



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
ZARAGOZA**

---

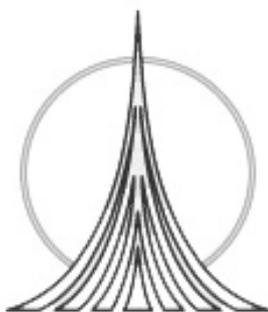
---

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES  
SOPORTADOS EN MATERIALES  
MESOPOROSOS  
UTILIZADOS PARA LA REDUCCIÓN DE  
CETONAS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO  
P R E S E N T A :**

**IVÁN MÉNDEZ SILVA**



**MÉXICO, D.F.  
2007**



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.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de ser parte de su comunidad y por el privilegio de tener en sus aulas la posibilidad de un futuro mejor.

A la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza casa académica que me abrió sus puertas, a sus profesores que compartieron su tiempo conocimiento, esfuerzo, consejo y han contribuido al desarrollo de mi formación personal y profesional.

Al Instituto de Química por las facilidades en tiempo, recursos e instalaciones para la realización de esta, mi tesis

A mi asesor Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo por su orientación, apoyo y paciencia en la elaboración del presente trabajo de tesis.

A la Dra. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva por el análisis de propiedades texturales del soporte y catalizadores.

A la M.C. Lourdes Castillo su apoyo en la interpretación de la Espectroscopía.

A la Q. I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por la realización de Difracción de Rayos X.

Al M.C. Héctor Ríos por la realización de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos

A Nieves Zavala por el análisis de Resonancia Magnética Nuclear de los productos obtenidos.

A Eréndira García Ríos por la realización del análisis de Infrarrojo

Al M.C. Javier Pérez Flores y al Ing. Luis Velasco Ibarra por el análisis de Masas.

A la M.C. Carmen Márquez, por la realización de Cromatografía de Gases de las muestras.

A MIS PADRES: POR LA OPORTUNIDAD DE DISFRUTAR DE LA GRAN AVENTURA DE LA VIDA Y CONTAR SIEMPRE CON SU CARIÑO.

A MIS ABUELOS: POR SU CARIÑO INCONDICIONAL E INOLVIDABLE.

A MIS TIOS POR SU INVALUABLE CONSEJO, APOYO Y CONFIANZA.

A MIS HERMANOS: MIS AMIGOS Y MAESTROS DE VIDA: PP, MARI, ARE Y CLARITA, COMPLICES DE MUCHAS TRAVESURAS.

A MIS SOBRINOS Y PRIMOS: JAN, AXEL, WIN, FER, TT, SIN, ARMANDO, JAM, MON. UN SUEÑO SE ALCANZA, CON DEDICACIÓN, TRABAJO Y ESFUERZO.

A LA APRECIABLE FAMILIA CALDERON REYES: POR APOYARME COMO A UNO MÁS DE LOS SUYOS.

AL AMOR DE MI VIDA, MI AMIGA Y COMPAÑERA EN ESTE CAMINO, SHEILA TE AMO.

A MIS AMIGOS: HECTOR, ADAN, RENE Y AL 5° PATIO

A DIOS POR PONERME EN EL CAMINO

A TODOS USTEDES, SEA PUES, UNA PEQUEÑA MUESTRA DE GRATITUD.

..... Y POR FAVOR NUNCA DEJEN DE SOÑAR.

LOS GRANDES LOGROS DE LA HUMANIDAD,  
COMENZARON PRIMERO,  
SOLO COMO UN SUEÑO.

UN DIA SOÑE QUE SOÑABA;  
Y NO SABIA SI AL SOÑAR,  
ME SOÑABA YO  
Ó ALGUIEN MÁS,  
ME SOÑABA A MI.

*API SIMMS.*

EL ÉXITO ES UNA REACCIÓN DE MUCHOS PASOS  
PARA OBTENERLO, QUE LA DEDICACIÓN BIEN PODRIA  
CATALIZARLA

## INDICE

INDICE CAPÍTULOS.....	5
INDICE GRAFICAS, DIAGRAMAS Y ESQUEMAS.....	6
INDICE TABLAS.....	7
RESUMEN.....	8
INTRODUCCIÓN.....	9
OBJETIVO.....	10
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO.....	11
1.1    HIDROGENACIÓN.....	11
1.1.1    MECANISMOS DE HIDROGENACIÓN.....	12
1.1.2    CETONAS.....	13
1.1.3    REDUCCIÓN DE CETONAS.....	14
1.1.4    HIDROGENACIÓN CATALITICA.....	15
1.2    CATÁLISIS.....	16
1.2.1    PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA.....	17
1.3    MATERIALES POROSOS.....	18
1.3.1    MATERIALES MESOPOROSOS.....	19
1.3.2    MATERIAL MCM-41.....	20
1.3.3    ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR.....	21
1.4    CATALIZADOR PROPUESTO Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS.....	24
1.5    TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DELCATALIZADOR.....	25
1.5.1    PROPIEDADES TEXTURALES.....	25
1.5.2    MEDICIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	26
1.5.3    PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
1.5.3.1    ÀREA ESPECÌFICA.....	28
1.5.3.2    VOLUMEN DE PORO.....	29
1.5.3.3    DIÀMETRO DE PORO.....	29
1.5.4    PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....	33
1.5.4.1    RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS.....	33
1.5.4.2    DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	33
1.5.4.2.1    LEY DE BRAGG.....	34
1.6    IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS.....	35
1.7    ESPECTROSCOPIA.....	38
1.7.1    INFRARROJO.....	38
1.7.1.1    INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.....	39
1.7.2    RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
1.7.2.1    INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE RMN.....	41
1.7.3    ESPECTROSCOPIA DE MASAS.....	42
CAPÍTULO 2 PARTE EXPERIMENTAL.....	43
2.1    PREPARACIÓN DEL SOPORTE.....	43
2.2    PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR.....	44
2.4    REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE CETONAS.....	45
2.3    IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO.....	46
2.5    OBTENCIÓN DEL PRODUCTO.....	47
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	48
3.1    PROPIEDADES TEXTURALES.....	48
3.2    PROPIEDADES ESTRUCTURALES.....	49
3.2.1    ADSORCIÓN Y DESORCIÓN.....	49
3.2.2    RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS.....	51
3.2.3    DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	53
3.3    CARACTERIZACIÓN DE EL PRODUCTO.....	57
3.4    INFRARROJO.....	58

3.5	ESPECTROSCOPIA DE MASAS.....	62
3.6	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	64
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES.....		69
APÉNDICES.....		70
BIBLIOGRAFIA.....		74
INDICE DE GRÁFICAS		
GRÁFICA 1	ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE MCM-41.....	49
GRÁFICA 3.1.2	ADSORCIÓN/ DESORCIÓN DE AIMCM-41 15% CALCINADO.....	50
INDICE DE DIAGRAMAS		
DIAGRAMA 3.2.1.1	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS.....	58
INDICE DE FIGURAS		
FIGURA 1	CETONA UNIDA A DOS GRUPOS ALQUILO O A DOS GRUPOS ARILO.....	13
FIGURA 2	REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN.....	14
FIGURA 3	GEOMETRIA DE UNA LAMINA PARCIALMENTE ENVENENADA.....	21
FIGURA 4	REPRESENTACIÓN DE LOS CINCO TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.....	32
FIGURA 5	IDENTIFICACIÓN DE MUESTRAS.....	46
FIGURA 3.2.1.1	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE MCM-41..	51
FIGURA 3.2.1.2	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DEL CATALIZADOR AIMCM-41 15% CALCINADO.....	52
FIGURA 3.2.3.1	DIFRACTOGRAMA DE MCM-41.....	53
FIGURA 3.2.3.2	DIFRACTOGRAMA DE MCM-41 ÁNGULOS BAJOS.....	54
FIGURA 3.2.2.3	DIFRACTOGRAMA DE CATALIZADOR AIMCM-41 AL 15% SECADO	55
FIGURA 3.2.2.4	DIFRACTOGRAMA DE CATALIZADOR AIMCM-41 AL 15% CALCINADO ÁNGULOS BAJOS.....	56
FIGURA 3.3.3	ESPECTRO DE INFRARROJO DE DICICLOHEXIL CETONA PURA..	58
FIGURA 3.4.1	ESPECTRO DE INFRARROJO DEL PRODUCTO DE DICICLOHEXIL CETONA .....	59
FIGURA 3.4.2	ESPECTRO DE INFRARROJO DE CICLOHEXIL FENIL CETONA PURA.....	60
FIGURA 3.4.3	ESPECTRO DE INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA CICLOHEXIL FENIL CETONA .....	61
FIGURA 3.5.1	ESPECTRO DE MASAS DEL PRODUCTO DE DICICLOHEXIL CETONA .....	62
FIGURA 3.5.2	ESPECTRO DE MASAS DEL PRODUCTO DE CICLOHEXIL FENIL CETONA .....	63
FIGURA 3.6.1	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA DICICLOHEXIL CETONA PURA .....	64
FIGURA 3.6.2	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA CICLOHEXIL FENIL CETONA PURA .....	65
FIGURA 3.6.3	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DEL PRODUCTO DE DICICLOHEXIL CETONA .....	66
FIGURA 3.6.4	ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CICLOHEXIL FENIL CETONA.....	67

## INDICE DE TABLAS

TABLA 1	MATERIALES POROSOS.....	18
TABLA 2	APLICACIÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	30
TABLA 3	RESUMEN DE PROPIEDADES TEXTURALES.....	48
TABLA 4	PROPIEDADES ESTRUCTURALES MCM-41.....	54
TABLA 5	PROPIEDADES ESTRUCTURALES CATALIZADOR AIMCM-41 15% CALCINADO.....	56

## RESUMEN

Se prepararon varios catalizadores con diferentes metales a diferentes concentraciones, mediante dos métodos; uno por impregnación incipiente y otro por contacto, utilizando como soporte un material poroso (MCM-41), para probarlos en la reducción de cetonas, utilizando al terbutil amina borano como agente reductor.

Para el análisis se utilizaron técnicas caracterización texturales y estructurales así como de caracterización de compuestos.

## INTRODUCCIÓN

El actual mundo en que vivimos, se va deteriorando poco a poco, en su interacción con el ser humano. La contaminación por desechos industriales va creciendo día con día, en la obtención de nuevos productos que se adecuen a las demandas del creciente y cambiante mercado, se han probado métodos, que cambien los procesos de varios pasos y en los cuales la cantidad de producto útil es menor respecto a los subproductos que se generan y que necesitan de un tratamiento extra para reutilizarlos o desecharlos.

Dado que resultaría imposible eliminar todo tipo de industria o resistirnos al desarrollo en el que los procesos químicos abarcan gran parte, si podemos proponer o buscar soluciones a este tipo de problemas.

La reacción de reducción es una reacción orgánica, que tiene un amplio intervalo de aplicación en reacciones de síntesis y los esfuerzos que se han hecho para poder realizarla de forma eficiente, son de gran importancia.

Para el caso específico de los procesos de reducción los métodos catalíticos son capaces de simplificar los procedimientos de síntesis llevando dichos procesos en pocos pasos y una mejor selectividad, mejorando el rendimiento.

Por lo anterior en el presente trabajo se hace énfasis en una alternativa posible que es el desarrollo de un catalizador para la reducción de cetonas, uno de los retos que tiene la industria química no solo con la sociedad sino con su medio ambiente es la creación de procesos y métodos que cumplan su compromiso con la protección ambiental, pues a medida que el hombre conserve su entorno asegurara su porvenir.

## OBJETIVOS

El presente trabajo tiene dos objetivos principales.

El primero consiste en la preparación de un catalizador de aluminio soportado en un material mesoporoso del tipo MCM-41 (Mobil Cristal Material) que tengan la capacidad de acelerar las reacciones de reducción de cetonas.

El segundo consiste en probar el catalizador preparado para lograr una reacción de reducción de cetonas y verificar si cumple con la optimización de la reacción.

Para lograr estos objetivos se realizó la preparación de varios catalizadores y se probaron en la reacción de reducción de varias cetonas en las mismas condiciones de reacción.

## MARCO TEÓRICO

### 1.1 HIDROGENACIÓN

Según la definición, los compuestos con menor número de hidrógenos son los más oxidados y los que presentan mayor contenido de hidrógeno, los más reducidos. Teóricamente, debería ser posible realizar ínter conversiones entre compuestos de estas series añadiendo o eliminando átomos de hidrógeno mediante procesos conocidos como hidrogenación y deshidrogenación; estos procesos no son, ni más ni menos, que ejemplos de oxidación y reducción. En la práctica, muchas de estas ínterconversiones son relativamente raras y difíciles, mientras que otras se pueden realizar fácilmente, en este trabajo nos enfocaremos únicamente a la reducción ó hidrogenación.

El hecho de que los compuestos que se hidrogenan en el laboratorio sean generalmente caros hace que la elección del procedimiento a seguir sea una decisión importante. De acuerdo con esto, el costo del catalizador no es el factor decisivo, por lo que se eligen metales nobles como paladio o platino por ser los más activos. Las reacciones, cuando es posible, se efectúan a presión atmosférica y temperatura ambiente, midiéndose el volumen de hidrógeno. A presiones algo superiores a la atmosférica (del orden de 3 atm.), se utilizan recipientes semejantes a los empleados para envasar bebidas carbónicas a presión. Algunas hidrogenaciones precisan de altas presiones, ya sea porque la reducciones a efectuar sean difíciles, o bien porque se utilicen catalizadores relativamente inactivos. En operaciones de tipo industrial, en las que se emplean catalizadores económicos (y menos activos), es necesaria la utilización de presiones elevadas.

Como en la hidrogenación se requiere casi siempre un catalizador la naturaleza de éste es fundamental en la reacción. En la elección de los catalizadores debe tenerse un gran cuidado; sobre todo deben estar finamente divididos y exentos de venenos, tales como los compuestos de azufre. Algunos se venden en estado metálico dispersado sobre soportes, tales como carbón, sulfato bórico ó carbonato cálcico. Otros catalizadores se preparan in situ (en el mismo medio de reacción). En la industria se utilizan algunos de los catalizadores empleados en el laboratorio.

Para realizar reducciones a altas presiones habría que utilizar hidrógeno almacenado en un tanque a alta presión. Sin embargo, en las hidrogenaciones a presión atmosférica, es posible generar el hidrógeno in situ. Otras técnicas de hidrogenación utilizan catalizadores solubles, estos se comportan de forma distinta a los catalizadores heterogéneos, y su uso, todavía no se ha generalizado. Sin embargo, la utilización de estos catalizadores elimina un grave inconveniente que presentan los catalizadores heterogéneos, como es que la sustancia que va a ser reducida tiene primero que ser absorbida sobre la superficie del catalizador.

### 1.1.1 MECANISMO DE HIDROGENACIÓN

El papel del catalizador, facilitando la adición de hidrógeno, no está completamente aclarado. Parece ser que los electrones libres sobre la superficie del metal sirven para activar el hidrógeno molecular, convirtiéndolo, al menos en parte, en especies que se comportan como átomos de hidrógeno muy reactivos y que se adicionan al doble enlace. El debilitamiento del enlace hidrógeno-hidrógeno en el hidrógeno molecular. En ausencia de catalizador, las moléculas de H<sub>2</sub> son muy estables. El catalizador desempeña además una segunda función. Cuando el doble enlace se absorbe sobre el catalizador, sus enlaces  $\pi$  quedan relajados al unirse parcialmente al metal, lo que facilita la adición del hidrógeno «activado»

Para que se produzca la hidrogenación, el doble enlace debe aproximarse a la superficie del catalizador en la que se encuentra el hidrógeno absorbido. Por tanto, cualquier interferencia que impida esta aproximación inhibe la reducción del doble enlace. No debe, pues, resultar sorprendente que los dobles enlaces muy sustituidos, en los que los sustituyentes impiden la aproximación a la superficie del catalizador sean, generalmente reducidos más lentamente que las olefinas análogas menos sustituidas.

La lenta reducción de los dobles enlaces impedidos es un problema de cinética, y está relacionado con la velocidad de reducción. Aunque los dobles enlaces que se hidrogenan más lentamente suelen ser los termodinámicamente más estables, esto no debe considerarse como una regla general, ya que la velocidad de hidrogenación viene controlada por la energía libre de activación de la reacción de hidrogenación, mientras que el calor de hidrogenación está relacionado con la diferencia de entalpía entre reaccionantes y productos.

### 1.1.2 CETONAS

Las cetonas es uno de los compuestos que forman parte de los grupos carbonilos (C=O), de gran importancia en la química orgánica, los compuestos carbonílicos se encuentran por doquier, además su empleo como reactivos y solventes, se emplean en la fabricación de telas, perfumería, plásticos y medicinas, muchas otras cetonas se usan como saborizantes, aditivos para alimentos y aromas. Los compuestos carbonílicos naturales comprenden las proteínas, carbohidratos y ácidos nucleicos que se encuentran en todas las plantas y animales.

Uno de los compuestos carbonílicos más simples son las cetonas, que puede tener dos grupos alquilo ó arilo unidos al átomo de carbono del carbonilo.



FIGURA 1 Cetona unida a dos grupos alquilo o a dos grupos arilo

El átomo de carbono del carbonilo está hibridado  $sp^2$  y enlazado con tres átomos mediante tres enlaces sigma ( $\sigma$ ) coplanares separados  $120^\circ$  entre si. El orbital p no hibridado se traslapa con el orbital p del átomo de oxígeno formando un enlace pi ( $\pi$ ). El doble enlace del carbono – oxígeno es semejante el doble enlace de los alquenos, aunque es un poco mas corto y fuerte.

El momento dipolar de los grupos carbonilos es más grande que en los alquenos ya que el oxígeno es más electronegativo que el carbono y los electrones enlazantes no están compartidos por igual, en especial los electrones pi sujetos con menos fuerza, son atraídos con mas intensidad hacia el átomo de oxígeno, dando a las cetonas momentos dipolares mayores. Se pueden emplear estructuras de resonancia para representar esta distribución desigual de los electrones pi ( $\pi$ ).

La polarización del grupo carbonilo crea atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de cetonas, lo que resulta en mayores puntos de ebullición que de los hidrocarburos o éteres de pesos moleculares semejantes. Sin embargo las cetonas no tienen enlaces O-H ó H-N, y por lo tanto, sus moléculas no pueden formar puentes de hidrogeno entre si, por esta razón, sus puntos de ebullición son inferiores a los de los alcoholes con pesos moleculares semejantes.

### 1.1.3 REDUCCIÓN DE CETONAS

Las cetonas participan en muchas reacciones para formar una gran variedad de derivados útiles. La reacción más común es la adición nucleofílica, que es la adición de un nucleófilo y un protón en el doble enlace C=O. La reactividad del grupo carbonilo se produce de la electronegatividad del átomo de oxígeno y la polarización resultante del doble enlace carbono – oxígeno. El átomo de carbono electrofílico del carbonilo está hibridado  $sp^2$  y es plano, dejándolo relativamente sin impedimento y abierto al ataque desde ambos lados del doble enlace.

Si un nucleófilo ataca al grupo carbonilo, el átomo de carbono cambia su hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$ . Los electrones del enlace  $\pi$  son forzados hacia el átomo de oxígeno, dando un anión alcóxido que puede protonarse para dar el producto de una adición nucleofílica.

La reducción de una cetona con hidruro es otro ejemplo de una adición nucleofílica, en donde el ion hidruro ( $H^-$ ) actúa como nucleófilo.

Muchas adiciones son reversibles y la posición de equilibrio depende de las estabilidades relativas de reactivos y productos.

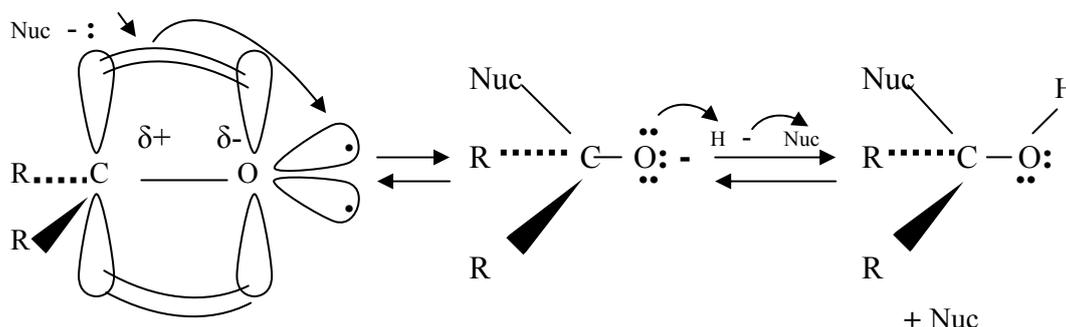


FIGURA 2 Reacción de hidrogenación

Un reactivo ataca al átomo del carbono electrofílico del carbonilo para producir un alcóxido intermediario, la protonación subsiguiente produce un alcohol primario, secundario (cuando se inicia de una cetona) o terciario.

La conversión de un grupo carbonílico a grupo metilénico puede realizarse mediante tres métodos la reducción de Clemmensen, la reducción de Wolff-Kishner y la hidrogenólisis de tiocetales. La elección de uno u otro depende, casi por completo, de la presencia de otros grupos en la molécula que sean sensibles a ácidos, bases o a la hidrogenación.

En la reducción de Clemmensen, se utiliza amalgama de cinc en medio ácido. El mecanismo no está totalmente aclarado, pero parece ser que no se forma un alcohol intermedio, pues en las condiciones de reacción el alcohol correspondiente al compuesto carbonilo no suele experimentar reducción.

Es posible que la reacción transcurra a través de un alquil-cinc como intermediario, que se hidrolizaría en el medio ácido con producción del hidrocarburo correspondiente. En las reducciones de Clemmensen de  $\alpha$ -hidroxicetonas se produce, a veces, una reacción con dos electrones que origina la cetona no sustituida

La reducción de Wolff-Kishner por otra parte, tiene lugar en una disolución básica de hidróxido potásico en etilenglicol o, mejor, en trietilenglicol con hidrazina como agente reductor. El mecanismo lógico para esta reacción supone la formación de una hidrazona como intermedio, que después se tautomeriza y pierde nitrógeno al ser atacada por un segundo mol de ion hidróxido.

Al intentar la reducción de  $\alpha$ -dicetonas se llega a un compuesto que posee un triple enlace entre los carbonos carbonílicos originales. Los aldehídos y cetonas pueden convertirse fácilmente en los correspondientes tioacetales y tiocetales, por reacción con etanoditiol o etilmercaptano

#### 1.1.4 HIDROGENACIÓN CATALÍTICA DE CETONAS

La hidrogenación catalítica es mucho mas lenta con los grupos carbonilo que con los dobles enlaces olefinicos, antes de disponer del boro hidruro de sodio con frecuencia se usaba la hidrogenación catalítica para reducir las cetonas; sin embargo cualquier doble enlace se reducía también. Generalmente se utiliza el boro hidruro de sodio, con respecto a la hidrogenación catalítica, porque reduce más rápidamente las cetonas que las olefinas.

## 1.2 CATÁLISIS

El término de catálisis es usado para describir todos los procesos en los que la rapidez de reacción se ve influenciada por una sustancia que permanece químicamente inalterada al final del proceso. Las reacciones catalizadas juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales. Estas sustancias, llamadas catalizadores pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se llaman catalizadores negativos, o aumentar su velocidad, llamándose catalizadores positivos. Las características generales de la catálisis pueden resumirse en los siguientes puntos:

1. Un catalizador acelera la reacción mediante la posibilidad de rutas alternas para la obtención de productos. La energía de activación de cada etapa catalítica es menor que la que tiene la reacción homogénea.
2. En el ciclo de la reacción, los centros activos primero se combinan con al menos uno de los reactantes y luego se reproducen con la apariencia del producto. El centro vacío vuelve a combinarse con otro reactivo para dar lugar al ciclo.
3. Generalmente, pequeñas cantidades de los centros catalíticos son requeridos para producir grandes cantidades de producto.
4. El equilibrio no altera la conversión mediante la catálisis.
5. El catalizador puede alterar la selectividad radicalmente.

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador depende de la naturaleza química de la misma. La rapidez de reacción y el diseño de reactores están determinados por procesos heterogéneos. Los sistemas heterogéneos son de gran importancia porque involucran un catalizador sólido. En catálisis heterogénea, el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades de la superficie del sólido. Estos sólidos pueden ser descritos mediante tres componentes elementales: La fase denominada activa, el soporte y el promotor. La fase activa es la responsable de la actividad catalítica, caracterizándose porque ella sola puede llevar a cabo la reacción; sin embargo, puede ser que su costo sea muy elevado dado que se emplean metales nobles, para lo cual se utiliza un soporte que lo dispersa y estabiliza. El soporte es la matriz sobre la que se deposita la fase activa, optimizando las propiedades catalíticas. Las reacciones catalizadas juegan un papel muy importante en muchos procesos industriales. Estas sustancias, llamadas catalizadores pueden retardar las reacciones, en cuyo caso se llaman catalizadores negativos, o aumentar su velocidad, llamándose catalizadores positivos. Se ha comprobado que la velocidad de un gran número de reacciones está afectada por la presencia de sustancias que no son los reactantes originales ni los productos finales de la reacción.

Por último el promotor es una sustancia incorporada en pequeñas cantidades a alguna de las dos partes anteriores (soporte o fase) que permite que el catalizador mejore su desempeño en cuanto a su actividad, selectividad y/o estabilidad.

### 1.2.1 PASOS DE UNA REACCIÓN CATALÍTICA

Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (por ejemplo la especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula del catalizador.

Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.

Adsorción del reactivo A en la superficie del catalizador.

1. Reacción en la superficie del catalizador.
2. Desorción de los productos de la superficie.
3. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.
4. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido

## 1.3 MATERIALES POROSOS

De acuerdo al tamaño de sus poros, los materiales inorgánicos porosos se clasifican de acuerdo a la tabla 1:

CLASIFICACIÓN	TAMAÑO DE PORO (Å)	INTERVALO (Å)	EJEMPLOS
Macroporosos	>500	>500	Vidrios
Mesoporosos	20-500	>100 10-100 16-100	Aerogeles, Arcillas apiladas en láminas, M41S
Microporosos	<20	<14.2 - 6	Zeolitas, carbón activado

TABLA 1.3 MATERIALES MESOPOROSOS

### 1.3.1 MATERIALES MESOPOROSOS

Los sólidos inorgánicos que contienen poros con diámetros cuyo tamaño varía de 20 a 500 Å, son considerados materiales mesoporosos. La investigación sobre los materiales mesoporos comenzó a principios de los 90's, con el descubrimiento de la familia de los M41S. Este importante hallazgo fue logrado por Mobil Research and Development Corporation, dando a los materiales mesoporosos un particular interés. Debido a que sus poros están bien definidos con tamaños de 15-100 Å, y rompe la limitante de las zeolitas microporosas cuyos tamaños de poros son <15 Å. Además, estos nuevos materiales resultaron muy atractivos ya que poseen áreas superficiales extremadamente altas ( $800-1400\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) y un arreglo preciso de sus poros.

A diferencia de las zeolitas, los materiales M41S revolucionan el concepto relacionado al uso de moléculas únicas como agentes templatantes durante la síntesis. Mediante distintos mecanismos de formación, pueden emplearse agregados o grupos moleculares para dirigir la estructura del material. Al darse un mayor estudio en síntesis y mecanismos de formación, ha podido lograrse, en cierta forma, el diseño, con las siguientes características:

1. Composición.
2. Tamaño de poro.
3. Estructura.
4. Textura.
5. Localización del sitio activo.

La base de la formación de estos materiales radica en la presencia de surfactantes en solución que guían la estructura inorgánica a partir de los precursores. Los surfactantes contienen una cabeza hidrofílica y una larga cola hidrofóbica, haciendo que la misma molécula se organice mediante el mínimo contacto de extremos incompatibles. La forma de las micelas del surfactante y la interacción entre el surfactante y su precursor inorgánico son los elementos que marcan la diferencia en las rutas de síntesis, resultando en distintos tipos de materiales mesoporosos.

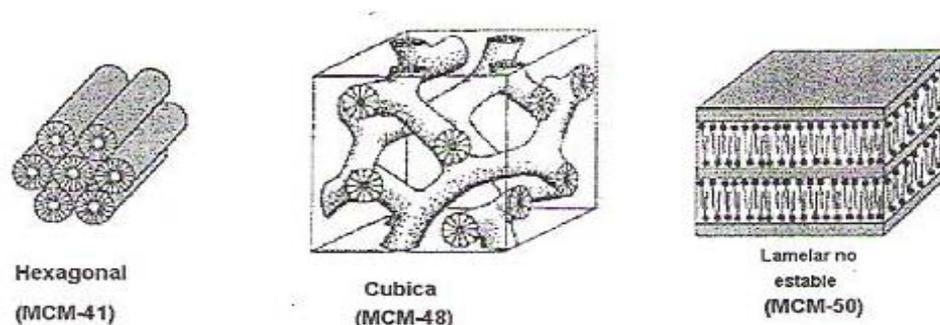


Fig. 3 estructuras de los materiales mesoporosos

### 1.3.2 MATERIAL MCM-41

Una de las razones que ha impuesto limitaciones a la aplicación de los materiales microporosos en la catálisis heterogénea, es el difícil acceso de moléculas voluminosas al interior de los poros.

Debido a que estos materiales tienen diámetros de poro significativamente mayores (entre 20 y 100 Å)<sup>(11)</sup>, es posible la difusión de moléculas de tamaño relativamente grande en su interior. Como con los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a nivel industrial con la deseable selectividad dirigida a los reactivos, los productos intermedios o los productos finales de la reacción.

Beck y colaboradores propusieron la síntesis de éstos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga como el alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras del cristal líquido del tensoactivo sirven como un molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de moléculas tensoactivas son formados en el gel acuoso y durante la cristalización el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, formando las paredes del sólido poroso<sup>(11)</sup>.

En los cristales líquidos de sistemas tensoactivo-agua las moléculas tensoactivas se encuentran formando diferentes tipos de ordenamientos dependiendo de su concentración en el sistema. Tres principales subgrupos de materiales M41S fueron sintetizados por la Mobil Oil Corporation; una fase hexagonal referida como MCM-41, una fase cúbica llamada MCM-48 y una fase lamelar no estable MCM-50.

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados por la fase hexagonal de las moléculas tensoactivas.

Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y valores de área específica que van desde los 700 hasta los 1200 m<sup>2</sup>/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo al mecanismo de moldeo que se presenta, el tamaño de cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman cadenas de 12, 14 o 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4 nm y 3.8 nm, respectivamente.

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados.

Su muy bien definida estructura mesoporosa en combinación con su estabilidad térmica [(hasta 1000°C) y alta área superficial] hacen a estos materiales candidatos prometedores para su utilización como soportes catalíticos o catalizadores.

La mayoría de los autores informa que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media a baja (11,12). La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Bronsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a éstos materiales altos valores de acidez. Por otro lado, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida.

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Los mecanismos de las reacciones catalíticas heterogéneas es mucho más difícil de explicar que los de sistemas homogéneos. A pesar de las facilidades proporcionadas por métodos físicos para la investigación de la superficie de los sólidos, la información detallada sobre la estructura de los componentes activos en los catalizadores realmente heterogéneos presentan dificultades esperadas en las composiciones químicas no uniformes de la superficie de las especies. Algunas de éstas superficies de las especies son totalmente inactivas en los catalizadores, y otras pueden catalizar una reacción química por diferentes caminos y acordando diferentes mecanismos. Estos resultados en un cambio de selectividad, favorecen en algunos productos a la aparición de intermediarios y a la reacción por productos. Así, podemos encontrar que el problema de síntesis de los catalizadores altamente activos está relacionado con la obtención de un solo tipo de compuestos químicos sobre la superficie soportada que es la responsable para dar la reacción catalítica

### 1.3.3 ENVENENAMIENTO DEL CATALIZADOR

Se ha supuesto que la eficacia de los catalizadores para acelerar las reacciones no varía con el tiempo, frecuentemente no ocurre eso, sino que en general la actividad disminuye a medida que se va utilizando el catalizador. Unas veces esta disminución es muy rápida, del orden de segundos y en otras es tan lenta que la regeneración o sustitución del catalizador sólo es necesaria después de emplearlo durante varios años. En cualquier caso, los catalizadores que se desactivan con el tiempo es necesario regenerarlos o sustituirlos en algún momento.

Si la desactivación es rápida y se debe a una deposición o a un bloqueo de la superficie, el proceso suele denominarse ensuciamiento y la separación del sólido depositado se denomina regeneración. Si la superficie del catalizador se modifica lentamente por quimisorción. Sobre los centros activos de sustancias que no se separan fácilmente, el proceso se llama envenenamiento, la restauración de la actividad, cuando es posible se denomina reactivación.

Si la adsorción es reversible puede ser suficiente una variación de las condiciones de operación para la reactivación del catalizador, pero si la adsorción no es reversible el envenenamiento es permanente y puede ser necesario un tratamiento químico de la superficie o la sustitución total del catalizador gastado.

Los catalizadores se envenenan cuando la corriente de alimentación que entra al sistema contiene impurezas que son perjudiciales para la actividad del catalizador. Son particularmente venenos fuertes las sustancias cuya estructura molecular contiene pares de electrones solitarios capaces de formar enlaces covalentes con las superficies del catalizador; por ejemplo: el amoníaco, fosfamina, arsenamina, sulfuro de hidrogeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono. Entre otros venenos se incluyen el hidrogeno, oxigeno, halógenos y el mercurio.

La superficie del catalizador se envenena debido a que la impureza extraña se absorbe en el interior de la estructura porosa del catalizador y al cubrir una fracción de superficie, reduce la actividad global. Los reaccionantes que participan en la reacción que se desea, han de transportarse a la parte no envenenada de la superficie antes de que se produzca la reacción y por consiguiente el envenenamiento aumenta la distancia media en que los reaccionantes se ha de difundir antes de que tenga lugar la reacción en la superficie. Podemos distinguir entre dos tipos de envenenamiento:

1. Envenenamiento homogéneo, en el cual la impureza se distribuye uniformemente sobre la superficie activa;
2. Envenenamiento selectivo, en el que en primer lugar se envenena una superficie extremadamente activa en el exterior de la partícula, envenenándose después progresivamente hacia el centro de la misma.

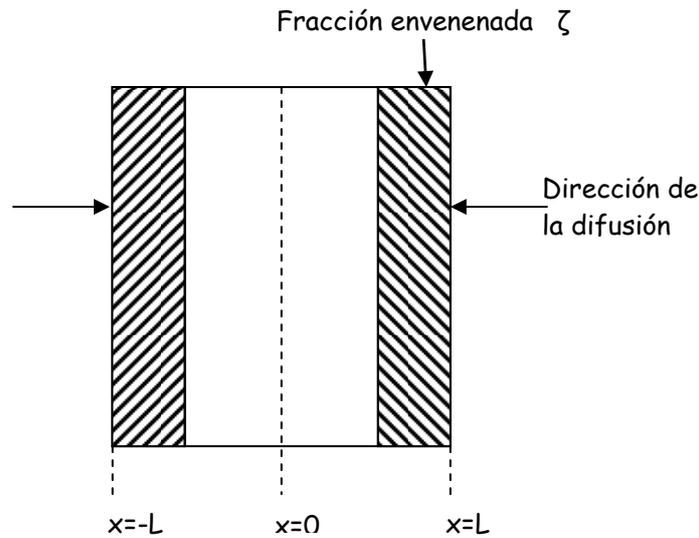


Fig. 4 Geometría de una lámina parcialmente envenenada (en forma selectiva)

Cuando se produce el envenenamiento homogéneo, puesto que no es posible reacción alguna sobre la fracción envenenada (por ejemplo,  $\zeta$ ) de la superficie activa, resulta razonable suponer que la actividad intrínseca del catalizador disminuye proporcionalmente a la superficie activa que permanece sin envenenar. Para determinar la relación entre la actividad del catalizador envenenado y la actividad del catalizador no envenenado ha de compararse en cada caso la densidad de flujo estacionaria de reacciónante a la superficie de la partícula.

El envenenamiento selectivo se produce con catalizadores muy activos. Inicialmente se envenena la superficie exterior y después, a medida que se añade más veneno, llega a envenenarse la superficie interior en una profundidad creciente y hacerse inaccesible para el reacciónante.

Aunque se trata de un problema bastante complejo, su gran importancia práctica justifica que al menos lo consideremos a modo de introducción.

#### 1.4 CATALIZADOR PROPUESTO Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS

Después de preparar catalizadores con metales tales como el hierro y aluminio a diferentes deposiciones de metal, y de probarlos en reacciones de reducción de cetonas como acetofenona, benzofenona, ciclohexil fenil cetona y dicitclohexil cetona proponemos el uso del catalizador de aluminio preparado al 15% de aluminio, obtenido por impregnación incipiente y calcinado al término de ésta; para realizar la reducción de la ciclohexil fenil cetona y la dicitclohexil cetona, ya que al realizar las corridas correspondientes este catalizador es el que nos realiza la reducción deseada.

## 1.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL SOPORTE Y LOS CATALIZADORES.

Para la caracterización de este catalizador se emplean solo algunas de las muchas técnicas existentes para la caracterización de materiales mesoporosos. Se realizó un estudio de sus propiedades texturales, (área superficial, volumen de poro y diámetro de poro) de sus propiedades estructurales (difracción de rayos X) y Resonancia Magnética de sólidos.

### 1.5.1 PROPIEDADES TEXTURALES

Se realizó la caracterización de los materiales mesoporosos con el fin de obtener información importante sobre el estado de las fases soportadas y entender el comportamiento de sistemas catalíticos preparados. Para lograr esto, se requiere de una serie de técnicas de caracterización, las cuales dan información sobre la dispersión, estructura, tipos de enlace y coordinación de los metales, etc.

Los soportes y catalizadores se caracterizaron determinando sus propiedades texturales (el área superficial ( $S_{BET}$ ), volumen y diámetro de poro), también se analizaron las fases cristalinas por difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear.

### 1.5.2 MEDICIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

La caracterización de los soportes y catalizadores a través de la medición del área específica se realizó en el equipo ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosity System) de Micromeritics. Este equipo consta de un tubo de vidrio de volumen conocido ( $55 \text{ cm}^3$ ) donde se cargan las muestras del catalizador. Conectado a un sistema de flujo de gases, este estabilizador opera a presiones de vacío y además cuenta con un sistema de enfriado para mantener a la temperatura requerida en el tubo de vidrio.

Los datos que se obtienen son de volúmenes de gas en el equilibrio a diversas presiones dentro de la cámara de adsorción, estos se corrigen a centímetros cúbicos por gramo de catalizador a condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y  $0^\circ\text{C}$ ) y estos se trazan como función de la presión relativa del gas ( $P_o/P$ ) para así obtener la isoterma de BET.

El área específica de un sólido tiene un efecto muy importante sobre la actividad catalítica. La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial. De otra forma sería difícil comparar diferentes catalizadores con áreas específicas muy diferentes.

La realización de esta caracterización comprende dos etapas:

- La desgasificación de las muestras.
- La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de  $\text{N}_2$  a diferentes presiones parciales de  $\text{N}_2$ .

### 1.5.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DEL METODO DE MEDICIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES POR FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Previo a las mediciones de fisisorción, se hizo una limpieza en todas las muestras con vacío ( $\geq 5\mu\text{m Hg}$ ) por tres horas a  $270^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se enfría la muestra hasta la temperatura de ebullición normal de nitrógeno ( $77^\circ\text{C}$ ). Una vez que se tienen las condiciones adecuadas se adiciona nitrógeno a la celda, que contiene la muestra del catalizador, aumentando la relación  $P/P_0$ , ligeramente. Existe un periodo de espera hasta que se alcanza un equilibrio en las velocidades de adsorción-desorción, esto se observa cuando la presión dentro de la celda no cambia. Al alcanzar dicho equilibrio se obtiene un punto de la isoterma (volumen adsorbido vs. Presión parcial). Entonces se cambia progresivamente la presión, esperando a que el sistema llegue al equilibrio en cada punto y se continua así hasta obtener la isoterma completa. Los datos obtenidos son volúmenes de gas dentro de la cámara de absorción. Los volúmenes observados se corrigen a condiciones estándares de presión y temperatura.

Al trazar dichas curvas, es visible un fenómeno llamado histéresis, el cual consta de la separación de dichas curvas. Esta manifestación se debe a que por la morfología de los poros, la presión requerida para la adsorción y desorción es distinta, y por la forma de la histéresis, podemos deducir ciertas propiedades de los poros.

Por medio de la absorción física de nitrógeno se determina el área superficial, el volumen de poros, la distribución de poros por su diámetro y la isoterma de adsorción y desorción.

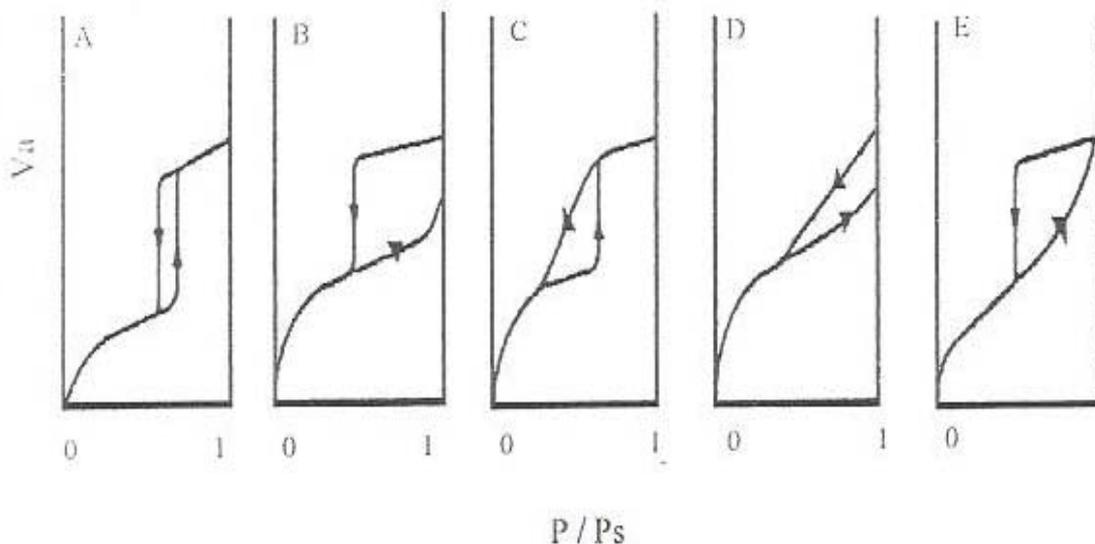


Fig. 5 Tipos de histéresis

### 1.5.3.1 AREA ESPECÍFICA

El área específica es una característica textural de suma importancia en el diseño de un catalizador y está dada por unidad de masa de dicho material.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física (fisorción) de un gas, normalmente N<sub>2</sub>, en la superficie sólida. Generalmente, se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio a -195.8 °C (temperatura de N<sub>2</sub> líquido), en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido. La interpretación de los resultados experimentales se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) 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 de la condensación de vapores.

Brunauer, Emmett y Teller aproximaron el problema de la adsorción física en multicapas basándose en el proceso de intercambio de moléculas en fase gaseosa y la película se considera como un arreglo de sitios de adsorción, cada sitio es capaz de adsorber una molécula. Cuando una molécula de la fase gas golpea un sitio de adsorción vacío, la molécula se adsorbe y se mantiene sujeta al sitio por un periodo de tiempo (tiempo medio de permanencia) y después puede desorberse.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller extendieron el mecanismo de Langmuir para la segunda y mayores capas moleculares refiriéndose a la posibilidad de que el mecanismo de evaporación/condensación pudiera aplicarse a la segunda, tercera, y demás capas, en las cuales las moléculas de la fase gas pueden adsorberse sobre moléculas ya adsorbidas y después desorberse.

La ecuación de BET linearizada es la siguiente.

$$X/V(1-X) = 1/VmC + (C-1)X/VmC$$

DONDE:

X = presión Relativa del vapor del adsorbato a la temperatura de adsorción  
P/Ps

V = Volumen de gas adsorbido a condiciones STP

C = Una constante específica para cada sistema adsorbato/adsorbente

Vm = Volumen de la monocapa.

P = Presión a condiciones STP.

Ps = Presión de saturación del adsorbato.

C = K<sub>1</sub>/K<sub>2</sub>, donde:

K<sub>1</sub> = La constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

$K_2 = 1/P_s$ , que es la constante de equilibrio de liquefacción del adsorbente.

Mediante esta ecuación normalmente se acostumbra medir el área superficial específica utilizando los datos de adsorción-desorción en el intervalo de 0.05-0.03 de X.

A las rectas resultantes se les calcula la pendiente y la ordenada al origen:

$$\begin{array}{ll} 1/V_m C & \text{INTERSECCIÓN (I)} \\ C-1/V_m C & \text{PENDIENTE (II)} \end{array}$$

De estas dos ecuaciones es posible evaluar las dos constantes C y V, en particular el volumen de una monocapa completa, está dado por:

$$V_m = 1/ \text{Intersección} + \text{Pendiente}.$$

El valor de  $V_m$  así obtenido puede usarse para calcular el área específica de un sólido. Para tener el valor de  $V_m$  son necesarios los datos experimentales 1 y P.

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico, es el área que presenta el adsorbente factible de ser ocupada por el adsorbato; cuando esta área se relaciona con la masa del catalizador, se le nombra área específica. El valor generalmente aceptado para el área transversal de la molécula de nitrógeno es de  $16.2 \text{ \AA}^2$ . Cuando se sospecha que la muestra tiene un área pequeña ( $\leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ) es conveniente usar como gas adsorbato al gas kriptón en lugar de nitrógeno, el área transversal para el kriptón es igual a  $21.0 \text{ \AA}^2$ . El área específica de una muestra se calcula, utilizando nitrógeno, a partir de la ecuación:

$$A(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\sigma (\text{\AA}^2/\text{molécula}) \times 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{\AA}^2 \times 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \times V_m (\text{ml/g})}{22.414 \times 10^3 \text{ ml}}$$

Que al sustituir el valor de  $\sigma$  para el nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado con la ecuación 4 la ecuación anterior se reduce a:

$$A(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{4.35}{\text{Intersección} + \text{Pendiente}}$$

Con esta ecuación se determina el área específica de un sólido catalítico utilizado como adsorbato al nitrógeno.

### 1.5.3.2 VOLUMEN TOTAL DE POROS

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de  $N_2$  absorbido sobre la muestra a presión cercana a la saturación ( $P/P_0 \approx 0.9$ ).<sup>(9)</sup>

### 1.5.3.3 DISTRIBUCIÓN DE POROS

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador y que no solo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también de la abertura de éstos.

Este es un problema difícil puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud; y por lo general están interconectados.

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de BARRET; JOYNER y HALENDA.

Este modelo supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa es retenido, por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y de la condensación capilar en el interior de los poros.

Se considera 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 está lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando nueva capa de espesor (t), y el espacio libre que queda en el poro, está dado en el radio libre (r), el cual es igual a :

$$r = r_c - t$$

El radio libre está relacionado con la presión del gas, que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin:

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

Donde :

$\tau$  = tensión superficial del adsorbato (igual a la de la fase líquida)

$\omega$  = peso molecular del adsorbato,

$\rho$  = densidad del adsorbato (se considera igual numéricamente a la fase líquida),

$\cos a$  = ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero),

T= temperatura en grados Kelvin  
R = constante de los gases.

Para cuando el adsorbato es nitrógeno, la ecuación (anterior) se reduce a:

$$r = r_c - t = \frac{9.53}{\ln(P/P_s)}$$

Se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de N<sub>2</sub> y la presión relativa, es igual a:

$$T = 3.54[-5 / \ln(P/P_s)]^{1/3}$$

El diámetro promedio de poros (D<sub>pp</sub>) es otra característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos. Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo r<sub>pp</sub>. La ecuación de Wheeler es:

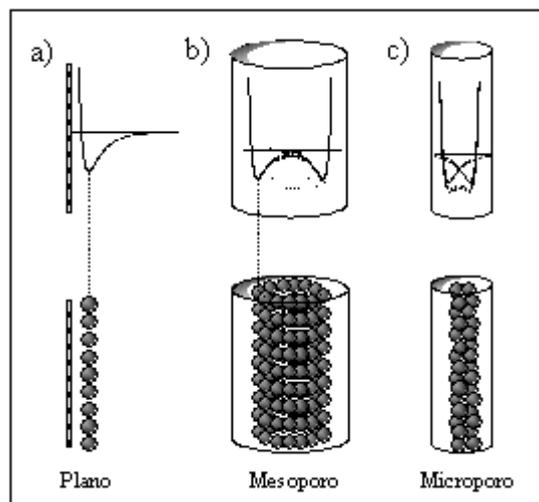
$$D_{pp} = 4V/S$$

Donde:

V= Volumen total de poros en 1 gramo de sólido

S= Área correspondiente a 1 gramo de sólido.

Cuando el tamaño del poro disminuye se produce un incremento significativo del potencial de adsorción, ocasionado por el solapamiento de los potenciales de las paredes del poro, tal y como se observa en la Figura. Así, para un mismo adsorbato, la interacción con las paredes del poro es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, y por tanto, mejor el confinamiento de la molécula adsorbida.



Esquema de la adsorción física en a) una superficie plana, b) un mesoporo y c) un microporo.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isotermas de adsorción.

En la figura se muestra un esquema de cada una de ellas.

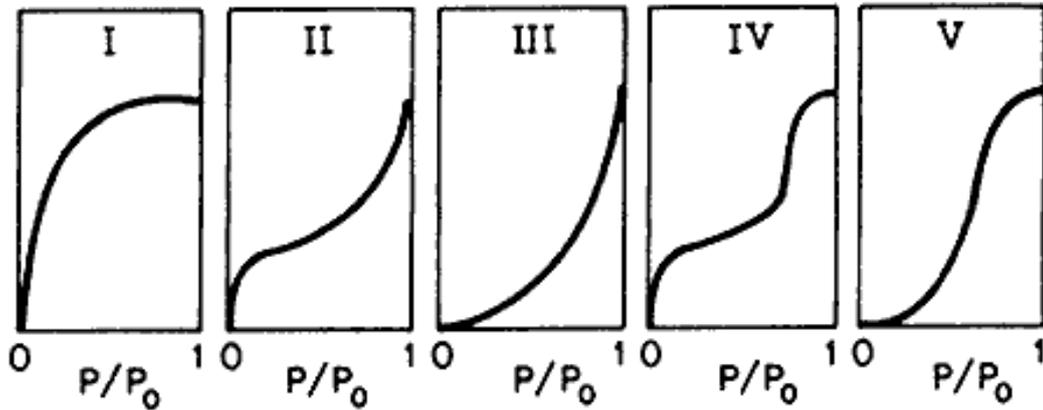


Fig. 4. Representación esquemática de los cinco tipos de isotermas de adsorción.

La Isotherma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos, la isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. Este tipo de isoterma se ha observado en adsorción de agua en negros de carbón grafitizados, la isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas, la isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico. La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Este tipo de isoterma se ha observado en la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

#### 1.5.4 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

##### 1.5.4.1 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una técnica espectroscópica que proporciona información estructural y estereoquímica de gran interés en un tiempo muy reducido. No es una técnica destructiva y encuentra aplicaciones prácticamente en todas las áreas de la Química y en algunas de la Biología. Esta técnica fue realizada al soporte y los catalizadores con el fin de conocer el arreglo molecular del silicio en el material mesoporoso.

##### 1.5.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

La difracción de rayos X en la MCM-41<sup>(9)</sup> nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de los poros paralelos. La distancia entre los planos del sistema de poros determinada por la difracción de los rayos X es  $d_{100}$  y se considera al mayor de los picos registrado en el difractograma de ángulos bajos. Para calcular el espesor de pared se resta el valor del diámetro de poro del parámetro de celda  $a_0$ .

El parámetro de celda se calcula con la siguiente ecuación:

$$a_0 = 2/\sqrt{3} (d_{100})$$

##### 1.5.4.2.1 LEY DE BRAGG

Cuando un rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- Que el espaciado entre capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En 1912 Bragg estudio la difracción de rayos X por cristales. Un haz estrecho de radiación choca con la superficie del cristal con un ángulo de incidencia  $\theta$ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P, y R. Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda$$

Donde n es un entero, la radiación dispersada estará en la fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero en realidad se ve que:

$$AP = PC = d \text{ sen } \theta$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para una interferencia constructiva del haz con ángulo  $\theta$  son:

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

La ecuación anterior se llama ecuación de Bragg y es de fundamental importancia. Hay que señalar que los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

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

Los demás ángulos tienen lugar en interferencias destructivas.

El espaciamiento interplanar "d" de un patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo es una medida de la distancia, centro a centro de los canales hexagonales ordenados de un material mesoporoso del tipo MCM-41. Se considera que el primer pico de difracción de rayos x ( $d_{100}$ ), da la distancia de repetición de los poros. A su vez, el parámetro de red  $a_0$ , para una celda unitaria hexagonal se calcula como  $a_0 = (2d_{100})/\sqrt{3}$ . La diferencia entre éste parámetro  $a_0$  y el diámetro de poro obtenido por la adsorción de nitrógeno nos da un espesor aproximado de la pared del material mesoporoso ordenado.

## 1.6 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de polvos, se le denomina difractograma. Este difractograma es producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por lo tanto, cada compuesto químico presenta un difractograma distinto y único. Para identificar una o varias fases cristalinas de un compuesto, se comparan las distancias interplanares y las intensidades de picos obtenidos experimentalmente con la lista de las tarjetas clasificadas (Powder Diffraction File, PDF) del Joint Committee of Powder Center of Diffraction Data (ICDD), que es un archivo que contiene más de 45000 datos de difracción de rayos X, sobre diversos materiales clasificados y ordenados.

El estudio de la estructura de sólidos se realiza mediante las técnicas de difracción de rayos X, determinando de esta forma, parámetros tan importantes como cristalinidad, composición de las fases cristalinas, estado de agregación y tamaño de las partículas metálicas. Se ha llamado rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda  $\lambda$  se encuentra en el intervalo de 0.1 a 100 Å.

La mayoría de las fases sólidas puras son cristalinas, distinguiéndose de otros agregados atómicos por la triple periodicidad. Para generar una red tridimensional, se requieren tres translaciones que definan un volumen, denominado "celda", cuya repetición reproduce la celda completa. La celda unitaria que genera a la red completa puede ser una celda múltiple o primitiva. Si la red se genera a partir de translaciones básicas de la celda seleccionada, la celda es unitaria, lo que significa, que representa la unidad básica que describe a la red en su conjunto. Los tres ejes no coplanares y característicos de un cristal, son designados por a, b y c, siendo espacialmente orientados según los ángulos entre ejes  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ :

$$\alpha = \angle (b, c)$$

$$\beta = \angle (c, a)$$

$$\gamma = \angle (a, b)$$

La simetría de los cristales radica en sus longitudes y en sus ángulos.

Mediante los tres índices llamados de Millar(a, b, c), la posición de un plano es definida, haciéndose a través de los siguientes cálculos:

1. Medición de las intersecciones del plano con los tres ejes cristalográficos.
2. Cálculo de los recíprocos de los valores obtenidos.
3. Al tener una fracción, los valores se multiplican por el mínimo común divisor.

La sucesión de planos cristalográficos paralelos da lugar a una forma cristalina determinada, lo que conduce a redes de formas tricíclicas, monocíclicas, ortorrómbicas, tetragonales, hexagonales y cúbicas.

En la naturaleza los materiales cristalinos se encuentran en forma de polvos policristalinos. El número de cristalitos presentes es muy grande y las orientaciones de éstos quedan definidas al azar. Los conos de difracción provenientes del polvo cristalino intersectan a la esfera de reflexión alrededor de la dirección del haz transmitido, haciendo que la detección de los conos de difracción requiera sólo de la intercepción de una porción de cada uno. Esto se logra mediante una película en forma de cinta colocada alrededor de la esfera, sobre el plano ecuatorial.

El análisis de la difracción de rayos X (DRX) se aplica tanto cualitativa como cuantitativamente en el estudio de muestras sólidas. Mediante esta técnica, es posible la identificación de compuestos químicos cristalinos constitutivos de la muestra, además de la evaluación de la proporción relativa de dichos compuestos, estimando el tamaño de sus cristalitos. El difractograma de cualquier material, se debe al arreglo atómico de la muestra. Cada compuesto químico presenta un difractograma único y característico.

El difractograma de rayos X puede alterarse por efectos físicos e instrumentales, así como por las características propias de la muestra. Los picos de difracción pueden ensancharse a medida que disminuye el tamaño de los cristalitos de la muestra, siendo detectados los cristales que sean mayores a 40 Å. A este método se le conoce como análisis de polvos o método de Debye-Scherrer.

La relación entre el diámetro promedio de los cristalitos  $D$  y la anchura de las líneas de difracción se conoce como la fórmula de Scherrer:

$$D = \lambda / \beta \cos \theta$$

Donde

$D$  = Diámetro promedio de los cristalitos.

$\lambda$  = Longitud de onda.

$\beta$  = Anchura integral.

$\theta$  = Posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción.

En la región correspondiente a ángulos bajos,  $2\theta < 10^\circ$ , la periodicidad y orden de los poros de los materiales son observados. Los valores de  $d_{100}$  son muy sensibles al grado de organización. Para el caso específico de los materiales MCM-41, la aparición de picos de difracción en la región correspondiente a  $2\theta = 2.3^\circ$ , indica una periodicidad del material, indicando la presencia de un arreglo hexagonal de poros.

A manera de resumen, la siguiente tabla nos muestra la aplicación de la difracción de los rayos X en la catálisis.

MUESTRA	USO
Cristalina	Identificación de los compuestos químicos. Posible cuantificación. Tamaño de cristalito. La cuantificación puede efectuarse por varios métodos químicos.
Materiales Mesoporosos ordenados	Ordenamiento de poros y regularidad del arreglo

TABLA 2 APLICACIÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

## 1.7 ESPECTROSCOPIA

### 1.7.1 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO.

La interacción entre una molécula y la radiación electromagnética origina un cambio en la energía electrónica o en la energía cinética de la molécula o en ambas. En la mayoría de los casos, la energía absorbida se convierte rápidamente en energía de tipo vibracional, rotacional y traslacional.

La región infrarroja, localizada entre las regiones del visible y las microondas, corresponde al intervalo de longitud de onda entre 0.75-500  $\mu\text{m}$  o, en número de onda, de 14,286 a 20  $\text{cm}^{-1}$ .

La región de infrarrojo (IR) del espectro electromagnético cubre el intervalo que queda justo por debajo del visible ( $7.8 \times 10^{-5}$  cm) hasta aproximadamente  $10^{-2}$  cm, pero sólo la porción central, desde  $2.5 \times 10^{-3}$  hasta  $2.5 \times 10^{-4}$  cm, reviste interés para la espectroscopía de infrarrojo de moléculas orgánicas. Las longitudes de onda específicas dentro de la región IR suelen expresarse en micrómetros ( $1 \mu\text{m} = 10^{-4}$  cm), y las frecuencias, en función del número de onda ( $\nu$ ) y no el hertz. El número de onda, expresado en  $\text{cm}^{-1}$ , es simplemente el recíproco de la longitud de onda expresada en centímetros

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, los átomos oscilen, y ocurran otros tipos de vibraciones, lo que provoca que las moléculas orgánicas absorban algunas longitudes de radiación infrarrojo pero no otras.

La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantificada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar solo a frecuencias específicas correspondientes a nivel de energía específicos. Cuando la molécula se irradia con radiación electromagnética, el enlace de vibración absorbe energía radiante si las frecuencias de la radiación y la de vibración son iguales.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta en intensidad. En otras palabras, el "resorte" que une a los dos átomos se estira y se comprime un poco más. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse qué tipo de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. El espectro de infrarrojo sirve para determinar qué tipo de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula.

### 1.7.1.1. INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE INFRARROJO.

La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas orgánicas son tan grandes que existen docenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y de flexión de enlaces; por tanto, un espectro de IR contiene docenas o cientos de absorciones. En cierto sentido esta complejidad es valiosa, puesto que dicho espectro sirve como huella dactilar única de un compuesto específico. En efecto, la compleja región del espectro de infrarrojo que queda por debajo de  $1500\text{ cm}^{-1}$  se denomina *región de huellas dactilares*; si dos muestras tienen espectros de infrarrojo idénticos, es casi seguro de que se trate del mismo compuesto.

La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

### 1.7.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las técnicas de elucidación estructural más útiles y disponible en la química orgánica. Esta técnica proporciona información sobre la estructura molecular a base de exámenes de las propiedades magnéticas de átomos específicos de las moléculas.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se puede llevar a cabo sobre núcleos que posean un momento magnético. Los más característicos tienen más impares ( $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ , etc.) o bien masa par pero número atómico impar ( $^2\text{H}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{14}\text{N}$ , etc.), aunque algunos núcleos, a pesar de reunir estas características, no dan lugar a señales de RMN.

Los espectros obtenidos de las muestras fueron obtenidos utilizando el núcleo de hidrógeno como modelo. Un protón puede ser considerado como una unidad positivamente cargada, y dotada de spin. Como cualquier carga eléctrica en rotación, genera un pequeño campo magnético  $H'$  en la dirección de su eje de giro. Si el núcleo se coloca en un campo magnético externo  $H_0$  se alinea en forma paralela o antiparalela con la dirección del campo aplicado. La disposición paralela (A) es de menor energía, aunque la diferencia de energía entre ambas orientaciones es pequeñísima, por lo que, a  $25^\circ$ , tan solo el exceso de unos 10 núcleos entre un millón se encuentran en el estado de energía más baja.

La muestra a analizar se coloca en un tubo situado entre los polos de un imán. Las muestras se analizan por lo general en solución, y los tubos que las contienen se hacen girar rápidamente, para promediar las posibles orientaciones espaciales de las moléculas. Los gases, y más recientemente los sólidos, también pueden ser analizados por RMN: Alrededor de la muestra existen además un oscilador de radiofrecuencia y sus anillos receptores correspondientes.

Durante el análisis RMN, se perturban energéticamente los núcleos mediante una combinación del campo magnético aplicado y de la radiación de radiofrecuencia. La mayoría de aparatos de RMN de rutina operan a una radiofrecuencia fija y al registrar el espectro se ejercen pequeñas variaciones en el campo magnético. Cuando la energía que se hace incidir sobre un núcleo iguala la diferencia de energía entre los estados de spin, se alcanza la llamada condición de resonancia, y se absorbe energía al mismo tiempo que el núcleo pasa de un estado de spin al otro. La absorción y subsiguiente emisión de energía correspondiente a este "cambio de spin" es detectada por el receptor de radiofrecuencia y registrada como un pico en el espectro de RMN.

Los electrones que rodean los núcleos que giran, también están cargados y también giran, y una carga que gira crea un campo magnético, opuesto al campo magnético aplicado. Esto reduce la magnitud del campo magnético aplicado que llega a los núcleos. En otras palabras, los electrones “apantallan” los núcleos del campo magnético total, provocando que dos átomos similares en distintos entornos resuenen a distintas frecuencias.

El desplazamiento químico es la posición del espectro de RMN en la que ocurre la resonancia de cada núcleo situado en un entorno molecular específico. Para fijar la escala en el espectro, se necesita un standard. Este standard es a menudo tetrametilsilano porque es la molécula más apantallada que existe y sus protones son equivalentes. Por lo tanto, debería verse como un solo pico, que puede fijar el punto 0 en el espectro.

#### 1.7.2.1 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS DE RMN

Lo primero que debería apreciar cuando observa el espectro, es que no solamente hay unos picos, sino más bien que hay picos simples, otros dobles e incluso grupos de picos más grandes. Estos grupos de picos se deben a un tipo de núcleos, no tanto como podría suponerse. La razón por la que existe un grupo de picos en lugar de uno solo, es que los hidrógenos de un carbono se encuentran acoplados a, o influenciados por los campos magnéticos de los hidrógenos de los núcleos adyacentes. Este acoplamiento “separa” la señal en los picos múltiples que se ven en el espectro. Esta separación sigue una regla que es conocida como “N más uno”, es decir, el número de picos que se ven para cada tipo de hidrógeno es igual al número de hidrógenos en el núcleo adyacente (N) más uno.

### 1.7.3 ESPECTROSCOPIA DE MASAS

La Espectroscopia de masa (EM) es básicamente una técnica que permite determinar la masa de una molécula (peso molecular). Además, a menudo proporciona valiosa información estructural acerca de compuestos desconocidos si se mide la masa de los fragmentos que se producen cuando se rompen moléculas de alta energía. Este análisis se lleva a cabo en un espectrómetro de masa mediante impacto electrónico. Se introduce una pequeña cantidad de muestra al espectrómetro de masa, donde es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. La cantidad exacta de energía de la corriente de electrones varía, pero suele ser de alrededor de 70 electrón-volt (eV), o 1600 Kcal/mol (6700 KJ/mol). Cuando un electrón de alta energía golpea una molécula orgánica extrae de la un electrón de valencia, formando así un catión radical  $(M)^+$  (catión porque la molécula pierde un electrón, con carga negativa; radical porque la molécula queda con un número impar de electrones).

El bombardeo con electrones transfiere tal cantidad de energía a las moléculas de la muestra que los cationes radicales se fragmentan después de la ionización: se separan en una cantidad de porciones más pequeñas, algunas de las cuales retienen una carga positiva mientras que otras son neutras. Los fragmentos pasan después por un campo magnético intenso, el cual las desvía por un tubo curvo conforme a su relación de masa sobre carga ( $m/z$ ). A medida que los iones pasan por el campo magnético, sufren una deflexión en relación con su velocidad, carga y masa. Los fragmentos neutros no son desviados por el campo magnético y se pierden en las paredes del tubo, pero los fragmentos con carga positiva son separados por el espectrómetro, que los envía a un detector en el cual se registran como picos en las relaciones  $m/z$  apropiadas. Puesto que el número de cargas,  $z$ , suele ser 1, los picos de relación  $m/z$  son simplemente  $m$ , la masa del ion de que se trate.

El espectro de masa de un compuesto suele presentarse como una gráfica de barras que en el eje  $x$  tiene las unidades de masa (valores de  $m/z$ ), y en el eje  $y$  tienen la intensidad (el número de iones de una relación  $m/z$  dada que llegan al detector). Al pico más alto, llamado pico base, se le asigna arbitrariamente una intensidad de 100%. Los patrones de fragmentación de los espectros de masa de moléculas grandes suelen ser complejos, y frecuentemente el ion molecular no es el pico más alto (base).

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DEL SOPORTE

El trabajo experimental inició con la preparación del soporte para lo cual se siguieron los siguientes pasos:

1. En un vaso de precipitados de 600 ml, se mezclaron 205 ml de hidróxido de amonio  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25% en peso), con 270 ml de agua destilada en presencia de agitación. Posteriormente se agregaron 2 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{SiCH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ . Cuando la solución fue homogénea se agregaron 10 ml de tetraetilortosilicato (TEOS)  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$  y se continuó agitando hasta la aparición de un precipitado blanco. Se siguió agitando durante 2 horas y después de transcurrido este tiempo se detuvo la agitación.
2. Después de obtener el precipitado blanco se filtro en un embudo buchner provisto de un papel filtro en un kitasato el cual se ajusto por medio de un empaque de hule y conectado a la llave de vacío mediante una manguera con el fin de acelerar el proceso de filtrado y obtener un precipitado con la menor cantidad de agua. En este mismo sistema, el precipitado se lavo con agua para eliminar la materia orgánica.
3. El precipitado blanco antes obtenido se seco a temperatura ambiente durante 24 horas protegido del polvo.
4. Posteriormente se paso a un crisol para ser pesado y calcinado en la mufla a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Después de que la mufla se enfrió se saco y se volvió a pesar.
5. Finalmente se colocó en un desecador para protegerlo de la humedad.

## 2.2 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

Se preparo el catalizador de aluminio mediante el método de impregnación incipiente

Para la preparación del catalizador se siguieron los siguientes pasos:

1. Se peso 1g de soporte (MCM-41) en el vidrio de reloj y se pulverizo perfectamente, distribuyéndolo en todo la superficie del vidrio de reloj.
2. Para obtener un gramo de catalizador con el 15% de Aluminio al final del proceso se pesaron 1.9306g de  $(\text{SO}_4)_3 \text{Al} 8(\text{H}_2\text{O})$ , y se diluyeron en 5 ml de agua.
3. Con la ayuda de una jeringa se impregno el soporte con la solución preparada en el paso anterior.
4. Se dejo secar en la estufa durante 24 horas a 100°C.
5. Finalmente se guardo en un desecador para protegerlo de la humedad.

### 2.3 REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE CETONAS

Para llevar a cabo la reducción de las cetonas se mantuvo el sistema de reacción a 0°C.

Se puso a reaccionar, en un matraz erlen mayer, los siguientes reactivos:

1. Como disolvente se utilizaron 50 ml. de diclorometano.
2. 1g de cetona.
3. Se adicionaron 0.5g del catalizador de ALMCM-41 al 15% preparado.
4. Como agente reductor se utilizo terbutil amino borano.
5. El sistema se mantuvo con agitación constante.

## 2.4 IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Para llevar un control de la reacción se tomaron muestras con la ayuda de un capilar, retirando el tapón de la boca del matraz Erlen-meyer, esta muestra se colocó en la parte inferior, del lado derecho de una placa de sílice; del lado izquierdo se puso una muestra de la cetona pura (si se encuentra en estado sólido se disuelve en el mismo disolvente en el que se encuentra la reacción) y se dejó eluir en una mezcla de disolventes 85% Hexano y 15% de Acetato de etilo. Cuando el disolvente arrastró la muestra a través de la placa, se sacó y se dejó secar a temperatura ambiente por espacio de 3 minutos aproximadamente y se observó en una cámara de luz ultravioleta, en la que se identificó la existencia del producto.

Para este caso en particular, la cetona corre hasta la parte superior y el producto queda ligeramente debajo de ésta, es decir, del lado izquierdo se observa una mancha, que es la cetona, del lado derecho sube otra mancha a la altura de la del lado izquierdo y debajo de ésta aparece otra mancha (lado derecho) que se sabe que es el producto.

Una vez que se identificó el producto (3 horas aproximadamente) se detuvo la reacción.

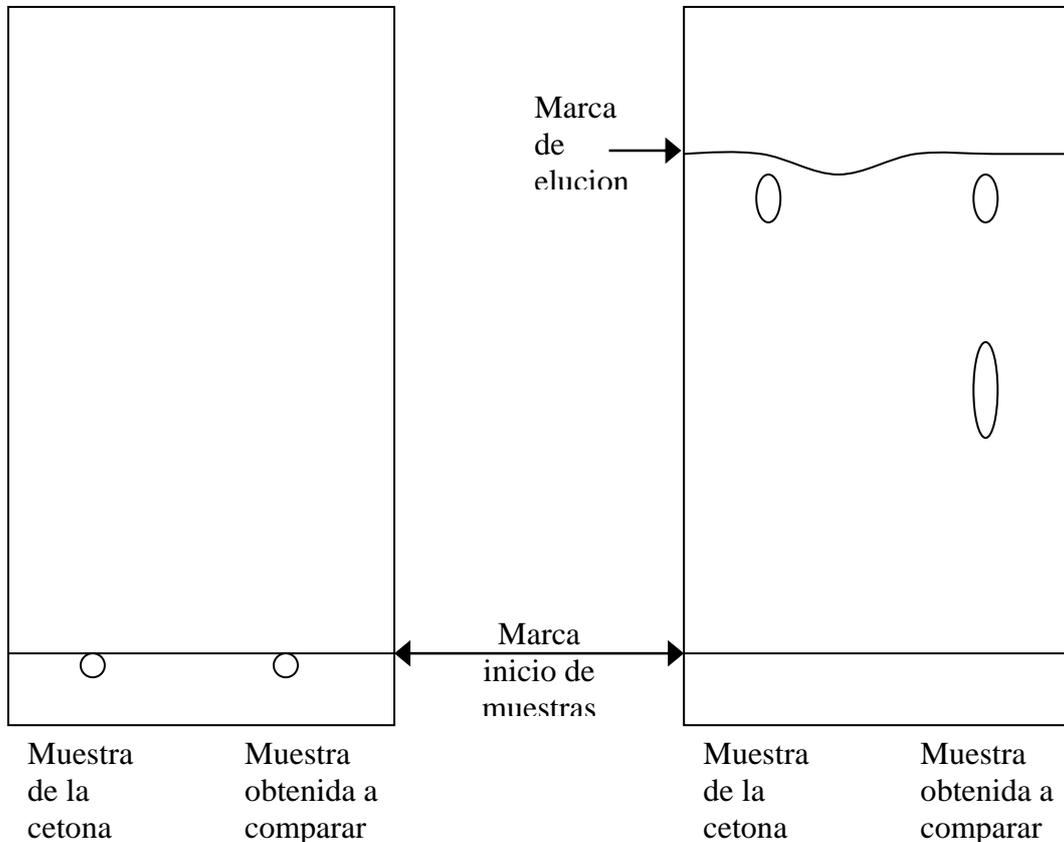


FIGURA 5 Identificación De Muestras

## 2.5 OBTENCIÓN DEL PRODUCTO

Para obtener el producto se siguieron los siguientes pasos:

1. Se agregaron 50ml de HCl al .1N en frío pasando la suspensión a un embudo de separación.
2. La mezcla de reacción se lavo en un embudo de separación con acetato de etilo tres veces. Después del primer lavado se separaron las fases, recuperando la fase orgánica (que es, en la que se encuentra el producto) para realizarle los dos lavados restantes.
3. El catalizador se separo por filtración
4. En placas cuadradas de sílice, se puso una muestra de reacción en la parte inferior y se eluyo en una mezcla de disolventes (Hexano 85% y Acetato de etilo 15%), cuando se eluyo completamente se saco y se dejo secar.
5. Se identifico el producto.
6. Se evaporo el disolvente y el producto se mando a analizar

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 3.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE PROPIEDADES TEXTURALES

A continuación se presenta una tabla en la que se resumen las propiedades texturales de los catalizadores

CATALIZADOR	PREPARACIÓN	AREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> /g)	VOLUMEN DE PORO (cc/g)	DIÁMETRO DE PORO (Å)
MCM-41		1200.0616	0.761886	25.3949
AIMCM-41	15% CALCINADO	829.4797	0.20235	23.1568

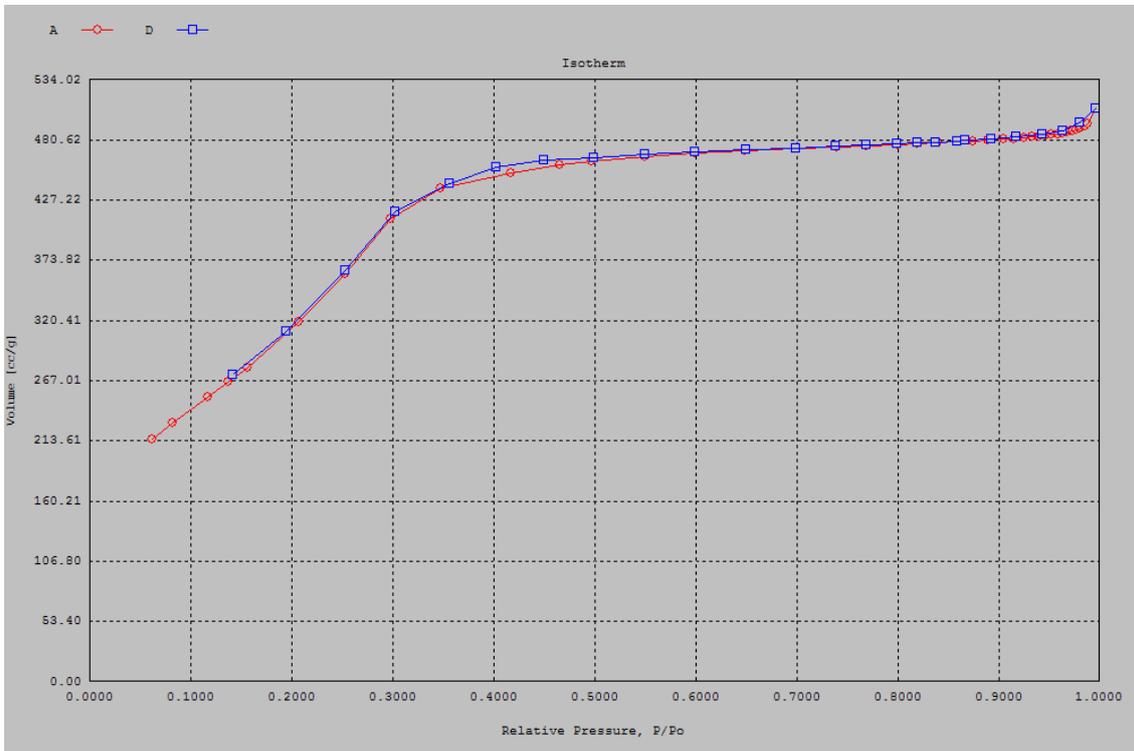
TABLA 3 RESUMEN DE PROPIEDADES TEXTURALES

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

## 3.2 PROPIEDADES ESTRUCTURALES

## 3.2.1 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

A continuación se presenta la isoterma del soporte y el catalizador de Aluminio que se preparo para la reacción de reducción de las cetonas ciclohexil fenil cetona y dicitclohexil cetona.



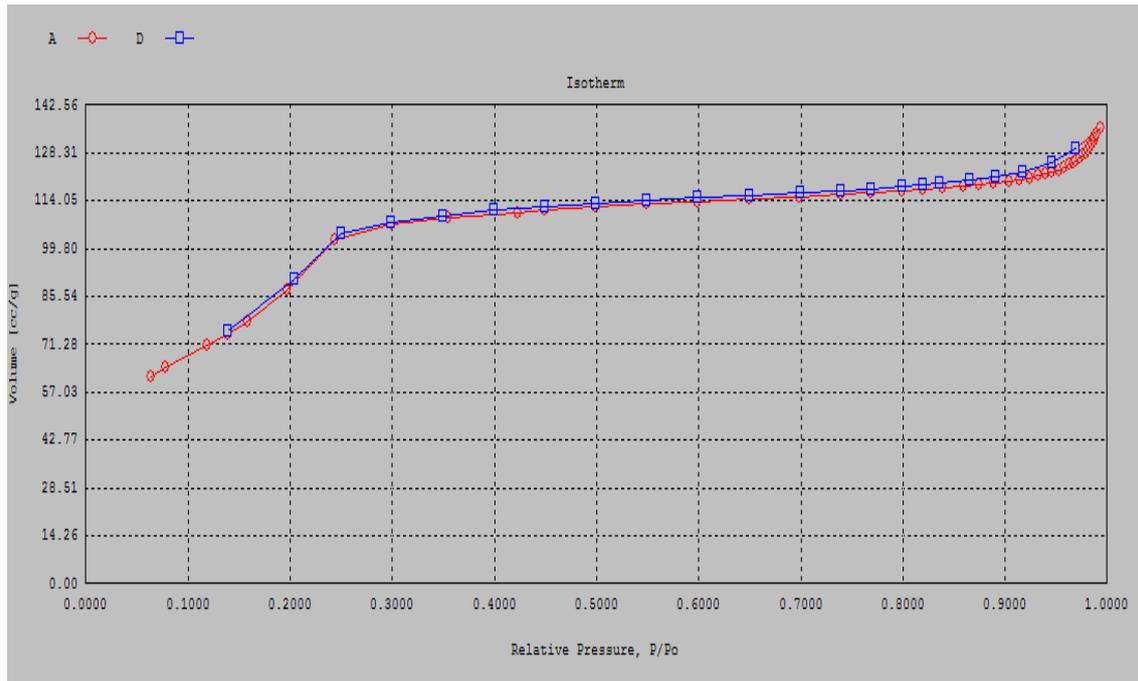
GRAFICA 1 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITROGENO DEL MCM-41

En la gráfica de adsorción / desorción de Nitrógeno correspondiente al soporte se observa que presente una isoterma correspondiente al tipo de los materiales mesoporosos y presenta una ligera histéresis que está asociada a poros con forma cilíndrica de sección transversal relativamente constante.

El área superficial ( $1200.0616 \text{ m}^2/\text{g}$ ) corresponde al intervalo de los materiales mesoporosos, el volumen y diámetro de poro también son adecuados.

En el intervalo de presión relativa de 0.0-0.3 se observa un menor volumen de adsorción, lo que probablemente indique que a esta presión se lleva a cabo la adsorción de los poros pequeños.

El diagrama de BET se ajusta a una línea recta con un coeficiente de correlación de 99.8.



GRAFICA 1 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE NITROGENO DEL Al MCM-41 AL 15% CALCINADO

En la gráfica de adsorción/ desorción de Nitrógeno correspondiente al catalizador al 15% de aluminio preparado por impregnación y calcinado al final de la impregnación, se observa que presenta una isoterma correspondiente al tipo de los materiales mesoporosos y presenta una ligera histéresis que está asociada a poros con forma cilíndrica de sección transversal relativamente constante.

El área superficial disminuye en un 47.54% respecto al soporte debido al incremento en la carga de aluminio en el catalizador, su área superficial es de 629.4797, muy propia de los materiales mesoporosos.

El volumen del poro también disminuyó en un 73.45% debido al incremento en la carga de aluminio en el catalizador.

El diámetro del poro disminuyó en un 8.81%, lo que nos indica que hubo taponamiento de los poros más pequeños con la adición del metal.

El volumen y diámetro del poro tienen dimensiones adecuadas (0.562345 cc/g y 29.4390 Å) respectivamente

El diagrama de BET se ajusta a una línea recta con un coeficiente de correlación de 99.8.

## 3.2.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS

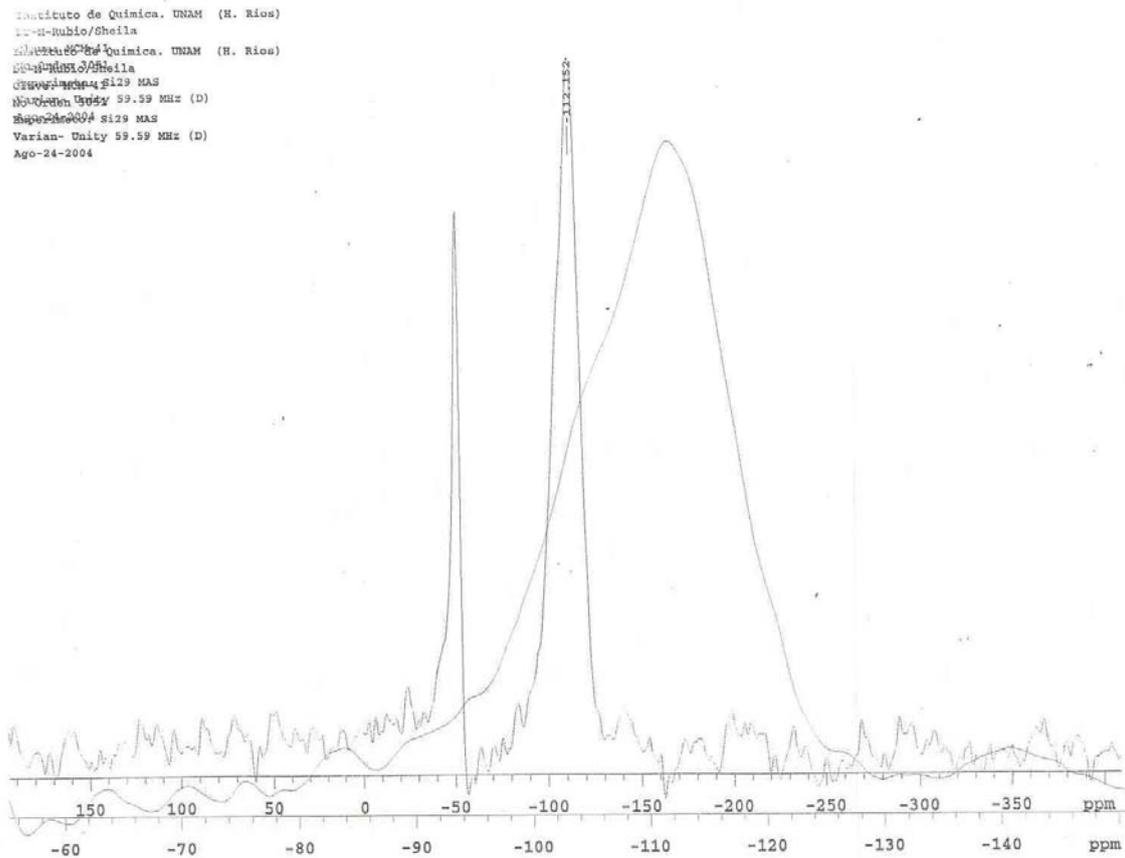


FIGURA 3.2.1.1 ESPECTRO DE RESONANCIA DEI SOPORTE EN EL QUE SE OBSERVA LA PRESENCIA DE SILICIO.

En este espectro solo se observa un pico en -112.152, lo que indica que existe solo un tipo de silicio correspondiente al  $Q_4$  (107-113 ppm) que es el más estable. Al hacer una ampliación en el área de -60 a -140 (parte inferior) con el fin de detectar otro posible pico se observó que no existe ningún otro pico.

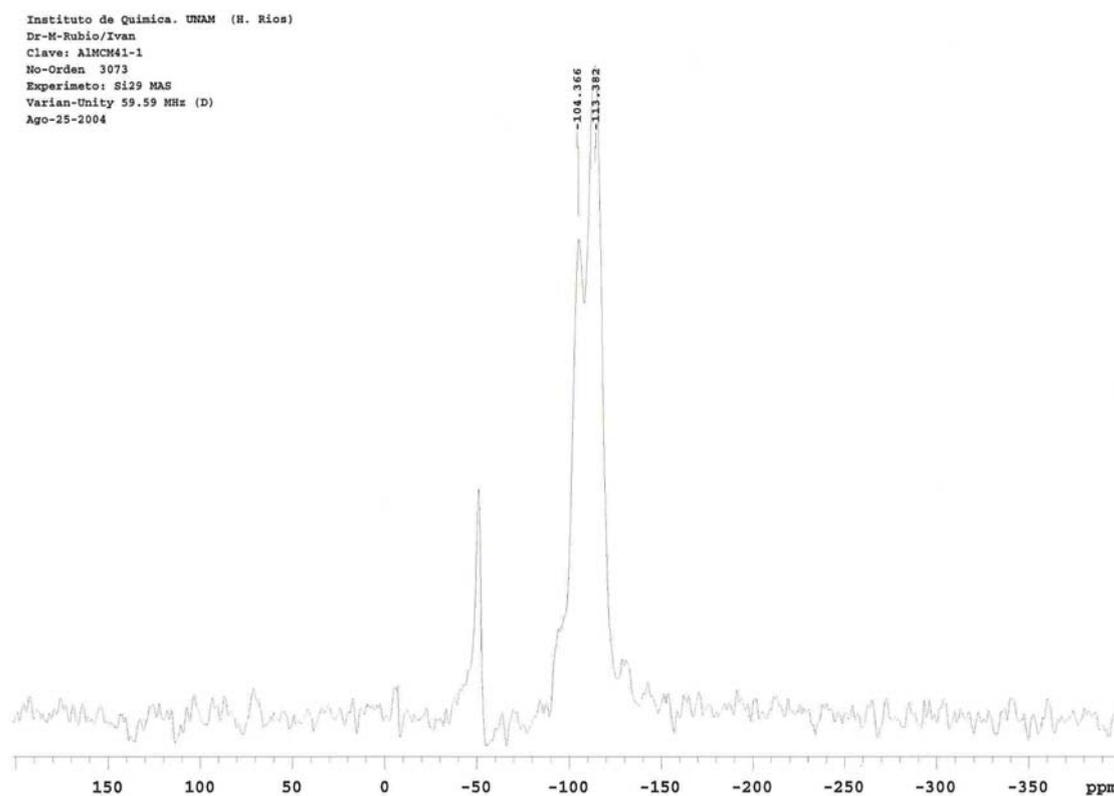


FIGURA 3.2.1.2 ESPECTRO DE RESONANCIA DEL CATALIZADOR DE ALUMINIO AL 15% CALCINADO

Después de la impregnación en el que se observa la presencia de silicio

En este espectro se observa un pico en -104.366 y otro en 113.382, lo que indica probablemente que existe un tipo de silicio correspondiente al  $Q_4$  (-107 a -113 ppm) y otro perteneciente al  $Q_3$  (-100 a -105), el primero es el mas estable y el segundo tiene una estabilidad menor.

## 3.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se muestran los espectros obtenidos después de realizar el estudio de difracción de rayos x a el catalizador.

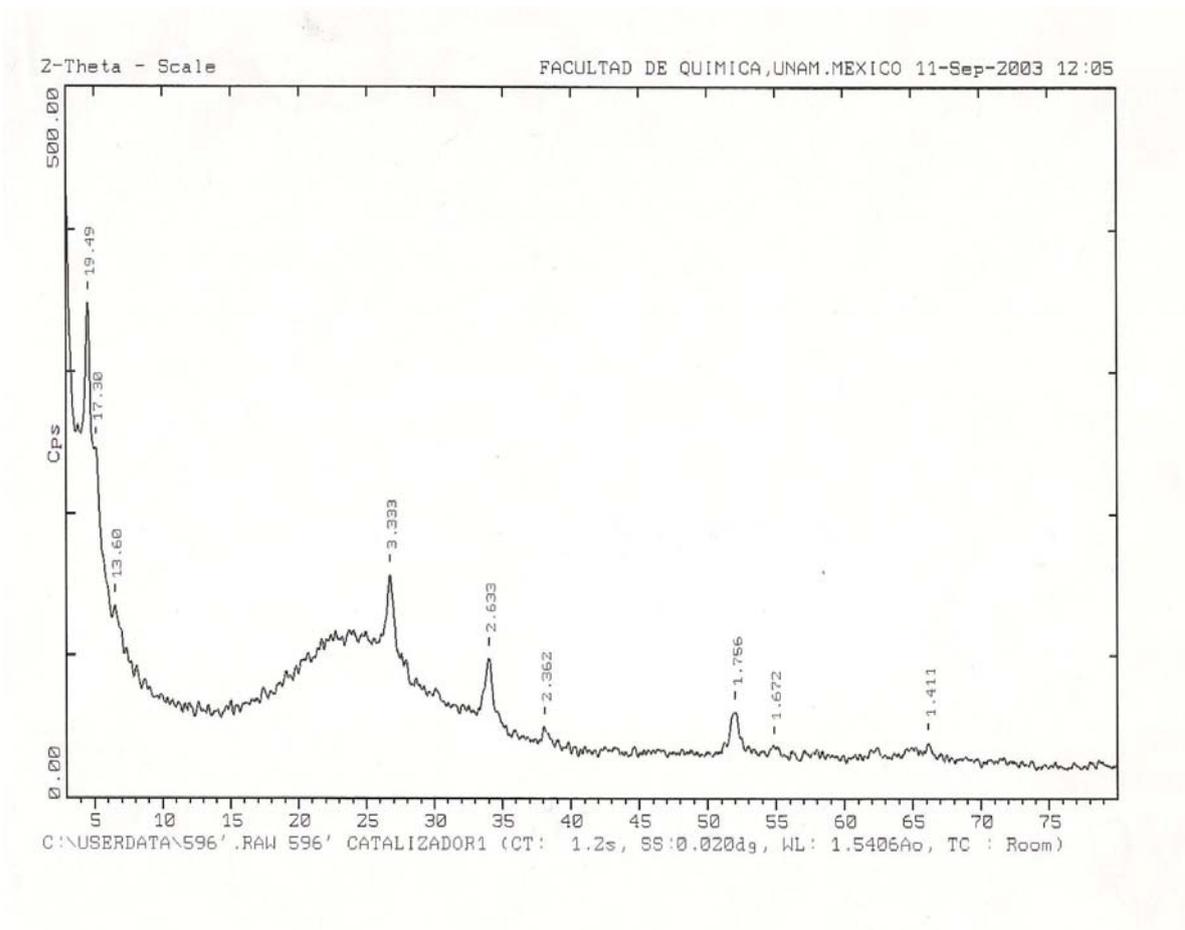


FIGURA 3.2.3.1 DIFRACTOGRAMA DEL SOPORTE (MATERIAL MCM-41)

El difractograma del soporte presenta una sola fase cristalina, de  $\text{SiO}_2$  de forma tetragonal, esta fase es característica de este soporte y se esperaba al incorporar un silicato en la preparación del soporte.

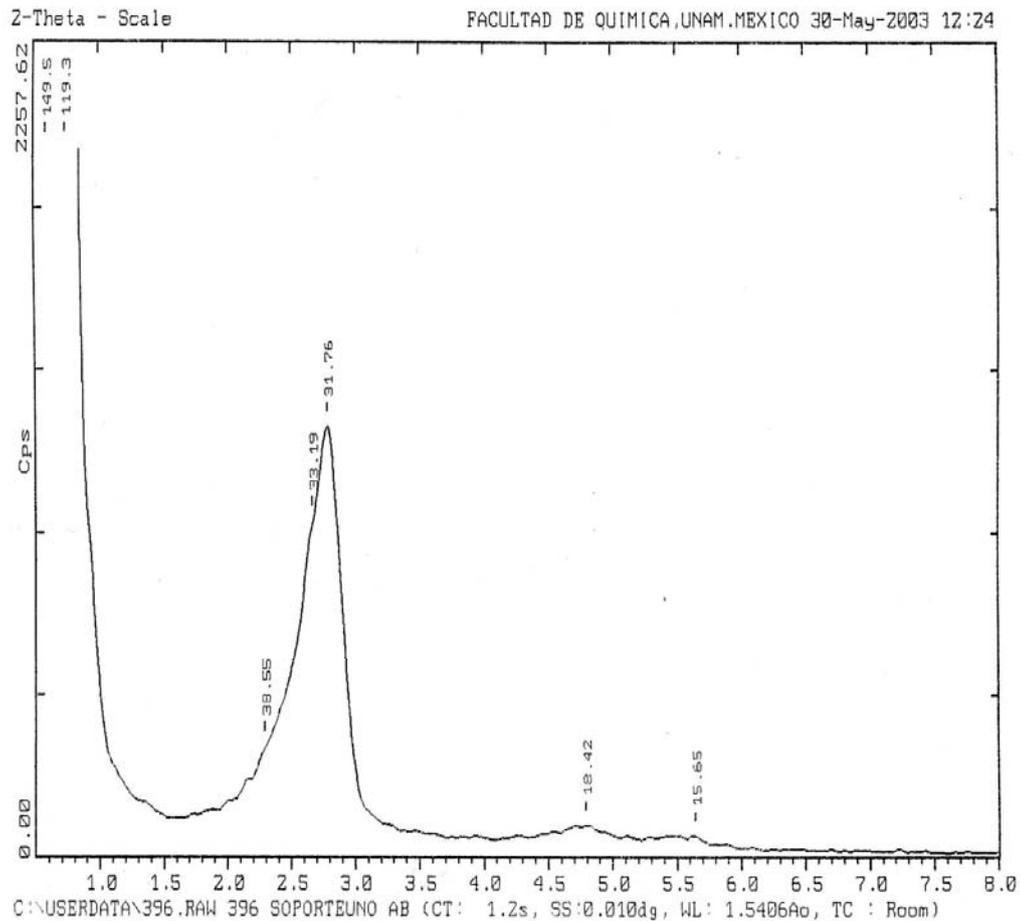


FIGURA 3.2.3.2 DIFRACTOGRAMA DEL SOPORTE DE ANGULOS BAJOS

La intensidad del pico aumenta en el área característica de un buen ordenamiento de los poros en el material, ligeramente cargado a la derecha, pero se puede deber a errores en los aparatos de medición, ya que el pico es muy evidente. La reflexión  $d_{100}$  aparece en  $2.8^\circ$  ( $2^\circ$ ) y es de  $-31.76^\circ$ .

MUESTRA	DISTANCIA INTERPLANAR $d_{100}$	PARÁMETRO DE RED $a_0$	DIÁMETRO DE PORO $D_p$ (Å)	ESPESOR DE PARED $\delta$ (Å)
MCM-41	31.76	36.6732	25.3949	11.2783

TABLA 4 PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL SOPORTE MCM-41

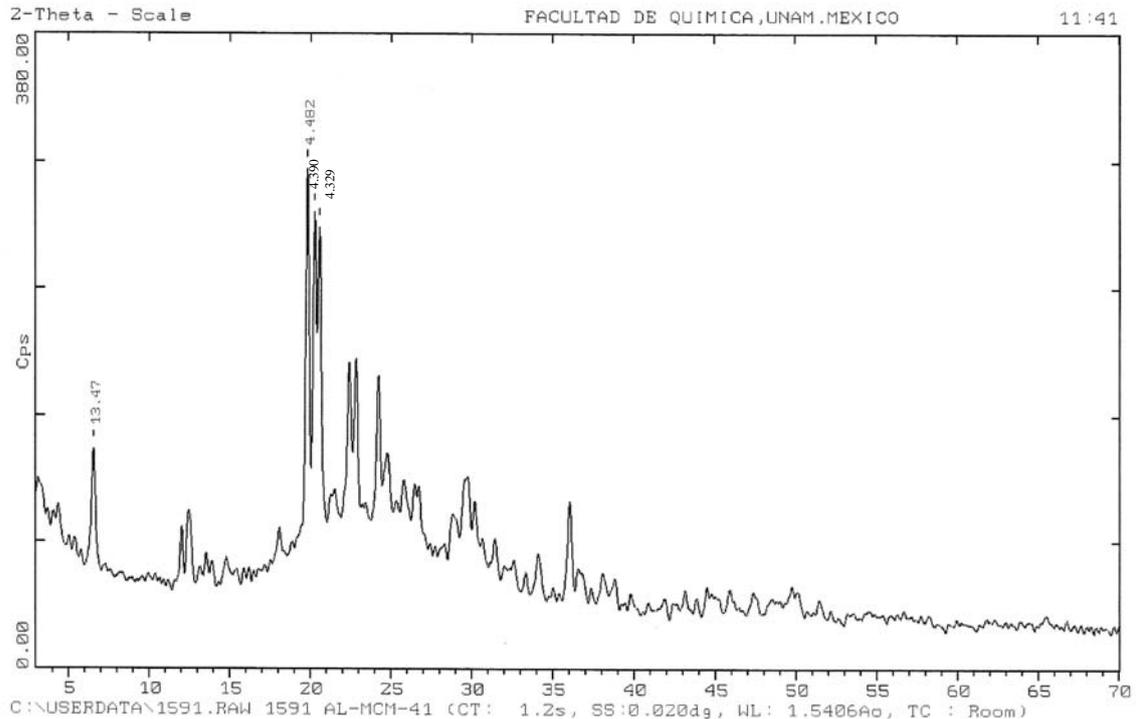


FIGURA 3.2.2.3 DIFRACTOGRAMA DEL CATALIZADOR DE ALUMINIO PREPARADO AL 15% POR IMPREGNACIÓN Y SECADO

En el difractograma se observa la formación de una sola fase cristalina de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Sulfato de Aluminio octahidratado) con configuración triciclica.

La intensidad de 100% se encuentra ubicada en el pico de 4.489, la intensidad de 80% en el pico 4.390, de intensidad de 75% en el pico de 4.329, que se pueden ver claramente en la tarjeta 26-1010 que se encuentra en el apéndice.

Al calcular las propiedades estructurales de este catalizador se observa que el espesor de pared es de 15.8374 y que ha aumentado respecto al del soporte, por la incorporación de aluminio en su estructura. Aunque cabe aclarar que el aumento fue de 4.5591<sup>a</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

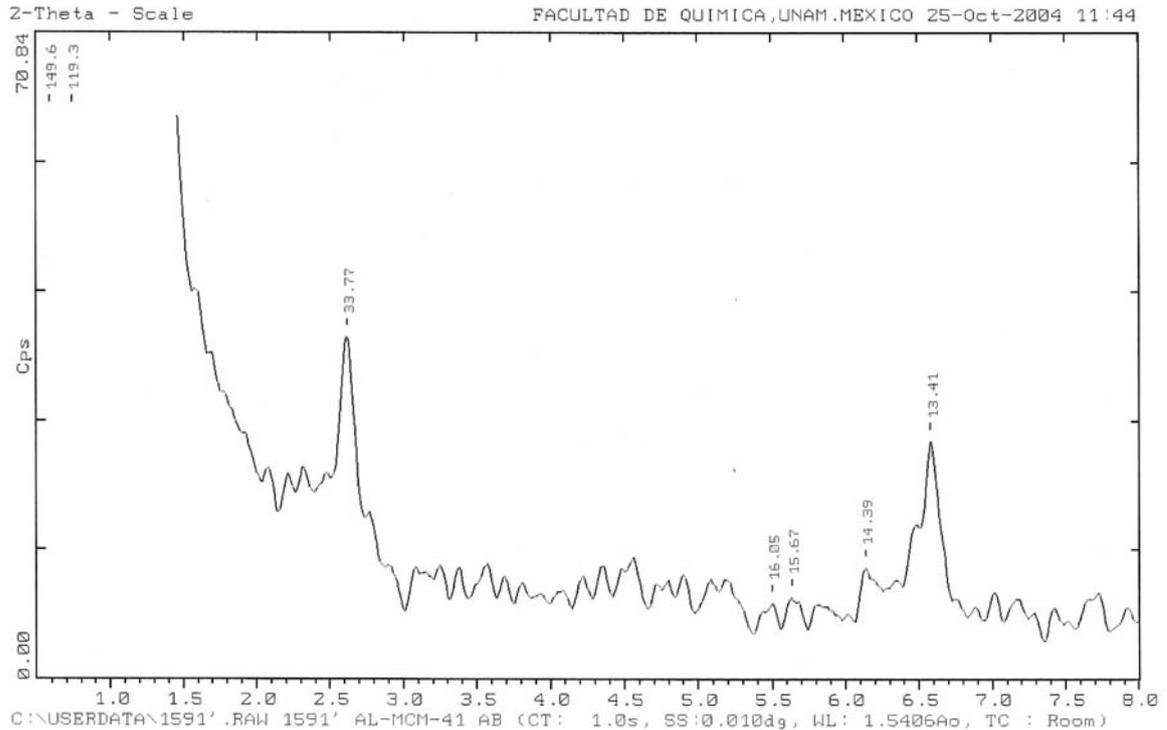


FIGURA 3.2.2.4 DIFRACTOGRAMA DE ANGULOS BAJOS DEL CATALIZADOR DE ALUMINIO PREPARADO AL 15% POR IMPREGNACIÓN Y SECADO

El difractograma concerniente a ángulos bajos sigue mostrando picos de alta intensidad relacionado a la estructura típica de los materiales MCM-41, es decir, que la periodicidad no se ha perdido.

También se observa una buena dispersión de aluminio en los poros del catalizador, ya que sus picos se definen bien y tienen buena intensidad.

MUESTRA	DISTANCIA INTERPLANAR $d_{100}$	PARÁMETRO DE RED $a_0$	DIÁMETRO DE PORO $D_p$ (Å)	ESPESOR DE PARED $\delta$ (Å)
AIMCM-41	33.77	38.9942	23.1568	15.8374

TABLA 5 PROPIEDADES ESTRUCTURALES CATALIZADOR AIMCM-41 15% CALCINADO

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

El avance de la reacción se tomó en placas de vidrio cubiertas de sílice. Cada 30 minutos se tomaron muestras de la mezcla de reacción con ayuda de un capilar.

En la parte inferior derecha de la placa se colocó esta muestra y del lado inferior izquierdo se puso una muestra del reactivo (cetona) como patrón de referencia. Esta placa fue eluida en una mezcla de disolventes (Hexano 85% y acetato de etilo 15%) en la que se observó la separación del producto y el reactivo.

Después de transcurrir 3 horas de reacción se observó una pequeña mancha debajo de la mancha de la cetona inicial, en la muestra de reacción.

En este momento se detuvo la reacción y se filtro para separar el catalizador.

Se mezcló con 50ml de HCl con la concentración antes mencionada.

La mezcla de reacción se lavo en un embudo de separación tres veces con la misma cantidad de acetato de etilo.

Posteriormente se separó el catalizador por filtración.

La muestra se seco y se envió a los Laboratorios correspondientes para su análisis.

## 3.4 INFRARROJO

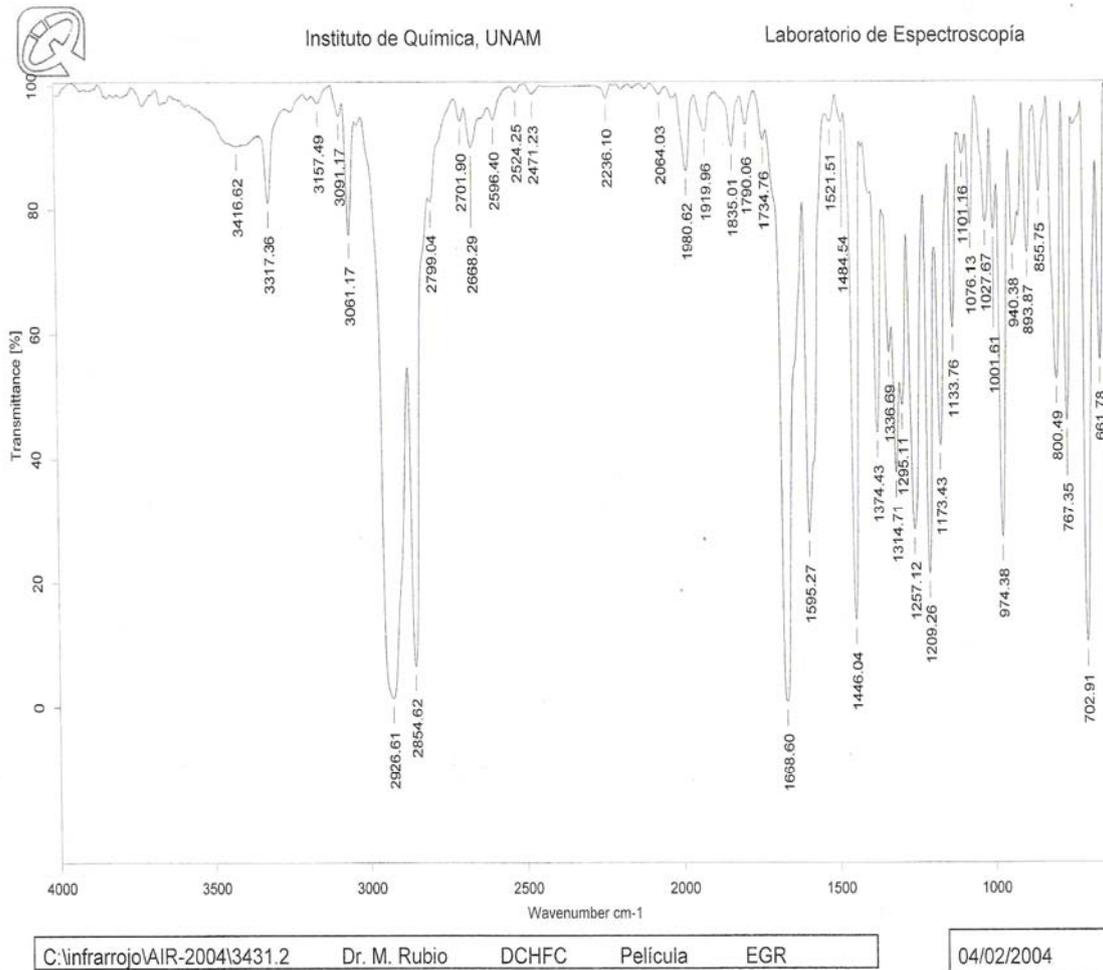


FIGURA 3.5.1 ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA DICICLOHEXIL CETONA PURA

Aquí se observan las señales de la cetona que según la literatura, deben observarse dos bandas intensas en  $1700\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, existiendo dos bandas intensas en 1595.27 y 1668.60

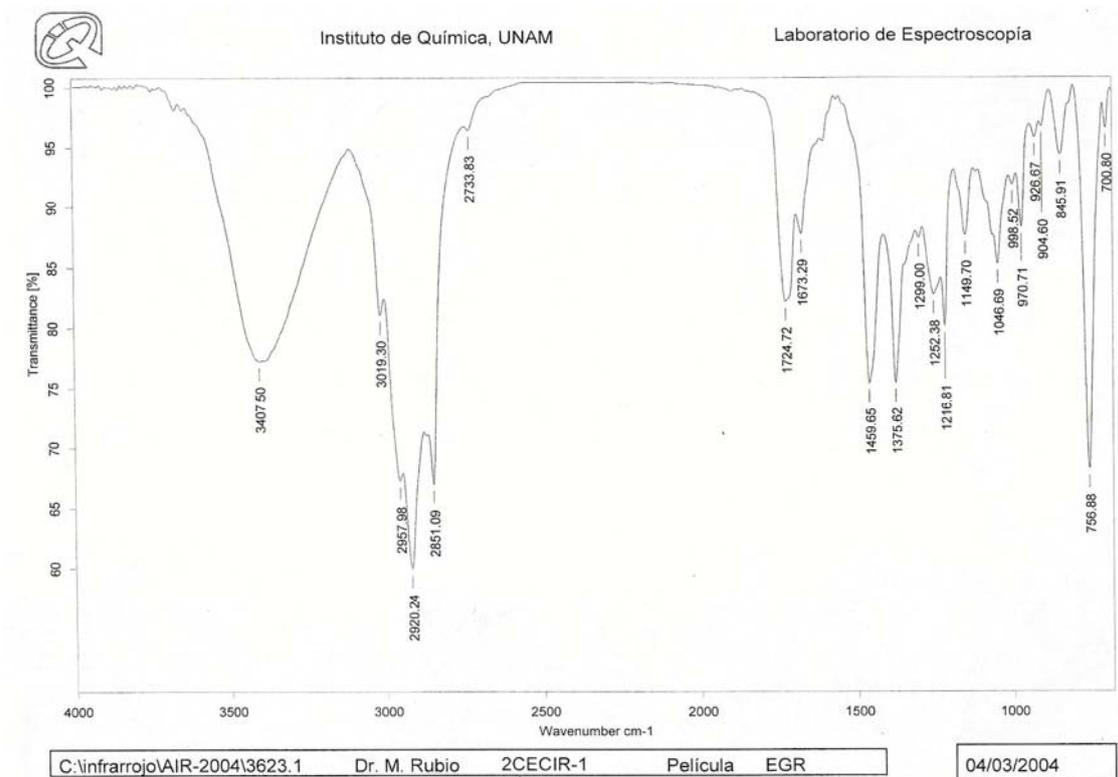


FIGURA 3.5.2 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA DICICLOHEXIL CETONA (METIL CICLOHEXANOL)

En el espectro correspondiente al análisis del producto de reacción de la dicyclohexil cetona se observan las señales propias del alcohol 3407.50. También se observan señales en el área de las cetonas, lo que nos indica que en el producto de reacción quedan trazas de reactivo, por lo que la conversión no es completa.

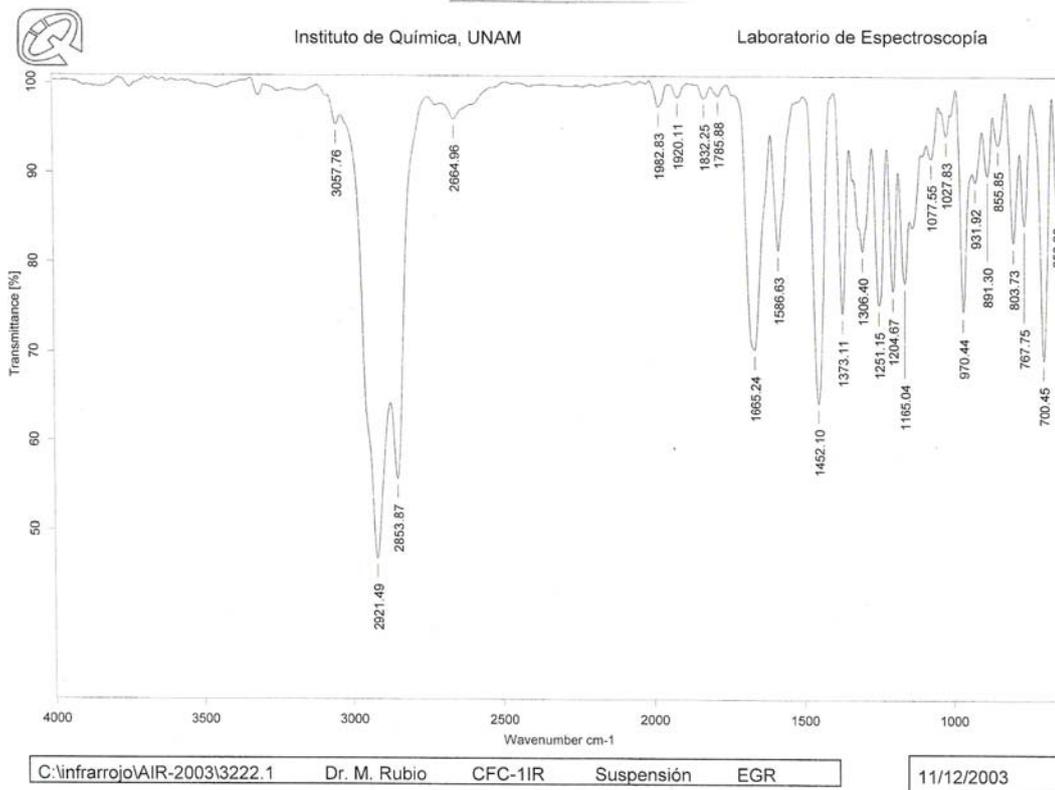


FIGURA 3.5.3 ESPECTRO DE INFRARROJO DE LA CICLOHEXIL FENIL CETONA PURA

Aquí se perciben las señales de la cetona, que según la literatura deben observarse dos bandas intensas en  $1700\text{cm}^{-1}$  aproximadamente.

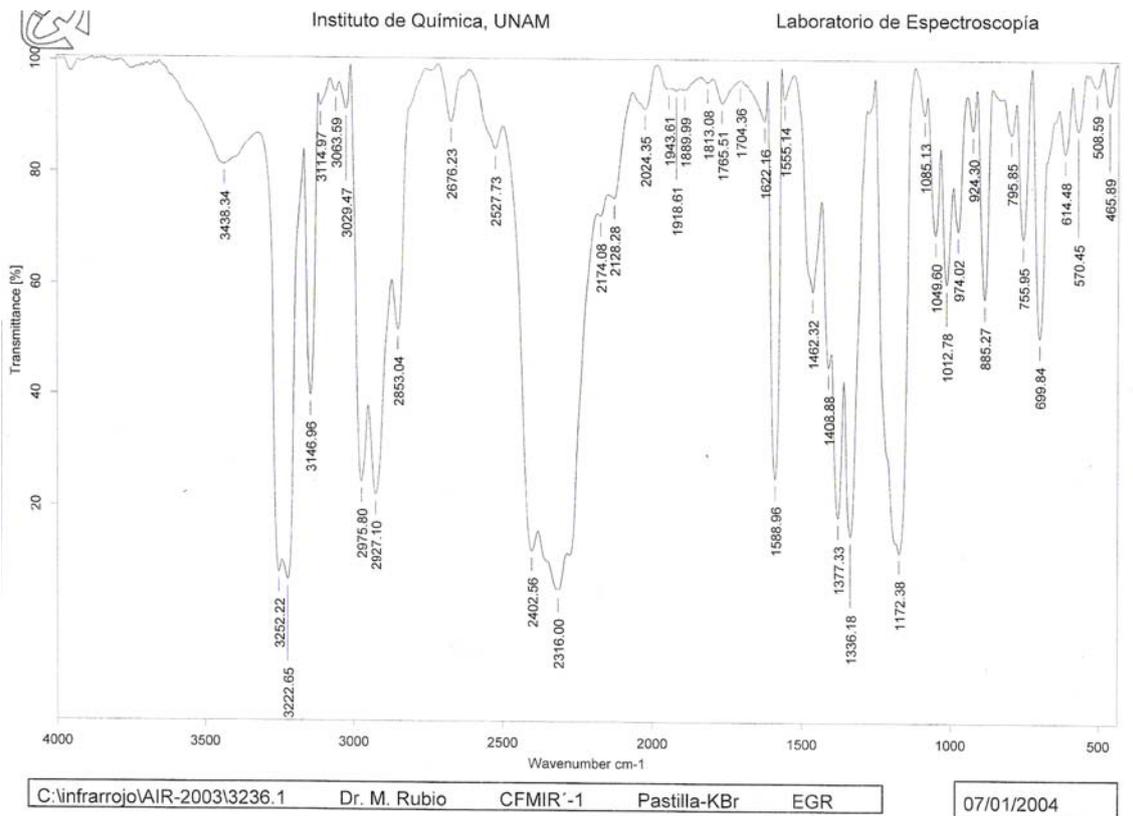


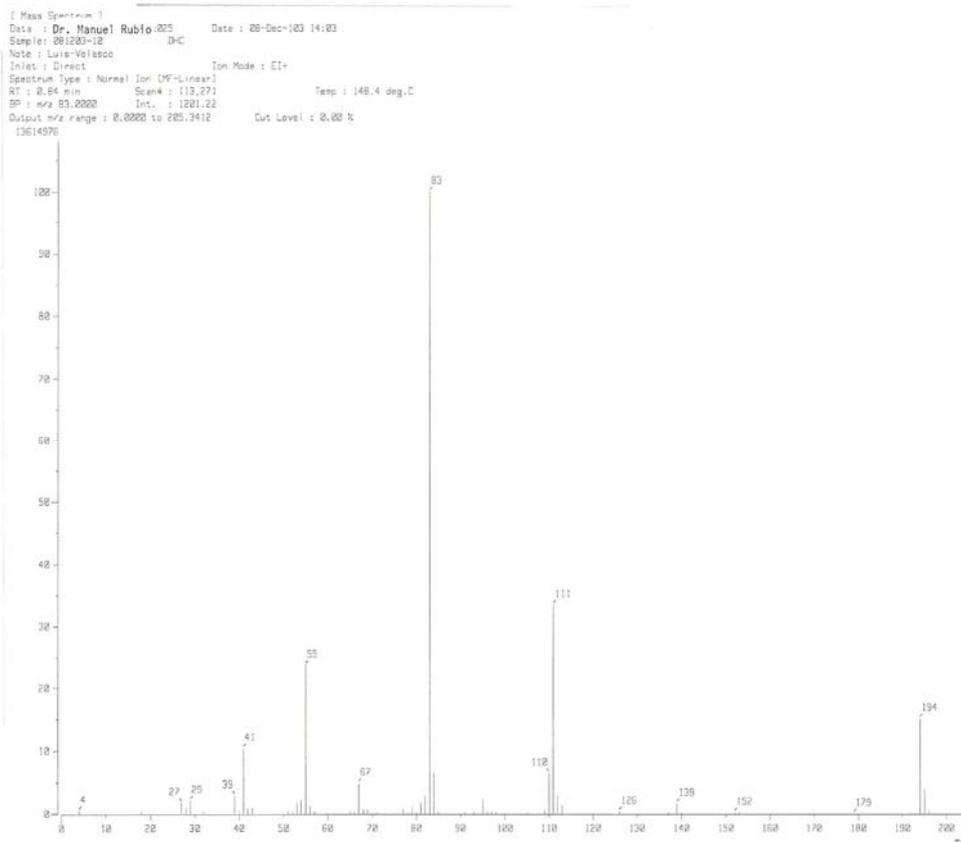
FIGURA 3.5.4 ESPECTRO DE INFRARROJO DEL PRODUCTO DE LA CICLOHEXIL FENIL CETONA (CICLOHEXANOL )

En el espectro se observa claramente la banda característica de los alcoholes en 3438.34 por lo que se confirma la presencia del metil ciclohexanol.

Cabe mencionar que la forma e intensidad corresponden a los grupos funcionales en las moléculas de los productos (alcoholes).

En el espectro del reactivo ciclohexil fenil cetona solo se observan las bandas correspondientes a la cetona.

## 3.5 ESPECTROSCOPIA DE MASAS



## ESPECTRO DE MASAS DE LA DICICLOHEXIL CETONA

El siguiente espectro corresponde al producto de la reducción de la dicyclohexil cetona.

En el espectro se observan los fragmentos representativos del producto metil ciclo hexanol en la señal de 110 y 4. Las señales que corresponden a una parte importante de la molécula del producto, ya que muestra el anillo con el carbono unido a los átomos de oxígeno e hidrogeno, producto de la reducción de la cetona.

También se observa la señal de la molécula de reactivo (dicyclo hexil cetona con peso molecular 194, lo que muestra lleva trazas del reactivo, por lo que la conversión no es del 100%

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

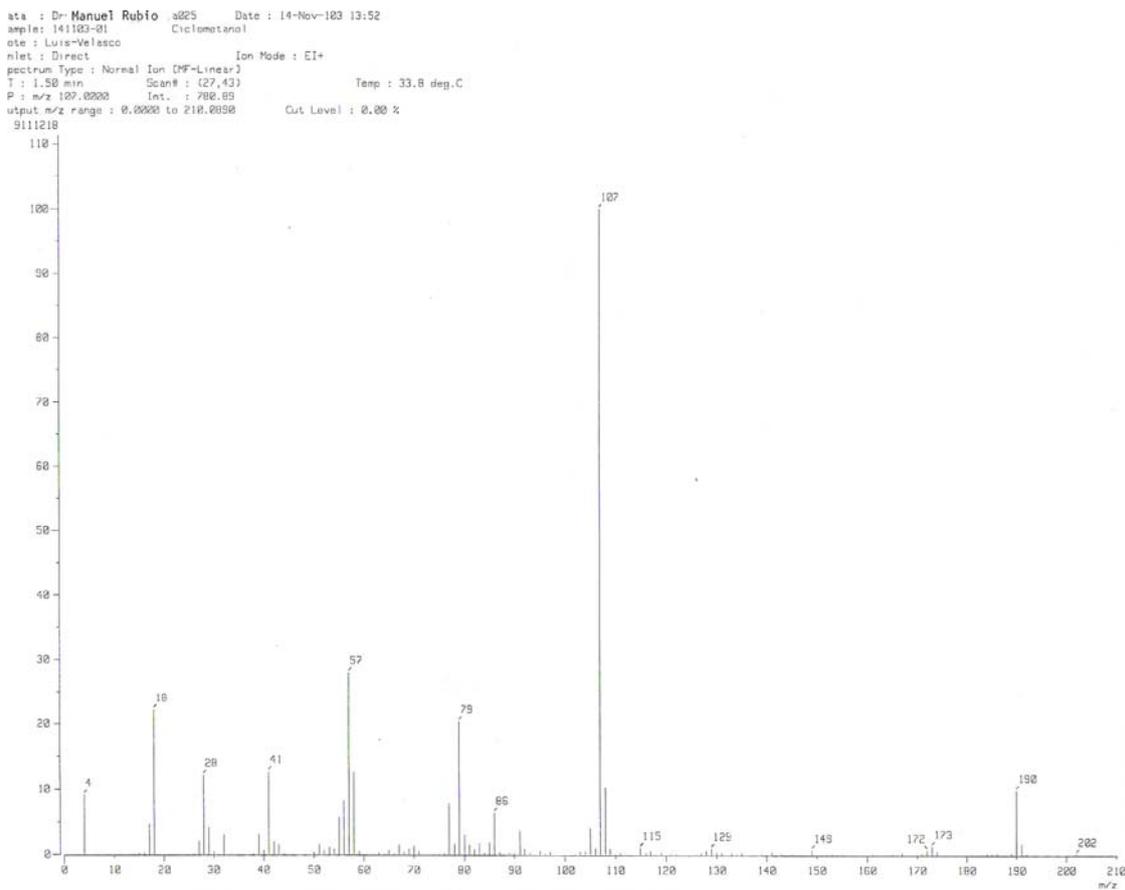


FIGURA 3.6.2 ESPECTRO DE MASAS DEL PRODUCTO DE REDUCCIÓN DE LA CICLO HEXIL FENIL CETONA (METIL CICLOHEXANOL)

En el espectro de masas se observan los fragmentos del producto formado del metil ciclohexanol con peso molecular 86 y 28.

## 3.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

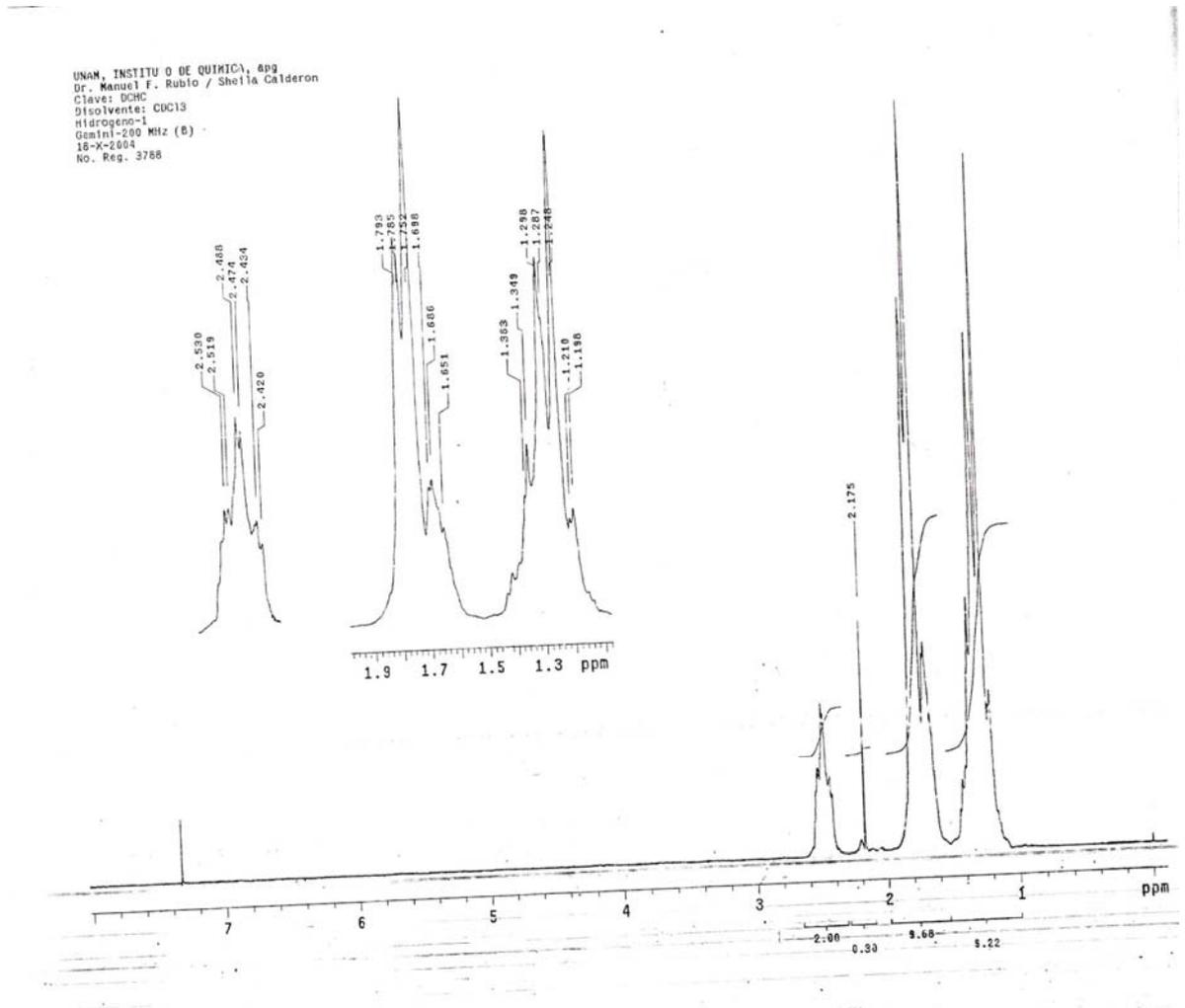


FIGURA 3.7.1 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA DICICLOHEXIL CETONA PURA

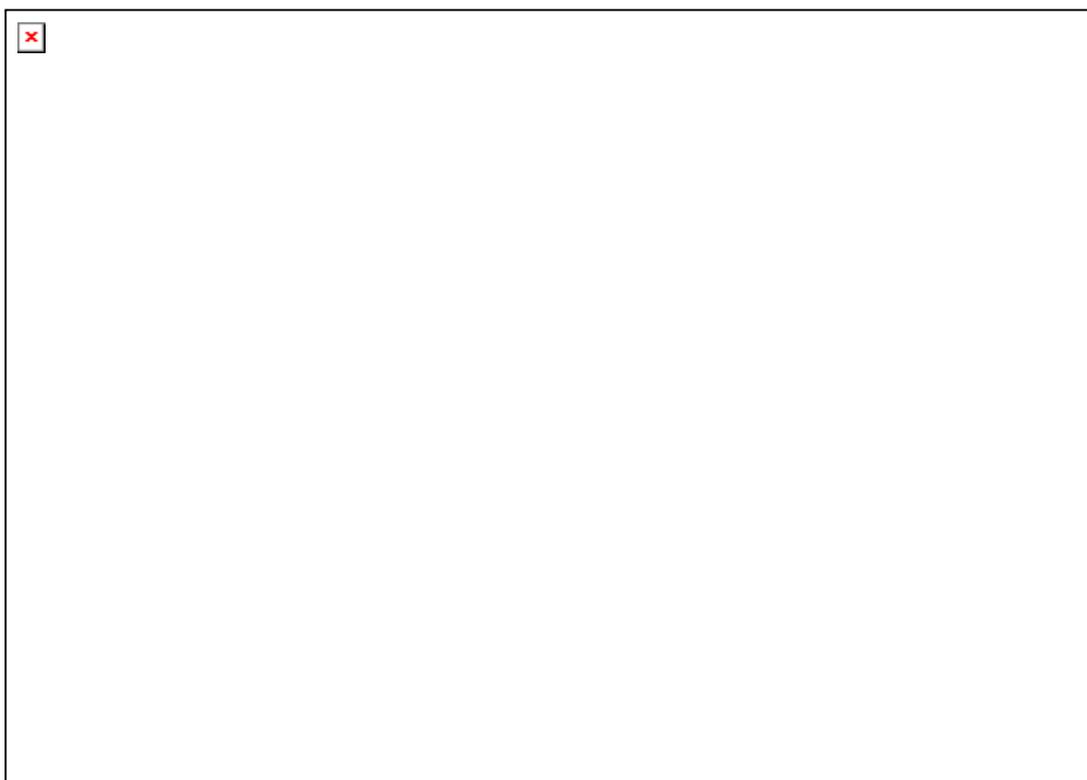


FIGURA 3.7.2 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE EL PRODUCTO DE LA REDUCCION DE LA DICICLO HEXIL CETONA

En este espectro se observa el metil ciclohexanol perteneciente a la reducción de la dicitlohexil cetona en 3.03864

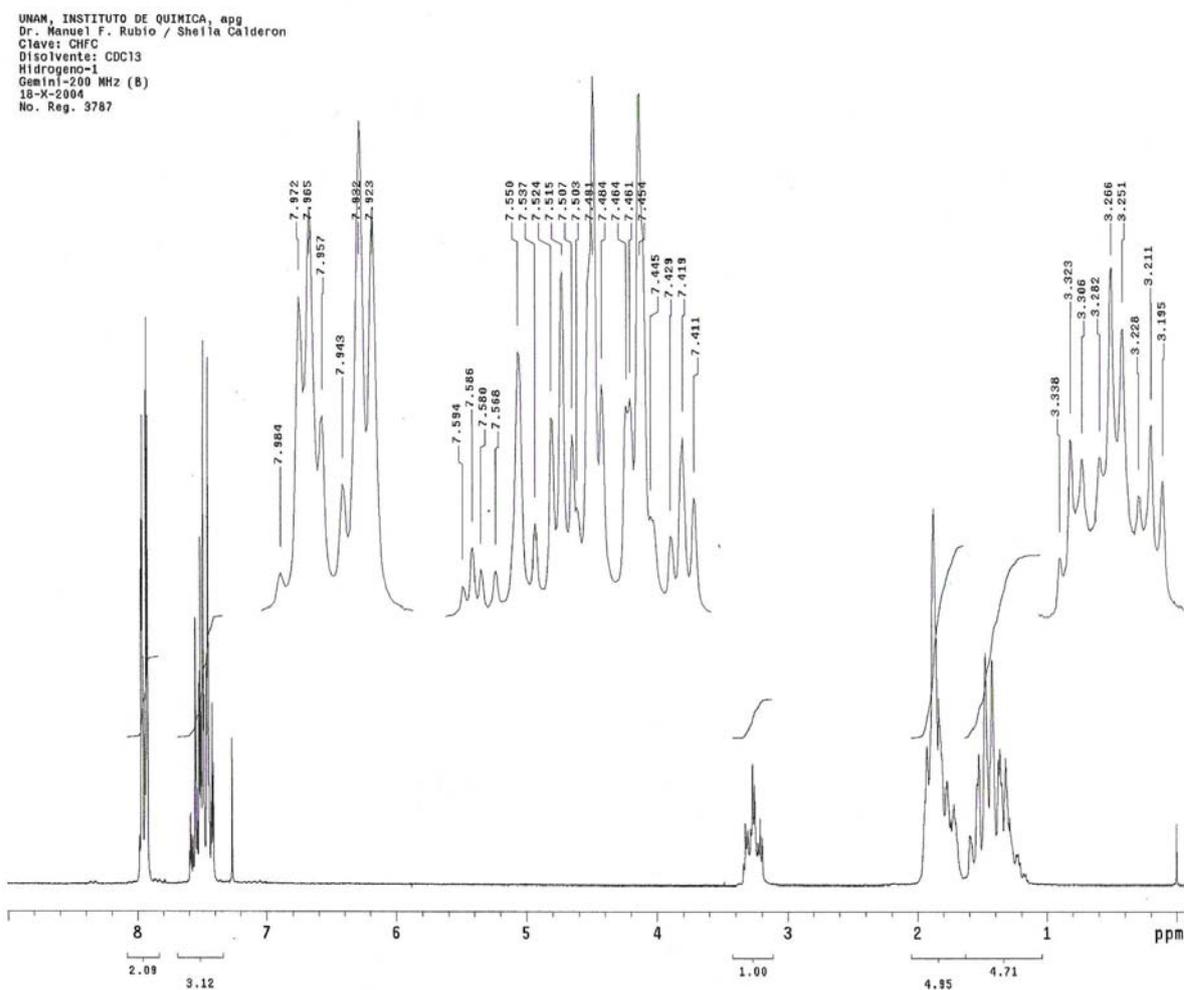


FIGURA 3.7.3 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA CICLO HEXIL FENIL CETONA PURA

UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, egg  
Dr. Manuel F. Rubio / Shelia Calderon  
Clave: CHFC  
Disolvente: C9C13  
Hidrogeno-1  
Gimni-200 MHz (B)  
18-X-2004  
No. Reg. 3787

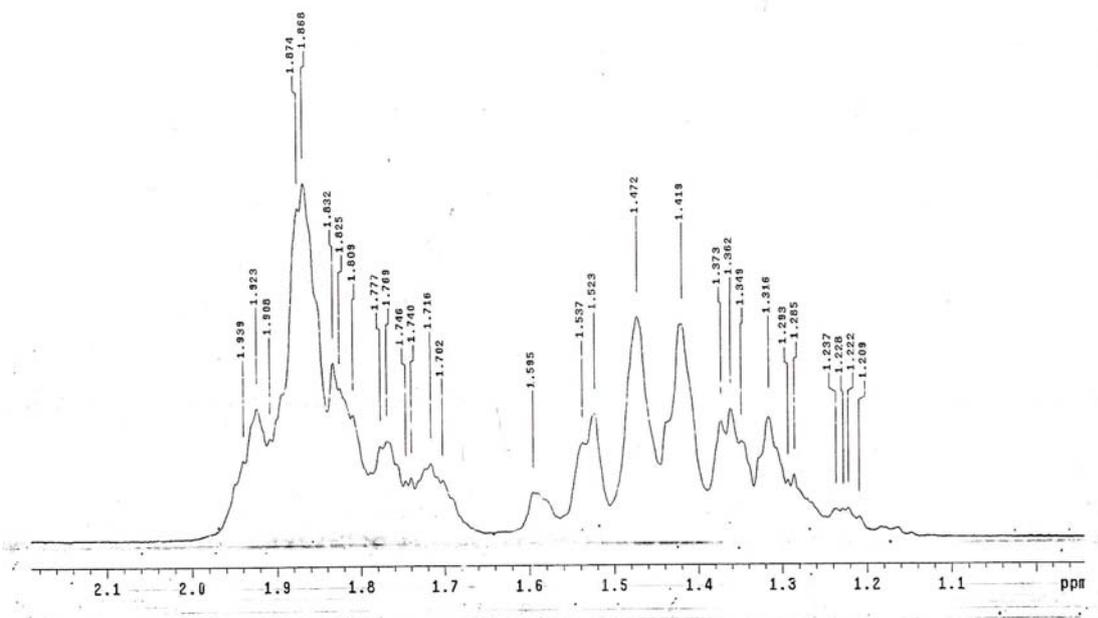


FIGURA 3.7.3 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE LA CICLOHEXIL FENIL CETONA PURA (CONTINUACIÓN)

Instituto de Química, UNAM, RPH//Dr. M. Rubio / Ivan  
Clave: Ciclohexilfenilmetano  
CDCl<sub>3</sub>  
Varian-Gemini 200 MHz-A  
1H  
NO-Orden: 4018  
25-09-03

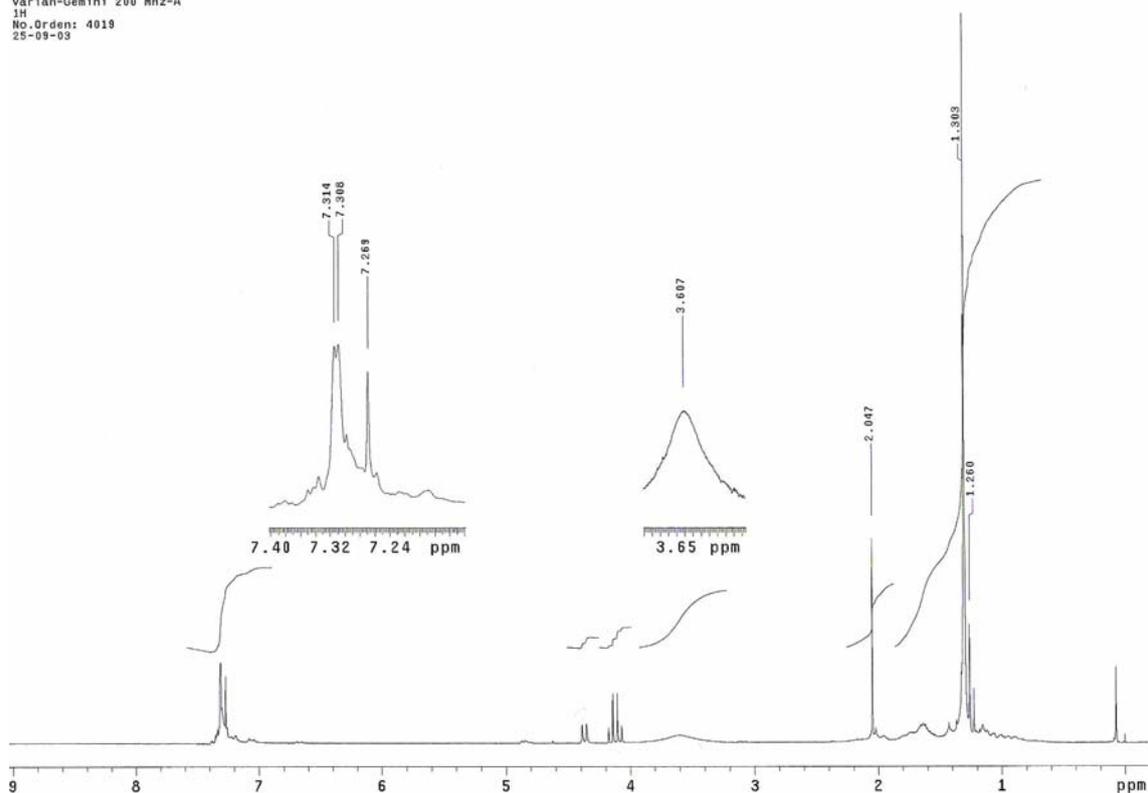


FIGURA 3.7.4 ESPECTRO DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DEL PRODUCTO DE REDUCCIÓN DE LA CICLO HEXIL FENIL CETONA.

En este espectro se observa la presencia de los productos de reacción de la ciclo hexil fenil cetona obtenidos por un mecanismo alterno al de la reacción de reducción, el metil ciclohexanol en 7.40 a 7.24

## CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

Después de preparar y probar diferentes catalizadores preparados con diferentes metales (obtenidos por este nuevo procedimiento) como el fierro y aluminio llegamos a la conclusión de que este último, el catalizador de aluminio al 15% preparado por impregnación y secado al final de esta, es el más eficiente para la reducción de cetonas como la dicitohexil cetona y la ciclohexil fenil cetona, podemos suponer que tal comportamiento es gracias a las características propias de el catalizador como de área específica, volumen y diámetro de poro, a las fases cristalinas que se forman y a su poder de activación sobre el agente reductor.

En el laboratorio se han realizado pruebas acerca de la reacción de la reducción de estas mismas cetonas sin catalizador, observándose que el tiempo de reacción es considerablemente mayor (6 horas aprox.). Por lo tanto este catalizador demuestra sus ventajas, cumpliendo el objetivo deseado de optimizar la reacción.

La aportación que hace este trabajo científico, a la industria química es la preparación de nuevos catalizadores, para reacciones específicas; aunque ya se ha reportado el uso de los materiales empleados en este trabajo, se ha hecho por separado. En este trabajo se propone una combinación de materiales tanto de soporte como de metal y agente reductor.

Aunque la reducción de cetonas con los elementos utilizados en este trabajo de investigación se puede considerar exitosa, aun queda por resolver el problema de la reversibilidad de la reacción y proponer un camino alternativo para la recuperación del producto final.

APÉNDICE A

MEMORIA DE CÁLCULO

En el presente apéndice se muestran los cálculos que se realizaron para la preparación del catalizador de aluminio al 15%. La técnica que se utilizó para impregnar a los soportes fue la de impregnación incipiente.

Para conocer el volumen de la impregnación se agregó gota a gota agua desmineralizada por medio de una jeringa y cuando el soporte está a punto de saturarse de agua, se toma el valor de volumen de agua utilizada. El volumen de solución agregado al soporte es mayor al volumen total de poros del soporte.

Por cada gramo de soporte se utilizaron 5 ml. de agua. El exceso de agua fue retirado al terminar la impregnación, metiendo el catalizador a la estufa a 60°C durante 2 horas.

El catalizador a preparar requiere una carga 15% en peso de aluminio utilizando para la impregnación una solución acuosa de sulfato de aluminio octahidratado ((SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O).

Los pesos moleculares de Al y (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O son los siguientes:

PM Al = 28.98154g

PM (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O = 317.06g

Así, por ejemplo si impregnamos 1g de MCM-41 y tenemos el 15% en peso de Al se calcula que:

$$g_{\text{totales}} = 1g \text{ soporte} / 1 - 0.15 = 1.17647$$

$$g_{\text{Al}} = 1.17647 - 1 = 0.17647$$

$$X / 1 g_{\text{soporte}} + X = 0.17647$$

Donde X es la cantidad de Al que se depositará sobre un gramo de soporte, entonces:

0.17647g de Al (1 mol de Al/28.98154g) (1 mol de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O / 1 mol de Al)(317.06g/ 1 mol de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) = 1.9306g de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O.

Para preparar el catalizador de Al al 15% se necesita diluir 1.9306g de (SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O en 5 ml. de agua e impregnar 1 g de soporte.

Se mete a la estufa a 60°C a la estufa durante 2 horas. Posteriormente se calcina a 550°C durante 4 horas.

APÉNDICE B TARJETAS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

31-1234		Wavelength= 1.540598				O	
SiO2	d(A)	Int	h	k	l		
Silicon Oxide	19.30	90	1	0	0		
	9.70	20	2	0	0		
	7.25	10	0	0	2		
	6.38	15	1	1	2		
Rad.: λ:	Filter:	d-sp:					
		5.03	10	3	2	1	
Cut off:	Int.:	l/cor.:					
		4.83	10	0	0	3	
		3.86	10	3	3	2	
Ref: Mitsyuk, B. et al., Geochem. Int., 13, 101 (1976)		3.42	100	4	3	2	
		3.19	40	6	1	0	
		2.94	10	6	0	2	
		2.88	10	5	2	3	
Sys.: Tetragonal	S.G.: P	2.52	5	6	4	2	
a: 19.4	b:	c: 14.50	A:	C: 0.7474			
		2.20	5	7	0	4	
α:	β:	γ:	Z: 198	mp:			
		1.83	30	4	3	7	
Ref: Ibid.		1.77	5	9	6	1	
		1.54	10	8	7	5	
		1.40	20	6	3	9	
Dx: 3.620	Dm:	SS/FOM: F <sub>19</sub> = 1(0.037, 619 )	1.38	30	12	5	4

O assigned because of inadequate range of intensities and composition uncertain. Made hydrothermally from silica gel and NaOH and KOH solutions. Somewhat hydrated. Also called: Phase X2, PSC: IP594. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 5457.22.

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

Los datos de la tarjeta son el parámetro de valores de la difracción de rayos x para comparar con los obtenidos en el soporte

Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·17H <sub>2</sub> O		d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Aluminum Sulfate Hydrate		13.50	55	0	2	0	3.456	19	1	7	0
		7.35	21	1	0	0	3.432	8	1	5	1
		7.17	22	1	1	0	3.361	19	1	7	0
Alunogen		7.04	21	1	1	0	3.336	14	2	0	1
		6.73	3	0	4	0	3.298	4	2	1	1
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Mono d-sp: Guinier		6.55	10	1	2	0	3.155	4	2	3	1
Cut off: Int.: I/cor.:		6.37	3	1	2	0	3.102	14	2	3	1
Ref: Cesbron, F., Sadrzadeh, Bull. Soc. Chim. Fr., 96, 385 (1973)		6.01	8	0	0	1	3.070	10	1	7	1
		5.79	2	1	3	0	3.022	35	1	8	0
		5.601	2	1	3	0	3.001	30	0	0	2
		5.049	2	1	4	0	2.990	9	0	9	0
Sys.: Triclinic S.G.: P $\bar{1}$ (2)		4.918	7	1	1	1	2.966	14	2	0	1
a: 7.420(2) b: 26.925(4) c: 6.052(2) A: 0.2756 C: 0.2248		4.884	7	1	4	0	2.956	20	2	4	1
α: 89.95 β: 97.57 γ: 91.88 Z: 2 mp:		4.704	4	1	2	1	2.945	6	0	8	1
Ref: Ibid.		4.643	2	1	2	1	2.914	13	1	0	2
		4.489	100	0	4	1	2.854	10	1	2	2
		4.390	80	1	3	1	2.842	15	0	3	2
		4.329	75	1	1	1	2.801	3	2	5	1
		4.275	8	1	5	0	2.780	6	1	3	2
Dx: 1.798 Dm: 1.771 SS/FOM: F <sub>30</sub> = 42(.0121, 59)		4.187	10	1	2	1	2.764	4	1	3	2
		4.133	11	1	2	1	2.744	9	0	4	2
Color: White		4.042	4	1	4	1	2.684	3	1	4	2
Specimen from Koenigsberg, Hungary. Analysis not given.		3.969	80	1	3	1	2.627	15	2	5	1
Measured density and color from Naray-Szabo, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 60 27 (1969). C.D. Cell: a=7.420,		3.897	50	1	3	1	2.601	1	1	2	2
b=26.925, c=6.052, α=90.05, β=97.57, γ=88.12,		3.675	45	2	0	0	2.556	3	2	7	1
a/b=0.2756, c/b=0.2248, S.G.=P-1(2). PSC: aP136. To replace		3.627	11	2	1	0	2.539	4	1	3	2
16-360 and 22-22. See ICSD 4292 (PDF 70-1813).		3.601	12	0	6	1	2.525	2	2	8	0
Structural reference: Fang, J., Robinson, P., Am. Mineral., 61, 311 (1976). Mwt: 648.39. Volume[CD]: 1197.90.		3.579	15	2	2	0	2.499	20	1	10	0
		3.515	7	2	2	0	2.488	25	0	6	2

d(A)	Int	h	k	l
2.458	7	0	1	1
2.442	9	2	6	1
2.412	2	2	3	2
2.402	2	2	8	1
2.379	4	3	1	1
2.366	7	3	1	1
2.358	6	2	9	0
2.333	4	1	7	2
2.320	8	2	4	2
2.283	3	2	9	0
2.261	4	0	11	1
2.170	2	3	0	1
2.158	2	3	1	1
2.123	2	2	10	1
2.113	2	0	9	2
2.098	3	3	7	0
2.076	4	2	9	1
2.067	2	2	4	2
2.034	6	3	0	2
2.024	4	3	1	2
2.014	6	1	12	1

© 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.2

Tarjeta de caracterización de la difracción de rayos x del catalizador



## BIBLIOGRAFIA

1. Guy Windey, Seper, John H. Yamamoto. *Fine, Specialty & Performance Chemical*, September 2002, pp. 15-18. (Chemoselective and stereoselective reductions with modified borohydride reagents).
2. Hang Jianfeng. *Shanghai institute of Organic Chemistry*, vol. 1, pp. 40-49, 1998, (Mechanism of Asymmetric Reduction).
3. T. Sowade, C. Schmidt, F-W. H. Berndt y W. Grünert. *Journal of Catalysis* vol. 214 pp. 100-112, 2003, (Relations between structure and catalytic activity of Ce-In-ZSM-5 catalysis for the selective reduction on No. by methane I. the In-ZSM-5 system).
4. Yvonne Traa, Beate Burger, Jens Weitkamp. *Microporous and Mesoporous MATERIALS* VOL. 30 pp. 3-41, 1999, (Zeolite based materials for the selective catalytic reduction of NOx with hydrocarbons).
5. Qiang Cai, Wen-Yong Lin, Feng-Shou Xiao, Wen-Qin Pang, Xi Hua Chen, Ben-San Zou. *Microporous and Mesoporous Materials* vol. 32, pp. 1-15, 1999, (The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration).
6. R. Q. Long y R. T. Yang. *American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.38. pp. 873-878, 1999. (Selective catalytic reduction of nitric oxide with ethylene on cooper ion- exchanged AL-MCM-41 Catalyst).
7. Eirene H. M. Kirton, Gary Tughan, Russell E. Morris and Robert A. Field, *Tetrahedron Letters*, vol. 45, pp. 853-855, 2004, (Rationalizing the effect of reducing agent on the oxazaborolidine-mediated asymmetric reduction of N-sustituted imines).
8. Bahman Tamami y Hossein Mahdavi, *Tetrahedon*, vol. 59, pp. 821-826, 2003, (Quaternized amino functionalized cross-linked polycrylamide as a new solid- liquid phase transfer catalyst in reduction of carbonyl compounds with NaBH<sub>4</sub>).
9. Jian-Xin Chen, John F. Daeuble, Donna M. Brestensky y Jeffrey M. Styker, *Tetrahedron*, vol.56, pp. 2153-2166, 2000, (Highly chemoselective catalytic hydrogenation of unsaturated alcohols using phosphine-stabilized copper 1hidride complexes).
10. S. M. Islam, B. K. Palit, D. K. Mukherjee, C. R. Saha, *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical*. Vol. 124, pp. 5-20, 1997, (Use of polystyrene bound orthometalated Schiff base complexes of palladium(II) as catalysts for the dihydrogen reduction of nitroalkanes, nitriles and ketones).
11. Claudio Bianchini, Lionel Glendenning, Fabrizio Zanobini, Erica Farnetti, Mauro Graziani, Emese Nagy; *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical*, vol. 132, pp. 13-19, 1998, (Asymmetric hydrogen-transfer reduction of prochiral and  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones by iridium complexes containing optically pure aminodiphosphine ligands).
12. Barry Burns, Mark P. Gamble, Athene R. C. Simm, John R. Studley, Nathaniel W. Alcock and Martin Wills. *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 8 pp. 73-78, 1997, (Phophinamides catalysts containing a stereogenic phosphorus atom for the asymmetric reduction of ketones by borane).
13. Biao Jiang, Yan Feng and Jian Zheng, *Tetrahedron Letters*, vol. 41, pp. 10281-10283, 2000, (Highly enantioselective reduction of achiral ketones with NaBH<sub>4</sub>/Me<sub>3</sub>SiCl catalyzed by (S)-  $\alpha,\alpha$ -diphenylpyrrolidinemethanol).

14. Udo Kragl and Torsen Dwars, *Trends in Biotechnology*, vol. 19, No. 11, pp.442-449, 2001. (The development of new methods of the recycling of chiral catalyists).
15. Wei Sun, Chun Gu, Xia, Pei Quing Zhao. *Journal of Molecular Catalysis a: Chemical*, vol. 184, pp. 51-55, 2002. (Asymmetric borohydride reduction of aromatic ketones catalyzed by chiral salen- Co(II) complexes).
16. Thierry Brunnin, Jerome Cabou, Stephanie Bastin, Jacques Brocard and Lydie Pelinski, *Tetrahedron Asymmetric*, vol. 13, pp. 1241-1243. (Chiral ferrosenyl amino alcohols as catalyists for the enantioselective borane reduction of ketones).
17. Simona N. Coman, Vasile I. Parvulescu, Marion De Btuyn, Dirk E. De Vos, and Pierre A. Jacobs, *Journal of catalyists*, vol. 206, pp. 218-229, 2002. (Reduction of prostaglandin unsaturated ketones to secondary allylic alcohols by hydrogen transfer over mesoporous-supported PtSn catalyists).
18. Yoshitomo Kashiwagi, Chikara Kikuchi, Futoshi Kurashima, Jun-Ichi Anzai. *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 662, pp. 9-13, 2002. (Electrocatalytic reduction of aldehydes and ketones on nickel (II) tetraazamacrocyclic complex-modified graphite felt electrode).
19. Deevi Basavaiah, Gone Jayapal Reddy and Vanampally Chandrashekar, *Tetrahedron Asymmetric*, vol. 13, pp. 1125-1128, 2002. ((2S, 5S)- 1,3-Diaza- 2-phospha-2-oxo-2-chloro-3-phenylbicyclo(3.3.0)octane: a novel chiral source for borane-mediated catalytic chiral reductions).
20. Marco Bandinni, Pier Giorgio Cozzi, Meri De Angelis and Achille Umami Ronchi, *Tetrahedron Letters*, vol.41, pp.- 1601-1605,2000. (Enantioselective reduction of alkoxycy-ketones with catechoborane).
21. W. Laufer, W. F. Hoelderich. *Applied Catalysis a: General*. Vol. 213, pp. 163-171, 2001. (Precious metal containing Ti-catalyists).
22. A. Gil, M. A. Vicente, J. F. Lambert, L. M. Gand, *Catalysis Today*, vol. 68, pp. 41-51, 2001. (Platinum catalyists supported on Al-pillared clays Application to the catalytic combustion of acetone and methyl- ethyl-ketone).
23. Raed Abu Reezig, David Avnir, Jochanan Blum, *Journal of molecular catalysis a: Chemical*. Vol. 187, pp. 277-281, 2002. (Catalytic hydrogenolysis of aromatic ketones by sol-gel entrapped combined Pd-[Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> catalyists).
24. Jiri Rathousky, Marketa Zukalova, Arnost Zukal and Jiri Had. *Collect. Czech. Chem. Commun*, vol. 63, pp.1893-1906. (Homogeneous precipitation of siliceous MCM-41 and bimodal silica).
25. Lisiane V. Mattos, Fabio B. Noronha and Jose Luiz F. Monteiro. *Journal of Catalysis*. vol. 209, pp. 166-176, 2002. (Bifunctional Metal/Base catalyists (Pt/X) for the direct synthesis of MIBK from acetone).
26. Giovanna Delogu, Davide Fabbri, Cristina De Candia, Angela Patti and Sonia Pedotti. *Tetrahedron Asymmetric* vol. 13, pp. 891-898, 2002. (Stereo selective oxazaborolidine-borane reduction of diphenyl alkyl ketones).
27. Alejandro F. Barrero, Antonio Rosales, Juan M. Cureva, Andreas Ggansäuer and Ernrique Oltra, *Tetrahedron Letters*, vol. 44, pp. 1079-1082,2003. (Titanocene- catalysed, selective reduction of ketones in

- aqueous media. A safe, mild, inexpensive procedure of the synthesis of secondary alcohols via radical chemistry).
28. J. Muñoz-Pallares, A. Corma, J. Primo and E. Primo-Yufera. *J Agric. Food Chem.* Vol. 49, pp. 4801-4807, 2001. (Zeolites as pheromone dispensers).
  29. Ikuyo Kamiya and Akiya Ogawa, *Tetrahedron Letters.* Vol. 43, pp.1701-1703, 2002. (Palladium-catalyzed reduction of ketones with  ${}^n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ ).