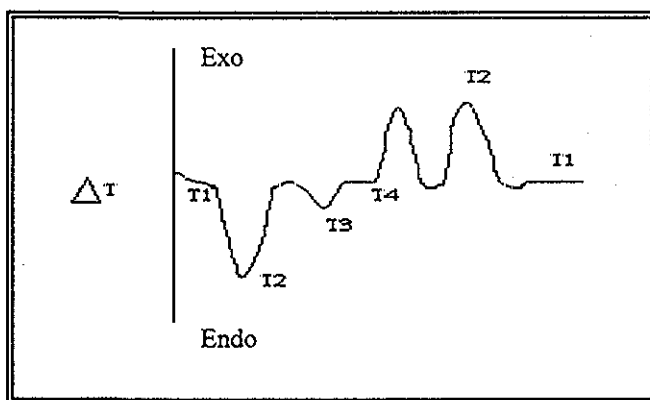


Figura 14. Análisis térmico diferencial

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

Una endoterma amplia indica un cambio lento de la capacidad.

Las endotermas representan generalmente cambios físicos más que químicos.

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

Las exotermas estrechas generalmente indican una cristalización.

Las exotermas anchas generalmente indican una reacción química.

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

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

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

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

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

METODOLOGÍA Y PARÁMETROS DE SÍNTESIS

Se empleó la siguiente metodología para sintetizar MCM-41-Si:

Se mezcla silicato de sodio con una solución de tensoactivo se ajusta el pH y se calienta en autoclave a 95°C por 48h. Posteriormente el sólido se filtra y lava con abundante agua destilada. Se deja secar a vacío y temperatura ambiente. Posteriormente se lava con una solución etanol - ácido clorhídrico, nuevamente se filtra y seca a temperatura ambiente. Finalmente se calcina a 600 °C.

Para incorporar el lantano y aluminio en MCM se emplearon dos rutas, en la primera la incorporación se hace in situ, mientras que la segunda se realiza un intercambio iónico.

Ruta 1. Una solución de silicato de sodio (Na_2SiO_3) se mezcla con diferentes cantidades de isopropóxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$] y/o tricloruro de lantano heptahidratado ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Inmediatamente se añade la solución de tensoactivo y esta mezcla se agita vigorosamente. La mezcla de reacción resultante se coloca en autoclave y calienta en un intervalo de temperatura de 100 a 180 °C por 24h. Posteriormente se enfría a temperatura ambiente, se filtra y lava.

Existen dos formas de eliminar el agente orgánico:

- 1) El sólido se lava en solución de etanol/ácido clorhídrico, manteniéndola bajo agitación por 24 h y posteriormente se filtra y calcina en mufla a 600 °C por 6h.
- 2) El sólido se calcina en flujo de nitrógeno por una hora, a una temperatura entre 500 y 580 °C, y por seis horas, en flujo de aire a la misma temperatura.

Los materiales mesoporosos sintetizados siguiendo la ruta 1 se prepararon bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de reacción; a continuación se presenta

en la siguiente tabla la matriz de sólidos sintetizados en (todas las muestras se sintetizaron con una relación CTAB./Si igual a 0.4):

Tabla 8. Variación de la relación silicio lantano.

Muestra	% peso de La
MR1-1	10
MR1-2	5
MR1-3	1

Tabla 8.2. Variación de la relación silicio aluminio.

Muestra	% peso de Al
MR1-4	10
M R1-5	5
M R1-6	1

Tabla 8.3. Variación de la concentración de lantano

Muestra	% peso de Al	% peso de La
M R1-1a	10	10
M R1-1b	10	5
M R1-1c	10	1

Tabla 8.4 Variación de la concentración de lantano

Muestra	% peso de Al	% peso de La
M R1-2a	5	10
M R1-2b	5	5
M R1-2c	5	1

Tabla 8.5. Variación de la concentración de lantano

Muestra	% peso de Al	% peso de La
M R1-3a	1	10
M R1-3b	1	5
M R1-3c	1	1

Ruta 2. Se mezcla el silicato de sodio con la solución de tensoactivo, el pH es ajustado y se calienta en autoclave en un intervalo de temperatura de 100 a 180°C por 48 h. Posteriormente el sólido obtenido se filtra y lava con agua, se deja secar a vacío y a 80°C. Luego el sólido es lavado con una solución de etanol-ácido clorhídrico, nuevamente se filtra y seca en vacío a temperatura ambiente. Se prepara una solución etanólica de las diferentes sales, a esta solución se le adiciona el sólido y es agitado por una hora. Se

filtra y se deja secar a temperatura ambiente. Finalmente la muestra se calcina a 600°C por 7h con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Tabla 9. Muestras sintetizadas por la segunda ruta.

Muestra	% peso Al	% peso La
MR2-1	5	5
MR2-2	5	1
MR2-3	1	5
MR2-4	1	1

2.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION.

Difracción de rayos X: El equipo empleado para la determinación de rayos X fue un Difractometro Siemens D500 $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54\text{\AA}$ y las muestras se analizaron a bajo ángulo de 2 a 10 ° θ , tamaño de paso de 0.02 grados y tiempo de 2 seg.

Microscopía electrónica: Para está técnica empleamos un Microscopio Jeol 2010 con un detector de rayos X Si/Li Noran y las muestras se colocaron en rejillas de cobre, la cámara operó a alto vacío.

Propiedades texturales: El área superficial, la distribución y tamaño de poro se determinó en un equipo de adsorción ASAP- 2000. El método empleado para la determinación de las propiedades texturales es el de adsorción de nitrógeno.

Espectroscopía de infrarrojo: En está técnica se empleo un Espectrómetro Nicolet 7000, la piridina se adsorbe a temperatura ambiente y a vacío, posteriormente la celda se calienta hasta 400°C, se monitorea la cantidad de piridina retenida a diferentes temperaturas.

Análisis térmicos: Se empleo un equipo Perkin - Elmer sistema 7. Se realizaron en atmósferas inerte y aire a un flujo de 40 cc/min. y una rapidez de calentamiento de 20°C, en un intervalo de temperatura de 25 a 1000°C

2.3 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES HIDROTERMICAS.

Las muestras fueron sometidas a flujo de vapor a diferentes temperaturas (200, 300, 400, 500 y 600°C) por un lapso de 4 horas, en un tubo de vidrio, con diámetro interno de 1/2", el flujo de vapor fue de 5ml/min, la rampa de calentamiento que se empleo fueron 5°C/min.

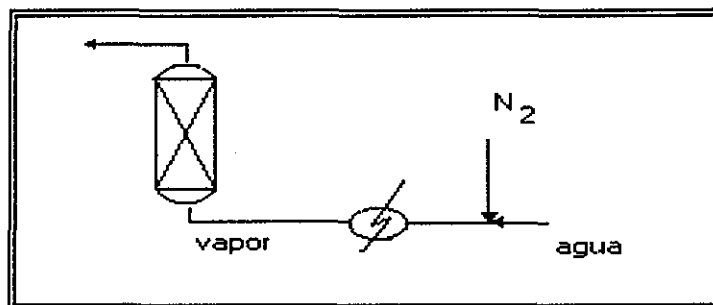


Figura 15 Esquema del equipo

2.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA

Se evaluaron las muestras MR1-2b, MR1-2c, MR1-3b y MR1-3c en la reacción de isomerización de ciclohexeno bajo las siguientes condiciones:

Peso del catalizador(g)	0.1
Temperatura de reacción (°C)	250, 350 y 450
Gas de pretratamiento:	Nitrógeno
Flujo de pretratamiento (cc/min.):	32.5
Temperatura del saturador(°C):	25
Gas de arrastre:	nitrógeno
Flujo de gas de arrastre (cc/min.):	32.5
Flujo molar de ciclohexeno (mol/min.):	1.83×10^{-4}

Se empleo un reactor de tubo de vidrio pyrex tipo U con vidrio poroso, se emplearon cantidades pequeñas de catalizador (0.1g) con el fin de evitar problemas de difusión. Los análisis se llevaron a cabo en un cromatografo varian Star 3700 Cx con una columna capilar tipo PONA de 50mx0.2mmx5 (El diagrama de flujo se puede consultar en el anexo I)

RESULTADOS

3.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES

La estructura de los materiales MCM sintetizados fue confirmada por medio de la difracción de rayos X. En el difractograma correspondiente (Fig. 16), se observan cuatro picos característicos de este material asignados a las reflexiones (100), (110), (200) y (210), las cuales corresponden a una simetría hexagonal⁽¹⁸⁾. En la Figura 17 se muestran los difractogramas de la muestra MCM-41-Si a los cuales se les incorporó lantano y aluminio durante la síntesis. Se observa solo un pico y además su intensidad disminuye conforme aumenta la concentración de lantano o aluminio; las distancias interplanares varían desde 30 a 36 Å.

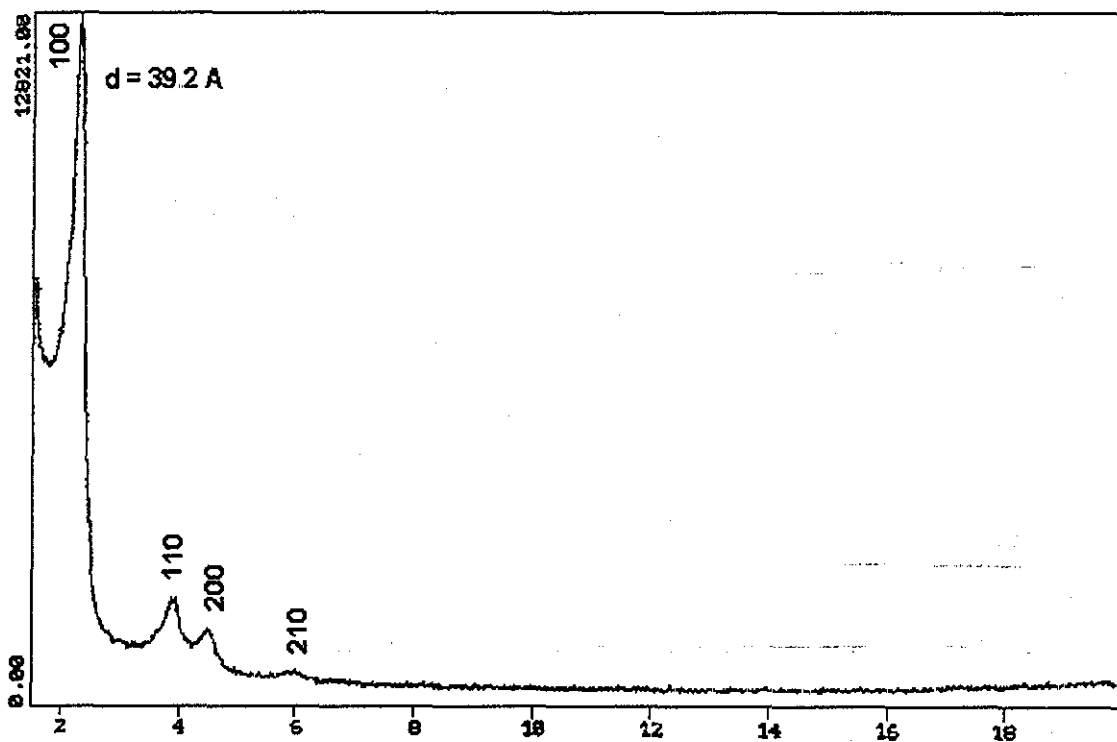


Figura 16. Difractograma obtenido en este trabajo que coincide con el típico de MCM-41-Si

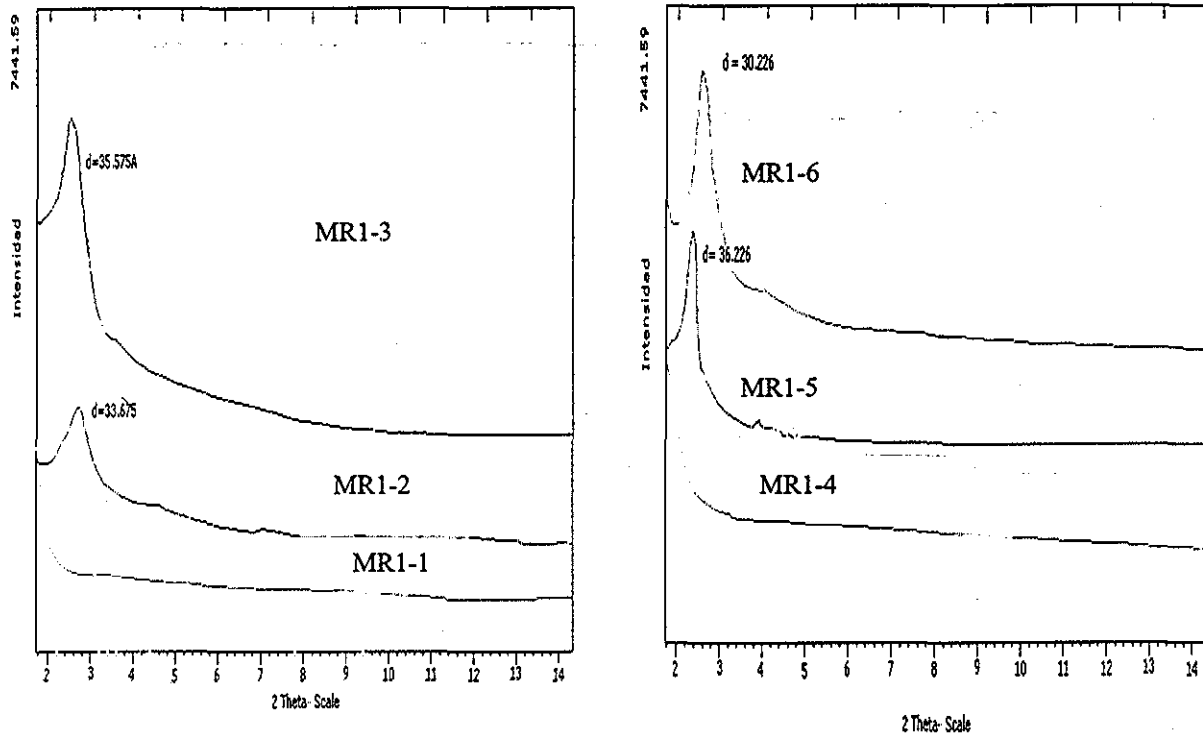


Figura 17 A la izquierda se muestran los difractogramas de los sólidos MR1-1, MR1-2, MR1-3, y a la derecha los correspondientes a MR1-4, MR1-5, MR1-6.

Los siguientes difractogramas (Fig. 18a y 18b) corresponden a los sólidos cuya estructura incorpora conjuntamente lantano y aluminio. Similar al caso anterior, al incrementarse la concentración de lantano la intensidad del pico disminuye.

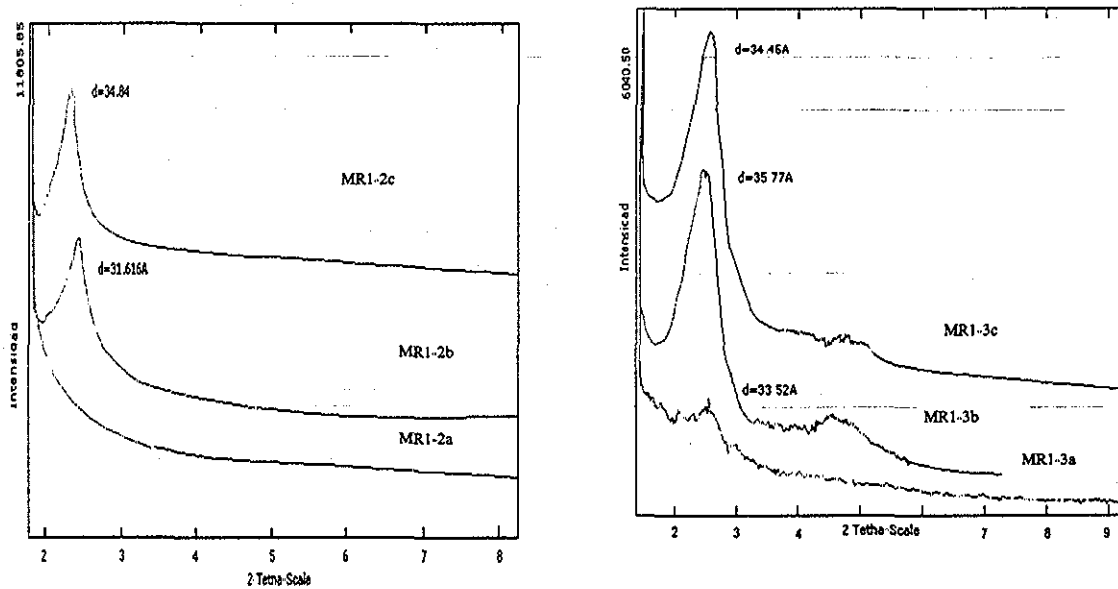


Figura 18. Difractogramas de las muestras MR1-2a, MR1-2b, MR1-2c, MR1-3a, MR1-3b, Y MR1-3b,

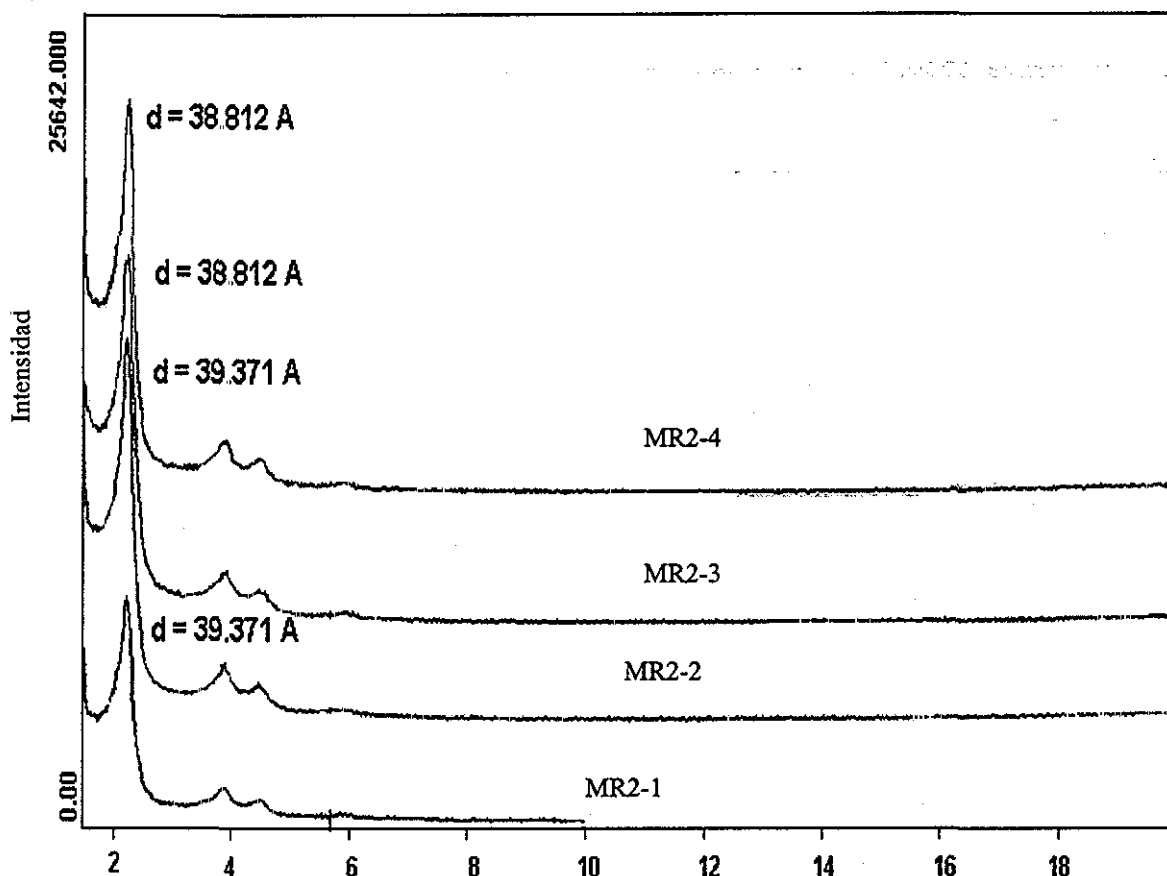


Figura 19. Difractogramas correspondientes a las muestras MR2-1, MR2-2, MR2-3 y MR2-4.

En la Figura 19 se presentan los difractogramas de rayos X de las muestras impregnadas con lantano y aluminio, los cuales no varían con respecto al original (Fig. 16). En este caso las distancias interplanares son similares entre sí (38-39 Å).

En las figuras 17 y 18 no se observan las reflexiones asociadas a una simetría hexagonal, mientras que la Figura 19 los picos se conservan indicando que este material presenta una estructura ordenada a largo alcance, la diferencia radica en el método de síntesis, en la primer serie el lantano se incorpora en el gel de síntesis actuando como material vitrificante, mientras que el segundo caso el metal es impregnado y no modifica la estructura, lo que sugiere un intercambio isomórfico.

En los difractogramas anteriores (Fig. 16 a 19) no se observa ningún pico correspondiente a los óxidos libres de lantano y aluminio por ello el análisis químico elemental fue necesario para comprobar su presencia. En la Tabla 10 se muestran los datos obtenidos por medio de las técnicas de absorción atómica y emisión de plasma,

observándose que la concentración de metales es independiente del método empleado para incorporarlos en la estructura y en ningún caso se rebasa el 3% en peso.

Tabla 10. Composición química de los sólidos.

Muestra	% peso Si	% peso Al	% peso La	% peso Na
MCM-41 Si	42.3	---	---	4.05
MR1-2	35.56	---	2.82	3.85
MR1-3	36.04	---	1.65	3.73
MR1-5	37.77	1.56	---	3.82
MR1-6	38.54	0.91	---	3.24
MR1-2b	27.55	1.97	2.11	3.18
MR1-2c	25.27	1.76	1.01	3.83
MR1-3b	30.82	1.1	1.91	3.78
MR1-3c	25.90	0.96	0.89	2.85
MR2-1	42.21	0.87	2.23	2.09
MR2-2	42.00	0.85	1.37	2.02
MR2-3	42.06	0.48	2.02	1.66
MR2-4	43.30	0.51	1.12	2.11

Los sólidos MR1-1, MR1-4, MR1-1a, MR1-1b, MR1-1c, MR1-2a, MR1-3a no fueron evaluados por esta técnica debido a que sus difractogramas no presenta la fase hexagonal y en las técnicas subsecuentes tampoco son considerados.

3.2 MORFOLOGÍA Y ESTRUCTURA.

Con el objeto de verificar la estructura del material, se empleó el microscopio electrónico de alta resolución. En las fotomicrografías obtenidas (Figuras 18 a 22) observamos un claro arreglo hexagonal de poros, correspondientes a los sólidos MCM-41 con diámetros de poro aproximadamente de 30 Å.

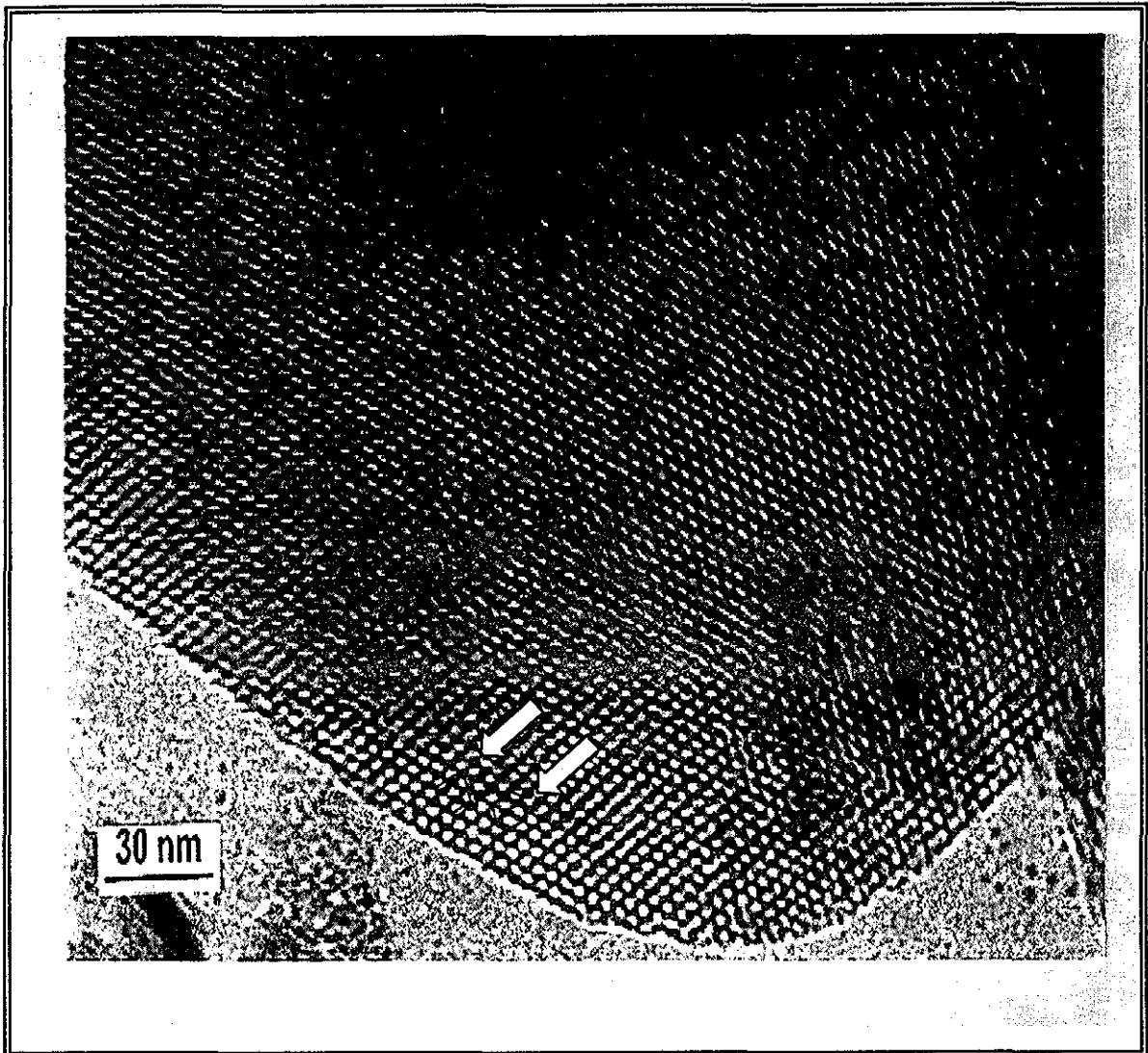


Figura 20. Fotomicrografía de MR1-3 mostrando un arreglo altamente ordenado

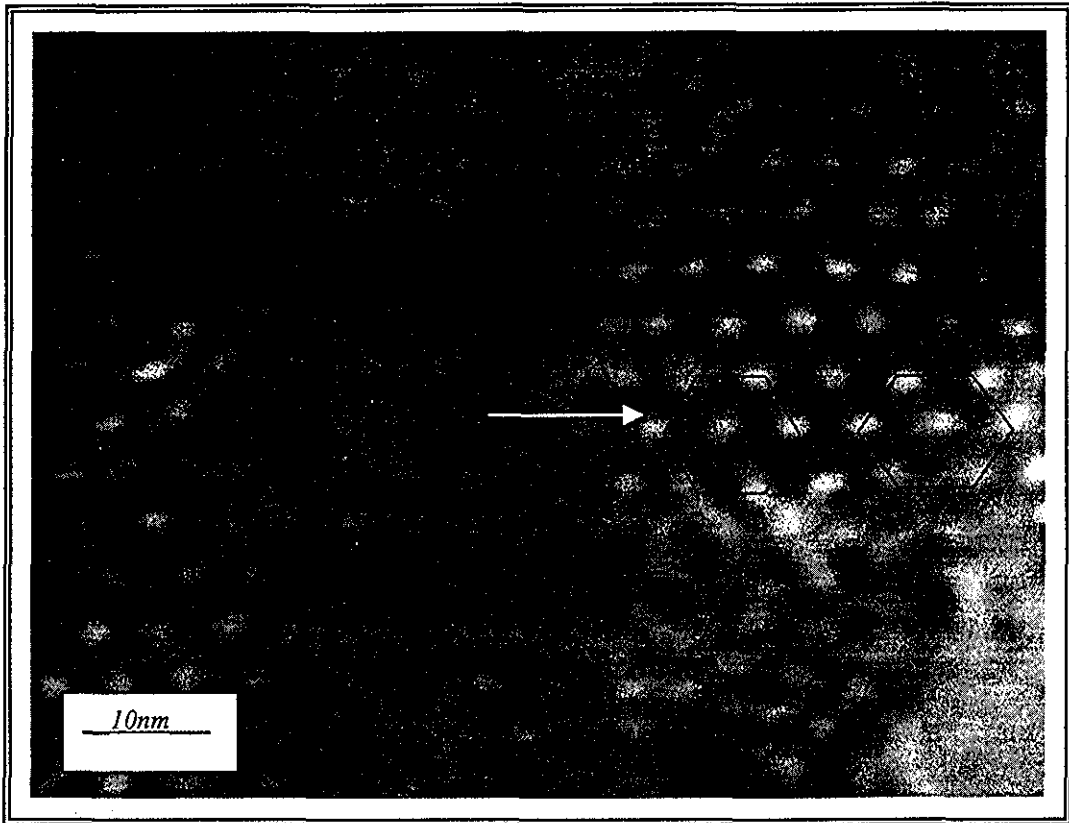


Figura 21. Fotomicrografía de MR1-3, mostrando arreglo hexagonal de poros

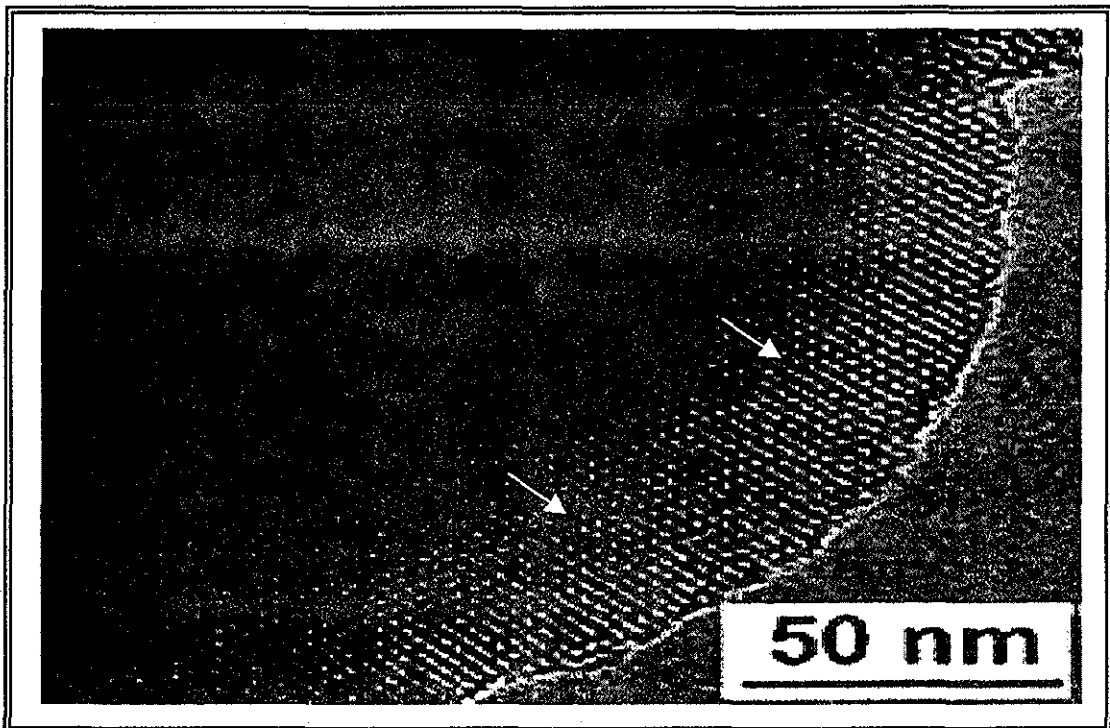


Figura 22. Fotomicrografía de MR1-3b mostrando un arreglo hexagonal de poros.

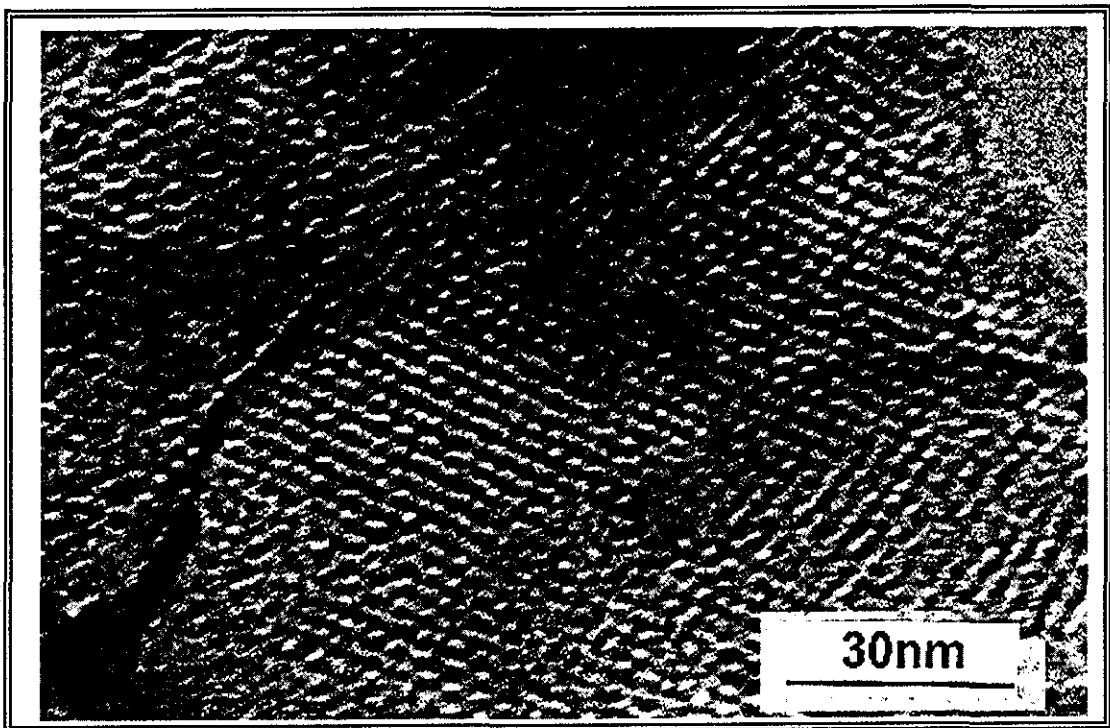


Figura 23 Fotomicrografía de MR1-2b mostrando defectos estructurales a escala molecular.

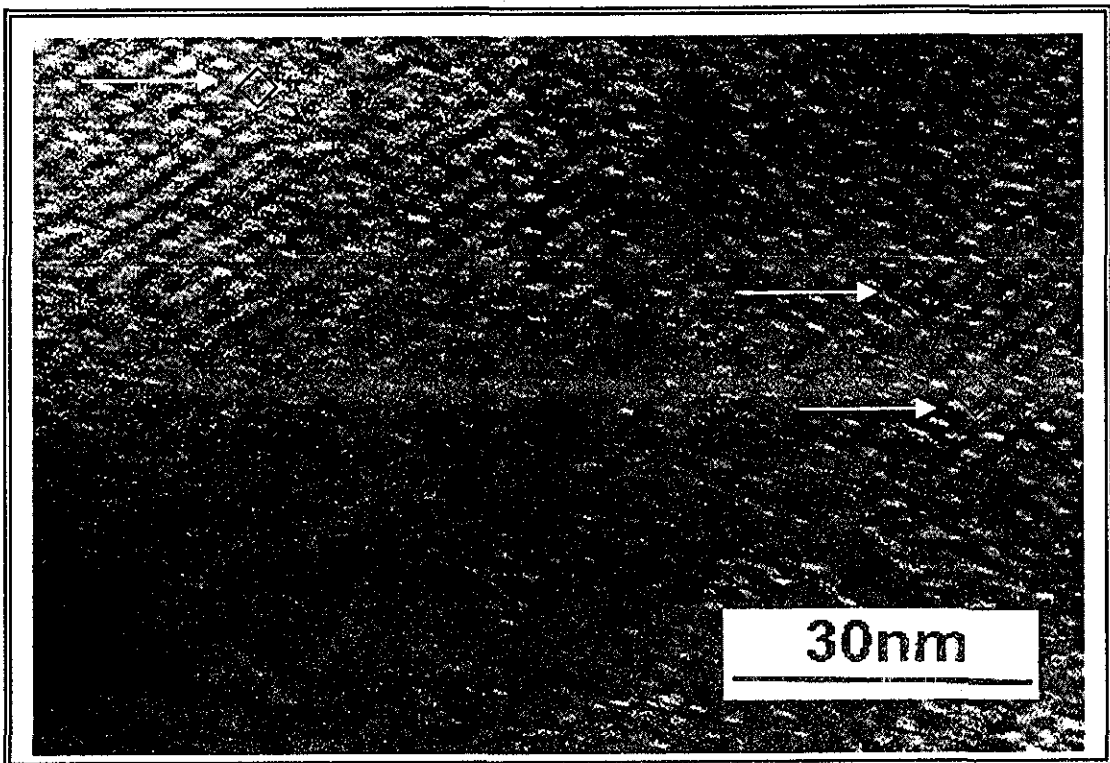


Figura 24. Fotomicrografía de la muestra MR1-3c, mostrando una simetría cúbica y algunos defectos estructurales

3.3 PROPIEDADES TEXTURALES

En las Tablas 11 a 13 se muestran las propiedades texturales de los materiales sintetizados, que fueron determinados mediante la adsorción de nitrógeno método BET, como se observa, el diámetro de poro promedio varía desde 30 a 36 Å.

Los resultados de área superficial varían en el intervalo de 500 a 1300 m²/g, y conforme disminuye la concentración de aluminio y lantano aumenta el área específica.

Tabla 11. Propiedades texturales de los sólidos con lantano (insitu)

Muestra	% peso La nominal	Área específica S (m ² /g)	Diámetro de poro promedio D (Å)	Volumen de poro Vp (cm ³ /g)
MCM-41-Si	--	1150	33	0.939
MR1-1	10	---	---	---
MR1-2	5	710	26	0.46
MR1-3	1	1200	30	0.80

Tabla 12 Propiedades texturales de los sólidos sintetizados con aluminio (in situ)

Muestra	% peso Al nominal	Área específica S (m ² /g)	Diámetro de poro promedio D (Å)	Volumen de poro Vp (cm ³ /g)
MR1-4	10	---	---	---
MR1-5	5	690	35	0.72
MR1-6	1	1300	27	0.95

Tabla 13 Propiedades texturales de los sólidos sintetizados

Muestra	% peso La Nominal	% peso Al Nominal	Área específica S (m ² /g)	Diámetro de poro promedio D (Å)	Volumen de poro Vp (cm ³ /g)
MR1-2b	5	5	830	25	0.52
MR1-2c	1	5	1050	29	0.75
MR1-3b	5	1	650	31	0.48
MR1-3c	1	1	950	27	0.67

La Tabla 14 muestra las propiedades texturales de los sólidos sintetizados por medio de la segunda ruta, donde se observa que el área específica es independiente de la concentración de lantano y aluminio, siendo similar en todos los casos (750 m²/g), mientras que el diámetro promedio de poro se encuentra alrededor de 33.5 Å.

Tabla 14. Propiedades texturales de los sólidos intercambiados.

Muestra	% peso La nominal	% peso Al nominal	Área específica S (m ² /g)	Diámetro de poro promedio D (Å)	Volumen de poro Vp (cm ³ /g)
MR2-1	5	5	750	33.5	0.63
MR2-2	1	5	793	41.7	0.83
MR2-3	5	1	800	33.9	0.68
MR2-4	1	1	780	33.8	0.66

A continuación se presentan las isotermas de adsorción-desorción, de los sólidos sintetizados.

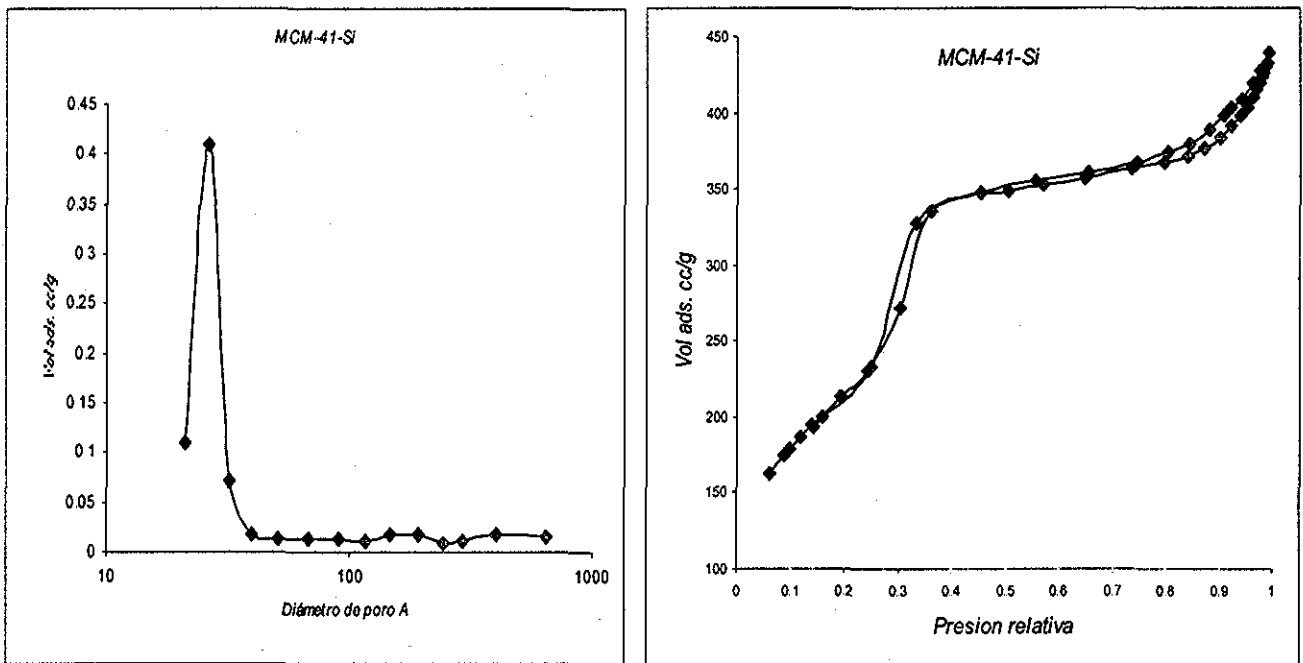


Figura 25. A) gráfica de distribución de diámetro de poro y b) Isotherma de adsorción de nitrógeno correspondiente a MCM-41-Si

El sólido MR1-2 (Figura 26) presenta un perfil de histéresis. La gráfica de distribución de poros (Figura 26a) presenta un máximo a 26 Å, pero existen puntos en la región de macroporos no tan significativos como el primer pico.

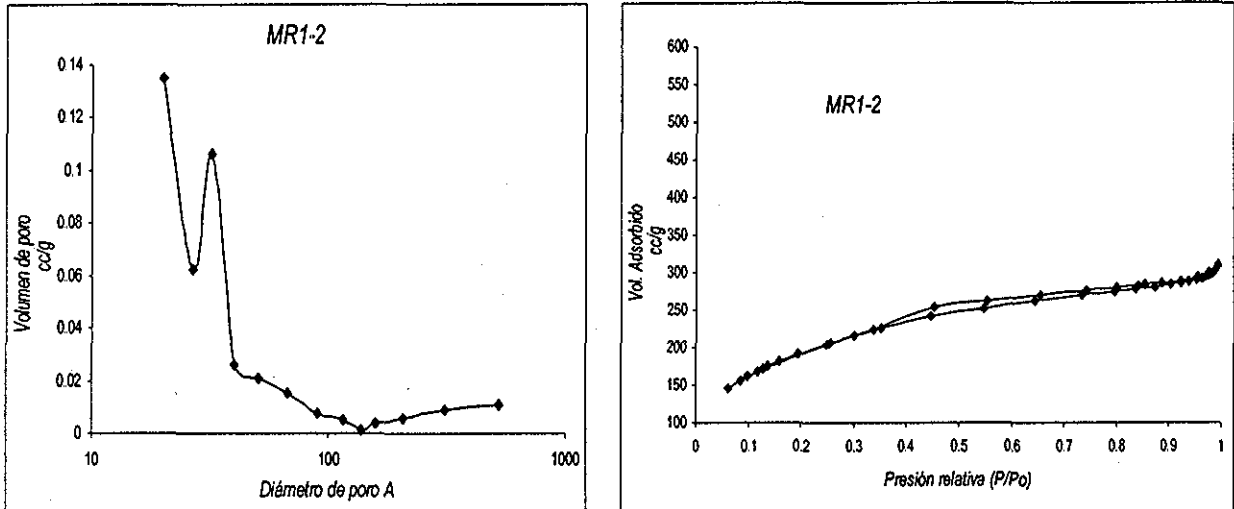


Fig. 26 a) Gráfica de distribución de diámetro de poro, b) Isotherma de adsorción de nitrógeno correspondiente a MR1-2

En la Figura 27 se observa otra isoterma con un lazo de histéresis, mientras que la gráfica de distribución de poros presenta cuatro picos máximos, entre 25 y 30, entre 40 y 50, en 200 y 400 y 600 Å.

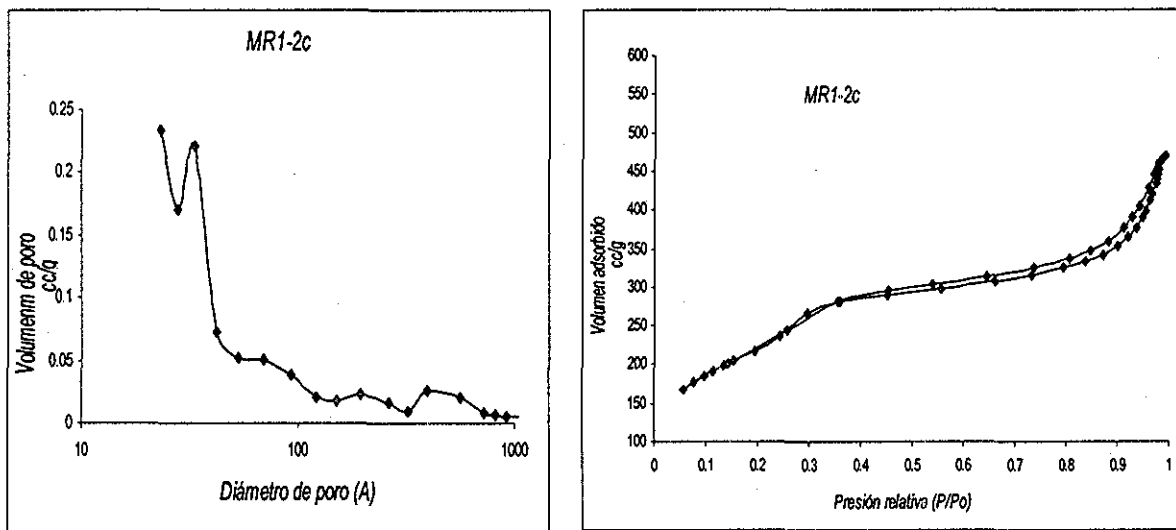


Fig. 27 a) Distribución de diámetro de poro, b) Isotherma de adsorción de nitrógeno de MR1-2c

La muestra MR1-3c (Fig. 28) también presenta un lazo de histéresis. La gráfica de distribución de tamaño de poro promedio presenta solamente un máximo a 25 y 30 Å.

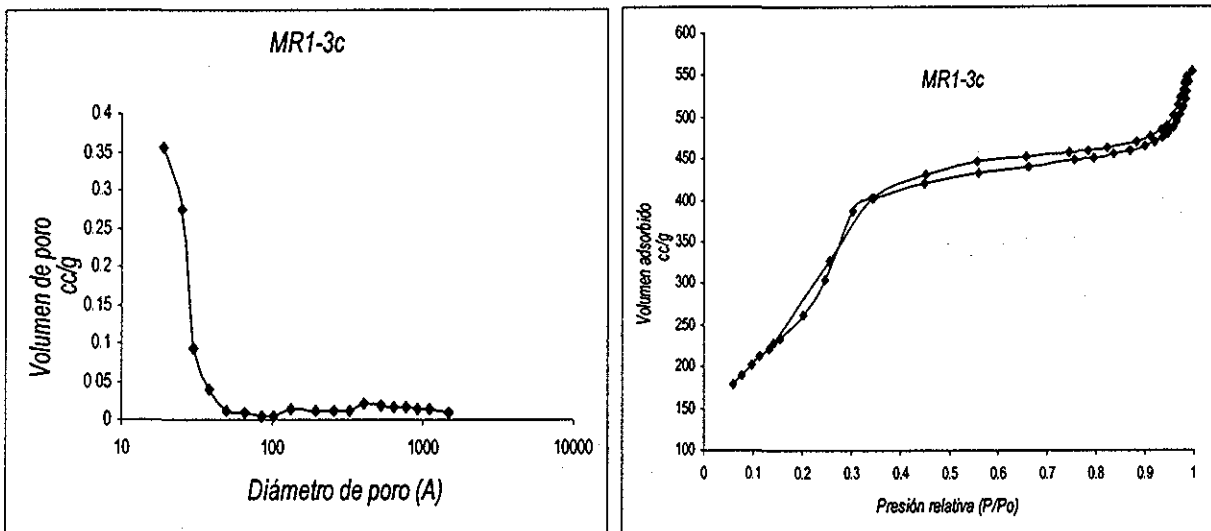


Fig. 28 a) distribución de diámetro de poro, b) Isotherma de adsorción de nitrógeno de MR1-3c

La Figura 29, muestra la distribución de diámetros de poro promedio, la cual presenta un solo máximo a 28Å, en la curva de adsorción-desorción se presenta igual que las muestras anteriores un lazo de histéresis, las cuales coinciden con el tipo de isoterma IV.

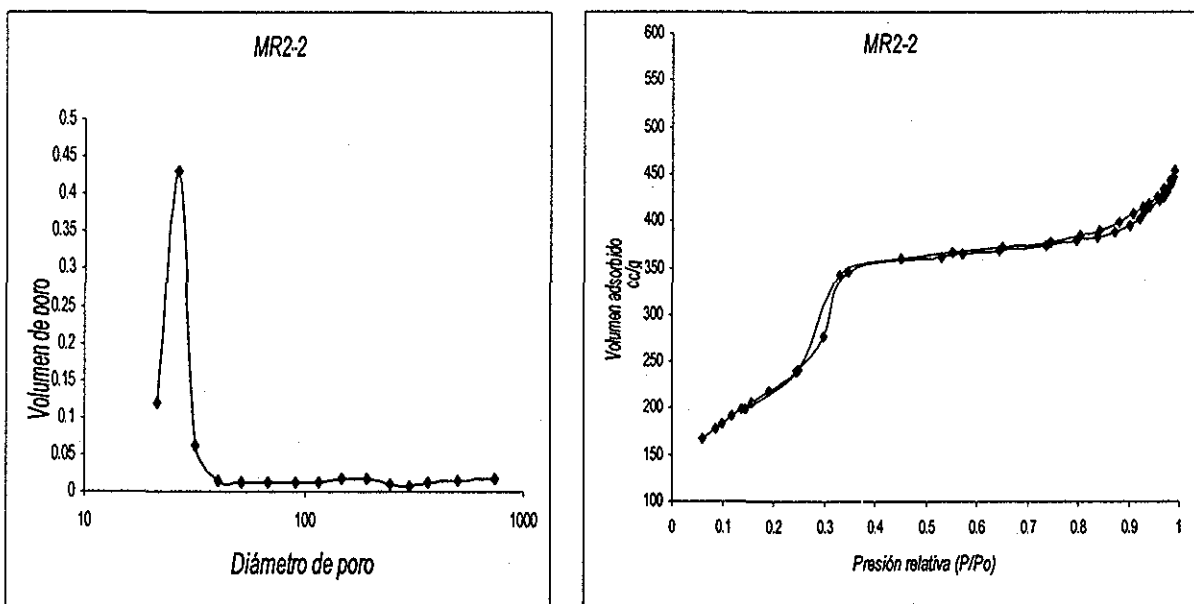


Fig. 29 a) Diámetro de poro promedio, b) Isotherma de adsorción de nitrógeno de MR2-2

3.4 DETERMINACIÓN DE SITIOS ÁCIDOS

Una vez confirmada la estructura y la textura de los materiales, las propiedades ácidas superficiales se determinaron por medio de la espectroscopía de infrarrojo, obteniéndose los siguientes resultados.

Los espectros de infrarrojo en la literatura⁽⁴⁸⁾ muestran bandas debidas al enlace formado por la piridina y el hidrógeno que aparecen en 1447 y 1599 cm^{-1} , el enlace que representa a los sitios de tipo Lewis, tiene lugar en las bandas 1450 , 1575 y 1623 cm^{-1} , y las señales correspondientes a los sitios de tipo Bronsted se presentan en 1545 y 1640 cm^{-1} , además; existe una banda a 1490 cm^{-1} que se atribuye a ambos tipos de sitios ácidos, tanto Lewis como Bronsted.

En la Figura 30 se muestra el espectro de adsorción del sólido MCM-41-Si, mientras que en la tabla 15 se presentan los valores de piridina adsorbida a diferentes temperaturas y el tipo de acidez a la que corresponde el enlace formado. Se observa que el sólido contiene principalmente enlaces hidrogeno - piridina, los cuales en su mayoría se pierden a 200°C , indicando la relativa debilidad de los sitios ácidos. Este fenómeno coincide con los reportados en la literatura para el SiO_2 ⁽⁴⁹⁾.

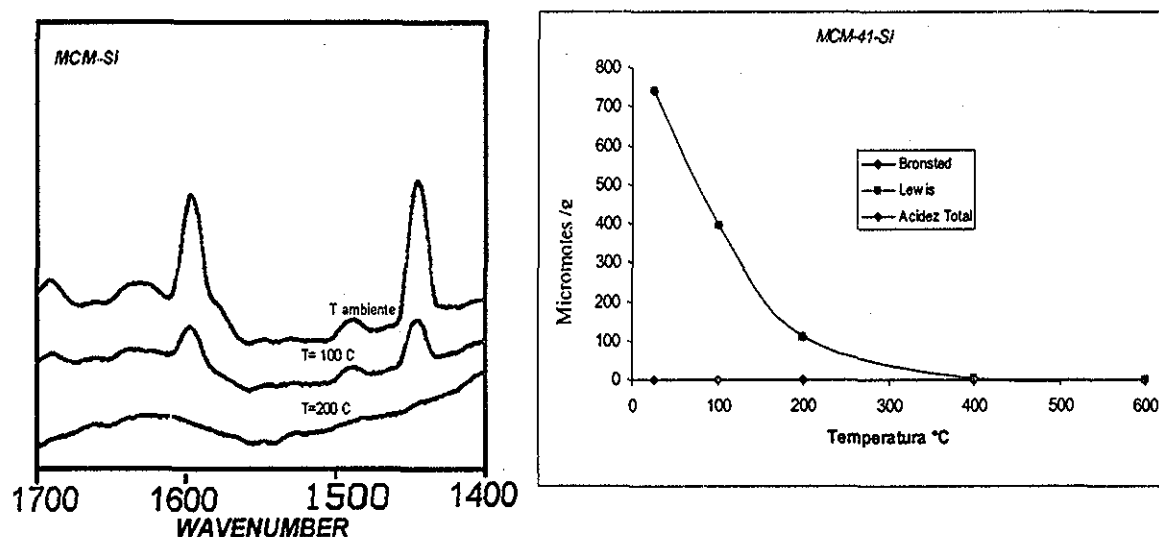


Figura 30. Espectro de IR de MCM-41-Si y b) Gráfica de desorción de piridina en función de la temperatura.

Tabla 15. Piridina adsorbida por MCM-41-Si a diferentes temperaturas.

Temperatura °C	Acidez Bronsted (μ mol)	Acidez Lewis (μ mol)	Acidez total (μ mol)
25	0	740	740
100	0	395	395
200	0	110	110
400	0	5	5
600	0	0	0

Los espectros de IR de los aluminio-lantano-silicatos muestran la presencia de sitios ácidos tanto Lewis como Bronsted; estos últimos en muy poca proporción. Se observa en las Figuras 31 a 33 que a mayor concentración de lantano y de aluminio la intensidad de las señales de IR aumenta debido a la mayor población de sitios ácidos, en proporción directa a la concentración del catión M^{3+} ; las Figuras 32 y 33 muestran que las señales desaparecen hasta una temperatura de 400°C indicando que a mayor concentración de M^{3+} la fuerza ácida superficial de los materiales es mayor.

Los espectros de las Figuras 32 y 33 presentan una banda en 1550 cm^{-1} correspondiente a sitios ácidos tipo Bronsted, en los que la intensidad puede deberse a la mayor concentración de lantano y aluminio en la estructura.

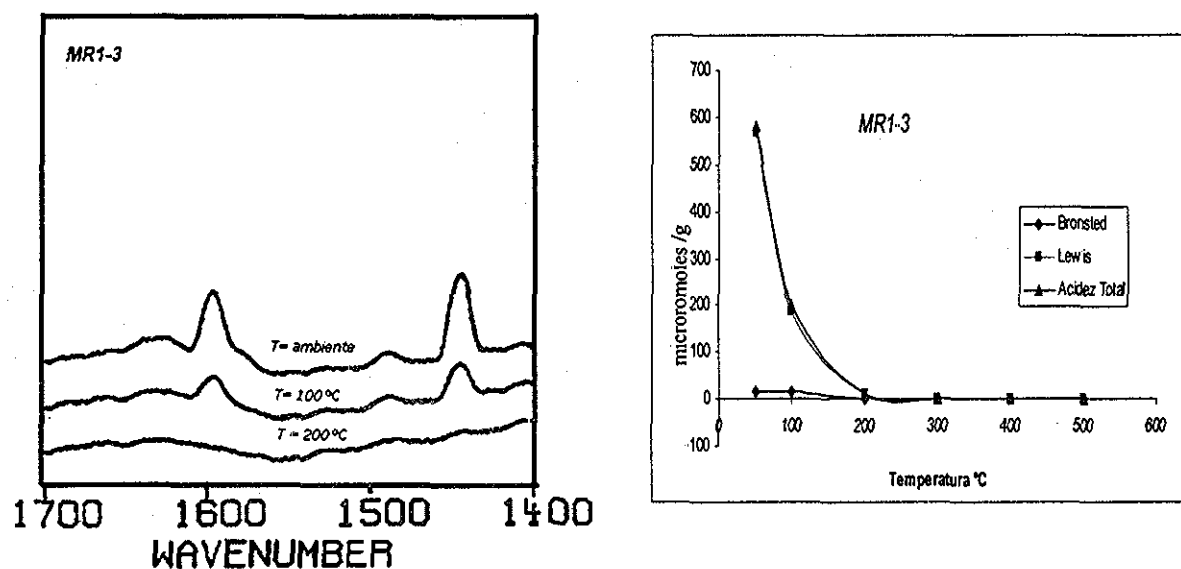


Figura 31. a) Espectros de IR de MR1-3 y b) Gráfica de desorción de piridina en función de la temperatura

Tabla 16. Concentración de piridina adsorbida por MR1-3 a diferentes temperaturas

Temperatura °C	Acidez Bronsted (μ mol)	Acidez Lewis (μ mol)	Acidez total (μ mol)
50	14	567	581
100	16	185	201
200	0	12	12
300	0	0	0
400	0	0	0

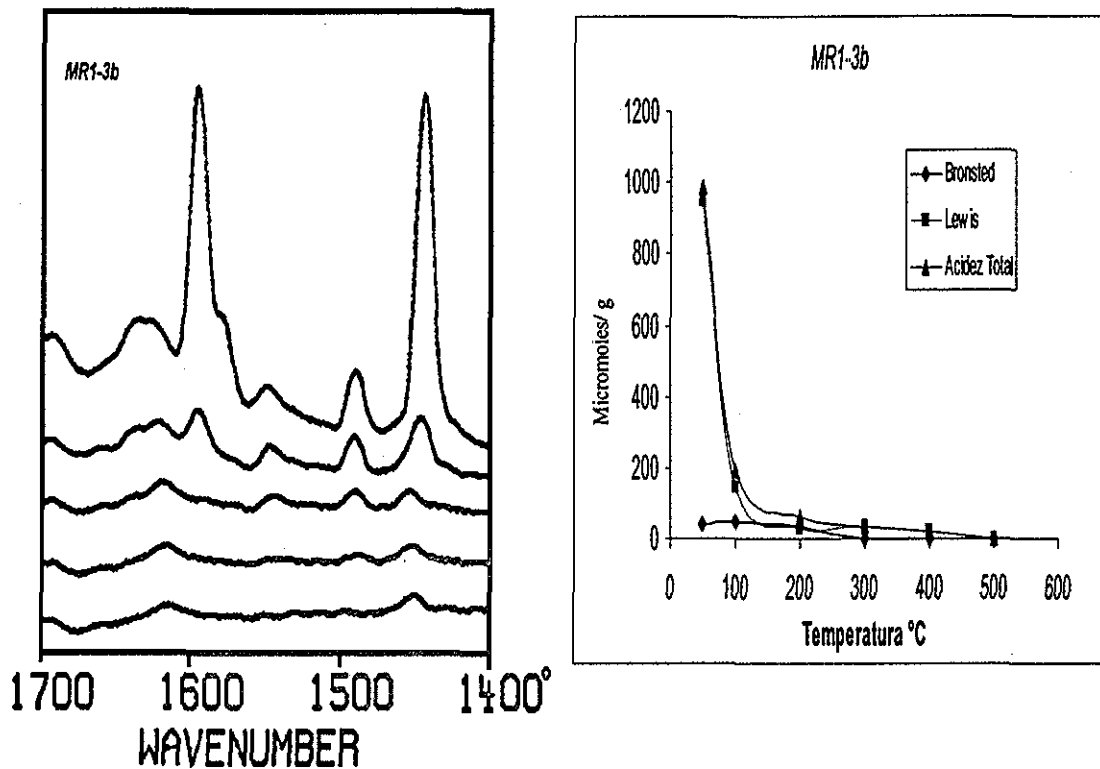


Figura 32. a) Espectros de IR y b) Gráfica de desorción de piridina en función de la temperatura de MR1-3b

Tabla 17. Piridina adsorbida sobre MR1-2b en función de la temperatura

Temperatura °C	Acidez Bronsted (μ mol)	Acidez Lewis (μ mol)	Acidez total (μ mol)
50	42	944	986
100	47	147	194
200	35	28	63
300	0	32	32
400	0	22	22

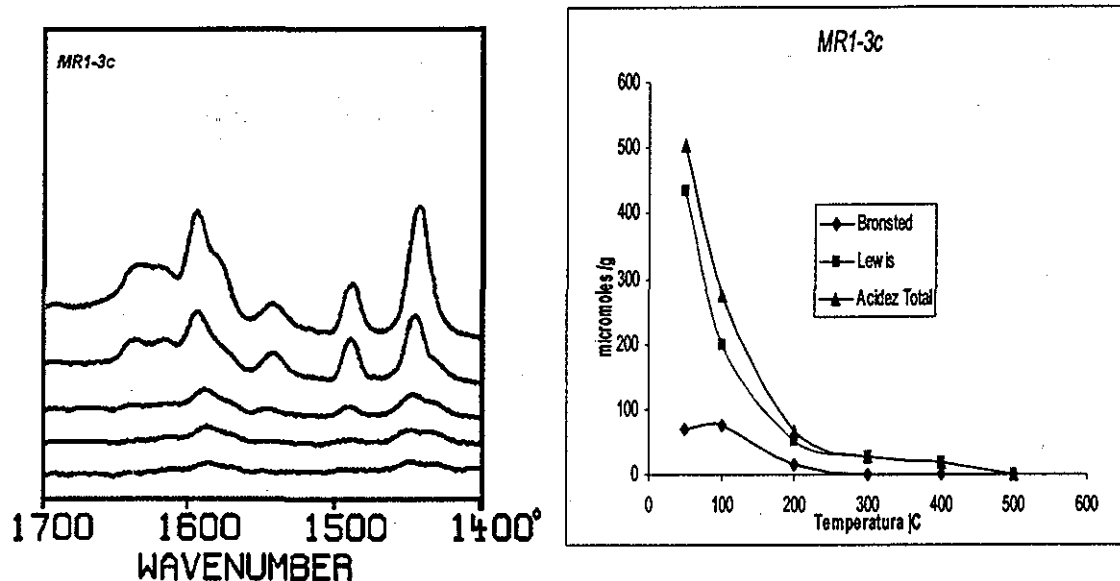


Figura 33. a) Espectros de IR y b) Gráfica de desorción de piridina en función de la temperatura de MR1-3c.

Tabla 18. Piridina adsorbida a diferentes temperaturas por el sólido MR1-3c

Temperatura °C	Acidez Bronsted (μ mol)	Acidez Lewis (μ mol)	Acidez total (μ mol)
50	69	435	504
100	75	200	275
200	14	51	65
300	0	26	26
400	0	18	18

Todos los espectros de IR muestran que al aumentar la temperatura el número de sitios ácidos capaces de formar un enlace con la piridina disminuyen. La rapidez de disminución de la intensidad de la banda que se presentan en 1455 cm^{-1} es similar a la banda 1599 cm^{-1} .

En la tabla 15 se muestra la cantidad total de piridina adsorbida por los sólidos a diferentes temperaturas, este valor representa la acidez total (Sitios tipo Lewis +Bronsted). Se observa el mismo fenómeno en todas las muestras, a mayor concentración de aluminio o lantano la acidez aumenta.

Tabla 19. Piridina adsorbida por los sólidos a diferentes temperaturas

Muestra	Cantidad de pY (μ mol) a 25°C	A 100°C	A 200°C	A 400°C
MR1-2	990	400	90	20
MR1-3	581	201	12	0
MR1-5	650	230	40	15
MR1-6	595	195	20	5
MR1-2B	1010	400	50	10
MR1-2C	600	300	75	20
MR1-3B	986	194	63	22
MR1-3C	504	275	65	18
MR2-1	850	400	80	20
MR2-2	750	410	110	15
MR2-3	900	525	95	15
MR2-4	1100	775	195	5

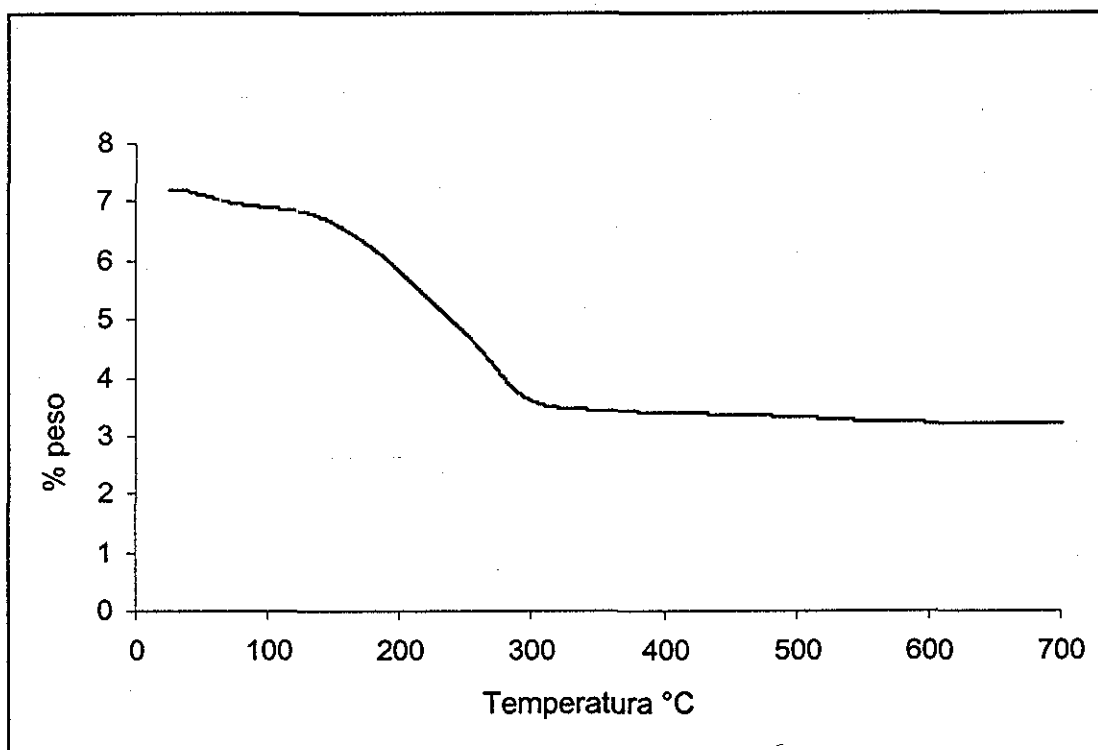
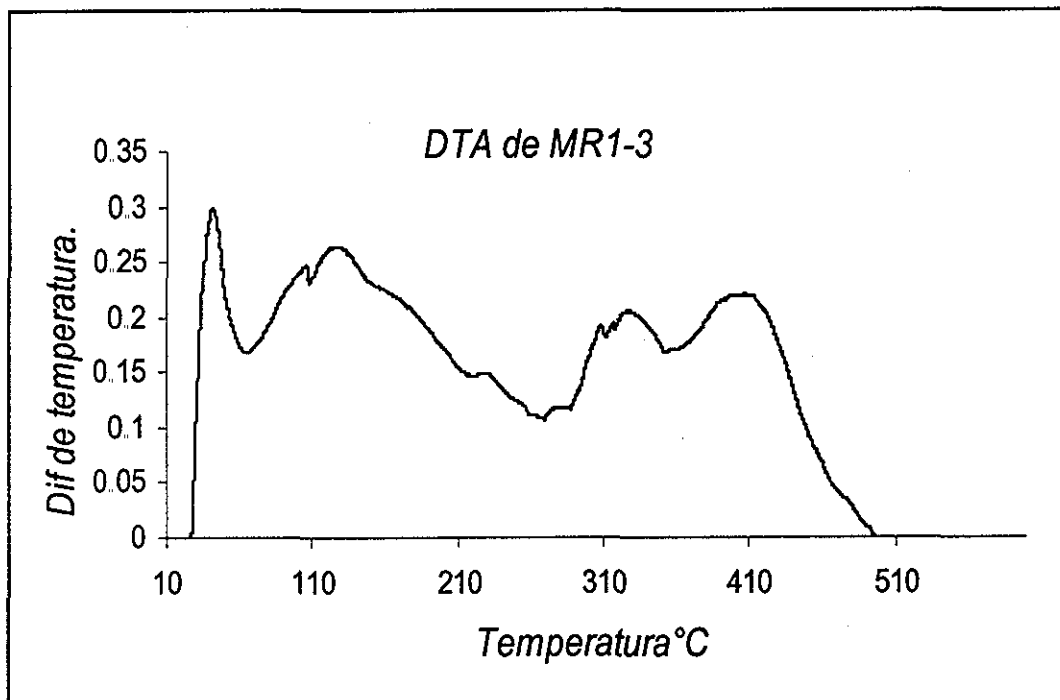
3.5 ESTABILIDAD TÉRMICA E HIDROTÉRMICA

Las propiedades térmicas de los sólidos MCM-41 son un parámetro básico que se debe tener en consideración para su futura aplicación, todos los sólidos fueron caracterizados por esta técnica, sin embargo solo se muestra un termograma para representar el estudio realizado.

Las propiedades térmicas de los sólidos MCM se determinaron por medio del análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis térmico gravimétrico (ATG). La Figura 34 (a) corresponde al ATD de la muestra MR1-3 antes de calcinarse en donde se observan tres señales entre 30 y 120, 120 y 310 y de 320 a 410°C. La primer señal corresponde a la desorción de agua, la segunda podría indicar la eliminación parcial del agente orgánico (CTAB-Br) en donde inicialmente la descomposición es muy rápida y posteriormente es más lenta; este paso sugiere que se forman varios productos durante la calcinación del tensoactivo (CATB-Br). La tercera etapa se debe a la desorción del agua estructural asociada a los grupos silanol ⁽⁵⁰⁾.

La Figura 34 (b) corresponde al análisis térmico gravimétrico que se le realizó a la misma muestra MR1-3 en donde se comprueba una pérdida de peso, las caídas o cambios de pendiente observados en los siguientes intervalos de temperatura: 30 a 120 °C se pierde 5.2% en peso, de 145 a 320 °C existe una pérdida del 46.2%, finalmente de 340 a 580 °C se pierde 4.17% peso. Las muestras sintetizadas contienen más del 50% en peso del agente orgánico. Estos cambios corresponden a aquellos detectados por ATD.

En los análisis de ATD y ATG de las muestras calcinadas no se observan cambios significativos, por ello se omite su presentación, únicamente existen señales correspondientes a pérdida de humedad, lo que significa que estos materiales son adsorbentes y además estables térmicamente en atmósferas de aire y nitrógeno a temperaturas hasta de 900°C.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig 34 a)ATD de la muestra MR1-3 en atmósfera de aire antes de calcinar, b)ATG de MR1-3 en atmósfera de aire antes de calcinar

ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA.

En la Figura 35 observamos que a medida que aumenta la temperatura de tratamiento la intensidad del pico disminuye, por lo tanto el área bajo la curva decrece cerca de un 80% además se puede apreciar que hay un ligero desplazamiento del punto máximo hacia la derecha debido a que se pierde el ordenamiento estructural de las muestras.

El material MR2-1 (Figura 36b) muestra las reflexiones (110), (200) y (210) las cuales son muy tenues a 250°C y prácticamente desaparecen a temperatura de 350°C, lo que significa mayor ordenamiento comparado con las muestras MR1, sin embargo el material continúa siendo muy inestable hidrotérmicamente, debido a que en la superficie los grupos silanol están presentes reaccionando con el agua y consumiendo la pared del poro en ambos casos.

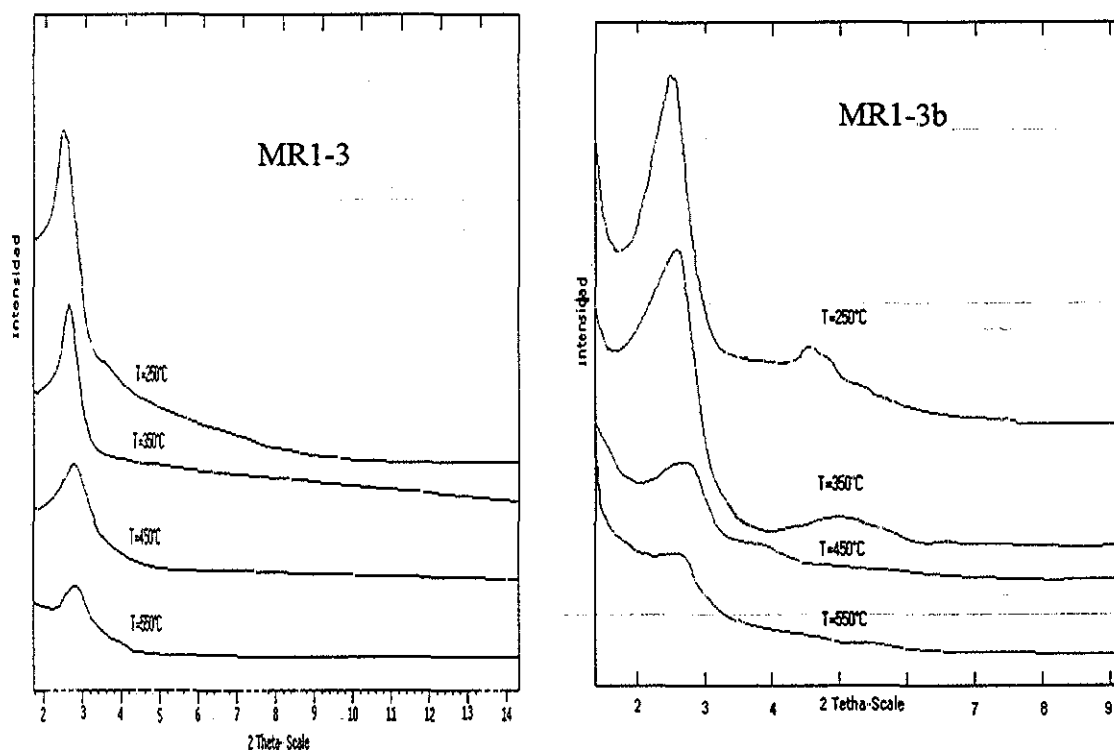


Figura 35. Difractogramas de los sólidos tratados a diferentes temperaturas en flujo de vapor de agua, a)MR1-3 y b)MR1-3b

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

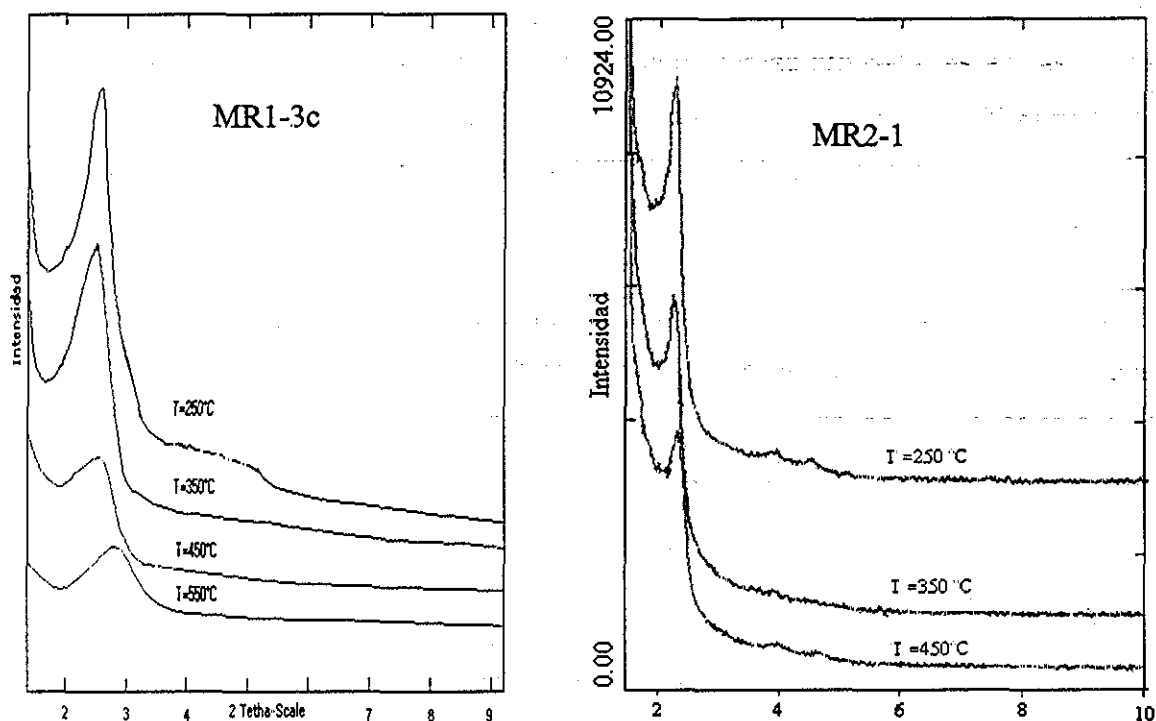


Figura 36. Difractogramas de los sólidos tratados a diferentes temperaturas en flujo de vapor de agua a)MR1-3c y b)MR2-1

El área bajo los picos de los difractogramas permite apreciar las variaciones de intensidad total y si consideramos el área del primer pico como la referencia del 100% las variaciones subsecuentes referidas a la inicial indican que se pierde cerca del 90% de área bajo el pico a la temperatura más elevada(Tabla 20).

Tabla 20. Pérdida de área bajo la curva a diferentes temperaturas de tratamiento.

Muestra	Temperatura °C	% de área bajo la curva
MR1-3	250	100
	350	75
	450	34
	550	10
MR1-3b	250	100
	350	79
	450	13
	550	6.5
MR1-3c	250	100
	350	50
	450	14
	550	13
MR2-1	250	100
	350	47
	450	35
	550	25

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En la tabla 21 se muestra la variación de las áreas antes y después de ser tratadas en vapor de agua, la Figura 37 nos ayuda a observar el comportamiento de las mismas, en ella se puede apreciar que conforme aumenta la temperatura el área disminuye de manera asintótica y las muestras sintetizadas por la ruta 1 tienden a un mismo punto aproximadamente 280 m²/g, área representativa de la sílice amorfa, mientras que la muestra sintetizada por la ruta 2 tiende a 380m²/g.

Tabla 21. Propiedades texturales de los sólidos antes y después de ser tratados hidrotérmicamente.

Muestra	Temp. de tratamiento (°C)	Area (m ² /g)	Diámetro de poro (Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)
MR1-3	250	700	33.5	0.63
MR1-3	350	440	36.0	0.34
MR1-3	450	320	40.0	0.34
MR1-3	550	280	40.4	0.36
MR1-3b	250	460	36.6	0.36
MR1-3b	350	380	37.0	0.36
MR1-3b	450	310	36.5	0.35
MR1-3b	550	290	39	0.38
MR1-3c	250	650	33	0.35
MR1-3c	350	475	36.5	0.35
MR1-3c	450	300	35.5	0.32
MR1-3 c	550	280	39.3	0.34
MR2-1	250	650	35.3	0.32
MR2-1	350	500	37.6	0.36
MR2-1	450	450	36.4	0.33
MR2-1	550	380	38.4	0.32

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

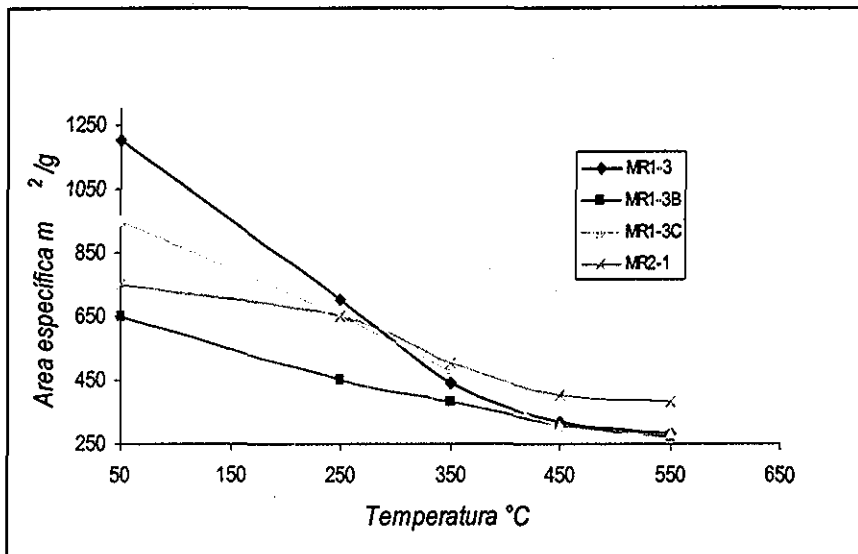


Figura 37
Variación de área
en función de la
temperatura de
tratamiento en
vapor de H₂O.

En las Figuras 38 y 39 muestran las isothermas de adsorción de algunos sólidos después de haber sido tratados en vapor de agua, en ellos se aprecia que el lazo de histéresis es mayor y corresponden a una isoterma del tipo IV, la gráfica de distribución de poro presenta varios máximos, pero el más significativo corresponde a 40 Å en ambos casos, lo que nos ayuda para poder afirmar que dos poros se están uniendo y formado uno mayor.

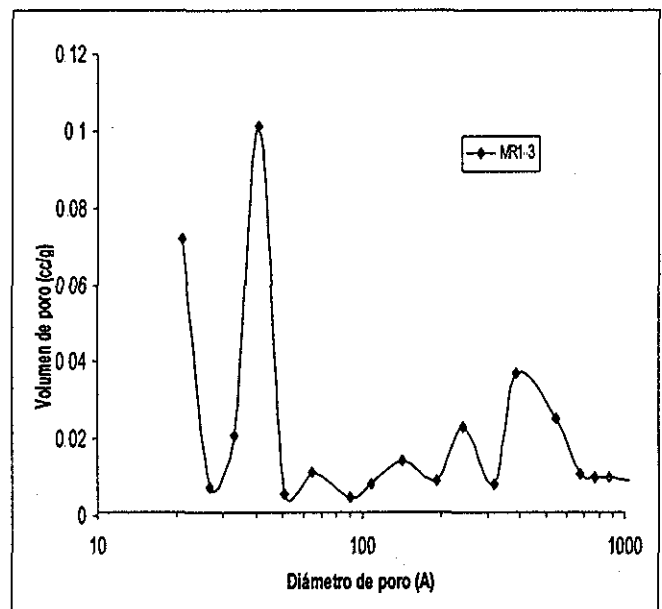
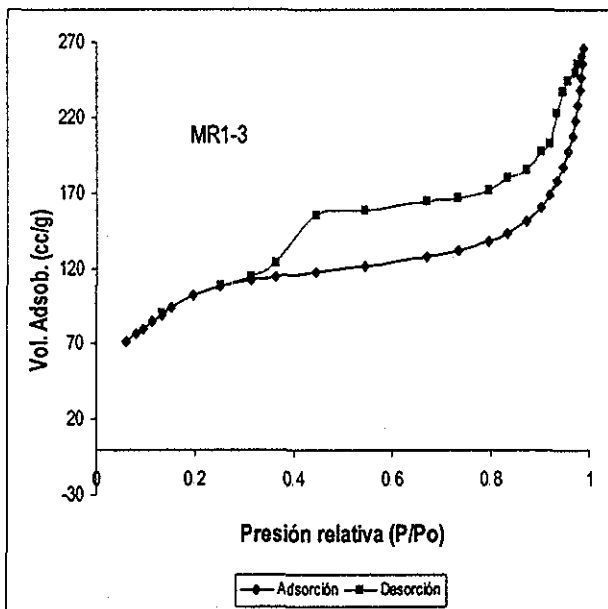


Figura 38. A) isoterma de adsorción y B) grafica de distribución de tamaño de poro del sólido MR1-3 después de tratamiento hidrotérmico

TESIS CON
PARTICIPACIÓN
CONSEJO

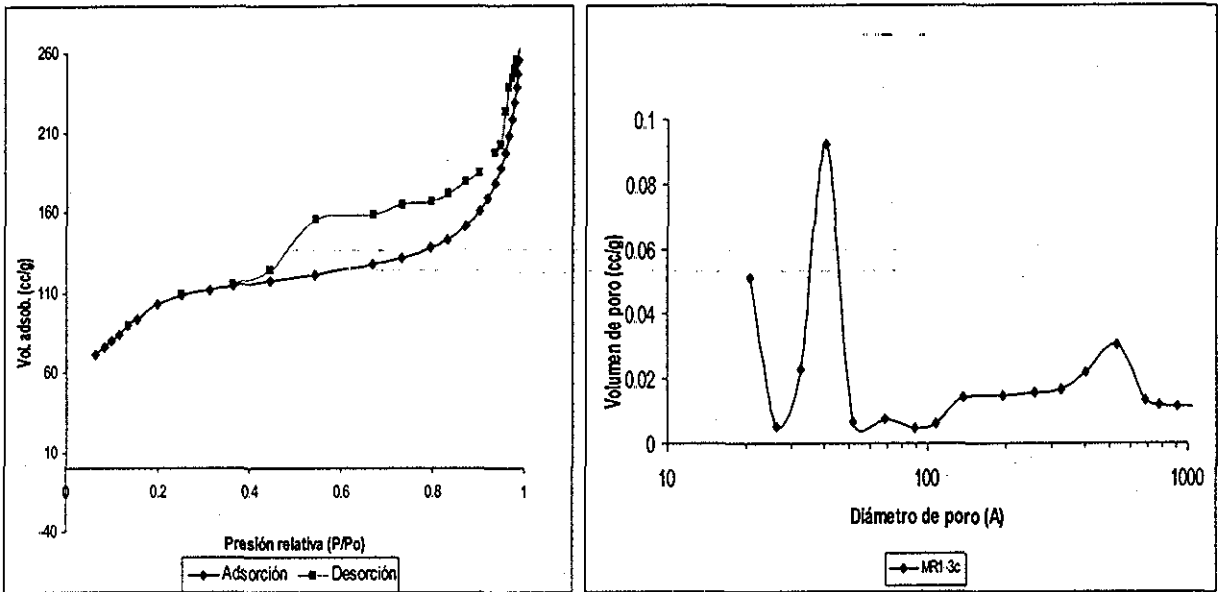


Figura 39. A) isoterma de adsorción y B) gráfica de distribución de tamaño de poro del sólido MR2-1 después de tratamiento hidrotérmico.

En la tabla 21 presenta una columna correspondiente al diámetro de poro promedio después del tratamiento y está representado en la Figura 40a. En todos los casos D aumenta, significando que el poro crece o bien que dos poros pueden unirse para formar un poro más grande. El valor correspondiente al volumen de poro decrece conforme aumenta la temperatura de tratamiento de manera asintótica (Figura 40b), cuya situación confirma la distribución de poros.

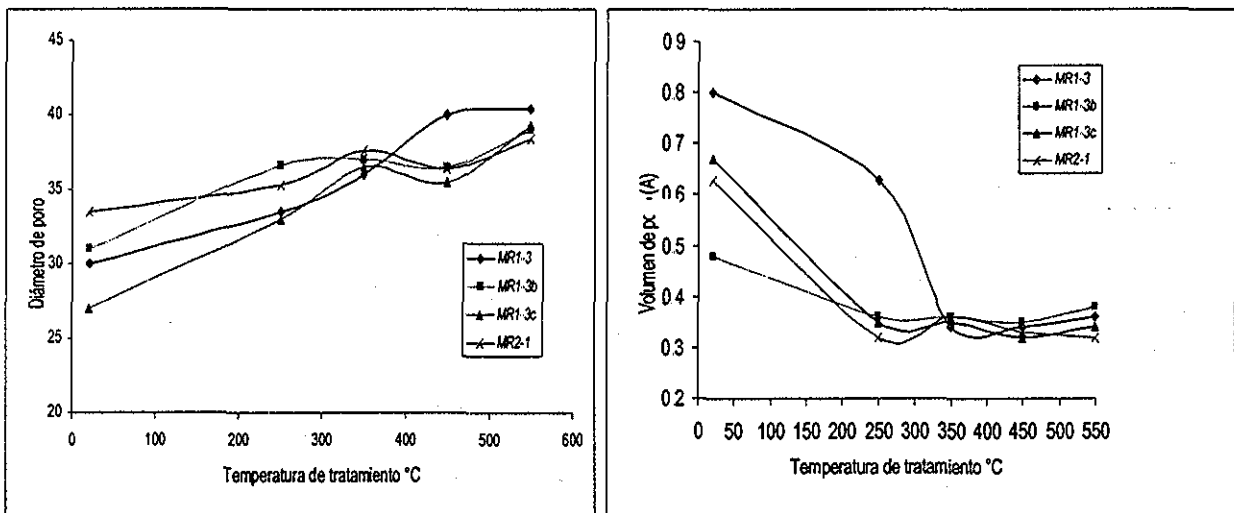
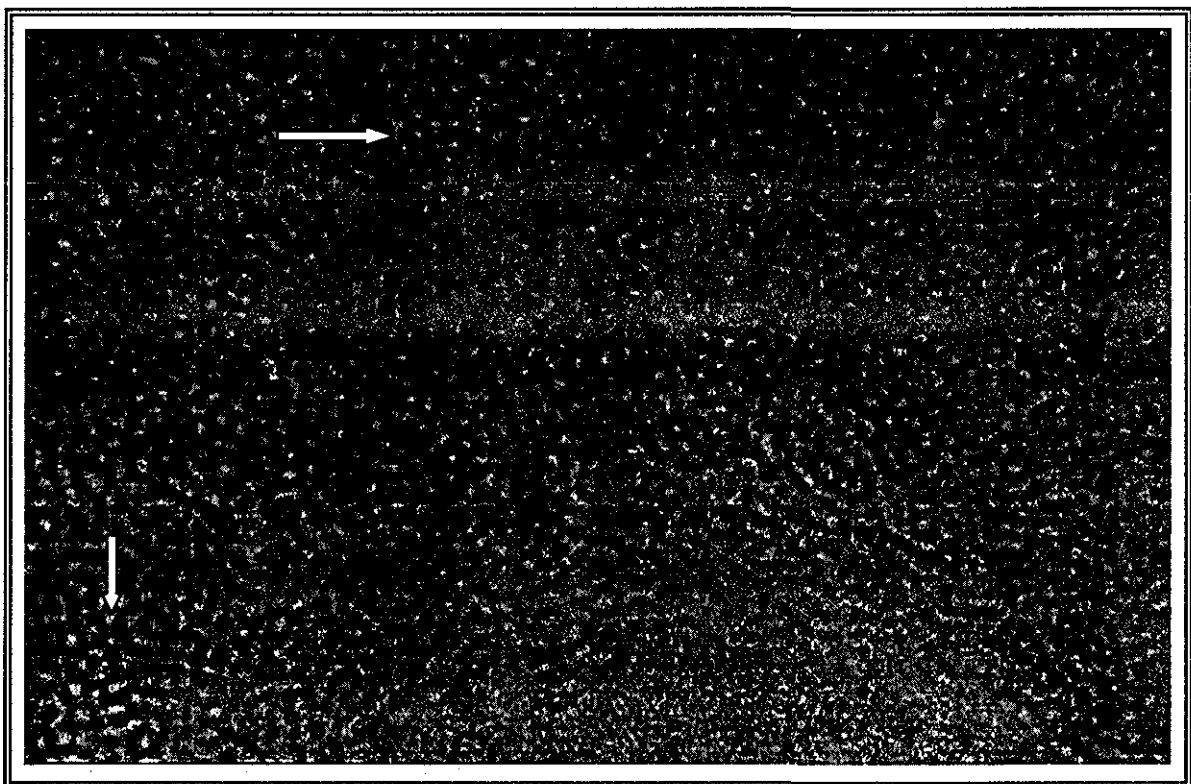
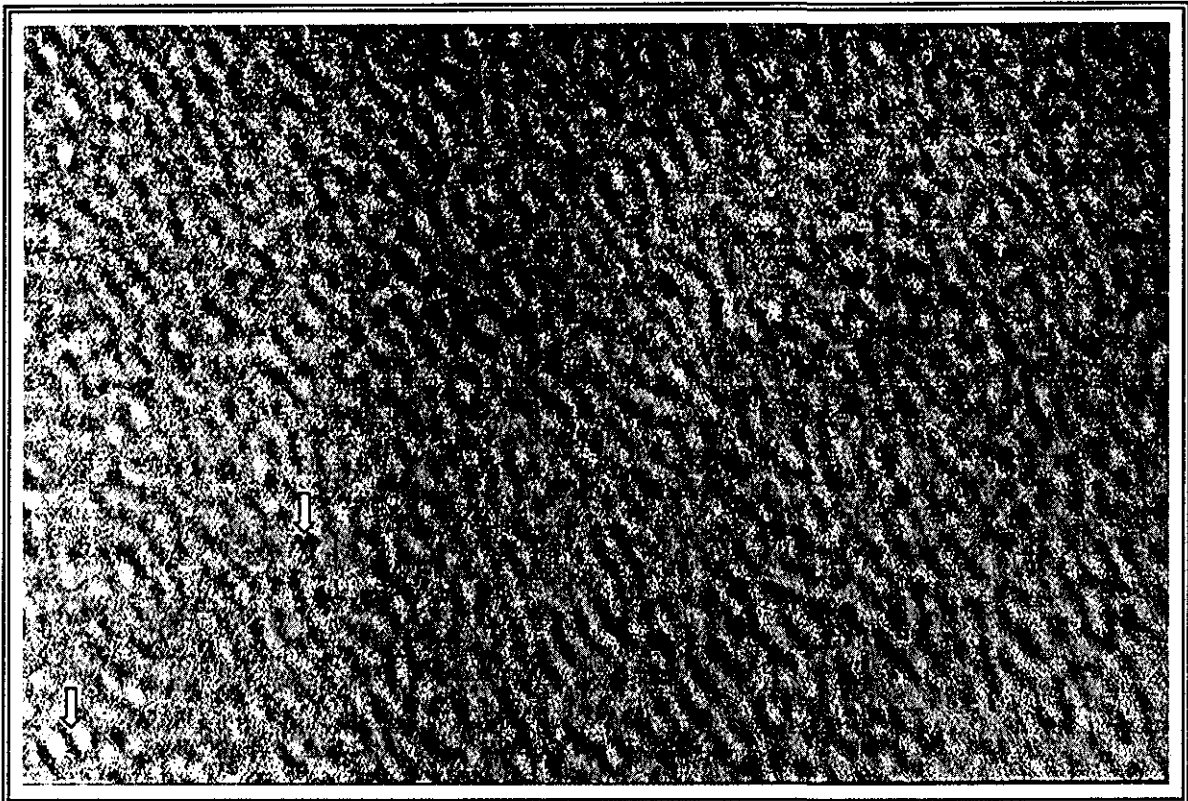


Figura 40. A) Gráfica de variación de diámetro de poro y B) Gráfica de variación de volumen de poro con respecto a la temperatura de tratamiento.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 41. Fotomicrografías de MR1-3 después de ser tratada con vapor de agua a 350°C

3.6 EVALUACIÓN CATALÍTICA.

La tabla 22 muestra los resultados correspondientes a la reacción de isomerización de ciclohexeno a 350°C sobre la serie de sólidos MR1, en donde las conversiones varían desde 40% hasta 96%. MR1-3 únicamente contiene lantano y sílice, mientras que MR1-6 presenta la misma concentración de aluminio. La conversión para MR1-3 es de 60% mientras que MR1-6 presenta 92%.

En la tabla 22 se observa que las muestras que tienen mayor concentración de aluminio presentan conversiones mayores (MR1-2b y MR1-3b) y la conversión es aún mayor cuando se introduce en forma conjunta lantano.

El índice de transferencia de hidrógeno en todos los casos tiende a disminuir conforme aumenta el tiempo de reacción y las muestras que tienen mayor concentración de lantano presentan un ITH más elevado (ver el anexo II para conocer como se obtuvo del Índice de Transferencia de Hidrógeno)

Tabla 22. Conversión de ciclohexeno a diferentes tiempos de reacción

Muestra	Tiempo de reacción (min.)	Conversión (%peso)	Índice de Transferencia de Hidrógeno
MR1-3	20	48	0.170
	40	48	0.150
	60	60	0.110
MR1-6	20	96	0.083
	40	94	0.063
	60	91.7	0.059
MR1-2b	20	91	0.055
	40	92	0.062
	60	91.7	0.065
MR1-2c	20	82	0.120
	40	89.5	0.060
	60	86.6	0.035
MR1-3b	20	92.4	0.053
	40	85.7	0.068
	60	87.9	0.072
MR1-3c	20	83.0	0.034
	40	83.6	0.036
	60	83.1	0.040

Nota: El índice de transferencia de hidrógeno se define como la relación de metilciclopentanos/metilciclopentenos

Los cationes de tierras raras se usan para modificar las propiedades ácidas de los materiales microporosos, por ejemplo las zeolitas, lo que repercute en la transferencia de hidrógeno. En las zeolitas intercambiadas, por ejemplo; se observa una banda localizada a $3496-3560\text{cm}^{-1}$ en el espectro de Infrarrojo que se asigna a grupos oxhidrilos localizados dentro de la cavidad. Estos espectros además muestran que a mayor radio iónico hay más sitios ácidos presentes. La intensidad de la banda correspondiente a los sitios ácidos de tipo Bronsted se incrementa a mayor radio iónico y esto afecta directamente al Índice de Transferencia de Hidrógeno (ITH). En conclusión a mayor radio iónico mayor es el ITH y de acuerdo con la Tabla 22 el ITH es mayor pero significativamente menor que el que presentan las zeolitas (Por ejemplo: la zeolita Y intercambiada con lantano tiene un ITH de 0.784)⁽⁴²⁾, el incremento en el ITH sugiere la presencia de sitios ácidos de tipo Bronsted, los cuales son generados por la hidrólisis de moléculas de agua asociadas al La^{3+} . La Figura 42 gráfica los valores correspondientes a la conversión del ciclohexeno con respecto al tiempo de reacción, observándose conversiones similares para todas las muestras; en general si consideramos que el equipo tiene un error del $\pm 2\%$, se puede afirmar que la conversión disminuye conforme aumenta el tiempo de reacción, excepto para la muestra MR1-3, la cual inicialmente presenta una conversión estable y después aumenta; esto sugiere que la superficie de este sólido se activa conforme avanza el tiempo de reacción; debido quizá a la formación o deposición de carbón, quien a su vez sirve como sitio activo para que se lleven a cabo otras reacciones.

En la tabla 22 se observa que el Índice de Transferencia Hidrógeno (ITH) de los sólidos sintetizados es muy bajo; un valor bajo de ITH implica que se están produciendo más olefinas que parafinas lo cual es de gran importancia por que las iso-olefinas son valiosas para producir aditivos oxigenados e incrementan la calidad de la gasolina.

Los resultados que se muestran en la tabla 22 no concuerdan con los obtenidos con las zeolitas, aquí se observa que aún con la presencia de lantano tanto la acidez como la conversión presentan un valor bajo, debido a que la estructura de los materiales mesoporosos es diferente, y además no se tiene certeza de la ubicación del catión.

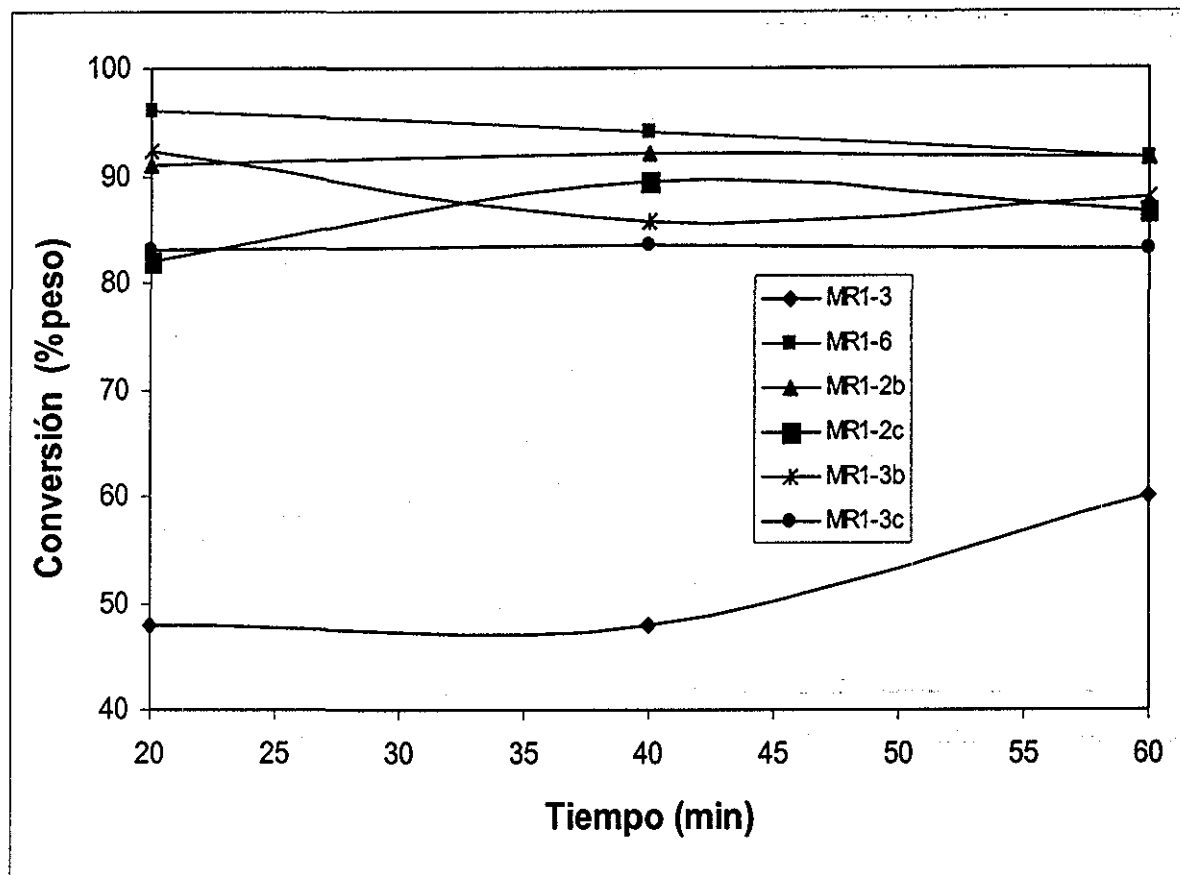


Figura 42 Gráfica de conversión de ciclohexeno con respecto al tiempo.

En las Figuras 43 y 44 se muestra la variación de la conversión de ciclohexeno en función del tiempo a diferentes concentraciones nominales de lantano y aluminio. La Figura 43a muestra que a mayor concentración de lantano la conversión es mayor mientras que en la Figura 43 b se presenta el ITH donde se observa una tendencia similar, es decir a mayor concentración de lantano, es mayor el ITH.

El lantano no presenta el mismo carácter ácido y de acuerdo a los resultados que se obtiene en infrarrojo es aparente que lantano es menos ácido que el aluminio, sin embargo no hay que descartar que por su estructura puede producir sitios ácidos de tipo Bronsted los cuales son los responsables de que el ITH aumente ligeramente a mayor concentración de lantano.

FALTA DE ORIGEN
TESIS CON

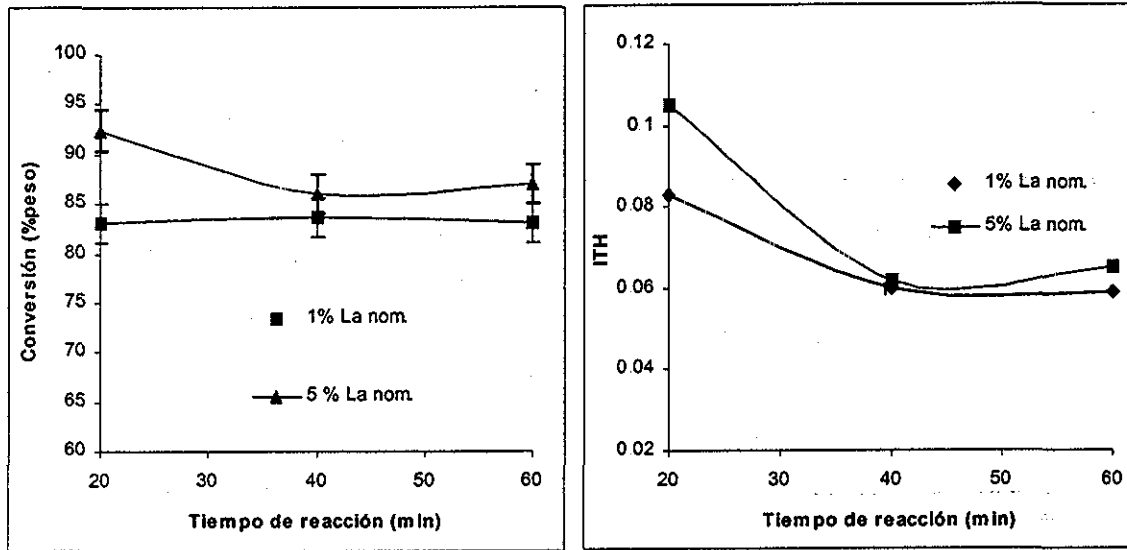


Figura 43a Conversión de ciclohexeno y b) ITH en función del tiempo a diferentes concentraciones nominales de lantano.

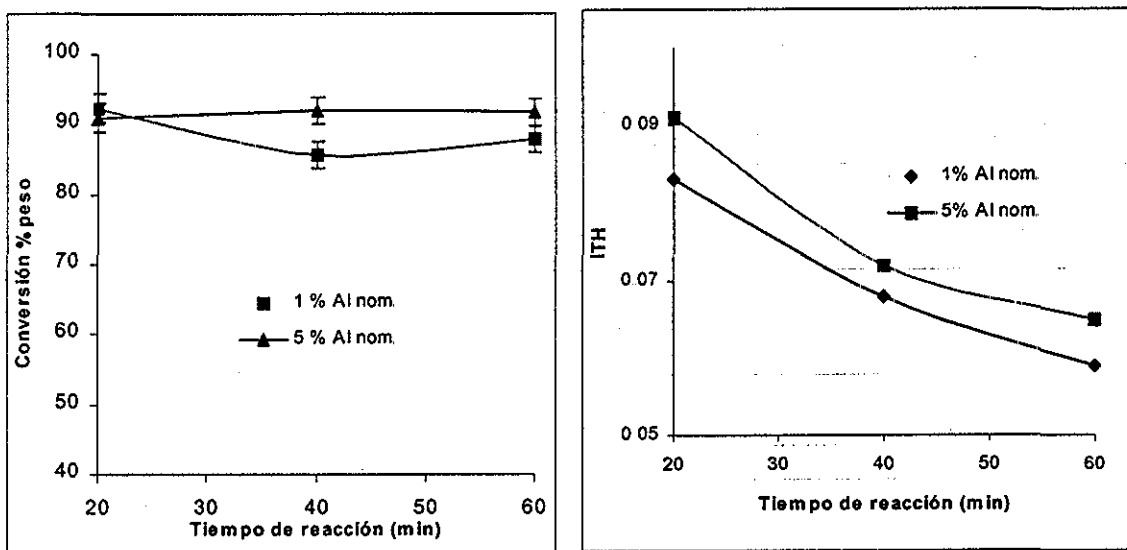


Figura 44. a) Conversión de ciclohexeno y b) ITH en función del tiempo a diferentes concentraciones nominales de aluminio

4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se verificó por DRX que la estructura de los materiales sintetizados es MCM, como lo muestran las Figuras 16 y 19 las cuales muestran los cuatro picos característicos de este tipo de materiales, indicando una periodicidad a largo alcance, este difractograma corresponde a aquel reportado por Vartulli ⁽¹⁴⁾.

En contraste los sólidos de la serie MR1 (Figuras 17 y 18) presentan únicamente un pico, correspondiente al plano (100); los picos tienden a disminuir su intensidad y a ensancharse conforme aumenta la concentración de los cationes (La^{3+} y Al^{3+}), lo cual indica que la estructura de poros del material MCM se vuelve menos uniforme, estos resultados coinciden con los reportados en la literatura ⁽⁵²⁾. Por lo tanto, se puede afirmar que la adición de La^{3+} interrumpe la condensación de los enlaces Si-O-Si, y que a mayor concentración de lantano y aluminio la intensidad del pico de difracción disminuye, indicando que los materiales MCM presentan un límite de tolerancia de concentración de lantano y aluminio.

Esto se comprueba mediante las gráficas de distribución de diámetros de poro (Figuras 25-29), las cuales muestran que MCM-41-Si y la serie MR2 presentan un arreglo de poros más ordenado que la serie MR1, ya que la gráfica de distribución de diámetro de poro tiene solamente un máximo bien definido, mientras que las Figuras 26 y 28 presentan máximos en la región de los macroporos, lo que implica una distribución bimodal y por lo tanto menor calidad del sólido.

Mokaya ⁽⁵³⁾ sugiere que la incorporación de aluminio en la red estructural de MCM-41 no repercute en ninguna forma sobre la isoterma de adsorción; si se observan las Figuras 25-29 son del tipo IV, y aunque la forma no varía el volumen total adsorbido es

mayor en algunos sólidos lo cual se refleja en los valores experimentales del área específica; a mayor concentración de lantano y aluminio menor área específica.

Se verificó que la incorporación de lantano y aluminio efectivamente afecta en la estructura del material y esto se puede apreciar en las fotomicrografías (Figuras 23y 24), las cuales presentan regiones con arreglos de poro con simetría hexagonal y cúbica.

Las tierras raras actúan como agentes estabilizadores de la estructura cristalina de las zeolitas, pero su acción puede ser diferente en los materiales mesoporosos. Una zeolita que se somete a intercambio iónico generalmente es desaluminizada lo cual crea huecos que posteriormente son ocupados por los metales de tierras raras, asegurándose así que el catión se localizará sobre la superficie de la zeolita. Los óxidos de los lantánidos tienen la propiedad de ser más estables que el óxido de aluminio, lo que repercute de manera considerable en la estabilidad de las zeolitas.

Los difractogramas de los sólidos tratados hidrotérmicamente (Figuras 35 y 36), indican que, a temperaturas superiores a 450°C, la estructura del material se destruye lo cual indica que la presencia de lantano contribuye poco a la estabilidad estructural del material mesoporoso ya que no se observa ningún pico de difracción y de acuerdo a la literatura ⁽⁶¹⁾, MCM no conserva su estructura a temperaturas superiores a 400°C bajo tratamiento hidrotérmico. A mayor temperatura de tratamiento, los picos de difracción se ensanchan y decrece su intensidad, indicando una variación estructural importante e inestabilidad de los sólidos sometidos a este tratamiento.

Una pregunta que surge es: ¿Cómo es que se destruyen los poros? Y ¿Cómo se relaciona esto con las variaciones en los difractogramas? El siguiente modelo explica los fenómenos de ensanchamiento y variación de las intensidades de los picos de DRX y sus causas y quizá ayude a comprender mejor el fenómeno de modificación de la estructura porosa de MCM.

En el caso ideal, por ejemplo en un cristal (Figura 43) la distancia "d" representa el espacio entre planos del sólido, esta distancia es única para una zona cristalina específica y el difractograma correspondiente presenta un pico bien definido y muy

estrecho, en donde la intensidad es proporcional a la población promedio de los planos cristalinos.

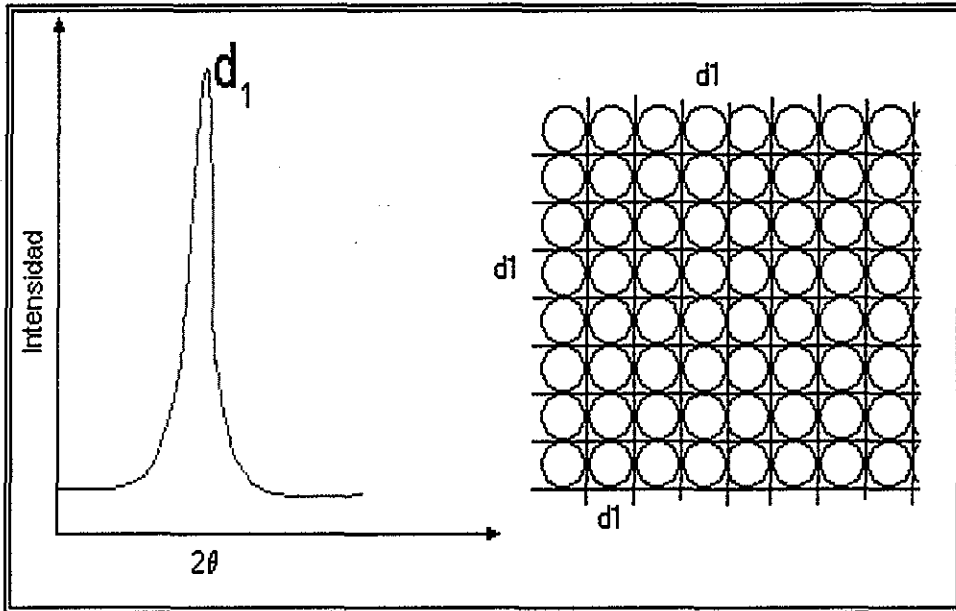


Figura 43. Representación de una estructura ideal.

En nuestro caso, los con materiales no son cristalinos, pero presentan arreglos simétricos de poros, por lo que el ancho del pico indica que existen diversas distancias dentro de un intervalo cercano una periodicidad predominante que corresponde al máximo del difractograma (Figura 44); entre más ancho sea el pico de difracción existe una mayor diversidad de distancias entre poros, por lo tanto el pico más fino indica un mayor ordenamiento estructural.

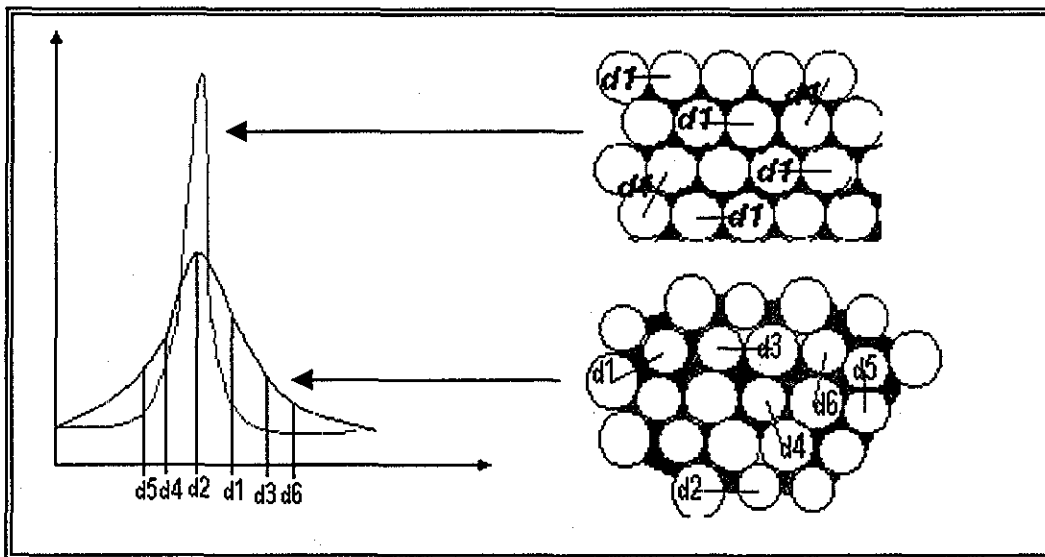


Figura 44. Representación esquemática de la variación del ancho de pico y el área bajo la curva.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Los sólidos tratados con vapor de agua pierden su ordenamiento estructural, provocando que exista un mayor número de distancias entre poros y, por tanto, que el pico sea más pequeño y más ancho.

La posición del pico de difracción puede correrse a la derecha o bien hacia la izquierda (Figura 45a) y entre más cerca esté del origen, más grande es distancia entre poros, por lo tanto; un corrimiento a la derecha la estructura se contrae, mientras que un desplazamiento a la izquierda indica que la estructura se está relajando. Los difractogramas de las muestras tratadas hidrotérmicamente presentan un ligero desplazamiento a la derecha, posiblemente debido al rompimiento de las paredes entre los poros los cuales se ocluyen y se unen para formar otro poro de mayor tamaño (Figura 45b), variando con ello las distancias entre planos.

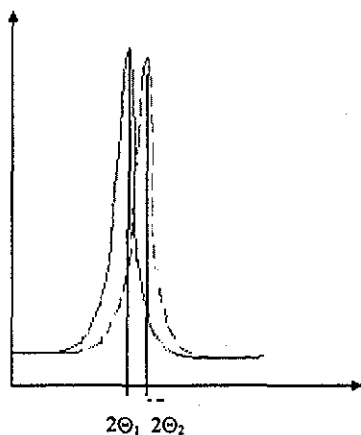


Figura 45a. "d1" representa la distancia inicial, "d2" es la distancia que presenta la muestra después de haber sido tratada.

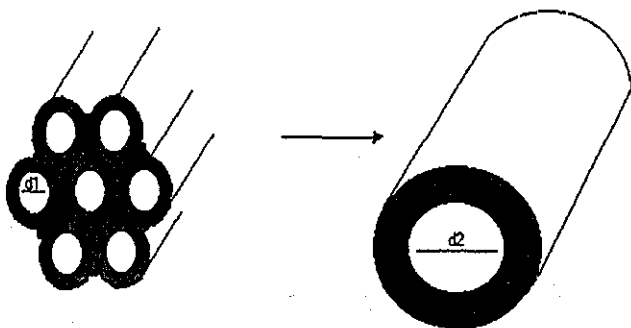


Figura 45 b. Representación del posible fenómeno de rompimiento que puede ocurrir después del tratamiento hidrotérmico.

La inestabilidad de la estructura mesoporosa de MCM-41-Si en agua en ebullición puede atribuirse a la reacción química que ocurre entre las moléculas del agua y la superficie del material MCM-41. Algunos autores ⁽⁵⁴⁾ han reportado que la degradación de la estructura mesoporosa se puede atribuir a la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si, en condiciones de tratamiento hidrotérmico los enlaces Si-O-Si son atacados por el H₂O de acuerdo a la siguiente reacción, la cual es catalizada por los iones hidróxido de la misma agua:



Otros autores ⁽⁵⁵⁾ han encontrado que los materiales MCM-41 presentan alta estabilidad hidrotérmica cuando son sometidos a un flujo de aire con una concentración máxima de 20% de vapor de agua, sin embargo cuando esos sólidos se tratan en agua a temperatura de ebullición por 4h, no se presenta la misma estabilidad. Este último proceso es más importante, ya que el una de las propiedades de estos materiales se centra en su capacidad de fraccionar moléculas pesadas, en particular mediante el proceso FCC, en el cual el catalizador se fluidiza mediante una mezcla de aire - vapor de agua, que no excede el 20% peso de vapor de agua, sin embargo durante la regeneración del catalizador se emplea vapor de agua y aquí se verían afectadas las propiedades fisicoquímicas de los sólidos. Sin embargo, es bueno mencionar que a pesar de que MCM-41-Si no es estable en agua ebuliendo, existen resultados que muestran una estabilidad alta en flujo de aire conteniendo de 3 a 20% vapor de agua hasta temperaturas cercanas a 600°C, la relativa estabilidad de MCM en aire con bajo contenido de agua, se debe a que el tiempo de contacto entre el agua molecular y la superficie del sólido es muy corto, y a altas temperaturas la deshidroxilación de Si-OH puede causar la reestructuración de los enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ superficiales.

Otros autores ⁽⁵⁶⁾ sugieren que la estabilidad de MCM puede mejorarse si se logra sintetizar un material con paredes más anchas, siguiendo esta hipótesis en este trabajo se determinó el espesor de pared por medio de las siguientes ecuaciones⁽⁵⁴⁾:

$$w_d = cd \left(\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p} \right)^{1/2}$$

$$b_d = 2(3^{-1/2})d - \frac{w_d}{1.050}$$

Donde, d es la distancia obtenida en los difractogramas de rayos X, c es una constante característica de la geometría de poro y es igual a 1.213, ρ es la densidad y se consideró como sílice pura 2.2 g/cm^3 , V_p es el volumen de poro; estas ecuaciones se obtuvieron considerando una estructura tipo panal de abeja, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 23. Diámetro de poro calculado y espesor de pared de las muestras sintetizadas.

Muestra	Volumen de poro g/cm^3	Distancia $d(\text{Å})$	Diámetro de poro calculado $W_d (\text{Å})$	Espesor de pared $b_d (\text{Å})$
MCM-41-Si	0.939	39.2	39.03	8.09
MR1-2	0.46	33.7	28.97	11.29
MR1-3	0.8	35.6	34.45	8.26
MR1-5	0.72	36.2	34.40	9.06
MR1-6	0.95	30.2	30.15	6.18
MR1-2b	0.52	31.6	28.01	9.83
MR1-2c	0.75	34.8	33.35	8.47
MR1-3b	0.48	35.8	31.10	11.69
MR1-3c	0.67	34.4	32.26	9.06
MR2-1	0.63	39.4	36.40	10.80
MR2-2	0.83	39.4	38.39	8.90
MR2-3	0.68	38.8	36.45	10.10
MR2-4	0.66	38.8	36.23	10.31

El espesor de pared es un parámetro aproximado, ya que se emplearon consideraciones geométricas para su cálculo, pero en general es una buena aproximación si se compara con mediciones efectuadas sobre las fotomicrografías correspondientes. En la literatura ⁽⁵⁶⁾ se observan espesores de pared muy similares a los encontrados en este trabajo; en promedio el espesor de pared de los sólidos sintetizados

es de 10.8 Å. La tabla anterior indica que al incorporar los iones Al^{3+} o La^{3+} el espesor aumenta ligeramente, debido quizá a la diferencia entre radios ionicos. La tabla anterior también indica que a mayor volumen de poro el espesor de pared tiende a disminuir.

El espesor de pared se calculó también para las muestras tratadas hidrotérmicamente; los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 24. Datos de diámetro de poro aproximado y espesor de pared de las muestras tratadas hidrotérmicamente.

Muestra	Volumen de poro g/cm^3	Distancia d (Å)	Diámetro de poro calculado W_d (Å)	Diámetro de poro D (Å) (BET)	Espesor de pared b_d (Å)
MR1-3	0.63	32.5	30.05	33.5	8.91
	0.34	32.1	25.47	36.0	12.81
	0.34	31.7	25.15	40.0	12.65
	0.36	30.2	24.35	40.4	11.68
MR1-3b	0.36	33	26.61	36.6	12.76
	0.36	32.7	26.37	37.0	12.64
	0.35	31	24.80	36.5	12.18
	0.38	29	23.74	39.0	10.88
MR1-3c	0.35	33	26.40	33.0	12.96
	0.35	32.1	25.68	36.5	12.61
	0.32	29.9	23.31	35.5	12.32
	0.34	28.1	22.30	39.3	11.21
MR2-1	0.32	38.5	30.02	35.3	15.87
	0.36	38.4	30.97	37.6	14.85
	0.33	38.5	30.29	36.4	15.61
	0.32	38.4	29.94	38.4	15.83

Se observa que el espesor de pared de las muestras tratadas hidrotérmicamente aumenta considerablemente, lo que concuerda con el modelo propuesto (Figura 45), en conclusión se puede afirmar que varios poros se van "corroyendo" formando otro de mayor tamaño y de mayor espesor de pared. Además, el pico que se presenta en las

gráficas de distribución de diámetro de poro correspondiente a las muestras sin tratar, es de 28 Å, el cual aumentó después del tratamiento hidrotérmico hasta 40 Å (Figuras 38b y 39b); las fotomicrografías de las muestras tratadas hidrotérmicamente presentan un desorden estructural conocido como "estructura de gusano", en la que se observa que algunos poros presentan diámetros de 45 Å aproximadamente.

El análisis termogravimétrico que registra directamente la pérdida de peso en función de la temperatura o del tiempo, asociado con las variaciones provenientes de una descomposición o deshidratación; indica que los sólidos son estables una vez calcinados a temperaturas cercanas a los 900°C, en atmósferas de aire y nitrógeno respectivamente.

El perfil de IR derivado de la adsorción de piridina se muestra en las Figuras 30 a 33, observándose que la presencia de sitios ácidos de Lewis es predominante. El sólido MR1-2 presenta sitios Lewis predominantemente y muy poco del tipo Bronsted, mientras que MR1-6 muestra que la población de sitios Bronsted aumenta, por lo tanto la presencia conjunta de lantano y aluminio provoca aparentemente mayor acidez, aunque los resultados de transferencia de hidrógeno comprueban que La^{3+} tiene la propiedad de hidrolizar al agua creando sitios Bronsted adicionales que propician la transferencia de hidrógeno. MR1-3c y MR1-2c presentan una mayor cantidad de sitios ácidos y también una mayor fuerza ácida, a 400°C todavía hay retención de piridina, debido a la presencia de ambos cationes (Al^{3+} y La^{3+}) y la concentración de estos produce más sitios ácidos superficiales.

En la literatura ^(41 42) se reporta que los elementos de las tierras raras son componentes principales del catalizador empleado en el proceso de FCC, y que la incorporación de estos elementos repercute de manera directa sobre la estabilidad estructural incrementando la actividad del catalizador. A escala de laboratorio, el estudio de actividad generalmente se emplea una cantidad muy pequeña de catalizador (0.10g) y el flujo de ciclohexeno es de 0.2 ml, y los tiempos de reacción son muy cortos de 1 a 12s, con el fin de obtener bajas conversiones.

La conversión de ciclohexeno es una prueba empleada para evaluar el índice de transferencia de hidrógeno, la producción de benceno y el rompimiento de la molécula

cíclica; el ciclohexeno es un reactivo muy empleado ya que puede actuar como aceptor y donador de iones H^+ .

En general los sólidos presentan un comportamiento catalítico similar a las zeolitas, es decir la incorporación de tierras raras efectivamente promueve la transferencia de hidrógeno, pero debido a la estructura porosa abierta de los materiales MCM, el índice de transferencia de hidrógeno es menor, lo que indica que se produce una mayor cantidad de olefinas.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

5

CONCLUSIONES

Se verificó que los sólidos obtenidos son del tipo MCM-41, aún después de la incorporación del aluminio y lantano. La adición de este elemento en pequeñas concentraciones modifica la estructura del material e influye en sus propiedades texturales, ácidas, térmicas y catalíticas. Estos resultados concuerdan con otros reportados en la literatura ^(53 y 54), es decir la estructura del silicato tiene un límite de tolerancia con respecto a la concentración de otros elementos (por ejemplo: Ti, V, Cr, entre otros).

Se comprobó que es mejor impregnar los iones sobre la superficie del sólido (post-síntesis) que introducirlos desde el gel de síntesis, puesto que actúan como inhibidores de la polimerización de Si-O-Si.

Las fotomicrografías mostraron claramente un arreglo hexagonal de poros, similar a los materiales MCM-41 y aún en los sólidos que contienen lantano se presenta esta estructura; sin embargo, a mayor concentración de cationes La^{3+} o Al^{3+} observamos diferentes estructuras. La incorporación de lantano afecta la estructura anfitriona debido a las diferencias entre los radios iónicos; 0.41 Å para silicio y 1.15 Å para lantano, por lo tanto este catión a diferencia de aluminio (radio iónico de 0.50 Å), provoca distorsiones cuando intervienen en una sustitución isomórfica.

Este fenómeno afecta igualmente las propiedades texturales de los materiales sustituidos, a mayor concentración de iones como Al^{3+} o La^{3+} menor área específica. El cálculo de los espesores de pared indica claramente que existe un aumento derivado de la presencia del aluminio o lantano. Las isothermas obtenidas por el método BET, son del tipo IV, las cuales concuerdan perfectamente con las isothermas correspondientes a materiales mesoporosos⁽⁵⁷⁾. Las gráficas de distribución de diámetro de poro sugieren que la incorporación del aluminio o lantano in situ afecta la calidad del material final,

debido a que él máximo no está tan definido como aquel que presentan los sólidos impregnados.

Las propiedades hidrotérmicas del sólido Si-MCM-41, indican poca estabilidad, es decir, su estructura se pierde a 350°C en flujo de vapor de agua, sin embargo; los sólidos que contienen lantano presentan mayor estabilidad hidrotérmica, es decir, la estructura se conserva hasta 450°C. En conclusión, los metales de tierras raras ayudan a la estabilidad de los materiales MCM (aun cuando su incorporación provoca una distorsión en la estructura) debido a que lantano es menos hidrolizable que el silicio. Se propone hacer una búsqueda de elementos que sean menos hidrolizables que el silicio, con el fin de incorporarlos en la estructura de los sólidos mesoporosos y estudiar si existen mejoras en la estabilidad hidrotérmica. Además se pudieran impregnar otros metales (Ce, Ti, Ho, entre otros) para observar si el radio iónico afecta la estabilidad hidrotérmica de los materiales mesoporosos, se debe tener presente que entre más parecido sea el radio iónico más fácil será la sustitución isomórfica.

Se observó también que cuando los sólidos son sometidos a un flujo de vapor de agua, los poros se destruyen y posiblemente forman otro de mayor diámetro de acuerdo con los resultados obtenidos por microscopía electrónica, en consecuencia, el área específica se reduce proporcionalmente según los resultados de BET. En un estudio subsecuente se sugiere realizar pruebas hidrotérmicas con un flujo menor a 20% de concentración de agua.

Se comprobó que los materiales presentan una actividad catalítica importante en la reacción de isomerización de ciclohexeno. Todos los sólidos presentan ácidos del tipo Lewis mientras que las muestras que tienen lantano presentan algunos sitios Bronsted en menor proporción; lo que provoca que estos sólidos presenten un Índice de Transferencia de Hidrógeno un poco mayor que los sólidos que no lo contienen; sin embargo, este índice es mucho menor al que presentan las zeolitas, es decir que las zeolitas son más selectivas a la formación de parafinas que los sólidos mesoporosos. Se observó que a mayor concentración de lantano mayor es el índice de transferencia de hidrógeno. En trabajos posteriores, se propone evaluar con más detalles la variación de la concentración de los sitios ácidos con respecto a la concentración de lantano debiendo

considerarse que se requiere un sólido con acidez tanto para llevar a cabo la transferencia de hidrogeno así como para romper moléculas pesadas.

En general lantano contribuye a estabilizar el material en 100°C más de temperatura, sin embargo no es suficiente para que este tipo de material pueda emplearse a escala industrial.

BIBLIOGRAFÍA

1. Meyers, Robert, A. **Handbook of Petroleum Refining Processes**. Ed. McGraw Hill, USA (1997)
2. D. W. Breck. **Zeolite Molecular Sieves**. Ed. John Wiley & sons. Inc. USA (1974)
3. Blanco, J; Linarte, R. **Catálisis fundamentos y aplicaciones**. Ed. Trillas. México (1990)
4. Kresge, C. T, Vartulli. J. C. "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism". **Nature**, 359 (1992) 710-712
5. Domínguez E., Hernández F. "Hydrogen transfer activity of MCM-41 in 1-hexene isomerization reactions" **Symposium on advances in FCC conversion catalysts. 211th National meeting, ACS. USA** (1996) 415-418
6. Corma A., Grande M. S. "Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite". **Journal of catalysis**, 159 (1996) 375-382.
7. Kozo-Tanabe, Wolfgang F. "Industrial application of solid acid-base catalysts" **Applied catalysis A: general**, 181 (1999), 399-434
8. Huheey, James E. **Química Inorgánica** Ed. Harla; México, (1981)
9. Bosh, P., Schifter I. **Zeolita: la piedra que hierve**. Ed. Fondo de cultura económica, México (1997).
- 9.1 Breck, DW. **Zeolite Molecular Sieves**. Ed. John Wiley & Sons. Inc. USA. 1974
- 9.2 Domínguez, E, **Artículos técnicos, CODICID**. Año2, Núm. 5, México. (1992)
10. Barrer, R.M. **Hydrothermal Chemistry of Zeolites**, Londres, 1982.
11. Israelachvili, J. N, Mitchell D.J; **J. Chem. Soc. Faraday Trans. II**, 72 (1976) 1525

12. Dominique Langevin. "Structure and dynamic properties of surfactant systems" **Mesoporous Molecular Sieves**, 117 (1998) 129-134.
- 12.1 Tanford, C. "The hydrophobic effect", Ed. Willey; N.Y. USA. 1973
13. Beck J. S, Vartulli. J. C. "Molecular or supramolecular templating: defining the role of surfactant chemistry in the formation of microporous and mesoporous molecular sieves" **Chem. Mater**, 6 (1994) 1816-1821
14. Vartulli, J. C; Beck, "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications" **Chem. Mater**. 6 (1994) 6513-6517
15. Inagaki, S; Kuroda, K; "Synthesis of highly ordered mesoporous materials from layered polysilicate" **J. Chem. Soc; Chem Commun**. 8 (1993) 680-682.
16. Monnier A. "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures" **Science**. 261 (1993) 1299-1302
17. Cong-Yang Chen; " Studies on mesoporous materials. II. Synthesis mechanisms of MCM-41" **Microporous Materials**, 2 (1993) 27-34.
18. Beck J. S., Vartulli, J. C. " A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates" **J. Am. Chem. Soc.** 114 (1992) 2317-2326.
19. Qisheng Huo, Stucky, D. "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays" **Chem. Mater** 6 (1994) 1176-1191.
20. Huo, Q. Stucky, D; "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials" **Nature**, 38 (1994) 317.
- 20a). Frasc, Jorn; Lebeau, Bénédicte; "In situ investigation on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous MCM-41-type siliceous materials" **Langmuir** in press.
21. Stucky, D., Monnier, A., **Mol. Cryst. Liq. Cryst**, 240 (1994) 187.
- Tanev, P.T; **Nature**. 368 (1994) 321.
22. Elder, K. J; **J Chem Soc. ; Chem Commun**. 155 (1995).
23. Sang-Eon, P., " Synthesis of MCM-41 using microwave heating with ethylene glycol" **Catalysis today** 44 (1998) 301-308.

24. Schmidt R., Akporiaye D., "Synthesis of Al-containing MCM-41 materials: template interaction and removal"; **Studies in Surface Science and Catalysis**, 84 (1994) 61-68
25. Schimidt, Ralff; **J Chem Soc; Chem. Commun**, (1996),875.
26. Corma, A; Perez-Pariente, J; "Acidiity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates" **J. Catalysis**, 148 (1994) 569.
27. Sayari ,A; Moudrakovski,I; Reddy, "Synthesis, characterization and modification of MCM-41 molecular sieves" **Mat. Res. Soc. Symp.. Proc. Vol. 371**, (1995) 81-86.
28. Sutra, P; Brunel, D., "Preparation of MCM-41 type silica-bound manganese (III) schiff-base complexes" **Chem Commun.** 2485-2486, 1996
29. Shulz-Ekloff G., Rathousky J., "Titanium species in mesoporous materials" **209th National meeting, American Chemical Society, USA** (1995).
Kawi S., Te M., "MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation" **Catalysis Today** 44 (1998) 101-109
30. Yada, M; Machida M; Kijima, T; "Synthesis and deorganization of an aluminium-based dodecyl sulfate mesophase with a hexagonal structure" **J Chem. Soc; Chem. Commun.** 6 (1996),769.
31. Qisheng Huo, Stuky, D., " Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays" **Chem. Mater** 6 (1994) 1176-1191.
32. Tatsumi, T; "Stabilization of M41S materials by trimethylsilylation" **Mesoporous Molecular Sieves**, 117 (1998) 143-150.
33. Ryoo, R., "Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications" **Mesoporous Molecular Sieves**. 117 (1998) 151-158.
34. Shinae, Jun; "Hydrothermal stability of MCM-48 improved by post synthesis restructuring in salt solution" **Microporous and mesoporous Materials** 41 (2000) 119-127.
35. Huheey, James E., **Química Inorgánica**. Ed. Harla, México (1981)
36. Solomons, T. W. G. **Química Orgánica**. Ed. Limusa, México (1971)

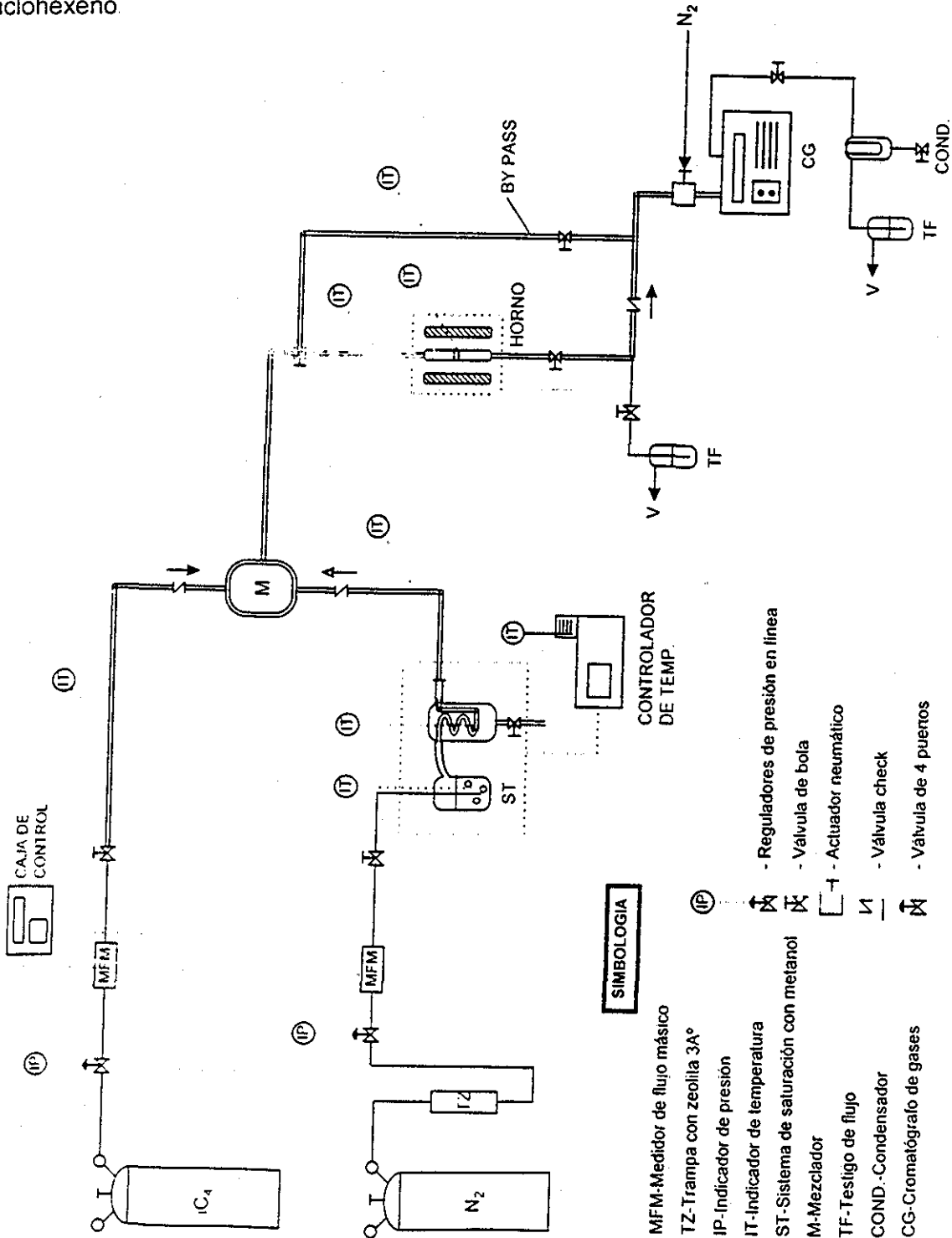
37. Blanco, J; Linarte, R; **Catálisis fundamentos y aplicaciones**. Ed. Trillas. México (1990)
38. Germain J. E; **Conversión catalítica de hidrocarburos**. Ed. Trillas, México. 1980
- 38.1 Mark Tsang, Pei-Shing E. Dai., **208th National Meeting American Chem Soc.** Washintong, D.C. (1994)
39. Peters, A. W., Cheng, W. (1992) **Scientific aspects of novel catalysts for FCC; Chemical reactor technology for enviromentally safe reactors and products**, vol 225, pp51-69.
40. Corma, A; Faraldos, V; Mifsud, A; **Applied Catalysis** , 47 (1989) 125-133.
41. De la Puente, Grabiela, Sedran, Ulises; *"Evaluation of hydrogen transfer in FCC catalysts. Anew approach for cyclohexene as a test reactant"* **Chemical Engineering Science**, 55 (2000) 759-765.
42. De la Peunte, Grabiela; Fabella, Eduardo; *"Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite"* **Applied Catalysis A: General** 197 (2000) 41-46
43. Domínguez E; Bosh P; **Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores**, **Series Científicas del IMP**, México (1986)
44. Aguayo P. J.; **Catálisis heterogénea, Preparación y caracterización de catalizadores**, México (1992) Manual de laboratorio de Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- 44.1 Del Angel P.V; Domínguez E., **Nuevos métodos de microscopía para el estudio de las zeolitas**, **Ciencia y Desarrollo**, Conacyt, 77 (1987)
45. Rouffiagnac E.; Guzman O., **Técnicas experimentales en la caracterización de catalizadores. Series científicas del IMP**. México (1986)
46. A) Willard H. Merrit T; **Métodos Instrumentales de Análisis**, (1988)
 B) Anderson R. **Experimental Methods in catalytic research**. II,(1988)
 C) **Manual de laboratorio de Espectroscopia de Infrarojo del IMP**. (1990)
47. A) Wendlant, Wesley; **Thermal Methods of analysis**. Interscience publishers. (1964)
 B) Wiley J. **Thermal Methods**. New York. (1983)

48. Mokaya R. "Acidity and catalytic activity of the mesoporous aluminosilicate molecular sieve MCM-41" **Catalysis letters** 37 (1996) 113-120
49. T. R. Hugher and H. M. White, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 2192
50. V. Landau; S. P. Varkey "Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acid and basic media" **Micro and Mesoporous Mat.** (1999) 33: 1-3: 149-163
51. Corma, A., "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis" **Chem. Rev.** 97 (1997) 2373-2419
52. Zhang, W, Pinnavaia, T; "Transition metal substituted derivatives of cubic MCM-48 mesoporous molecular sieves". **Catalysis Letters** 38 (1996) 261-265.
Ziolek, M; Nowak, I. "Synthesis and characterization of niobium- containing MCM_41" **Zeolites** 18 (1997) 356-360
53. Mokaya R. "Al content dependent hydrothermal stability of directly synthesized aluminosilicate MCM-41" **J. Phys. Chem: B** 104 (2000) 8279-8286
54. Shen s. C., Kawi S., "Understanding of the effect of Al substitution on the hydrothermal stability of mcm.41" **J. Phys. Chem: B.** 103 (1999) 8870-8876
55. Pauly T., Petkov V., "Role of framework sodium versus local framework structure in determining the hydrothermal stability of MCM-41 mesostructures" **J. Am. Chem. Soc.** 124 (2002) 97-103
56. Kruk M., Jaroniec M., " Application of large pore MCM-41 molecular sieves to improve pore size analysis using nitrogen adsorption measurements" **Langmuir** 13 (1997) 6267-6273
57. Gregg, S. J. Sing, K S. W. "Adsorption surface area and porosity" Ed. Academic Press Inc., USA. 1982

A

ANEXO I

Diagrama de flujo de la planta a nivel microreacción para la isomerización de ciclohexeno.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A

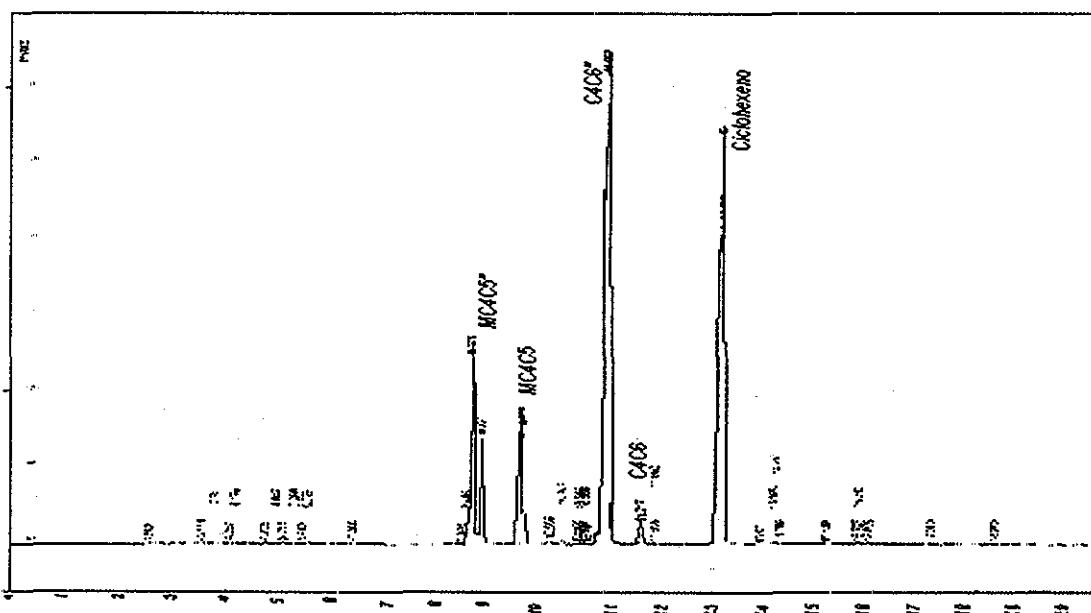
ANEXO II

En la Tabla A1 se muestra un ejemplo de cálculo del Índice de transferencia de hidrógeno para la muestra MCM-41, evaluado en la reacción de isomerización de ciclohexeno a 350°C, mientras que la tabla A2 muestra los resultados de la misma reacción a 250°C.

Tabla A1. Selectividad de productos que presentan los sólidos MCM-41-Si a 350°C

Tiempo (min.)	Conv. (%mol)	Selectividad (%mol)						ITH (SAT/IN SAT)
		C5's MCY6	Benceno	CYC5'=s	MCYC5	CYC6		
5	89.49	0.00	0.00	98.77	1.23	0.00	0.00	0.0124
27	89.87	0.00	0.00	98.71	1.29	0.00	0.00	0.0131
48	89.80	0.00	0.00	98.74	1.26	0.00	0.00	0.0127
69	90.07	0.00	0.00	98.82	1.18	0.00	0.00	0.0119
69	90.18	0.00	0.00	98.65	1.35	0.00	0.00	0.0137
109	90.09	0.00	0.00	98.76	1.24	0.00	0.00	0.0125
109	89.43	0.00	0.00	98.78	1.22	0.00	0.00	0.0124

En la siguiente Figura A2 se muestra el respectivo cromatograma.

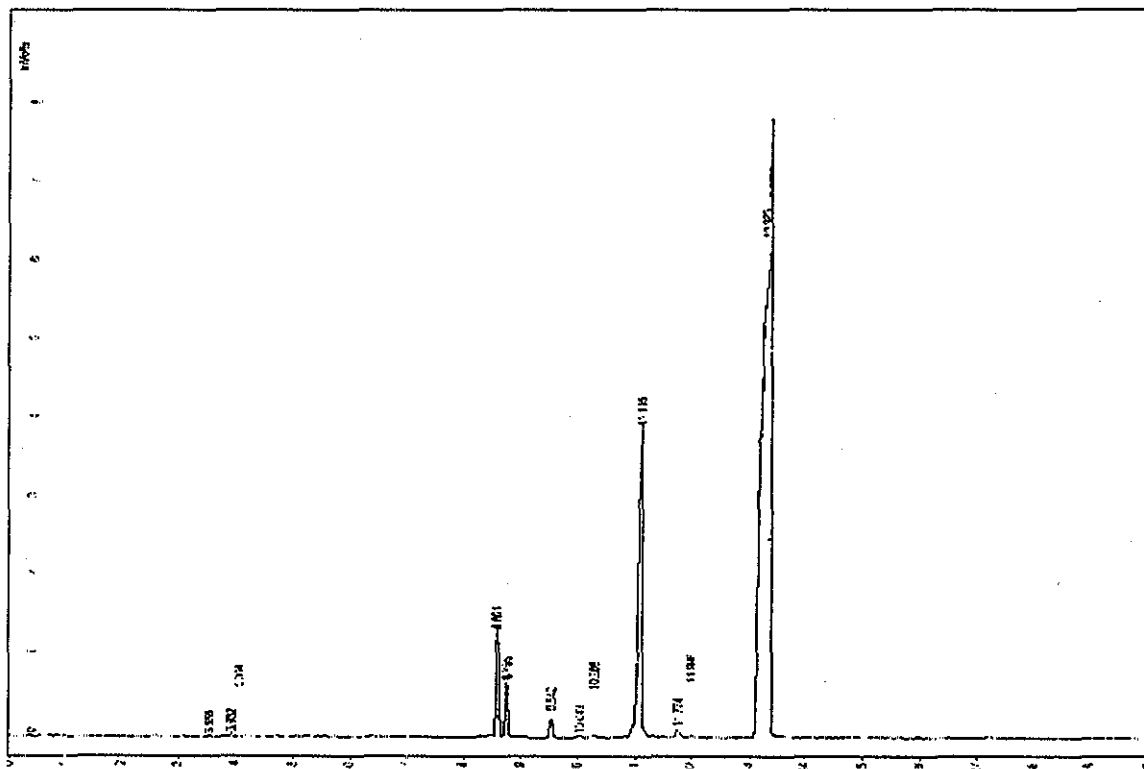


TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Tabla A3. Productos obtenidos en la reacción de isomerización de ciclohexeno a 250°C

Tiempo (min.)	Conv. (%mol)	Selectividad (%mol)						ITH (SAT/IN SAT)
		C5's MCY6	Benceno	CYC5's	MCYC5	CYC6		
5	54.64	0.00	0.00	90.18	8.62	0.00	0.00	0.0955
27	35.72	0.00	0.00	96.29	3.71	0.00	0.00	0.0385
48	30.46	0.00	0.00	97.61	2.39	0.00	0.00	0.0244
69	27.28	0.00	0.00	98.20	1.80	0.00	0.00	0.0185
86	25.27	0.00	0.00	98.04	1.78	0.00	0.00	0.0182
109	23.64	0.00	0.00	100	---	0.00	0.00	---
128	22.79	0.00	0.00	98.91	1.19	0.00	0.00	0.0120

En la figura A4 se representa el cromatograma correspondiente.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN