



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

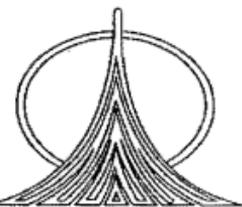
SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTABILIDAD HIDROTÉRMICA EN
MATERIALES MESOPOROSOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

ROBERTO MANUEL LARIOS TORRES



Unidad de la Diversidad:
Zaragoza Frente al Siglo XXI

DIRECTOR: DR. PERSI SCHACHT HERNANDEZ

MEXICO, D.F.

2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice

Resumen	1
Objetivos Generales	2
Hipótesis	3
Antecedentes.	
I. Utilidad del Catalizador en el Proceso de HDS	4
II. Legislación ambiental en materia de emisiones de Azufre	6
III. Incremento en el uso del Crudo Maya en México	7
Bibliografía	8
Capítulo 1. Fundamentos Teóricos del Proceso de Hidrodesulfuración	9
1. Proceso de HDS	10
1.1 Evolución del Proceso HDS en México	10
1.2 Descripción del Proceso Actual de HDS	15
1.3 Composición y Preparación	18
1.4 Vida del catalizador y pérdida de actividad (venenos y ensuciamiento)	20
Capítulo 2. Soportes Catalíticos para HDS	22
2. Soportes Catalíticos	23
2.1 Partes Constituyentes de los Catalizadores para HDS	23
2.1.1 Fase activa	23
2.1.2 Promotores	23
2.1.3 Aditivos	23
2.1.3.1 Aditivos de estabilidad mecánica	23
2.1.3.2 Aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica	24
2.1.4 Soporte	24
2.1.5 Desempeño del catalizador	24
2.2 Características del Soporte	25
2.2.1 Características de los soportes utilizados para catalizadores para HDS	25
2.2.2 Forma del Soporte	27
2.2.3 Clasificación de los Poros del Soporte	28
2.3 Materiales usados para soporte catalítico en reacciones de HDS	29
2.3.1 Bohemita	30
2.3.2 Carbón	30
2.3.3 Zeolitas	30
2.3.4 Arcillas	30

2.3.5	Titania	30
2.3.6	Alúmina	31
2.3.7	Materiales Mesoporosos Sintéticos	31
2.3.7.1	Materiales Sintetizados a partir de Cristal Líquido	31
2.3.7.2	Material Mesoporoso MCM-41	33
2.3.7.3	Síntesis del Material Mesoporoso MCM-41	34
Capítulo 3: Sección Experimental I: Síntesis y Caracterización		38
3. Metodología de Síntesis del Soporte Catalítico		39
3.1 Síntesis del Material Mesoporoso MCM-41		40
3.1.1	Fuente de silicio	41
3.1.2	Agente templante	41
3.1.3	Agente Director de Estructura	41
3.1.4	Procedimiento de síntesis	41
3.1.5	Análisis Termogravimétrico	42
3.2 Estudio de la Morfología del Soporte		44
3.2.1	Técnicas de Caracterización Estructural. Caracterización Físicoquímica del Material MCM-41	44
3.2.1.1	Difracción de Rayos X	44
3.2.1.2	DRX en el material Mesoporoso MCM-41	45
3.2.1.3	Determinación del espesor de pared	47
3.2.2.1	Fisiorción de N ₂	47
3.2.2.2	Clasificación de Isotermas de Adsorción	48
3.2.2.3	Determinación del área específica	49
3.2.2.4	Método BET. (Brunauer, Emmett y Teller)	49
3.2.2.5	Fenómeno de Histéresis	51
3.2.2.6	Clasificación de los tipos de histéresis	51
3.2.2.6.1	Clasificación según de Boer	52
3.2.2.6.2	Clasificación según la IUPAC	53
3.2.2.7	Determinación de volumen de poro	53
3.2.2.8	Distribución de diámetro de poro	54
3.2.2.9	Método BJH	55
3.2.3	Fisiorción de N ₂ en MCM-41	56
3.3	Microscopía Electrónica	61
Capítulo 4: Sección Experimental: II Estudio de Estabilidad Hidrotérmica		65
4 Estudio de Estabilidad Hidrotérmica en el material MCM-41		66
4.1	Importancia del Estudio de la Estabilidad Hidrotérmica en Soportes	67
4.2	Descripción del Estudio de la Desactivación Hidrotérmica	69

4.3 Estudios de Modificación de Propiedades Texturales	73
4.3.1 Fisorción de Nitrógeno	75
4.3.2 Estudios de Difracción de Rayos X	105
4.3.3 Microscopía Electrónica	107
Discusión de los Resultados	112
Conclusiones	114
Bibliografía	115

Índice de Tablas

Antecedentes.

Tabla I.1 Contenido de Azufre en Diferentes Normas Regionales	5
Tabla I.2 Composición de PEMEX Diesel con Estándares Internacionales	6
Tabla I.3 Comparación Típica de los Crudos Maya e Istmo	7

Introducción.

Proceso de HDS

Tabla 1.1 Catalizadores para Hidrotratamiento del IMP	12
Tabla 1.2 Evolución Histórica del Proceso de Hidrotratamiento en las Refinerías de PEMEX	14
Tabla 1.3 Intervalo en Condiciones de Operación Industriales para la Reacción de HDS	16
Tabla 1.4 Actividad Desulfuradora De Algunos Compuestos	17
Tabla 1.5 Cortes que pueden Someterse al Proceso de HDS	18
Tabla 1.6 Factores que Disminuyen la Actividad en los Catalizadores de HDS	21

Soportes Catalíticos para HDS

Tabla 2.1 Clasificación de la IUPAC para materiales porosos	28
---	----

Sección Experimental.

Tabla 3.1 Materias Primas para la Síntesis del Material MCM-41	40
Tabla 3.2. Descripción de los Tipos de Isotermas de Adsorción	49
Tabla 3.3. Relación del Tamaño de Poro con los Tipos de Isotermas de Adsorción	

4 Estudios de Estabilidad Hidrotérmica.

Tabla 4.1 Resultados de Área Superficial (DSD)	75
Tabla 4.2 Resultados de Tamaño de Poro (DSD)	76
Tabla 4.3 Resultados de Área Superficial (MCM-41)	77
Tabla 4.4 Resultados de Tamaño de Poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica	
Tabla 4.5 Resultados de Tamaño de Poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht	
Tabla 4.6 Resultados de (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya	
Tabla 4.7a Resultados texturales de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya	
Tabla 4.7b Resultados de espesor de pared de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya	
Tabla 4.8: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya	

- Tabla 4.9: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Debasish
Tabla 4.9c: Resultados de tamaño de poro para MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Debasish
Tabla 4.10: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Trong On
Tabla 4.11: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Jian Yu
Tabla 4.12a: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Shen
Tabla 4.12b: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Shen
Tabla 4.13a: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Cassiers
Tabla 4.13b: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Cassiers

Índice de Figuras

1. Proceso de HDS

Figura 1.1. Especies Refractarias en los Diferentes cortes del Petróleo	15
---	----

2. Soportes Catalíticos para HDS

Figura 2.1 Distintas formas de Soportes Catalíticos Extruídos	27
Figura 2.2 Formación se la estructura de la MCM-41 a partir del Cristal Líquido	32
Figura 2.3 Micrografía TEM de una muestra de MCM-41	33
Figura 2.4: Modelo tridimensional de los canales hexagonales de MCM-41.	34

Sección Experimental.

3. Metodología de Síntesis del Catalizador.

Figura 3.1: Formación de las micelas a partir de un tensoactivo (agente director de forma)	41
Figura 3.2: Geometría hexagonal de los poros en el material MCM-41.	46
Figura 3.3: Difractograma de rayos X de MCM-41	46
Figura 3.4: Tipos de Isotermas de Adsorción en la clasificación de la IUPAC	48
Figura 3.5: Representación gráfica del fenómeno de histéresis	51
Fig. 3.6: Tipos de histéresis según la clasificación dada por de Boer	52
Fig. 3.7: Tipos de histéresis según la clasificación dada por la IUPAC	53
Fig. 3.8: Volumen adsorbido a diferentes presiones relativas en una muestra de MCM-41	54
Fig. 3.9: Gráfica Típica de una distribución de tamaño de poro	56
Fig. 3.10: Isotherma de Adsorción de Nitrógeno para una muestra de MCM-41	57
Fig. 3.11: Distribución del tamaño de poro en una muestra de MCM-41	59
Fig. 3.12: Representación del t-plot para la MCM-41	60
Fig. 3.13 Isotherma de adsorción del Material MCM-41	62
Figura 3.14 Volumen de desorción	63
Fig. 3.15: Micrografía TEM de una muestra de MCM-41	63
Fig. 3.16: Micrografía TEM de una muestra de MCM-41	64

4. Estudios de Estabilidad Hidrotérmica.

Figura 4.3 a: Microfotografía TEM de MCM-41 antes del estudio Hidrotérmico	107
Figura 4.3 b: Microfotografía TEM de MCM-41 después del estudio Hidrotérmico	108
Figura 4.3 c: Microfotografía TEM de Ti-MCM-41 antes del estudio Hidrotérmico	109
Figura 4.3 d: Microfotografía TEM de Ti-MCM-41 después del estudio Hidrotérmico	110

Índice de Diagramas

Antecedentes.

Introducción.

Proceso de HDS

Diagrama 1.1 Esquema de la Planta Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios de la Refinería de Salamanca 11

Sección Experimental.

Metodología de Síntesis del Catalizador.

Diagrama 3.1 Diagrama de Flujo de la Secuencia de Síntesis del Catalizador 39
Diagrama 3.2: Diagrama de Flujo de la Secuencia de Síntesis del Material MCM-41 43

4 Estudios de Estabilidad Hidrotérmica.

Diagrama 4.1: Sistema utilizado para el Estudio Hidrotérmico 70
Diagrama 4.2: Detalle del Reactor para el Estudio Hidrotérmico 72
Diagrama 4.3: Secuencia de los flujos en el estudio Hidrotérmico 73
Diagrama 4.4: Secuencia del Estudio de Estabilidad Hidrotérmica 74

Diagrama 4.5 a: Resultados de Difracción de Rayos X para MCM-41
en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica 105
Diagrama 4.5 b: Resultados de Difracción de Rayos X para Ti-MCM-41
en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica 106

Índice de Gráficas

- Gráfica 4.1 Resultados de Área Superficial (DSD) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica...76
- Gráfica 4.2 Resultados de Tamaño de Poro (DSD) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica...78
- Gráfica 4.3 Resultados de Área Superficial (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica
- Gráfica 4.4: Resultados de Tamaño de Poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica
- Gráfica 4.5a: Resultados de Area Superficial (MCM- 41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht y resultados Experimentales.
- Gráfica 4.5b: Resultados de Area Superficial (MCM- 41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht y resultados Experimentales.
- Gráfica 4.6a: Resultados de Tamaño de Poro (MCM- 41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht y resultados Experimentales.
- Gráfica 4.6b: Resultados de Tamaño de Poro (MCM- 41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht y resultados Experimentales.
- Gráfica 4.7a: Resultados de área superficial (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya
- Gráfica 4.7b: Resultados de volumen de poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya
- Gráfica 4.8a Tamaño de poro de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya
- Gráfica 4.8b Resultados de área superficial de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya
- Gráfica 4.9a: Resultados de volumen específico de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Debasish
- Gráfica 4.9b: Resultados de área superficial MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Debasish comparados con los resultados experimentales.
- Gráfica 4.10a: Resultados de área superficial MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Trong On
- Gráfica 4.10b: Resultados de diámetro de poro de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Trong On

Nomenclatura

En este trabajo se emplea la siguiente nomenclatura y abreviaturas:

- ⊕: Armstrong
- ρ : Densidad
- \Leftrightarrow : Diámetro
- °C: Grados Centígrados (escala Celsius)
- AIChE: Instituto Americano de Ingenieros Químicos
- Al: Aluminio
- Al₂O₃: Alúmina
- ATG: Análisis Termo Gravimétrico
- B/D: Barriles por día
- BET: Método de adsorción de Nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller
- BET_{ads}: Adsorción de Nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller
- BET_{des}: Desorción de Nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller
- BJH: Método de adsorción de Nitrógeno de Barret, Joyner y Halenda
- BJH_{ads}: Adsorción de Nitrógeno de Barret, Joyner y Halenda
- BJH_{des}: Desorción de Nitrógeno de Barret, Joyner y Halenda
- BNT: Benzonaftotiofeno
- BT: Benzotiofeno
- Co/Mo: Cobalto-Molibdeno
- Co: Cobalto
- CTMABr: Bromuro de CetilTriMetil Amonio
- CTMACl: Cloruro de CetilTriMetil Amonio
- CTMAOH: Hidróxido de CetilTriMetil Amonio
- DBT: Dibenzotiofenos
- DRX: Difracción de Rayos X
- Et. al.: Colaboradores
- EU: Estados Unidos de América.
- FES-Z: Facultad de Estudios Superiores Zaragoza
- FS: Sílica Fumante (Fummant Sílica)
- HDM: Hidrodesmetalización
- HDN: Hidrodesnitrogenación
- HDS: Hidrodesulfuración
- hr: Hora(s)
- IMP: Instituto Mexicano del Petróleo
- Ind. Eng. Chem.: Industrial Engineering Chemistry (Journal)

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry. Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada
J. Am. Chem. Soc.: Journal of the American Chemical Society
J. Chem. Soc.: Journal of the Chemical Society.
K: Kelvins
LHSV: Espacio velocidad
MCM: Mobil Composition of Matter. Familia de materiales mesoporosos
MCM-41: Material mesoporoso de forma hexagonal
MCM-48: Material mesoporoso de forma cúbica
MCM-50: Material mesoporoso de forma liminar
MET: Microscopio Electrónico de Transmisión
Micropor. Mater.: Microporous Materials (Journal)
Mo: Molibdeno
nm: Nanómetros
NO_x: Óxidos de Nitrógeno
PIE: Punto Inicial de Ebullición
Rev. Inst. Mex. Del Petr.: Revista del Instituto Mexicano del Petróleo
SEM: Microscopio Electrónico de Barrido
STP: Temperatura y Presión Estándar
TBAOH: Hidróxido de Tetra Butil Amonio
TBASiO₂: Silicato de Tetra Butil Amonio
TEM: Micrografía Electrónica de Transmisión
TEOS: Ortosilicato de Tetra Etilo
TGA: Análisis Termo Gravimétrico.
Ti: Titanio.
Ti-MCM-41: Material mesoporoso de forma hexagonal adicionado con Titanio
TMAOH: Hidróxido de Tetra Metil Amonio
TMASiO₂: Silicato de Tetra Metil Amonio
UNAM: Universidad Nacional Autónoma de México
V: Volts
vol.: Volumen
XRD: Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction)

Resumen

En este trabajo se estudiaron las propiedades de los materiales mesoporosos tipo MCM-41, y experimentos para determinar la estabilidad hidrotérmica del soporte (MCM-41/ Al_2O_3) para ser aplicado en catalizadores de Co/Mo para utilizarlos en la Hidrodesulfuración (HDS) del Diesel.

Se sintetizaron varios lotes de materiales mesoporosos tipo MCM-41 en el laboratorio, a partir de las rutas de síntesis reportadas en la literatura, y también se sintetizó un lote adicionado con Titanio. Posteriormente se caracterizaron los productos obtenidos, mediante la técnica de Difracción de Rayos X. Una vez caracterizados, se les extruyeron y se les sometió nuevamente a una Caracterización mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y pruebas Texturales de Fisorción de Nitrógeno para determinar el área superficial específica, volumen de poro y la distribución de diámetro de poro y Microscopia Electrónica para observar su estructura.

Después de obtenidos los extruídos caracterizados, se les sometió a pruebas de Desactivación Hidrotérmica en una Planta ideada en el Laboratorio para este fin, en la que se les sometió a las muestras a un tratamiento Hidrotérmico, consistente en ponerlas en contacto con una corriente de Vapor/Aire a diferentes Temperaturas.

A las muestras sometidas al Hidrotratamiento se les caracterizó nuevamente mediante la técnica de Fisorción de Nitrógeno y Microscopia Electrónica para determinar como se modifica el área superficial, volumen de poro y la distribución de diámetro de poro, y observar las variaciones de estos parámetros antes y después del tratamiento.

Posteriormente se compararon los resultados con una amplia variedad de trabajos experimentales recientemente publicados enfocados al aspecto de estabilidad hidrotérmica del material MCM-41 con el fin de avalar los resultados obtenidos y evaluar la veracidad los datos bibliográficos. Finalmente se analizaron los resultados obtenidos.

Se concluyó que el material MCM-41 es ideal para realizar la reacción de HDS y su estabilidad hidrotérmica se encuentra en el límite tolerable para este proceso, el material Ti-MCM-41 es aún más estable (tomando como parámetro de estabilidad la conservación de las propiedades texturales después del tratamiento hidrotérmico) por lo que si bien es posible utilizarlo como soporte catalítico, es recomendable continuar con investigaciones enfocadas a mejorar su estabilidad hidrotérmica con el fin de asegurar su aplicabilidad.

Objetivos Generales

a) Sintetizar a nivel laboratorio el material mesoporoso MCM-41 y comprobar que la síntesis ha sido exitosa mediante técnicas de Caracterización de Difracción de Rayos X, Pruebas Texturales de Fisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica.

b) Someter al soporte a Pruebas de Desactivación Hidrotérmica a diferentes temperaturas, y hacer la caracterización mediante técnicas de Caracterización de Difracción de Rayos X, Pruebas Texturales de Fisorción de Nitrógeno y Microscopía Electrónica con el fin de identificar las variaciones ocurridas en el material.

c) Realizar una comparación de los resultados experimentales con los datos bibliográficos.

d) Analizar los resultados.

e) **Fin de Largo Alcance:** Obtener soportes catalíticos para HDS basados en el material Mesoporoso MCM-41 que tengan una alta conversión, selectividad y estabilidad (térmica, hidrotérmica y mecánica) y que puedan ser utilizados con una amplia variedad de cargas, incluyendo cargas pesadas con alto contenido de Azufre y que contengan Moléculas de gran Tamaño.

Hipótesis

Es posible mejorar la eficiencia del proceso de HDS del Diesel al sustituir los catalizadores de Co/Mo soportados en alúmina por catalizadores de Co/Mo soportados en el material Mesoporoso MCM-41 aprovechando su gran tamaño de poro, característica que permite la entrada de las moléculas sulfuradas refractarias, las cuales son de gran tamaño y difíciles de eliminar. Esto se reflejaría en una alta conversión, selectividad y en una disminución en los costos de operación.

El inconveniente del material MCM-41 vs. alúmina como soporte catalítico para HDS es su estabilidad (térmica, hidrotérmica y mecánica) ya que estudios en este sentido reportados en la literatura indican que a temperaturas por encima de 400° C (673.15 K) en condiciones de presencia de humedad el material se colapsa, y dichas condiciones son similares a las utilizadas en el proceso de regeneración del catalizador, por lo que se harán pruebas de estabilidad hidrotérmica al material MCM-41 a diferentes temperaturas (350, 450 y 550° C) con el fin de demostrar si es posible o no utilizar este material como soporte catalítico para la HDS profunda del Diesel.

Las pruebas Texturales (Fisisorción de Nitrógeno y Difracción de Rayos X) y la Microscopía electrónica son las herramientas analíticas adecuadas para corroborar la conservación de las propiedades del material MCM-41 antes y después del tratamiento hidrotérmico.

La adición de Titanio a la estructura del material MCM-41 hace que se mejore su estabilidad hidrotérmica (según lo reportado en la bibliografía) por lo que también se sintetizará un lote de Ti-MCM-41 y se le someterá a las mismas pruebas de estabilidad hidrotérmica a diferentes temperaturas (350, 450 y 550° C) y se comparará con la estabilidad de la MCM-41, esperando que la estabilidad de la Ti-MCM-41 sea significativamente mayor.

ANTECEDENTES

I. Utilidad del Catalizador en el proceso de HDS.

La refinación de petróleo ha evolucionado continuamente en respuesta a los cambios en la demanda de los consumidores para mejores y diferentes productos. El desarrollo masivo de los motores de combustión interna condujeron hacia la producción de gasolina y diesel como combustibles. La evolución de los aeroplanos creó primero la necesidad de una gasolina de aviación de alto número de octano que condujo después a la turbosina, una nueva y sofisticada forma del producto original conocido como kerosina. Hoy en día las Refinerías producen una gran cantidad de insumos algunos de ellos base para la industria petroquímica [1].

La calidad de los productos obtenidos de la Refinación de petróleo además de cumplir con normas de calidad más exigentes a medida del tiempo, enfrenta cada día más la necesidad de emitir la menor cantidad contaminantes cuando se queman, sobre todo considerando que cerca del 80 % de las fracciones obtenidas del petróleo se utilizan como combustible ya sea para la transportación o la calefacción [2]. De aquí que los procesos de tratamiento de los diferentes productos del petróleo ocupen actualmente un lugar tan importante como el de los mismos procesos de producción. A través de la historia de la refinación, se han utilizado diferentes métodos de tratamiento para la remoción de impurezas y otros elementos que afectan negativamente las propiedades de los productos terminados y reducen la eficiencia de los procesos de conversión [5].

El tratamiento puede involucrar reacciones químicas y/o separaciones físicas. Como ejemplos típicos de tratamiento se pueden mencionar el endulzamiento químico, tratamientos ácidos, contacto con arcillas, lavado cáustico, hidrotratamiento, secado, extracción con solventes, y desparafinado con solventes. Los compuestos endulzados y ácidos se desulfuran antes de ser procesados.

Desde sus orígenes, la aplicación del proceso de hidrotratamiento en la conversión en fracciones del petróleo en productos ligeros ha sido efectivo para la eliminación simultánea de compuestos contaminantes de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales, principalmente [7]. Al principio este proceso no resultó económicamente atractivo en el procesamiento de las fracciones del petróleo debido al alto costo y baja disponibilidad del hidrógeno.

Además, la demanda de productos de bajo contenido de contaminantes era baja y cubierta mediante procesos alternos de desulfuración. La gran disponibilidad de crudos ligeros con bajos contenidos de contaminantes no hacía necesario el desarrollo de procesos de tratamiento mejorados [3].

Tabla 1.1 Contenido de Azufre en Diferentes Normas Regionales

	Contenido de Azufre en Gasolina (ppm)	Contenido de Azufre en Diesel (ppm)
Pemex Promedio	50	55
EUA-EPA	30	15
Prom. Europa (Euro 4)	20	10
Japón	25	15

Fuente: Chemical & Engineering News, Sept. 2003.

Fue hasta finales del siglo XX con la aparición y comercialización del proceso de Reformación Catalítica de Naftas que se dispuso de excedentes de hidrógeno, lo que hizo que el proceso de hidrot ratamiento catalítico fuera económicamente factible [6].

Con la introducción al mercado de los catalizadores basado en platino para la reformación catalítica, se hizo indispensable el hidrot ratamiento de naftas. Surgió entonces la dualidad de procesos de hidrot ratamiento-reformación. Que en su conjunto producen gasolinas de alto número de octano. De esta manera, surgen nuevos procesos de hidrot ratamiento tendientes a obtener mejores beneficios en el grado de desulfuración, iniciando su operación en 1954 la primera unidad industrial con capacidad de 750 B/D [7].

Adicionalmente a la reacción de hidrodeshidrosulfuración (HDS) también crecieron en importancia otro tipo de reacciones como la hidrodeshidrogenación (HDN) y la desmetalización (HDM) [8]. De esta forma, los destilados intermedios empezaron a ser procesados paralelamente con este proceso para usadas como combustible de tractores y camiones. En la actualidad se ha desarrollado una gran variedad de procesos de hidrot ratamiento que procesan desde naftas hasta comentes pesadas. Los esquemas de contacto incluyen gran diversidad en sus diseños que operan bajo diferentes condiciones de alta temperatura y presiones de hasta 250 Kg/cm². Con ello se busca disminuir aun más los niveles de contaminantes en las fracciones de petróleo empleados como combustibles fósiles [7].

El aumento de los niveles de contaminación atmosférica en el mundo continua siendo el principal motivo de los esfuerzos dedicados a la mejora de los catalizadores y sus procesos.

Los catalizadores de Hidrot ratamiento también han evolucionado en función al material de soporte, en un principio soportados en carbón, pómez, bohemita, zeolita y alúmina, persiguiendo alcanzar áreas superficiales cada vez mayores junto con características de acidez y estabilidad específica, resistencia mecánica, térmica e hidrotérmica, con una evolución a la par en la morfología del material de soporte, desde amorfo, perlas, pellets,

extruídos de diferentes configuraciones y formas adecuadas mediante diseño por ordenador. Con el uso de materiales compuestos (es decir, mezclas de diferentes materiales que actúan en conjunto potenciando sus ventajas individuales) como soportes se utilizan mezclas de alúmina y otros materiales, entre los que puede posicionarse el material MCM-41 como un buen candidato para soporte de la siguiente generación de catalizadores de Hidrotratamiento, debido a sus excepcionales características de elevada área superficial y gran tamaño de poro.

II. Legislación ambiental en materia de emisiones de Azufre.

Las regulaciones ambientales respecto al contenido de azufre, para los combustibles líquidos como el Diesel, son cada vez más estrictas en el ámbito nacional (PEMEX, SEMARNAT) e internacional (USA-EPA, Japón, Canadá-CARB, EUROPA- EPEFE European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies denominadas EURO 2,3,4, en función de sus alcances, etc.), por lo que es necesario encontrar alternativas tecnológicas que permitan cumplir con las especificaciones actuales y futuras. La creciente demanda en el consumo de los combustibles ligeros derivados del petróleo (gasolina y diesel) para los cuales las especificaciones ambientales son cada vez más estrictas, generan grandes retos en los procesos de refinación. La reducción del azufre en los combustibles, además de ser un requerimiento, en el futuro será una necesidad ya que la tendencia global es procesar crudos más pesados [1].

Tabla 1.2 Comparación de PEMEX Diesel con Estándares Internacionales

1.2 Comparación de Pemex Diesel con Estándares Internacionales		
	Contenido de Azufre (% en peso)	Número de Cetano
Pemex Diesel Promedio	0.03	55.0
EUA-EPA	0.03	44.0
Canada-CARB	0.03	48.6
Prom. Europa	0.09	50.5
Japón	0.13	53.2

Fuente: Winter Diesel Fuel Quality Survey. Worldwide 2001. Paramins.
Los valores para México corresponden a Pemex Diesel.

El estándar actual para todos los vehículos de transporte en los Estados Unidos permite un máximo de 300 ppm de Azufre en diesel. No obstante que Advanced Notice of Proposed Rulemaking (NPRM) de la EPA, no ha especificado el nivel de azufre límite para

2010, los productores de vehículos indican que las nuevas tecnologías requerirán que el azufre sea disminuido a 20 ppm o menos [2].

Los nuevos estándares iniciarán su aplicación en los vehículos ligeros (light duty) que son la menor parte del mercado, pero eventualmente podría ser extendido a los de uso pesado (heavy duty) [2].

III. Incremento en el uso del Crudo Maya en México

Como se mencionó anteriormente, en el mundo se procesan crudos cada vez más pesados, como el Orinoco Venezolano o como es el caso en México del crudo Maya, lo que traerá un incremento en la concentración de azufre y compuestos refractarios a ser desulfurados en la refinerías mexicanas y a nivel mundial.

El crudo Maya respecto a los crudos ligeros se caracteriza por ser muy pesado, de menor valor comercial que los otros crudos mexicanos y de referencia extranjeros (West Texas, Brent y Arabian Light), ya que el crudo Maya cuenta con mayor contenido de carbón Conradson y Ramsbottom, menor contenido de H₂ y mayor contenido de contaminantes, entre los que destacan los asfaltenos, el azufre, el nitrógeno total y básico y metales (Níquel y Vanadio) a diferencia de los crudos ligeros mexicanos, como el Istmo tal como se muestra en la Tabla 1.3.

1.3 Composición Típica de los Crudos Maya e Istmo		
Parámetro	Crudo Istmo	Crudo Maya
Carbón Ramsbottom (% peso)	3.86	11.76
Azufre (% peso)	1.42	3.64
Nitrógeno Total (ppm)	1252	3378
Vanadio (ppm)	42	271
Níquel (ppm)	10	54
Referencia [1]		

La importancia del crudo Maya en México es fundamental, ya que representa el 43% de las reservas totales de crudo de México (estimadas en 41 mil 495 millones de barriles al 1° de enero de 2000). En 1999 el crudo Maya representó el 52% de la producción (1 millón 516 mil sobre un total de 2 millones 906 mil barriles por día), el 59% de las exportaciones (919 mil sobre un total de un millón 553 mil barriles por día) y el 36% del crudo procesado en el sistema de refinerías (460 mil sobre un total de 1 millón 282 mil barriles por día).

Actualmente se procesa una mezcla de crudos Maya/Istmo con el 30 % en volumen en promedio de crudo pesado Maya [1], teniendo la mezcla un contenido de azufre aproximado de 1.8 a 2.5 %(peso). La proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos procesada en las refinerías mexicanas es diversa dependiendo de la refinería que se trate,

siendo las que procesan una mezcla más pesada Salina Cruz con un 56.5% de Crudo Maya, seguida de Cedereyta con 37% y Minatitlán con 35%, mientras que las refinerías que procesan una mezcla más ligera son: Tula con un 34% de Crudo Maya, seguida de Madero con 30% y Salamanca con 22%, pero se pretende que el promedio aumente de 30 a 58% (Vol.) después de la realización de los proyectos de re-configuración de las refinerías, enfocados a explotar más y mejor el recurso de crudo Maya disponible en abundancia en el país [1]. Los planes de Petróleos Mexicanos para el año 2005 contemplan procesar una mezcla mayoritaria en crudo Maya, mismo que presenta un contenido de azufre de 3.6 a 3.8% peso, siendo evidente que porcentajes mayores incidirán y afectarán el funcionamiento operacional de estos centros de procesamiento. La expectativa a largo plazo es incrementar el porcentaje de Crudo Maya hasta un 100% (a pesar de que en la actualidad no existen unidades industriales en el mundo capaces de hidrotratar 100% crudos pesados). Como puede observarse en la Tabla 1.4 hay claras diferencias entre los productos obtenidos de los crudos de la Mezcla Mexicana.

Corte	Intervalo de Temperatura de Destilación (°C)	Istmo	Maya
Nafta Ligera (% peso)	PIE - 71	6.02	4.10
Nafta Media (% peso)	71 - 177	19.98	12.69
Turbosina (% peso)	177 - 204	5.10	3.40
Diesel (% peso)	204 - 343	26.26	26.70
Gasóleo (% peso)	343 - 538	24.17	22.76
Residuos (% peso)	> 538	18.36	36.20

Fuente: Taller sobre Procesamiento de Crudos Pesados. Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico, IMP 2000.

Debido a esto es necesaria una tecnología capaz de bajar el contenido de azufre de este crudo y sus derivados, una de las líneas orientadas a la solución de esta problemática consiste en la optimización y el desarrollo de nuevos catalizadores con mayor actividad y selectividad hacia la hidrogenólisis y con baja función hidrogenante, los cuales nos permitan aumentar los niveles de remoción de estos compuestos azufrados, mejorando la calidad de los productos obtenidos tratados con estos nuevos catalizadores.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos del Proceso de Hidrodesulfuración

Fundamentos Teóricos

1. PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

El proceso de HDS se clasifica dentro de los procesos de hidrotratamiento, es decir, dentro de las reacciones que se efectúan en el campo de la refinación del petróleo al emplear hidrógeno (H_2) y un catalizador de hidrogenación. La hidrodeshulfuración catalítica es el proceso mediante el cual se reduce el contenido de compuestos de azufre presentes en las diferentes fracciones del petróleo, por reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador a condiciones de operación específicas.

Además de eliminar el azufre, se tienen importantes remociones de compuestos de Nitrógeno, metales pesados, alcalinos y alcalinotérreos. Por otra parte, dado que se efectúan reacciones de hidrogenación, se obtienen sustanciales incrementos en la calidad de los productos hidrotratados debido a la disminución en el contenido de compuestos insaturados tales como Aromáticos y Olefinas, entre otros. En muchos casos también se obtiene la saturación de enlaces olefínicos así como de otros compuestos orgánicos a presiones y temperaturas elevadas [5].

En el petróleo, el azufre se encuentra presente formando muy variados tipos de compuestos. En el análisis cuidadoso de los compuestos de azufre contenidos en una muestra de crudo [8] se encontraron 43 diferentes compuestos orgánicos de azufre, siendo los mercaptanos y tiofenos los tipos de compuestos encontrados en mayor concentración. Hoog et al [9] encontraron que, en los gasóleos, los benzotiofenos son los compuestos más comunes. En general, se observa que al aumentar el peso molecular de la fracción de petróleo que se estudia, aumenta la proporción de tiofenos, que son difíciles de hidrodeshulfurar.

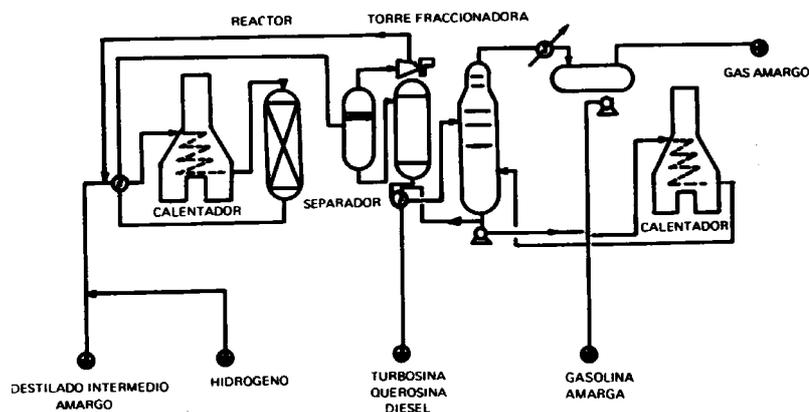
1.1 Evolución del proceso HDS en México.

En el año de 1964 inició la operación de las primeras unidades de hidrodeshulfuración catalítica en México (denominadas HDG y HDK en la planta), en la refinería de Minatitlán, Veracruz; las posteriores unidades en iniciar su operación se localizaron en Salamanca Guanajuato (en 1968) y Ciudad Madero, Tamaulipas (año 1969), utilizando todas estas unidades tecnología importada principalmente de E.U.

Durante décadas, el desarrollo químico-industrial de México ha tenido que enfrentarse a la barrera de potencial de sus carencias tecnológicas. La necesidad de superar la dependencia tecnológica, para sustituir la tecnología extranjera, condujo a PEMEX en 1971 a solicitar del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) la apertura de un proyecto en el que se estudiara la obtención o reproducción de catalizadores para la refinería de Tula con 36,000 BPD (Barriles

por Día) de productos procesados [1], a los que se añadieron a los 75,000 de Minatitlán, Salamanca y Ciudad Madero.

Diagrama 1.1 Esquema de la Planta Hidrodesulfuradora de Destilados Intermedios de la Refinería de Salamanca.



El nuevo proyecto fue desarrollado por la Subdirección de Investigación Científica Aplicada (hoy Investigación Básica de Procesos) del IMP. Las necesidades de trabajo requirieron la intervención de otras áreas de servicio: las de diseño y construcción y las de la Subdirección de Refinación y Petroquímica. Estas áreas esopeficaron que los cortes que habrían de tratarse en la nueva refinería, serían naftas aceites cíclicos ligeros, kerosinas y, posiblemente, diesel, gasolina, turbosina y pesados. La mayoría de estos cortes en México tienen aproximadamente un contenido de 1,000 ppm de Azufre, aunque puede sobrepasar el 3% en el caso de los pesados. [1]

En 1975 entró en operación el primer catalizador de patente mexicana denominado IMP-DSD-1 U, el cual se utilizó en la unidad HDG de la Refinería de Minatitlán obteniendo buenos resultados. En 1977, inician su operación las primeras unidades HDS desarrolladas con tecnología mexicana (IMP) en la Refinería de Tula (Hidalgo).

Con las Refinerías de Cadereyta N.L, y Salina Cruz Oaxaca, se dio gran impulso al proceso de hidrotatamiento en México, ya que se instalaron tres unidades de HDS en cada una de estas refinerías. Las unidades HDS de tecnología IMP además usaban catalizadores IMP-DSD, por esta razón se comenzó a maquilar una mayor cantidad del catalizador IMP-DSD-1K con soporte Kaiser (maquilado en el extranjero); este catalizador reemplazó primero al que se usaba en las Refinerías de Cd Madero Tamaulipas, y Salamanca Guanajuato, y luego a los catalizadores usados en el resto de las unidades. Posteriormente se desarrolló el catalizador IMP-DSD-2, que se utilizó brevemente (debido a problemas con el soporte utilizado).

En 1982 se desarrolló el catalizador IMP-DSD-3 con soporte de forma trilobular y con fósforo como agente promotor, que es el primero de los prototipos con mayor actividad catalítica y enfocado al uso específico en el hidrotreatmento de destilados intermedios. Para reducir los problemas mecánicos originados por la alta caída de presión en los reactores de HDS, se desarrolló el catalizador IMP-DSD-3+ con un soporte de mayor tamaño.

Tabla 1.1 Catalizadores para Hidrotreatmento del IMP

Evolución del Hidrotreatmento del Petróleo en México					
Año	Catalizador IMP	Forma	Aplicación	Tecnología	Especie Activa
1974	----	Variada	HDT naftas (S<2 ppm)	-Tecnología Norteamericana Catalizador UOP-S7	Ni-Co-Mo
1975	IMP-DSD-1(U)	Esférico	HDT naftas (S<2 ppm)	-Tecnología Primaria IMP (Mo-Ni/Al ₂ O ₃ -Esferico 1/10")	Ni-Co-Mo
1976-1983	IMP-DSD-2 IMP-DSD-1(k)	Esférico	HDT naftas (S<2 ppm) HDT Diesel (S<0.5%) HDT turbosina, aceites lubricantes	-Soportes Esféricos de mayor Área Superficial -Integración de Promotores de Desnitrogenación	Ni-Co-Mo Ni-Co-P
1984-1990	IMP-DSD-3 y 3+ IMP-DSD-4 IMP-DSD-5, 5E y 5E+	Extruído Trilobular Extruído Cilíndrico	HDT naftas (S<1 ppm) HDT Diesel (S<0.5%) HDT turbosina, aceites lubricantes	-Relaciones metálicas con mayor actividad -Soportes extruídos de forma cilíndrica y trilobular de alta Área Superficial	Ni-Co-P
1991-1994	IMP-DSD-10 IMP-DSD-11 IMP-DSD-1(D) IMP-DSD-14 IMP-DSD-14+ IMP-DSD-15	Extruído CDS Extruído Trilobular Esférico Extruído Trilobular Extruído Trilobular Extruído Trilobular	HDT naftas (S<0.5 ppm) HDT Diesel (S<0.05%) (TFE=365°C) HDT diesel (S<0.5%) (TFE=385°C) HDT de cargas a FCC	-Formulaciones Co-Mo de alta carga metálica -Promotores secundarios (SiO ₃ , P), -Soportes esféricos de mayor actividad. _Soportes CDS con distribución y volumen de poro específico	Co-Mo Co-Mo-P Ni-Co-Mo Co-Mo-P Co-Mo-P Co-Mo-P
1995-2003	En experimentación		HDT naftas(S<0.5ppm) HDT diesel(S<0.05%) HDT diesel(A<20%) HDT de cargas FCC	-Estabilizadores hidrotérmicos -Promotores secundarios (zeolitas) -Aditivos HDS(W,B,Ti) -formulación de alta carga metálica	

Fuente: Manual de Catalizadores IMP-DSD, Instituto Mexicano del Petróleo, 2003.

En 1984 aparece el catalizador IMP-DSD-5 con soporte esférico y con fósforo como promotor, el catalizador IMP-DSD-5E cambió del soporte esférico al soporte extruído. El catalizador IMP-DSD-5E+ siguió siendo extruído cilíndrico (pero ahora de mayor tamaño).

Estos catalizadores han mostrado hasta la fecha un buen desempeño en el hidrotreamiento de destilados intermedios y gasóleos. Se desarrolló también el IMP-DSD-4 en soporte de forma cilíndrica con un buen comportamiento en su prueba industrial; sin embargo fue descontinuado, debido al tipo de soporte empleado.

En 1990, continuó el desarrollo de catalizadores a base de Cobalto-Molibdeno, que originaron el surgimiento de los catalizadores IMP-DSD-10 e IMP-DSD-11. El IMP-DSD-11 fue probado inicialmente en la Refinería de Cadereyta N.L., y actualmente es el prototipo base para la producción del "Diesel Sin" de PEMEX con bajo contenido de Azufre. El catalizador IMP-DSD-10 contaba con un soporte extruído de forma diseñada por computadora utilizando una técnica conocida como CDS (Computer Design Shape) y se usó en la refinería de Salamanca y Minatitlán.

En 1993, el catalizador IMP-DSD-1 D fue utilizado en la unidad hidrodesulfuradora de naftas de la Refinería de Cadereyta, cumpliendo hasta la fecha con las expectativas de eliminación de Azufre. Este catalizador es esférico y se diferencia del IMP-DSD-1 K debido a que posee una mayor área superficial.

La importancia del proceso de hidrodesulfuración catalítica continuó creciendo aceleradamente, PEMEX contaba en 1993 con 29 plantas en operación, 28 de las cuales usan catalizadores IMP-DSD. Con este aumento de la demanda de productos con bajo contenido de azufre se produjeron tres nuevos catalizadores: IMP-DSD-10 M, IMP-DSD-14 e IMP-DSD-15, éstos dos últimos son extruídos trilobulares con carga metálica de Cobalto-Molibdeno y Fósforo, como agente promotor.

En la década de 1993-2003 y con el objetivo de producir mayores cantidades de destilados con bajo contenido de Azufre se desarrolló el catalizador IMP-DSD-14, el cual se ha utilizado en 17 plantas. En esta década, PEMEX incorpora en sus plantas a los catalizadores extranjeros. Se han utilizado catalizadores de diferentes marcas comerciales como: Akzo-Nobel, Criterion, UOP, Alcoa, Grace-Davidson, etc. Sin embargo, los catalizadores del IMP han continuado con el mayor porcentaje de utilización. Debido a la gran cantidad de catalizadores desactivados, una fracción de ellos se ha empleado en las unidades de tratamiento de gasolina, con muy buenos resultados. El impacto de este hecho ha sido la suspensión en la compra de catalizadores nuevos para este tipo de procesos.

En 2001 se desarrolla el IMP-DSD-14+ que tiene la innovación sobre su antecesor de estar pre-sulfurado, con lo que se tiene un producto más práctico que ahorra tiempo y dinero al eliminar la necesidad de tratamientos previos de activación.

Actualmente Petróleos Mexicanos cuenta con 33 plantas en operación, 12 de ellas procesan gasolinas, 21 procesan destilados intermedios, 2 plantas HDD de doble lecho y 2 unidades de hidrotreamiento de gasóleos (carga a FCC) en Cadereyta y Cd. Madero.

Tabla 1.2 Evolución Histórica del Proceso de Hidrotratamiento en las Refinerías de PEMEX

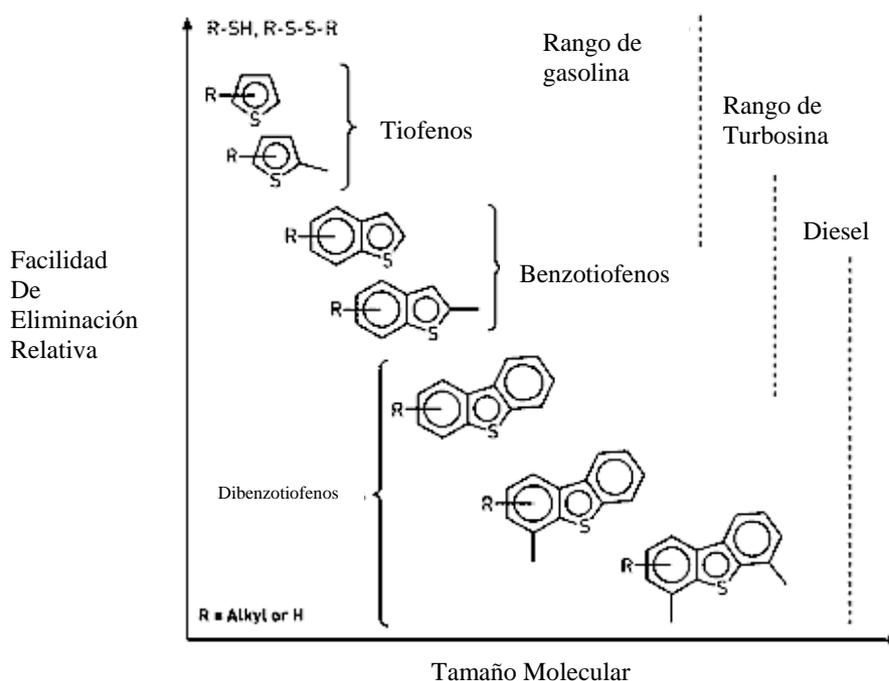
REFINERÍA	Número de Unidades	CARGA	Año de inicio	Tecnología y Diseño	Capacidad (B/D)
MINATITLÁN	5	Gasolina Querisina Diesel Nafta	1964	UOP FLUOR	75 000
SALAMANCA	5	Nafta Lubricantes Querosina	1967	IFP LUMMUS	61 000
CD. MADERO	3	Destilados Intermedios Nafta	1969	UOP FLUOR	58 000
TULA	6	Nafta Destilados Intermedios	1977	IMP IMP	172 000
CADEREYTA	3	Nafta Destilados Intermedios	1981	IMP IMP	75 000
SALINA CRUZ	6	Nafta Destilados Intermedios	1981	IMP IMP	161 000
CANGREJERA	1	Nafta Ligera	1982	IMP IMP	86 000
TOTAL 29 UNIDADES					734 000

Fuente: Manual de Catalizadores IMP-DSD, Instituto Mexicano del Petróleo, 2003.

1.2 Descripción del Proceso Actual de HDS

En la hidrodesulfuración actual se utilizan catalizadores de hidrogenación, que como el molibdato de cobalto y el molibdato de níquel, son buenos hidrogenantes; con ellos, se elimina el azufre de las porciones del petróleo transformándolo en ácido sulfhídrico. Los otros elementos (Nitrógeno y Oxígeno) se desprenden en forma de agua y amoníaco [3].

Figura 1.1. Especies Refractarias en los Diferentes cortes del Petróleo



La reacción de Hidrodesulfuración se efectúa en presencia de un catalizador adecuado de hidrogenación - deshidrogenación. Las condiciones de operación utilizadas son temperaturas comprendidas entre 300 y 400° C, presiones entre 6 y 40 atmósferas y LHSV de 1 h⁻¹ a 12 h⁻¹ dependiendo de las características de los cortes. [3].

Las especies de azufre más comunes dentro de la fracción diesel son compuestos de tipo aromático en los que predominan: los benzotiofenos (BT), los dibenzotiofenos (DBT) y los benzonaftotiofenos (BNT).

La refractabilidad de diferentes especies de azufre a las reacciones de hidrodesulfuración es diferente para cada una, aunque el dibenzotiofeno (DBT) puede ser considerado como la especie de azufre más representativa de toda la familia de especies refractarias de azufre en el diesel. El azufre orgánico presente en el petróleo, es seguramente el componente menos deseable, ya que origina un incremento en la dificultad y en el costo del procesamiento, la corrosión de los equipos y la baja calidad de los productos obtenidos.

Las condiciones de operación de los reactores utilizados a nivel industrial se Muestran en la Tabla 1.3 (dependiendo del corte a tratar).

Tabla 1.3 Intervalo en Condiciones de Operación Industriales para la Reacción de HDS

Temperatura	250°C – 400°C
Presión	27 – 40 Kg/cm ²
LHSV	4 h ⁻¹ – 10 h ⁻¹

Muchos de los aspectos básicos de la reacción de hidrodesulfuración se conocen desde hace tiempo. Probablemente el factor más importante en el proceso sea, además de un catalizador adecuado, el hidrógeno necesario para efectuar la reacción de hidrodesulfuración, el cual fue escaso y caro antes de que se aplicara el proceso de reformación catalítica.

Por otro lado, la hidrodesulfuración es la clave para hacer posible el proceso de reformación, pues si no se elimina previamente el azufre en las gasolinas por reformarse, éste envenena al costoso catalizador de platino [14] utilizado en la etapa de Reformación Catalítica.

Las siguientes son las razones que han motivado la existencia de la HDS en la refinación del petróleo:

- 1) Se ha hecho necesario tratar las fracciones del petróleo de alto contenido de azufre (tales como la mayoría de los crudos mexicanos, y en especial el crudo Maya), ya que si éste no es eliminado, se incrementan los costos del equipo debido a la corrosión; además, la calidad del producto terminado disminuye notablemente en calidad, valor, color y olor.
- 2) El proceso de hidrodesulfuración consume grandes cantidades de hidrógeno que son suministradas por el proceso de Reformación Catalítica (Deshidrogenación). Los productos aromáticos obtenidos en éste, mejoran el número de octano de las gasolinas. En ausencia de la Reformación Catalítica, la Hidrodesulfuración no sería posible ni necesaria.
- 3) En el proceso de hidrodesulfuración es necesario para conseguir un buen trabajo de los catalizadores de Reformación. Esto es debido a que en las fracciones a tratarse en los procesos de Reformación Catalítica e hidrodesintegración, deben ser hidrodesulfuradas a un contenido máximo de 1 ppm. de S, ya que si éste se encuentra en mayor cantidad, puede

envenenar los catalizadores de platino empleados en la reformadora (que son muy costosos). El envenenamiento se debe a la formación de un sulfuro de platino que no posee ninguna actividad deshidrogenante.

4) Otra razón es la contaminación atmosférica, ya que, si las gasolinas contienen azufre, y éstas, por combustión en los motores, forman óxidos de azufre que con la humedad del aire pueden formar ácido sulfúrico, nocivo a la salud, agua y suelo, y causante (junto con otras sustancias) del la "lluvia ácida". [5]

En nuestro país el procedimiento de HDS se utiliza para la eliminación de azufre en destilados intermedios. Estos, con contenidos de azufre que van desde ≈ 1000 -2000 ppm para naftas de reformación, hasta 1.2 a 1.6% en peso de azufre para Diesel y aceites lubricantes.

Tabla 1.4 Actividad Desulfuradora De Algunos Compuestos

COMPUESTO	ACTIVIDAD DESULFURADORA
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	Ninguna
V_2O_3	Buena
Cr_2O_3	Buena (sulfurado)
MoO_3	Buena (sulfurado)
MoO_2	Moderada
CoO	Buena (sulfurado)
Cr_2S_3	Buena
CoS	Desconocida
CO_9S_8	Ninguna
Ni_3S_2	Buena
MoS_2	Buena
Mo_2S_3	Desconocida
MoS_3	Buena
WS_2	Buena
MoOS	?
CoAl_2O_4	Ninguna
CoMoO_4	Buena (sulfurado)
$\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$?

Fuente: Byrns, A.C., Bradley, W.E., y Lee, J.W., Ind. Eng. Chem. 35, 1160 (1943).

En general, las reacciones que se efectúan son la ruptura del enlace C-S, seguida por la saturación de los dobles enlaces olefínicos. Los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman en hidrocarburos saturados, mientras que los benzotiofenos se transforman en anillos aromáticos ramificados (alquil aromáticos). Los dos últimos tipos de compuestos son los más difíciles de descomponer. La hidrodesulfuración de los compuestos orgánicos es una reacción exotérmica e irreversible bajo las condiciones de operación empleadas en la industria.

Los cortes de petróleo que pueden someterse a la hidrodesulfuración son muy variados, como se puede apreciar en la tabla siguiente:

Tabla 1.5 Cortes que pueden Someterse al Proceso de HDS

CARGAS	INTERVALO DE EBULLICIÓN (°C)
Ligeras:	
Gasolina ligera	< 80
Intermedias:	
Naftas para reformación	80 – 160
Kerosina o turbosina	150 – 230
Diesel y aceite para calentamiento	170 - 370
Pesadas:	
Aceite residual (fuel oil)	> 350

Fuente: Ciapetta, F.G., y Planck, C.J. en "Catalysis", P.H. Eimett (ed).
Vol. I, Cap. 7 Reinhold, New York (1957).

1.3 Composición y Preparación.

El contenido de metal activo y promotor se determina dependiendo de los estudios que se realizaran al intentar su respectiva preparación y teniendo en cuenta la carga a hidrotreatar.

Aunque existen muy diversos tipos de catalizadores de hidrógenación y deshidrogenación pueden, en principio, ser utilizados para la reacción de eliminación de azufre por hidrogenólisis del enlace C-S, en la práctica se utilizan en forma casi exclusiva los conocidos bajo el nombre genérico de "molibdato de cobalto" [17]. Estos catalizadores, que antes de su utilización en la planta, son pretratados en una corriente de hidrógeno y de ácido sulfhídrico, están constituidos por una mezcla compleja de trióxido de Molibdeno (MoO_3) y de óxido de cobalto (CoO), depositado sobre trióxido de aluminio activo (Al_2O_3) generalmente bajo la forma alotrópica gamma o eta alúmina.

La composición en óxidos y las proporciones relativas de éstos, en los catalizadores, es muy variable. Existen diferencias de opinión acerca de cuál es la composición más eficiente, pero en general se acepta que la actividad aumenta con la concentración en óxidos, hasta un cierto límite arriba del cual el incremento de actividad es mínimo. Engel y Hoog sugieren que la actividad máxima se logra con un contenido total de óxidos de 10% y porcentajes mayores no producen resultados mejores [22]. Nahin y Hoffman, recomiendan un porcentaje total de óxidos activos entre 12 y 14% [23] y en la utilización comercial se conocen catalizadores con porcentajes totales de óxidos que pueden llegar hasta 20%. En lo que se refiere a la proporción relativa de estos óxidos, Nahin y Hoffman [24], proponen una relación atómica (Co/Mo) igual a 1, pero Engel y Hoog muestran experimentalmente que la relación atómica (Co/Mo) óptima es de 0.2 [22] y Porter [25], llega a una conclusión semejante.

De estas consideraciones se desprende que, para estos catalizadores no tiene significado químico el nombre "molibdato de cobalto" que es como se acostumbra designarlos desde los trabajos de Byrns et al. [26], ya que de ser así, la relación molar (CoO/MoO_3) (escribiendo al CoMoO_4 como $\text{CoO}\cdot\text{MoO}_3$) debería ser igual a 1, como propone Hoffman.

Sin embargo, las relaciones molares (CoO/MoO_3) en el catalizador son, cuando mucho, de 0,5.

En forma general, los catalizadores de hidrodesulfuración se preparan sintetizando el tipo de alúmina adecuada a la que se incorpora el cobalto y molibdeno. El sólido preparado se activa por calcinación [27] Se puede señalar diversas técnicas de preparación:

1° Mezclar los óxidos de cobalto, molibdeno y aluminio en forma sólida, lo que permite obtener tabletas o materiales extruídos mediante la aplicación de presión, después de haber secado y calcinado. Este procedimiento no produce resultados adecuado, aun cuando es interesante por su sencillez.

2° Coprecipitar el cobalto y el molibdeno sobre la alúmina o bien coprecipitar simultáneamente los tres componentes del catalizador, seguidos también por los pasos mencionados en el caso 1°.

3° Impregnar alúmina con una solución que contenga a los componentes activos cobalto y molibdeno. La impregnación se puede hacer de dos maneras: si se agrega sobre el soporte un exceso de solución que, después de un tiempo de contacto adecuado, se elimina por filtración; o bien, se establece un mojado incipiente, que consiste en utilizar solamente una cantidad de solución que pueda penetrar en el sistema poroso del soporte, sin que se observe líquido en exceso. En la solución se colocan las sales solubles de los metales activos a la concentración que se desee.

Este último procedimiento permite la obtención de catalizadores de hidrodesulfuración con actividad óptima. Los componentes activos (cobalto y molibdeno) se agregan sucesivamente a partir de 2 soluciones [28] o bien en una sola impregnación [24]. Con el objeto de aumentar la estabilidad de las soluciones que se han de utilizar en la impregnación, se recomienda la adición de polioles, poli-alcoholes, aminas, etc. a la solución que contiene los elementos activos [29, 30].

El control de la producción del catalizador se hace por análisis del cobalto y del molibdeno, ya que su costo es un porcentaje apreciable del costo total del catalizador. La verificación del tipo de alúmina presente (generalmente las formas cristalográficas gama o eta) por difracción de rayos X es útil, y cualquier modificación cristalográfica detectada es síntoma claro de un problema en el procedimiento de fabricación. A cada lote preparado debe determinarse sus propiedades de dureza, resistencia, densidad y distribución de tamaño de partícula; así como el área su superficie, el radio y el volumen de poros. Estas

últimas determinaciones se hacen por adsorción física de nitrógeno sobre la superficie del catalizador, por los métodos propuestos por Brunauer, Emmett y Teller [31] (BET).

1.4 Vida del catalizador y pérdida de actividad (venenos y ensuciamiento).

La duración en operaciones industriales de catalizadores de HDS es en general superior a los cinco años cuando es empleado para la hidrodesulfuración de cortes ligeros, como gasolinas [29].

La pérdida de actividad se debe en particular a:

- a) Envejecimiento: se origina por la disminución de la porosidad y área específica, como resultado de la recristalización o fusión mutua.
- b) Ensuciamiento (fouling): debida al depósito de sustancias ajenas a la reacción, en particular coque.
- c) Envenenamiento: provocado por la adsorción continua de sustancias extrañas, las cuales están presentes como impurezas en los reactivos bloqueando los centros activos del catalizador.

En el caso de cortes pesados, la vida del catalizador disminuye y en ocasiones suele ser menor de un año.

Se puede citar como más importantes la oclusión de los sitios activos por coque (ensuciamiento), cambios cristalográficos en alúmina (envejecimiento) o en los compuestos depositados sobre ella (envenenamiento). Los dos últimos factores provocan la pérdida permanente de la actividad y el primero provoca una pérdida temporal de actividad que se recupera regenerando al catalizador en corriente de aire a alta temperatura. Así se consigue quemar el coque, en caso de ser de carácter estrictamente orgánico, ya que si el coque se originó por la descomposición de compuestos organometálicos contenidos en el petróleo, como las porfirinas de vanadio y níquel [25], se pierde la actividad de manera permanente (envenenamiento, inciso c). Este problema con organometálicos se presenta en particular con fracciones pesadas de petróleo. Los venenos tienen por causa:

- a. Cracking térmico
- b. Baja actividad hidrogenante del catalizador
- c. Compuestos asfálticos
- d. Porfirinas Metálicas
- e. Metales disueltos en forma de sales (NaCl)

Algunas investigaciones muestran que el vanadio y el níquel, como organometálicos, se encuentran formando micelas con diámetro cercano a 50 \AA , que son demasiado grandes para pasar a través del sistema de poros del catalizador, ocluyéndolo y provocando una mayor resistencia al flujo adecuado de hidrocarburos por desulfurar. Para aliviar este problema, Arey et al, (38), proponen un proceso en dos pasos: en el primero, se elimina el vanadio y

otros organometálicos con un catalizador de molibdato y cobalto que tenga un diámetro de poros de 80 Å; en el segundo paso, se desulfuran los demás compuestos de azufre utilizando una zeolita que contiene paladio y con diámetro de poros de 13 Å.

Otra forma de tratar este problema es la demetalización de crudos cuyo principal objetivo es eliminar metales (Fe, Ni, V, As, Pb, Na) presentes en los cortes y que pueden ser considerados como venenos poderosos en procesos de importancia como son la Reformación Catalítica y la hidrodeseintegración catalítica. De acuerdo con lo establecido, los venenos más comunes en el proceso de HDS se pueden resumir en la Tabla 1.8

Tabla 1.8 Características de los Factores que Disminuyen la Actividad en los Catalizadores de HDS

H ₂ S	Venenos reversibles (que pueden ser eliminados por combustión)
C depositado	
Metales depositados (Ni, V, Fe) y cambios en la estructura del material de soporte.	Veneno irreversible (no puede ser eliminado por combustión)

Fuente: Kinetics of Hydrodesulfurization of Light and Middle Distillates, J.J. Phillipson
Imperial Chemical Industries Limited, (ICI) England.

Capítulo 2

Soportes

Catalíticos para

Hidrodesulfuración

Soportes Catalíticos para HDS

2.1 Partes Constituyentes de los Catalizadores para HDS

Los catalizadores para HDS están compuestos de tres partes: *fase activa*, *promotores*, *aditivos* y *el soporte*, todos ellos en conjunto constituyen al catalizador, y su correcta interrelación se refleja en el *desempeño del catalizador*. A continuación mencionaremos las características de los tres primeros y se describirá posteriormente al soporte con mayor profundidad, puesto que es la parte central de este trabajo.

2.1.1 Fase activa: Es el elemento que imparte la actividad catalítica, el cual se basa en el efecto de propiciar las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación (hidrodesulfuración, hidrodesintegración e hidrodesoxigenación); es generalmente un metal de transición VIB de la tabla periódica, ya sea Molibdeno o Wolfranio (Tungsteno), su presencia es la responsable de que ocurra la reacción. En el caso del Molibdeno, se procura obtener la especie oxidada MoO_3 , precursora de la fase activa para que al activarla posteriormente con un agente sulfhidrante (nafta amarga, ácido sulfhídrico, disulfuro de carbono) con lo que se obtiene la fase activa MoS_2 , que activa el átomo de azufre contenido en diversas moléculas que contienen azufre presentes en los distintos cortes del petróleo, una vez activada la molécula y su respectivo átomo de azufre, se le hace reaccionar con H_2 .

2.1.2 Promotores: Se adicionan en pequeñas cantidades estas sustancias que incrementan la actividad de la fase activa y mejoran la selectividad, y trabajan en forma sinérgica con el metal activo. Generalmente se utiliza un metal del tipo VII de la tabla periódica, Ni o Co. Sus óxidos también se activan para obtener Co_9S_8 o Ni_3S_2 que son los promotores de la actividad hidrodesulfurante de la fase activa. Entre las características principales que debe tener el promotor se encuentran:

- Incrementar la dispersión del metal activo.
- Incrementar la reducción del MoO_3 para su posterior sulfhidración.
- Controlar la actividad mediante la interconexión de estructuras tipo MoS_2 .
- Disminuir la velocidad de desactivación del catalizador.

2.1.3 Aditivos: son elementos que tienen influencia sobre las propiedades catalíticas y metálicas del catalizador. Debido a esto se pueden clasificar en dos grandes tipos: aditivos de estabilidad mecánica, y aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica.

2.1.3.1 Aditivos de estabilidad mecánica: Mediante su interacción con la estructura del soporte permiten controlar las propiedades texturales (área superficial, volumen de poro, distribución de volumen de poro y densidad) con lo que se obtiene un control de la resistencia a la fractura y atrición y erosión. Se utilizan compuestos de elementos de Boro, Titanio, Grafito, Zirconio.

El más utilizado es el fósforo el cual ofrece además ventajas adicionales como la dispersión de las fases activas en el soporte [1], además mejora la solubilidad de las sales metálicas utilizadas en la preparación de los catalizadores (mejora la estabilidad de las soluciones impregnantes).

2.1.3.2 Aditivos de estabilidad térmica e hidrotérmica: Participan directamente en la estructura del soporte como almacenadores de iones oxígeno permitiendo que las estructuras cristalinas de la red permanezcan estables, aún a altas temperaturas, con lo que se consigue que el catalizador pueda ser expuesto a temperaturas superiores a las convencionales (como puede ocurrir en los puntos calientes, o en condiciones de inestabilidad y perturbaciones del proceso), los estabilizadores de este tipo más utilizados son las tierras raras (Cerio y Lantano). Como estabilizador hidrotérmico es común encontrar especies de Titanio, el cual además de proporcionar la estabilidad térmica anteriormente mencionada, le proporciona al catalizador una mayor estabilidad en condiciones de alta concentración de H₂O en el medio.

2.1.4 Soporte: es un material poroso sobre el que se depositan especies activas. Este elemento en el catalizador es de gran importancia, y es la parte medular de este trabajo de Tesis, por lo que le dedicaremos posteriormente todo un apartado (Sección 2.2) para estudiarle más profundamente..

2.1.5 Desempeño del catalizador: Todos estos componentes deben estar en sinergia con el fin de obtener el nivel de **desempeño** deseado del catalizador, el cual se puede resumir en tres parámetros: *Actividad, Selectividad y Estabilidad*.

- **Actividad:** Es la capacidad para producir en un tiempo determinado una alta cantidad de productos (si se compara la misma reacción sin catalizador, el la cual el tiempo es mucho mayor o simplemente no se lleva a cabo la reacción). La alta actividad de estos catalizadores supone altas velocidades de reacción y tiempos de reacción cortos.
- **Selectividad:** Pretende favorecer el rendimiento de una determinada especie química entre el conjunto de productos generados por la reacción, reduciendo la formación de especies secundarias no deseables en la misma reacción. Así pueden conseguirse rendimientos elevados, eliminación de productos colaterales y consiguientemente una disminución de costos en el proceso de purificación del producto obtenido.
- **Estabilidad:** Es la vida útil del catalizador, las cualidades de actividad, selectividad y estabilidad de un catalizador deben ser conservadas por buen tiempo para que el empleo de éste sea económicamente atractivo.

Al obtener una correcta interacción de todos los aspectos aquí mencionados, se puede obtener el catalizador ideal, hecho "a la medida" de las necesidades específicas de cada proceso, dependiendo de el tipo de carga, condiciones de operación, contenido de Azufre y Metales, cantidad de Hidrocarburos Pesados, etc.

2.2 Características del Soporte

La principal función de un soporte es proporcionar a la fase catalítica de un armazón estructural que incremente el área superficial por unidad de peso (m^2/g) de la sustancia catalítica sobre aquellas que no están soportadas, por lo que los materiales que son utilizados como soportes deben tener elevada área superficial y buena estabilidad térmica e hidrotérmica. Los mejores soportes son aquellos que pueden prepararse con facilidad y con propiedades reproducibles de área específica, volumen de poro, distribución de tamaño de poro, resistencia mecánica y acidez.

Su función es ayudar a que el material catalíticamente activo sea utilizado con mayor eficiencia, promoviendo un contacto más efectivo entre los reactivos y el catalizador, aprovechando el área superficial del soporte. Es indispensable la utilización de un soporte para la elaboración de un catalizador ya que los costos de las sustancias catalíticas puras son tan elevados, que sería económicamente imposible utilizar materiales no soportados (por ejemplo, Platino o Paladio).

Para que un material pueda ser utilizado como soporte, debe de presentar ciertas características de volumen de poro, distribución del tamaño de poro, área específica, resistencia mecánica y a la atrición, térmica e hidrotérmica acidez y algunas más, pero entre las más importantes se encuentran las relacionadas con los poros y el área superficial, dichas características del soporte son denominadas genéricamente como "Características Texturales".

Otros efectos que se persiguen al usar el soporte son el incrementar la estabilidad de los cristales de la fase catalítica manteniéndolos suficientemente separados (dispersos) para prevenir la sinterización y tener una mayor resistencia al envenenamiento.

En términos generales, las propiedades de los soportes tales como dispersión, acidez superficial, y los sitios activos se ven significativamente influenciados por el material que será utilizado como soporte, ya que dependiendo de la cantidad de sitios ácidos o básicos en el soporte se podrá seleccionar el más adecuado dependiendo de la reacción que se quiera llevar a cabo. A mayor carga metálica, la influencia en soporte disminuye pero continúa siendo importante [2].

2.2.1 Características de los soportes utilizados para catalizadores de HDS: Un soporte para catalizador de HDS debe cumplir con criterios físicos, químicos y económicos, entre los que se encuentran:

- a. Que establezca los óxidos y sulfuros metálicos de los metales del grupo VII, ya que se pretende que los óxidos y sulfuros metálicos catalíticamente activos (catalizador y promotor) del grupo VII, para la reacción de HDS, se encuentren en una forma estable.

- b. Que contribuya a la formación de sitios activos en fases altamente dispersas, con baja interacción metal-soporte, por ejemplo: se ha observado que la energía de activación para la hidrogenación del etano es mayor cuando se usa platino soportado en sílice que cuando es soportado en alúmina [5].
- c. Alta pureza, o al menos ausencia de cualquier impureza que tenga influencia negativa en la fase activa, pero también debe ser económicamente atractivo.
- d. Que no se presenten reacciones indeseables debidas al soporte. (Químicamente inerte para las reacciones del proceso).
- e. Alta estabilidad térmica e hidrotérmica bajo las condiciones de reacción y regeneración. El soporte debe tener resistencia térmica si la reacción es llevada a altas temperaturas, además es deseable si se facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de las partículas porosas (que ponen en peligro la estabilidad del catalizador). En cuanto a la estabilidad hidrotérmica, esta juega un papel esencial en la etapa de regeneración del catalizador, la cual se lleva a cabo utilizando vapor de agua a alta temperatura, por lo que el soporte debe ser capaz de soportar este tratamiento sin perder de manera significativa sus propiedades esenciales.
- f. Buena resistencia mecánica y facilidad de moldeo para obtener extruídos adecuados. Si la reacción es lenta el soporte debe tener resistencia mecánica elevada ya que los lechos catalíticos industriales suelen ser de gran tamaño y las partículas deben soportar el peso y roce entre ellas (resistencia a la compresión, erosión y atrición); un soporte apropiado con alta resistencia mecánica, evita la desintegración de las partículas y asegura así una mayor vida útil. También debe tener buena resistencia mecánica por si se usan flujos muy rápidos ya que la turbulencia crea roce entre las partículas.
- g. Que no existan efectos adversos durante el proceso de recuperación de los metales del catalizador usado.
- h. Una adecuada estructura de poros y área superficial.
- i. Una alta dispersión de los metales: la parte activa para catálisis, el metal, es la más cara. Al soportarlo con una buena dispersión se aumenta la explotación del mismo, sin encarecer el coste.

Por todo lo anterior es necesario conocer perfectamente las propiedades del soporte para poder prever la relación que existirá entre éste y el catalizador y por tanto los efectos que producirá en una reacción.

2.2.2 Forma del Soporte: La apariencia externa o forma, la estructura, define la naturaleza de las fases sólidas presentes, su organización y por último la textura. Para evaluar la forma adecuada del soporte se debe tomar en cuenta la forma del catalizador en si misma, con el fin de alcanzar una buena relación longitud-forma-diámetro (del extruído) a fin de propiciar una alta superficie de contacto, buena distribución entre las partículas, propiciar una buena distribución en el lecho catalítico para evitar canalizaciones indeseables y propiciar un equilibrio térmico con el fin de tener un control adecuado del proceso, evitando puntos ya sea calientes o fríos. En la forma del extruído intervienen tanto la forma como el tamaño las cuales se modifican a fin de obtener un producto con el mayor periodo de vida útil.

También deben tomarse en cuenta aspectos como la resistencia a la fractura (compresión) debida a las características de carga el reactor, vibraciones durante el proceso, manipulación durante la regeneración, flujo de gas a través de la masa catalítica y otros aspectos que mecánicamente provocan el deterioro.

Los soportes de forma extruída presentan dimensiones acorde con las condiciones de operación del reactor, la caída de presión, evitar la canalización y una resistencia suficiente que soporte el manejo del mismo en los procesos de lecho fijo o removible. Típicamente las dimensiones de los extruídos están en el rango 0.8 a 5 mm con formas cilíndrica, anillo Rashing, trilobular, tetralobular, pentalobular, esférica, anillo Pall e infinidad de formas generadas por las compañías dedicadas al desarrollo de catalizadores, que a partir de sus investigaciones particulares integran formas novedosas, aunque de forma general las tres primeras (cilíndrica, anillo Rashing y trilobular) son las más comúnmente utilizadas. Además de la extrusión, también existen otros métodos para darles forma a los soportes catalíticos, como el tableteado y el peletizado.

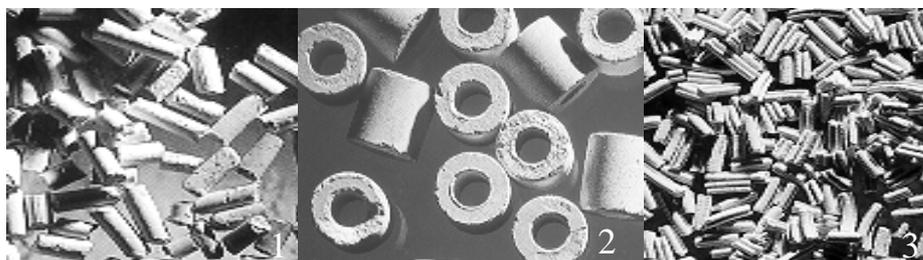


Figura 2.1 Distintas formas de Soportes Catalíticos Extruídos: Cilíndricos (1), Anillos Rashing (2) y Trilobulares (3).

2.2.3 Clasificación de los Poros del Soporte: Durante el proceso de HDS los hidrocarburos y el hidrogeno se difunden a través de los poros del soporte y entran en contacto con los sitios activos del catalizador, y en la superficie interna del soporte catalítico es donde se lleva a cabo la reacción, por lo que el tamaño de poro es un factor determinante en el diseño del catalizador, ya que si el soporte utilizado no tiene el tamaño de poro adecuado, las moléculas de mayor tamaño no podrían entrar en poros reducidos, como por ejemplo las grandes cadenas de hidrocarburos encontradas en los cortes más pesados del petróleo.

De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales porosos pueden dividirse en tres grupos:

Tabla 2.1 Clasificación de la IUPAC para materiales porosos:

Clasificación	Intervalo en el diámetro de poro	
	nm	Å
Ultramicroporoso	< 0.7	<7
Microporoso	< 2.0	<20
Mesoporoso	de 2.0 a 50.0	De 20 a 500
Macroporoso	> 50.0	>500

Fuente: Corma, A., "From microporous to mesoporous molecular sieve material and their use in catalysis". Chem. Rev. 97 (1997) p. 2373-2419.

Para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de destilados intermedios y pesados se emplean materiales **mesoporosos**, los cuales permiten la entrada de las moléculas sulfuradas de mayor tamaño, mismas que pueden entrar por los poros; ejemplos de estas moléculas de gran tamaño y que contienen azufre son: 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), las cuales se emplean como modelo para reacciones de HDS profunda ya que son consideradas especies refractarias difíciles de tratar. La reacción modelo para la HDS en general utiliza como modelo al dibenzotiofeno (DBT).

Las reacciones modelo para HDS son:

a) Mercaptanos:



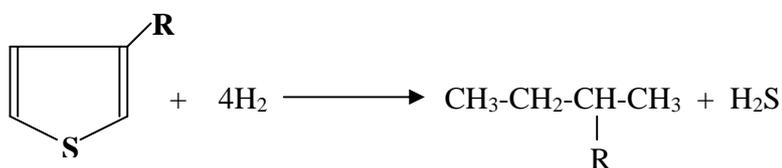
b) Sulfuros:



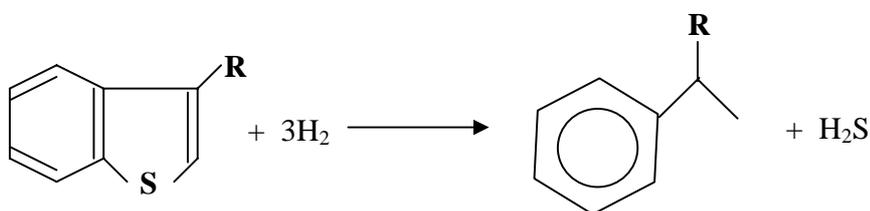
c) Disulfuros:



d) Tiofenos:



e) Benzotiofenos:



En general, las reacciones que se llevan a cabo consisten en la ruptura del enlace C-S, seguida por la saturación de los dobles enlaces olefinicos. Los mercaptanos, sulfuros, disulfuros y tiofenos se transforman en hidrocarburos saturados mientras que los benzotiofenos se transforman en anillos aromáticos ramificados (alquil aromáticos).

2.3 Materiales usados como soporte catalítico en reacciones de HDS

Para poder escoger un material de soporte es necesario tomar en cuenta el propósito para el cual se desea el catalizador, así por ejemplo, soportes de baja área se usan exclusivamente cuando el metal es extremadamente activo, los soportes porosos y de alta área específica se seleccionan cuando se requiere máxima actividad y estabilidad.

El efecto del soporte sobre el grado de selectividad que requieren ciertas reacciones también debe tomarse en cuenta, así como los aspectos antes mencionados como estabilidad térmica e hidrotérmica, que sea inerte, etc (ver Sección 2.2).

Diferentes fabricantes de catalizadores han hecho estudios para cambiar el soporte de alúmina actualmente utilizado para HDS en otros materiales porosos como titania, zirconia, carbón activado, sílica, zeolitas, etc., pero sus tamaños de poro no han sido los adecuados debido a que las moléculas de gran tamaño no pueden entrar en contacto con las fases activas. Existen estudios que plantean la posibilidad de utilizar soportes basados en MCM-41 para HDS [7,11,13,16,21].

A continuación se presenta una breve descripción de los materiales utilizados como soporte catalítico:

2.3.1 Bohemita: Existen dos tipos de bohemita: la cristalizada y la fase gel o pseudo-bohemita. La primera puede obtenerse bajo condiciones hidrotérmicas o como producto de un elevado pH (>12) a 80° C. La bohemita gel es el principal compuesto presente en la bauxita europea, y a escala industrial no se le utiliza como soporte para catalizadores de HDS.

2.3.2 Carbón (Carbono): Al utilizarlo se tiene la ventaja de una débil interacción metal-ión-soporte, con lo que se puede convertir todo el metal presente a su forma oxidada o sulfurada, además de que tienen menos acidez comparado con la alúmina. Al utilizarlo se tiene una alta dispersión y se facilita el reciclaje de los metales (solamente hay que quemar completamente los catalizadores de Carbono para obtener los óxidos mixtos de los metales presentes, los cuales pueden ser fácilmente purificados). Tiene la desventaja de que contiene una alta cantidad de microporos por lo que no es utilizado comúnmente para reacciones de HDS, ya que además tienen baja estabilidad mecánica y deficiente área superficial.

2.3.3 Zeolitas (tamices moleculares): Son aluminosilicatos cristalinos con elementos del grupo IA, IIA, tales como Na, K, Mg o Ca. Su estructura es un complejo polimérico cristalino inorgánico con una red tridimensional de estructuras tetraédricas de AlO_4 y SiO_4 conectadas entre por oxígenos. En su interior tienen canales y cámaras que son ocupadas por los cationes y el agua. Son de gran interés debido a sus propiedades estructurales y de acidez muy estudiadas. Entre sus ventajas se encuentra la regularidad y uniformidad de sus cavidades o poros, excelente estabilidad térmica y alta área interna y superficial. Su importancia radica en su pequeña área exterior y alta área interior. Las zeolitas naturales son una buena alternativa como soporte catalítico ya que además ayuda a la disipación de calor e incrementa la resistencia al envenenamiento en el proceso de HDS por lo que son muy usadas. Los tamaños de sus canales y poros están en el rango típico para muchas moléculas de interés (5-12 Å).

La zeolita también puede sintetizarse sintéticamente, y al variar la variación Si-Al se pueden obtener diversos tipos de zeolitas: cuando la relación es baja se da preferencia a cationes grandes.

2.3.4 Arcillas: Las arcillas son minerales naturales (Bentonitas) constituidas principalmente por montmorillonita (de la familia de las esmectitas dioctaédricas). Tienen una estructura laminar compuestas por capas alternadas de Si y Al. Pueden tener diferentes iones insertados como Na, Ca, Fe, Mg, etc. Las arcillas pilareadas se utilizan en HDS para compuestos pesados.

2.3.5 Titania: Existe en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. En la anatasa y rutilo los átomos están coordinados en sitios octaédricos. La anatasa es la forma más estable, y cuando se calcina a 700 ° C pasa a rutilo, el cual tiene baja estabilidad térmica. En HDS es

importante debido que este soporte incrementa la actividad si se le compara con los catalizadores de alúmina, pero tiene la desventaja de baja estabilidad térmica, baja área superficial (comparada con la alúmina).

2.3.6 Alúmina: Es una designación generalizada que se refiere a las fases cristalinas de trióxidos de aluminio, entre las que se encuentra la gibbsita, bayerita y la nordstrandita; también pertenece a este grupo el oxihidróxido de aluminio (AlO(OH)) del que se conocen dos variedades: la diáspora y la bohemita .

Las alúminas son especialmente resistentes a la temperatura, ya que cuando se aumenta ésta solamente se produce un cambio en la fase: α , β , γ , δ , η -alúmina con diferentes arreglos cristalinos y sucesión de capas.

La γ -alúmina es la fase más usada como soporte catalítico y consiste en la descomposición de los hidróxidos del material (bayerita, bohemita, etc.). Las fases ϵ y γ alúmina son ordenadas y la δ y η son amorfas.

2.3.7 Materiales Mesoporosos Sintéticos: Es posible obtener sólidos porosos sintéticos mediante 4 procesos:

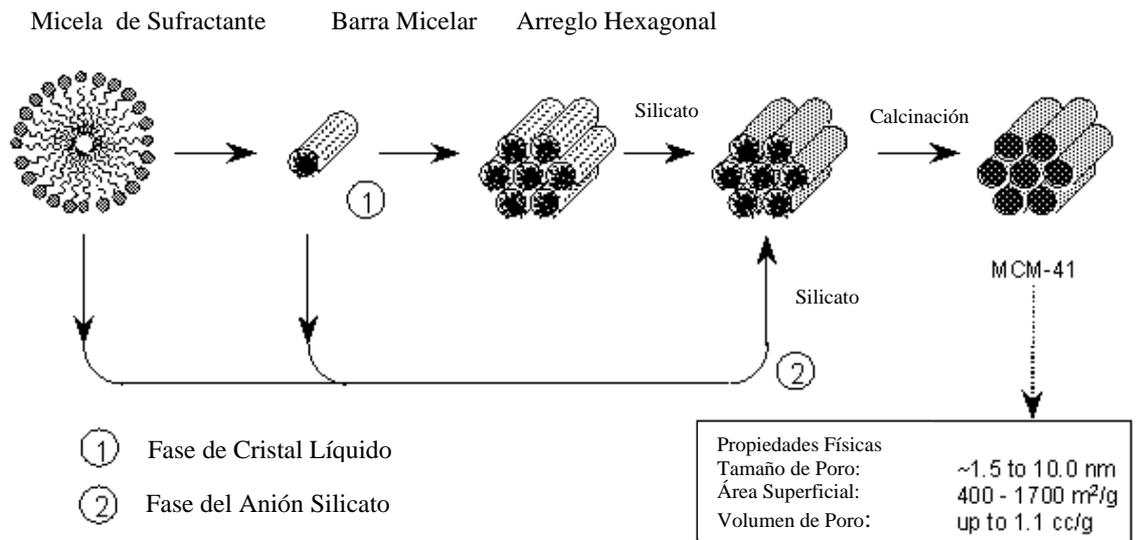
1. La precipitación de una solución generadora de partículas precursoras que se aglomeran y forman una estructura porosa.
2. La cristalización hidrotérmica, la cual produce compuestos microporosos cristalinos, donde el arreglo peculiar de las "unidades constructoras" genera cavidades cristalinas de tamaño molecular.
3. La eliminación de materiales volátiles durante los tratamientos térmicos (quemado, vaporización, calcinación) con lo que se producen cavidades, resultado del reacomodo del sólido así como de la salida de los materiales removidos.
4. La disolución selectiva de algunos componentes también puede generar los poros.

2.3.7.1 Materiales Sintetizados a partir de Cristal Líquido. También es posible la formación de silicatos mesoporosos y tamices moleculares de aluminio-silicatos con plantillas de cristales líquidos, los cuales son básicamente de SiO₄ tetraédrico en el cual el aluminio u otro metal substituyen a algunos de los átomos de Si, que pueden ser preparados por un mecanismo de moldeado de "cristal líquido", donde moléculas surfactantes actúan como plantilla. Se pueden utilizar surfactantes tales como C₁₆H₃₃(CH₃)₃NOH/Cl en solución al silicato de sodio en solución ácida, para formar un gel el cual es mezclado con agua y calentado. Para preparar aluminosilicatos de este tipo (conocidos como familia M-41-S) se debe agregar una fuente de Al a la solución de C₁₆H₃₃(CH₃)₃NOH/Cl. Aunque la sílice y el aluminio pueden ser obtenidos de diversas fuentes. También se puede variar la relación surfactante-silicón en un amplio rango de tiempo/temperatura.

Beck y colaboradores [21] propusieron un mecanismo "Liquid Crystal Templating" (LCT), en el que proponen que la estructura está definida por la organización de las moléculas surfactantes en los cristales líquidos los cuales sirven como modelos para la

formación de la estructura. En otras palabras el primer paso debería ser la formación de una barra micelar alrededor de la micela surfactante, la cual en un segundo paso produciría un arreglo hexagonal de barras, seguida de la incorporación de un arreglo inorgánico (sílice, sílice-alúmina) alrededor de las estructuras en forma de barras, como se ilustra en la figura:

Figura 2.2 Formación de la estructura de la MCM-41 a partir del Cristal Líquido



Kresge et al., Nature 359 (1992) 710-712.

Esta familia de materiales mesoporosos altamente ordenados basados en Si, designados como familia M41S, tienen canales grandes de 15 a 100 Å ordenados en hexágonos (MCM-41), cubos (MCM-48) y lámina (MCM-50) y poseen tanto arreglos de gran extensión como áreas superficiales por arriba de 700m²/g [2,18].

La familia de los materiales (MCM-41 y MCM-48), ha atrapado mucha de la atención debido a su gran potencial como tamices moleculares y como materiales de soporte catalítico [1,2]. De manera paralela al desarrollo de los materiales M41S, se han sintetizado muchos otros materiales de mesofase ordenada con características similares, como por ejemplo: **HAMS** (3,4), **FCM-16** (5), **PCH** (6), **SBA** (7), **MSU** (8) y **KIT** (9). Muchos grupos de investigación han reportado aplicaciones exitosas de estos materiales zeolíticos de Si semicristalino. Las sílices mesoestructuradas con metales de transición incorporados o injertados han reportado una asombrosa actividad catalítica debido a la facilidad en el arreglo cristalino mesoporoso que facilita la transferencia de masa de los reactivos en contacto con los sitios activos. La presencia de una gran y controlable variedad de tamaños de poros uniformes de los 15-100Å abre la posibilidad de conversiones orientadas selectivamente a la

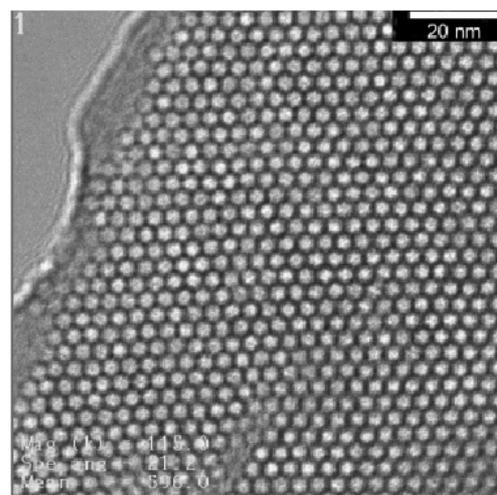
forma de las moléculas en gran variedad de productos. Aún más, los tamices moleculares mesoporosos con superficies modificadas tienen potencial en muchos otros campos tales como cromatografía de gas y líquido. Para esta aplicación se han probado diferentes métodos de síntesis de las partículas mesoporosas de sílice con formas esféricas y distribución de tamaño de poro en un rango bien delimitado [13,14].

Los materiales M41S (MCM-41 y MCM-48) se colapsan cuando se compactan mecánicamente tienen una pobre estabilidad hidrotérmica en agua hirviendo o vapor debido a la hidrólisis de los silicatos de las relativamente delgadas paredes de Silicio [15-18].

2.3.7.2 Material Mesoporoso MCM-41. El aspecto más importante del material MCM-41 es que, a pesar de que proviene de la sílice amorfa, la MCM presenta una estructura ordenada con un arreglo uniforme de mesoporos que forman una matriz hexagonal de tipo panal de abejas. Un bonito ejemplo de esta estructura puede observarse en la figura 2.3. En esta figura se puede observar directamente el interior de los mesoporos uniformes, los cuales están separados unos de otros mediante finas paredes de sílice amorfa de aproximadamente 1 a 1.5 nm de espesor.

Los mesoporos no necesariamente siguen una línea recta sobre la matriz de sílice, ya que pueden estar ligeramente curvados, pero manteniendo siempre su ordenamiento hexagonal, como puede observarse en la figura 2.3.

Figura 2.3 Micrografía TEM de una muestra de MCM-41 que permite ver directamente al interior de los mesoporos, los cuales están arreglados en una estructura tipo "Panal de Abeja" separados entre si por finas paredes de Sílice. En esta muestra los poros tiene un diámetro aproximado de 3 nm. **Fuente:** "On the preparation and characterisation of MCM-41 supported heterogeneous nickel and molybdenum catalysts", Proefschrift, Prof. Dr. W.H. Gispen, Universiteit Utrecht, (Nederlands) 2003.



A partir de las microfotografías es evidente que la MCM-41 tiene grandes porciones huecas, debido tanto a la presencia de los mesoporos y a las zonas concomitantes de baja densidad. Como resultado la MCM-41 despliega una enorme superficie específica de aproximadamente 1000 m²/g. Esta propiedad hace a MCM-41 muy interesante especialmente para su uso como material de soporte para catalizadores heterogéneos. Además, debido a que la MCM-41 contiene exclusivamente mesoporos puede proporcionar

acceso a dichas cavidades a moléculas de gran tamaño y además atenuar los problemas de difusión, los cuales son frecuentemente obstáculos en los materiales mesoporosos tales como las zeolitas. Debemos mencionar que, de cualquier forma, la naturaleza unidimensional así como la relativamente alta área de los mesoporos (la cual usualmente se extiende sobre varios cientos de nanómetros) puede también ocasionar limitaciones de transporte.

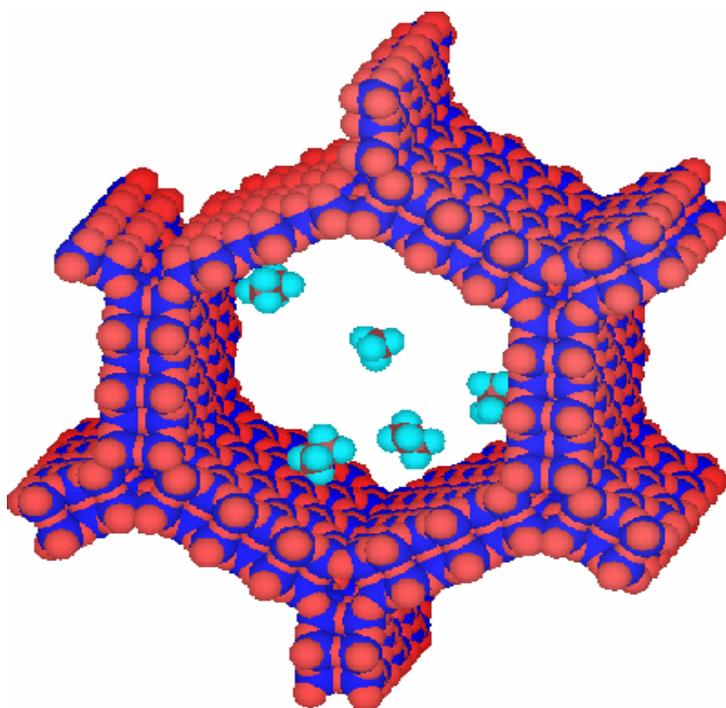


Figura 2.4: Modelo tridimensional de los canales hexagonales de MCM-41. Fuente: www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/mcm41/mcm41c.htm

2.3.7.3 Síntesis del Material Mesoporoso MCM-41. La MCM puede ser sintetizada siguiendo una gran variedad de procedimientos de preparación. De cualquier forma, existe una cosa en la cual todos los procedimientos tienen en común que es, además de la *fente de silicio*, la presencia de un *agente templante*. Un **templante** es un agente director de estructura, el cual es usualmente una molécula o ión relativamente simple, rodeado de una estructura la cual él mismo construye. Los templantes más comunes son iones de amonio cuaternarios con pequeñas cadenas alquílicas las cuales se utilizan para una gran cantidad de síntesis de una gran cantidad de zeolitas. Para la síntesis de la MCM-41 se usan frecuentemente iones de amonio cuaternarios similares, pero con una importante modificación: que al menos una de estas pequeñas cadenas alquílicas es reemplazada por una cadena larga de alquilo, generalmente del grupo hexadecil. Esta leve modificación tiene un tremendo impacto en el comportamiento del templante en soluciones acuosas. Debido al gran tamaño de la cadena

hidrofóbica de alquilo los iones del templante se agregan unos con otros a manera de poder minimizar las interacciones energéticas que son desfavorables de las cadenas alquilo a polares con las moléculas muy polares del solvente de agua. A pesar de la formación de las condiciones desfavorables desde el punto de vista entrópico, este es exactamente el mismo comportamiento que presenta el jabón disuelto en agua. Los agregados producto de estos iones son conocidos como micelas. Lo que sigue a estas micelas es un extremo hidrofóbico, el cual contiene cadenas largas de alquilo y al mismo tiempo una superficie hidrofílica que tiene interacción iónica con los grupos amonio.

La formación más favorable desde el punto de vista energético de dichas micelas es la geometría esférica, debido a que en esta forma geométrica la energía superficial se minimiza más eficientemente. Además, esta conformación permite que el mayor número de micelas pueda formarse a partir de cierta cantidad de templante, lo cual es deseable considerando la entropía del sistema.

A pesar de esto, se puede observar que al incrementar las cantidades de agua se pueden obtener diferentes geometrías de las micelas: las micelas esféricas gradualmente se transforman en tubos largos, usualmente conocidos como micelas tipo popote. Al incrementar la concentración de templante se pueden obtener resultados posteriores en la agregación de las micelas tubulares las cuales pueden formar una estructura hexagonal de cristal líquido, precursora de la estructura de la MCM-41. Si la concentración del templante se incrementa más allá de la necesaria para la formación de este cristal líquido de fase hexagonal se transforma en un sistema cristalino cúbico y eventualmente a la mayor concentración de templante se obtiene una fase laminar líquida cristalina. La fase líquida cristalina puede también ser precursora de la estructura mesoporosa MCM-48. La cual proviene de una fase laminar análoga a la estructura de la MCM-50 (el cual es un material inestable que consiste en laminas sobrepuesta de sílice amorfa).

Debido a las similitudes de las fases líquidas cristalinas y las estructuras de la MCM frecuentemente se asume que las estructuras de cristal líquido son los templantes para la formación de MCM-41 y MCM-48. En el caso de la MCM-48 se cree que esto está más relacionado con el mecanismo del templante. Sin embargo, en gran cantidad de estudios enfocados a la deducción del mecanismo de formación de la MCM-41, la fase de cristal líquido hexagonal no fue observada inicialmente en la síntesis de gel, hasta el punto en que la MCM-41 se formó [5,6]. Estos descubrimientos implican que otro mecanismo es el que se lleva a cabo en la formación de la MCM-41. En este mecanismo alterno las micelas tubulares se agrupan no antes sino durante la generación de la estructura de la MCM-41.

Una explicación convincente de este comportamiento radica en que la agregación de las micelas tubulares en una estructura de cristal líquido es posible que sea energéticamente desfavorable, debido a las repulsiones electrostática entre las superficies de las micelas cargadas positivamente (dichas cargas eléctricas son el resultados de la presencia de los grupos iónicos a la cabeza de la micela). Durante la síntesis de la MCM-41 las repulsiones electrostáticas disminuyen debido a la formación de una monocapa de silicio que cubre a las

micelas, con lo cual se facilita la subsiguiente agregación de micelas en las estructuras hexagonales agrupadas una junto otra.

Además del agente director de estructura y el agua como solvente se requieren dos más ingredientes para la síntesis de la MCM-41: una fuente de silicio y un agente mineralizante. Se pueden usar varias fuentes de silicio para las síntesis, como por ejemplo vidrio líquido, sílice amorfa y kanemita (una estructura de silicio en capas consistente de hojas de sílice aniónica con iones de sodio compensadores de las cargas presentes en las intercapas). Además, se usan frecuentemente alcóxidos orgánicos de silicio. Para la disolución de las diferentes fuentes de sílice se utiliza un “agente mineralizante”. Para este propósito se usa frecuentemente hidróxido de sodio o una solución concertada de amoníaco, se ha descubierto que también puede utilizarse el HF, pero se le evita debido a los peligros asociados por su uso. Después de la disolución del silicio por el agente mineralizante se producen pequeños aniones de oxisilación.

En la presencia de las micelas tubulares de templante los aniones de silicato se difunden a través de la superficie de las micelas como resultado de las atracciones electroestáticas. Es entonces cuando la concentración de aniones de silicato en la superficie de las micelas se incrementa rápidamente a medida que las repulsiones electroestáticas entre los iones individuales de silicio. Con el fin de atenuar estas repulsiones los iones de silicato interactúan y empiezan a condensarse entre ellos, con lo que se forma una monocapa de silicio amorfo alrededor de las micelas. La compensación de las cargas iónicas de los grupos funcionales del templante se lleva a cabo mediante los grupo silanol desprotonados de la monocapa de silicio. En esta etapa las micelas “recubiertas de silicio” pueden empezar a agruparse entre ellas mediante reacciones de condensación entre las capas de silicio de las micelas individuales, formando así la estructura MCM-41. Como resultado de este proceso las paredes de la MCM-41 son amorfas y sólo las monocapas 2,3 son gruesas [5].

El proceso descrito anteriormente puede llevarse a cabo bajo un amplio rango de condiciones de síntesis, que incluyen la composición del gel, pH, tiempos, temperatura y presión.

Una vez que el material MCM-41 se ha formado, sus poros se llenan de templante con el fin de obtener un material de soporte totalmente mesoporoso, y para lograr esto se tienen que remover las micelas. La solución más correcta a este problema es el retirar el exceso de templante mediante un lavado (repetitivo) con mezclas de solventes orgánicos y agua (ligeramente acidificados) con lo que se consigue la eliminación del templante.

En la solución resultante, que contiene al templante, éste puede evaporarse hasta secarse, con lo cual se puede recuperar el templante. Si las condiciones de síntesis son relativamente suaves y el templante no se ha descompuesto puede ser reutilizado para otras síntesis.

Un método más simple para la eliminación del templante es la calcinación. Durante este proceso el templante se descompone en CO₂, algunos NO_x y vapor. Debido a que la MCM-41 es inestable al vapor, las cantidades de vapor producidas mediante este proceso no la

afectan debido a que son cantidades muy pequeñas que no pueden hacer ningún daño a la estructura de la MCM-41.

Son posibles algunas modificaciones al procedimiento de síntesis anteriormente descrito. La primer posibilidad es la incorporación de heteroelementos dentro de las paredes de los poros de la estructura del material MCM-41. Los elementos más frecuentemente incorporados son Aluminio y Titanio. La presencia de Aluminio dentro de las paredes de los poros genera un exceso de carga negativas en la estructura (de manera similar a las zeolitas y a la alúminas de silicio amorfo). Cuando esta carga se compensa con protones el material resultante es débilmente ácido del tipo Brønsted.

Comparándolo con todas las sílices los materiales MCM-41 tienen propiedades físicas similares a los de los materiales que contienen Aluminio y son generalmente un poco mejor desarrollados, y puede ocurrir una desaluminización durante la eliminación del templante (especialmente cuando hay presencia de vapor durante la calcinación). La presencia de titanio dentro de las paredes de los poros da como resultados materiales que presentan interesantes propiedades oxidativas. Una segunda alternativa para la síntesis puede hacerse a fin de manipular el tamaño de poro de MCM-41. El templante más frecuentemente utilizado para la síntesis de la MCM-41 es el cloruro o bromuro de hexadecil-cetil-trimetil amonio, el cual es un templante con una cadena alquilo que contiene 16 unidades - CH₂-. Este templante produce una MCM-41 con un tamaño de poro uniforme de aproximadamente 2.7 nm. Utilizando templantes con mayor o menor longitud en las cadenas alquilo se puede manipular el tamaño de poro. A pesar de esto, debido al limitado rango de iones de alquil amonio apropiados para la preparación de la MCM-41.

El tamaño de poro puede ser solamente ajustado a una pequeña cantidad de variaciones [1,7-10]. Se puede alcanzar un dramático incremento en el tamaño de poro mediante la adición de los famosos “orgánicos auxiliares” al gel de la síntesis, como por ejemplo el 1,3,5-trimetil benceno (mecitileno) [1,8,9]. Estas moléculas orgánicas, las cuales deben ser apolares, insolubles en agua pero deben ser absorbidas en la parte hidrofóbica de las micelas del templante. Debido a esta absorción de las micelas, se incrementa el tamaño promedio de los mesoporos de la MCM-41 hasta valores de 8 a 10 nm de diámetro.

Capítulo 3

Sección Experimental I: Síntesis y Caracterización.

Sección Experimental I: Síntesis y Caracterización.

3. Síntesis del Soporte Catalítico.

El soporte que se elaboró en el Laboratorio inicia con la síntesis de la estructura del material Mesoporoso MCM-41, al cual posteriormente se le caracteriza, es decir, debe seguirse un método sistemático para demostrar que en verdad se ha formado la estructura característica del Material, y debido a que las propiedades morfológicas tienen un gran impacto en el comportamiento de los catalizadores, es muy importante realizar una caracterización correcta. Para este fin, existen una gran variedad de técnicas para determinar las características de los materiales mesoporosos [15]. La selección correcta del método para caracterizar el material depende del tipo de poros y del uso que se pretende hacer de tales datos, así como el tipo de ordenamiento que presenta la estructura. Este capítulo explica dichas técnicas y las relaciona específicamente con el trabajo desarrollado experimentalmente.

Ya que se ha determinado analíticamente que se ha obtenido exitosamente la estructura del material, se procede a su extrusión, en la cual se les confiere la forma y tamaño deseados y posteriormente se repite el procedimiento de caracterización, para cerciorarse que la estructura principal (MCM-41) se conserva en el material extruído.

Caracterizados los extruídos, se les impregna, vía la técnica de inmersión, utilizando una solución impregnante con las cantidades adecuadas de los precursores metálicos de Cobalto y Molibdeno.

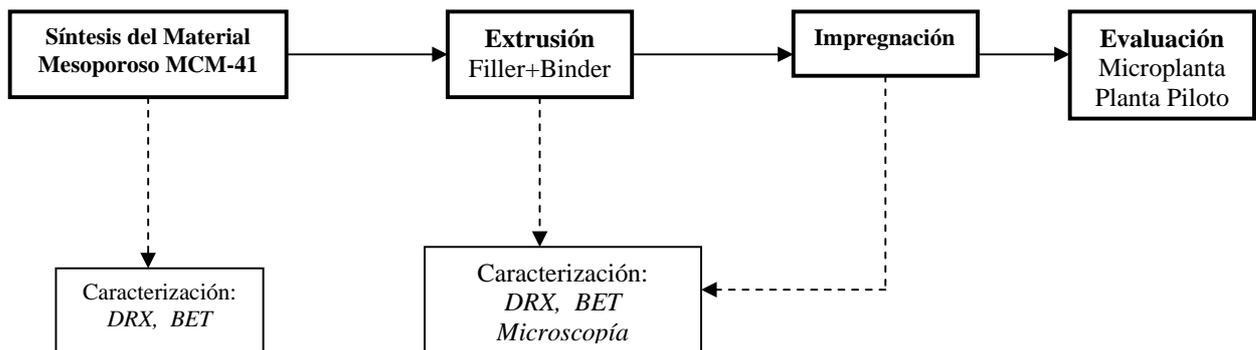


Diagrama 3.1: Diagrama de Flujo de la Secuencia de Síntesis del Catalizador

Los extruídos ya impregnados son en si mismos catalizadores listos para usarse en pruebas a nivel Planta Piloto, para evaluar su actividad catalítica, su conversión, eficiencia y vida útil. Una vez obtenidos los datos de evaluación del catalizador, se puede determinar que modificaciones son necesarias a fin de escalar eficientemente el proceso, para obtener un catalizador comercial con características a la medida del proceso deseado.

3.1 Síntesis del Material Mesoporoso MCM-41.

El material mesoporoso MCM-41 consta de tres materias primas fundamentales: una **fuentes de silicio**: TEOS (Tetra Ethyl Orthosilicate), Sílica Fumante; un **agente templante**: TBASiO₂ (Tetra Butyl Ammonium Silicate), TMA SiO₂ (Tetra Methyl Ammonium Silicate), TBAOH (Tetra Butyl Ammonium Hydroxide) y un **agente director de estructura**: CTMACl (Cetyl Tri Methyl Ammonium Chloride), CTMABr (Cetyl Tri Methyl Ammonium Bromide), CTMAOH (Cetyl Tri Methyl Ammonium Hydroxide) [1]. El resumen de estos compuestos se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Materias Primas para la Síntesis del Material MCM-41

Función del Compuesto	Nombre en Inglés Nombre en Español	Fórmula Condensada	Fórmula	Proveedor
Fuente de Silicio	Fumant Sílica Sílica Fumante	-	SiO ₂	ALCOA
	Tetra Ethyl Ortho Silicate Ortosilicato de Tetra Etilo	TEOS	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Aldrich
Agente Templante	Tetra Butyl Ammonium Silicate Silicato de Tetra Butil Amonio	TBASiO ₂	Si[CH ₃ (CH ₂) ₃]NOH	Aldrich
	Tetra Butyl Ammonium Hydroxide Hidróxido de Tetra Butil Amonio	TBAOH	[CH ₃ (CH ₂) ₃] ₄ NOH	Aldrich
	Tetra Methyl Ammonium Silicate Silicato de Tetra Metil Amonio	TMA SiO ₂	Si[CH ₃ (CH) ₄] ₄ NOH	Aldrich
	Tetra Methyl Ammonium Hydroxide Hidróxido de Tetra Metil Amonio	TMAOH	[CH ₃ (CH) ₅] ₄ NOH	Aldrich
Agente Director de Estructura	Cetyl Tri Methyl Ammonium Chloride Cloruro de CetilTriMetil Amonio	CTMACl	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Cl	Aldrich
	Cetyl Tri Methyl Ammonium Bromide Bromuro de CetilTriMetil Amonio	CTMABr	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃ Br	Aldrich
	Cetyl Tri Methyl Ammonium Hydroxide Hidróxido de CetilTriMetil Amonio	CTMAOH	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₄ OH	Aldrich

3.1.1 Fuente de Silicio. La fuente de Silicio es la materia prima de la cual se construyen las paredes de la estructura hexagonal tridimensional del material MCM-41. En este caso se eligió como fuente de silicio Sílica Fumante (Fumant Silica, ALCOA).

3.1.2 Agente templante. Un templante es usualmente una molécula o ión relativamente simple, rodeado de una estructura la cual él mismo construye. Los templantes más comunes son iones de amonio cuaternarios con pequeñas cadenas alquílicas y en el caso de esta síntesis se utiliza el Cloruro de Cetil-Trimetil Amonio conocido por sus siglas en Inglés como CTMACl (Cetyl-Tri Methyl Ammonium Chloride, ALDRICH).

3.1.3 Agente director de estructura. Para la síntesis de la MCM-41 se usan iones de amonio cuaternarios que proporcionan una importante característica: al menos una de estas pequeñas cadenas alquílicas es reemplazada por una cadena larga de alquilo, generalmente del grupo hexadecil, por lo que este componente recibe el nombre de *Agente director de estructura*, y en este caso se utiliza el Hidróxido de Tetrabutilamonio (ALDRICH) para esta función. El agente director de estructura tiene el objetivo de crear un extremo polar y uno no-polar para formar micelas (como se explicó en el punto 2.3.7.1).

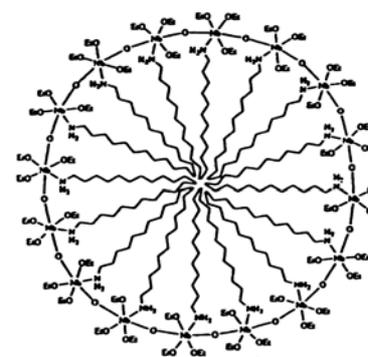


Figura 3.1: Formación de las micelas a partir de un agente director de estructura (agente director de forma)

3.1.4 Procedimiento de síntesis. Cuando se ponen en contacto los componentes (Templante, Fuente de Sílice y Agente director de estructura) se forma el cristal líquido que posteriormente dará forma a la estructura del material mesoporoso sólido ordenado [7].

La síntesis se inicia poniendo en contacto los reactivos mediante una agitación intensa durante 20 min. Posteriormente se hace una maceración elevando la temperatura (@ 95°C) y presión autógena en una autoclave hermética de Acero Inoxidable (Parr) durante 48 hr. Después se procede a lavar el sólido formado, para eliminar los residuos de reactivos y sub productos que permanecen en el medio, dicha limpieza se hace exhaustivamente en un embudo Buchner mediante lavados sucesivos con lotes de 500 mL de agua bidestilada y desionizada, este proceso se repite 5 veces. El sólido obtenido se seca a temperatura ambiente.

El sólido seco resultante es una estructura de MCM-41 con los característicos poros hexagonales de silicio de este material, pero ocluidas por el agente templante, el cual debe ser eliminado junto con las trazas de agua almacenadas en los poros y el agua química asociada a la estructura porosa. Para eliminarlos se calcina el producto en una mufla, siguiendo una estricta rampa de calentamiento que se determinó en trabajos anteriores mediante estudios termogravimétricos (TGA).

3.1.5 Análisis Termogravimétrico. El análisis térmico gravimétrico (TGA-Thermo Gravimetric Analysis) es una técnica en la cual la masa de una sustancia es medida como una función de la temperatura ó tiempo, mientras la sustancia es sujeta a un programa de temperatura controlada. Los aparatos que se utilizan para TGA consisten esencialmente de una microbalanza sensible acoplada aún sistema electrónico de detección y un horno conectado aun programador de temperatura. Se establecen variables tales como: velocidad de calentamiento, intervalo de temperatura así como el flujo y composición de los gases [15].

El análisis térmico gravimétrico (TGA) consiste en la medición de la pérdida de peso del material en relación a un incremento de temperatura. Proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a variaciones de temperatura o de tiempo (cuando es operado en condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran una deshidratación o descomposición. Las curvas termogravimétricas son características de un material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura.

Los cambios de peso resultan de la formación de compuestos volátiles que originan un cambio de peso en la muestra. Los datos que se obtienen con esta técnica son muy útiles en la caracterización de materiales, termodinámica y cinética de las reacciones y transiciones que resultan de la aplicación de calor a los materiales. Usualmente el intervalo de temperaturas es desde Temperatura ambiente hasta 1200° C, en atmósfera inerte [15].

El peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura, utilizando para ello una termobalanza. Su operación consiste en colocar la muestra del material a analizar en un crisol o platillo y se introduce en un horno sobre un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en posición de cero, mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso del material causa una desviación del soporte, la cual es registrada. El brazo regresa a su posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos (tensores de posición) a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra.

Las curvas termogravimétricas pueden emplearse para hacer cálculos cuantitativos de la composición de un material en un intervalo de temperatura, solo si estos presentan en sus curvas una parte horizontal correspondiente a compuestos cuyas curvas de TGA no tienen parte horizontal, pero al final de cuentas este estudio tiene el objetivo de generar un procedimiento de calcinación (Rampa de Calentamiento) en función de temperaturas y tiempos específicos para eliminar el agua ocluida en los poros, el agua formada químicamente en la estructura y eliminar por completo el agente templante (al alcanzar su temperatura de fusión o descomposición), pero sin perjudicar la estructura principal de la MCM-41 con el fin de conseguir la estructura pura deseada, libre de impurezas e intacta. Durante este proceso el agente templante se descompone en CO₂, algunos NO_x y vapor.

Es preciso mencionar que a pesar de que la MCM-41 es inestable al vapor, las cantidades de vapor producidas mediante este proceso no la afectan, debido a que son

cantidades muy pequeñas y no pueden hacer ningún daño a la estructura hexagonal de finas paredes de silicio de la MCM-41 [18].

En el siguiente esquema se resumen la metodología para la obtención del material MCM-41.

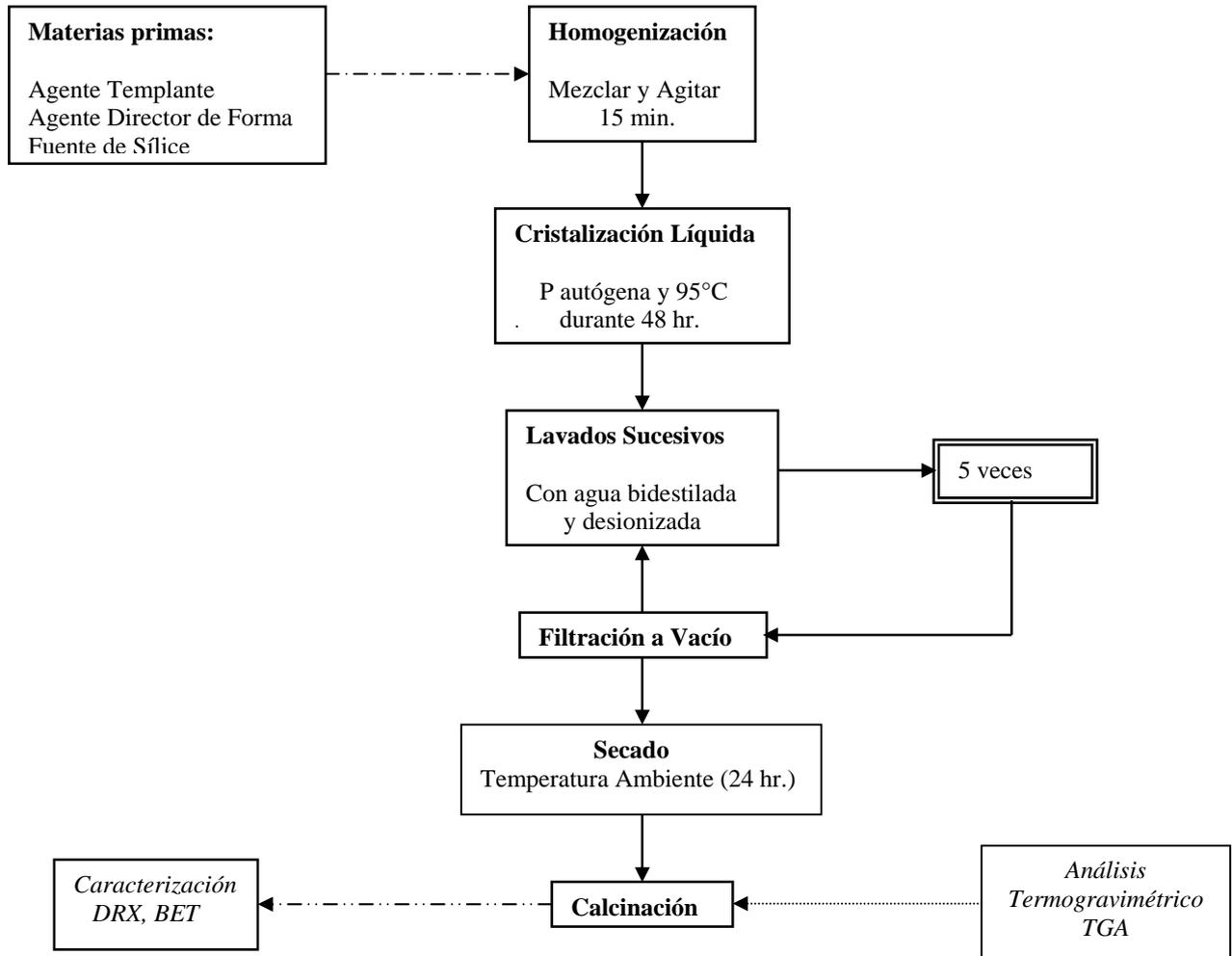


Diagrama 3.2: Diagrama de Flujo de la Secuencia de Síntesis del Material MCM-41

En esta etapa de la síntesis del soporte, se ha obtenido la materia prima principal: la MCM-41, la cual debe ser caracterizada mediante estudios de Difracción de Rayos X (DRX) y estudios texturales (BET) para determinar el tamaño, distribución y tipo de poro que presenta el lote obtenido de MCM-41, el cual debe apegarse a las reportadas en la literatura, ya que son las características fundamentales del material. Si las características del material obtenido coinciden con las propiedades del material citado en la literatura, usando los criterios de DRX

y BET, podemos asegurar que el lote obtenido es una estructura tipo MCM-41 y se le puede utilizar para la obtención de extruídos con fines catalíticos.

3.2 Estudio de la Morfología del Soporte.

Una vez sintetizado el tamiz molecular mesoporoso, debe seguirse un método bien establecido para demostrar que en verdad la estructura sea la deseada. En este trabajo se utilizaron tres técnicas para este fin: Difracción de Rayos X, Fisisorción de Nitrógeno y Microscopía electrónica. La caracterización del material fue hecha sucesivamente antes y después de las evaluaciones de estabilidad hidrotérmica.

3.2.1 Técnicas de Caracterización Estructural. Caracterización Físicoquímica del Material MCM-41.

En este apartado se hace una breve descripción de los principios teóricos de las técnicas de caracterización utilizadas específicamente al material mesoporoso MCM-41, con el fin de hacer más claras las interpretaciones de los resultados obtenidos.

3.2.1.1 Difracción de Rayos X.

El estudio de rayos X es una técnica de caracterización que permite determinar parámetros tan importantes como el grado de cristalinidad, la identificación de las fases cristalinas, el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características.

El principio de esta técnica radica en que los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvían los rayos X, originando patrones de difracción característicos a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Un cristal puede ser considerado como una agrupación ordenada y periódica de átomos o moléculas. Todos ellos al ser alcanzados por un haz de rayos-x, los difracta simultáneamente. En general, las ondas disipadas interfieren unas con otras anulándose, pero en ciertas direcciones se refuerzan para formar un nuevo frente de onda. Este fenómeno de interferencia constructiva es el que se conoce como Difracción.

A pesar de que el material MCM-41 no es estrictamente un material cristalino, se le puede caracterizar utilizando esta técnica debido a que su estructura ordenada puede originar (a ciertos ángulos) patrones de difracción de rayos X, por lo que se le puede considerar como una estructura pseudo-cristalina.

La técnica de difracción de rayos-x puede aplicarse tanto al análisis cualitativo como cuantitativo de muestras. A través de esta técnica, es posible identificar los compuestos

químicos que constituyen a la muestra, además de evaluar la proporción relativa de dichos compuestos y estimar el tamaño de sus cristales.

La DRX se basa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{Sen } \theta$$

Ley de Bragg

Donde:
n = número entero
l = longitud de onda
 λ = distancia interplanar
 θ = ángulo

la cual se utiliza para determinar el ángulo θ que forman los haces difractados con la superficie de un cristal, donde λ es la longitud de onda del haz incidente. Para ciertas sustancias cristalinas, la estructura cambia con la temperatura y resulta muy interesante comparar los distintos difractogramas después de los tratamientos térmicos. Así, para los fines perseguidos en este trabajo solo se aplicará el análisis cualitativo de las muestras a fin de determinar el tipo de estructura cristalina de las mismas.

El patrón de difracción de rayos-x de un material se debe al arreglo atómico de la muestra, es decir, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único, a excepción de algunos casos particulares. Así, para identificar un compuesto, la lista de distancias reticulares obtenidas experimentalmente, se compara con la de las tarjetas clasificadas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.), el cual contiene más de 16,000 patrones de difracción de Rayos-X clasificados y ordenados.

El Difractograma de Rayos-X puede alterarse tanto por efectos físicos e instrumentales, como por las características propias de la muestra. Los picos de difracción se ensanchan a medida que disminuye el tamaño de los cristales de la muestra.

La identificación de los picos característicos de los materiales se efectuó utilizando un aparato Siemens D-5000 del Instituto Mexicano del Petróleo, equipado con un monocromador con un tubo de radiación $\text{CuK}\alpha$.

Las muestras se colocan en un mortero y se reducen hasta formar un polvo, mismo que es colocado en un porta muestras el cual a su vez se coloca en el difractómetro. El intervalo utilizado para el análisis de estas muestras es de 2° a 10° de la escala 2θ .

3.2.1.2 DRX en el material Mesoporoso MCM-41.

Pareciera que la aplicación de la difracción de rayos X para la caracterización de un material prácticamente amorfo es aparentemente inapropiada, puesto que la difracción de rayos X se utiliza exclusivamente para obtener información de materiales cristalinos (como se ha explicado en el punto anterior). Sin embargo, el prerrequisito para la difracción de rayos

X es que los materiales que se analicen presenten un ordenamiento estructural de gran parte de su superficie, y puesto que la MCM-41 presenta una red hexagonal bien ordenada, es susceptible de ser analizada mediante DRX. Debido a la geometría de esta red, la MCM-41 puede ser acotada a una celda unitaria hexagonal con $a=b$ y $c=\infty$.

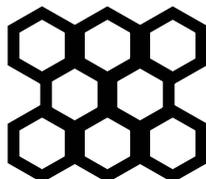


Figura 3.2: Geometría hexagonal de los poros en el material MCM-41. Esta es una esquematización a partir de una simulación dinámica. Fuente: Leofanti, G., M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturilli. *Catalysis Today*. 41(1998) 207.

Debido a los parámetros a y b los cuales se encuentran en cantidades de manómetros en vez de decenas de nanómetros, como usualmente se encuentran en los cristales comunes, los rayos X se difractan únicamente en ángulos pequeños. Por lo tanto la caracterización de la MCM-41 con difracción de rayos-X produce un difractograma con un número limitado de reflexiones, todas situadas a bajos ángulos (en el rango de 2 a 10° de la escala 2θ). Un ejemplo representativo puede observarse en la figura 3.3.

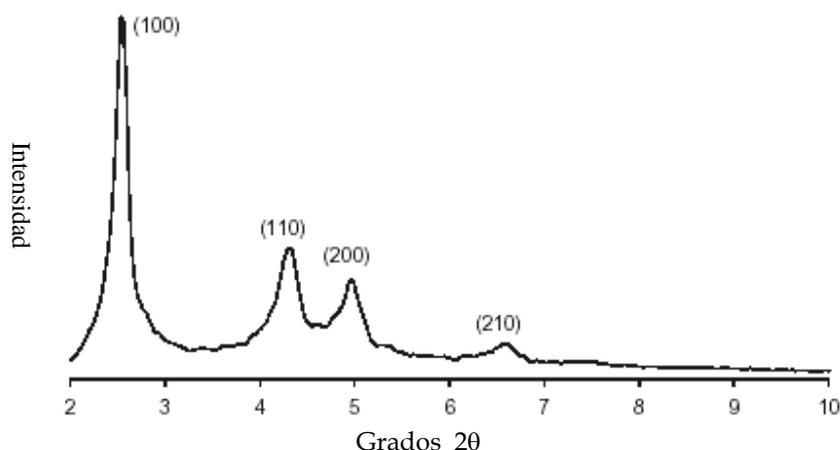


Figura 3.3: Difractograma de rayos X de MCM-41 que muestra 4 reflexiones, que pueden ser asignadas a la red hexagonal del material mesoporoso. Las reflexiones (100), (110) y (200) son bien definidas. (Radiación utilizada: $\text{Co K}\alpha 1$, con $\lambda = 0.1788970\text{nm}$). Fuente: J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992, 10834

Generalmente sólo 3 difracciones son bien definidas, que corresponden a (100), (110) y (200). Un pico de una cuarta difracción con una notablemente menor intensidad corresponde a la reflexión de (210), el cual solamente algunas veces esta presente. Cuando un material MCM-41 de una excepcionalmente alta calidad se sintetiza se puede observar en su difracción de rayos X un quinto pico de reflexión que corresponde a (300), el cual también puede observarse.

3.2.1.3 Determinación del espesor de pared.

De los ángulos de reflexión se puede calcular el tamaño de la unidad de cada celda hexagonal de la MCM-41 (los parámetros a y b) con estos valores y el diámetro de poro (determinado mediante la fisisorción de N_2) se puede calcular el espesor de las paredes de silicio (a_0), mediante la ecuación:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

Ecuación utilizada para determinar el espesor de pared (a_0).

El dato obtenido de esta manera es una buena medida de la calidad (estabilidad) del material mesoporoso MCM-41. Idealmente el espesor de las paredes de los poros debe ser cercano a 1.5 nm, pero se han obtenido valores tan bajos como de 0.8 nm. Los valores obtenidos de espesor de pared para la MCM-41 sintetizada en el laboratorio oscilan entre 1.1 y 1.7 nm. A medida que se hace mas gruesa la pared del poro, se obtendrá una mayor estabilidad en el material.

3.2.2.1 Fisisorción de N_2

Es uno de los métodos más comunes para la medición de áreas superficiales, volumen total de poros y distribución de volumen de poros. Existen dos tipos de adsorción, la física y la química; esta última se conoce como quimisorción. En la adsorción física las moléculas adsorbidas se mantienen unidas a la superficie del adsorbente, fundamentalmente por el mismo tipo de fuerzas que existen entre las moléculas del gas a presión elevada, conocidas como fuerzas de Van der Waals. La adsorción física se caracteriza por un calor de adsorción comparativamente bajo y para la mayoría de los gases dicho calor de adsorción es comparable en magnitud al calor de licuefacción. En la adsorción física la capa adsorbida tiene con frecuencia un espesor mayor a una molécula, por lo que se puede deducir que frecuentemente esta formada por varias capas.

La quimisorción supone una reacción química entre las moléculas adsorbidas entre las moléculas o átomos de la superficie del adsorbente. A diferencia de la adsorción física, la saturación completa de la superficie da como resultado (en el caso de la quimisorción) únicamente una capa monomolecular. El calor de adsorción de la quimisorción es mucho mayor que el calor de una adsorción física.

La técnica de Adsorción de N_2 se basa en la adsorción física (fisisorción) de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se determina la cantidad de N_2 gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

3.2.2.2 Clasificación de Isotermas de Adsorción

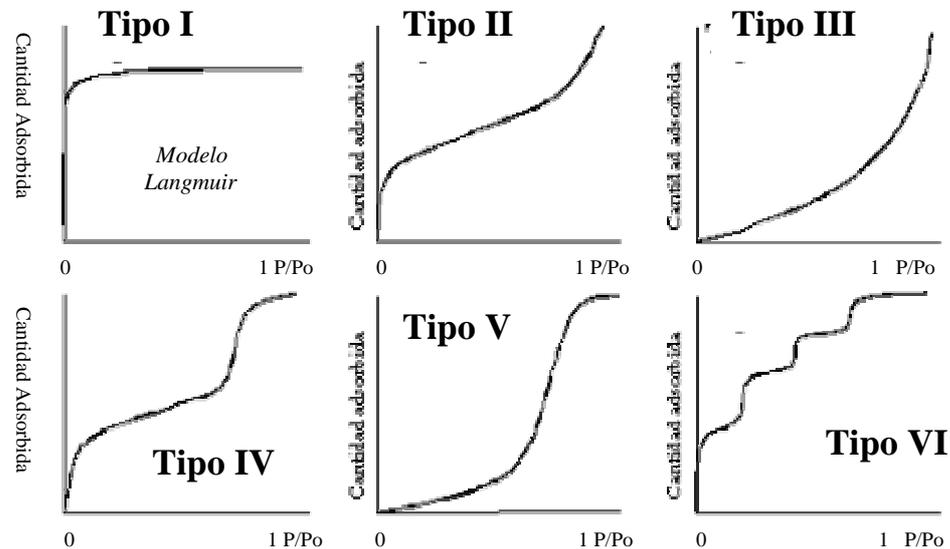


Figura 3.4: Tipos de Isotermas de Adsorción en la clasificación de la IUPAC. Fuente: Gregg, S.J., K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.

La técnica utilizada para la obtención de estas propiedades comprende dos etapas:

1. La desgasificación de las muestras
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.

En la adsorción física, también conocida como Fisorción o adsorción de Van der Waals pueden intervenir tres fenómenos:

1. *adsorción monomolecular (unimolecular)*
2. *adsorción multimolecular (polimolecular)*
3. *condensación en poros o capilares.*

Los investigadores S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming and E. Teller, en su trabajo han clasificado a las isotermas de adsorción en 6 tipos característicos que se muestran en la figura 3.4 y de

los cuales se conocen ejemplos (tabla 3.2), y dicha clasificación se ha adoptado por la IUPAC para clasificar las curvas.

Tabla 3.2. Descripción de los Tipos de Isotermas de Adsorción.

TIPO DE ISOTERMA	EJEMPLO ADSORBATO, ADSORBENTE, TEMPERATURA (K)	CARACTERISITCAS
TIPO I (Langmuir)	Amoniaco-carbón 273 K	Aumento rápido de adsorción al aumentar la Po hasta alcanzar el límite; se obtienen cuando la adsorción es solamente de una capa. Comúnmente encontrada en sólidos que tienen poros finos
TIPO II (forma sigmoide)	Nitrógeno-gel de sílice- 77 K	Son los más frecuentes, representan una adsorción física multicapa sobre sólidos no porosos.
TIPO III	Bromo- gel de Sílice 352 K	Se distinguen por calores de adsorción < calor de licuefacción de adsorbato, se adsorbe fácilmente debido a que la interacción es fuerte
TIPO IV	Benceno-gel de oxido férico - 323 K	Indica la existencia de adsorbentes porosos con radios de poro entre 15-1000Å, el aumento de la pendiente a presiones elevadas indica mayor cantidad de adsorbato en los poros llenados.
TIPO V	Vapor de agua-carbón 373 K	Se obtienen cuando hay pequeñas interacciones potenciales entre el adsorbato y el adsorbente.
TIPO VI	--	Es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

3.2.2.3 Determinación del área específica:

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área. Cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. El cálculo del área específica para materiales sólidos, se realiza con base en el volumen del gas adsorbido que corresponde a una monocapa molecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido.

La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método de BET, en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables por la condensación de vapores.

3.2.2.4 Método BET (Brunauer, Emmett y Teller).

El método de BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las

moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interface entre el gas y el sólido, dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción.

El área superficial del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), el cual se determina graficando la ecuación: $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$ en función de P/P_0 , para la región lineal de la ecuación de BET (generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo

La ecuación para la isoterma de BET es:

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

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato)

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones SPT

V_m = Volumen del N_2 que corresponde a la formación de una monocapa completa

C = Constante = K_1/K

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas \leftrightarrow nitrógeno líquido)

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realiza generalmente mediante la saturación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con la muestra. El uso de un gas para efectuar este tipo de medidas esta basado en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método BET, el cual es una interpretación basada en un modelo de los datos que constituyen una isoterma de adsorción.

El área superficial depende de la composición de la muestra y en particular del número y la naturaleza de las fases presentes. En materiales porosos, la forma del poro y el área específica están generalmente relacionadas entre sí.

El área específica se refiere al área que posee una interfase existente entre el medio ambiente y el sólido y se expresa en unidades de área sobre masa (m^2/g). Se determina mediante una isoterma de adsorción de nitrógeno a $-196^\circ C$, de la cual se obtiene el volumen de la monocapa, utilizando la ecuación de BET en la región lineal que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.04 - 0.35 de presión relativa; con el volumen de la monocapa y conocida el área transversal de la molécula de nitrógeno se calcula el área específica.

3.2.2.5 Fenómeno de Histéresis.

Las isothermas constan de un proceso de adsorción y un proceso de desorción. Cuando el camino de desorción no coincide con el de adsorción se produce histéresis.

Estas isothermas, que nos informan directamente del volumen adsorbido a una determinada presión nos permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, los calores de adsorción, etc.

Un proceso presenta histéresis cuando se obtienen dos valores de presión relativa para un valor determinado de volumen adsorbido.

Una explicación para el fenómeno de histéresis la da la teoría e la condensación capilar. Se dice que hay histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la isoterma de desorción como se muestra en la figura 3.5.

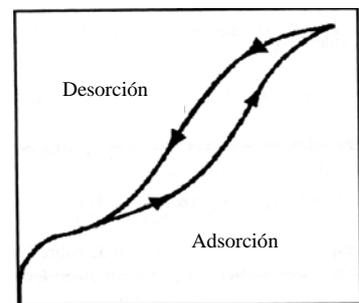


Figura 3.5: Representación gráfica del fenómeno de histéresis. Fuente: Gregg, S.J., K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.

Una explicación de este fenómeno es relativa al ángulo de contacto: el ángulo de contacto durante la adsorción cuando el líquido avanza sobre una superficie seca, es generalmente mayor que el ángulo de contacto durante la desorción, en la que el líquido se va retirando de una superficie mojada.

En la ecuación de Kelvin es evidente que la presión por debajo de la cual se evapora un líquido de un capilar es más baja que la presión necesaria para que ocurra la condensación capilar.

Otra teoría que explica el fenómeno de la histéresis supone que hay dos tipos de poros, los dos con su respectiva distribución de tamaños. El primer poro tiene forma de "V" y se llena y vacía de manera reversible. El otro tipo tiene una entrada estrecha y dentro es relativamente ancho. Se supone que estos poros en forma de tintero se llenan completamente cuando se alcanza el valor de p/p_0 igual al interior y exterior del poro, pero una vez que están llenos retienen el contenido hasta que p/p_0 no disminuya hasta alcanzar el valor que corresponde al radio del cuello pequeño del poro.

3.2.2.6 Clasificación de los tipos de histéresis. (Loops de Histéresis)

Existen dos tipos de clasificación para los ciclos (también conocidos por su nombre en inglés: "loops") de histéresis obtenidos de análisis texturales de Fisorción en materiales con

distintas porosidades; una clasificación la ha dado Boer y la otra la IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry).

3.2.2.6.1 Clasificación según de Boer: A presiones relativas de casi 0.30, de Boer [9] ha identificado cinco tipos de histéresis, las cuales están relacionadas con varias formas de poro, los cinco tipos de histéresis idealizadas, se muestran en la Fig. 3.6:

En la clasificación de de Boer se obtienen gráficas de isoterma de Adsorción/Desorción de 5 tipos clásicos que se muestran en la figura 3.6.

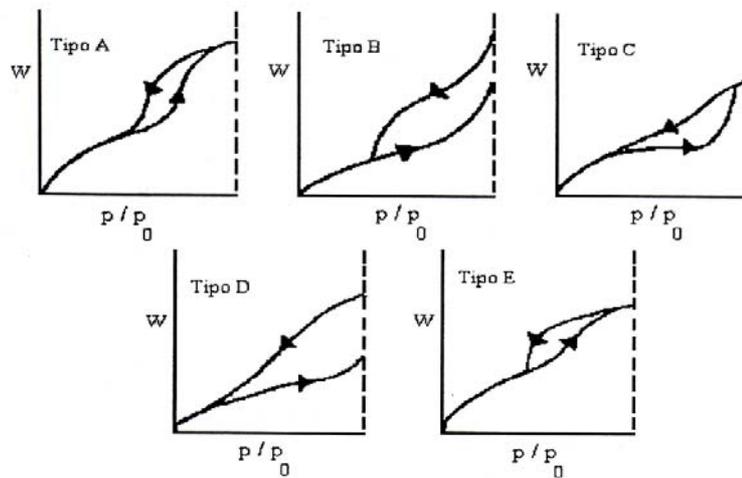


Fig. 3.6: Tipos de histéresis según la clasificación dada por de Boer

Tipo A: Este tipo de histéresis es atribuida principalmente para poros cilíndricos abiertos por ambos lados, y de acuerdo a Cohan [5], la histéresis del tipo A es causada por la condensación producida en un menisco cilíndrico con un radio de curvatura igual al radio del poro, menos el grosor de la película previamente condensada.

Tipo B: Este tipo de histéresis esta asociada con poros del tipo "corte" o el espacio entre placas paralelas.

Tipo C: Esta forma de histéresis es producida por una mezcla de poros del tipo "piramidal" y de "cuña" con terminaciones abiertas.

Tipo D: Estas histéresis son producidas por poros del tipo "piramidal" y de "cuña" pero con cuellos estrechos en uno o ambos lados.

Tipo E: Los resultados de este tipo de histéresis son por la presencia de poros del tipo "cuello de botella", para poros de esta forma, el vaciado de la porción ancha será retrasada durante la desorción, hasta que los cuellos estrechos puedan ser evaporados primero. Por lo

tanto, las curvas de desorción exhiben una pequeña pendiente a altas presiones relativas y una pendiente grande que corresponde al vaciado de la parte ancha de los poros.

3.2.2.6.2 Clasificación según la IUPAC: A fin de evitar confusiones con la clasificación original propuesta por de Boer, la IUPAC ha hecho una nueva clasificación de los ciclos de histéresis en su manual "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with special referente to the determination of surface area and porosity" publicado por la comisión 1.6 de la IUPAC; las histéresis son ahora designadas como H₁, H₂, H₃ y H₄, pero es evidente que los primeros tres tipos corresponden a los tipos A, E y B respectivamente, de la clasificación original, mientras que los tipos H₁ y H₄ representan tipos extremos, la forma de las isotermas de adsorción y desorción en la clasificación original son casi verticales y paralelas durante un rango apreciable de gas adsorbido, mientras que en la reciente clasificación estas son casi horizontales y paralelas sobre un amplio rango de presiones relativas. Los tipos H₂ y H₃ pueden ser considerados como intermedios entre los dos extremos.

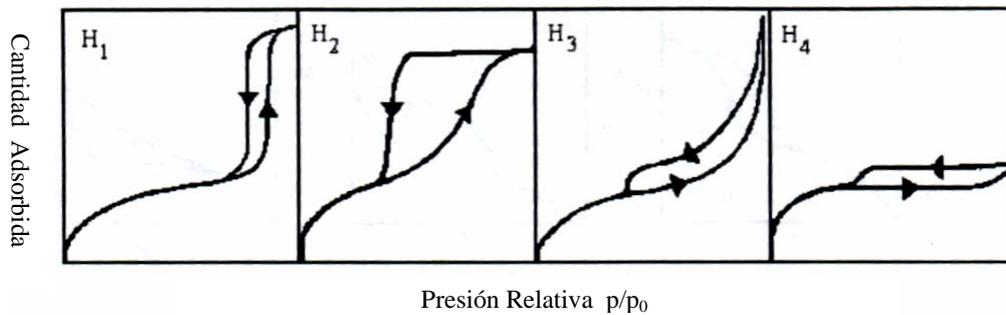


Fig. 3.7: Tipos de histéresis según la clasificación dada por la IUPAC Fuente: Sing, K.S.W. Pure Applied Chemistry. 57 (1985).

Como se señaló anteriormente, las formas de los ciclos de histéresis son asociadas con las estructuras de poro específicas. Por eso, el ciclo tipo H₁ es a menudo obtenido con aglomerados o partículas esferoidales compactas de un tamaño bastante uniforme y ordenado.

Algunos sistemas corpusculares (ciertos geles de sílice) tienden a ocasionar los ciclos de histéresis del tipo H₂, pero en estos casos la distribución de tamaño de poro y la forma no es bien definida. Para los tipos H₃ y H₄ se han obtenido con adsorbentes que tienen poros del tipo "corte" o partículas de placas similares (en el caso de H₃). La isoterma tipo 1 esta asociada con H₄ y es, por supuesto, indicativo de microporosidad.

3.2.2.7 Determinación de volumen de poro:

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros del soporte se determina con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a la presión de saturación de N_2 gaseoso, una vez conociendo el volumen de las moléculas de N_2 .

A partir de la isoterma de adsorción, es posible determinar el número de moléculas de gas requeridas para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de adsorbato (fisisorción). Si el área ocupada por una molécula es conocida, el área superficial del sólido se calcula a partir del número de moléculas de gas absorbidas, mediante métodos gravimétricos o volumétricos.

3.2.2.8 Distribución de diámetro de poro:

Estimar el tamaño de los poros es sumamente importante, debido a que en los poros se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico, por lo tanto, es necesario saber si los poros son de un tamaño, que permita a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos. La información sobre el tamaño de poros presentes en el sólido y su población proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

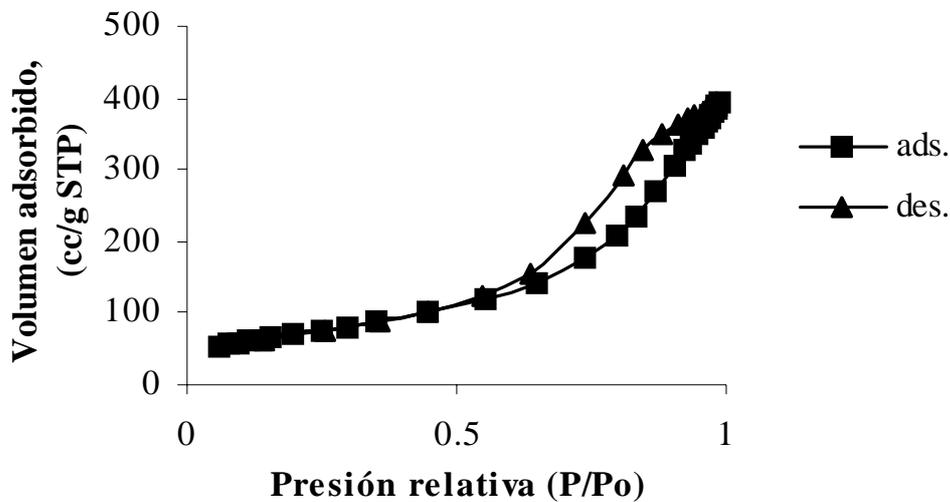


Fig. 3.8: Volumen adsorbido a diferentes presiones relativas en una muestra de MCM-41

El volumen de los poros correspondientes a diferentes radios se determina por la cantidad de N_2 desorbido (ver figura) a diversas presiones relativas (P/P_o). La diferencia de la curva en función del radio proporciona la distribución de tamaños de poros.

El rango de diámetro que se determina con la técnica de fisisorción de N₂ es de 20 – 600 Å ó 2 a 60 nm (donde los microporos son del diámetro menor de 20 Å, los mesoporos son del diámetro entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm) y los macroporos tienen un diámetro mayor a 500 Å ó 50 nm).

3.2.2.9 Método BJH.

El método BJH (Barret, Joyner, Halenda) se utiliza para relacionar la presión parcial P/P₀ con el tamaño de poro que se desocupe, considerándose un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable.

Puede suceder que el poro de radio r_c no este lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t) y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - t$$

A su vez el radio libre esta relacionado con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin, por lo que:

$$r_c - t = \frac{2\tau\omega\cos a}{RT\rho\ln(P/P_0)}$$

Donde:

ρ = Densidad del adsorbato (se considera igual numéricamente a la de la fase líquida de N₂)

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/g mol)

τ = Tensión superficial del adsorbato (suponiéndose igual a 8.85 ergs cm² para la fase líquida de nitrógeno).

a = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero)

T = Temperatura del análisis en grados Kelvin (77.2 K)

R = Constante universal de los gases (8.314*10⁷ erg / K mol).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación se reduce a:

$$r_c - t[\text{Å}] = \frac{-9.52}{\ln(P/P_0)}$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica entre el espesor, capa adsorbida de nitrógeno, y la presión relativa, siendo igual a:

$$t[\text{Å}] = \frac{-3.54}{\left[\frac{-5}{\ln(P/P_0)}\right]^{1/3}}$$

La otra característica que se utiliza frecuentemente para describir la estructura porosa de los sólidos es el diámetro de poros promedio (D_{pp}).

Wheeler [15] desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados y que tienen el mismo rpp (radio de poro promedio) y la misma longitud.

Dicha ecuación es:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S}$$

Ecuación de
Wheeler

Donde:

V = Volumen de poros por 1 g de sólido
S = Área superficial por 1 g de sólido

Con el diámetro de poro y el volumen de poro se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño. Podemos observar la distribución de volumen de poros.

El volumen de poro se refiere al vacío interno total por unidad de masa de catalizador, repartido en una distribución de diámetros de poro, el cual se calcula a partir de la curva de desorción del adsorbato (curva de histéresis), mediante la Ley de Kelvin. La distribución de diámetro de poro se refiere al porcentaje con respecto al volumen total máximo que ocupan poros de distintos diámetros y se determina a partir de la curva de histéresis.

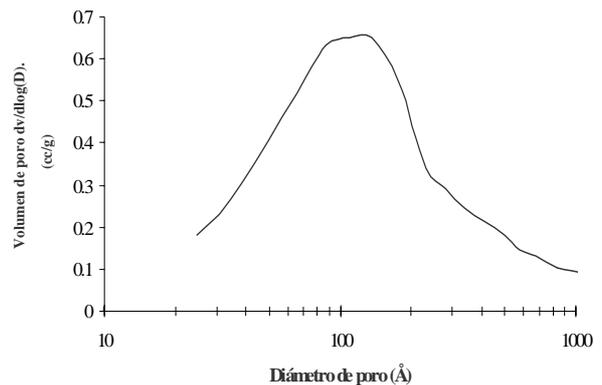


Fig. 3.9: Gráfica Típica de una distribución de tamaño de poro homogénea, a partir de una muestra de MCM-41. Volumen de poro vs. Diámetro de poro en escala logarítmica.

3.2.3 Fisisorción de N_2 en MCM-41

En los estudios de fisisorción de nitrógeno se analizaron las propiedades texturales del material MCM-41 sintetizado en el laboratorio: área superficial, volumen de poro, tamaño de poro (distribución) y geometría del poro. En el presente trabajo se determinó el área específica, volumen de poro y diámetro de poro en un equipo Micrometrics, modelo ASAP-2000 del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP).

La técnica también discrimina en la cantidad de superficie de área medida asociada con poros de diferentes tamaños, ya sean micro, meso o macro poros. Un isoterma típico de nitrógeno para la MCM-41 se muestra en la figura 3.10.

Tanto las curvas de adsorción (línea continua) como la desorción (línea punteada) pueden observarse. Se pueden discriminar 5 diferentes regiones de esta gráfica. A muy bajas presiones relativas (P/P_0) una gran cantidad de nitrógeno se vuelve fisisorbido (región I). La fisisorción de nitrógeno a ésta baja presión es usualmente asignada a la condensación de nitrógeno dentro de los microporos del material.

Pero, como se mencionó anteriormente, la MCM-41 es un material exclusivamente mesoporoso que no contiene ningún micro poro, por lo tanto el proceso que se lleva a cabo en la región I es un adsorción de una monocapa de nitrógeno en la superficie de la estructura de MCM-41 (tanto como en la superficie externa como en el interior de los mesoporos) debido a que el área superficial es muy alta y la adsorción de monocapas concomitantes requieren una gran cantidad de nitrógeno.

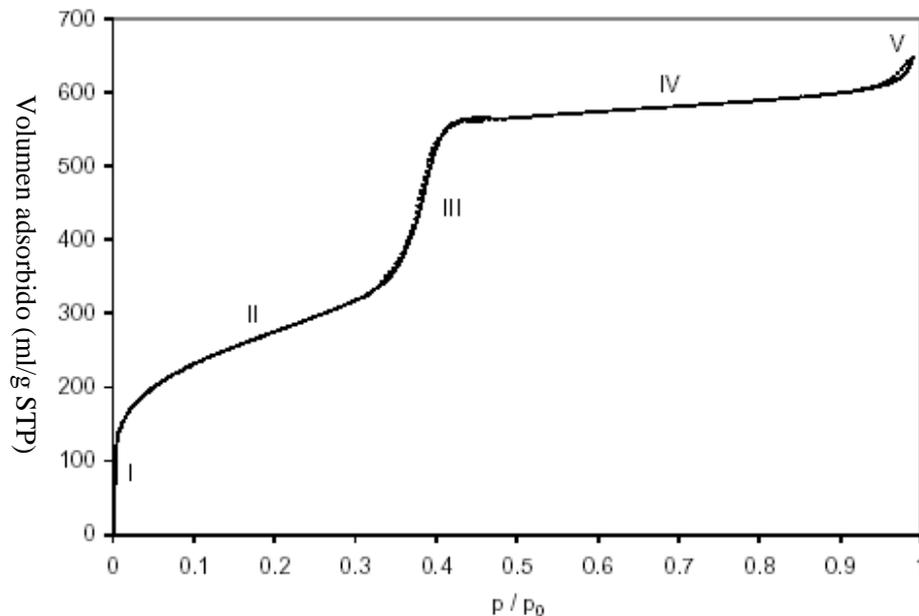


Fig. 3.10: Isoterma de Adsorción de Nitrógeno para una muestra de MCM-41. Temperatura = -196°C

Una vez que la adsorción de las multicapas de nitrógeno empieza a desarrollar presiones relativas de nitrógeno superiores, se presenta una nueva área en la gráfica (región II). También en este caso tanto la superficie externa como el interior de los mesoporos contribuyen al proceso de fisisorción. Por lo tanto, los datos obtenidos en esta parte de la isoterma se utilizan para el cálculo del área superficial del material con el método desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (método BET). El área superficial calculada alcanza aproximadamente 1000 m²/g para materiales MCM-41 de silicio utilizados en esta investigación.

A una presión relativa de nitrógeno de aproximadamente 0.37 ocurre un incremento repentino en la cantidad de nitrógeno adsorbido lo cual corresponde a la región III. Este incremento es causado debido a la condensación capilar del nitrógeno dentro de los mesoporos, esto quiere decir que los mesoporos de la MCM-41 se llenan repentinamente de nitrógeno líquido, simultáneamente que el menisco de la película de nitrógeno líquido al interior de los mesoporos se vuelve termodinámicamente inestable a esta presión. La ecuación de Kelvin relaciona el diámetro de poro de un material con una presión relativa a la cual ocurre la condensación capilar. Debido a que el llenado de los mesoporos se presenta solamente en un pequeño rango de presiones relativas ($P/P_0 \approx 0.34 - 0.40$) Los poros asociados con este proceso deben por lógica estar en tamaños cercanos o iguales (lo cual es ciertamente evidente en la figura 3.10). Una posterior deducción de esto es el hecho de que la curva de desorción casi coincide completamente con la curva de adsorción en este rango de presiones, lo cual proporciona un muy pequeño ciclo de histéresis (el término ciclo se refiere al a diferencia entre las curvas de las isotermas de adsorción y desorción). Además, la

forma de las curvas y el ciclo de histéresis son muy características para mesoporos cilíndricos, los cuales están relacionados con la construcción de la estructura de la MCM-41 de estructura hexagonal.

Cuando los mesoporos se han llenado complemente de nitrógeno solamente permanece accesible la superficie externa de la MCM-41 para la adsorción de nitrógeno. Por lo tanto la región IV se asocia con la adsorción multicapa de nitrógeno en la superficie externa de la MCM-41. La poca inclinación de las curvas de esta región indica que el área superficial externa de la MCM-41 es relativamente pequeña. En este sentido Voegtlin [13] y colaboradores determinaron que el área superficial de la MCM-41 con los poros totalmente llenos (de templante) tiene un valor de solamente 10 m²/g.

Finalmente, a presiones relativas cercanas a 1 el nitrógeno nuevamente se adhiere a la muestra en las protuberancias de la misma lo cual provoca un pequeño ciclo de histéresis con la subsiguiente desorción de nitrógeno (región V). Estas características se pueden atribuir a la condensación de nitrógeno dentro de los sitios intersticiales entre las partículas de MCM-41.

A partir de las curvas de adsorción y desorción se pueden calcular las distribuciones de poro de acuerdo con el método de Barrett, Joyner y Halenda (método BJH).

Éste método es muy apropiado para estudiar cambios en los diámetros del poro del catalizador durante su preparación. En artículos recientes, existe un debate acerca de la precisión de los valores absolutos obtenidos para el diámetro de poro. La distribución de tamaños de poro calculados a partir de la isoterma de la figura 3.10 y se muestra en la figura 3.11.

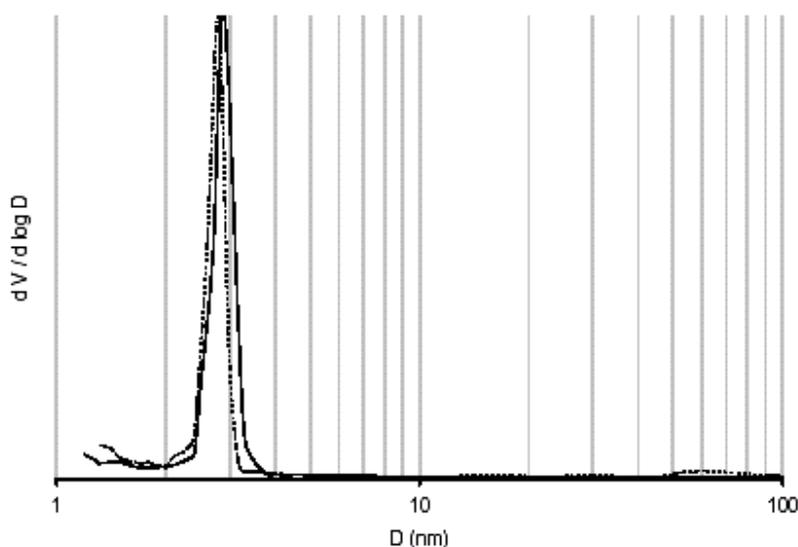


Fig. 3.11: Distribución del tamaño de poro en una muestra de MCM-41. La línea continua corresponde a la adsorción y la línea punteada a la desorción. Nota: la escala del diámetro de poro es logarítmica

Se debe observar que en el eje horizontal, el cual corresponde al diámetro de poro, se encuentra en escala logarítmica. Se obtiene una distribución de poro muy cerrada que corresponde a diámetros alrededor de 2.7 nm (27 Å) para la MCM-41. Se han obtenido resultados prácticamente similares a partir de datos de adsorción y desorción. Además, los mesoporos grandes (poros que se encuentran entre 2 y 50nm ó 20 y 500 Å) y macroporos (> 50nm ó 500 Å) (ver Tabla 2.1 Secc. 2.2.3) no están presentes en la estructura del material MCM-41 preparado en el laboratorio. Además, para la determinación más exacta de micro poros es necesario utilizar equipo más sensible o un análisis de fisisorción con el método de graficación t [18].

Con el método "t - plot" el volumen de nitrógeno adsorbido al interior de los poros puede determinarse con el resultado del valor del área superficial del microporo, la cual puede calcularse. De cualquier forma, debido a las variaciones geométricas (como pueden ser la formación de capas de moléculas de nitrógeno al interior de los microporos las cuales desvían fuertemente el llenado ideal) asociadas al área superficial calculada deben considerarse como un área superficial de microporos "aparente", puesto que la "verdadera" área superficial del microporo debe ser mayor. Sin embargo, cuando el volumen de nitrógeno adsorbido al interior de los microporos tiene un valor conocido puede ser

calculada el área superficial total en tanto meso como macro poros y en la superficie externa. Para este propósito se utiliza el “t - plot”.

El t - plot para la muestra de material tipo MCM-41 sintetizada en el laboratorio se muestra en la figura 3.12. Se utiliza un número limitado de datos para graficar cuando se construye la curva.

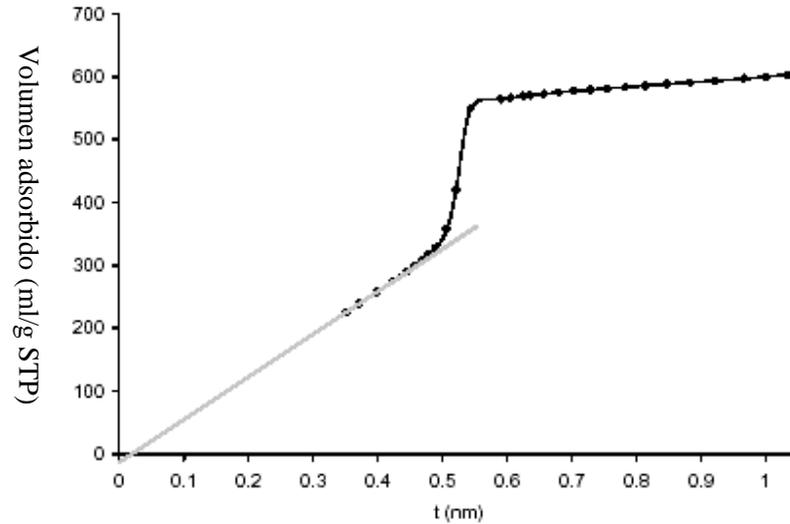
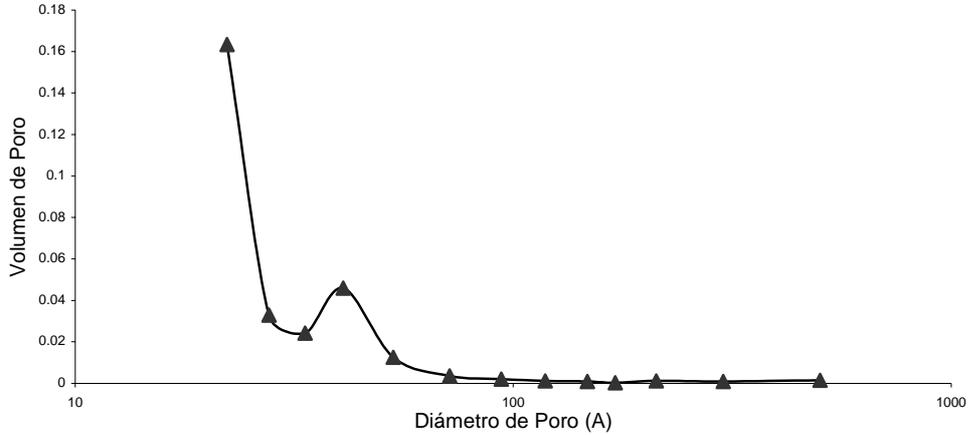


Fig. 3.12: Representación del t-plot para la MCM-41. Los puntos negros son datos experimentales. La línea gris ha sido ajustada a partir de los pocos primeros datos y ha sido extrapolada hasta $t=0$.

Idealmente, una línea continua puede ser ajustada a través de los primeros puntos de esta curva. Afortunadamente, esto se puede hacer en la gráfica para la MCM-41. Esta línea (en gris) también se muestra en la figura 3.12 y se ha extrapolado hasta el valor de $t=0$. La intersección de esta línea con el eje Y proporciona un volumen de nitrógeno adsorbido al interior de los microporos. Se ha observado que en el caso en el que se obtengan volúmenes de poro negativos, como en el de la MCM-41 este valor no tiene ningún sentido desde el punto de vista físico. Sin embargo tomando en cuenta que la limitada cantidad de puntos utilizados para construir la gráfica le dan a esta técnica un amplio margen de error, de aproximadamente el 5%, por lo que el valor negativo obtenido (-0.006 ml/g) es aceptable,

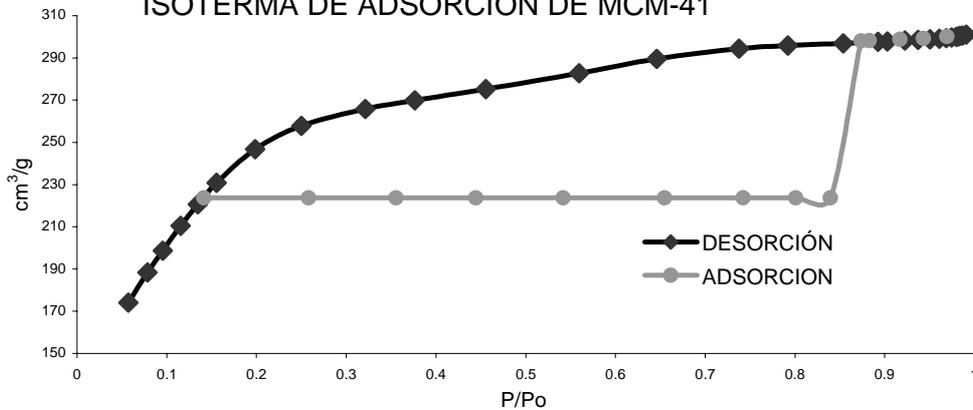
puesto que se encuentra muy cercano al volumen de micro poro esperado (0 ml/g).

VOLUMEN DE DESORCION DE MCM-41



Como resultado de ésta omisión podría ser que las grandes superficies BET se han interpretado erróneamente como prueba de la alta calidad de este material como soporte para catalizadores mesoporosos, ya que de hecho (parcialmente) haya ocurrido un colapso de la estructura.

ISOTERMA DE ADSORCIÓN DE MCM-41



3.3 Microscopía Electrónica

El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto, debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Å. La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios es de alrededor de 0.5 Å.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos, disponen de un cañón que emite electrones que chocan contra la superficie de la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, de manera que se tiene que hacerse un vacío casi total del microscopio y un sistema que registra y muestra la imagen aumentada que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy,) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscopy,). Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones (1 a 50 KeV), de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Existen varios tipos de señales electrónicas emitidas por la superficie de la muestra expuesta al haz incidente, pero las más utilizadas para esta técnica son los electrones retrodispersados; con valor de energía cercano al de los electrones del haz incidente (80 a 90 %) y electrones secundarios; de baja energía (< 50eV). Los electrones retrodispersados y secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situados a los lados de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un pixel en un monitor de televisión; cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del pixel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 100, 000 veces o más, produciendo imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto

Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen aumentada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, se pueden determinar las variaciones de composición química e identificar las diferentes fases, en base a los cambios de contraste de la imagen obtenida.

El microscopio electrónico tiene la capacidad para proporcionar información muy diversa, sobre la estructura, textura, composición química, orientación y cristalinidad, entre otros aspectos, de diversos

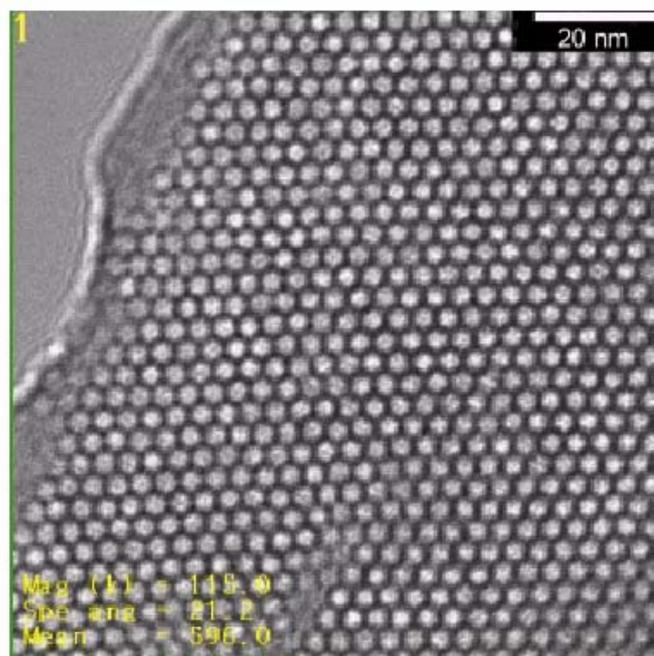


Fig. 3.13: Micrografía TEM de una muestra de MCM-41 en la que se pueden ver bien definidas las celdas de forma hexagonal que forman la estructura en forma de panal del material. [16]

materiales: esto es debido a la variedad de procesos que ocurren cuando un haz electrónico interactúa con la materia la cual puede transmitir, difractar o retrodispersar el haz de electrones primarios. Al hacer esto, genera información muy valiosa sobre las propiedades físicas y químicas del material. Posteriormente, las señales (fotones, rayos X, pérdida de energía, etc.) pueden detectarse por medio de dispositivos adecuados. En el MET 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 esencialmente monocromático, con una longitud de onda aproximada igual a $\lambda = 150 \text{ V}$ donde V está en volts.

El MET consiste de lentes condensadores que condensan el haz de electrones hasta un pequeño diámetro sobre la muestra y finalmente, lentes proyectoras que amplían aún más y proyectan la imagen sobre la pantalla o sobre una placa fotográfica.

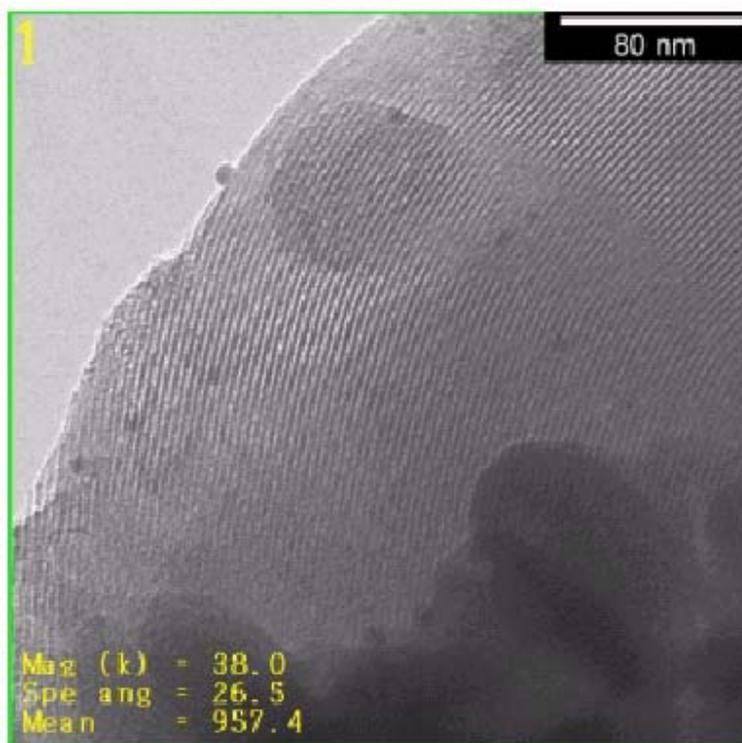


Fig. 3.14: Micrografía TEM de una muestra de MCM-41 en la que se aprecian los mesoporos en la matriz de silicio. [16]

La morfología y el estado de agregación de los materiales sintetizados se determinaron mediante microscopía electrónica en un microscopio electrónico JOEL 100 CX, equipado con una unidad STEM y un detector Si / Li (Tracor Northern 5500) del Instituto mexicano del Petróleo (IMP).



Fig. 3.15: Micrografía de MCM-41 en la que se aprecian los mesoporos en la matriz de silicio y el arreglo tipo panal. Esta Micrografía corresponde al material sintetizado experimentalmente.

En la Figura 3.15 se presenta una de las Microfotografías tomadas en el IMP al material MCM-41 que se sintetizó en este trabajo experimental. En la Micrografía se puede observar los puntos básicos del material MCM-41: el ordenamiento de la estructura, que se observa por la forma repetitiva de la matriz hexagonal que lo forma, y que se puede distinguir en las zonas de alto contraste. También se puede distinguir la formación de las paredes de silicio regulares y sin fracturas o inconsistencias estructurales, lo cual es una buena señal de que la síntesis que se llevó a cabo del material MCM-41 fue exitosa y consistente con las imágenes obtenidas por otros investigadores (Fig. 3.14).



Fig. 3.16: Micrografía TEM de una muestra de Ti-MCM-41 en la que se aprecia la alta densidad de las paredes que le confiere el Ti, pero sin afectar la morfología hexagonal del material.

En la Figura 3.16 se observa una Micrografía tomada en el IMP a una muestra de Ti-MCM-41 sintetizado también en este trabajo experimental, en el que la adición de Titanio a la estructura tiene como resultado una mayor densidad de las paredes de la estructura, razón por la cual en la Figura 3.16 se observan con mayor definición y contraste las celdas hexagonales, ya que el Titanio refuerza las paredes, pero además las hace más pequeñas, por lo que si se comparan las imágenes experimentales (Fig. 3.15 y 3.16) se puede observar que los poros hexagonales de la figura 3.15 son de mayor tamaño que los poros de la Fig. 3.16

debido a que la adición de Titanio hace que las paredes sean de mayor espesor (razón por la cual son más definidas) y dicho aumento de espesor repercute en una disminución del tamaño de poro (que se corroboró con los estudios BET).

Capítulo 4

Sección Experimental II: Estudio de Estabilidad Hidrotérmica.

Sección Experimental:

II Estudio de Estabilidad Hidrotérmica.

4. Estudio de Estabilidad Hidrotérmica en el material MCM-41.

El aspecto más importante del material MCM-41 es que presenta una estructura ordenada con un arreglo uniforme de mesoporos que forman una matriz hexagonal de tipo panal de abejas. La MCM-41 tiene grandes porciones huecas, debido tanto a la presencia de los mesoporos y a las zonas adjuntas de baja densidad. Como resultado la MCM-41 despliega una enorme superficie específica de aproximadamente 1000 m²/g y tamaños de poro de 20 a 100 nm y una estabilidad térmica hasta los 1373 K (1100° C) en condiciones secas y de hasta 1073 K (800° C) en condiciones de vapor saturado [1]. Esta propiedad hace al material MCM-41 muy atractivo especialmente para su uso como soporte para catalizadores petroquímicos heterogéneos. Además, debido a que la MCM-41 contiene exclusivamente mesoporos, puede proporcionar acceso a dichas cavidades a moléculas de gran tamaño y además atenuar los problemas de difusión, los cuales son frecuentemente obstáculos en los materiales mesoporosos tales como las zeolitas. Debemos mencionar que, de cualquier forma, la naturaleza unidimensional así como la relativamente alta área de los mesoporos (la cual usualmente se extiende sobre varios cientos de nanómetros) puede también ocasionar limitaciones de transporte. Además, se tienen que considerar las condiciones críticas impuestas a los tamices moleculares. Es sabido que la estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica (capítulo 2) son parámetros cruciales para la posible aplicación de estos materiales. Los polvos son usualmente transformados en esferas, extruídos o anillos que difícilmente toleran las extremas condiciones de reacción y regeneración.

Como se expuso anteriormente, existe una demanda creciente a nivel mundial de combustibles líquidos. Aunado a que estos combustibles sean limpios y poco contaminantes, en el caso de México, se complica aún más con el incremento en el uso de Crudo Pesado (capítulo 1), el cual tiene un mayor contenido de azufre. Existe diversa información que sugiere que las zeolitas (actualmente utilizadas en la HDS de Diesel) no son totalmente efectivas para la hidrodesulfuración de las especies refractarias del diesel, debido a su microporosidad, por lo que la solución mas adecuada a este problema es utilizar un soporte mesoporoso de las características del material MCM-41.

Es cierto que el diámetro de los poros de las zeolitas pueden ser incrementados por dealuminación pero los mesoporos resultantes son esencialmente aglomeraciones con gran número de defectos en un área muy reducida y, por ende, hay ausencia de uniformidad en el tamaño de poro y funcionalidad catalítica, debido a esto, la MCM-41 se presenta como una excelente alternativa para sustituir a los soportes tradicionales de HDS.

El gran tamaño de poro de la MCM-41 la sitúa en el rango de material mesoporoso, con lo cual moléculas de gran tamaño, como el Dibenzotiofeno la cual es la especie sulfurada que debe ser removida del Diesel, que puede cubrir un área de 8.0 por 12.2 \AA ; además se deben considerar las moléculas de mayor tamaño como Benzotiofenos sin sustituciones en la posición 2- ó 7-, Dibenzotiofenos (DBT) sin sustituciones en la posición 4- ó 6-, Dibenzotiofenos (DBT) con una sustitución en la posición 4-, Dibenzotiofenos (DBT) con sustituciones en las posiciones 4- y 6-. Esta característica de la molécula del DBT puede direccionar la selección del soporte catalítico para la HDS del Diesel, ya que el tamaño de la molécula puede llegar a ser mayor que el tamaño de poro del soporte, como es el caso de la zeolita microporosa. Una vez que la molécula tiene acceso a los poros del soporte, se debe tener muy presente que el área superficial se convierte en un factor determinante, ya que a medida que el área superficial sea mayor, se obtendrán más sitios activos, como es el caso del tamaño de las cavidades de la MCM-41.

4.1 Importancia del Estudio de la Estabilidad Hidrotérmica en Soportes.

Los sólidos porosos se utilizan como adsorbentes, catalizadores y soportes catalíticos debido a que poseen altas áreas superficiales y variables volúmenes de poro. Además de las zeolitas, las cuales pertenecen a la familia de materiales microporosos, y proporcionan muy buenas propiedades catalíticas y de adsorción, y sus aplicaciones a nivel industrial están limitadas algunas veces a sus relativamente pequeñas aberturas de poro. Se le ha dado un creciente interés a los materiales mesoporosos con el fin de generalizar su uso en el campo de los catalizadores y la adsorción de moléculas grandes.

A pesar de las grandes ventajas mencionadas anteriormente existe una eminente desventaja asociada con los materiales del tipo MCM, la cual es su limitada estabilidad, que es debida a las extremadamente delgadas y amorfas paredes de los poros. Debido a la muy alta área superficial de mesoporos las paredes de los poros son extremadamente sensibles a una variedad de aspectos (humedad, presión mecánica, atrición, etc), lo que desemboca en el colapso de las delgadas paredes cuando se exponen a dichos aspectos o agentes. Desde el punto de vista de aplicación, la inestabilidad de los materiales de soporte de sílice frente a corrientes de vapor (ya sea como alimentación a manera de diluyente, en la etapa de regeneración o bien producido durante la reacción de catálisis) provocan una evaporación química de la sílice, lo cual hace que los catalizadores soportados en sílice sean inaplicables en una gran cantidad de procesos .

Existe una notable inestabilidad de la MCM-41 frente a los agentes mineralizantes, como por ejemplo los iones hidróxido y fluoruro, debido a que estos agente disuelven la sílice. También se debe enfatizar la inestabilidad de la MCM-41 en soluciones acuosas y su limitado rango de aplicabilidad en valores de pH (≤ 7). Además, la afinidad química de la superficie de los poros frente a los precursores de las fases catalíticamente activas algunas veces resulta en la destrucción de la estructura hexagonal: un ejemplo de este comportamiento es la reacción con soluciones impregnantes acuosas que contienen precursores comunes de molibdeno, como por ejemplo aniones poli-molibdato.

De manera contraria a este comportamiento frente a los precursores de molibdeno, la interacción de la superficie los poros de la MCM-41 con ciertos precursores de níquel comunes es relativamente débil, lo que provoca una dispersión deficiente de la fase activa.

Para mejorar la estabilidad Hidrotérmica se ha incorporado a la estructura del MCM-41 algunas especies polivalentes (tierras raras), tales como el cerio y lantano, los cuales son conocidos estabilizadores de las alúminas [sección 2.1.3.2], sin embargo la adición de lantano al material MCM-41 no modifica de manera importante su estructura porosa, aunque se ha encontrado que la presencia de lantano contribuye de forma mínima a la estabilización hidrotérmica de la MCM-41 [27]. Otras investigaciones concluyen lo mismo con respecto a la incorporación de cerio [29].

Otros reportes han señalado que la incorporación de Aluminio en la MCM-41 y MCM-48 proporciona mayor estabilidad térmica y mecánica [17,27,28]. La adición de la MCM-41 en una matriz de alúmina ha dado resultados muy interesantes, ya que no solo se incrementan las propiedades mecánicas, sino que se ha observado que la estabilidad hidrotérmica del Al-MCM-41 es mayor cuando contiene menor número de centros ácidos, es decir cuando es menor el contenido de aluminio [18,23,26], desafortunadamente en esos casos es catalíticamente menos activo [15,23].

De cualquier forma, los materiales M41S (MCM-41 y MCM-48) se colapsan cuando se compactan mecánicamente y tienen una pobre estabilidad hidrotérmica en agua hirviendo o vapor debido a la hidrólisis de los silicatos de las relativamente finas paredes de Si [1].

Debido a estas limitaciones, se han hecho enormes esfuerzos para mejorar la estabilidad de los materiales de la familia M41S ya sea cambiando los procedimientos de síntesis o modificando el material después de la síntesis. Por ejemplo, la adición de sales orgánicas e inorgánicas, tales como NaCl, Acetato de Sodio, Fluoruro de Sodio, iones tetra alquil amonio y EDTA durante el proceso de cristalización del material de Si puro [14] o durante la post-síntesis en una reestructuración hidrotérmica en agua [15] han reportado una mejoría en la estabilidad en agua hirviendo. Otra modificación efectiva es la hidrofobización completa o parcial de la superficie del procedimiento de silación para prevenir el ataque de agua. La estabilidad estructural de los materiales de silicio puede mejorarse al incrementarse el espesor de la pared del poro y también se puede mejorar la estabilidad al ordenar localmente las paredes amorfas [11]. Tales sílicas mesoporosas estabilizadas de paredes mejoradas se preparan utilizando un método de síntesis de dos etapas o mayores tiempos de cristalización.

Como se mencionó anteriormente, se han desarrollado exitosamente numerosas estrategias de síntesis para el desarrollo de mesoestructuras de silicio. Estos materiales tienen leves diferencias en las propiedades de la familia M41S, y dichas diferencias pueden proporcionar un aumento en las estabilidades térmica, hidrotérmica y mecánica. La estructura de las paredes que tienen el espesor del tipo HMS o SBA en arreglo mesoporoso

son comparadas con las de la familia MCM-41 y MCM-48 definitivamente mas grandes [29,30]. Se han reportado también puntos de vista alternativos para la preparación de silicatos mesoporosos a partir de silicatos en capas. Estos materiales se designan por las siglas PCH [6] y FSM [5] y consisten de paredes que están más condensadas y ordenadas que las paredes de los materiales M41S.

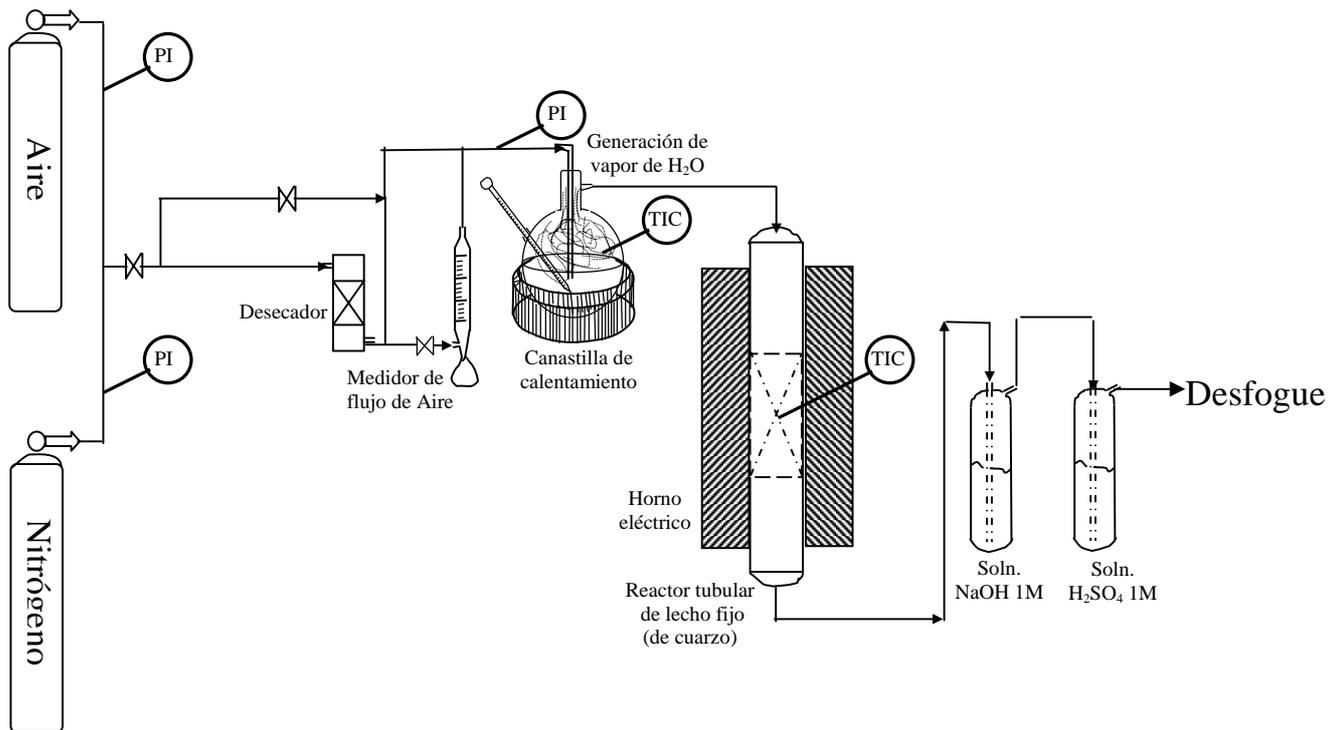
La dirección más exitosa para incrementar la estabilidad de la MCM-41 consiste en incrementar el espesor de las paredes de los poros. En este sentido han sido exigidos tamaños de poro por arriba de 20 \AA , resultando en una buena estabilidad térmica y mecánica. La estabilidad hidrotérmica de las muestras resultantes no fue incrementada en la misma magnitud, aunque claramente se ve mejorada, por lo que parece que se logrará un incremento en la estabilidad hidrotérmica si son sintetizadas muestras de MCM-41 con paredes más gruesas [15]. Yu y colaboradores [1] sintetizaron materiales mesoporosos con y sin la adición de sales tales como NaCl y NH_4Cl y caracterizaron los productos obtenidos mediante diferentes técnicas. Se investigó la estabilidad hidrotérmica tratando los materiales a 373 K por diferentes periodos en botellas cerradas. Cuando se adiciona NaCl los materiales mesoporosos presentan la transformación de las fases $\text{MCM-41} \rightarrow \text{KIT-1} \rightarrow \text{MCM-41-KIT-1} \rightarrow \text{fase amorfa}$ a medida que se aumenta la concentración de NaCl en la mezcla de sufractante. Con la adición de NH_4Cl se provocó la formación de materiales mesoporosos desordenados. Los materiales mesoporosos con alta estabilidad hidrotérmica pueden prepararse con la adición de cantidades precisas de sales, y dichos materiales deben mantener su estructura mesoporosa inicial después de un tratamiento hidrotérmico. Para los materiales a los cuales no se les adicionó sales tienen mesoporos con tendencia a colapsarse, además de un decaimiento en el tamaño y cantidad de poros.

4.2 Descripción del Estudio de la Desactivación Hidrotérmica.

El estudio de estabilidad hidrotérmica se llevó a cabo al exponer las muestras (3 g) de soporte DSD-14+, MCM-41 y Ti-MCM-41 a una corriente de aire (comprimido, INFRA, grado industrial) con un 80% en vol. de vapor de agua a 350, 450 y 550 $^{\circ}\text{C}$ durante 4 hr. El flujo de aire se mantuvo en 100 ml min^{-1} a una presión de 1 atm. Tanto en el periodo de calentamiento como en el de enfriamiento se mantuvo una tasa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ con el fin de no causar choques térmicos que pudieran afectar a las estructura porosa, y se uso una corriente de N_2 (comprimido, INFRA, grado industrial) de 100 ml min^{-1} de gas acarreador para mantener la estructura porosa con un calentamiento uniforme, pero libre de O_2 el cual puede causar daño a la estructura.

El sistema usado para la hidrodésactivación de las muestras (figura 4.1), en donde se ponen en contacto las muestras con la corriente de aire + vapor, consiste de un reactor de cuarzo de lecho fijo de 3 cm de ϕ por 35 cm de largo, que en el centro tiene un lecho poroso para retener la muestra, punto en el cual se encuentra un termopozo con un termopar conectado a un indicador-controlador digital de temperatura que actúa dirigiendo el

Esquema del sistema para la hidrodeshactivación de materiales MCM.41



TIC Indicador controlador de temperatura.

funcionamiento de un horno de mica y asbesto (de resistencias eléctricas) aislado con tela de fibra de vidrio, el cual envuelve totalmente al reactor de cuarzo (Diagrama 4.2). El controlador de este sistema está programado para mantener un calentamiento sostenido de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar la temperatura de la prueba (ya sean 350, 450 ó 550 $^{\circ}\text{C}$) y mantener dicha temperatura por un periodo de 4 hr. (sin cambios), y después iniciar una rampa de enfriamiento con una tasa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta temperatura ambiente. El controlador utilizado fue un Eurotherm Digital Temperature Controller 3200 con un termopar tipo D (Pt/Pt 10%) y dos cajas de potencia del IMP (1500 W cada una, adecuadas para las resistencias del horno eléctrico). El Indicador Digital de Temperatura utilizado fue un UGK - 5446 con 5 puntos de medición.

El sistema cuenta con una instalación para la alimentación de la fase gaseosa, que en un principio puede ser manipulada, mediante un juego de válvulas, para alimentar al reactor únicamente nitrógeno, únicamente aire o bien la mezcla aire-vapor (diagrama 4.3). Para el flujo de N_2 se regula mediante una válvula de control de paso micrométrica, y para el aire se utiliza además de una válvula de micrométrica, un medidor de flujo de burbuja para garantizar el volumen exacto. Todas las líneas de gas están hechas de tubing de acero inoxidable (1/4" de \varnothing) y están encaquetadas para alimentar al sistema una mezcla pre-calentada que no ponga en peligro al delicado reactor de cuarzo. El pre-calentamiento de todas las líneas está hecho con una malla de asbesto con resistencia eléctrica (controlada mediante una serie de reóstatos) y está monitoreado mediante un sistema de termopares colocados a la entrada del reactor y a la salida, que pueden ser consultados mediante un Indicador Digital múltiple de temperatura de 5 puntos: temperatura de entrada de aire, temperatura de entrada de N_2 , temperatura del reactor, temperatura de salida y temperatura ambiente (en dichos puntos se encuentran termopares para este fin).

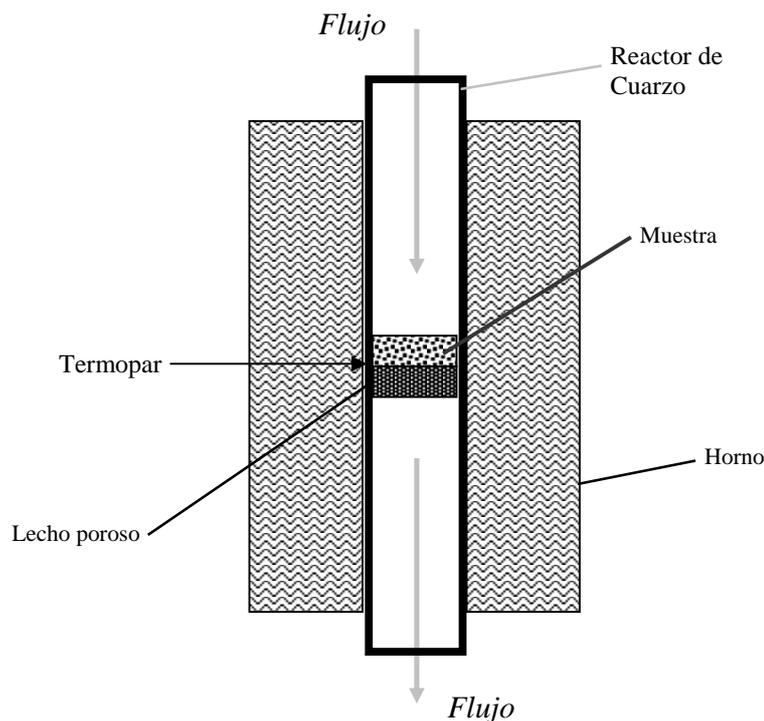
El sistema para la generación de vapor consta de un matraz tipo bola de 1 L de vidrio de borosilicato (Pyrex) al cual se le ha adaptado un tubo burbujeador de vidrio poroso (Schüle) el cual va en inmersión total en agua bidestilada. El matraz posee un termopozo en el cual tiene conectado un indicador digital de temperatura. El matraz se calienta mediante una canastilla de calentamiento doble que lo cubre en su totalidad, y dicha canastilla está regulada mediante dos reóstatos.

A la salida del reactor se instaló un sistema de lavado de gases, con el fin de neutralizar los gases de salida del reactor de cuarzo (producto del hidrotratamiento de las muestras), que consta de una trampa de vidrio con una solución 1M de H_2SO_4 (para neutralizar los compuestos alcalinos) conectada en serie a otra trampa de vidrio con una solución 1M de NaOH (para neutralizar los compuestos ácidos).

Finalmente los gases resultantes se van por medio de una manguera de caucho a desfogue. El sistema funciona en todos sus puntos a presión atmosférica. En el Diagrama 4.1 se muestra el sistema empleado.

Con el objetivo evaluar la capacidad de retención de propiedades texturales del material MCM-41, Ti-MCM-41, DSD-14+ y el efecto del titanio adicionado (Ti-MCM-41), se efectuaron los tratamientos hidrotérmicos a condiciones severas de temperatura (350, 450 y 550 °C) y en atmósferas similares (humedad saturada) a las que se tienen cuando los catalizadores comerciales son regenerados en las unidades industriales.

Diagrama 4.2: Detalle del Reactor para el Estudio Hidrotérmico

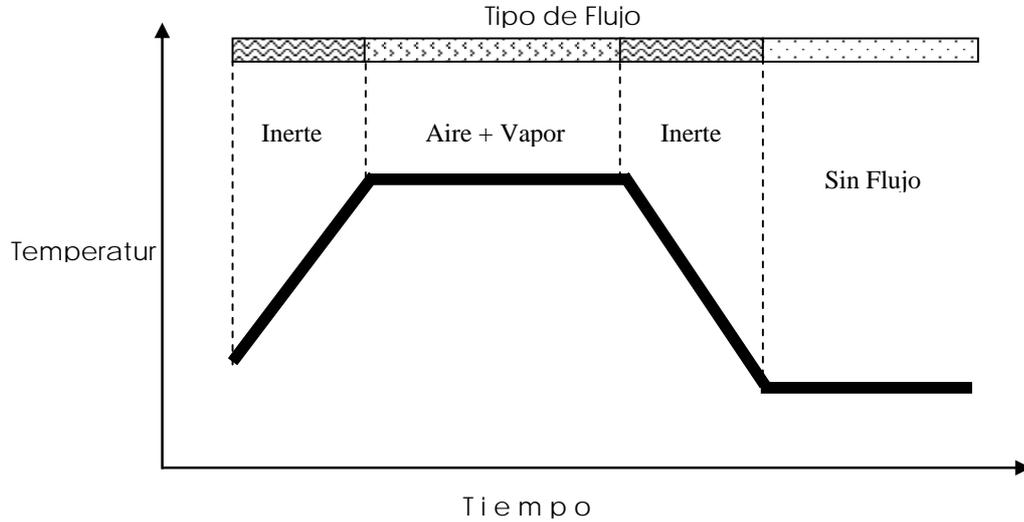


El sistema se calibró y estandarizó para asegurar la repetibilidad de las corridas antes de correr las muestras definitivas. La masa utilizada en cada una de las corridas fue de 0.5 g de material (suficiente para las pruebas de caracterización).

Los materiales utilizados en este estudio de estabilidad hidrotérmica fueron: soporte puro DSD-14+ (Criterion/IMP Lote 245136-7Q-2003), material MCM-41 sintetizado en el laboratorio y material Ti-MCM-41 sintetizado en el laboratorio.

La Sílica mesoporosa MCM-41 se sintetizó a partir de un método clásico utilizando un medio alcalino el cual es convencional en toda la literatura, y que fue descrito en la sección 3.1.

Diagrama 4.3 Secuencia de los flujos en el estudio Hidrotérmico

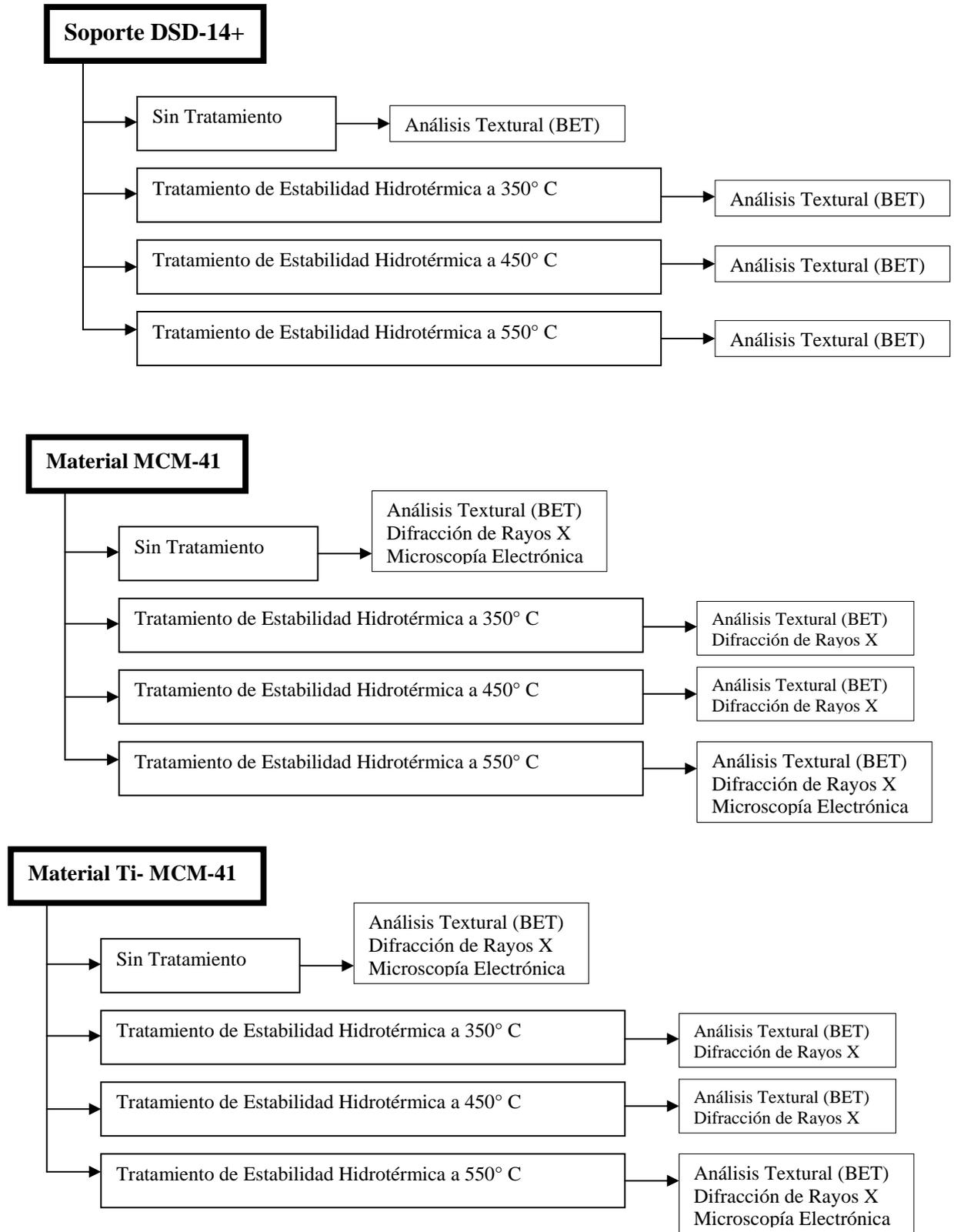


4.3 Estudios de Modificación de Propiedades Texturales.

La MCM-41 (Mobil Composition Of Matter) es un miembro de las familias mesoporosas descubierta a principios de 1990 por La Mobil Oil Corporation [1]. Este material ha sido sujeto a mucha investigación, frecuentemente orientada a sus aplicaciones en la ingeniería química y en física. Consiste de poros cilíndricos paralelos arreglados en una red hexagonal con radios de poro en el rango de 2 a 30 nm (20 a 300 Å), este material hecho a partir de Sílica amorfa es un modelo de sólido poroso particular bien adaptado a la adsorción y a las reacciones catalíticas que involucran moléculas de gran tamaño. La mayoría de la investigación se ha enfocado en las rutas de síntesis y caracterización de sus propiedades porosas y de superficie. Los artículos publicados en este campo son tantos que sería inútil enumerarlos, y solo nos limitaremos a mencionar una lista no exhaustiva de los más recientes en las referencias que utilizaremos enfocadas específicamente a los estudios de estabilidad hidrotérmica.

Con respecto a las características fisicoquímicas de los materiales mesoporosos, al parecer las características del poro (diámetro del poro, área superficial específica, volumen de poro, etc.) son muy dependientes no solo de los procedimientos de síntesis o de tratamientos posteriores a la síntesis (calcinación, formulas proporcionales, etc.). Pero también son importantes las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar dichas propiedades. Numerosos investigadores [3-8] han utilizado a la MCM-41 como modelo de sólido poroso para verificar los diferentes métodos de caracterización incluidos en los recientes instrumentos comerciales de adsorción que aplican la teoría BET, los métodos de comparación (la gráfica T y la gráfica α_s), y los métodos basados en la ecuación de Kelvin.

Diagrama 4.4: Secuencia del Estudio de Estabilidad Hidrotérmica



Galarneau y colab [9] han publicado una revisión crítica de las pruebas comparativas de los métodos de evaluación de mesoporosos ellos muestran que el uso de tales métodos para la determinación del radio poroso es algunas veces cuestionable y deja, en algunos casos, una subestimación del radio poroso.

El estudio hidrotérmico presenta la siguiente secuencia: primero se presentan los resultados obtenidos experimentales, posteriormente se hace una comparación con estudios similares encontrados en la literatura reciente en el mismo sentido. A partir de estos datos y comparaciones se hacen diferentes conclusiones, con el fin de verificar la credibilidad de los resultados obtenidos con los hallados en la literatura.

4.3.1 Fisorción de Nitrógeno

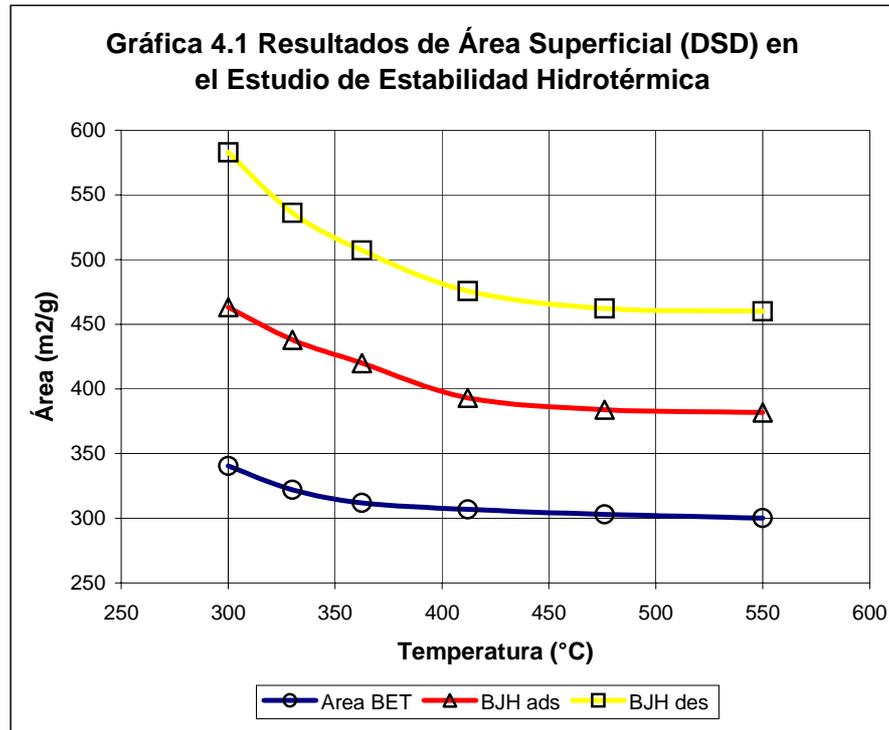
Las muestras fueron caracterizadas mediante Fisorción de N₂. Posteriormente fueron divididas en 4 lotes de 3g y sometidas a tratamiento hidrotérmico, en el equipo descrito anteriormente (sección 4.2), a 350, 450 y 550 °C. Para realizar los estudios se utilizó un equipo Micrometrics ASAP 2000. Nomenclatura utilizada: DSD = Soporte puro DSD-14+ (alúmina convencional, utilizada comercialmente); MCM-41 = Material sintetizado en el laboratorio; Ti-MCM-41 = Material MCM-41 con Titania incorporada.

Tabla 4.1 Resultados de Área Superficial (DSD) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica

Temperatura (°C)	BET (m ² /g)	BJHads (m ² /g)	BJHdes (m ² /g)
300	340.4	463.1	583.0
350	324.2	438	536.0
400	313.3	420	507
450	306.4	393	475.7
500	300.5	384	462.2
550	300.1	381.8	459.9

Los datos obtenidos son perfectamente consistentes con lo esperado, ya que el material de soporte del catalizador comercial IMP DSD-14+ es una base de alúmina, probada desde hace años en catalizadores de este tipo, con un área superficial reportada de 400 m² en la literatura, lo que claramente se encuentra en el rango del estudio. El área sufrió una pérdida de 340.443 m²/g iniciales hasta 300.11 m²/g al final del estudio, lo que es una disminución del 11.84 %, lo cual está dentro del rango clásico de estabilidad para este tipo de materiales, que tienen una “buena estabilidad hidrotérmica”.

Los datos que se obtuvieron del Estudio Hidrotérmico para el Soporte DSD-14+ en el rango de 350 a 550 °C se presentan en la Tabla 4.1 y graficados en la Gráfica 5.1.



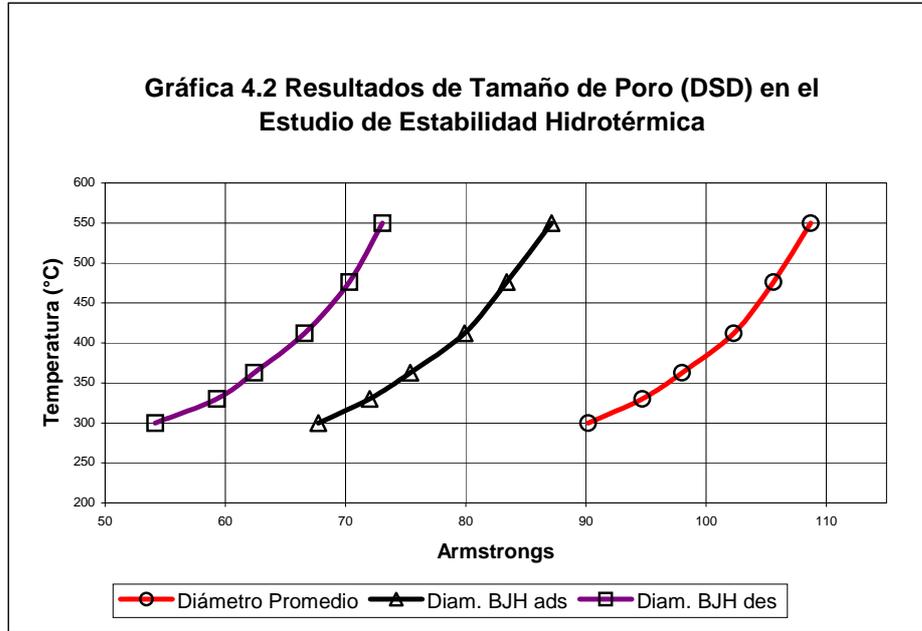
En cuanto a los tamaños de poro se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.2 Resultados de Tamaño de Poro (DSD) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica

Temperatura (°C)	Promedio de Poro (⊕)	Diam. BJHads (⊕)	Diam. BJHdes (⊕)
300	90.1	67.7	54.1
350	94.7	72	59.3
400	98	75.4	62.4
450	102.3	79.9	66.6
500	105.6	83.4	70.3
550	108.7	87.1	73.1

De manera similar, se obtuvieron datos consistentes en cuanto al tamaño de poro, ya que lo alúmina presenta una estructura que se sitúa en el rango reportado por las especificaciones del producto de 100 ⊕. En lo que respecta a la variación del tamaño de poro con respecto a la temperatura en condiciones de humedad saturada, presenta una variación del 20.54% de aumento, ya que pasó de 90.1767 a 108.7 ⊕, este cambio tiene una interpretación física: los poros se colapsaron de tal forma que dieron lugar a la formación de poros más grandes (en el espacio que ocupaban anteriormente los poros destruidos) por lo que los datos de tamaño de poro presentan un aumento en el promedio del tamaño de los mismos después del tratamiento hidrotérmico.

La variación del 20.54% es aceptable para este tipo de materiales “hidrotérmicamente estables”. Estos resultados se pueden ver en la grafica 4.2.



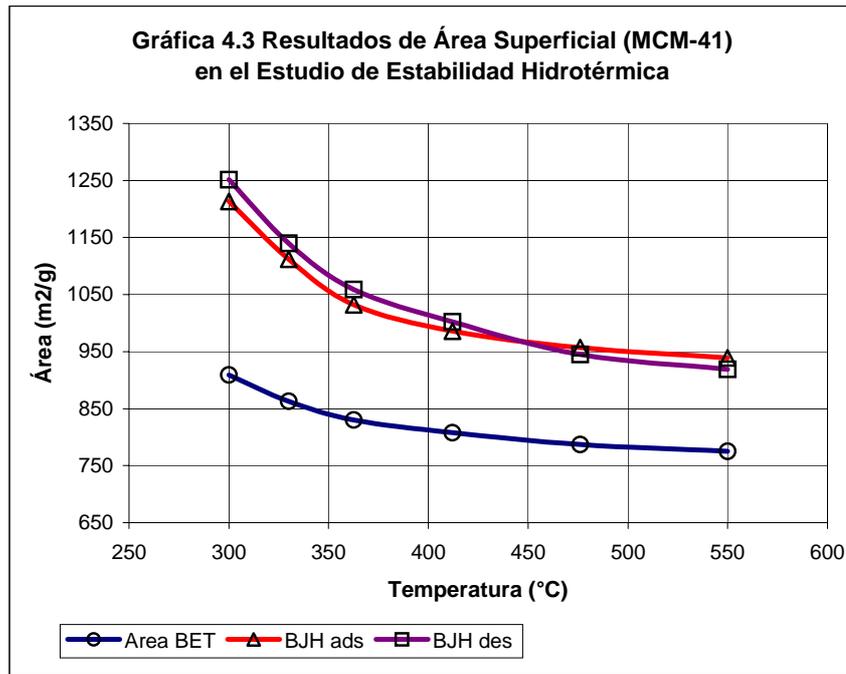
En cuanto al material MCM-41 se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.3 Resultados de Área Superficial (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica

Temperatura (°C)	BET (m ² /g)	BJHads (m ² /g)	BJHdes (m ² /g)
300	909.2775	1213.6361	1251.7429
350	863	1112	1140
400	830	1032	1059
450	808	986	1002
500	787	957	945
550	775.3879	939.07254	918.7269

Se observa inmediatamente que los resultados de área superficial BET son mucho mayores a los del soporte DSD-14+, de 909.28 m²/g de la MCM-41 vs. 340.5 m²/g del DSD-14+, lo que es una diferencia del 167%. El área BET de 909.28 m²/g es perfectamente aceptable, dentro de los parámetros clásicos predichos por la bibliografía. Este aspecto de la MCM-41 es crucial, ya que por si mismo reduce la cantidad (en masa) necesaria de catalizador en el reactor, además de aumentar su eficiencia. Como se mencionó anteriormente, el área BJH es un método más confiable para determinar el área superficial en materiales mesoporosos, y en este caso se reporta un área BJH de 1251.74 m²/g.

La pérdida de área superficial durante el tratamiento hidrotérmico, en el rango de los 300 a 550 °C es del 26.6 % que va de 1251.74 m²/g iniciales a 918.73 m²/g finales. Esta pérdida de área superficial es casi el doble de la sufrida por el soporte DSD-14+ (del 11.84 %) por lo que se puede observar la clara sensibilidad del material MCM-41 a la temperatura aunada a la humedad. Se puede decir, en términos reales, que el soporte basado en DSD-14+ es 2 veces más estable hidrotérmicamente que el de MCM-41.

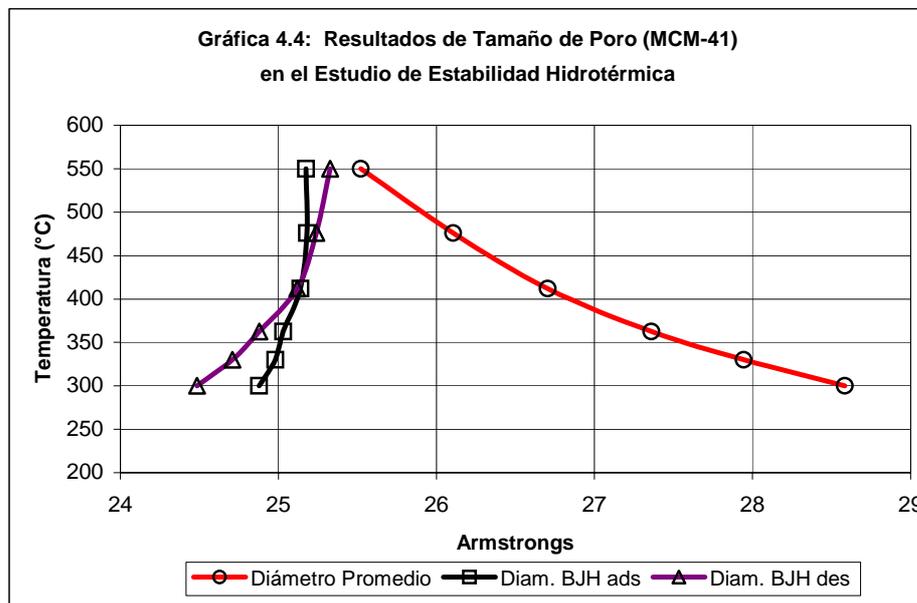


En cuanto al tamaño de poro del material MCM-41, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.4 Resultados de Tamaño de Poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica

Temperatura (°C)	Promedio de Poro (⊙)	Diam. BJHads (⊙)	Diam. BJHdes (⊙)
300	28.5838	24.8773	24.4861
350	27.9432	24.98	24.71
400	27.36	25.03	24.88
450	26.7049	25.14	25.12
500	26.10652	25.18	25.24
550	25.5215	25.1745	25.328

Se observa un mayor tamaño en la red porosa, tomando en cuenta lotes anteriores de MCM-41 sintetizados en el laboratorio con diámetros de 25 Å. Los resultados van desde un diámetro promedio de 28.6 Å al inicio del estudio, y 25.5 Å al final, lo que implica una variación del 10.8 %. En este caso esta disminución se debe a la destrucción total de poros de la estructura tipo panal de abejas característica del material MCM-41, dichos poros se han destruido definitivamente, como se puede ver en la gráfica 4.4, mientras en las curvas de los diámetros BJH se observa un comportamiento distinto, ya que este método toma en cuenta los poros destruidos como contribuyentes a la formación de poros de mayor tamaño, pero esto claramente no es el caso en la estructura de la MCM-41, ya que los poros destruidos simplemente dejan de formar parte de la estructura.

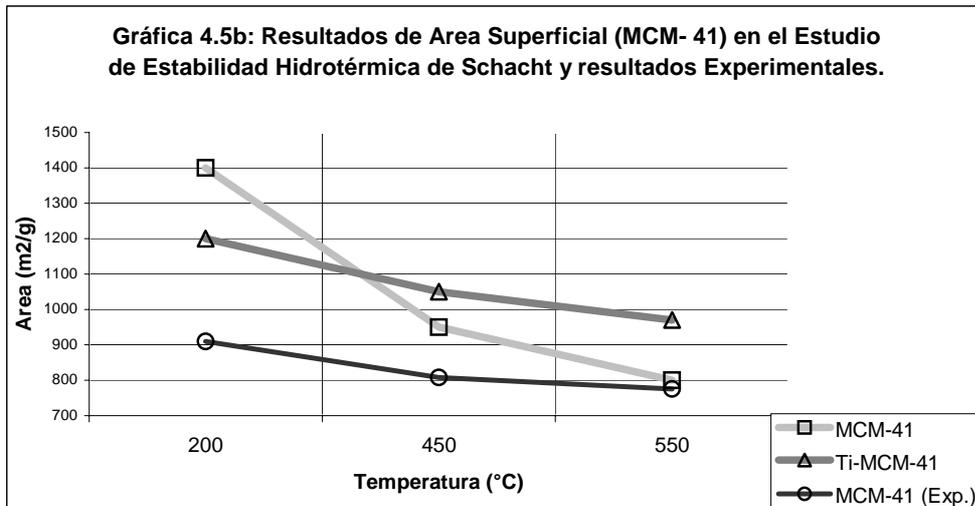
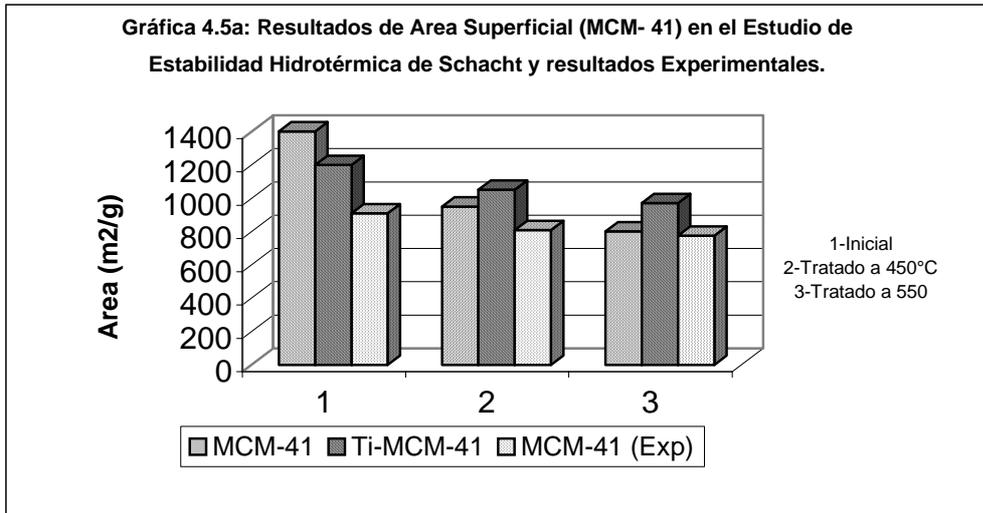


En cuanto al estudio realizado en este mismo sentido por Scacht [Scacht, P., Noreña Franco, L., Anchieta, J., Ramírez, J., Hernández Pérez, I., García, L.A., Catal.Today., 98 (2004) 115-121], se utilizaron las mismas condiciones experimentales y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.5 Resultados de Tamaño de Poro (MCM-41) en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Schacht

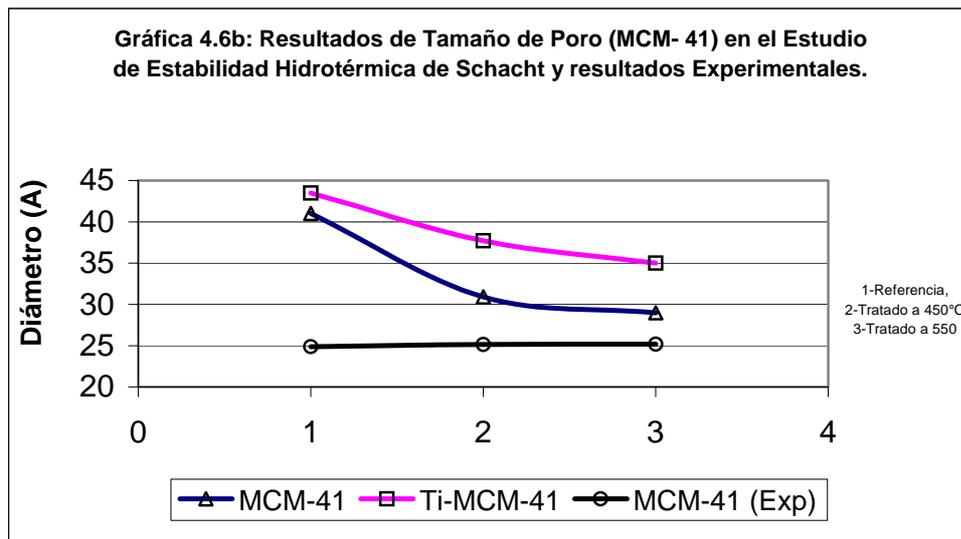
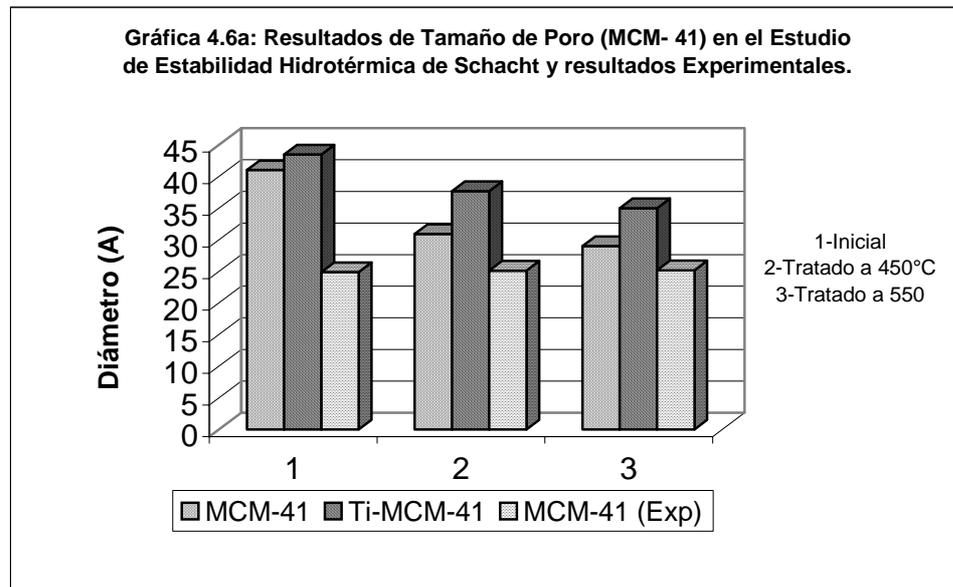
Muestra	S BET (m ² /g)	Vmp (cm ³ /g)	dp (Å)	Wall Thickness (Å)
MCM-41	1400	0.9	25.8	17.3
MCM-41 (450)	950	0.75	20.6	10.4
MCM-41 (550)	800	0.5	19.2	10.2
Ti-MCM-41	1200	0.78	22.7	19.8
Ti-MCM-41 (450)	1050	0.67	20.6	11.5
Ti-MCM-41 (550)	970	0.64	20	11

Estos resultados son muy acordes con los obtenidos experimentalmente, ya que los 1400 m²/g obtenidos por Schacht en la MCM-41 están muy cercanos a los 1251 m²/g obtenidos experimentalmente, con una variación mínima del 10%. Comparando los resultados, se puede ver la similitud en la Gráfica 4.5 a y b:



En cuanto al área de la MCM-41 adicionada con Ti, es previsible la disminución de área, de 1400 (sin Ti) a 1200 m²/g (con Ti) debido a la inserción del Titanio en la estructura molecular del material MCM-41, y como se ha mencionado anteriormente, la adición de hetero-elementos ayuda a la estabilización hidrotérmica del material, lo que se puede observar claramente, ya que mientras las muestras de MCM-41 puro sufren una caída en su área de 26.6% en nuestro caso, y de 42.9% en el caso de la MCM-41 sintetizada por Schacht en el Laboratorio del IMP, la MCM-41 adicionada con Ti solamente sufre una pérdida del 19.17 %, lo que hace evidente que se estabilizó hidrotérmicamente el material.

En cuanto al tamaño de poro se obtuvieron también resultados convincentes: la MCM-41 sintetizada por Schacht en el ^{IMP} tuvo un diámetro de 25.8 \AA , la sintetizada por nosotros 28.58 \AA y la Ti-MCM-41 de 22.7 \AA . Al final del estudio hidrotérmico hubo una variación del 25.6 % en la MCM-41 de Schacht vs. 10.8 % obtenido por nosotros, lo que hace suponer que nuestro método de síntesis para el material MCM-41 puro, produce paredes de los poros mas resistentes, pero en cambio la Ti-MCM-41 tuvo una variación de 22.7 a 20.0 \AA , lo que es un cambio del 11.9 %, lo cual refuerza la teoría de la estabilización del material utilizando Ti. Estos resultados se pueden apreciar en la Gráfica 4.6 a y b.



En el estudio de estabilidad hidrotérmica de Mokaya “La Estabilidad Hidrotérmica Depende Directamente Del Contenido De Aluminio En El Aluminosilicato MCM-41” [J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8279-8286] Robert Mokaya; School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK, se sintetizaron aluminosilicatos MCM-41 con diferentes relaciones Si/Al entre 10 y 50 y se les sometió a un tratamiento hidrotérmico en agua hirviendo, posteriormente se les caracterizó utilizando técnicas de difracción de rayos X, adsorción de N₂ y trazado de elementos. Comparando los resultados de este experimento con los obtenidos experimentalmente se puede observar que la variación es muy comparable, en todos los casos, como se puede observar en la tabla

**Tabla 4.6 Resultados de (MCM-41)
en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya**

MUESTRA	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen total de poro (cm ³ g ⁻¹)	Volumen mesoporoso (cm ³ g ⁻¹)
Si-MCM-41	1017	0.91	0.87
Reflujo 24 hrs	239	0.69	0.24
Al-MCM-41-50	834	1.20	0.68
Reflujo 24 hrs	847	1.40	0.70
Reflujo 48 hrs	810	1.44	0.67
Al-MCM-41-30	836	1.31	0.65
Reflujo 24 hrs	799	1.53	0.53
Reflujo 48 hrs	764	1.86	0.42
Al-MCM-41-10	922	0.84	0.55
Reflujo 24 hrs	849	1.09	0.39
Reflujo 48 hrs	865	1.15	0.34

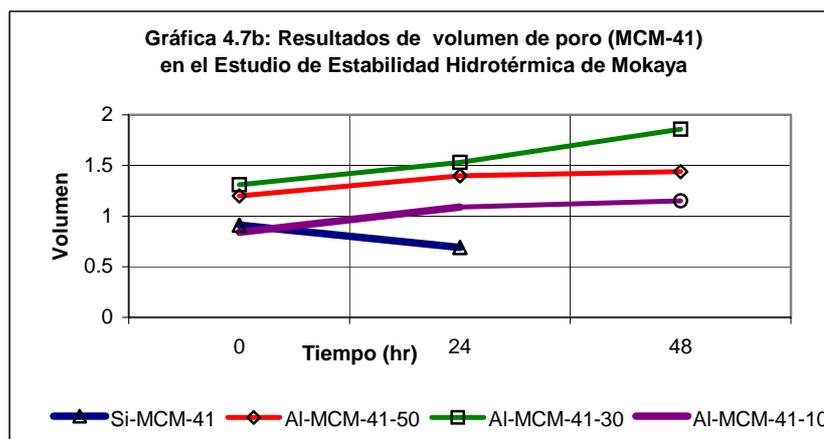
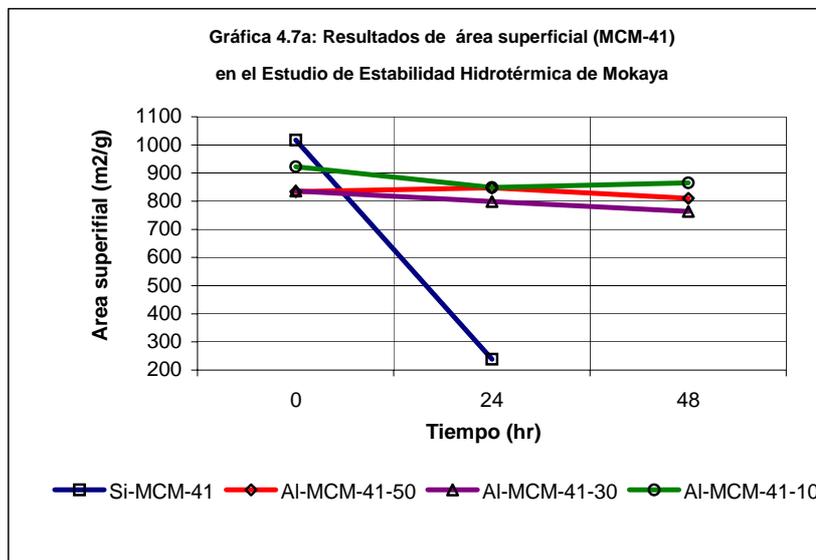
La Si-MCM-41 de Mokaya tiene un área superficial inicial de 1017 m²/g vs 909 de la sintetizada por nosotros experimentalmente (variación del 10 %), y su Si-MCM-41 varía de 1017 a 239 m²/g, lo que hace una caída del 76.5 %, mientras que nuestro MCM-41 varía de 909 a 775 m²/g, lo que es un 15 %, de aquí se puede concluir que nuestro material MCM-41 es mucho mas resistente que el sintetizado por Mokaya.

La incorporación de Al mejora notablemente la estabilidad hidrotérmica y se concluye que la estabilidad hidrotérmica es función del contenido de Al. Cantidades pequeñas de Al (Si=40.1) proporcionaron una mucho mejor conservación de la estructura mesoporosa que las grandes cantidades (Si/Al = 8.5). El material sintetizado con una relación intermedia Si/Al = 23.1 presenta una estabilidad intermedia.

El material que tiene una relación del 50% Si/Al tiene una pérdida del 2.87 % (834 a 810 m²/g), el que tiene una relación del 30% varía en un 8.6 % (de 836 a 764 m²/g) y el que tiene una relación del 10 % varía en 6.18 % (de 922 a 865 m²/g)

Es evidente que es mejor la incorporación de Al a la estructura de MCM-41 que la incorporación de otros elementos extraños. La explicación de este mejoramiento en la estabilidad es debida a la incorporación del Al en las paredes de los poros, haciéndolos más resistentes.

Los resultados se pueden observar en la gráfica 4.7 a y b.



Los estudios hidrotérmicos son importantes para considerar éstos materiales en su aplicación con procesos que involucren agua. En general la estabilidad hidrotérmica de la MCM-41 es muy baja (5,6), cuando se ponen en contacto con agua durante cortos periodos de tiempo, generalmente se colapsa la estructura.

En otro estudio de estabilidad hidrotérmica titulado “Silica Mesoporosa Reestructurada Hidrotérmicamente Estable” Robert Mokaya de la School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD The Royal Society of Chemistry. [Chem. Commun, 2001, 933-934] dice que los materiales mesoporosos de sílice pura que poseen una alta estabilidad hidrotérmica pueden prepararse mediante la reestructuración de la MCM-41 calcinada mediante una síntesis secundaria que involucra la recristalización extendida.

En este experimento se prepararon muestras de MCM-41 utilizando un procedimiento normal, con fuente de Si de sílica fumante. Se reestructuro la MCM-41 utilizando para una nueva síntesis de MCM-41, MCM-41 como fuente de sílice utilizando para la síntesis secundaria periodos de tiempo extendidos a fin de ocasionar una recristalización a alta temperatura durante la síntesis secundaria con lo que es posible sistemáticamente incrementar el espesor de la pared de poro. La reestructuración durante la recristalización extendida puede actuar como un “remedio” para cualquier defecto en la estructura de la MCM-41.

Nomenclatura: Se designan las muestras de la manera siguiente: MCM-41(RX) en donde X es el tiempo de recristalización en horas, i.e. MCM-41(R96), MCM-41(R140) y MCM-41(R168) para tiempos de recristalización de 96, 140 y 168 hrs respectivamente. La estabilidad hidrotérmica se determinó exponiendo las muestras a un tratamiento a 900° C con un flujo de N₂ saturado con vapor de agua.

Los resultados texturales de las muestras antes y después del tratamiento se muestran a continuación:

Tabla 4.7a Resultados texturales de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya

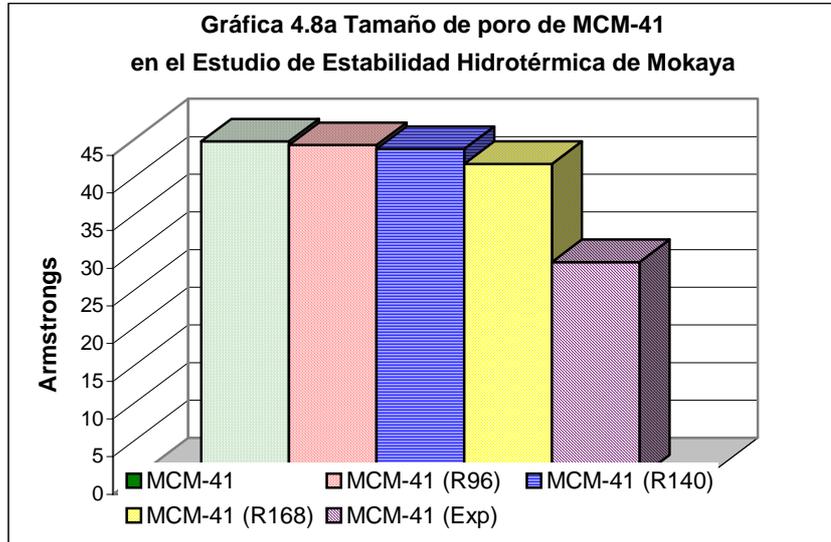
MUESTRA	Área superficial m ² g ⁻¹	Volumen de poro cm ³ g ⁻¹	Tamaño de poro Å
MCM-41	943	0.95	44.6
Tratada con vapor	131	0.17	
MCM-41(R96)	806	0.83	44.1
Tratada con vapor	626	0.55	
MCM-41(R140)	690	0.68	43.6
Tratada con vapor	650	0.63	
MCM-41(R168)	613	0.59	41.6
Tratada con vapor	556	0.53	

Resultados: Se forman estructuras hexagonales en todos los casos y se mantiene la estructura MCM-41 aún después de la recristalización. El evento más importante en la etapa de recristalización es posiblemente que se siembran cristales del material provocando un mayor ordenamiento durante la síntesis. A medida que aumenta el tiempo de recristalización el área superficial y el volumen del poro de los materiales reestructurados disminuye, esta disminución en el área y el volumen es posiblemente debida a la formación de paredes de poro más gruesas. El espesor de la pared de los materiales recristalizados aumenta más de un 50%, como se muestra en la Tabla 4.8b:

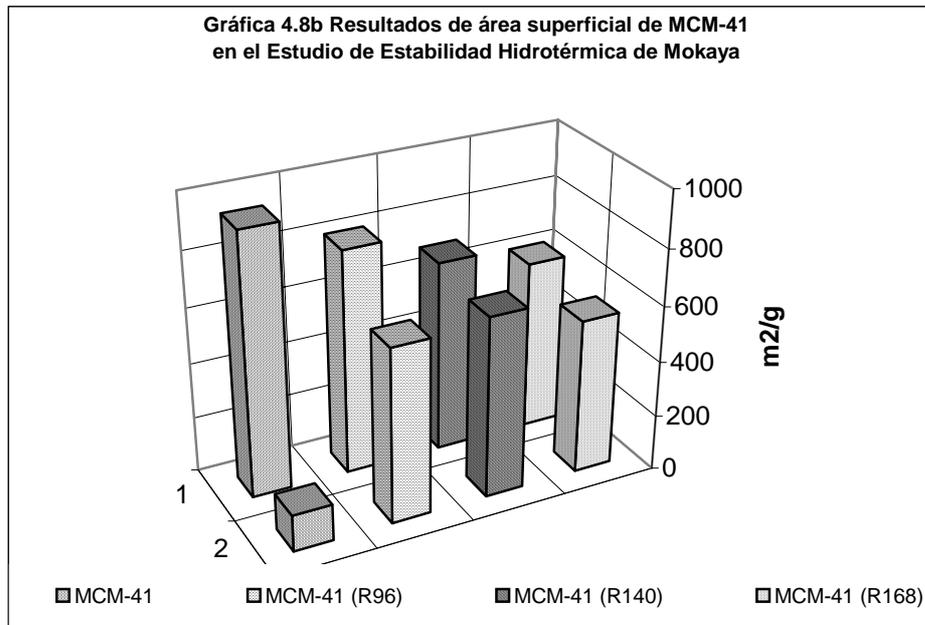
Tabla 4.7b Resultados de espesor de pared de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya

MUESTRA	Espesor de pared (Å)
MCM-41	10.0
MCM-41(R96)	11.4
MCM-41(R140)	13.9
MCM-41(R168)	15.2

Estos datos muestran que se incrementa sistemáticamente el espesor de la pared mediante la simple modificación del tiempo de recristalización. La difracción de rayos X muestra que en sus patrones todos los materiales MCM-41 presentan un buen ordenamiento y tienen el pico en intensidad 100 característico y al menos 2 picos de alto ordenamiento.



En la gráfica 4.7 a se muestran los tamaños de poro promedio de los diferentes lotes de MCM-41 sintetizados con Mokaya, y el lote sintetizado experimentalmente para este trabajo, y puede observarse que es menor en aproximadamente un 35 % (de 28.58 Å a nuestros vs. 43 Å de Mokaya).



En la Gráfica 4.7b se observa la variación de área superficial experimentada por las muestras de Mokaya: la MCM-41 sola cae de 943 a 131 m²/g (variación del 86%) pero se ve el mejoramiento de la estabilidad mediante la modificación en el tiempo de recristalización, ya que después obtiene valores de 806 a 626 m²/g (variación del 22%), de 690 a 650 m²/g (variación del 6%) y de 613 a 556 m²/g (variación del 9%), se puede ver claramente que este es un verdadero mejoramiento en la estabilidad hidrotérmica, pero que sacrifica excesivamente el área superficial, la cual es una de las características más importantes de este material.

En otro estudio de estabilidad hidrotérmica llamado “Influencia Del Espesor De La Pared De Los Poros De Sistemas MCM-41 Injertados Con Aluminio En La Estabilidad Al Vapor” Robert Mokaya, [Chem. Commun., 2001, 633-634]. Asegura que el mesoporo del material MCM-41 se mejoró en su estabilidad hidrotérmica al prepararlo injertando Al en la MCM-41 con lo que se obtuvieron paredes de poro más gruesas.

Así como Liu logró [Y liu, W. Zhang and T.J. Pinnavia, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8791.] sintetizar aluminosilicatos mesoestructurados hidrotérmicamente estructurales al prepararlos utilizando semillas tipo zeolita, es posible utilizar una ruta de preparación para materiales Al-MCM-41 a fin de controlar el espesor de la pared del poro. La mejora en la estabilidad estructural al contacto con el vapor esta controlada de una mayor retención de acidez la cual es importante para utilizar este tipo de materiales como soportes catalíticos.

A fin de controlar el espesor de la pared del poro a partir de una MCM-41 pura, se utilizaron 3 diferentes rutas de síntesis. Esto se llevó a cabo variando la duración y temperatura de la cristalización.

La estabilidad hidrotérmica se determinó sometiendo las muestras a un tratamiento a 800 y 900°C durante 4 hrs a un flujo de N₂ saturado con vapor de agua a temperatura ambiente. Los parámetros texturales de los materiales Al-MCM-41 antes y después del tratamiento hidrotérmico se muestran en la tabla 4.8a. el espaciamiento basal entre las muestras Al-MCM-41a y Al-MCM-41C es consistente con resultados previos que muestran una cristalización a mayores temperaturas y/o a mayores tiempos los cuales favorecen un mayor espaciamiento basal (10,11). El área superficial disminuye en el sentido de la Al-MCM-41A→Al-MCM-41C mientras que el volumen de poro permanece constante.

Todas las muestras son relativamente estables a 800° C. La disminución del volumen de tamaño de poro después del tratamiento a 800° C es del 26% en la muestra A y del 16% para la muestra B. en contraste el volumen de poro de la muestra C permanece prácticamente sin cambios mientras que su volumen de poro se incrementa junto con la presencia de mesoporosidad textural.

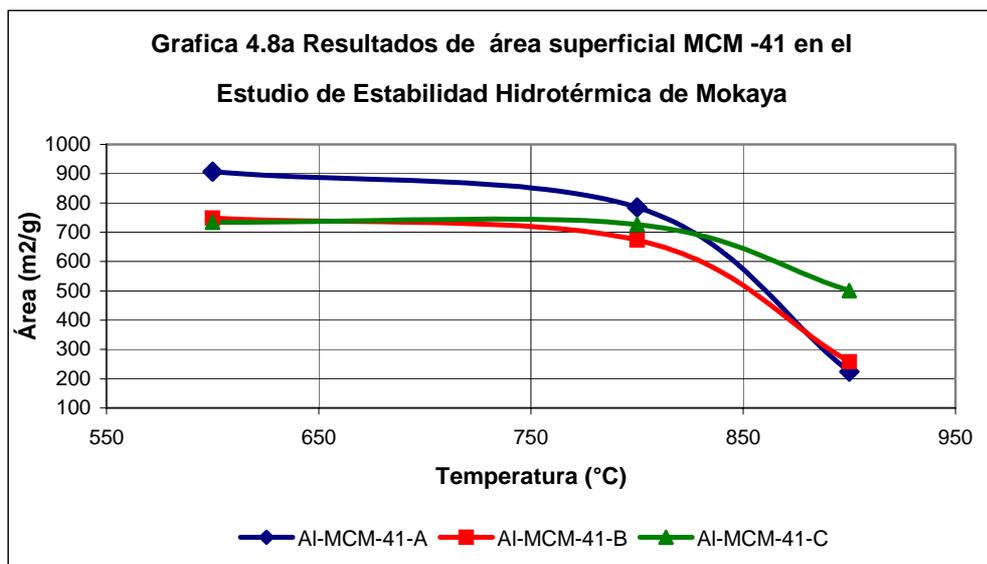
El área superficial muestra la misma tendencia. Estas observaciones implican la existencia de una estabilidad hidrotérmica a 800° C debida principalmente al espesor de la pared del tamaño del poro.

**Tabla 4.8: Resultados de MCM-41
en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Mokaya**

MUESTRA	$d_{100}/\text{Å}$	Área superficial m^2g^{-1}	Volumen de poro cm^3g^{-1}	Acidez $\text{mmol H}^+\text{g}^{-1}$
Al-MCM-41-A	42.2	907	0.78	0.83
Tratada con vapor a 800°C	39.4	785	0.58	0.41
Tratada con vapor a 900°C	35.0	224	0.19	0.16
Al-MCM-41-B	50.7	749	0.76	0.82
Tratada con vapor a 800°C	47.3	674	0.64	0.48
Tratada con vapor a 900°C	41.8	258	0.27	0.18
Al-MCM-41-C	55.6	734	0.78	0.84
Tratada con vapor a 800°C	51.4	727	0.88*	0.71
Tratada con vapor a 900°C	45.7	501	0.48	0.40

* = incluye alguna mesoporosidad textural

La influencia del espesor de la pared del poro se aprecia más claramente después del tratamiento hidrotérmico severo a 900° C. De la gráfica 4.8 se aprecia claramente que la muestra A tiene las paredes más delgadas, las cuales son severamente degradadas después del tratamiento a 900° C. La isoterma de adsorción de N₂ del material resultante indica que no existen prácticamente mesoporos. El área superficial y el volumen de poro disminuyen en un 75%. La muestra B muestra una capacidad de soportar su ordenamiento levemente superior después del tratamiento a 900° C comparándola con la muestra A; área superficial y su volumen de poro disminuyen un 65% y las isotermas de adsorción de N₂ muestran que todavía conservan algo de su carácter mesoporoso. Cuando la muestra C se somete a un tratamiento similar, muestra una considerable conservación de su ordenamiento estructural, el patrón de difracción de rayos X de la muestra C tratada con vapor a 900° C es comparable a las isotermas de adsorción del material sin tratamiento. Se conservan aún relativamente intactos los mesoporos. El área superficial y el volumen del poro disminuyen solamente un 32 y 38% respectivamente.



En el trabajo de Debasish Das, Chou-Mei Tsai and Soofin Cheng llamado "Mejoramiento De La Estabilidad Hidrotérmica Del Tamiz Molecular Mesoporoso MCM-41" ,Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwán. [Chem. Commun., 1999, 473-474] se propone que la adición de cationes tales como los iones de tetraalquil amonio o sodio al gel de síntesis pueden provocar un considerable mejoramiento en la estabilidad hidrotérmica del tamiz molecular mesoporoso MCM-41.

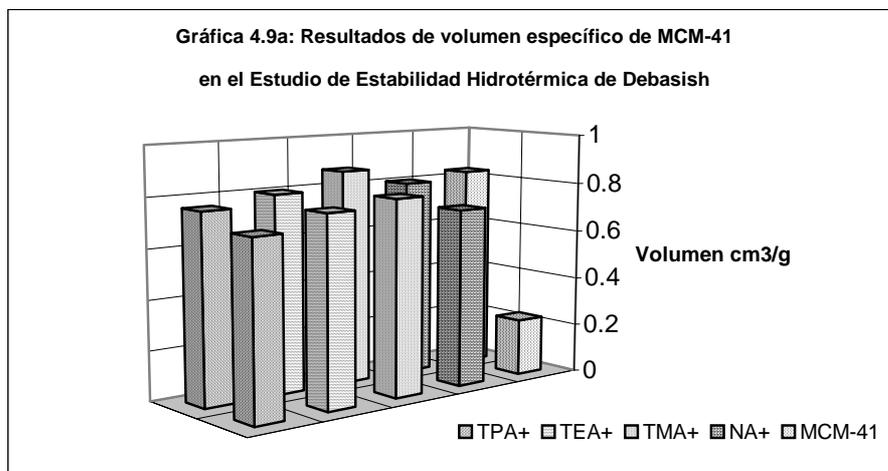
En trabajos anteriores se ha demostrado que la estructura de la MCM-41 es muy sensible a la humedad. La sustitución de Silicio por Titanio o Aluminio ha demostrado mejorar la estabilidad térmica e hidrotérmica en cierto grado. También se ha demostrado que se logran mejoras ajustando el pH del gel de síntesis mediante el proceso de cristalización. En este trabajo nosotros encontramos una mejoría significativa en la estabilidad hidrotérmica de la MCM-41 adicionando diferentes iones de tetra alquil amonio (TAA+) o iones de sodio al gel de síntesis sin la necesidad de ajustar en varias ocasiones el pH.

El tratamiento hidrotérmico se llevó a cabo a 100°C durante 4 días.

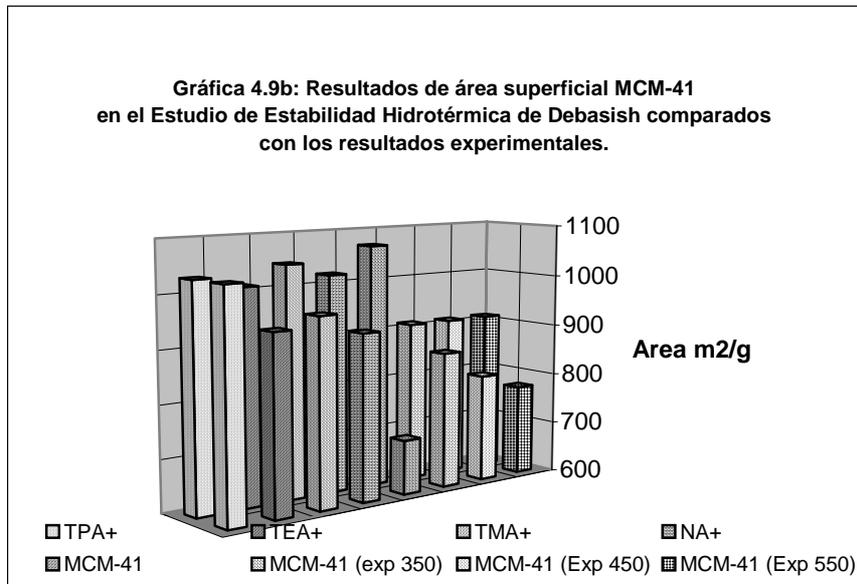
Tabla 4.9: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Debasish

CATION	TRATAMIENTO	$A_{BET} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$A_{BJH} \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{BJH} \text{ Cm}^3\text{g}^{-1}$	$D_{BJH} \text{ \AA}$	DIAMETRO DE PORO \AA	ESPELOR DE LA PARED \AA
TPA+	Calcinado	1030	1126	0.76	27.0	27.0	17.2
	Hidrotratado	1030	1053	0.70	26.6	24.0	20.6
TEA+	Calcinado	1010	1155	0.80	27.7	27.0	18.5
	Hidrotratado	940	11.30	0.76	26.9	24.2	21.2
TMA+	Calcinado	1045	1234	0.87	28.2	27.0	19.4
	Hidrotratado	960	1175	0.79	26.9	24.2	20.6
NA+	Calcinado	1020	1159	0.80	27.6	27.1	17.9
	Hidrotratado	920	1079	0.72	26.7	24.1	19.2
-	Calcinado	1070	1216	0.83	27.3	26.8	19.3
	Hidrotratado	705	369	0.23	24.9	-	-

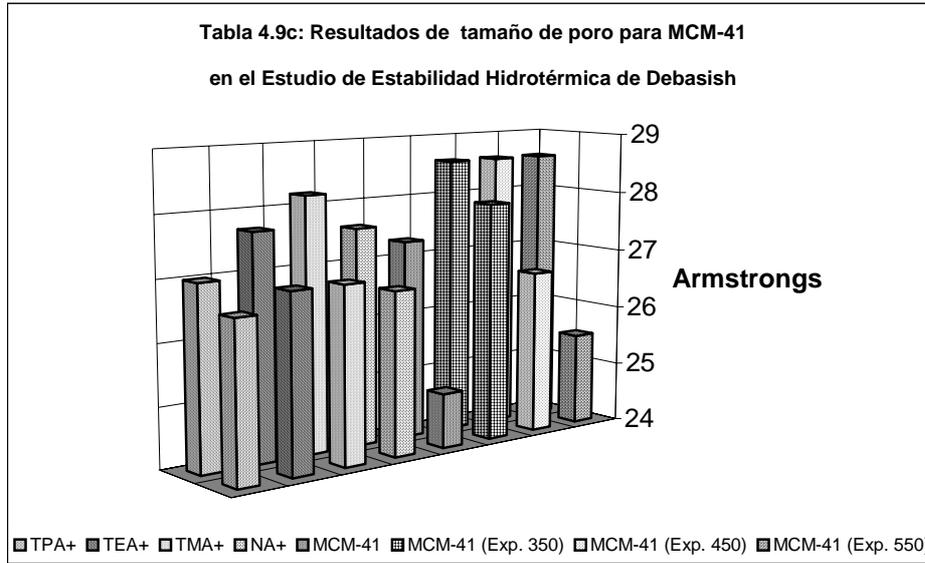
NOMENCLATURA: TPA= tetra fenil amonio, TEA= tetra etil amonio, TMA= tetra metil amonio.



Los resultados de este trabajo comparados con los resultados obtenidos experimentalmente son muy interesantes, ya que las áreas y superficiales y los porcentajes de mejoramiento de la estabilidad son muy parecidos a los obtenidos experimentalmente, y se muestran en las graficas 4.9 a, b y c.



A partir de los resultados de las isothermas de adsorción, se obtienen distribuciones de tamaño de poro muy cambiadas cuando se adicionan iones TAA+ y NA+, pero se mantiene sin cambios la estructura mesoporosa, y se observa un aumento en el espesor de la pared, además de que se conserva la estructura hexagonal después del tratamiento hidrotérmico mientras que la muestra que no fue modificada se observa una destrucción dramática del ordenamiento.



Se observa en la gráfica 4.9c que los tamaños de poro caen y se encuentran en magnitudes similares, tanto con los datos obtenidos experimentales (Designados MCM-41 (Exp. 350), MCM-41 (Exp. 450), MCM-41 (Exp. 450)) como los obtenidos por Debasish (TPA, TEA, TMA, NA, MCM), pero claramente hay una mejoramiento en la estabilidad hidrotérmica en sus síntesis alternas. La explicación de esto puede ser que durante la formación de la mesoestructura sufractante ion silicato, existe una interacción electrostática entre los cationes de micelas de sufractante y los aniones de silicato los cuales son sensibles a la adición de cationes adicionales. Se ha demostrado que a una mayor relación de TAA+ adicionada al gel existe un incremento en la condensación de grupos silanol durante la formación de la mesoestructura. Esto es un descubrimiento interesante ya que evita el tedioso ajuste de pH para obtener materiales hidrotérmicamente estables.

En el estudio de D. Trong On, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine "Estabilidad Del Aluminosilicato Mesoporoso MCM-41 Bajo Condiciones De Tratamiento Con Vapor En Acidez Y Alcalinidad" [Microporous and Mesoporous Materials, 22(1998) 211-224] Department of Chemical Engineering, Laval University, Ste. Foy, Québec G1K 7P4, Canada, se hizo el siguiente tratamiento experimental: se sintetizó MCM-41 de dos tipos, un lote del material sin ningún elemento adicional a partir de un procedimiento de síntesis reportado en la bibliografía utilizando CTAB, TMAOH, NH₄OH y sílica fumante, la cual será nombrada Al-MCM-41 y se sintetizó otro lote de MCM-41 sin ninguna fuente adicional de sílice (es decir, sin sílica fumante).

Tratamiento Hidrotérmico: se tomó una muestra de más o menos 0.1 g de cada uno de los dos lotes y se recubrió uniformemente un disco poroso en el interior de un reactor de

teflón. Se le sometió a un flujo de oxígeno saturado de vapor de agua a temperatura ambiente a una tasa de 100 cm³/min. Posteriormente el reactor se calentó a 723 K (450° C)

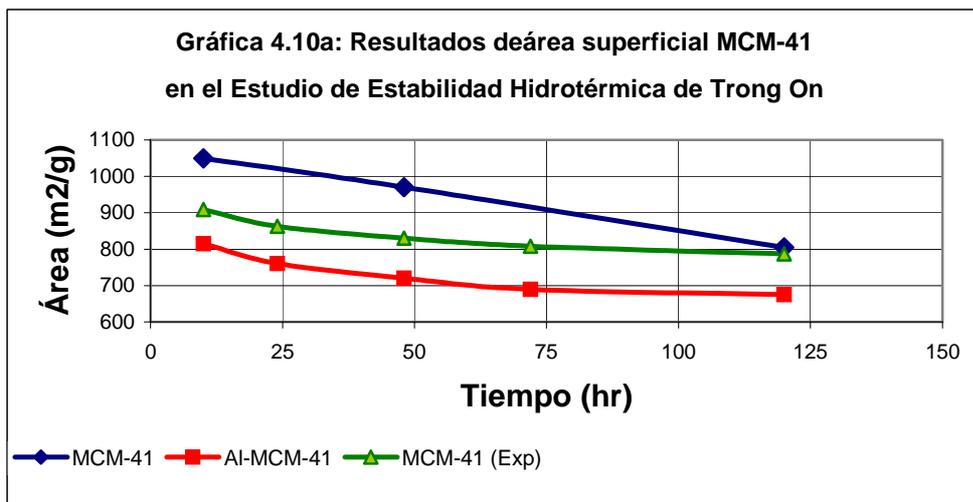
con una velocidad de calentamiento de 2K min^{-1} y se mantuvo a dicha temperatura por 24, 48, 72 y 120 hrs. En la nomenclatura se distinguen las muestras tratadas con vapor con la letra V.

Tabla 4.10: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Trong On

MUESTRA	Área superficial BET (m^2/g)	Diámetro de poro (Å)	Espaciamiento de la XRD (Å)
MCM-41 calcinada	1050	28.5	39.8
MCM-41-V-48h	970	28.5	39.6
MCM-41-V-120h	805	28.5	39.5
Al-MCM-41 calcinada	815	29.0	41.3
Al-MCM-41-V-24h	760	29.0	41.4
Al-MCM-41-V-48h	720	29.0	41.1
Al-MCM-41-V-72h	690	28.5	40.9
Al-MCM-41-V-120h	675	28.0	40.8

Las propiedades texturales (área superficial, tamaño de poro y espaciamiento d100) de las muestras de MCM-41 pura y MCM-41 con la relación Si/Al de 33 sometidas a los diferentes tratamientos se muestran en la tabla anterior. Tanto las muestras de Si como de aluminosilicato de la MCM-41 mostraron patrones de difracción de rayos X típicos de la MCM-41 con un espaciamiento d de 40 y 41 Å respectivamente y de acuerdo con Beck y colaboradores.

Para la Al-MCM-41 el pico mayor (100) se distingue claramente de los demás picos. Esto sugiere que la Al-MCM-41, así como la MCM-41 pura, tiene un alto grado de amplio ordenamiento de una estructura hexagonal bien formada. Ambas muestras tuvieron una cerrada distribución de tamaño de poro con una media de 28Å . Las áreas superficiales fueron de 150 y $815\text{ m}^2/\text{g}$ para la MCM-41 pura y la Al-MCM-41 respectivamente.



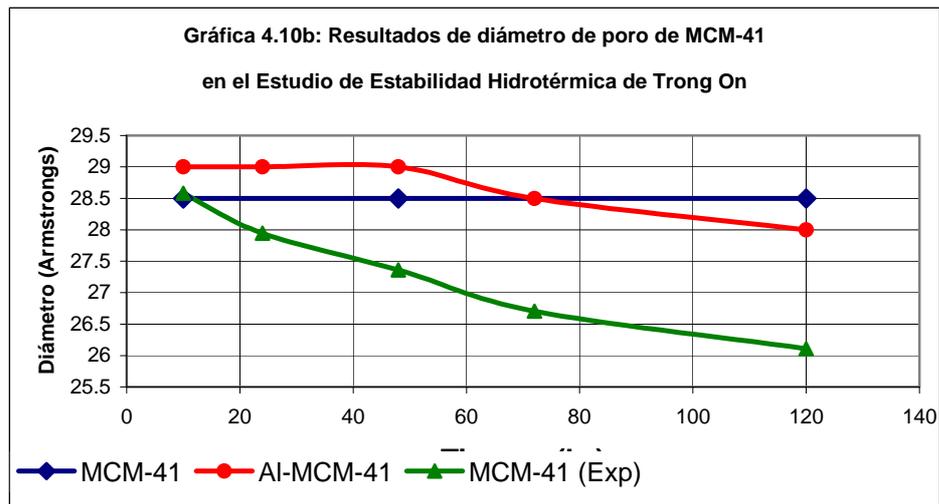
Tratamiento con vapor de agua: se realizaron los estudios de difracción de rayos X mediante esquemas XRD de las muestras de Al-MCM-41 tratadas con vapor a 723 K (450° C) por diferentes periodos de tiempo. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras

tratadas son similares a los obtenidos en otros experimentos similares. La calidad de los patrones de difracción de rayos X y la posición del pico principal (100) no cambió significativamente después del tratamiento con vapor, aún después de 120 hrs.

En cuanto a las pruebas de adsorción de N₂, se obtuvieron medidas confiables de la estructura mesoporosa de los sólidos, la cual también proporcionó las isothermas de adsorción necesarias para calcular el área superficial, el volumen de poro y el área superficial específica. La figura 4 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las muestras de Al-MCM-41 después de un tratamiento con vapor de 0, 48 y 120 hrs. En las gráficas 4.10 a y b se muestran los resultados obtenidos por Trong On comparados con los obtenidos en este trabajo experimental, y se observa una clara similitud y concordancia.

La adsorción en la muestra Al-MCM-41 a relativamente bajas presiones ($p/p_0 < 0.3$) es producto de la adsorción de la monocapa de N₂ impregnada en la pared de los mesoporos y no implica ninguna presencia de microporos. A medida que se aumenta la presión relativa ($p/p_0 > 0.3$), las isothermas exhiben una inflexión marcada, la cual es característica de la condensación capilar al interior de los mesoporos uniformes, y es el punto en el cual ocurre la inflexión a la presión p/p_0 en donde se puede determinar el diámetro de los mesoporos.

Además, la definición de la isoterma en el rango de $0.30 < p/p_0 < 0.40$ corresponde a la uniformidad del tamaño de los mesoporos. La histéresis en las isothermas de adsorción-desorción es característica de las estructuras porosas, y puesto que la MCM-41 tiene exclusivamente mesoporos uniformes unidimensionales, es evidente que la histéresis en las isothermas de las muestras MCM-41 y Al-MCM-41 reflejan la uniformidad en los diámetros de los mesoporos, la cual se limita a la accesibilidad del N₂ para llenar y vaciar los poros (figuras 4 y 8). Adicionalmente la histéresis ubicada a la presión relativa $p/p_0 > 0.9$ indica que poros de mayor tamaño se llenan a estas altas presiones con lo cual se deduce la presencia de macroporos en las muestras de Al-MCM-41.



Distribución del diámetro de poro: la distribución de tamaño de poro se calculó utilizando la ecuación de Kelvin. Como lo demostró Tanev [P.T. Tanev., L.T. Vlaev., J. Colloid Interface. Sci., 160, (1993) 110] la curva de desorción proporciona mayor información

acerca del grado de bloqueo que la curva de adsorción, y de esta manera de obtienen mejores resultados aplicando la fórmula de Barreto-Joyner-Halenda (BJH). Las curvas de distribución de tamaño de poro se muestran en la figura 5, y tienen una muy cercana distribución con un diámetro de poro promedio de 29 a 28 Å. Se obtuvo una alta área superficial de 815 y 675 m²/g de la muestra calcinada y tratada con vapor durante 120 hrs, respectivamente. Esto claramente confirma que la uniformidad estructural de la Al-MCM-41 permanece aún después de 120 hrs con tratamiento de vapor. Además se presenta una disminución en el diámetro de poro tratada durante 120 hrs con vapor, esta disminución en el diámetro de poro esta asociada probablemente con la desaluminización parcial, la cual se confirmó mediante pruebas de resonancia magnética nuclear.

Se observaron resultados similares para las muestras de MCM-41 pura sometidas a tratamiento con vapor. También se obtuvieron mesoporos uniformes monodispersados determinados mediante adsorción de N₂, los cuales mostraron una histéresis característica del material. No se observaron diferencias significativas en la estructura del material y de la red porosa cuando se les expuso al tratamiento con vapor de agua @ 723K.

Es importante identificar el estado de coordinación del aluminio en la estructura de la MCM-41 debido a su efecto en las propiedades catalíticas y de adsorción de material. Teniendo en cuenta el amplio espacio interno al interior de los mesoporos en los tamices moleculares, estos materiales pueden ser potencialmente útiles en catálisis heterogénea para el procesamiento de o para la obtención de moléculas grandes. Las propiedades catalíticas de los tamices moleculares se basan en la existencia de los sitios activos (ácidos) que se encuentran en la estructura. En general estos sitios activos son producto de la incorporación de otros átomos en la estructura de silicio neutro. La incorporación de Al es particularmente importante ya que aumenta los sitios ácidos Brønsted en la forma de grupos hidroxilo SiOHAl asociados con los sitios tetraédricos. Además de la limitación del radio iónico, también existe la limitación de la geometría del poro. Generalmente, en la química del aluminio de zeolitas y tamices moleculares mesoporosos se tienen solamente 6 estados de coordinación, además del 4 ya existente característico de las estructuras de aluminio y silicio.

La presencia de grandes cantidades de aluminio con número de coordinación 5 está asociada con el hecho de que la MCM-41 presenta una estructura estrictamente ordenada desde el punto de vista cristalográfico a nivel atómico. Después de 48 hrs de tratamiento con vapor @ 723 K, se crea una gran cantidad de aluminio pentacoordinado, en los sitios en los que el aluminio octaédrico permanece ausente. La reversibilidad de esta des-rehidratación sugiere que al agua tiene un papel primordial en la conversión de estructuras tetra o pentacoordinadas. Subsecuentemente, parte del aluminio pentacoordinado es progresivamente convertido en especies octaédricas fuera de la estructura como producto del tratamiento con vapor después de 120 hrs.

El cambio en el estado de coordinación del Aluminio al contacto con el agua es producto de la hidrólisis progresiva de los puentes Al-O-Si los cuales primero pasan por la etapa de la pentacoordinación y después sufren el cambio a las especial hexacoordinadas.

En el estudio de estabilidad hidrotérmica de M. M. L. Ribeiro Carrott, A.J. Estêvão Candeias, P.J.M. Carrott and K.K. Unger titulado "Evaluación De La Estabilidad De La MCM-

41 Sintetizada Con Silica Frente Al Vapor De Agua” del Department of Chemistry, University of Évora, Colegio Luis Antonio Verney, 7000 Évora, Portugal. [Langmuir 1999, 15, 8895-8901]

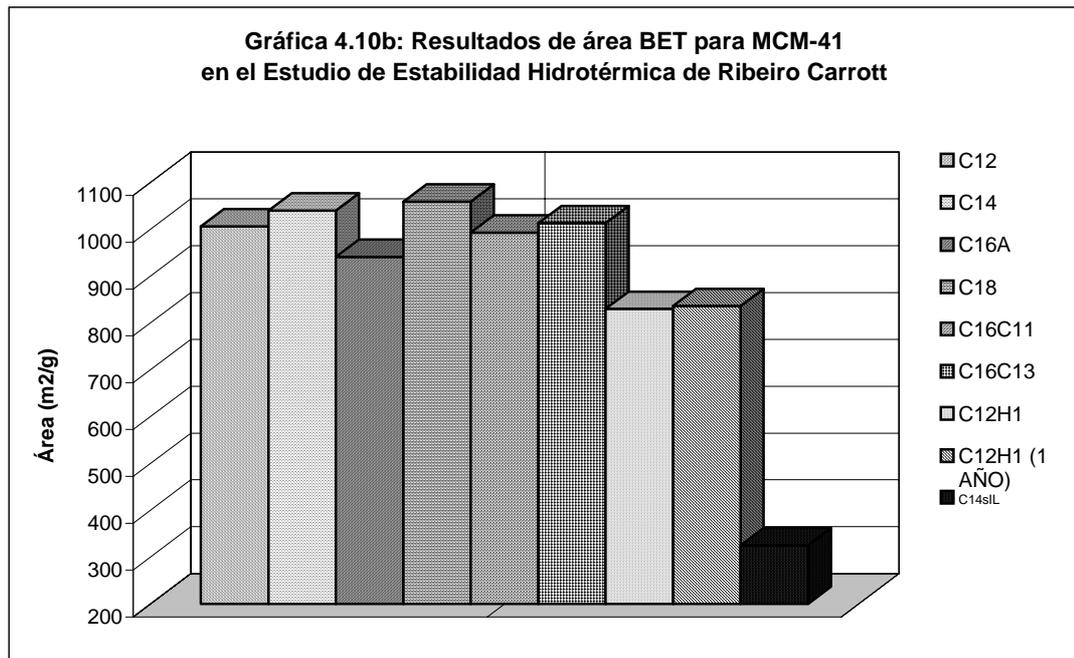
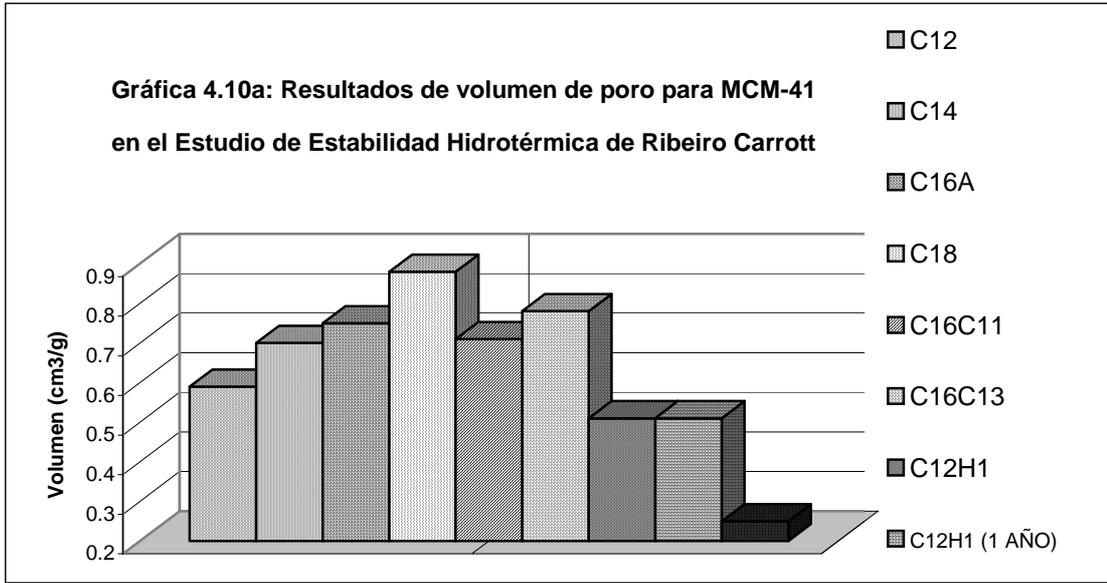
Se reporta que la familia mesoporosa M41S de silicatos amorfos y aluminosilicatos de la cual es miembro la MCM-41 posee características de porosidad muy exactas, tales como el tamaño de poro y el grado de regularidad, los cuales son parámetros que se pueden manipular mediante la síntesis modificando la naturaleza y la relación de los reactivos, con lo cual se pueden obtener diámetros de poro controlados de 1-5nm (10-50 Å). Debido a estas características es fácil comprender porque los materiales tipo MCM-41 presentan cierta inestabilidad. Es bien conocido que otros tipos de silicas amorfas, en los cuales incluyen los geles mesoporosos, las sílicas precipitadas y las sílicas resistentes a las flamas de alta temperatura sufren aglomeraciones cuando se almacenan o se exponen prolongadamente a la humedad, esto es probablemente debido a la capilaridad en las regiones interparticulares. Dicha capilaridad provoca fuerzas capilares que curvan las capas rectas con paredes extremadamente delgadas (del orden de 0.5 a 1 nm), y las cuales probablemente no están totalmente polimerizadas.

Nomenclatura: las muestras varían únicamente en la relación de TMABr de la siguiente forma C12=C12TMABr, C14=C14TMABr...reactivos utilizados TMA=trimetil amonio, ya sea de cloro o de bromo.

Tabla 4.10: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Ribeiro Carrott

Muestra	Vp cm ³ g ⁻¹	Aext m ² g ⁻¹	As m ² g ⁻¹	ABET m ² g ⁻¹	XRD d100 nm
C12	0.59	18	1018	1006	2.99
C14	0.70	32	1038	1040	3.39
C16A	0.75	0.24	930	941	4.05
C18	0.88	83	1054	1059	4.23
C16C11	0.71	44	974	993	-
C16C13	0.78	34	1007	1013	-
C12H1	0.51	80	833	830	3.40
C12H1(después de 1año)	0.51	81	838	836	-
C14Sil	0.25	0.45	(350)	325	3.37

Vp = tamaño total del volumen del poro, Aext = área externa de superficie, As = área superficial total en el punto αs, ABET = área superficial total de la gráfica BET, XRD = espaciamento con la distancia d del primer pico, - = indeterminado, Sil= fuente de sílice Cab-O-Sil.



En el estudio de estabilidad hidrotérmica de Jian Yu, Jian-Lin Shi, Lian-Zhou Wang, Mei-Lin Ruan, Dong-Sheng Yan. "Preparación De MCM-41 Con Alta Estabilidad Térmica En Sistemas De Síntesis Con Una Baja Relación Molar De Sufractante-Fuente De Sílice" del State Key Laboratory on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1295 Ding-Xi Road, Shanghai 200050, China.

En este trabajo se sintetizaron lotes de MCM-41, como fuente de sílice de TEOS, con la particularidad de que se hicieron 3 lotes diferentes con la relación sufractante/fuente de sílice = 1, 0.8 y 0.6. A medida que se disminuye la relación de estos reactivos los productos calcinados presentan una reducción gradual en la intensidad de los picos de difracción de rayos X. Es evidente que la disminución de sufractante mueve la difracción de rayos X valores de menores de 2θ y por lo tanto provoca espaciamentos d_{100} mayores como se muestra en la tabla 1, además se observa un efecto de aumento de espesor de la pared del poro si se disminuye en cierto grado la relación sufractante / TEOS, con lo que se puede obtener un espesor óptimo con el 80%, este fenómeno es debido a las reacciones con los grupos silanol.

En cuanto a los datos de las isothermas de adsorción de N_2 (fig. 2) concuerdan con los resultados de la difracción de los Rayos X. La isoterma para la muestra MCM-41 (10) que corresponde a una síntesis típica presenta la isoterma tipo IV reversible (fig. 2a), curva A. La definición de la isoterma en el rango de p/p_0 de 0.35 a 0.40 corresponde a la región mesoporosa. La histéresis proporciona un diámetro de poros uniforme. La distribución de poros BJH muestra que la MCM-41 tiene una muy uniforme distribución de tamaño de poro con una medida de 2.6nm (26 \AA) y las paredes de los poros tienen un espesor de 2.1nm (21 \AA).

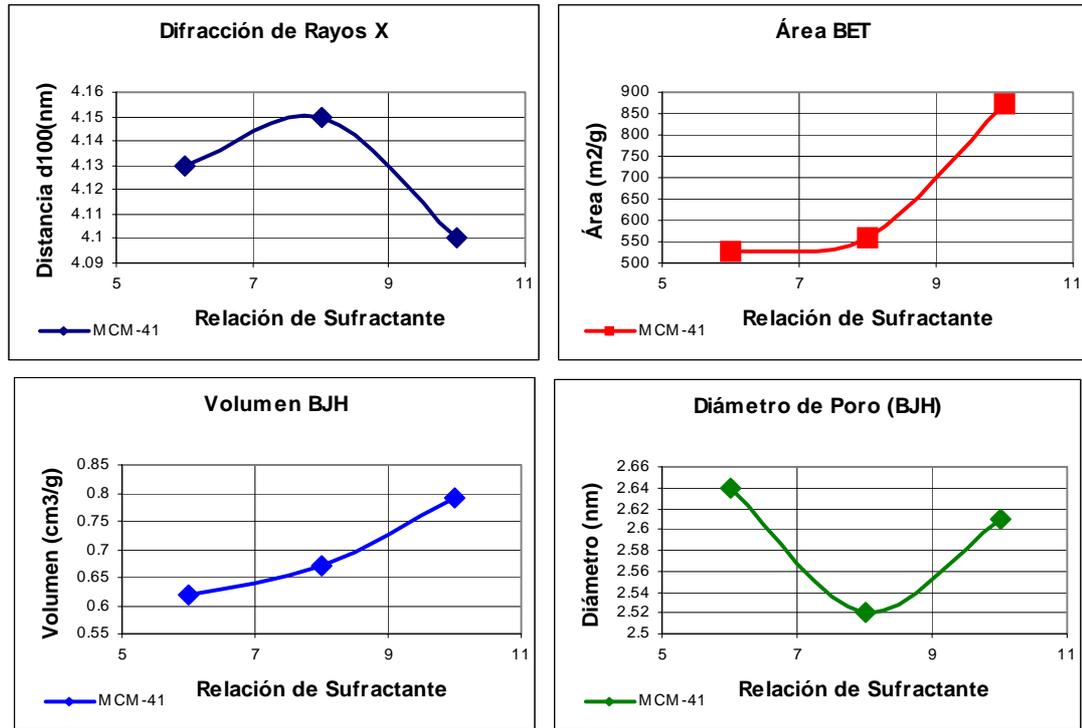
El área superficial BET es de $871 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ la cual es menor que los valores típicos obtenidos de materiales MCM-41 preparados con relación molar baja de sufractante/fuente de sílice, ya que generalmente se obtienen más de $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esto se debe al mayor espesor de las paredes de los poros las cuales les dan mayor resistencia.

Tabla 4.11: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Jian Yu

MUESTRA	$d_{100}(\text{nm})$	$A(\text{BET})\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V(\text{BJH})\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$D(\text{BJH})\text{nm}$	aob nm	Espesor de la pared nm	d^d nm
MCM-41(10)	4.10	871	0.79	2.61	4.73	2.12	3.30
MCM-41(08)	4.15	560	0.67	2.52	4.79	2.27	3.70
MCM-41(06)	4.13	529	0.62	2.64	4.77	2.13	3.53

NOTA: d = índices de los picos de difracción de rayos X después de un tratamiento térmico a 1273 K.

En la figura 2 se puede observar la caída del área total en base a las isothermas de adsorción de N_2 de las muestras tratadas primero a 1273 K (1000°C) y a 383 K (110°C) en presencia de vapor de agua.



En el artículo de estabilidad hidrotérmica de S.C. Shen and S. Kawi "MCM-41 Con Estabilidad Hidrotérmica Mejorada: Formación Y Prevención Del Contenido De Aluminio En Defectos Estructurales", Department of Chemical and Environmental Engineering, National University of Singapore, 10 Kent Ridge Crescent, Singapore 119260, Republic of Singapore. [Langmuir, 2002, 18, 4720-4728]

En este trabajo se investigó el papel de la sustitución de Al en la formación de estructuras MCM-41 para determinar en qué grado dicha incorporación produce defectos estructurales en los mesoporos. Se sintetizaron varios lotes: uno de MCM-41 pura (Si-MCM-41), y varios lotes con diferentes relaciones Si/Al del material (Si-Al-MCM-41). Las relaciones fueron del 50, 25 y 10%.

Tabla 4.12a: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Shen

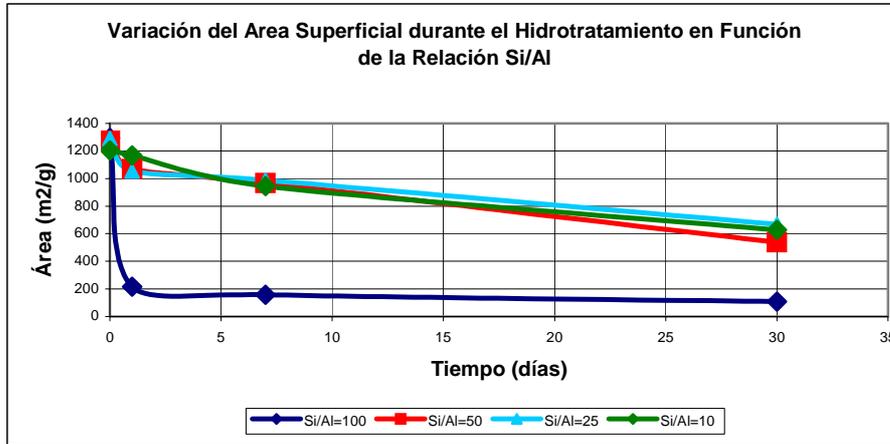
Relación Si/Al	XRD[100], 2 θ (grados)	Distancia al centro del poro (Å)	Diámetro de poro (Å)	Espesor de la pared estimado (Å)	Área superficial específica (m^2g^{-1})	Volumen de poro (cm^3g^{-1})
-	2.18	46.7	27.1	19.6	1294	1.11
50	2.30	44.3	25.7	18.6	1274	1.06
25	2.44	41.8	24.6	17.2	1290	0.98
10	2.60	39.2	22.8	16.4	1204	0.91

Se llevó a cabo un tratamiento hidrotérmico en el cual se expuso la muestra a una corriente de vapor de agua al 20% a 600°C por 20 hrs. Los resultados se encuentran en la gráfica 4.12 a, b y c.

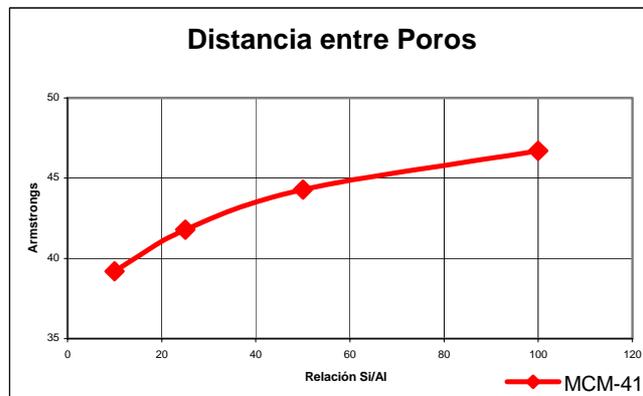
Tabla 4.12b: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Shen

	Si/Al = ∞	Si/Al = 50	Si/Al = 25	Si/Al = 10
Muestra sin tratamiento	1294	1274	1290	1204
24 hrs	215	1070	1054	1169
1 semana	157	968	989	946
1 mes	107	538	669	629

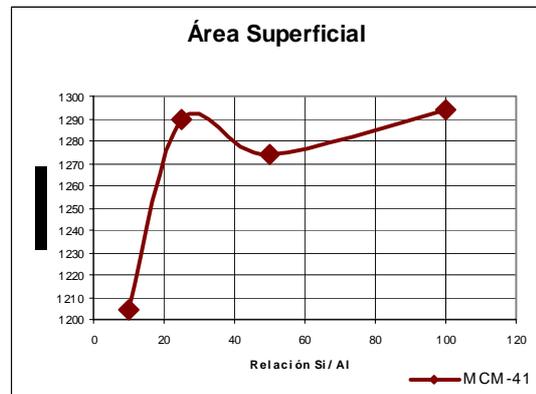
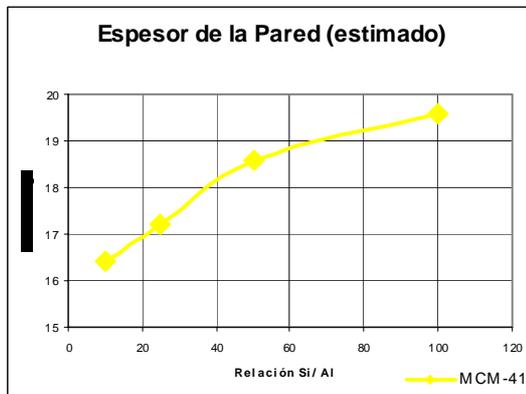
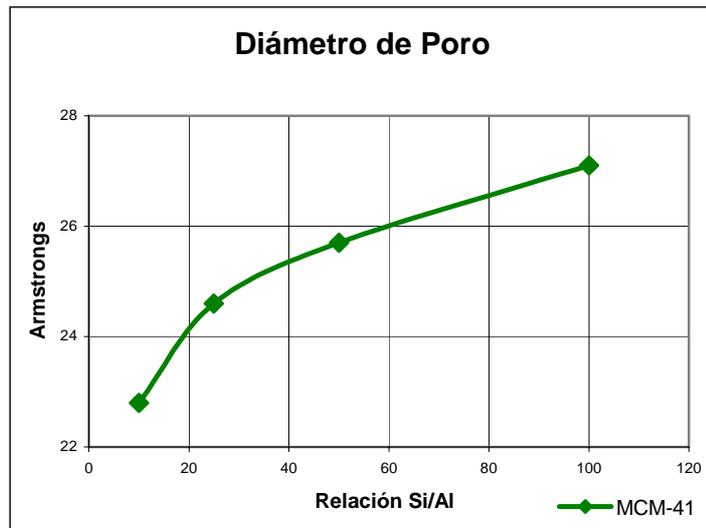
También se llevó a cabo un estudio hidrotérmico poniendo las muestras a reflujo en agua hirviendo con los siguientes resultados:



La reducción del tamaño de poro así como la caída en el área superficial aquí mostrada demuestran que la incorporación del Aluminio hace más resistente la estructura. A pesar de que aumenta la resistencia hidrotérmica, y aparentemente las muestras adicionadas con Al y MCM pura tienen la misma área superficial y volumen de poro, pueden formarse defectos estructurales dentro de los canales que se forman en las muestras ricas en aluminio con una relación Si/Al = 25, 10.



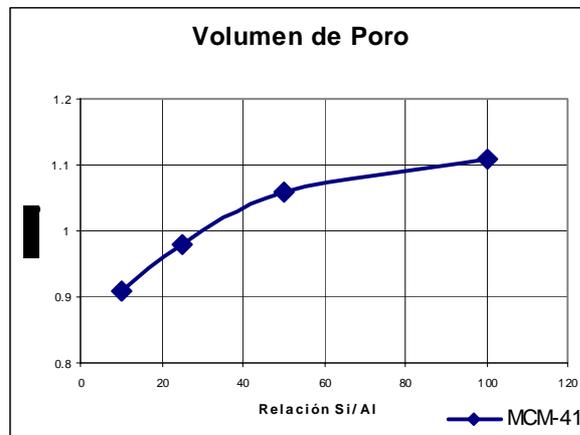
De hecho, la cantidad de defectos estructurales se incrementa con el contenido de Al incorporado a la estructura de la MCM-41, la formación de defectos estructurales es inevitable. Aún para una alta relación Si/Al de 50, los defectos estructurales se forman debido a la inestabilidad del aluminio y su incapacidad de incorporarse a la matriz. Para preparar una MCM-41 reforzada con aluminio es necesario hacer una post síntesis de aluminización de la Si-MCM-41 el cual es el método más efectivo para obtener un mejoramiento en las propiedades de estabilidad hidrotérmica.



En el estudio de K. Cassiers, T. Linsen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. van del Voort, P. Cool and E.F. Vansant titulado "Estudio detallado de la estabilidad térmica, hidrotérmica y mecánica de una amplia variedad de surfactantes componentes de sílicas mesoporosas.", Department of Chemistry, Laboratory of Adsorption and Catalysis, University of Antwerp, Belgium Menciona que algunos estudios de estabilidad que se han llevado a cabo prueban la estabilidad hidrotérmica en agua hirviendo comparando MCM-41 con aluminio y MCM pura. Dichos estudios han ido más allá al probar la resistencia del material a una corriente de vapor incorporándole aluminio (28),

aluminio injertado (27), MCM puro y MCM-48 con Vanadio injertado mediante metilsilanización. Adicionalmente O'Brien y colaboradores (15) y Hartmann (31) se enfocaron en las estabildades mecánicas de la MCM-41 y MCM-48, en donde la MCM-41 y FSM fueron sintetizadas mediante el procedimiento de Inagaki.

De cualquier forma, las diferentes pruebas de estabilidad se resumieron anteriormente debido a que se llevaron a cabo a diferentes condiciones. Esta variación experimental ocasiona que los parámetros no puedan ser comparables, y si bien se quieren comparar, difícilmente se pueden tomar elementos de las diferentes pruebas debido a la variación de técnicas experimentales y métodos de síntesis. Adicionalmente, los experimentos que reportan estabilidad se llevan a cabo solamente en materiales M41S. Además no hay reportes de ninguna comparación sistemática de las estabildades térmica, hidrotérmica y mecánica de los recientemente desarrollados materiales de silicio mesoporosos.



SECCIÓN EXPERIMENTAL: Síntesis: los materiales de la familia M41S se sintetizaron a partir de TEOS = Tetra Ethyl Ortho Silicate (denotándolos como MCM-41-T), y silica fumante (denotado como MCM-41-FS) como precursores de silica respectivamente.

La MCM-41 se elaboró a partir de una mezcla en gel utilizando la composición $\text{SiO}_2\text{-TEAOH-CTMABr-H}_2\text{O}=1/0.2/0.25/35$. El agua y el CTMABr se agitaron a temperatura ambiente. Adicionalmente la solución de TEAOH y la fuente de silica se adicionaron. Se agitaron durante 2 hrs a 70°C y la mezcla se dejó añejar por 24 hrs a temperatura ambiente. Después, se le trasvasó a una autoclave a 150°C durante 48 hrs. La filtración de la torta se llevó a cabo con un embudo Bouchner y se lavó con agua y se puso nuevamente en la autoclave con agua por 72 hrs a 150°C.

Tabla 4.13a: Resultados de MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Cassiers

CONDICIONES DEL TRATAMIENTO	MCM-48 (T)	MCM-48 (FS)	MCM-41 (T)	MCM-41 (FS)
		área superficial		
550°C	1433	1319	1128	1027
650°C	1248	1321	1114	970
750°C	108	1287	403	879
850°C	-	1094	-	795
400°C,30%uvol., 48hrs	1357	1176	1048	892
400°C,30%uvol.,120hrs	1318	1130	1019	864

	197	168	145	106
100°C, 100% humedad relativa, 16 hrs				
		Volumen de poro		
550°C	1.14	1.22	0.95	0.92
650°C	0.73	1.13	0.87	0.76
750°C	No se llevo a cabo condensación capilar	0.94	0.26	0.68
850°C	-	0.74	-	0.53
400°C, 30% uvol., 48hrs	1.0	1.0	0.72	0.66
400°C, 30% uvol., 120hrs	0.93	0.94	0.47	0.58
100°C, 100% humedad relativa, 16 hrs	-	-	-	-

CARACTERIZACION DE MATERIALES: Se llevaron a cabo estudios de difracción de rayos X. También se llevaron a cabo estudios de porosidad y área superficial mediante un equipo de adsorción de N₂, las muestras se desgasificaron por 16hrs a 200°C antes de la adsorción utilizando N₂ líquido a 77 K.

Estabilidad térmica: para determinar la estabilidad térmica todas las muestras se calcinaron en presencia de aire comenzando de la temperatura ambiente hasta alcanzar 550° C. la temperatura se incrementó en intervalos de 100° C a manera de no colapsar la mesoestructura. Todas las muestras se calcinaron a una velocidad de calentamiento de 2° C por minuto y se mantuvo a la temperatura final durante 8 hrs.

Estabilidad hidrotérmica: el estudio de estabilidad hidrotérmica se llevó a cabo al exponer las muestras a una corriente de N₂ con un 30% en vol. De vapor de agua a 400°C durante 48 y 120 hrs. El flujo de N₂ se mantuvo en 100 ml/min a una presión de 1 atm, adicionalmente, todas las muestras fueron expuestas a una corriente de vapor enana prueba más severa a 100° C durante 16 hrs con una presión autógena y una humedad relativa del 100%.

Métodos de cálculo. El área superficial se calculó utilizando la ecuación BET (37) utilizando los datos de adsorción en el rango relativo de 0.05 - 0.3. la distribución del tamaño de los mesoporos se calculó a partir de la isoterma de adsorción mediante el método BJH. Los volúmenes primarios de mesoporos (Vp) se calcularon después del paso de condensación capilar. Para evaluar el espesor de las paredes, es necesario tener valores confiables del tamaño del poro. Para calcular dichos tamaños de los mesoporos, la mayoría de los autores está de acuerdo en que el máximo de poros que calcule el método BJH estima erróneamente los tamaños del poro (38,39). Por lo tanto, se puede realizar una relación geométrica más precisa de la forma: $D_{geométrica} = cd(\rho Vp)^{1/2}/(1+\rho Vp)^{1/2}$, desarrollada para mesoestructuras hexagonales [40], utilizada para calcular los diámetros de mesoporos de la MCM-41, FSM-16 y SBA-15. En la formula, $c = 1.213$, $\rho = 1.6g/cm^3$ y representa la densidad de Si en las paredes (41), d representa el espacio en el arreglo de d_{100} y Vp es el volumen de mesoporo primario. El espesor de la pared, $b_{hexagonal}$ para materiales hexagonales representa el parámetro de celda y fue evaluado mediante la relación $b_{hexagonal} = \alpha \cdot 0.95 D_{geométrica}$, donde α representa la unidad de parámetro de la celda y 0.95 es el factor requerido para contar la sección hexagonal del poro. Este método es exclusivo para arreglos hexagonales.

La tabla 4.13a muestra el área superficial y el volumen de poro medidos a partir de adsorción de N₂ para todas las muestras térmica e hidrotérmicamente tratadas. Después de

una calcinación a 550° C por 8 hrs, todos los materiales mesoporosos tuvieron esencialmente las mismas propiedades estructurales y físicas reportadas por otros experimentos. La MCM-41 preparada con TEOS y silica fumante presentó una reflexión bien definida en los patrones de difracción de rayos X, característicos de mesoestructuras hexagonales. Además, la MCM-41 preparada con TEOS tuvo una relativa cercanía con las líneas de difracción de 110 y 200 en sus patrones de difracción de rayos X lo que indica un mayor ordenamiento de lo habitual.

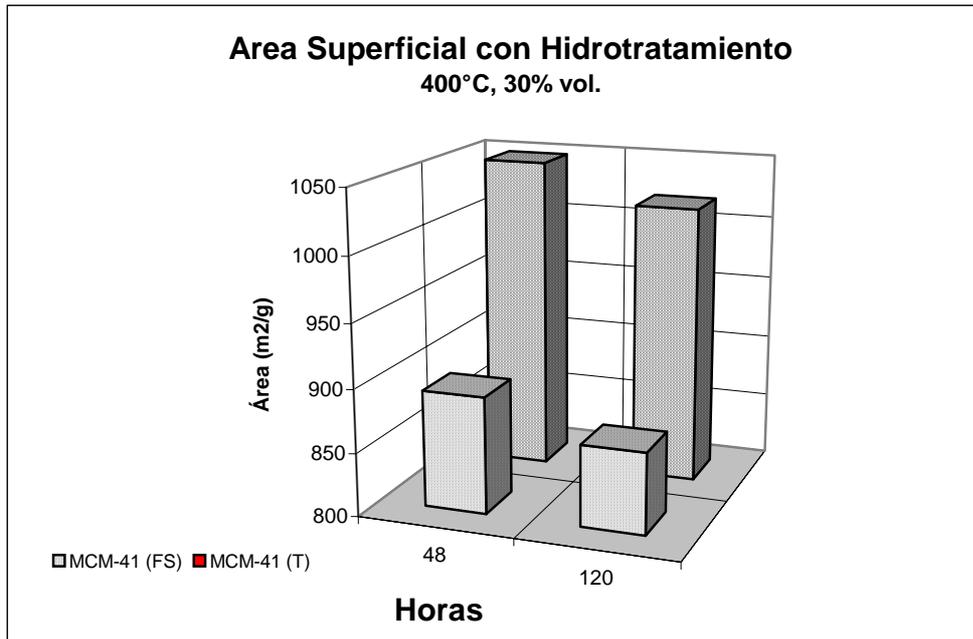
Puede observarse en la Tabla 4.13a que las áreas superficiales y volúmenes de poro de todos los materiales estudiados disminuye gradualmente a medida que la temperatura de calcinación aumenta. La relativa disminución en el área superficial se presenta en la figura 1a y 1b para los materiales M41S y para mesoestructuras hexagonales respectivamente.

En los materiales M41S, un análisis más detallado indica que la MCM-41 con TEOS y la MCM-48 con TEOS presentan comportamientos térmicos similares. Es interesante notar que los materiales de la familia M41S preparados con silica fumante tuvieron mayor resistencia térmica que los preparados con TEOS. Cuando se les sometió a calcinación a una temperatura de 750° C, los materiales sintetizados a partir de TEOS sufrieron aproximadamente un 80% de disminución en su área superficial BET, mientras que las estructuras M41S sintetizadas con silica fumante conservaban aún el 80% del área superficial inicial a una temperatura de calcinación de 850 °C

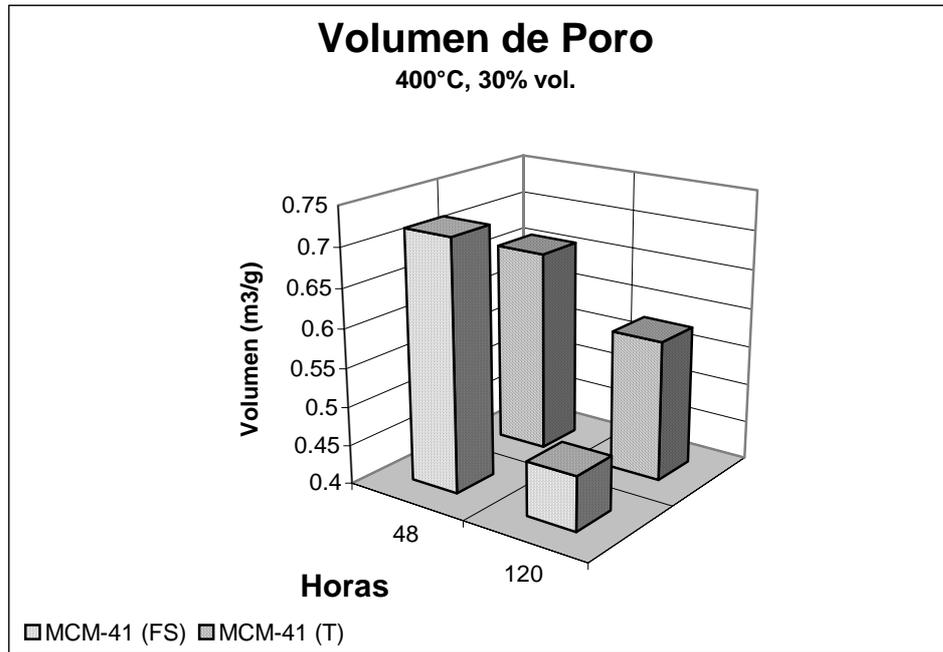
**Tabla 4.13b: Resultados de MCM-41
en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica de Cassiers**

MUESTRA	α (Å)	D_{geom} (Å)	D_{KJS} (Å)	$b_{hexagonal}$ (Å)	b_{cubica} (Å)
MCM-41(T)	43.0	35.1	-	9.7	-
MCM-41(FS)	47.8	38.7	-	11.0	-
KIT-1	38.5	30.1	-	9.9	-
HMS	42.7	33.7	-	10.7	-
FSM-16	8.5	30.1	-	9.9	-
SBA-15	95.2	68.9	-	29.7	-

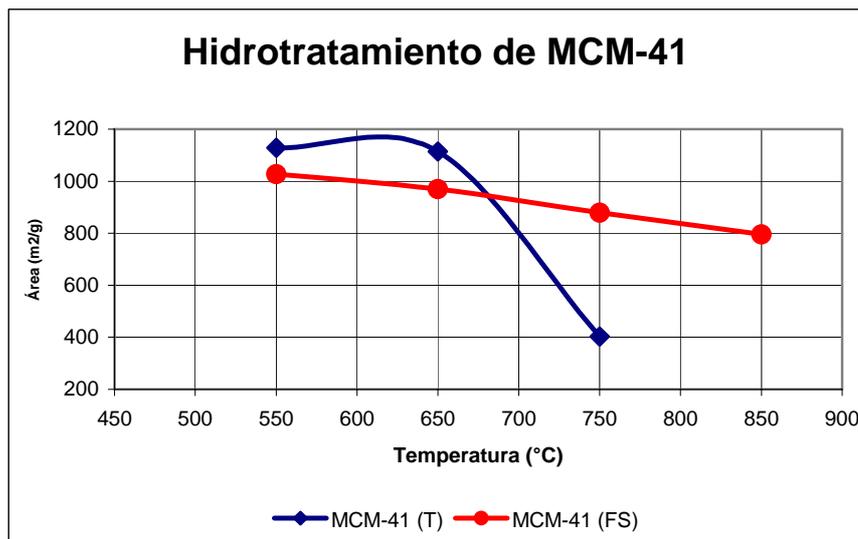
A pesar de que los materiales sintetizados de la familia M41S sufrieron el mismo tratamiento, la mayor diferencia en su síntesis fue la fuente de Si entre TEOS y silica fumante. Es curiosa la marcada diferencia en las resistencias térmicas entre los materiales M41S preparados con silica fumante y TEOS ya que a pesar de que dichos materiales no muestran una diferencia significativa en el espesor de la pared, como puede observarse en la Tabla 4.12b, resulta evidente su diferencia en la resistencia como se muestra en la Tabla 4.12a, debe mencionarse también que en el paso de incremento en la adsorción de volumen a $P/P_0 = 0.9-1$ (a alta porosidad interparticular) se obtienen resultados que implican una fuerte correlación entre la fuente de Sílice utilizada en la síntesis de materiales de la familia de M41S relacionado con la degradación estructural en los tratamiento térmicos.



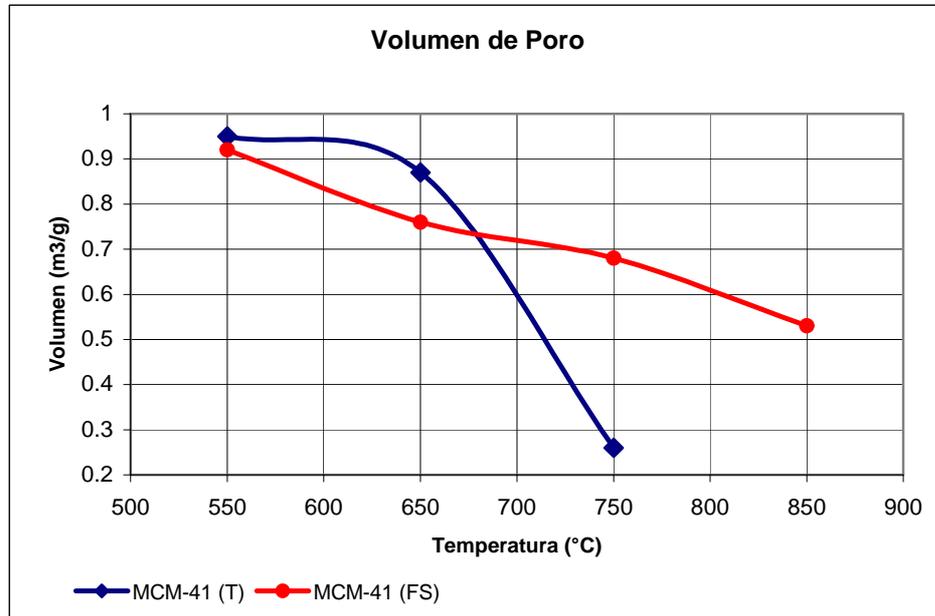
La estabilidad hidrotérmica de las mesoestructuras libres de material templante se estudiaron tratando las muestras con vapor a alta temperatura. A manera de obtener una comparación clara y sistemática de las estabilidades hidrotérmicas de las muestras, se llevaron a cabo estudios relativamente “suaves” para no “destruir” completamente las estructuras mesoporosas y además se obtuvieron notorias diferencias en los resultados. Además se llevó a cabo una prueba “severa” para evaluar el comportamiento del material a condiciones extremas. Las propiedades físicas de los materiales mesoporosos, previamente calcinados a 550° C después de algunos tratamientos hidrotérmicos se muestran en la Tabla 1. Además, los cambios en la distribución de tamaño de poro (basados en el método BJH) se muestran en la figura.



Se puede concluir que existe una significativa pérdida de estructura porosa en la MCM-41 preparada ya sea con TEOS o con sílica fumante después de un ligero tratamiento de 48 hrs. Esta degradación se incrementa gradualmente a medida que aumenta el tiempo de tratamiento. La principal diferencia entre las dos muestras obtenidas a partir de las dos diferentes fuentes de sílice fue que la sintetizada a partir de Sílica fumante perdió alrededor del 40% de su estructura en el primer tratamiento mientras que se observó una disminución del más del 50% de la estructura de la muestra preparada con TEOS.



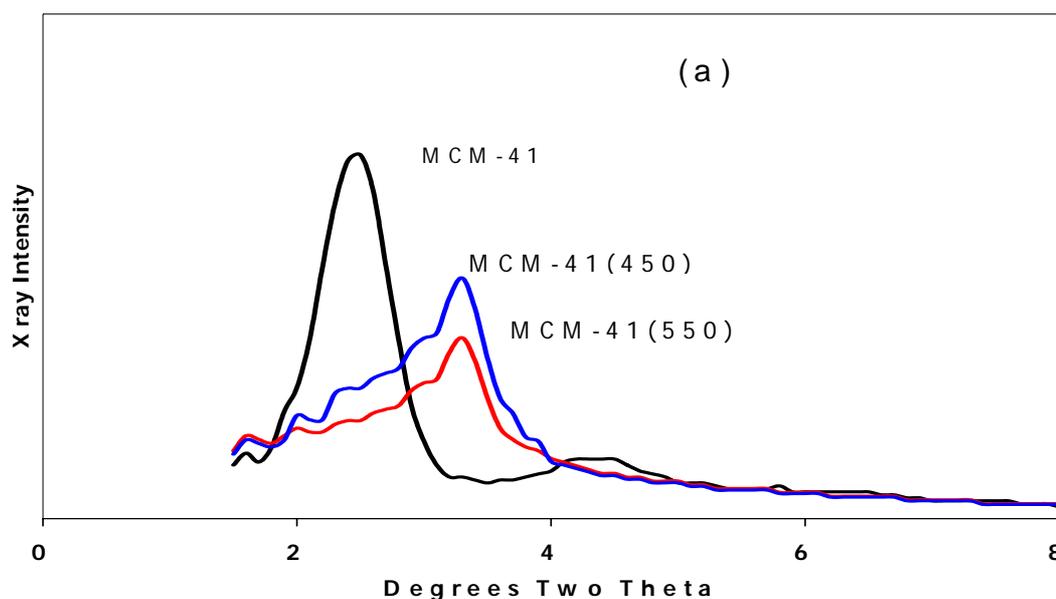
Esto sugiere que, al tomar en cuenta que ambos materiales tienen la mismo espesor de pared, la fuente de sílice tiene un papel significativo en la estabilidad hidrotérmica.



4.3.2 Estudios de Difracción de Rayos X.

Los resultados obtenidos en Difracción de rayos X primero corroboraron la obtención adecuada del material mesoporoso MCM-41, ya que se obtuvieron los picos característicos del material (como se explicó en la sección 3.2.1.2). Se puede observar que todas las muestras calcinadas tienen el arreglo característico de los difractogramas del material MCM-41 descrito por Beck [3,4]. Posteriormente se realizaron nuevamente pruebas de DRX después de efectuado el estudio hidrotérmico en las muestras del material MCM-41, con el objetivo de asegurar que a pesar de la pérdida de área y de la consiguiente destrucción de poros, el material MCM-41 sigue presente en la muestra, con un ordenamiento correcto. El patrón de difracción de rayos X antes y después del tratamiento hidrotérmico a 450 y 550 °C muestra que se conservó el ordenamiento en la estructura, a pesar de que hay una evidente disminución en la intensidad de las reflexiones, como se puede observar el Diagrama 4.3 a.

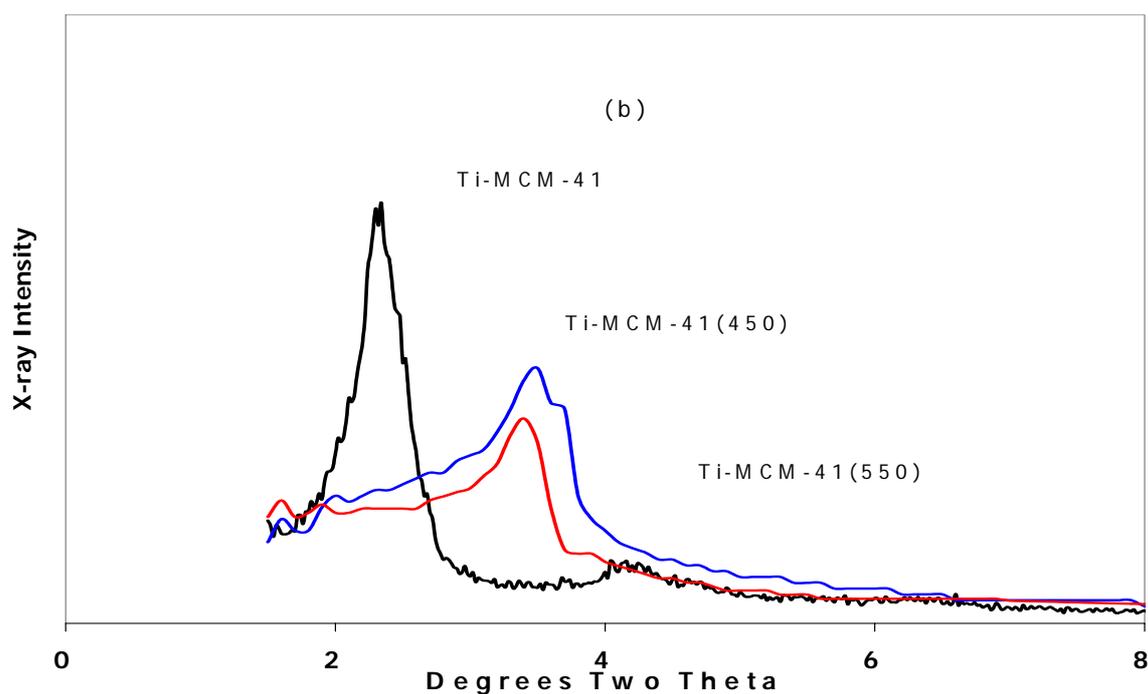
Diagrama 4.5 a: Resultados de Difracción de Rayos X para MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica (Experimental)



En el Diagrama 4.3 b se muestra el patrón de Difracción de Rayos X correspondiente a las muestras de Ti-MCM-41, antes del hidrotatamiento y después del mismo a 450 y 550 °C, el cual indica que el metalosilicato (Ti-MCM-41) tiene una estructura porosa hexagonal ordenada, siguiendo en patrón de la MCM-41 pura. Debe mencionarse que la adición de Ti a la síntesis de la Ti-MCM-41 tiene sólo un pequeño efecto en la mecánica y química de la formación de la estructura, por lo que se puede observar en el difractograma (Diagrama 4.3 b).

Los patrones de difracción de rayos X (diagrama 4.3 a y diagrama 4.3 b) muestran que, a pesar de que se conserva el pico principal en cada una de las muestras, éste se vuelve menos intenso y más amplio, lo que indica que hay un mayor grado de desorden en la estructura, debido obviamente a la destrucción de poros durante el tratamiento al que fue sometido el material.

Diagrama 4.5 b: Resultados de Difracción de Rayos X para Ti-MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica (Experimental)



También puede observarse un desplazamiento del pico correspondiente a la reflexión principal (100) el cual se recorre a un mayor ángulo de difracción, lo cual indica una reducción en el parámetro de los poros. Los picos secundarios desaparecen por completo, lo cual indica que la estructura se ha vuelto irregular.

Para la muestra de Ti-MCM-41 (diagrama 4.3 b) después del tratamiento, el pico correspondiente a la difracción principal se desplazó de un ángulo de 2.5θ a 3.5θ lo que corresponde a una reducción de un 30 a un 33% de la distancia interplanar respectivamente. [Schacht]

4.3.3 Microscopía Electrónica

Las micrografías de transmisión electrónica tomadas a las muestras de MCM-41 y Ti-MCM-41 hacen visible la estructura tipo panel de abejas de poros ordenados hexagonalmente de manera regular (Fig. 4.3 a y c) característicos del material. Estas fotografías confirman las suposiciones hechas a partir de los análisis de Difracción de Rayos X, en los cuales se obtuvieron los patrones que denotan el ordenamiento hexagonal del material MCM-41. De igual manera las fotografías, junto con los DRX y los análisis texturales de Adsorción de Nitrógeno confirman concluyentemente que el material obtenido experimentalmente corresponde a la familia de los mesoporosos MCM-41.

La Figura 4.3 a corresponde a la MCM-41 antes del tratamiento hidrotérmico, y la Figura 4.3 c corresponde a la Ti-MCM-41 antes del tratamiento. Las Figuras 4.3 b y d corresponden a la MCM-41 y Ti-MCM-41 después de tratamiento @ 550° C, respectivamente. Estas Microfotografías de Transmisión de Electrones (TEM) fueron tomadas en un equipo JEOL 100CX TEM del Instituto Mexicano del Petróleo.

Si se observa con cuidado, se pueden observar las capas de poros empalmadas, formando láminas una encima de otra, en hileras regulares de aproximadamente 800 Å de largo.

Figuras 4.3 a, b, c, d: Microfotografías TEM de MCM-41 y Ti-MCM-41 en el Estudio de Estabilidad Hidrotérmica (Experimental).



Figura 4.3 a: Microfotografía TEM de MCM-41 antes del estudio Hidrotérmico.

La Figura 4.3 a muestra la estructura MCM-41 pura, con paredes de silicio de 17 Å de espesor (promedio) con una alta densidad de Silicio y un arreglo altamente ordenado. La superficie del material es muy regular y libre de impurezas e inconsistencias, lo que es muy aceptable teniendo en cuenta que el área total de la fotografía abarca aproximadamente 0.5 mm².

Después del tratamiento hidrotérmico @ 550° C el ordenamiento de los poros de la estructura hexagonal originalmente repetitiva del material MCM-41 (Figura 4.3a) se vuelve más irregular y pierde su geometría definida, como puede observarse en la Figura 4.3b. Si se comparan las Figuras 4.3 a Vs. 4.3 b se puede notar una clara disminución en la densidad de la imagen, lo que es resultado de la destrucción de capas de paredes de silicio, destruidas por acción de la humedad y la temperatura, con lo que se pierde área superficial (como se observó en los análisis texturales) y se desplaza el ordenamiento (como se observa en la Difracción de Rayos X).



Figura 4.3 b: Microfotografía TEM de MCM-41 después del estudio Hidrotérmico.

Si bien la estructura del material MCM-41 se conserva después del tratamiento Hidrotérmico, como puede observarse en la Figura 4.3b, la disminución de los poros y la periodicidad de la estructura hacen que la estructura resultante sea inapropiada como soporte catalítico. Es importante mencionar que las Microfotografías muestran exclusivamente a la estructura del soporte, ya que es posible que se confunda con el material MCM-41 puro, pero no es el caso, ya que corresponden al material ya preparado como soporte, al cual se le ha adicionado un Filler (dispersante) y un Binder (aglutinante) para poderlos extruir.

Las fotografías muestran las celdas hexagonales vacías, ya que no se les ha impregnado ningún metal activo, como Cobalto o Molibdeno. Cuando se les impregna, se pueden observar las partículas metálicas, las cuales son de una densidad mucho mayor que las de Silicio, por lo que se ven como puntos negros distribuidos en la superficie del material.

Estudios adicionales de mapeo de elementos (no reportados en este trabajo) mostraron que el elemento más abundante en la estructura de MCM-41 es el Silicio, con un conteo inicial de 4000 y final de 7000 (Scacht et.al.).

En la Figura 4.3c se observa la estructura de la muestra de MCM-41 adicionada con Ti, denominada Ti-MCM-41, la cual tiene nuevamente las características distintivas del material MCM-41, es decir, el ordenamiento hexagonal, las capas de poros superpuestas y el

alto grado de ordenamiento de la estructura, como se corroboró con los estudios de Rayos X, los cuales denotaron el arreglo hexagonal, pero con una leve menor intensidad (debida a la adición de Ti en la síntesis).



Figura 4.3 c: Microfotografía TEM de Ti-MCM-41 antes del estudio Hidrotérmico.

Si se comparan las Figuras 4.3a Vs. 4.3c que corresponden ambas a los materiales antes del tratamiento hidrotérmico, se podrá observar que son muy parecidas, con la diferencia de que la Figura 4.3c tiene una ligera mayor densidad en las paredes, debido a la adición de Titanio, el cual hace más resistentes a las paredes de Silicio, pero sin alterar significativamente a las propiedades del material MCM-41, como son el arreglo de los poros de forma hexagonal, su alta área superficial y su rango específico de tamaño de poro ubicando en el rango mesoporoso.

Estudios similares enfocados a la adición de hetero-elementos a la estructura de MCM-41 con el fin de incrementar su estabilidad hidrotérmica han adicionado Cerio, Lantano, Hierro, Plata y otros elementos, pero éstos tienen un efecto contrario en la formación de la estructura, las microfotografías que muestran la diferencia entre adicionar y no adicionar estos elementos muestran una grave distorsión en el ordenamiento de la estructura, debido principalmente a cuestiones de orientación química en la etapa de la formación del cristal líquido, y debido a esto las propiedades características del material MCM-41 se ven claramente alteradas.

En cambio con la adición de Titanio no ocurren alteraciones graves en la formación correcta de la estructura característica del material MCM-41 debido a la valencia del Titanio y a su facilidad de formar parte de la estructura sin cambiar significativamente las propiedades del material.

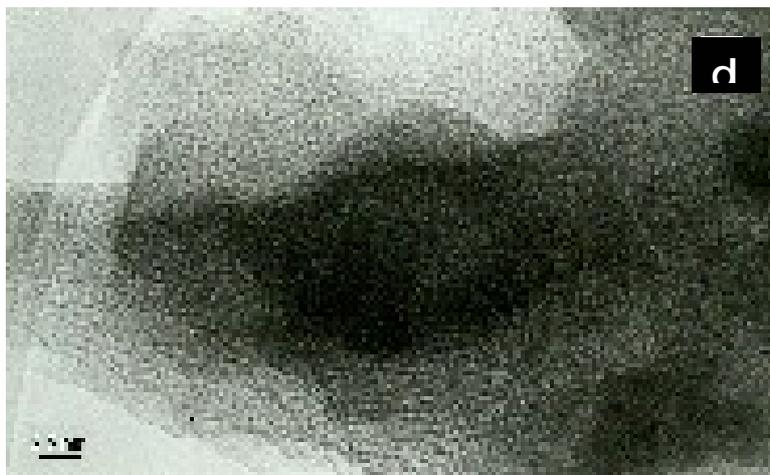


Figura 4.3 d: Microfotografía TEM de Ti-MCM-41 después del estudio Hidrotérmico.

En la Figura 4.3d se observa la estructura Ti-MCM-41 después del tratamiento Hidrotérmico @ 550° C, y se puede observar una disminución de la densidad con referencia a la Figura 4.3c, que corresponde a la misma muestra pero antes de ser sometida al tratamiento.

Si se comparan las muestras 4.3b Vs. 4.3d, las cuales ambas corresponden a los materiales después del tratamiento hidrotérmico, se observa que la 4.3d tiene una mayor densidad y conserva más capas de poros ordenados, por lo que se confirma que la adición de Titanio efectivamente ha reforzado la estructura, y la ha hecho más resistente a condiciones de humedad y temperatura.

*Discusión
de los
resultados*

Discusión de los resultados

Ya que se ha determinado analíticamente que se ha obtenido exitosamente la estructura del material, y se han obtenido los resultados correctos, se asume que la etapa de síntesis ha sido exitosa, con base a los análisis texturales, fotografía electrónica y de DRX obtenidos.

El estudio de estabilidad hidrotérmica en los materiales de soporte catalítico DSD-14+, MCM-41 y Ti-MCM-41 se llevaron a cabo satisfactoriamente, y coinciden altamente con los reportados en la bibliografía reciente, como se observó claramente en las comparaciones hechas en cuanto a las propiedades texturales.

Los difractogramas de rayos X muestran evidencia de que las conjeturas teóricas son correctas: la estructura porosa, la cual es sensible a la temperatura aunada a la humedad, se destruye en estas condiciones, disminuyendo el ordenamiento y regularidad de los poros. Lo que se observa con una disminución en la intensidad de los difractogramas, y con la desaparición de los picos de menor intensidad ubicados debajo de 110.

Las Microfotografías dan pruebas contundentes de que la estructura porosa se pierde en gran medida después del tratamiento, en el caso de las muestras de MCM-41 pura.

La adición de hetero-elementos a la estructura de la MCM-41 es definitivamente una manera de mejorar la estabilidad de este material, ya que la MCM-41 sola tuvo una pérdida de 43 % en su área superficial mientras que la Ti-MCM-41 tuvo una pérdida del 19 %, aunque la alúmina del soporte DSD-14+ sigue teniendo la mejor estabilidad, al perder sólo el 9.6 % de su área superficial después de haber sido sometido al tratamiento, mientras que el lote de MCM-41 más estable sintetizado en el laboratorio presentó un 15 % de pérdida, la cual es aceptable para una MCM-41 sin aditivos de estabilización hidrotérmica.

Todos los resultados obtenidos son congruentes con la teoría e indican que la metodología de síntesis fue apropiada y el diseño experimental para llevara a cabo estas pruebas fue el apropiado.

En cuanto a la posible utilización de MCM-41 como soporte catalítico para catalizadores de Co/Mo para HDS, se observa que es muy factible y en cuanto a limitaciones de proceso, las cuales son las que tienen en la etapa de regeneración la amenaza mas grande para la estructura del material MCM-41, si bien se encuentran en el límite de la estabilidad, es muy factible que sea aplicable este material.

Conclusiones

Conclusiones

En este momento del desarrollo para un nuevo soporte para un catalizador de Hidrodesulfuración para diesel de bajo contenido de Azufre, el material MCM-41 es una excelente alternativa debido a sus atractivas propiedades de tamaño de poro y alta superficie interna, pero no es totalmente adecuado debido a su pobre estabilidad hidrotérmica.

Si bien el material sintetizado no es aún el más estable debido a su baja estabilidad hidrotérmica, si se hacen más estudios enfocados a mejorar este aspecto del material mesoporoso MCM-41, será posible utilizarlo con éxito en procesos industriales a mediano plazo, ya que en este momento es posible utilizarlo como soporte catalítico, ya que el solo material mesoporoso MCM-41 tuvo una disminución del 43% de su área superficial después del tratamiento hidrotérmico más severo @ 550° C, lo que lo hace claramente inaplicable.

La adición de Titanio a la estructura de MCM-41 no modifica significativamente las características principales del material MCM-41 como son la alta área superficial, el tamaño de poro ubicado en la región mesoporosa y la excelente distribución de tamaño de poro así como la forma hexagonal de los poros. Todo esto se puede observar en los análisis de DRX y Texturales así como en Fotografía Electrónica.

El material adicionado con titanio TI-MCM-41 tuvo una extraordinaria mejoría en su estabilidad hidrotérmica, con una pérdida de solamente el 19% de su área superficial, y si tenemos en cuenta que esta pérdida fue @ 550° C y en la etapa de regeneración del catalizador se pueden ajustar condiciones suaves de 450° C, es muy factible aplicar este material como soporte catalítico para Hidrodesulfuración del Diesel.

La alúmina del soporte DSD-14+ sigue teniendo la mejor estabilidad, al perder sólo el 9.6 % de su área superficial después de haber sido sometido al tratamiento.

Las fotografías de las muestras antes y después del tratamiento hidrotérmico hacen evidente que si bien en todos los casos hay una destrucción de la estructura, esta destrucción no es caótica, sino progresiva, y aún después de la mayor pérdida de estructura en la muestra de MCM-41, se conservan mesoporos. Estos resultados son mucho mejores en la Ti-MCM-41, en la cual la mayor densidad de las paredes de los poros de la MCM-41 reforzada con Titanio, las hace más resistentes desde el punto de vista hidrotérmico.

Se deben hacer más investigaciones a fin de determinar cuál es la mejor manera de mejorar la estabilidad hidrotérmica del material.

Es posible en este momento utilizar TI-MCM-41 como soporte catalítico para reacciones de HDS, con la advertencia de que se encuentra en el límite de su estabilidad.

Bibliografía

ANTECEDENTES

- [1] Taller sobre Procesamiento de Crudos Pesados. Gerencia de Investigación y Desarrollo Tecnológico del IMP. Villa Béjar, Cuernavaca, Morelos, México, 2000.
- [2] Cuthbert Nigel. Auto and Oil Industries improving quality, efficiency of EU fuels. Purvin & Gertz, London. Aparecido originalmente en *Oil & Gas Journal* de Julio 12, 1999.
- [3] Communities for a better environment (CBE). Final Report. Warning: Cleaner burning gasoline may be hazardous to your health. Turner: Final MTBE report.- June 1999.
- [4] Hydrocarbon Processing Archive Editorial. New EU fuel directive. Junio 1999 HP Impact.
- [5] Hydrocarbon processing Editorial. How much sulfur is "too much" for clean fuels?. Vol. 78, No. 6. June 1999. Stephany Romanow-Garcia.- Senior Process Editor
- [6] Engelhard Corporation.- Environmental Technologies Group. The role of sulfur in engine exhaust emissions control. Mooney John J. National Petroleum Refiners Association Meeting (NPRA) St Antonio, Tx. March 28, 2000.
- [7] Benson J. D.- Fuel sulfur. A Vehicle emmissions issue. Presentation EPA in use Deterioration Workgroup. January 14, 1997.
- [8] Control of diesel fuel quality. Environmental Protection Agency 40 CFR parts 80 - 86.- Vol. 64, No. 92. Advanced notice of proposed rulemaking. Federal Register May 13, 1999.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACIÓN

- [1] Eckhouse J.G., Geralo C.F, Rosset A.J. "Unifining Upgrades Distillate Fuels" Hydrogen Treating The Oil and Gas Journal, 1954
- [2] Grote H W Watkins C.H., "Unifining a New Petroleum Process" Hydrogen Treating The Oil and Gas Journal, 1955
- [3] Morpeck R.C., "Hydrofining of Middle Distillates" The Oil and Gas Journal, January 3th , 1955.
- [4] Baeper D.L, Siegmund C.W, "Hydrofining is a Natural for Naphthas" Hydrogen Treating The Oil and Gas Journal, 1955

- [5] Chemical engineering reactions, Octave Levenspiel
John Wiley & Sons
- [6] Chemistry of Catalytic Processes, Bruce C. Gates, James R. Katzer, Ed.
McGraw Hill.
- [7] The Desulfurization of Heavy Oils and Residua. James G Speight
US 1981
- [8] Primera Semana Internacional de Reformación Catalítica de Naftas e Hidrotratamiento.
"Introducción al Hidrotratamiento" Bermúdez, M. O, Moreno, T.A., et al
Salamanca, Gto., 24-29 Abril de 1994
- [9] Modelo de Predicción de Rendimientos y Propiedades de Productos en Unidades
Hidrodesulfuradoras Catalíticas. Bravo, M.M., Flores, S.P., et al, Revista del Instituto Mexicano del
Petróleo. Vol.XIX, Núm.1, Enero 1987.
- [10] A. Campero C., E. Vázquez L. Catalizadores mejorados para hidrodesulfuración de
hidrocarburos., Rev. Inst. Mex. del Petróleo. Vol. V, 4, 61, (1973).
- [11] McKinley, J.B., en "Catalysis", P.H. Emmett, (ed) . Vol. V., pp. 405-526,
Reinhold, New York, (1957).
- [12] Thomas, C.L. Catalytic Processes and Proven Catalysts
Academic Press, New York (1970).
- [13] Schuit, G.C.A., y Gates, B.C. *AiChE Journal*, 19, 417 (1973) .
- [14] Thompson, C.J., Coleman, H.J., Rail, H.T. y Smith, H.M., *Analyt. Chem.* 2-7, 175
(1955) .
- [15] Hoog, H., Reman, G.H., y Smithuysen, W.C.B. *Proc. 3rd. World Petroleum Congr.*
Sect. IV, 282, The Hague (1951).
- [16] American Cyanamid Co. Bulletin - 9 - 2801 - 3M 3/69
- [17] Stull, D., Westrum, E. y Sinke, G. *The Chemical Thermodynamics of Organic
Compounds.* John Wiley and Sons. New York-London (1969).
- [18] Galhenth, R.B., Van Driesen, R.P. *8th. World Petroleum Congr. Proc.* 4, 129 (1971).
- [19] Kolb S., y Amberg, C-H. *Canad. J. Chem.*, 44, 2623 (1966).
- [20] Owens, P.J., y Amberg, C.H. *Adv. Chem. Series (Washington)* 33, 182 (1961).

- [21] Clymax Molybdenum Co. Ltd. London England. Bulletin 3M-471 (C37).
- [22] Givens, E.N. y P. B. Venuto. A.C.S. Div. Petrol. Chem. Preprints 15(4) A183 (1970).
- [23] Satterfield, C.N., y Roberts, G.W. AIChE Journal, 14, 159 (1968).
- [24] Forye, C.G. y J.F. Mosby. Chem. Eng. Progr. 63 (9), 66 (1967).
- [25] Phillipson, J.J. , Trabajo presentado en AIChE Meeting, Houston (1971). Cecil, R.P., Mayer, F.X., y Cart, E.N.
- [26] U.S. Pat. 2'697,683 (1954). Nahin, P.G., v Hoffman, H.C.
- [27] U.S. Pat. 2'510,189 (1950). Nahin, P.G., y Hoffman, H.C.
- [28] U.S. Pat. 2'486,361 (1949). Porter, F.W.B.
- [29] Byrns, A.C., Bradley, W.E., y Lee, J.W. Ind. Eng. Chem. 35, 1160 (1943).
- [30] Ciapetta, F.G., y Planck, C.J. en "Catalysis", P.H. Emmett (ed) . Vol. I, Cap. 7 Reinhold, New York (1957).
- [31] Patente Méx. No. 130,108 Composición Catalítica Mejorada para la Hidrodesulfuración y Procedimiento para su obtención. A. Campero
- [32] Brunauer, S., Emmett, P.H., y Teller, E. J. An. Chem. Soc., 60, 309 (1938).
- [33] Richardson, J.T. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 3, 155 (1964).
- [34] Lipsch, J.M.J.G., y Schuit, G.C.A. J. Catalysis, 3_5, 163, 174 (1969).
- [35] Climax Molybdenum Co. Ltd. London WC2 England. Boletín: 3M 471 (C-29)
- [36] P.C.H. Mitchell y B.J. Ashiey. J.A.C.S., 2730 (1969).
- [37] Larson, O.A., y Beuther, H. A.C.S. Div. Pet. Chem. Preprints 11 (2), B95 (1966).
- [38] Patente Mexicana No. 129185 Proceso Demex.
- [39] M. Pérez L. , E. Vázquez L. , A. Campero C. Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración. I Seminario de Ingeniería Química Aplicada a la Industria Petrolera (Memorias). México, D.F. Agosto 1973.

- [40] M.T. López H. Determinación de metales en catalizadores de reformación catalítica, deshidrogenación e hidrodeshidrosulfuración por absorción atómica. Tesis. Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. 1973.
- [41] E. Vázquez L. y M. Pérez L. Control de calidad en catalizadores de hidrodeshidrosulfuración. II Seminario de Control de Calidad (Memorias) B-14. México, D.F., octubre 1973.
- [42] Sol. Patente No. 171512 (MÉXICO) 1977. Procedimiento para la obtención de alumina esferoidal. E. Vázquez Labastida
- [43] Effect of Kinetics of Hydrodesulfurization. Chemical Engineering 7204 Lecture 22
- [44] Kinetics of Hydrodesulfurization of Light and Middle Distillates J.J. Phillipson Imperial Chemical Industries Limited, England
- [45] Kinetics of Hydrodesulfurization. C.G. Frye and J.F. Mosby American Engineering Progress Vol. 63 No.9 Sept. 1967. Monterrey (1972).

Capítulo 2

Soportes Catalíticos para Hidrodeshidrosulfuración

- [1] Corma, A. Chemical Reviews. 97(1997)2373.
- [2] Biz, S., M.L. Occelli. Synthesis And Characterization Of Mesostructured Materials. Catalysis Reviews. 40(1998).
- [3] Beck, J.S., J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, Kresge, C.T. American Chemical Society. 114(1992).
- [4] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. Mccullen, J.B. Higgins And J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., 114, 1992.
- [5] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurty, P.Petroff, A. Firouzi, M. Janicke And B.F. Chmelka, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 240, 1994.
- [6] Q. Huo, D.I. Margolese And G.D. Stucky, Chem. Mater., 8, 1996.
- [7] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. Mccullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson And E.W. Sheppard, Chem. Mater., 6, 1994.
- [8] C-Y. Chen, S.L. Burkett, H-X Li And M.E. Davis, Micropor. Mater., 2, 1993.

- [9] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke And B.F. Chmika, *Science*, 261, 1993.
- [10] J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth And S.E. Schramm, *Chem. Mater.*, 9, 1994.
- [11] A.C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet And L. Huve, *Micropor. Mater.*, 10, 1997.
- [12] K.P. De Jong, *Current Opinions In Solid State & Materials Science*, 4, 1999.
- [13] K.P. De Jong And A.J. Van Dillen, In: *Heterogeneous Catalysis* (K.P. De Jong And A.J. Van Dillen, Editors), Published By The Department Of Inorganic Chemistry And Catalysis, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1998, Chapter 2.
- [14] L.M. Knijff, Ph.D. Thesis, Utrecht University, The Netherlands, 1993, Chapters 2 And 3
Mcm-41 And Catalyst Preparation
- [15] N.K. Raman, M.T. Anderson And C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 8, 1996.
- [16] O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff And A. Zukal, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 1995.
- [17] F.P. Matthaë, D. Genske, C. Minchev And H. Lechert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 1998.
- [18] A.J. Van Dillen, J.W. Geus, L.A.M. Hermans And J. Van Der Meijden, In: *Proc. Int. Congr. Catal.* (G.C. Bond, P.B. Wells And F.C. Tompkins, Editors), Published By The Chemical Society, Letchworth, England, Volume 2, 1977.
- [19] P. Burattin, M. Che And C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998.
- [20] P. Burattin, M. Che And C. Louis, *J. Phys. Chem. B*, 103, 1999.
- [21] L.M. Knijff, P.H. Bolt, R. van Yperen, A.J. van Dillen And J.W. Geus, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 63, 1991.

Capítulo 3

Sección Experimental I: Síntesis y Caracterización

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 1992.

- [2] G.D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B.F. Chmelka, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 240, 1994.
- [3] Q. Huo, D.I. Margolese and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, 8, 1996.
- [4] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, C.T. Kresge, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, S.B. McCullen, S.D. Hellring, J.S. Beck, J.L. Schlenker, D.H. Olson and E.W. Sheppard, *Chem. Mater.*, 6, 1994.
- [5] C-Y. Chen, S.L. Burkett, H-X Li and M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, 2, 1993.
- [6] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B.F. Chmelka, *Science*, 261, 1993.
- [7] J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth and S.E. Schramm, *Chem. Mater.*, 9, 1994.
- [8] N.K. Raman, M.T. Anderson and C.J. Brinker, *Chem. Mater.*, 8, 1996.
- [9] O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff and A. Zukal, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91, 1995.
- [10] F.P. Matthaе, D. Genske, C. Minchev and H. Lechert, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 117, 1998.
- [11] M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *Adv. Mater.*, 9, 1997.
- [12] C.-F. Cheng, D.H. Park and J. Klinowski, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 1997.
- [13] A.C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet and L. Huve, *Micropor. Mater.*, 10, 1997.
- [14] K.P. de Jong, *Current Opinions in Solid State & Materials Science*, 4, 1999.
- [15] Gregg, S.J., K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, 1982.
- [16] L.M. Knijff, MCM-41 and catalyst preparation Ph.D. Thesis, Utrecht University, The Netherlands, 1993.
- [17] Biz, Sophie, M.L. Occelli. *Catalysis reviews*. 40(1998).
- [18] Corma, A. *Chemical Reviews*. 97(1997).

Capítulo 4

Sección Experimental: II Estudio de Estabilidad Hidrotérmica.

- [1] Scacht, P., Noreña Franco, L., Anchieta, J., Ramírez., Hernández Pérez, I., García, L.A., *Catal.Today.*, 98 (2004) 115-121
- [2] J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8279-8286] Robert Mokaya; School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK,
- [3] Chem. Commun, 2001, 933-934, Robert Mokaya de la School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD The Royal Society of Chemistry.
- [4] Chem. Commun., 2001, 633-634].
- [5] Y liu, W. Zhang and T.J. Pinnavia, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8791.
- [6] Debasish Das, Chou-Mei Tsai and Soofin Cheng ,Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwán. [Chem. Commun., 1999, 473-474]
- [7] D. Trong On, S.M.J. Zaidi, S. Kaliaguine ,Microporous and Mesoporous Materials, 22(1998) 211-224] Department of Chemical Engineering, Laval University, Ste. Foy, Québec G1K 7P4, Canada,
- [8] Robert Mokaya de la School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham, UK NG7 2RD The Royal Society of Chemistry. [Chem. Commun, 2001, 933-934]
- [9] Robert Mokaya, [Chem. Commun., 2001, 633-634].
- [10] Liu, Y liu, W. Zhang and T.J. Pinnavia, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8791.
- [11] Debasish Das, Chou-Mei Tsai and Soofin Cheng, Department of Chemistry, National Taiwan University, Taipei 106, Taiwán. [Chem. Commun., 1999, 473-474]
- [12] P.T. Tanev., L.T. Vlaev., J. Colloid Interface. Sci., 160, (1993) 110
- [13] M. M. L. Ribeiro Carrott, A.J. Estêvão Candeias, P.J.M. Carrott and K.K. Unger , Department of Chemistry, University of Évora, Colegio Luis Antonio Verney, 7000 Évora, Portugal. [Langmuir 1999, 15, 8895-8901]
- [14] Jian Yu, Jian-Lin Shi, Lian-Zhou Wang, Mei-Lin Ruan, Dong-Sheng Yan. State Key Laboratory on High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 1295 Ding-Xi Road, Shanghai 200050, China.

[15] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. van del Voort, P. Cool and E.F. Vansant, Department of Chemistry, Laboratory of Adsorption and Catalysis, University of Antwerp, Belgium