

00575 / 2Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA,  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
MATERIALES MESOPOROSOS MODIFICADOS CON  
DIFERENTES METALES."

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
**MAESTRA EN QUIMICA  
INORGANICA (CERAMICA)**  
P R E S E N T A :  
**DIANA ROSALBA HERNANDEZ VEGA**



MEXICO, D. F.

1999

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

272135



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.

9 FARMACIACION

10 ISCONTINUA

---

Jurado

Presidente: Dr. Jorge Ramírez Solís

Primer Vocal: Dr. José Saniger Blesa

Secretario Dra. María de Lourdes Chávez García.

1er. Suplente: Dr. Raúl Valenzuela Monjaras.

2º. Suplente: Dra. Tatiana Klimova Berestneva.

Asesor del tema:

---

M. en C. Luis Cedeño Caero

Sustentante:

---



I.Q. Diana Rosalba Hernández Vega.

---

---

*DEDICATORIAS*

*A DIOS por permitirme disfrutar de todos los bellos momentos que tiene la vida.*

*A mi Madre:*

*María de la Luz, porque eres mi mejor amiga y estas siempre conmigo en todo momento. Te quiero.*

*A mi Padre:*

*Enfraín Hernández, por cuidar de nosotros y enseñarme el valor de las cosas. Te quiero.*

*A Rodolfo Rangel Alvarez:*

*No encuentro palabras para expresarte todo lo que significas para mi y solo puedo decir TE AMO. Gracias por ser mi amigo y estar siempre conmigo.*

*A mi hermana por lo pequeños momentos que convivimos.*

*A la familia Rangel por haberme aceptado dentro de su familia.*

---

---

## **Agradecimientos**

***A el Maestro en Ingeniería Química Luis Cedeño Caero por su apoyo en la dirección de este trabajo-***

***A el Dr. Jorge Ramírez Solís por permitirme trabajar en su laboratorio.***

***A la Maestra en Ingeniería Química Celia Marín por apoyarme en la realización de este trabajo.***

***A el Ingeniero Químico Ivan Puente por ayudarme a finalizar mi trabajo pero sobre todo por brindarme su amistad.***

***A el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) por el apoyo económico recibido.***

***A Leti Baños y al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. por las facilidades otorgadas por el uso de laboratorio de Rayos X.***

***A mis compañeros que de una u otra forma ayudaron en la realización de la tesis.***

---

## INDICE

- **Objetivos.**

- **RESUMEN**

- Introducción..... 1
- Bibliografía..... 3

### 1.- Capítulo I: Generalidades

- 1.1.- Zeolitas y Tamices Moleculares..... 4
- 1.2.- Materiales Mesoporosos Cristalinos..... 6
  - 1.2.1.- Qué es un cristal-líquido?..... 8
  - 1.2.2.- Factores que influyen en la síntesis..... 9
  - 1.2.3.- Mecanismo de síntesis..... 15
  - 1.2.4.- Importancia de los materiales mesoporosos..... 20
  - 1.2.5.- Importancia de los metales Nb y Ru en el procesos de HDS..... 21
  - 1.2.6.- Importancia de las tierras raras La, Ce y Sm en la estabilización de los catalizadores..... 23
  - Bibliografía: Capítulo I..... 24

### 2.- Capítulo II: Desarrollo experimental.

#### 2.1.- Síntesis

- 2.1.1.- Procedimiento 1: Síntesis de MCM-41 modificada con Al..... 26
- 2.1.2.- Procedimiento 2: Síntesis de MCM-41 modificada con otros metales..... 27
- 2.1.3.- Preparación de muestras impregnadas con Nb..... 27
- 2.1.4.- Preparación de muestras impregnadas con Mo..... 28

#### 2.2.- Caracterización

- 2.2.1.- Area Específica (BET)..... 30
- 2.2.2.- Difracción de rayos X (DRX)..... 31
- 2.2.3.- Espectroscopía de uv-visible en el modo de Reflectancia Difusa (DRS)..... 31
- 2.2.4.- Espectroscopía de Raman..... 31
- 2.2.5.- Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM) y de Barrido (SEM)..... 32

2.2.6.- Desorción de Amoniac a Temperatura Programada (TPD).....	33
2.2.7.- Termodesorción a Temperatura Programada de Piridina (FT-IR-Py).....	34
2.2.8.- Análisis Termogravimétrico y Térmico Diferencial (TGA y DTA).....	35
2.3.- Evaluación de la Actividad Catalítica	
2.3.1.- Procedimiento para la activación del catalizador.....	36
2.3.2.- Procedimiento para la evaluación de la actividad catalítica.....	39
2.3.3 - Reducción a Temperatura Programada (TPR-S).....	40
- Bibliografía: Capítulo II.....	42
<b>3.- Capítulo III: ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	
3.1.- Difracción de Rayos X (DRX).....	43
3.2.- Area Específica (BET).....	48
3.3.- Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).....	58
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido(SEM).....	59
3.5.- Resumen.....	61
3.6.- Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR).....	63
3.7.- Espectroscopía de uv-visibel (DRS).....	67
3.8.- Espectroscopía Raman.....	73
3.9.- Desorción de Amoniac a temperatura Programada (TPD).....	76
3.10.- Termodesorción Programada de Piridina (FT-IR-Py).....	80
3.11.- Análisis Termogravimetrico y Térmico Diferencial (TGA y DTA).....	91



3.12.- Resumen.....	92
3.13.- Evaluación de la Actividad Catalítica.....	95
3.14.-.Reducción a temperatura programada (TPR-S).....	97
4.- DISCUSION Y CONCLUSIONES.....	107
- Bibliografía: Capítulo III.....	111
6.- APENDICE.....	113

## OBJETIVOS

- 1.- Sintetizar materiales tipo MCM con Nb incorporado.
- 2.- Impregnar con Nb materiales mesoporosos cristalinos (MCM) y comparar sus propiedades fisicoquímicas con las propiedades de los materiales tipo MCM con incorporación de Nb así como la actividad catalítica de estos en HDS de tiofeno.
- 3.- Sintetizar materiales tipo MCM modificados con cationes trivalentes: La, Ce, Sm, Ru y Al y observar la influencia de estos cationes en las propiedades fisicoquímicas de los materiales tipo MCM.
- 4.- Impregnar con Mo los materiales tipo MCM modificados con tierras raras para evaluar su actividad catalítica en HDS de tiofeno.

---

## RESÚMEN

En el presente trabajo de tesis se ha estudiado la síntesis de materiales mesoporosos cristalinos tipo MCM-41 modificados con metales de transición como Nb y Ru y las tierras raras La, Ce y Sm, observando el efecto que tienen estos metales en la variación de las propiedades físico-químicas de los materiales obtenidos.

Todos los materiales mesoporosos se obtuvieron por síntesis hidrotérmica usando cetil trimetil bromuro de amonio ( $C_{16}H_{22}N(CH_3)_3Br$ ) como agente director de estructura y sílice coloidal como fuente de silicio. En la síntesis de los materiales tipo MCM modificados con Nb se emplearon diferentes tiempos de síntesis (2, 3, 4 y 8 días) y diferentes proporciones Si/Metal (31 y 52), mientras que en los demás materiales solo se emplearon 24 horas de síntesis y la proporción Si/Metal = 31.

Todos los materiales obtenidos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), determinación de área específica ( $S_g$ -BET), distribución y volumen de poro (método de fisisorción de nitrógeno), microscopía electrónica de alta resolución (HREM), microscopía electrónica de barrido (SEM), infrarrojo (IR-FT), termodesorción programada de amoníaco (TPD) y piridina (Py-FT-IR) y análisis termogravimétrico y térmico diferencial. Además la distribución de las especies de Nb presentes en los materiales mesoporosos se analizó por espectroscopía de uv-visible en modo de reflectancia difusa (DRS), y espectroscopía Raman (FT-Raman).

Los materiales mesoporosos cristalinos (MCM) modificados con Nb y Ru se aplicaron como catalizadores de HDS (hidrodesulfuración), mientras que los materiales modificados con las tierras raras son sólo soportes catalíticos. Con el fin de aplicarlos como catalizadores para HDS, estos fueron impregnados con Molibdeno, empleando el método de impregnación de volumen de poros.

La actividad catalítica de los materiales preparados con Nb y Ru (Nb-MCM y Ru-MCM) y la actividad de los soportes catalíticos impregnados con molibdeno (Mo/La-MCM, Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM) se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a temperaturas de 400, 350, 300 y 250 °C, y a presión atmosférica, empleando un reactor continuo que se operó como diferencial.

---

---

El presente trabajo de tesis se estructuró de la siguiente manera: En el capítulo 1 se presentan brevemente algunas de las características principales de los materiales mesoporosos cristalinos (MCM-41), su mecanismo de síntesis y la importancia de los parámetros de reacción que afectan en la formación de este tipo de materiales. En el capítulo 2 se describe el procedimiento experimental para la preparación y caracterización de los catalizadores y soportes catalíticos. Además se describe como se evaluó la actividad catalítica en estos catalizadores. En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos así como la discusión de la caracterización y evaluación en la actividad catalítica. Por último se presentan las conclusiones y la bibliografía consultada. Como resultado de este trabajo de investigación podemos decir que para los materiales modificados con Nb se tuvo un tiempo óptimo de síntesis de 4 días (Nb-4d-MCM) para obtener un material con las mejores propiedades fisico-químicas típicas de un material tipo MCM. También se obtuvo que a un tiempo de reacción de 8 días se presente dos tipos de estructuras una hexagonal y una cúbica. Estos resultados muestran la influencia del tiempo de síntesis en la formación de una determinada estructura (hexagonal, cúbica o laminar). Las diferentes proporciones Nb/Si usadas en la síntesis de los materiales mesoporosos nos permitieron observar que la incorporación del Nb en la red no sólo depende de la proporción Si/Nb sino además del tiempo de síntesis.

Para los materiales modificados con las tierras raras, sólo el Ce fue lo suficientemente estable para poder reaccionar con la sílice y obtener un material con las mejores propiedades fisico-químicas de un material tipo MCM.

Del mismo modo, la actividad catalítica resultó ser mayor para el soporte modificado con Ce e impregnado con Mo, mientras que para los materiales modificados con Nb se observó un incremento en su actividad conforme la cantidad de Nb aumentaba en estos materiales.

Por último, comparando la actividad de los metales Nb y Ru en los materiales MCM-41, se tuvo una mayor actividad para el Ru en comparación con el Nb.

---

## INTRODUCCIÓN

Algunos materiales que se usan comúnmente como catalizadores heterogéneos son sólidos inorgánicos microporosos y mesoporosos. La utilidad de estos materiales se debe a su estructura, ya que permiten el acceso de las moléculas a la superficie interna del material, lo cual hace que estos materiales posean excelentes propiedades al aplicarlos como soportes catalíticos o como catalizadores.

Dentro de los materiales mesoporosos se ha descubierto una nueva familia de tamices moleculares designados como M41S y han recibido especial atención debido a que se pueden aplicar como catalizadores en una amplia variedad de procesos como son: la oxidación parcial de metano a metanol, descomposición de NO<sub>x</sub>, hidrodesulfuración, cracking catalítico, catálisis por sólidos ácidos, descomposición fotocatalítica de haluros orgánicos, etc. Esto se debe a que la estructura de estos materiales presentan poros con tamaño uniforme, lo cual permite la rápida difusión de los reactivos hacia los sitios activos<sup>1</sup>

Por otro lado, los catalizadores empleados en los procesos de hidrotreamiento que son sulfuros de metales de transición, han sido ampliamente usados en los últimos 60 años. En estos procesos se remueven compuestos sulfurados (HDS) o nitrogenados (HDN) provenientes de los diferentes cortes de petróleo. Sabemos que las reservas de petróleo están disminuyendo; y por lo tanto la necesidad del hidroprocesamiento de combustibles conteniendo grandes cantidades de heteromoléculas se incrementa, por lo que la industria requiere de catalizadores más activos y selectivos<sup>2</sup>.

Es por esto que al incorporar elementos catalíticamente activos en las estructuras mesoporosas, se abre una gama significativamente atractiva para estudios de catálisis.

Hasta ahora, varios óxidos de metales de transición y óxidos de elementos catalíticamente activos se han utilizado para incorporarse en estos materiales. Por ejemplo, se ha reportado la incorporación de heteroátomos como, vanadio<sup>3</sup>, manganeso<sup>4</sup>, hierro<sup>5</sup>, aluminio<sup>6</sup>, cobalto<sup>7</sup>, zirconio<sup>8</sup>, níquel,<sup>9</sup> titanio<sup>10</sup>, molibdeno<sup>11</sup> y muy recientemente la incorporación de Nb<sup>12</sup>.

En el presente trabajo se estudio la síntesis de sólidos mesoporosos a partir de la calcinación de geles de sílice en presencia de surfactantes, y la influencia de la incorporación de óxidos de metales de transición como son Nb y Ru, los cuales son catalíticamente activos en los procesos de hidrotratamiento. Asimismo se estudió la incorporación de los metales La, Ce y Sm, los cuales se sabe que son buenos estabilizadores de los soportes catalíticos para posteriormente impregnalos con Mo y evaluar su actividad catalítica en HDS de tiofeno.

**Bibliografía: Introducción.**

- <sup>1</sup> Arends Isabel et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, (1997), 1154-1162.
- <sup>2</sup> Piña Sandoval M. *Actividad hidrodesulfuradora de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos titania-alúmina preparados por el método sol-gel.* Tesis de licenciatura. Facultad de Química. 1995.
- <sup>3</sup> Madhusudan K. et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1994), 1059-1060.
- <sup>4</sup> Zhao Dongyuan. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1995), 875-876.
- <sup>5</sup> Yong Yuan Zhong. Et al. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1995), 973-974.
- <sup>6</sup> Vartuli J. C. et al. *Nature.* 359, (1992), 710-712.
- <sup>7</sup> Díaz J. F. et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 431, (1996), 89-94.
- <sup>8</sup> Knowels James A. J. et al. *Chem Soc. Chem. Comm.* (1995), 2063-2084.
- <sup>9</sup> Hartmann Martin et al. *J. Phy. Chem.* 99, (1995), 17494-17496.
- <sup>10</sup> Koyano K. A. et al. *Microporous Materials.* 10, (1997), 259-271.
- <sup>11</sup> Huber Christian et al. *J. Chem Soc. Chem. Comm.* (1994), 2619-2620.
- <sup>12</sup> Ziolek M. et al. *Catal. Letters.* 45, (1997), 259-265.

## CAPITULO I

### Generalidades

En el presente capítulo se mencionan brevemente algunos conceptos sobre los materiales mesoporosos cristalinos, su origen, desarrollo, características y aplicaciones.

#### 1.1.- Zeolitas

En 1756 el científico Cronsted Swedish descubrió que cuando un mineral de silicato no identificado era calentado, éste se fundía rápidamente con gran fluorescencia. Cronsted denominó a este material zeolita del griego *zeo* = ebullición y *litho* = piedra<sup>1</sup>. En 1932 M.Bain descubrió unos materiales nuevos que tenían la propiedad de adsorber selectivamente moléculas con tamaños menores a los 5 Å en diámetro, a este tipo de materiales él les designó como tamices moleculares.

Posteriormente en 1948 se sintetizó la primera zeolita que no tenía contraparte natural la cual fue sintetizada por Barrer. Sin embargo, fue Milton a finales de los años 40 quien introdujo el método de síntesis hidrotérmica para obtener zeolitas a gran escala usando como reactivo geles de aluminio-silicato en condiciones de temperatura y presión bajas. En 1961, Barrer junto con Denny reportaron la síntesis de zeolitas usando cationes alquilamonio. Ellos notaron que la adición de estos iones a los geles de aluminio-silicato incrementaba la proporción estructural Si/Al. A partir de este momento se expandió rápidamente el uso de materiales orgánicos, ya que se obtuvieron nuevos materiales zeolíticos usando moléculas orgánicas con geles de aluminio-silicato a temperaturas entre 100-200 °C<sup>2</sup>. No fue sino hasta 1982 que Wilson et al. reportaron la síntesis de nuevos materiales con aluminio y fosfato, a los cuales se les denominó aluminio-fosfatos (AIPO). Su síntesis difería de la síntesis de las zeolitas tradicionales ya que en su obtención se involucraban condiciones ácidas o suavemente básicas y no se usaban iones de metales alcalinos.

Los tamices moleculares basados en fosfato (AIPO) son sólidos microporosos con un amplio intervalo de propiedades físico-químicas. Los tamices moleculares tuvieron gran éxito comercial debido a que descubrieron nuevos materiales cuyas diversas propiedades



permitieron el mejoramiento de muchos procesos industriales. Esto causó la creación de nuevos tamices moleculares como la VPI-5, cloverita, y JDF-20. Sin embargo, el tamaño de los poros tanto de las zeolitas como de los tamices moleculares era demasiado pequeño para los requerimientos de la industria de refinación del petróleo<sup>3</sup>. De este modo, en 1990, Yanagisawa et al. reportaron la síntesis de tamices moleculares que presentaban un tamaño de poro en el intervalo de 20 a 100 Å. En 1992 los investigadores de la Mobil Oil Corporation descubrieron una nueva familia de aluminosilicatos con tamaño de poro grande a la cual designaron como M41S. El principal material mesoporoso cristalino de esta familia fue denominado MCM, el cual consta de un arreglo hexagonal de poros con distribución uniforme y cuyo tamaño puede variarse entre los 20 y 100 Å<sup>4</sup>.

El éxito de los aluminosilicatos cristalinos sintéticos se debió a la necesidad de una nueva familia de aluminosilicatos, silico-aluminosilicatos y aluminosilicatos con <poros de gran tamaño. Esto trajo como consecuencia la síntesis de muchos materiales nuevos, lo que provocó confusiones en la designación de estos materiales como zeolitas o tamices moleculares.

Actualmente, existen varias definiciones para el término zeolita, de acuerdo con Mark E. Davis et al.<sup>2</sup> "las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados que son construidos de tetraedros  $TO_4$  (T= átomo tetraédrico ejem: Si, Al), en donde cada átomo de oxígeno apical es compartido entre dos tetraedros adyacentes dando una proporción estructura de  $O/T = 2$ ."

Por otro lado, Xiu S. Zhao et al.<sup>1</sup> establecieron que "en un amplio sentido las zeolitas son tamices moleculares, pero estrictamente hablando las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con propiedades de tamices moleculares."

Davis et al. también definieron que una zeolita "es un aluminosilicato, mientras que un tamiz molecular contiene estructuras de átomos tetraédricos de otros elementos que no sean silice y aluminio."

Sin embargo, estas definiciones no son completamente satisfactorias pues las zeolitas poseen propiedades similares a las de los tamices moleculares y esta similitud surge de su uniformidad de tamaño de poro. Estas propiedades permiten a los tamices moleculares y a las zeolitas reconocer, discriminar y organizar moléculas con precisión; que pueden ser menores a 1Å.

De acuerdo con los autores anteriores podemos decir que las zeolitas son silico-aluminatos cristalinos con propiedades de tamices moleculares, y que un material cristalino con propiedades de tamiz molecular puede no considerarse como zeolita si sus estructuras poseen átomos tetraédricos que no sean Si o Al.

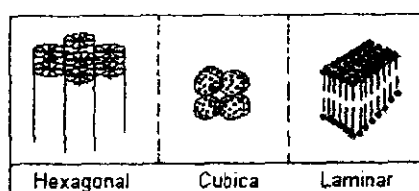
De lo anteriormente expuesto, los materiales de la familia M41S son tamices moleculares, ya que no todos los materiales que integran esta familia son silico-aluminatos y tampoco son cristalinos. Además, existe una gran diferencia en el método de síntesis, pues mientras las zeolitas emplean una sola molécula de templado para dar origen a su estructura, los materiales de la familia M41S emplean un conjunto de moléculas que actúan como agente templante para dar lugar a la formación del arreglo ya sea hexagonal, cubico o laminar. Otro factor importante que diferencia a esta familia de materiales de las zeolitas, es su tamaño de poro ya que mientras las zeolitas son microporosas la familia de materiales M41S son mesoporosos. La IUPAC ha definido como materiales microporosos aquellos que tienen un diámetro de poro menor a 20 Å, materiales mesoporosos a aquellos que tienen diámetro de poro entre 20 y 500 Å y macroporosos a aquellos que tienen poros mayores a los 500 Å<sup>3</sup>.

## 1.2.- Materiales Mesoporosos Cristalinos (MCM).

Los materiales tipo MCM descubiertos por la Mobil Oil Corporation presentan características únicas que ofrecen nuevas oportunidades para aplicaciones en catálisis, separación química, para adsorciones, como materiales composito, etc. De estos materiales se han identificado varias mesofases; la cubica, la hexagonal y la laminar (fig. 1.2.1), a las cuales la Mobil les asigno el nombre de MCM-41, MCM-48 y MCM-50 respectivamente. De estas tres mesofases la MCM-41 es la que ha recibido mayor atención tanto por su estabilidad y facilidad de obtención como por su tamaño y forma de poro. Las características principales de la MCM-41 son las siguientes: presenta una estructura bien definida teniendo poros de tamaño entre 15 y 100 Å, este tamaño de los poros puede ser controlado dependiendo del tipo de surfactante usado en la síntesis y también depende de los parámetros de reacción; presenta alta estabilidad térmica. Sin embargo, su estabilidad hidrotérmica es relativamente pobre, presenta acidez débil y de fuerza media similar a la

encontrada en la sílice-alúmina amorfa. Tienen gran área específica y volumen de poro. Sus propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas dependen de la proporción Si/Al. Su capacidad de adsorción de hidrocarburos es de 0.7 ml/g o mayor. La isoterma de adsorción contiene una aguda inflexión para valores de  $p/p_0$  entre 0.3 y 0.4 la cual es característica de estos materiales y dependen del tamaño de poro de la MCM-41, lo cual indica un sistema de poro uniforme<sup>5</sup>.

Figura 1.2.1.- Fases líquido-cristal de materiales tipo MCM



Se han propuesto dos modelos para la forma de la estructura de poro de la MCM-41 (fig.1.2.2), en el modelo A la estructura de poro es cilíndrica con pared amorfa y fue propuesto por Feuston et al.<sup>6</sup> a través de la simulación por dinámica molecular, basado en el mecanismo de templado de cristal-líquido (LCT). El modelo B, propuesto por Beherens et al.<sup>7</sup> en 1993 es una estructura de poro hexagonal basado en el mecanismo de transformación fase laminar a hexagonal. Chenite y Le Page (1995) y Walter (1995)<sup>8</sup> han observado ambos modelos por HREM.

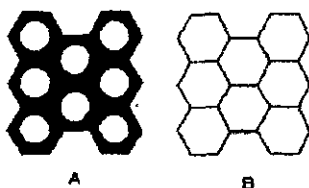


Figura 1.2.2.-Estructuras de poro de los materiales tipo MCM-41 observados por HREM.

Otro miembro de la familia M41S es la MCM-48 la cual exhibe una estructura cúbica<sup>9</sup>.

Por último cabe mencionar que la Mobil ha descubierto recientemente otros materiales tipo MCM los cuales han sido designados como MCM-1, MCM-2, MCM-3, MCM-4, MCM-5, MCM-9, MCM-10<sup>10</sup>, MCM-58, MCM-36, MCM-22<sup>11</sup>, MCM-56<sup>12</sup>, MCM-49<sup>13</sup> etc.

### 1.2.1.- Qué es un cristal líquido?

Existen ciertos sólidos que al ser calentados no se transforman directamente al estado líquido sino que adoptan una estructura que presenta propiedades intermedias entre aquellas que corresponden a un verdadero cristal y aquellas que son características de un verdadero líquido. Reinitzer fue el primero que descubrió el fenómeno de cristal-líquido; sin embargo, fue Lehmann el primero en sugerir el nombre de cristal-líquido para aquellas sustancias las cuales se comportan como líquidas en sus propiedades de movimiento y como cristales en sus propiedades ópticas. Estas sustancias presentan ciertas propiedades que son características de una sustancia líquida; por ejemplo, sus partículas pueden ser rápidamente desordenadas pero también este orden puede ser rápidamente renovado. Por otro lado, también presentan propiedades que son características de un cristal de manera que existe un arreglo de las moléculas que lo forman.

Se propusieron otros términos para designar al cristal-líquido de estas sustancias, uno de ellos fue propuesto por Friedel quien los llamó sustancias mesomórficas o mesoformas. De acuerdo con Friedel, este término describe sustancias con propiedades intermedias entre las propiedades de un líquido y un cristal. Rinne propuso el término paracristalino para estas sustancias aunque este no tuvo mucha relevancia. Usando la nomenclatura de Friedel, Lawrence y Jelley definieron el mesomorfismo termotrópico como la producción del estado mesomórfico por calentamiento en contraste al mesomorfismo liotrópico el cual ha sido definido como el método de preparación del estado mesomórfico por solvatación<sup>14</sup>.

Las definiciones anteriormente mencionadas son necesarias para poder entender en lo subsecuente el mecanismo de síntesis de los materiales tipo MCM.

### 1.2.2.- Factores que influyen en la síntesis de los materiales mesoporosos.

Son muchos los factores a tomar en consideración en la síntesis de los materiales tipo MCM, algunos de ellos son parámetros de reacción como el pH de la mezcla de reacción, temperatura, tiempo de síntesis, tiempo de exposición al ambiente, tipo de reactivos empleados como; fuente de sílice, de aluminio y tipo de surfactante, el uso de agentes orgánicos auxiliares como mesitileno etc.

Otros factores son tiempo y temperatura de calcinación, tipo de solventes usados en el lavado del producto obtenido al final etc. Como se observa, la obtención de una estructura determinada ya sea la hexagonal MCM-41, la cúbica o la laminar depende de la modificación de alguno de los parámetros anteriormente mencionados<sup>15</sup>.

A continuación se expondrá más detalladamente sobre algunos de estos parámetros y su influencia en la síntesis de los materiales tipo MCM, poniendo énfasis en el conocimiento de la química de solución del surfactante ya que este es un requerimiento para entender la síntesis y el mecanismo responsable para la formación de la MCM-41 a partir de sus precursores.

Una fase particular presente en una solución acuosa de surfactante depende de la concentración, de la longitud de la cadena de átomos de carbono del surfactante, de la parte hidrofóbica e hidrofílica, la cabeza del grupo y el tipo de contracción del surfactante empleado. Así como también depende de los parámetros de reacción como pH, temperatura, fuerza iónica, y otros aditivos.

Como ejemplo de lo anterior tenemos lo siguiente, a bajas concentraciones el surfactante se encuentra como monomoléculas. Conforme se incrementa la concentración las moléculas se agregan para formar micelas y así disminuir la entropía del sistema<sup>16</sup>. La concentración umbral inicial a la cual las moléculas monoatómicas se agregan para formar micelas isotrópicas se le conoce como concentración micelar crítica (cmc). Conforme aumenta la concentración del surfactante las micelas se empiezan a ordenar formando un arreglo hexagonal. El siguiente paso en el proceso es la coalescencia de los cilindros mutuamente adyacentes para producir la fase laminar. En algunos casos la fase cúbica aparece antes de que se forme la fase laminar.

Una manera de modificar la formación de una fase hexagonal, laminar o cubica es afectando la cmc; por ejemplo, la cmc decrece con el incremento en la longitud de la cadena del surfactante, la valencia de los contraiones y la fuerza ionica de la solución. En contraste, se incrementa con el incremento de la concentración del surfactante, del radio del contraión, pH de la solución surfactante/agua y la temperatura. Por ejemplo, una solución acuosa del surfactante  $C_{18}H_{33}(CH_3)_3N^+Br$  a 25 °C alcanza su cmc a 0.83 mili molar, entre la cmc y el 11 % de la concentración de la solución del surfactante se forman pequeñas micelas esféricas, en el intervalo 11-20.5 % de la solución acuosa del surfactante las micelas son cilíndricas y la fase hexagonal aparece a una concentración entre 26 y 65 % seguido por la formación de la fase cúbica, laminar y se invierten las fases con incremento en la concentración; a 90°C, la fase hexagonal se observa a concentraciones de surfactante mayores del 65 %. En contraste, para el sistema acuoso  $C_{18}TMACl$  (hexadecil trimetil cloruro de amonio) a 25 °C se tienen presentes micelas esféricas a concentraciones entre cmc (0.05 %) y 42 % que es la concentración a la cual se tiene una transformación a la fase hexagonal. El diagrama de fases del sistema acuoso  $C_{16}TMACl$  es diferente del sistema acuoso  $C_{16}TMABr$  (hexadecil trimetil bromuro), por lo que no es de sorprenderse que el diagrama de fases de un sistema  $C_{18}TMA$  varíe si se tienen presentes otros iones como  $OH^-$  y las especies de silicato<sup>1</sup>. Los datos de la tabla 1.1 ilustran el efecto de diferentes aniones en la formación de las fases cristal-líquido para el sistema cetil trimetil amonio a 25 °C.

RUTA	EJEMPLO	FASE RESULTANTE	pH
(S <sup>1</sup> )	CTA + Especies de Sílice	Hexagonal, cúbica y laminar	10-13
(S <sup>1</sup> )	$C_{12}H_{25}SO_3^-$ + Oxido de plomo	Hexagonal	1-5
(S <sup>HT</sup> )	CTABr + Especies de sílice	Hexagonal	< 3
S <sup>9</sup>	$C_{12}H_{25}NH_2 + (C_2H_5O)_4Si$	Hexagonal	< 7

Tabla 1.1.- Diferentes rutas de síntesis en la preparación de materiales mesoporosos.

Por otro lado, en cuanto a la fase inorgánica, la distribución de las estructuras de sílice individuales dependen del pH de la solución acuosa de la fuente de sílice usada, temperatura y de la concentración de Si. Una reducción en la concentración de Si o incremento en la temperatura o pH, favorece la formación de monómeros y pequeños oligómeros. Las especies de sílice antes mencionadas pueden reaccionar con especies monoméricas como

$\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (son las únicas especies de aluminio en solución alcalina a  $\text{pH} = 7-13$ ) para producir aluminosilicatos intermediarios con la misma estructura responsable para la formación de las zeolitas y tamices moleculares<sup>1</sup>.

Un incremento en la proporción  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  favorece la reacción entre estas dos especies. Esto significa que oligómeros de silicato grandes, fácilmente reaccionan con las especies de aluminato debido a que un incremento en la concentración de silicato permite en gran extensión la oligomerización. También se ha observado que la solubilidad y distribución de las estructuras de aluminosilicato pueden ser alteradas por la adición de un alquilamonio orgánico. Esto revela que la naturaleza de las especies de amina ejercen influencia en la distribución de las especies de silicato y aluminosilicato<sup>17</sup>.

A lo anteriormente mencionado, se puede añadir otros factores importantes en la síntesis como son:

- $\text{pH}$  de la mezcla de reacción; se ha visto que a bajos valores de  $\text{pH}$  se presenta una considerable polimerización de los reactivos de sílice lo cual conduce a fases hexagonales. Por otra parte, altos valores de  $\text{pH}$  en la mezcla de síntesis dan lugar a fases laminares. El control de este grado de polimerización mediante el control de  $\text{pH}$  permite controlar el tipo de estructura y subsecuentemente la naturaleza de la apertura de estos materiales estructurales<sup>1</sup>.
- Número de átomos de carbono en las moléculas de surfactante  $\text{C}_n\text{TMA}$ ; se observó una relación directa entre el número de átomos de carbono y el parámetro de red, ya que para la MCM-41 éste se incrementa con el incremento en el número de átomos de carbono a una velocidad de  $2.45 \text{ \AA}/\text{átomo C}$  (fig. 1.2.3). Por el contrario, la fase laminar el parámetro de red resultó casi constante a  $32.5 \text{ \AA}$  a cualquier valor de  $n$ , indicando que esta distancia en la fase laminar es controlada por las cadenas de surfactante con 16 átomos de carbono únicamente<sup>1</sup>.

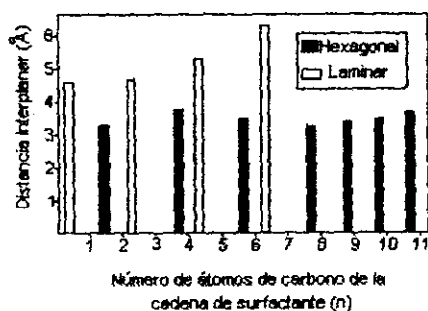


Figura 1.2.3.- Relación de la distancia interplanar con la longitud de la cadena del surfactante usado en la síntesis de materiales tipo MCM-41.

- Tiempo de síntesis para obtener una MCM-41 estable. El tiempo de síntesis necesario para obtener una MCM-41 estable disminuye con el incremento de la temperatura. Dependiendo del tiempo de síntesis la formación de una MCM-41 estable es además afectada por la reactividad de los ingredientes empleados<sup>18</sup>.
- Tiempo de exposición al ambiente de la mezcla de reacción. La exposición de los geles de síntesis al aire o ambiente por largos periodos de tiempo da patrones de DRX que son indicativos de las fases laminares (fig. 1.2.4.), la presencia de este tipo de fases se hace más pronunciado conforme el agua se evapora del gel por largo contacto con el aire<sup>9</sup>.

En general, la estructura mesoporosa puede ser controlada por la selección satisfactoria de templados, adicionando químicos orgánicos auxiliares y combinando los parámetros de reacción. Sin embargo, es muy importante seleccionar el tipo de molécula de templado ya que, en principio, las moléculas orgánicas que son solubles en agua y estables en las condiciones de síntesis deberían dirigir la estructura mediante interacciones hidrofóbicas con la sílice. Sin embargo, este no es siempre el caso, hay muchos ejemplos de orgánicos que fracasan para producir zeolitas, también hay que considerar que las moléculas orgánicas pueden actuar como:

- Especies que llenan el espacio
- Agentes directores de estructura o templado.



Las especies orgánicas pueden llenar el espacio vacío de las zeolitas. Como la superficie de un cristal de zeolita con proporciones Si/Al altas es hidrofóbico, las especies orgánicas se introducirán en estas regiones a partir de una mezcla de reacción acuosa. Por empaquetamiento de las cajas y canales las especies orgánicas pueden incrementar la estabilidad termodinámica del composito estructural orgánico sobre la estructura sola. Si la especie orgánica está actuando como un agente director de estructura entonces esto debería afectar el proceso de nucleación y la estructura del cristal que se forme. Por ejemplo, se pueden usar 22 moléculas orgánicas diferentes para sintetizar la ZSM-5 y 13 moléculas orgánicas diferentes para obtener ZSM-48. Claramente en estos casos los orgánicos no están actuando como agentes directores de estructura sino como un llenador de espacio<sup>3</sup>.

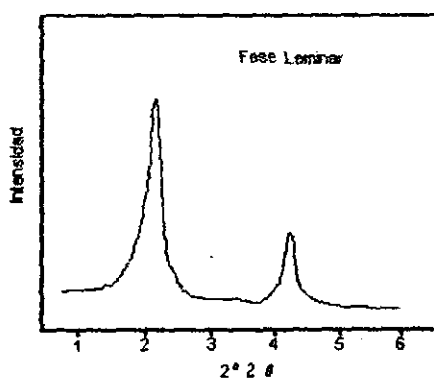


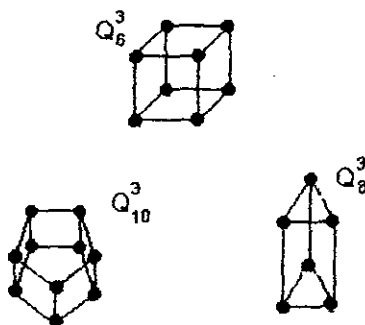
Figura 1.2.4.- Difracción de rayos X de los materiales tipo MCM-50.

Otro factor importante como se mencionó anteriormente, es el tipo de precursores usados en la síntesis. Generalmente los materiales empleados en la síntesis de un material mesoporoso tipo MCM-41 son: una fuente de silicio, tetraortosilicato (TMAOH) y un surfactante que comúnmente es bromuro o cloruro de cetil trimetil amonio (CTMABr o CTMACl), el cual consta de 16 átomos de carbono. Esta longitud en la cadena de

surfactante se ha usado debido a que diversos investigadores han encontrado que este tipo de surfactante permite obtener un material con arreglo hexagonal teniendo poros de buen tamaño (30-50 Å)<sup>2</sup>. El TMAOH se emplea mucho en estas síntesis debido a que incrementa el pH de la mezcla de reacción con la finalidad de aumentar la solubilidad de las especies de sílice. De esta manera, condiciones básicas facilitan la mezcla de reactivos y conducen a la nucleación y crecimiento de las especies<sup>19</sup>.

Por otra parte, se sabe que la presencia de alcohol destruye la formación de fases cristal-líquidas en las soluciones conteniendo CTMA. El etanol puede romper la fase cristal líquido a porcentajes en peso de 10 y 40 % dependiendo de la cantidad de surfactante (30-60%). Sin embargo, en la preparación de los materiales MCM-41 el etanol generado *in situ* por la hidrólisis de TMAOH aparentemente no tiene el mismo efecto<sup>9</sup>.

Además se sabe que la solubilidad y distribución de las estructuras de sílice puede ser alterada por la adición de especies orgánicas alquil amonio. Por ejemplo, cuando se usa TMAOH en la síntesis, las especies de SiO<sub>2</sub> predominantes son del tipo<sup>19</sup>:



Especies de silicio que han sido identificadas por resonancia magnética nuclear en solución alcalina.

Adicionalmente un incremento en la longitud de las cadenas alquil de especies orgánicas, frecuentemente se tienen presente las especies aniónicas  $Q_6^3$ . Esto indica que la naturaleza

de las especies amina influyen en la distribución de las especies de sílice. Indudablemente el par anión-cación es uno de los varios factores que actúan en la distribución de las especies resultantes y por consiguiente de los productos resultantes.

Cabe mencionar que los materiales tipo MCM-41 modificados con Al han sido los más estudiados y se ha encontrado que tanto la fuente de aluminio empleada como el pH de la mezcla de síntesis son factores muy importantes. Por ejemplo, en condiciones básicas las especies de Al existen como especies de  $Al(OH)_4^-$ , esto permite que estas especies reaccionen fácilmente en la mezcla de síntesis y permitan la formación de la estructura hexagonal.

Por otro lado, estudios realizados por Kodman Madhusudan et al.<sup>4</sup> encontraron que empleando reactivo como hidróxido de sodio y alúmina para formar *in situ* aluminato de sodio se podían obtener materiales mesoporosos MCM-41 con un alto porcentaje de Al incorporado en la red de sílice. En contraste, cuando se emplea como fuente de aluminio, sulfato de aluminio o bohemita la cantidad de aluminio incorporada en la red es pobre. Esto se debe a la falta de reactividad por parte de estas dos últimas especies. Sin embargo, Dutta et al.<sup>20</sup> encontraron que para zeolitas ricas en aluminio, la concentración de cationes alcalinos como el Na o el K etc. influye profundamente en la variación de la proporción Si/Al. Por lo tanto, las posibilidades de manipulación de la mezcla de síntesis de los aluminio silicatos para producir zeolitas ricas en aluminio es aun limitada.

### 1.2.3.- Mecanismo de síntesis.

En un principio los investigadores de la Mobil Oil corporation se basaron en el modelo usado para la síntesis de materiales en el campo de la biomineralización para producir nuevos materiales los cuales resultaron en el descubrimiento de la familia M41S.

Los bioquímicos proponen la nucleación cooperativa entre la fase inorgánica y especies micelares orgánicas para la síntesis de estos materiales. Los investigadores de la Mobil propusieron que este sinergismo puede además darse durante la formación de un cristal líquido, con especies moleculares inorgánicas y orgánicas así como también durante la subsecuente polimerización y eventos de condensación de las especies inorgánicas<sup>21</sup>.

Los investigadores de la Mobil han propuesto que la MCM-41 se forma mediante un mecanismo de templado cristal-líquido. Esto es, una fase cristalina -líquida hexagonal se forma inicialmente y organiza las especies de silicato en una región continua de agua para crear las paredes inorgánicas. (ruta 1 fig. 1.2.5.a). Alternativamente, se propuso que las especies inorgánicas podrían interactuar con las micelas orgánicas para iniciar el orden de las especies orgánicas e inorgánicas (ruta 2, fig. 1.2.5.b). Por la ruta 1 se requiere que las moléculas de surfactante existan en concentraciones suficientes para que una estructura cristalina-líquida se forme. Esta estructura cristalina-líquida sirve como un agente templante y los aniones inorgánicos de silicato meramente sirven para contrabalancear la carga de las micelas completamente ordenadas en la fase cristal-líquido<sup>5</sup>. Datos de la literatura del surfactante<sup>14</sup> reportan la ruta 1, especialmente para sistemas catión alquiltrimetil amonio, ya que la presencia de varias estructuras cristal-líquido aparecen a diferentes concentraciones usadas para formar las estructuras M41S. Sin embargo, los datos de diferentes investigadores<sup>22</sup> muestran que las mesofases hexagonal, cúbica y laminar se forman por variar las concentraciones de sílice a concentraciones de surfactante constante, lo cual implica un papel más importante para los aniones de silicato no orgánicos.



Figura 1.2.5.a.- Mecanismo de síntesis propuesto para la formación de los materiales tipo MCM-41.

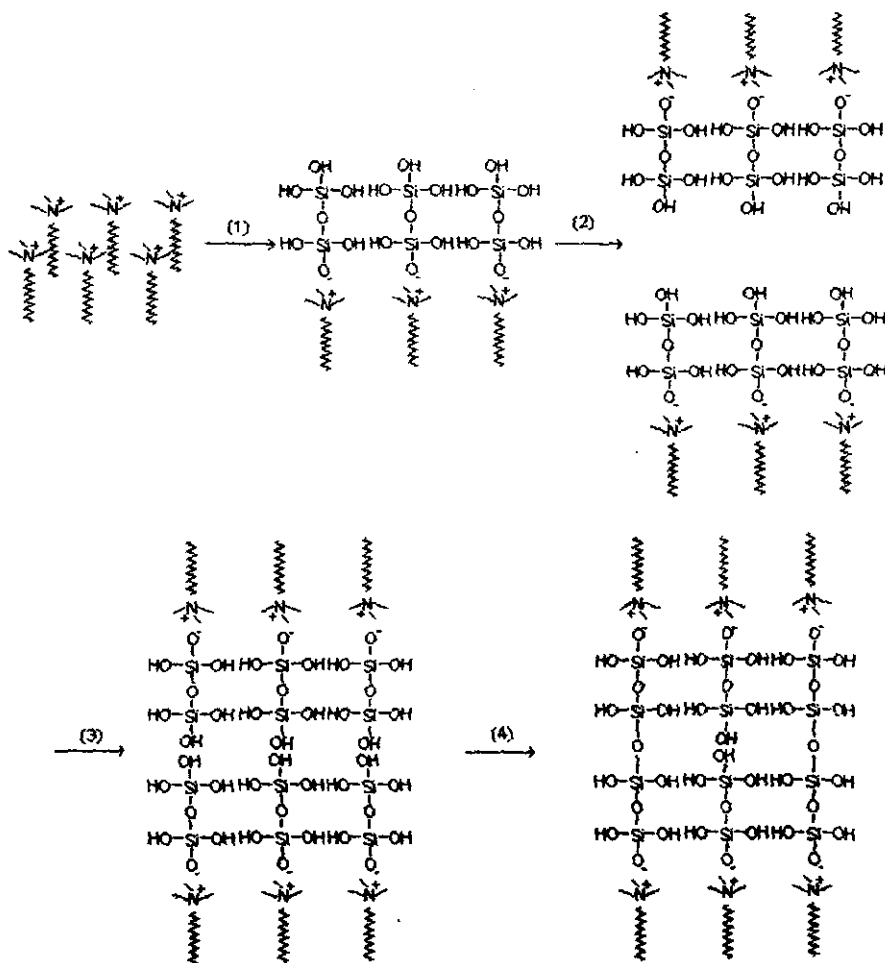
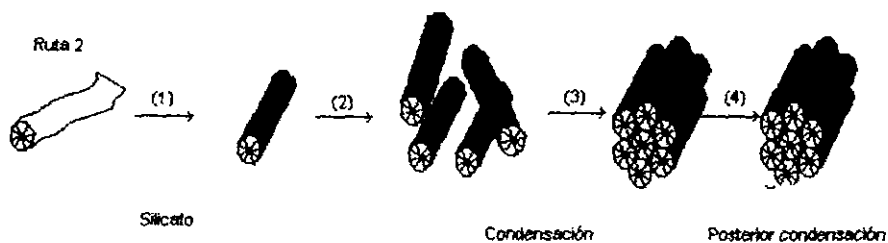


Figura 1.2.5.b.- Segundo mecanismo de síntesis de la MCM-41, propuesto por la Mobil Oil Company

Adicionalmente Chen et al (1993)<sup>23</sup> han investigado detalladamente el mecanismo mediante DRX, RMN de <sup>29</sup>Si y <sup>14</sup>N *in situ* y TGA, y no encontraron mesofases cristalinas líquidas hexagonales en el gel de síntesis o en la solución del surfactante. Además de la literatura se sabe que la MCM-41 puede ser obtenida.

- a) A temperatura ambiente o mayores, usando C<sub>16</sub>TMABr, C<sub>16</sub>TMACl o C<sub>18</sub>TMAOH a concentraciones tan bajas como el 1%, debajo de la cmc.
- b) Usando surfactantes de cadena corta como C<sub>12</sub>TMABr o C<sub>12</sub>TMACl para los cuales no se forman micelas cilíndricas reportadas en solución acuosa.
- c) A temperaturas entre 100 y 200 °C, a las cuales las micelas cilíndricas son inestables. Esto confirma que la formación de la MCM-41 es por ruta 2<sup>5</sup>. De este modo el mecanismo propuesto consta de los siguientes pasos:

- Formación de las micelas isotrópicas en solución acuosa.
- Las micelas cilíndricas ordenadas al azar interactúan con las especies de silicato en la mezcla de síntesis para producir tubos de aproximadamente 2 o 3 monocapas de sílice que rodean la superficie externa de las micelas (pasos 1 y 2 en fig 1.2.5). Estas especies de compuesto ordenadas al azar se empaquetan espontáneamente en un arreglo hexagonal (condensación de las especies de silicato sobre las micelas empaquetadas para formar una configuración de mínima energía) produciendo el orden de largo alcance observado para la MCM-41.

Investigaciones de <sup>29</sup>Si por DRX y datos de RMN indican que después de un intervalo de tiempo largo en la síntesis de la MCM-41, la condensación de los grupos silanol aún se está produciendo. Por esta razón, la mayoría de los materiales tipo MCM presentan una estabilidad baja cuando son obtenidos con cortos tiempos de síntesis, ya que un gran número de especies de silanol no condensadas relativas al número contenido dentro de los materiales estables continúan condensando. Este paso del mecanismo de síntesis es mostrado en la figura 1.2.5 (paso 4). Sin embargo, hay que tener presente que la condensación de silicato no es un factor dominante en la formación de la estructura mesoporosa<sup>21</sup>.

Un factor que hay que considerar en el mecanismo de síntesis es la presencia del alcohol, pues se sabe de la literatura que este rompe la formación de fases cristal-líquido en

soluciones conteniendo  $C_nTMA$ . El etanol puede romper la fase cristal-líquido hexagonal a porcentajes en pesos entre 10 y 40 % dependiendo de la cantidad de solución de surfactante (30 - 60 %). Sin embargo, en los materiales M41S el sistema silicato-surfactante/etanol generado *in situ* por hidrólisis de tetraortosilicato (TEOS) aparentemente no tiene el mismo efecto. De hecho las tres fases de cristal líquido hexagonal, cúbica y laminar fueron formadas en presencia de etanol. Esto puede sugerir que el precursor de silicato responsable para la formación de M41S es formado rápidamente y no es responsable para los consiguientes cambios en la química de solución<sup>9 y 15</sup>. Por último, hay que mencionar el mecanismo cuando se usan agentes orgánicos auxiliares con el fin de aumentar el tamaño de poro, este es fácil de racionalizar de acuerdo con el mecanismo antes mencionado. Las moléculas orgánicas se adsorben dentro de la región hidrofóbica de las micelas cilíndricas e incrementan su diámetro. El incremento del diámetro resulta en un aumento en el tamaño de los poros de la MCM-41. La adsorción e hinchamiento de las micelas puede ocurrir a cualquier tiempo antes de que ocurra el empaquetamiento de las micelas encapsuladas dentro del arreglo hexagonal. Después de haberse formado el arreglo hexagonal la sílice no permite entrada al espacio entre las micelas orgánicas y entonces elimina la posibilidad de un posterior incremento en el tamaño de los poros<sup>21</sup>.

Por último cabe mencionar que se han establecido 4 mecanismos generales para sintetizar materiales mesoporosos. La primera ruta involucra la interacción de especies en soluciones inorgánicas aniónicas con surfactantes catiónicos ( $S^+I^-$ ) (fig. 1.2.6). La segunda ruta es similar a la anterior sólo que en ésta se involucra una condensación cooperativa de especies en solución inorgánicas catiónicas con un surfactante aniónico ( $SI^-$ ). El tercer y cuarto mecanismo, proponen la interacción de especies inorgánicas en presencia de surfactantes de similar carga, pero unidos por pequeños iones de carga opuesta los cuales pueden estar enlazados a las moléculas de surfactante: por ejemplo, pequeños aniones para surfactantes catiónicos con especies inorgánicas catiónicas en solución ( $S^+XI^-$ ) ( $X = Cl^-, Br^-$  etc.) o con cargas inversas ( $SM^+I^-$ ) ( $M^+ = Na^+, K^+$  etc.)<sup>1</sup>.

Otro mecanismo que se ha propuesto se basa por puentes de hidrogeno que se establecen entre surfactantes del tipo aminas primarias neutras ( $S_0$ ) y precursores inorgánicos neutros ( $I_0$ )<sup>24</sup>.

De lo anteriormente mencionado se deduce que la clave de este mecanismo es que las micelas actúen como agente templante más que como moléculas o iones individuales. Se supone que el producto final es un esqueleto de silicato el cual contiene poros que imitan a las mesofases hexagonal, cúbica y laminar.

El proceso de templado implica que la estructura se forma alrededor del agente templante. Sin embargo, existen diversas definiciones para este proceso por ejemplo, Pinnavaia J. Thomas et al.<sup>3</sup> consideran que "únicamente una molécula de templado puede ser usada para producir un tipo de estructura única." Otras definiciones han designado al término templado como "el fenómeno que ocurre durante la gelación o proceso de nucleación mientras que las especies organizan óxidos de tetraedros en una geometría particular alrededor de ella misma y entonces provee los bloques de construcción inicial para un tipo de estructura particular<sup>2</sup>."

Rollmann<sup>25</sup> estableció que "un verdadero efecto de templado podría ocurrir con una mezcla de reacción si el reactivo orgánico causa una estructura diferente, provocando que un tamiz molecular cristalice." Se cree que estas definiciones no son apropiadas. Si el término templado es usado de una manera similar al usado en bioquímica o como templado en polimerización, entonces la estructura de la zeolita debe adoptar la geometría y las configuraciones electrónicas que son únicas de las moléculas del templado. En general esto no es verdad cuando se sintetizan zeolitas con proporción Si/Al alta, entonces se sugiere que las definiciones antes mencionadas apliquen el término director de estructura más que el de templado. En muchos estudios recientes se considera que una mejor definición es usar el término *director de estructura* para sugerir que la molécula ayuda en la dirección de la síntesis pero no específicamente controla un tipo de estructura exacta y única en dimensiones de poro<sup>2</sup>.

#### 1.2.4.- Importancia de los materiales tipo MCM.

Los materiales mesoporosos cristalinos han tenido gran interés en diversas áreas de investigación debido a que sus propiedades fisicoquímicas les permite tener muchas aplicaciones, por ejemplo recientemente se han usado estos materiales en el área de



catalizadores ambientales en particular en la descomposición de los óxidos de nitrógeno. También se han aplicado como catalizadores en el tratamiento de petróleo crudo en alimentaciones pesadas. Se utilizan como agentes de adsorción para separar y sintetizar grandes moléculas (separación de proteínas), en adsorción de grandes moléculas presentes en el agua de desecho y en la encapsulación de complejos metálicos dentro de la estructura de la zeolita y la incorporación de partículas nanométricas dentro de las zeolitas y tamices moleculares para aplicaciones electrónicas y ópticas.

Los materiales mesoporosos tienen un potencial uso en aplicaciones biotecnológicas, sensores químicos, catálisis selectiva de grandes moléculas (incluyendo procesamiento de crudo pesado)<sup>1</sup>.

### 1.2.5.- Importancia de los metales Nb y Ru en los procesos de Hidrotratamiento

La producción de gasolinas con alto octanaje es uno de los principales objetivos en la industria de la refinación, así como el obtener una gasolina reformulada que no afecte la calidad del aire durante su combustión. California Air Resources Board Proposal publicó que se espera reducir en un 5% (en volumen) el contenido de benceno en las gasolinas, además de restringir el contenido de azufre a 200 ppm. Mientras que en Japón se ha establecido que los límites en la cantidad de azufre en la gasolina sea de 150 ppm o menos<sup>11</sup>. Como una consecuencia de las regulaciones ambientales anteriores dirigidas a disminuir las emisiones de los vehículos y mejorar la calidad de los combustibles se emplean procesos de hidrotratamiento los cuales mejoran la calidad de los productos de refinación del petróleo y eliminan las impurezas presentes en los cortes de petróleo. El proceso de hidrotratamiento (HDT) a su vez se divide en varios procesos dependiendo del tipo de heteroátomo que se elimine: hidrodesulfuración HDS (eliminación de azufre), hidrodeditrogenación HDN (nitrógeno), hidrodearomatización HDA (aromáticos), hidroxigenación HDO (oxígeno), hidrometalación HDM (metales pesados) e hidrogenación HYD (hidrogenación de aromáticos)<sup>26</sup>. En el presente trabajo estudiamos la aplicación de los materiales mesoporosos en el proceso de hidrodesulfuración. En este proceso los catalizadores comúnmente usados se basan en sulfuros de metales de transición de los grupos VI, promovidos con sulfuros del grupo VIII B, como CoMo y NiW. Este tipo de metales se han

empleado desde hace 60 años debido a que permiten la saturación de aromáticos empleando bajas temperaturas, con lo cual evitan restricciones termodinámicas. Sin embargo, la desventaja de estos metales es que son rápidamente envenenados por pequeñas cantidades de compuestos orgánicos con sulfuro y nitrógeno. No obstante, se ha visto que estos metales toleran bastante el sulfuro y el nitrógeno cuando son soportados sobre zeolitas ya que permiten una alta dispersión de los metales activos y una alta actividad catalítica por unidad de masa o de volumen de catalizador<sup>27</sup>. Hay que tener presente que la naturaleza del metal noble y el tipo de características del soporte son importantes parámetros afectando la actividad de hidrogenación y tolerancia al sulfuro.

Los metales nobles que se emplearon en este trabajo fueron Mo, Nb y Ru. El Mo es clásico en los procesos de hidrodesulfuración e hidrogenación. El Ru al igual que el Nb apenas han comenzado a aplicarse como catalizadores en HDS. ¿Por qué usar entonces metales como Nb y Ru en lugar del Mo si éste es económicamente más factible?. Una de las razones es que se han estudiado y optimizado mucho los catalizadores a base de Mo, Ni-Mo, Ni-W soportados en alúmina y sílice para los procesos de refinación y sin embargo, aún estos catalizadores no son completamente satisfactorios para disminuir el contenido de azufre, mejorar la calidad de los combustibles y disminuir la producción de H<sub>2</sub>S en la atmósfera, el cual provoca la producción de la lluvia ácida.

Otra razón es que el Ru es efectivo para utilizarlo en condiciones de baja presión y temperatura, en comparación con las condiciones requeridas por otros metales, lo cual permite que su empleo sea económicamente factible<sup>28</sup>. De la literatura se sabe que el RuS<sub>2</sub> es excelente como catalizador de hidrotreatmento teniendo altas actividades en HDN, HDS o hidrogenación<sup>29</sup>.

El Nb por su parte es un elemento hasta ahora poco estudiado en el área de la catálisis. Sin embargo, los elementos vecinos en la tabla periódica molibdeno y vanadio son catalizadores muy importantes a nivel industrial y sus propiedades catalíticas han sido estudiadas extensivamente por muchos investigadores. En este sentido el uso del niobio como catalizador o como componente activo de los catalizadores abre una rama muy importante de estudio dentro del área de la catálisis. A continuación mencionamos algunos ejemplos de la aplicación del Nb como catalizador. Weissman Jeffrey et al. encontraron que el Nb como soporte de NiO-MoO<sub>3</sub> promueve una mayor actividad en la remoción de sulfuros,

pero una baja remoción de nitrógeno en comparación con los catalizadores comerciales Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>30</sup>.

En el hidrocrackeo de tiofeno Kluson et al. encontraron una mayor actividad cuando se empleaban catalizadores Ni-Nb/SiO<sub>2</sub> que cuando se empleaban Ni/SiO<sub>2</sub> o Nb/SiO<sub>2</sub><sup>31</sup>.

Kuo Yeong-Yeng et al. encontraron que se obtenía un alto rendimiento en la producción de gasolinas por hidrocrackeo de crudo pesado si se usaban catalizadores consistiendo de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, caolín, zeolita Y y Nb en cantidades del 0.1 al 7 %<sup>32</sup>.

#### 1.2.6.- Importancia de las tierras raras La, Ce y Sm en la estabilización de catalizadores.

Los óxidos de las tierras raras han sido estudiados como promotores en soportes de catalizadores de Ni, Co, Ru, Pd y Fe. La mayoría de los trabajos en esta área se han centrado alrededor del efecto de estos óxidos de tierras raras en la selectividad y actividad del catalizador<sup>33</sup>. Sólo algunos estudios se han dirigido al efecto de estos metales en la estructura de los catalizadores.

Sólo recientemente se han hecho estudios en Europa sobre la aplicabilidad de los óxidos de las tierras raras como agentes estabilizantes de catalizadores, ya que uno de los principales problemas en la industria de la refinación es encontrar catalizadores que no alteren física y químicamente su estructura y textura en las condiciones de operación de estos procesos.

Se sabe que los óxidos metálicos de las tierras raras tienen una alta estabilidad, altos puntos de fusión (arriba de los 2000 °C), son muy refractarios y no volátiles esto les permite proporcionar estabilidad térmica a los catalizadores que contienen óxidos metálicos con bajos puntos de fusión. Es por esto que en el presente trabajo se pretende ver como afecta la estabilidad del material mesoporoso al modificarlo con La, Ce y Sm<sup>34</sup>.

**Bibliografía: Capítulo I**

- <sup>1</sup> Arends Isabel et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 36, (1997), 1145-1162.
- <sup>2</sup> Davis M. F. et al. *Chem. Mater.* 4, (1992), 756-768.
- <sup>3</sup> Suib. S. L. et al. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 26, (1996), 103-109.
- <sup>4</sup> Madhusudan Kondam. *Catal. Letters.* 36, (1996), 103-109.
- <sup>5</sup> Beck J. C. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 116, (1992), 10836-10843.
- <sup>6</sup> Feuston E. J.P. et al. *Stud. Surface Sci Catal.* 84 (1994), 3-21.
- <sup>7</sup> Behrens G. et al. *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 32, (1993), 669-696.
- <sup>8</sup> Chenite A. et al. *Chem. Mater.* 7, (1995), 1015-1019.
- <sup>9</sup> Gallis Karl W. et al. *Chem. Mater.* 9, (1997), 2035-2038.
- <sup>10</sup> Kuehl. Mobil Oil Corporation, *United States Patent.* No. de patente 5,583,277.  
Diciembre 10, 1996.
- <sup>11</sup> Collins et al. Mobil Oil Corporation. *United States Patent.* No. de patente 5,482,612.  
Enero 9, 1996.
- <sup>12</sup> Degnan et al. Mobil Oil Corporation. *United States Patent.* No. de patente 5,536,894.  
Julio 16, 1996.
- <sup>13</sup> Cheng Jane at al. Mobil Oil Corporation. *United States Patent.* No. de patente 5,545,788.  
Agosto 13, 1996.
- <sup>14</sup> Brown Glenn H. et al. *Chem Rev.* 57, (1957), 1049-1157.
- <sup>15</sup> Huo Q. et al. *Chem. Mater.* 8, (1996), 1147-1160.
- <sup>16</sup> Vartuli J. C. et al. *Chem. Mater.* 6, (1994), 2317-2326.
- <sup>17</sup> Oropeza García Norma. *Síntesis y caracterización de materiales mesoporosos ordenados.*  
Tesis de licenciatura. Facultad de Química. 1998.
- <sup>18</sup> Corma A. et al. *J. of Catal.* 148, (1994), 569-574.  
Madhusudsn Kondam et al. *Catal. Letters.* 36, (1996), 103-109.
- <sup>19</sup> Zhao Xiu et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, (1996), 2075-2090.
- <sup>20</sup> Dutta P. K. et al. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 111, (1988), 101.
- <sup>21</sup> Huo Q. et al. *Chem. Mater.* 6, (1994), 1176-1191.
- <sup>22</sup> Glinka C. J. et al. *J. of Porous Mater.* 3, (1996), 93-98.
- <sup>23</sup> Chen Cong Yang. *Microporous Materials.* 2, (1993), 27-34.

- 
- <sup>24</sup> Bagshaw Stephen A. et al. *Science*. 269, (1995), 1242-1244.
- <sup>25</sup> Franklin K. R. et al. *Stud. Surf. Catal.* 49, (1988), 174.
- <sup>26</sup> Martínez Tovar J. y Rodríguez Valencia J. *Caracterización de catalizadores modificados para hidrodearomatización (HDA)*. Instituto Politécnico Nacional. 1996..
- <sup>27</sup> Song Chun Shon et al. *Symposium Of Removal of aromatics, sulfur and olefins from gasoline and diesel*. (1996), 567-572
- <sup>28</sup> *J. Catal.* 133 (1992), 247-259
- <sup>29</sup> Lee Deuk K. *App Catal. A. General* 109, 195-210 (1994) Lee Deuk K.
- <sup>30</sup> Weisman Jeffrey G. *Catal. Today*. (1996) 159-166
- <sup>31</sup> Kluson P. *App Catal. A. General* 133 (1995) 191-218
- <sup>32</sup> Kuo Yeong-Jeng et. *Al J of Molecular Catal.*, 112, 229-249 (1988)
- <sup>33</sup> Haddad George et al. *J. of Catal.* 160, (1996). 43-51.
- <sup>34</sup> Rosynek Michael R. et al. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 6, (1977), 111-154.

## CAPÍTULO II

### Parte Experimental

En este capítulo se expone el procedimiento experimental usado en la síntesis de los materiales mesoporosos tipo MCM-41, modificados con diferentes metales. Así como una breve explicación de las técnicas de caracterización aplicadas, para describir las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados, y los métodos empleados para la activación y evaluación de la actividad catalítica de los mismos.

#### 2.1.- SÍNTESIS

Todos los materiales se sintetizaron por el método de síntesis hidrotérmica. La síntesis de los materiales se efectuó realizando algunas modificaciones a los procedimientos reportados por O. Franke, et al.<sup>1</sup> que a continuación describimos:

##### 2.1.1.- Procedimiento 1: Síntesis para MCM-41 modificada con Al.

Se disuelve NaOH en agua y se adiciona  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Posteriormente a esta solución se adiciona hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). (Solución A).

En otro recipiente se coloca una solución al 40% de sílice en agua. (Solución B). La solución A se adiciona a la solución B y se agita durante 5 minutos. Se disuelve el surfactante  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$  en agua y se adiciona a la solución de A y B anterior. Se agita esta mezcla, colocándose posteriormente en un autoclave a  $104^\circ\text{C}$ , manteniéndose a esta temperatura durante 24 hrs. El producto de síntesis se filtra, se seca y posteriormente el sólido se lava con etanol. Se filtra nuevamente, para que el producto de la reacción sea finalmente calcinado a  $600^\circ\text{C}$  durante 22 hrs.

##### 2.1.2.- Procedimiento 2. Síntesis de MCM-41 modificada con otros metales.

En un recipiente se coloca una solución al 40% de sílice en agua y una solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH)(solución A). En otro recipiente se

disuelve el surfactante  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$  en agua y se adiciona junto con la cantidad del metal correspondiente a la proporción molar (Si/M) deseada. La mezcla se coloca en el autoclave a  $104^\circ\text{C}$  manteniéndose a esta temperatura durante 24 hrs. El producto de síntesis se filtra, se lava, se seca; posteriormente el sólido resultante se lava con etanol y se filtra nuevamente para que el producto de la reacción finalmente se calcine.

En la tabla 2.1.1 se presentan las cantidades requeridas para cada preparación.

Tabla 2.1.1.- Materiales Mesoporosos Modificados con Diferentes Metales.

Metal	Nomenclatura	Reactivo empleado*	g metal /ml. de agua	Relación molar Si/M	%p metal
Niobio	(52)-Nb-xd-MCM**	$\text{Nb}(\text{OET})_5$	0.380	52:1	2.88
Niobio	(31)-Nb-4d-MCM	$\text{Nb}(\text{OET})_5$	0.634	31:1	4.67
Rutenio	Ru-MCM	$\text{RuCl}_3$	0.424	31:1	5.15
Lantano	La-MCM	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{La}$	1.454	31:1	6.83
Cerio	Ce-MCM	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.859	31:1	6.88
Samario	Sm-MCM	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.879	31:1	7.35

\*Todos los reactivos empleados fueron de Aldrich Chem. Co. Inc.

\*\* Donde x indica el tiempo de síntesis (2, 3, 4 y 8 días)

Para las muestras modificadas con Niobio el segundo procedimiento de síntesis fue realizado utilizando diferentes tiempos de reacción en el autoclave, la nomenclatura se encuentra especificada en la tabla 2.1.1.

### 2.1.3.- Preparación de muestras impregnadas con niobio.

Un catalizador en general está conformado por un soporte, una fase activa y algunas veces un promotor. Como se mencionó en el capítulo I los metales como Nb, Ru y Mo se usan como fases activas de los catalizadores en los procesos de hidrotratamiento (HDT), es por esta razón que el Nb se impregnó sobre las muestras de Al-MCM cuya síntesis se mencionó anteriormente y una silicalita comercial marca UCI. Estos dos materiales se emplearon como soportes los cuales al ser impregnados con una fase activa conforman el catalizador. La razón por la cual se utilizó la muestra Al-MCM como soporte catalítico fue para incrementar la acidez del material, ya que de la literatura se sabe que los materiales mesoporosos tipo MCM-41 modificados con Al

presentan una acidez mayor a los materiales MCM-41 constituidos solamente de silicio. Además se tuvo el cuidado de adicionar la cantidad adecuada de Nb de tal forma que el material global no resultara con carga neutra, ya que el  $Al^{+3}$  al formar parte de la estructura de silicio da lugar a una carga global negativa de  $-1$  en todo el material, la cual puede ser compensada por la carga  $+1$  positiva obtenida en el material global al modificarse la estructura de silicio con  $Nb^{+5}$ .

Por otra parte, los materiales mesoporosos modificados con tierras raras tienen la función de soportes catalíticos, ya que ninguno de estos metales (La, Ce y Sm) tienen propiamente actividad catalítica; sin embargo, al ser impregnados con Mo conforman un catalizador.

La incorporación de Nb a las muestras se realizó por impregnación de volumen de poros. Estos soportes fueron impregnados con la cantidad apropiada de óxido de Niobio, dándoles un periodo de maduración de 18 hrs para posteriormente secarlos a una temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de 4 hrs por último se calcinaron durante 2 hrs a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de  $N_2$  y a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  en aire nuevamente por 2 hrs a una velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La nomenclatura de estas muestras se presenta en la Tabla 2.1.2.

Tabla 2.1.2.- Materiales mesoporosos impregnados con Nb

Muestra Impregnada	% Nb Impregnado
Nb1/Al-MCM	1.00
Nb2/Al-MCM	2.00
Nb4/Al-MCM	4.00
Nb4/UCI	4.00

#### 2.1.4.- Preparación de muestras impregnadas con molibdeno.

Los materiales usados como soportes fueron La-MCM, Ce-MCM y Sm-MCM. Estos se impregnaron empleando el mismo método usado en la preparación de las muestras de Nb, sólo que la carga metálica para cada uno de estos materiales fue de  $2.8\text{ átomos de Mo}/\text{nm}^2$  y se les dio un periodo de maduración de 2 hrs para después secarse durante 24 hrs a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para posteriormente calcinarlos por 2 hrs a una



temperatura de 500 °C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La nomenclatura para estas muestras es la siguiente: Mo/La-MCM, Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM

Básicamente todos los materiales se clasificaron en tres series:

### 1.- SERIE I.

En esta serie se encuentran los materiales mesoporosos modificados con Nb cuya proporción molar Si/Nb es 52:1 (Tabla 2.1.2).

En la síntesis de estos materiales se varió el tiempo de reacción teniéndose muestras de 2, 3, 4 y 8 días.

### 2.- SERIE II.

En la serie II tenemos materiales mesoporosos sustituidos con las tierras raras La, Ce y Sm, y, dos metales nobles Nb y Ru los cuales fueron sintetizados empleando una relación Si/Metal = 31 (Tabla 2.1.1.). Se incluye además un material sustituido con Al como referencia para los otros metales, el cual fue sintetizado empleando hidróxido de aluminio como fuente de aluminio con una relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31:1$ .

### 3.- SERIE III.

En esta serie se incluye el material mesoporoso Al-MCM impregnado con diferentes contenidos de Nb (Tabla 2.1.2).

En esta serie también se incluyen las muestras modificadas con tierras raras e impregnadas con Mo. Su nomenclatura como se menciono anteriormente es: Mo/La-MCM, Mo/Ce-MCM, Mo/Sm-MCM.

## 2.2.- CARACTERIZACIÓN

Los materiales mesoporosos se caracterizaron determinando el área específica ( $S_g$ ), diámetro de poro ( $\phi$ ) y volumen de poro. Se analizaron por difracción de rayos x

(DRX), espectroscopía de uv-visible en el modo de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), espectroscopía Raman, reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (HREM), desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD), desorción de piridina seguida por IR (FT-IR-Py) y se realizó además su evaluación catalítica en la reacción prueba de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.

A continuación exponemos algunas de las características de las técnicas empleadas y las condiciones bajo las cuales se realizaron.

### 2.2.1- AREA ESPECÍFICA (BET).

Una propiedad importante de estos materiales es su área específica y en general sus propiedades texturales, ya que de ellas depende su aplicación en catálisis, por esta razón las propiedades como área específica, volumen y tamaño promedio de poro se determinaron en un equipo ASAP 2000 Micromeritics mediante la fisisorción de nitrógeno a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  y presiones inferiores a 1 atm, aplicando la ecuación de Brunnauiet-Emmet-Teller para determinar área específica y la ecuación de Kelvin para estimar el tamaño de los poros. La precisión del equipo en el cálculo de los datos reportados por el equipo bajo condiciones de 1 mmHg es de 0.12 a 0.15 %.

### 2.2.2.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Esta técnica se aplicó para verificar la obtención de la estructura hexagonal típica de los materiales MCM-41.

Los difractogramas de rayos x fueron obtenidos en un equipo SIEMENS D500 usando radiación  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ) con una rapidez de giro de  $2^{\circ}$  ( $2\theta$ )/min en el intervalo de  $2^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$ .

En ciertas muestras la aparición de picos adicionales no correspondientes de los materiales tipo MCM-41 fueron identificados comparándolos con los picos de las tarjetas del JCPDS, almacenados en la memoria de la computadora del equipo de DRX.

### 2.2.3.- ESPECTROSCOPIA DE UV-VISIBLE EN EL MODO DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).

La espectroscopía de uv-visible en el modo de reflectancia difusa tiene una variedad de aplicaciones asociada con la estructura local de los materiales debido a que la posición de las bandas de absorción es sensible al ambiente de coordinación y al carácter de enlace<sup>2</sup>.

El espectro electrónico uv-visible-NIR de todos los materiales empleados y de todos los óxidos de los metales usados para modificar los materiales mesoporosos fueron tomados en un intervalo de longitud de onda de 200 – 2500 nm, con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>. Este análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 15E1 uv-visible-NIR.

### 2.2.4.- ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Los diferentes estados químicos de los óxidos metálicos en la superficie de un material pueden ser distinguidos por espectroscopía Raman debido a que cada estado posee un único espectro vibracional correspondiente a su estructura<sup>3</sup>.

Esta técnica se aplicó solo a los materiales mesoporosos modificados con Nb con el fin de obtener información estructural de este metal, además de revelar diferencias en microestructura y cristalinidad del mismo.

Los espectros de las muestras se obtuvieron en un equipo Nicolet 950 FT, con un detector de InGaAs y fuente láser Nd-YAG. Para esto, las muestras fueron deshidratadas, secándolas en una estufa a 150 °C por 10 hrs. antes de la toma de los espectros correspondientes. Todos los espectros fueron obtenidos entre 400 y 1400 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

### **2.2.5.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.**

#### **Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).**

Mediante esta técnica se obtuvieron: a) patrones de difracción para determinar la fase o fases de óxido metálico presentes en la muestra, modos de imagen (campo claro-campo oscuro) que dan información acerca de la formación de la estructura hexagonal.

Todas las muestras para su preparación se molieron y dispersaron en etanol y se aplicaron sobre una rejilla de cobre. Posteriormente se analizaron en un Microscopio Electrónico TEM 2010 JEOL.

#### **Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):**

Mediante esta técnica se obtiene información de la superficie de las muestras (morfología, porosidad etc.), así como por dispersión de energía (EDS) se identifican los elementos presentes en las muestras, es decir, un análisis semicuantitativo elemental midiendo la energía de los rayos x característicos emitidos. Los análisis se realizaron en un equipo JEOL 2010 con un detector de rayos x Si/Li Noran.

En la preparación de los materiales mesoporosos modificados con los diferentes metales, la muestra se colocó en forma de pastilla sobre un portamuestras que viene siendo una pequeña barra de carbón en forma rectangular para posteriormente ser recubiertas por una capa de grafito.

### **2.2.6.- TERMODESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH<sub>3</sub>. (TPD).**

Esta técnica nos permite conocer tanto la acidez total como la fuerza de los sitios ácidos de un catalizador. La metodología seguida para el tratamiento de las muestras fue la establecida por la Dra. María Elena Llanos del Instituto Mexicano del Petróleo. El

aparato usado es un equipo semiautomatizado de termodesorción programada marca Zeton Altamira (ZA), modelo AMI-3. El procedimiento para el tratamiento de las muestras fue el siguiente:

- 1.- Se colocó 0.1 g de catalizador en un reactor tubular en forma de U de cuarzo.
- 2.- El método se dividió en varias etapas.

a) La muestra es pretratada en calentamiento en flujo de helio ( $30 \text{ cc}^3/\text{min}$ ), para eliminar las sustancias adsorbidas en la superficie. La temperatura se incrementa de manera lineal con una rampa de  $20^\circ\text{C}$  desde temperatura ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$  y se mantiene a esta temperatura durante 340 minutos.

b) Se disminuye la temperatura hasta la temperatura de adsorción del amoníaco ( $100\text{-}150^\circ\text{C}$ ).

c) La muestra se expone entonces al adsorbato haciendo pasar un flujo continuo de la mezcla certificada al 20 % de  $\text{NH}_3$  en He grado UAP, durante 30 minutos para asegurar la saturación.

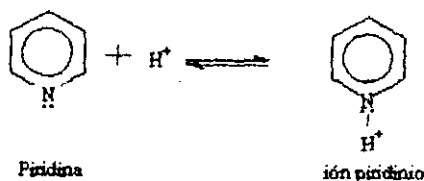
d) A la misma temperatura se hace pasar por la muestra un flujo de helio grado UAP ( $30 \text{ cc}^3/\text{min}$ .) durante 45 minutos para eliminar todo el amoníaco que no este quimisorbido a esta temperatura.

e) Se inicia el calentamiento de la muestra desde  $150^\circ\text{C}$ . hasta  $400^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , haciendo pasar un flujo de helio grado UAP como gas de arrastre el cual se lleva el amoníaco que se desorbe por efecto del incremento de temperatura.

f) La composición del gas es monitoreada cuantitativamente en un detector de conductividad térmica (TCD).

## 2.2.7.- TERMODESORCIÓN DE PIRIDINA (FT-IR-Py).

La quimisorción de piridina seguida por infrarrojo es una técnica útil para la determinación de la presencia y naturaleza de los sitios ácidos de Lewis y de Bronsted. La piridina es una base fuerte que reacciona y elimina los protones. La reacción es:



El ion piridinium ( $PyH^+$ ) en infrarrojo presenta una banda a  $1535-1550\text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1640\text{ cm}^{-1}$ , en contraste la piridina enlazada coordinativamente a SAL presenta bandas características entre  $1440-1460$  y  $1600-1635\text{ cm}^{-1}$ .

La concentración de sitios ácidos de Bronsted (SAB) y sitios ácidos de Lewis (SAL) se determinaron de las áreas de picos de las bandas de  $PyH^+$  y  $PyL$ , y de sus coeficientes de extinción después de la saturación de todos los sitios ácidos en la superficie por el método propuesto por Hughes y White<sup>4</sup>. La información de la fuerza de los SAB y SAL puede ser obtenida de la termodesorción y en el caso de los SAL de la posición de la banda  $PyL$  ya que usualmente la frecuencia se incrementa con la fuerza de los SAL.

Para esta prueba de caracterización se empleó una línea de alto vacío y un equipo FT-IR Nicolet 510. El número de barridos efectuados en la obtención de los espectros dependió de la homogeneidad de la pastilla y se realizaron con un mínimo de 50 y como máximo 200. Todos los espectros se obtuvieron con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para el tratamiento de las muestras se realizó el siguiente procedimiento:

Las muestras se molieron en un mortero de agata y se comprimieron con 13 toneladas para obtenerlas en forma de pastilla. La muestra así preparada se colocó en una celda de vidrio pyrex con ventanas de fluoruro de calcio. Un sistema de calentamiento a base de resistencias controladas por un programador de temperatura

marca WEST modelo 2050 es utilizado para los procesos térmicos aplicados a los materiales. Una vez colocada la celda en el compartimiento de las muestras del espectrofotómetro se realiza un pretratamiento a 400°C en un flujo constante de oxígeno de 50 cc/min durante una hora. En seguida la muestra se enfría al mismo flujo hasta la temperatura ambiente y después se obtiene el espectro. Esto se realiza con la finalidad de extraer el agua de hidratación de las muestras. Después del pretratamiento, se prosigue con la introducción de 14 Torr de piridina en la celda conteniendo la muestra y se mantiene cerrada durante 15 min. para alcanzar el equilibrio de adsorción. Finalmente se desgasifica en vacío de  $10^{-4}$  Torr a las temperaturas de 25, 150, 250, 350 y 450 °C registrando los espectros entre cada temperatura. El espectro de piridina se obtiene utilizándose el espectro de la muestra pretratada como referencia.

### 2.2.8.- ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y TÉRMICO DIFERENCIAL.

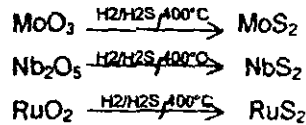
Mediante análisis térmico gravimétrico se detectaron los cambios de peso en las muestras debido a la remoción del surfactante de la estructura hexagonal, mientras que por análisis térmico diferencial se analizaron los efectos exotérmicos y endotérmicos ocasionados por la pérdida de agua, eliminación del agente templante o cambios de fase que pudieran aparecer debido a los metales incorporados en los materiales mesoporosos.

El TGA y el DTA se efectuaron en un analizador térmico Dupont 2000 en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. en el intervalo de temperatura ambiente hasta 1000°C.

### 2.3.- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación de la actividad catalítica se divide en dos partes: la primera es la activación del catalizador, la cual consiste en la transformación de los óxidos metálicos a sulfuros. Para los materiales mesoporosos modificados con diferentes metales

tenemos la transformación de los óxidos de Mo, Nb y Ru a los sulfuros correspondientes de acuerdo a las siguientes reacciones:



Para  $\text{MoO}_3$  tenemos una reducción del  $\text{Mo}^{+6}$  a  $\text{Mo}^{+4}$ .

Para el rutenio no tenemos un proceso óxido-reducción, pero sí para el niobio el cual pasa de un estado de oxidación  $\text{Nb}^{+5}$  a  $\text{Nb}^{+4}$ .

En la segunda parte tenemos propiamente la evaluación de la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. Esta molécula se usa como modelo en la hidrogenólisis de moléculas conteniendo azufre. El esquema de reacción está representado en la figura 2.3.1.

El equipo de reacción donde se realizó tanto la activación del catalizador como las pruebas de actividad consta de tres partes (Fig. 2.3.2.):



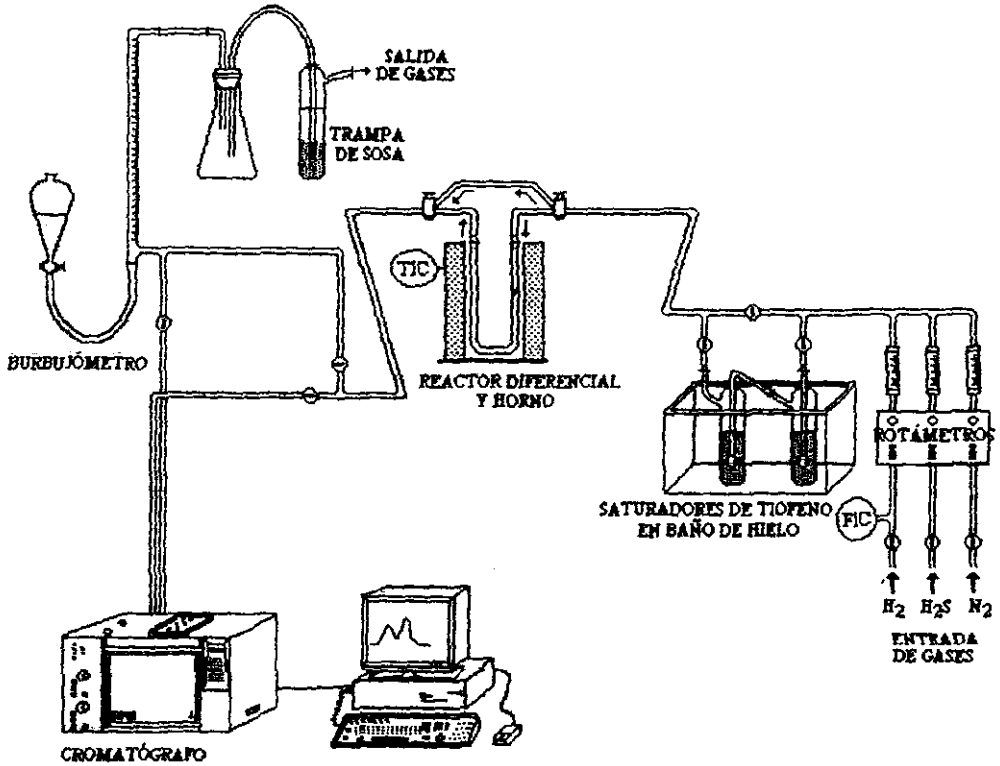


Figura 2.3.2.- Equipo de reacción para efectuar la hidrodesulfuración de tiofeno.

1.- El sistema de alimentación:

Este consta de rotámetros que permiten controlar mediante válvulas de aguja el flujo de gases utilizado; como, nitrógeno y una mezcla de  $H_2S/H_2$  al 15 % a la entrada del sistema. También consta de un medidor de presión diferencial tipo U cuyo líquido es agua, este nos permite medir la presión en la corriente que va de los saturadores hacia el reactor. Los saturadores contienen tiofeno y están conectados en serie inmersos en un baño de hielo en donde se mantienen a una temperatura constante entre 2 y 3 °C. Este sistema nos permite realizar la saturación del  $H_2$  con tiofeno como mezcla reactiva, y es alimentada con un controlador de flujo

másico (FIC) marca Linde que permite controlar el flujo de hidrógeno durante la reacción.

2.- Sistema de reacción.

Este sistema consta de un reactor de vidrio en U con un plato poroso donde se deposita el catalizador, tiene además un termopozo donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno. Como medio de calentamiento se usa un horno cilíndrico el cual consta de un controlador de temperatura marca Philips modelo Plastomatic (TIC). El horno se mueve por medio de un elevador mecánico.

En este sistema se tiene un burbujómetro y una trampa de sosa. El burbujómetro es una probeta graduada por la que se pasa una burbuja de jabón la cual nos permite corroborar el flujo volumétrico del sistema de reacción. Por otra parte la trampa de sosa nos permite atrapar el  $H_2S$  de la corriente que sale del reactor que se formó durante la reacción.

3.- Sistema de análisis de productos:

Este sistema está constituido por una válvula de muestreo automática y un cromatógrafo Hewlett-Packard serie 5850, el cual consta de una columna capilar de sílica HP ultra de 25 m. con un detector de ionización de flama. Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

Temperatura del horno	20°C
Temperatura del inyector	160°C
Temperatura del detector	100°C
Presión de aire	210 kPa.
Presión de Hidrógeno	1 lb/in <sup>2</sup>
Presión del gas de arrastre	40 kPa.

### 2.3.1.-PROCEDIMIENTO PARA LA ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.

- 1.- Pesar 0.25 g. de catalizador y depositarlos en el lecho poroso del reactor.
- 2.- Colocar el termopar en el termopozo del reactor y colocar el horno.
- 3.- Pasar una corriente de nitrógeno mientras se calienta el reactor, a 400 °C (Temperatura de sulfuración) con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min,
- 4.- Alcanzada la temperatura, cambiar el flujo de nitrógeno por la mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> al 15 % con un flujo de 20 cc/min. Se mantiene esta temperatura por 4 hrs.
- 5.- Posteriormente se cambia nuevamente la mezcla H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> por nitrógeno y se comienza la reacción.

### 2.3.2.- PROCEDIMIENTO PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

- 1.- El flujo de N<sub>2</sub> en el reactor a 400 °C se cambia por un flujo de H<sub>2</sub> a 20 cc<sup>3</sup>/min., el cual se hace pasar por los saturadores de tiofeno desviando el flujo por fuera del reactor para tomar la muestra cada 15 minutos de esta corriente de alimentación hasta que sea estable.
- 2.- Se permite el paso del flujo de H<sub>2</sub>/tiofeno por el reactor. Se esperan aproximadamente 5 o 10 minutos antes de tomar la primera muestra.
- 3.- Posteriormente se toman muestras cada 20 minutos hasta alcanzar la estabilidad del catalizador, donde se obtiene una conversión de tiofeno constante.
- 4.- Se realiza el mismo procedimiento anterior para las diferentes temperaturas constantes de reacción (350, 300 y 250 °C).

La velocidad de reacción se evaluó empleando la ecuación para un reactor diferencial, pues el reactor se operó a temperatura, composición y presión constantes.

### 2.3.1.- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S).

La caracterización por reducción a temperatura programada (TPR-S) se aplicó sólo a los materiales utilizados como catalizadores ((52)-Nb-4d-MCM, (52)-Nb-8d-MCM, Nb4/UCI, Nb4/Al-MCM, Nb1/Al-MCM, Nb2/Al-MCM, Ru-MCM, Mo/La-MCM, Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM) con la finalidad de obtener información del tipo de especies presentes ya que su naturaleza y distribución en los materiales mesoporosos influye sobre su actividad catalítica. La caracterización por TPR-S nos permite determinar el grado de reducibilidad del catalizador lo cual está muy ligado con la sulfuración, pues si la sulfuración del catalizador se realiza fácilmente entonces tenemos especies que se reducen fácilmente por lo que su reducción ocurre a temperaturas menores.

Por otra parte, Regina Buffon et al. encontraron que las especies de Nb se reducen a temperaturas entre 420 - 430°C<sup>5</sup>.

A continuación exponemos el procedimiento seguido para la determinación del TPR-S de las muestras.

El equipo utilizado está constituido por un reactor de cuarzo en donde se coloca el catalizador. Un horno tubular regulado por un controlador de temperatura (WEST 3750) que permite calentar el reactor a la temperatura requerida, un espectrofotómetro UV-visible para cuantificar la producción de H<sub>2</sub>S (esto se puede realizar debido a que la concentración de H<sub>2</sub>S es directamente proporcional a la absorbancia, a la longitud de onda trabajada  $\lambda = 200$  nm) y un detector de termoconductividad (TCD) Gow Mac 20-270, el cual permite determinar el consumo de hidrógeno.

La caracterización por esta técnica se realizó inmediatamente después de terminar la prueba de actividad catalítica para cada catalizador, utilizando 0.25 g. de muestra. La caracterización se divide en dos etapas:

- 1) **Pretratamiento:** se coloca la muestra en el reactor de cuarzo, el cual se introduce dentro del horno; se hace pasar a través de la muestra un flujo de Ar a 25 ml/min. y se calienta hasta 300 °C a una velocidad de 10 °C/min y se mantiene a esta temperatura por 30 minutos. Posteriormente se permite que el reactor se enfríe a temperatura ambiente y se cambia el flujo de argón por una mezcla de H<sub>2</sub>/Ar a un flujo de 25 ml/min. para comenzar propiamente el TPR-S.

- 2) TPR-S: Se permite estabilizar el TCD para comenzar el calentamiento de la muestra hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, registrando al mismo tiempo tanto la producción de H<sub>2</sub>S como el consumo de H<sub>2</sub>. Se mantiene la muestra a 1000 °C durante 1 minuto. Posteriormente se permite que el sistema se enfríe hasta temperatura ambiente.

**Bibliografía: Capítulo II**

- <sup>1</sup> Franke O. J. et al. *Stud. Surf. Catal.* 4, (1995), 309-317.
- <sup>2</sup> Delannay Francis. *Characterization of Heterogeneous Catalysts* Marcel Dekker Inc. New York. 1984. 23 pág. .
- <sup>3</sup> Jehng Jih-Mim et al. *Catal. Today*. 16, (1993), 417-426.
- <sup>4</sup> Hughes T. R. Et al. *J. Phys. Chem.* 69, (1965), 2192.
- <sup>5</sup> Buffon Regina et al. *J. of Molecular Catal.* 22, (1997), 151-154.

## CAPÍTULO III

### Análisis de resultados y su discusión

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para las tres series de materiales.

En el análisis de resultados de algunas técnicas de caracterización se incluye la muestra Al-MCM en la serie II por conveniencia. Las propiedades de este material mesoporoso junto con las propiedades de la MCM-41-Si de sílice pura que se muestran en el apéndice A, se tomaron como referencia, ya que ambos materiales presentan características generales que concuerdan perfectamente con estudios realizados por diversos investigadores.

#### 3.1.-DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

##### 3.1.1.- SERIE I.

En la figura 3.1.1 se presentan todos los difractogramas para los materiales mesoporosos de la serie I y se observa que presentan un pico agudo e intenso a ángulos bajos característicos de los materiales tipo MCM-41. Este pico corresponde a la reflexión del plano (100) y aparecen entre  $2\theta = 2.45$  y  $2.65^\circ$ . Adicionalmente dos picos pequeños son observados entre  $2\theta = 4.4$  y  $5^\circ$  que corresponden a las reflexiones (110) y (200)<sup>1</sup>. Estas reflexiones están mejor resueltas para las muestras (52)-Nb-3d-MCM y (52)-Nb-4d-MCM. Esto significa que se obtienen estructuras más ordenadas a tiempos de reacción mayores siendo un tiempo de reacción de 4 días el óptimo, ya que un mayor tiempo de reacción causa un desordenamiento de la estructura.

Analizando el difractograma de la muestra (52)-Nb-8d-MCM se observa que tenemos dos picos característicos a bajo ángulo lo que indica que se podría tener presente estructuras hexagonales con diferente diámetro de poro.

### 3.1.2.-SERIE II

Los difractogramas para esta serie se muestran en la fig 3.1.2. Todas las muestras presentan picos característicos a bajos ángulos confirmando la formación de la estructura hexagonal. Estas reflexiones aparecen entre  $2\theta = 1.8$  y  $3.2^\circ$ , a excepción de la muestra de La-MCM cuya reflexión aparece entre  $2\theta = 1$  y  $1.6^\circ$ , las cuales corresponden al plano (100). Las reflexiones de las muestras son relativamente amplias y asimétricas probablemente debido a la distribución del tamaño de los poros. Por otra parte, cuando los materiales tipo MCM-41 son altamente ordenados vemos reflexiones correspondientes a los planos, (110) y (200),. En esta serie sólo las muestras Ce-MCM y Ru-MCM presentan estas reflexiones. Para la muestra La-MCM se observa un desplazamiento de las reflexiones a ángulos menores con respecto a las demás muestras lo que significa que se tiene un incremento en la distancia interplanar.

Para la muestra Ru-MCM cuya estructura es bastante ordenada, en su difractograma observamos reflexiones adicionales a  $2\theta = 28, 35, 40, 54, 58$  y  $65.5^\circ$ , las cuales son asignadas a dióxido de rutenio presente, esto indica que no hubo incorporación total de este metal en la red de sílice.

Por otro lado, para los metales La, Ce, Sm y Nb no se observaron reflexiones a ángulos mayores para estos óxidos, debido a que se encuentran altamente dispersos. De acuerdo con Figoli N. S. et al.<sup>2</sup>, el lantano se encuentra en forma de una capa bidimensional invisible por DRX a concentraciones arriba de  $8.5 \mu\text{mol La}/\text{m}^2$ , Haddad, George J. et al.<sup>3</sup> también reportaron la ausencia de líneas de difracción para el lantano, aun a altas concentraciones.

### 3.1.3.- SERIE III

En la figura 3.1.3 se presentan los difractogramas de las muestras impregnadas con Nb, las cuales muestran nuevamente picos característicos para una estructura hexagonal a excepción de la muestra Nb<sub>4</sub>/Al-MCM cuya estructura fue destruida, y, la muestra Nb<sub>4</sub>/UCI donde el soporte (UCI) era inicialmente amorfo. De los difractogramas se observa que la impregnación con Nb provocó solamente un pequeño



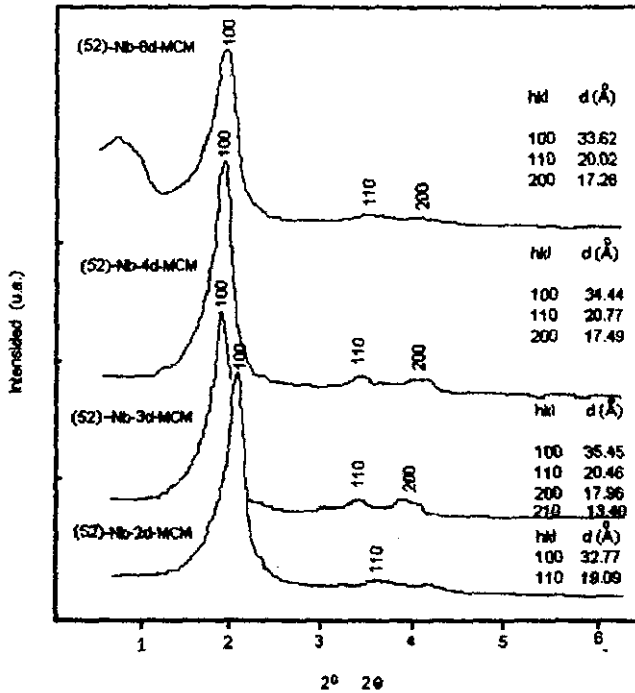


Figura 3.1.1. Difracción de Rayos X para los materiales mesoporosos modificados con Nb

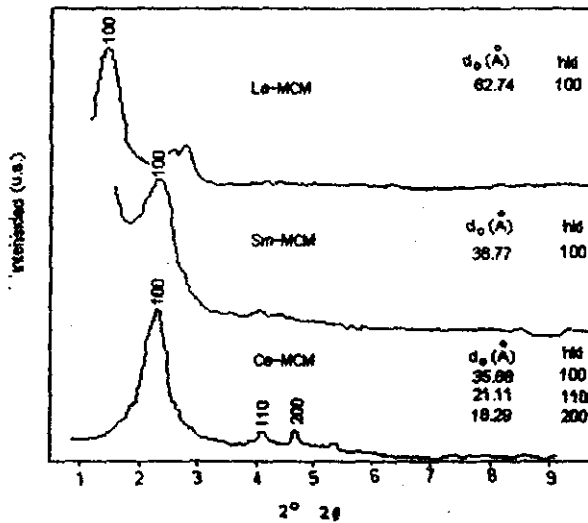


Figura 3.1.2.a. Difracción de Rayos X de los materiales mesoporosos modificados con las tierras raras La, Ce, Sm.

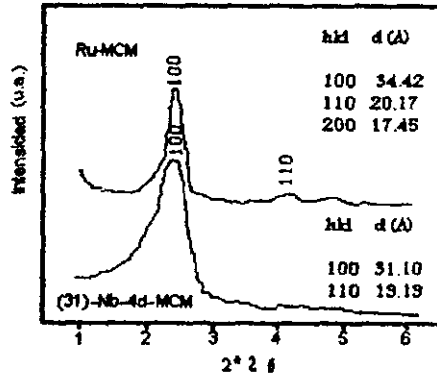


Figura 3.1.2.b. Difracción de Rayos X de los materiales mesoporosos modificados con Nb y Ru.

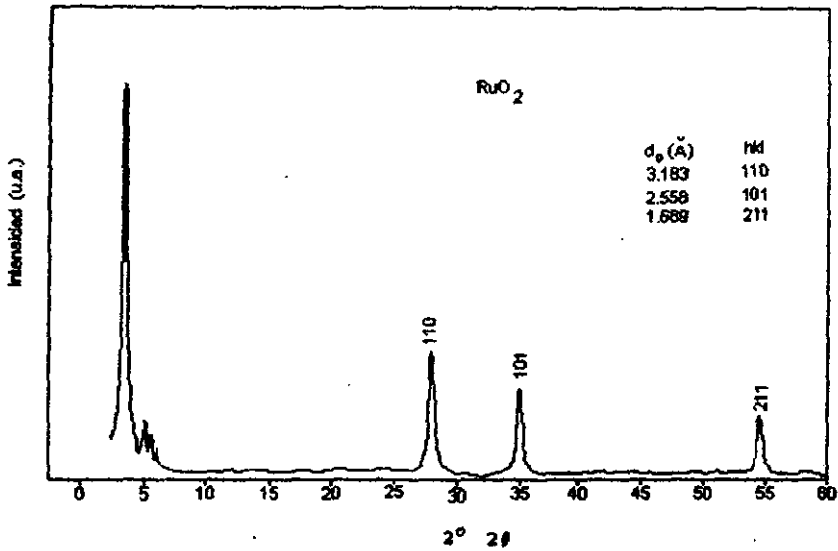


Figura 3.1.2.c. Difracción de Rayos X del Dióxido de Rutenio

desordenamiento en el arreglo hexagonal, ya que las reflexiones a ángulos mayores (110) y (200) no son observadas a diferencia de los materiales usados como soportes (Al-MCM) los cuales presentaban estas reflexiones con una alta definición.

En los difractogramas de las muestras impregnadas con Mo se observó la destrucción completa de la estructura mesoporosa, teniéndose solamente la formación de trióxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ).

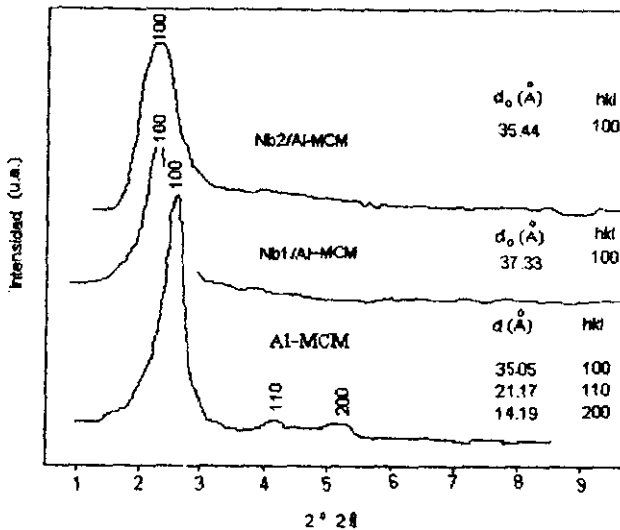


Figura 3.1.3. Difracción de Rayos X de materiales mesoporosos impregnados con Nb y Al.

### 3.2.- ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Las isothermas de adsorción de nitrógeno para las muestras estudiadas (fig.3.2.3) presentan la forma característica de las isothermas de los materiales tipo MCM-41. Estas isothermas son del tipo IV. Consistente con previos estudios<sup>4</sup>, todas las muestras presentan un cambio en sus isothermas para presiones relativas entre 0.12-0.35. Dicho cambio se debe a la condensación de nitrógeno dentro de los mesoporos. Como se observa, este cambio muestra una ligera inclinación, no es un salto vertical como se predice por cálculos teóricos y estudios realizados por simulación en computadora. La ausencia del salto vertical en la isoterma de adsorción se puede explicar observando la ligera heterogeneidad en el tamaño de poro en la muestra. Esta heterogeneidad en la superficie también es debida a su carácter no cristalino.

#### 3.2.1.- SERIE I

Los resultados de distancia interplanar obtenidos por DRX junto con los resultados de BET (Tabla 3.2.1) mostraron que el parámetro de red el cual se obtuvo a partir de la ecuación  $2d_{100}/\sqrt{3}$  (donde  $d_{100}$  corresponde a la distancia interplanar del plano (100)) y el diámetro de poro, son máximos a un tiempo de síntesis de 3 días (fig.3.2.1). Contrario a lo anterior el espesor de la pared de poro presenta un mínimo a un tiempo de síntesis de 3 días (fig.3.2.2). Esto indica que a pesar de que se obtienen estructuras hexagonales para todos los tiempos de reacción, el arreglo estructural y las mejores propiedades físico-químicas típicas de un material tipo MCM-41 corresponde a un tiempo de reacción de 3 días. Esto además es apoyado por los resultados de DRX pues se observan dos picos adicionales entre  $2\theta = 4.4$  y  $5^\circ$  para los materiales tipo MCM-41. Estos picos corresponden a las reflexiones de los planos (110) y (200) y son mejor resueltos para tiempos de síntesis entre 3 y 4 días.

De la tabla 3.2.1 podemos ver que el área específica para todas las muestras a excepción de la (52)-Nb-2d-MCM y (31)-Nb-4d-MCM es menor que para las muestras Al-MCM y MCM-41-Si. No obstante, ambas muestras presentan similitudes texturales lo

que significa que ambas presentan poros con tamaño pequeño (como se observa por DRX) pero con simetría hexagonal.

De lo anterior se aprecia que la muestra (52)-Nb-3d-MCM con un parámetro de celda de 40.90 Å,  $\phi = 30.11$  Å y  $S_g = 683.0$  m<sup>2</sup>/g es la que presenta mejores propiedades características más similares a las presentadas por un material tipo MCM.

**Tabla 3.2.1.- Propiedades texturales de los materiales mesoporosos de la serie I**

Muestra	PP/P <sub>0</sub>	V(cc/g)	$\Phi$ (Å)	$\phi$ (Å)	$\epsilon$ (Å)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>h</sub> (Å)	a <sub>h</sub> (Å)	T. D.
(52)-Nb-2d-MCM	0.25	0.81	20.0	25.66	18.57	1282.9	33.39	38.57	U
(52)-Nb-3d-MCM	0.29	0.43	24.5	30.11	16.40	683.0	35.45	40.90	U
(52)-Nb-4d-MCM	0.27	0.71	23.2	28.5	18.57	1008.8	34.44	38.77	U
(52)-Nb-8d-MCM	0.24	0.65	20.0	27.33	18.82	853.1	33.62	38.82	U

PP/P<sub>0</sub> = Presión relativa  
 V = Volumen Promedio de Poro  
 $\Phi$  = Diámetro de poro  
 $\phi$  = Diámetro promedio de poro  
 $\epsilon$  = Espesor de la pared del poro = a<sub>h</sub> -  $\phi$

S<sub>g</sub> = Área Específica  
 d<sub>h</sub> = Distancia Interplanar  
 a<sub>h</sub> = Parámetro de red = 2d/√3 (simetría hexagonal)  
 T.D. = Tipo de distribución

**3.2.2.- SERIE II.**

Para las muestras de esta serie, de la tabla 3.2.2. se observa que su diámetro de poro y el punto de inflexión del cambio en sus isotermas para un intervalo de presiones de 0.12-0.35, presentan valores similares a los valores presentados por la muestra Al-MCM. En contraste, las muestras (31)-Nb-4d-MCM y Ru-MCM presentan estos valores más bajos a los presentados por la muestra Al-MCM.

En la figura 3.2.3.2 para la serie II, no se observa histéresis a baja presión a excepción de la muestra Ru-MCM, esto significa que estas muestras poseen poros mejor ordenados presentando un tamaño homogéneo. Además la distribución de poros de estas muestras, a excepción de la muestra Ru-MCM, es bimodal (fig.3.2.4.2) indicando la histéresis observada a alta presión que corresponde a los macroporos entre partículas presentes.

Por otra parte, el área específica para las muestras de La-MCM, Ce-MCM y Sm-MCM es menor a la presentada por las demás muestras. Esto podría ser debido a que tenemos tanto macroporos entre partículas como mesoporos indicando que la estructura hexagonal no es obtenida completamente sino que tenemos partes de silicio-metal o silicio puro aglomeradas.

**Tabla 3.2.2.-Propiedades texturales de los materiales mesoporosos de la serie II**

Muestra	PP <sub>0</sub>	V(cc/g)	Φ (Å)	ψ(Å)	ε(Å)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>0</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	T.D.
La-MCM	0.29	0.88	24.5/480	51.39	47.95	689.1	62.74	72.45	B
Ce-MCM	0.29	0.55	25/315	65.12	18.45	336.0	37.83	43.45	B
Sm-MCM	0.29	0.75	24.5/400	50.19	18.95	605.7	37.83	43.45	B
(31)-Nb-4d-MCM	0.20	0.83	22/350	24.86	13.39	1351.1	31.1	35.39	B
Ru-MCM	0.23	0.70	20	32.74	19.74	856.5	34.42	39.74	U
Al-MCM	0.29	1.02	24.5/480	45.55	16.69	968.32	35.85	41.39	B

**Tabla 3.2.3.-Propiedades texturales de los materiales mesoporosos de la serie III**

Muestra	PP <sub>0</sub>	V(cc/g)	Φ (Å)	ψ(Å)	ε(Å)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>0</sub> (Å)	a <sub>0</sub> (Å)	T.D.
Nb1/Al-MCM	0.295	0.76	25/525	38.47	15.92	924.2	35.44	40.9	B
Nb2/Al-MCM	0.28	1.05	24.5/500	46.11	18.10	794.9	37.33	43.0	B
Nb4/Al-MCM	—	0.01	25/600	38.84	—	10.45	Amorfo	—	B

PP<sub>0</sub> = Presión relativa

V = Volumen Promedio de Poro

Φ = Diámetro de poro

ψ = Diámetro promedio de poro

ε = Espesor de la pared del poro = a<sub>0</sub> - Φ

S<sub>g</sub> = Área Específica

d<sub>0</sub> = Distancia Interplanar

a<sub>0</sub> = Parámetro de red = 2d<sub>0</sub> / √3 (simetría hexagonal)

TD = Tipo de distribución

Por otro lado las muestras (31)-Nb-4d-MCM y Al-MCM presentan un espesor de pared y un diámetro de poro muy similar. Sin embargo, para las muestras La-MCM, Ce-MCM, Sm-MCM y Ru-MCM el espesor de pared es mayor que el presentado por la muestra Al-MCM aunque el diámetro de poro es similar. Esto se debe a que el espesor de la pared es el resultado de la sustracción del diámetro de poro del parámetro de celda. Sin embargo, el parámetro de celda es obtenido a su vez de la distancia interplanar, la cual es el promedio de los mesoporos y los macroporos presentes, y, observando la distribución de poros de las muestras La-MCM, Ce-MCM, Sm-MCM y Ru-MCM vemos que tenemos una mayor cantidad de macroporos entre partículas en estas (esto se observa de la forma de la curva de distribución de volumen adsorbido) en comparación con las muestras Al-MCM y (31)-Nb-4d-MCM. Esto indica que el parámetro de celda es un promedio de estos macro y mesoporos presentes el cual será mayor para los materiales mesoporosos modificados con las tierras raras y Ru y por consiguiente la diferencia a<sub>0</sub> - ψ será mayor..

Estos resultados nos indican una mayor destrucción de la estructura hexagonal cuando se realiza la síntesis de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras y Ru en comparación si la síntesis se realiza con Nb y Al. . Además el espesor de la pared para la muestra La-MCM es tres veces mayor al espesor de las demás

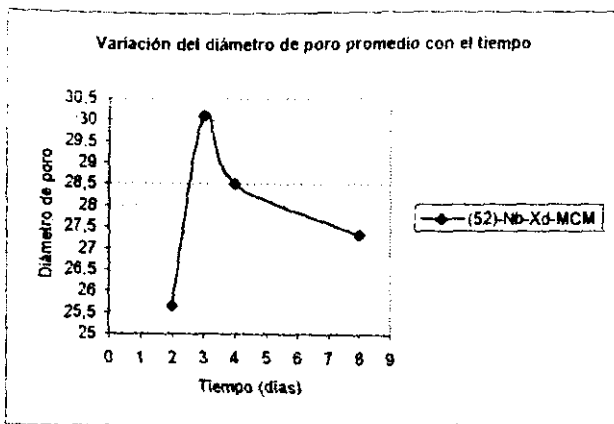


Figura 3.2.1.- Variación del diámetro de poro con el tiempo de síntesis para los materiales mesoporosos modificados con Nb.

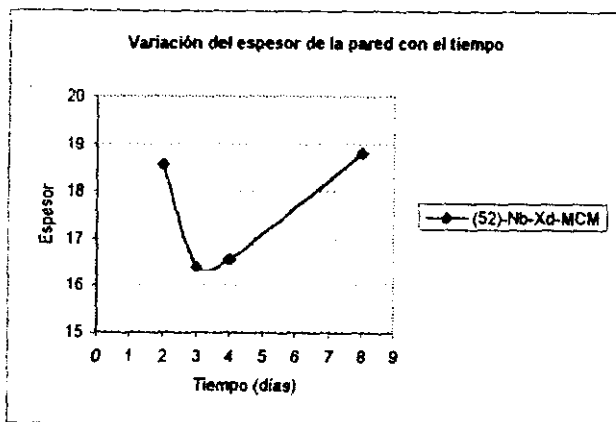


Figura 3.2.2.- Variación del espesor de la pared del poro con el tiempo de síntesis para los materiales mesoporosos modificados con Nb.

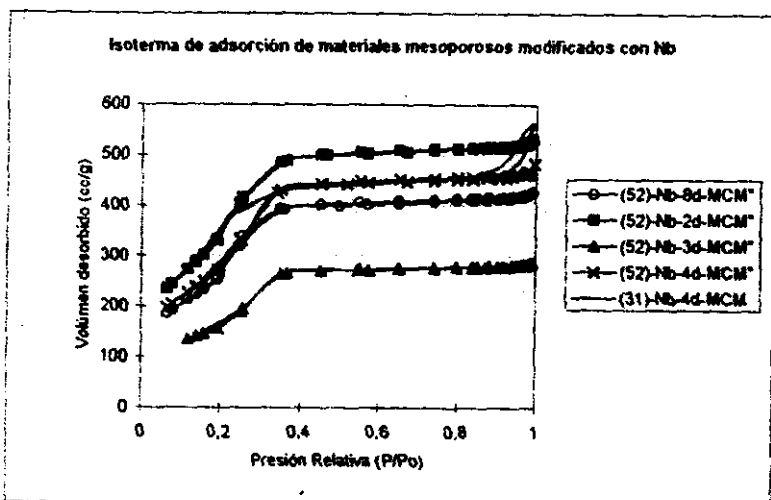


Figura 3.2.3.1.- Isotermas de adsorción de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

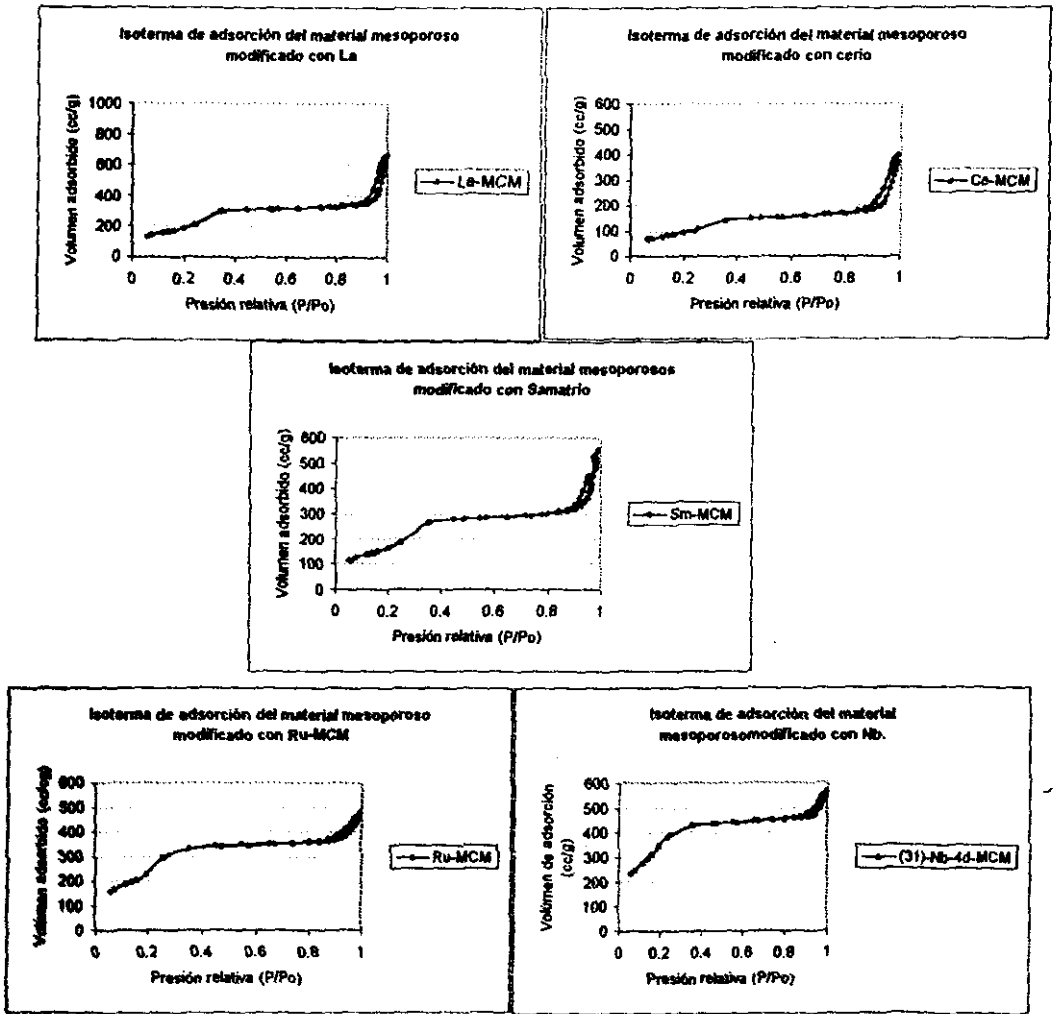


Figura 3.2.1.2.- Isotermas de adsorción de las muestras de la serie II.



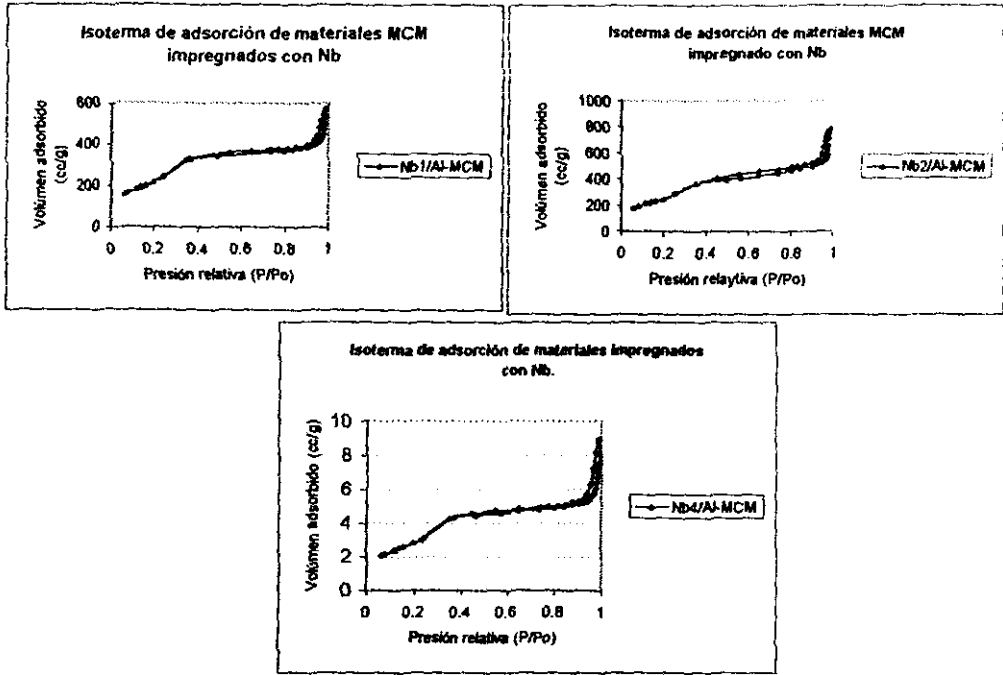


Figura 3.2.3.3.- Isotermas de adsorción de las muestras de la serie III

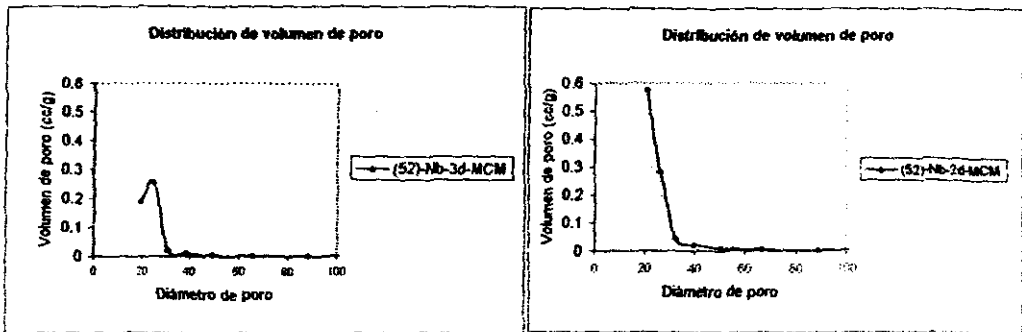


Figura 3.2.4.1.- Distribución de volumen de poro de las muestras impregnadas con Nb.

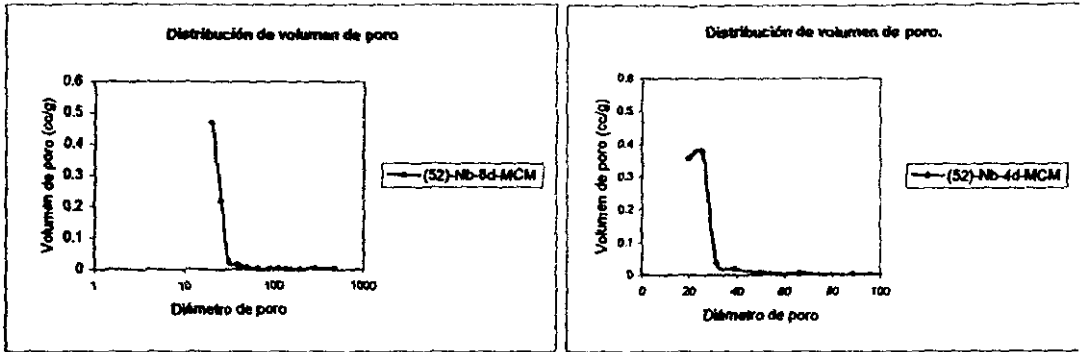


Figura 3.2.4.1.- Distribución de volumen de poro de las muestras de la serie I

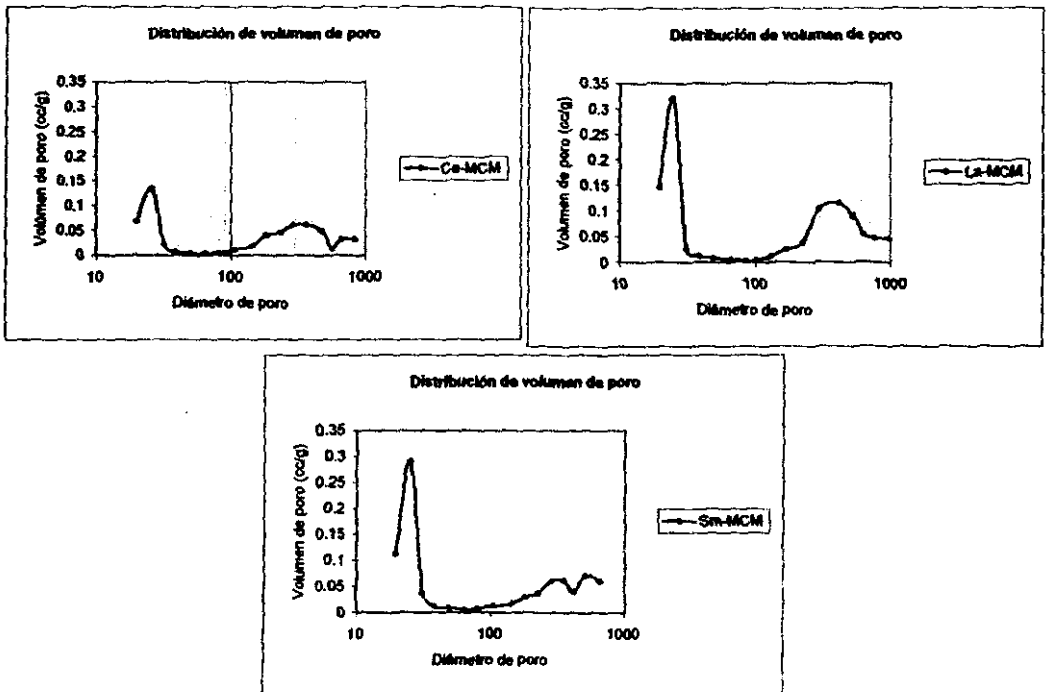


Figura 3.2.4.2.- Distribución de volumen de poro de las muestras de la serie II

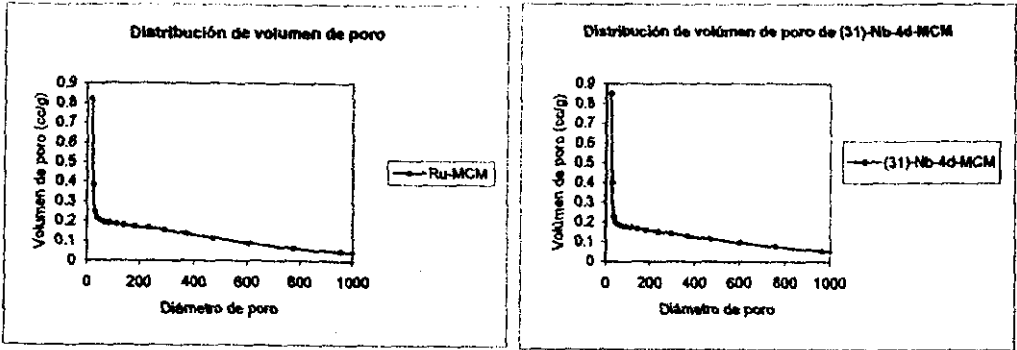


Figura 3.2.4.2.-Distribución de volumen de poro de las muestras de la serie II.

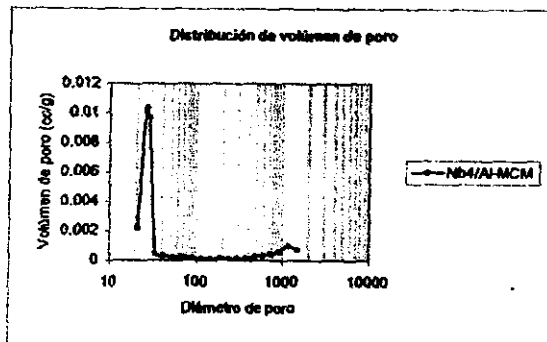
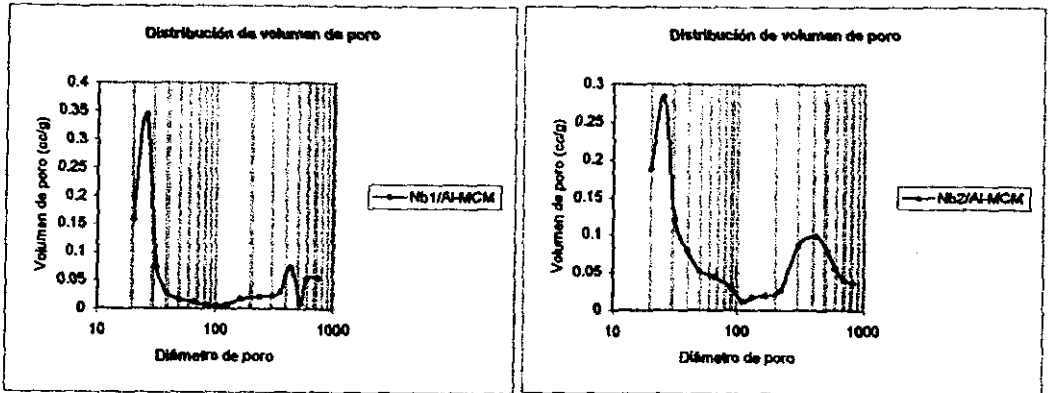


Figura 3.2.4.3.-Distribución de volumen de poro de las muestras de la serie III.

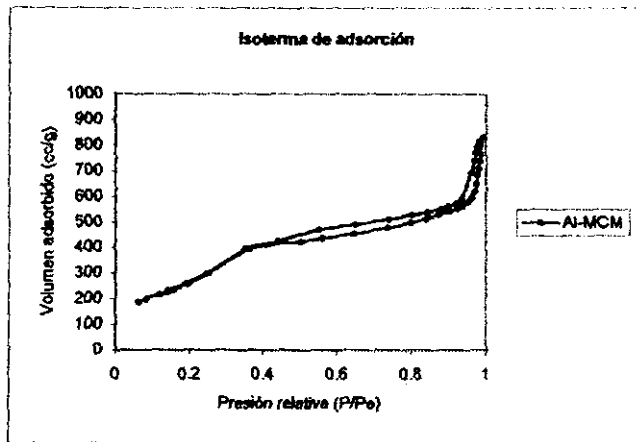


Figura 3.2.3.2.b.- Isoterma de adsorción del material mesoporoso modificado con Al.

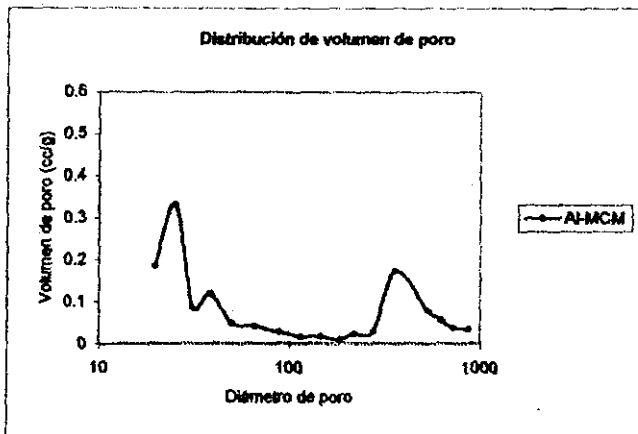


Figura 3.2.4.1.b.- Distribución de volumen de poro del material mesoporoso modificado con Al.

muestras esto puede ser debido a el tipo de precursor empleado (acetato de lantano), ya que el acetato al ser un compuesto orgánico se integra con el surfactante en la formación de micelas incrementando su volumen, esto permitió que se obtuvieran diámetros de poro similares a los presentados por las demás muestras.

El ión acetato con carga negativa compete con las especies de silicato en la reacción con las especies positivas de surfactante lo cual causa que mientras esta etapa sucede (etapa 1 fig. 1.2.5.b), las micelas que ya están formadas y rodeadas por las especies de silicato sigan condensando (etapa 3 fig. 1.2.5.b), incrementando el espesor de la pared del arreglo hexagonal. Como se verá más adelante este fenómeno también se presenta en los materiales mesoporosos modificados con Nb ya que empleamos como precursor un agente orgánico (etóxido de Nb). Sin embargo, en estos materiales no tenemos un incremento en la pared del poro debido al tiempo de reacción empleado en estos materiales. Esto se mencionará más detalladamente más adelante.

Hay que tener presente que este fenómeno no se presentó en las muestras modificadas con Ce, Sm, Al y Ru lo cual pudo ser causa de emplear precursores inorgánicos en la mezcla de síntesis.

METAL	RADIO IÓNICO (Å)
Nb <sup>5+</sup>	0.74
Si <sup>4+</sup>	0.41
Ru <sup>3+</sup>	0.77
La <sup>3+</sup>	1.06
Ce <sup>3+</sup>	1.03
Sm <sup>3+</sup>	0.96

Tabla 3.2.4.- Radios iónicos de los metales empleados en la modificación de los materiales mesoporosos.

### 3.2.3.- Serie III:

Para la serie III, en las muestras impregnadas con Nb (fig. 3.2.3.3), no se observa cambio significativo en sus propiedades texturales en comparación a las del material usado como soporte (Al-MCM), a excepción de la muestra Nb4/Al-MCM cuya estructura fue destruida, disminuyendo sustancialmente su área específica. De igual

forma la muestra Nb4/UCI disminuye su área específica teniéndose un colapso entre sus poros. Se puede observar de la tabla 3.2.3 que tanto el punto de inflexión en el cambio de la isoterma en el intervalo de presiones de 0.12-0.3, como el diámetro de poro para las muestras Nb1/Al-MCM y Nb2/Al-MCM son similares al material usado como soporte (Al-MCM). Sin embargo, la impregnación del soporte provocó obstrucción de los poros dando lugar a una destrucción parcial de la estructura hexagonal observándose un decremento en el área específica en los materiales impregnados. Este deterioro estructural aumenta conforme la carga metálica se incrementa al 4% de Nb, lo cual se puede apreciar tanto en el decremento en el área específica (Nb4/Al-MCM  $S_g = 10.44 \text{ m}^2/\text{g}$ ) como en el volumen de poro ( $V = 0.01 \text{ cc/g}$  para Nb4/Al-MCM), teniéndose un incremento en la distancia interplanar que indica que se produce una parcial destrucción de los canales hexagonales.

Para las muestras impregnadas con molibdeno, como se mencionó anteriormente, la estructura se destruye y por consiguiente su área específica decrece. De estudios realizados por Ramírez S. J. et al.<sup>5</sup> encontraron que la impregnación de los materiales mesoporosos con molibdeno provocaba la destrucción de la estructura aún con cargas muy pequeñas.

### 3.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM)

Esta técnica se aplicó para todas las muestras a excepción de la serie III, ya que por DRX se confirmó su estructura hexagonal.

En las micrografías 3.3a-j mostramos para cada una de las muestras la microestructura a diferentes ampliaciones y se observa el arreglo de los poros en forma hexagonal para cada una de ellas. Además, se anexan los patrones de difracción obtenidos mediante el programa *Image Pro Plus*. Junto a cada patrón de difracción mostramos los índices de Miller.

Como se puede apreciar, en las micrografías obtenidas a menor aumento, la mayoría de las fotos presenta líneas paralelas equidistantes, en otras apreciamos manchas más oscuras a diferentes contrastes en las cuales no se aprecia ningún tipo

de estructura específica; sin embargo, de acuerdo con A. Chenite et al.<sup>6</sup> esto no implica que sólo una parte del material presente la estructura hexagonal.

De las micrografías 3.3.a a 3.3.d correspondientes de las muestras de la serie I, observamos en la micrografía 3.3.d. de la muestra (52)-Nb-8d-MCM dos tipos de estructuras la cúbica y la hexagonal.

Para las muestras de la serie II, Sm-MCM y Ru-MCM se obtuvieron patrones de difracción correspondientes a los cristales de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  y  $\text{RuO}_2$ . Para el óxido de samario, tenemos un patrón hexagonal mientras que para los cristales de  $\text{RuO}_2$  tenemos una estructura tetragonal.

Estos resultados son consistentes con los reportados por Doway et al.<sup>7</sup> quienes indican que para el  $\text{RuO}_2$  se obtiene una estructura tetragonal con parámetros de celda  $a = 4.4906$  y  $c = 3.1064$  Å. Aunque el óxido de cerio y el óxido de La no lograron ser observados en el material mesoporoso, se supone la formación de éstos debido a que el  $\text{CeO}_2$  y el  $\text{La}_2\text{O}_3$  corresponden a la estequiometría más estable debido a la favorable configuración electrónica del ion  $\text{Ce}^{+4}$  y del ion  $\text{La}^{+3}$ . El  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  es de hecho, preparado únicamente con dificultad por reducción extendida del  $\text{CeO}_2$  a altas temperaturas o por descomposición a vacío de ciertas sales y se oxida fácilmente en aire a dióxido<sup>8</sup>.

### 3.4.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Con el fin de verificar que la composición química de los catalizadores preparados corresponde a lo calculado teóricamente se realizó un análisis semi cuantitativo global para todas las muestras. En la tabla 3.4.1 se muestra los resultados del análisis por EDAX, y se observa que estos son muy similares a los que se calcularon teóricamente.

La morfología de las muestras se observa en las micrografías 3.4.-a-i.

Para las muestras de la serie I se observa una completa homogeneidad en su superficie, para la muestra (52)-Nb-4d-MCM se observan partículas de forma hexagonal mientras que para la muestra (52)-Nb-8d-MCM se observan partículas de forma rectangular (micrografías 3.4b-c).

En la serie II las muestras La-MCM, Sm-MCM y Ce-MCM presentan una aglomeración del metal en su superficie, dichos aglomerados se encuentran homogéneamente distribuidos. A diferencia de las muestras de Sm-MCM y Ce-MCM, la muestra La-MCM presenta cristalitas altamente dispersos de una manera muy similar a las muestras de Ru-MCM y Al-MCM (micrografías 3.4h-i). La muestra de (31)-Nb-4d-MCM presenta completa homogeneidad al igual que las muestras de la serie I.

Las técnicas anteriores solo nos permiten determinar con seguridad si la estructura típica de los materiales ordenados MCM-41 fue obtenida, pero no nos permite confirmar la incorporación de un metal determinado. Por SEM, podemos apreciar que en las muestras La, Ce, Sm, Ru y Al parte del metal se encuentra sobre la superficie de la estructura de sílice. Además resultados de DRX mostraron la formación de ciertos óxidos metálicos. Sin embargo, a pesar de que otros óxidos no pudieron apreciarse por DRX esto no implica que estos se hayan incorporado en la red.

De esta forma, de lo anteriormente dicho, suponemos que podríamos decir que la incorporación del metal en la red de sílice es más favorecida cuando se emplea Nb que cuando se emplean La, Ce, Sm y Ru. Pero para confirmar esta aseveración es necesario el empleo de otras técnicas como se verá más adelante.

Para la serie III las muestras impregnadas mostraron ser completamente heterogéneas, ya que se observó un aglutinamiento de partículas, incrementándose este efecto cuanto mayor es la carga metálica.

Tabla 3.4.1.- Análisis químico cuantitativo realizado por SEM

MUESTRA	SEM	% TEÓRICO
(52)-Nb-2d-MCM	2.52	2.88
(52)-Nb-3d-MCM	2.44	2.88
(52)-Nb-4d-MCM	2.92	2.88
(52)-Nb-8d-MCM	2.52	2.88
(31)-Nb-4d-MCM	4.82	4.87
Ru-MCM	5.45	5.15
La-MCM	6.22	6.83
Ce-MCM	6.53	6.88
Sm-MCM	6.94	7.35
Al-MCM	2.14	2.88
Nb1/Al-MCM	1.05	1.00
Nb2/Al-MCM	2.19	2.00
Nb4/Al-MCM	4.08	4.00



(52)-Nb-2d-MCM



Figura 3.3.a Micrografía de la muestra (52)-Nb-2d-MCM en la cual observamos su distribución a baja amplificación.

(52)-Nb-4d-MCM

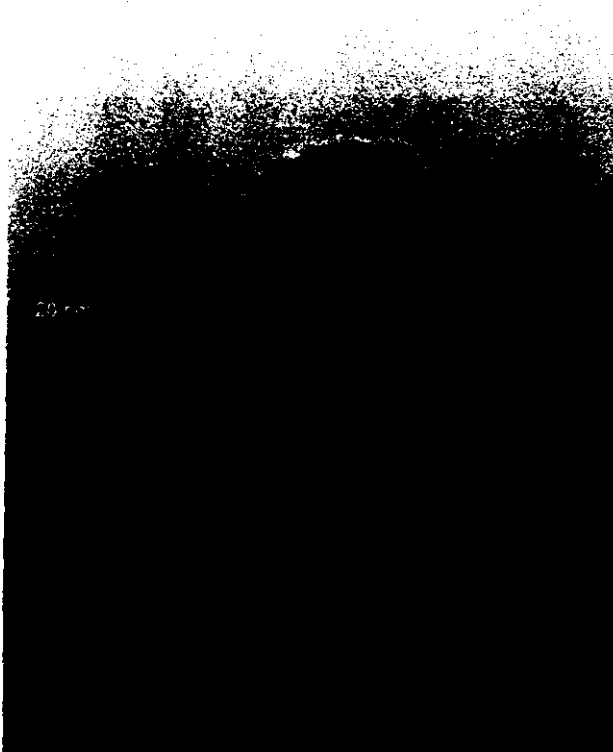


Figura 3.3.b Micrografía de la muestra (52)-Nb-4d-MCM mostrando su estructura hexagonal.

(52)-Nb-8d-MCM



(52)-Nb-8d-MCM

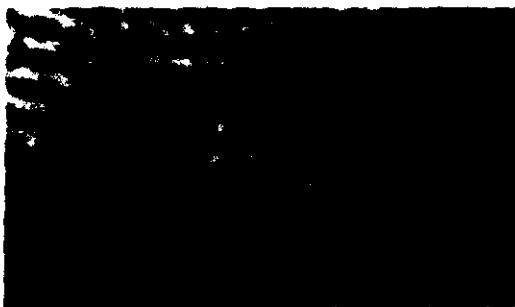


Figura 3.3.d Micrografías de la muestra (52)-Nb-8d-MCM.

En la parte superior observamos su distribución a baja amplificación. En la segunda micrografía de la parte superior tenemos una transición de fase hexagonal-cúbica.

En la parte inferior a la izquierda tenemos una amplificación de la micrografía anterior y en la parte inferior derecha se observa el patrón de difracción obtenido para esta micrografía.

(52)-Nb-8d-MCM



(52)-Nb-8d-MCM



(31)-Nb-4d-MCM

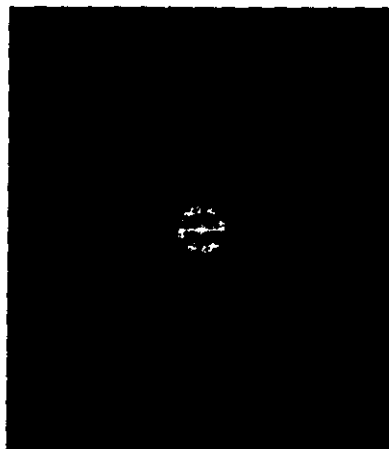
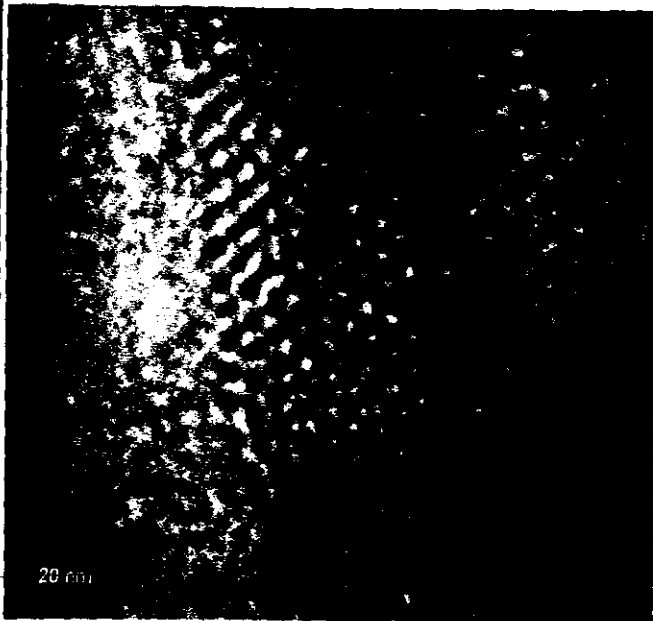
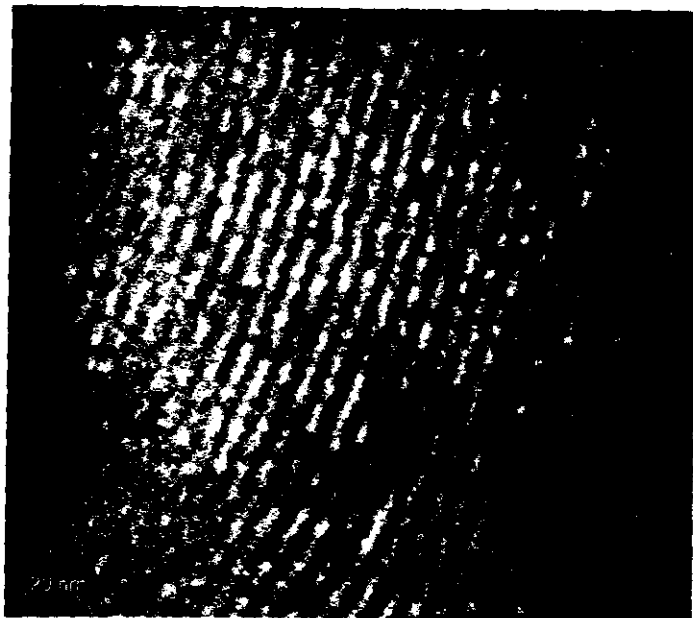


Figura 3.3.i Micrografia de la muestra (31)-Nb-4d-MCM.  
Arriba estructura hexagonal y su patrón de difracción.  
Abajo tenemos la misma estructura hexagonal con diferente orientación.

(31)-Nb-4d-MCM



La-MCM

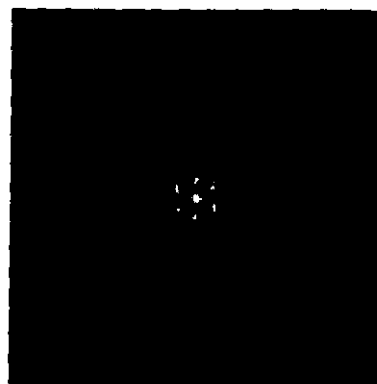


Figura 3.3.e Micrografía de la muestra La-MCM.  
Arriba estructura hexagonal y su patrón de difracción.  
Abajo tenemos la misma estructura hexagonal con diferente orientación

La-MCM



La-MCM



Figura 3.3.e.2 Micrografías de la muestra La-MCM  
En las siguientes micrografías observamos su distribución a baja empificación

La-MCM



Ce-MCM

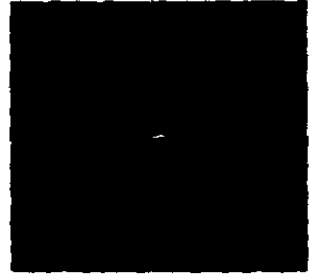
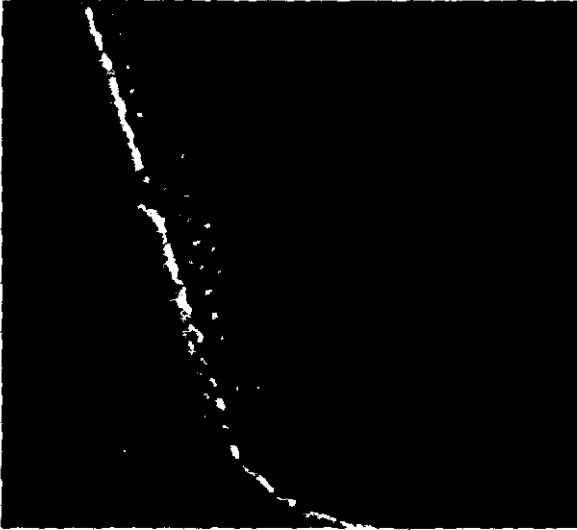
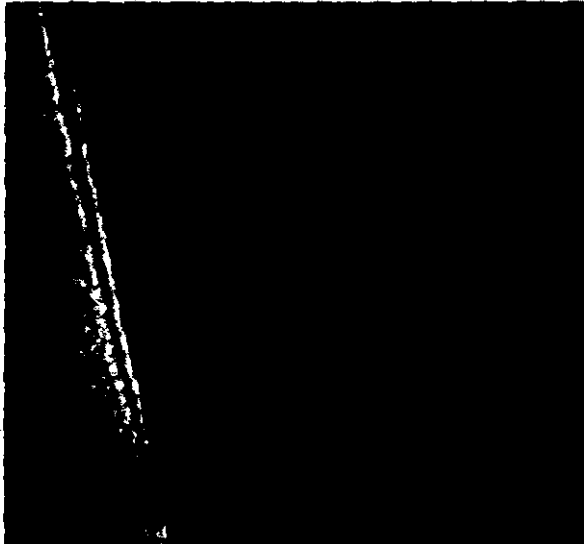


Figura 3.3.f. Micrografía de la muestra Ce-MCM.  
Arriba estructura hexagonal y su patrón de difracción.  
Abajo tenemos la misma estructura hexagonal con diferente orientación

Ce-MCM



Sm-MCM



Figura 3.3.g Micrografía de la muestra Sm-MCM.  
Arriba a la izquierda tenemos estructura hexagonal y a la derecha su patrón de difracción.  
Abajo a la izquierda tenemos la misma estructura hexagonal en una zona distinta,  
y a la derecha tenemos la misma estructura hexagonal pero con diferente orientación.

Sm-MCM



Sm-MCM



Sm-MCM

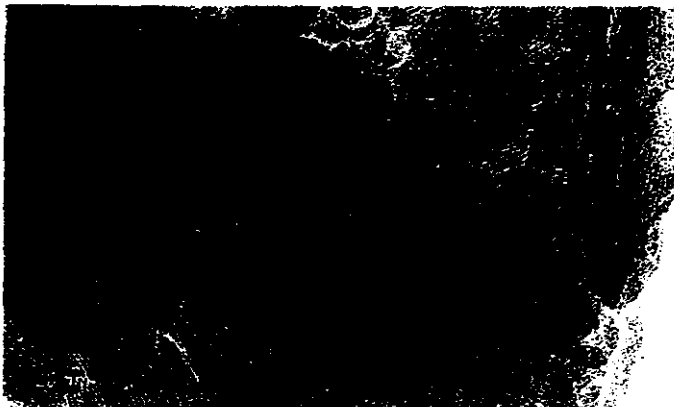
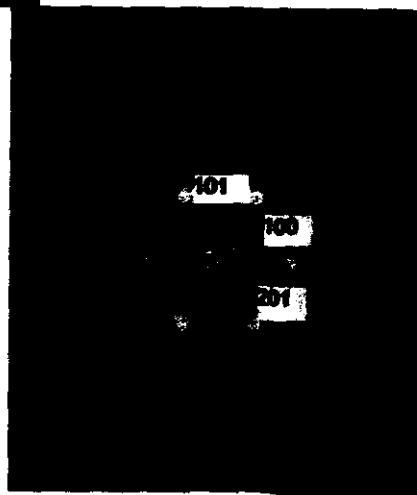


Figura 3.3.g.2 Micrografía de la muestra Sm-MCM, en la cual observamos su distribución a baja ampliación. En la parte inferior observamos un cristal correspondiente al compuesto Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su patrón de difracción.

Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





Ru-MCM

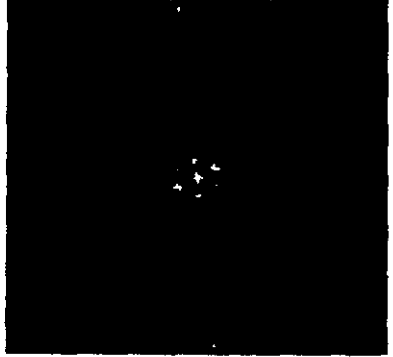


Figura 3.3.h Micrografía de la muestra Ru-MCM. Estructura hexagonal y su patrón de difracción. Abajo tenemos la misma estructura hexagonal con diferente orientación.

Ru-MCM



Ru-MCM

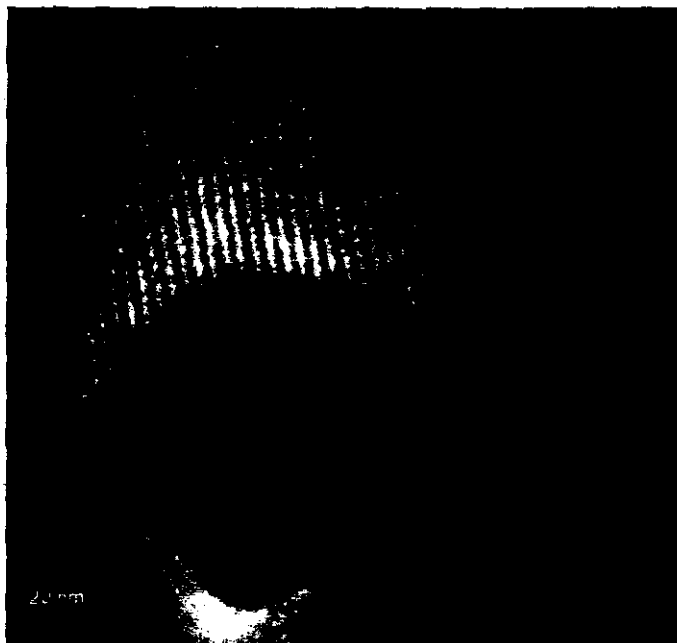
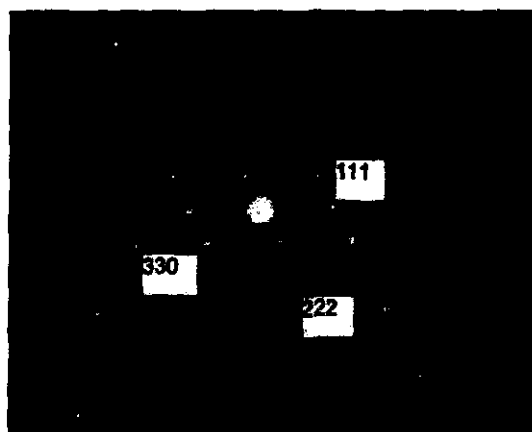


Figura 3.3.h.2 Micrografía de la muestra Ru-MCM.  
Arriba se muestra una partícula de RuO<sub>2</sub> sobre la red de sílice.  
Abajo se muestra su patrón de difracción observándose una estructura tetragonal.

RuO<sub>2</sub>





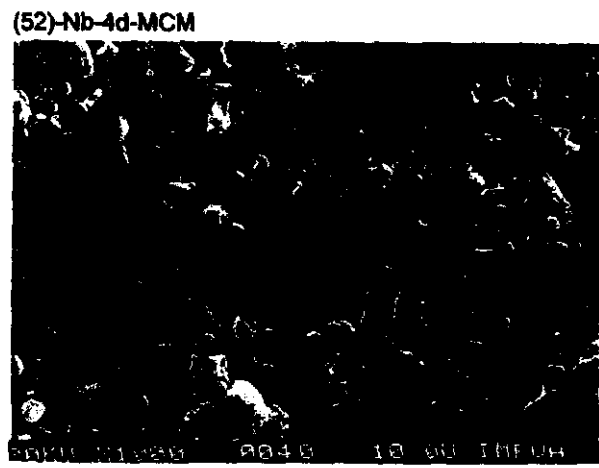
(52)-Nb-2d-MCM

Figura 3.5.a Micrografias de la muestra (52)-Nb-2d-MCM mostrando su topografía general.

(52)-Nb-4d-MCM



Figura 3.5.b Micrografia de la muestra (52)-Nb-4d-MCM mostrando su topografía general. Como se observa se tienen partículas con forma hexagonal.



(52)-Nb-8d-MCM



Figura 3.5.c Micrografia de la muestra (52)-Nb-8d-MCM mostrando su topografía general y se observan algunas partículas de forma rectangular.

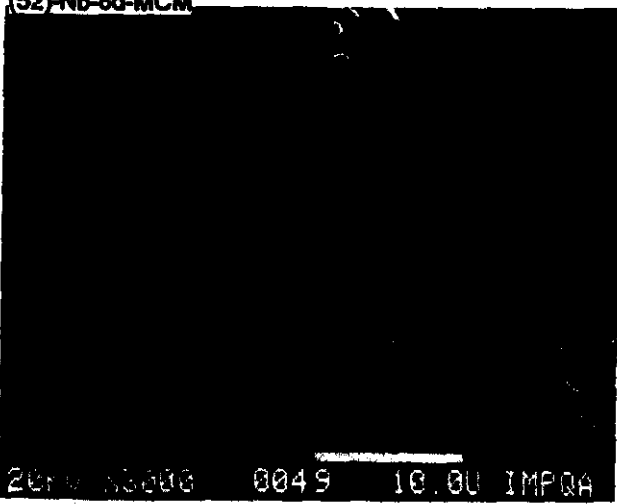


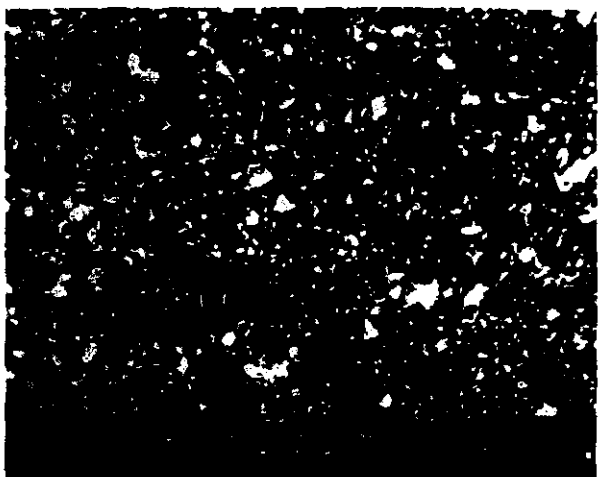


Figura 35 b 2. Ampliación de la micrografía 3.5.b donde se muestra la topografía de la muestra (52)-  
5244 MCM. Como se observa se tienen partículas con forma hexagonal.



(31)-Nb-4d-MCM

Figura 3.5.g Micrografia de la muestra (31)-Nb-4d-MCM mostrando su topografía general.



Ru-MCM

Figura 3.5.h Micrografia de la muestra Ru-MCM mostrando su topografía general.



Al-MCM

Figura 3.5.i Micrografia de la muestra Al-MCM mostrando su topografía general.

### 3.4.- RESUMEN

Analizando los resultados de las técnicas anteriores tenemos lo siguiente:

De la caracterización de los materiales por DRX, BET y Microscopia podemos apreciar la obtención de la estructura hexagonal típica de los materiales tipo MCM-41.

Por DRX se encontró que para tiempos de reacción de 3 y 4 días se obtienen muestras con alta estabilidad y orden ((52)-Nb-4d-MCM), después de ese periodo este orden disminuye efecto que viene acompañado por un decremento en el volumen de poro. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Avelino Corma et al.<sup>9</sup> y Xiu S. Zhao et al<sup>3</sup> ya que encontraron que en la síntesis de materiales tipo MCM-41 cuando se emplean periodos de reacción largos se obtienen muestras con poros altamente ordenados después de este periodo este orden disminuye

Observamos por el método BET que conforme aumenta el tiempo de síntesis (3 y 4 días) tenemos valores máximos para el parámetro de celda y el diámetro de poro, lo cual esta de acuerdo con lo anterior obteniéndose materiales mejor ordenados. Sin embargo, el área específica disminuye, siendo que se debería de tener un área específica mayor. Esto puede ser debido a que durante el proceso de síntesis (paso 2 fig. 1.2.5.b), el  $Nb^{+5}$  reacciona con los oxígenos de la red de sílice integrándose así en la estructura. Sin embargo, el proceso de condensación no ha terminado, mientras se forma el arreglo hexagonal, de tal modo que tenemos una competencia entre el proceso de condensación y la reacción del  $Nb^{+5}$  con los oxígenos de la estructura de sílice. Esto, altera la rapidez de formación de la estructura hexagonal lo cual causa que el área disminuya. Además de lo anterior, debemos tener presente que el precursor de Nb empleado en la síntesis (etóxido de Nb) es un compuesto orgánico que al ionizarse en solución y formar los iones  $Nb^{+5}$  y etoxi, el  $Nb^{+5}$  como ya mencionamos reacciona con las especies de sílice en solución, en contraste (fig.1.2.5.b.) las especies de silicio y los grupos etoxi compiten por reaccionar con las especies de surfactante positivas. Lo cual provoca que parte de la mezcla de síntesis forme el arreglo hexagonal pero no completamente, debido a que no se tiene el tiempo necesario para realizarlo, disminuyendo el área específica del material mesoporo.

.....

Otra explicación alternativa a la disminución del área específica del material mesoporoso, sería la formación de pequeñas partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  obstruyendo los poros hexagonales de la estructura lo cual causa una disminución del área específica.

A. Corma et al. han encontrado que largos tiempos de síntesis les permite incrementar el diámetro de poro de los materiales tipo MCM-41. Sin embargo su área disminuye.

Por otro lado, la formación de la estructura cúbica en la muestra (52)-Nb-8d-MCM no es observada por DRX. Esto puede ser debido a que la cantidad de material que presenta esta estructura es muy pequeña y la mayor parte del material está formado por poros ordenados formando un arreglo hexagonal.

.....  
Sin embargo, mediante las técnicas HREM y SEM se observan dos estructuras una hexagonal y otra cúbica. Adicionalmente, fotos obtenidas de SEM (micrografía 3.5.c) para la muestra (52)-Nb-8d-MCM muestra claramente partículas de forma rectangular. De estudios recientes<sup>10</sup> se sabe que la síntesis de la MCM-48 puede requerir largos tiempos de calentamiento. Un factor importante en la formación de este tipo de estructura es la presencia de etanol<sup>11</sup>. Para la muestra (52)-Nb-8d-MCM se pensaría que el tiempo de reacción fue el suficiente para que se produjera el etanol necesario en la vecindad de la interface orgánica-inorgánica. Con el calentamiento el etanol se introduce dentro de la región orgánica lo que provoca que el sistema tenga una transición de fase hexagonal-cúbica.

El difractograma en la figura 3.1.1 de la muestra (52)-Nb-8d-MCM no representa la fase cúbica, esto puede ser debido a que solo una pequeña parte del material presenta esta estructura mientras que la mayor parte del material presenta una estructura hexagonal de tal modo que esta última estructura cubra la estructura cúbica y no permita su detección por DRX. En este difractograma los dos picos observados a bajos ángulos pueden ser de dos estructuras hexagonales con diferente diámetro de poro. Sin embargo, contrario a los resultados de distribución de volumen de poro se observa que la muestra es unimodal, por lo cual sólo por HREM y SEM se pudo detectar la estructura cúbica.

Para las muestras de la serie II todas mostraron difractogramas característicos de la estructura hexagonal típica de los materiales tipo MCM-41; además, para la

muestra Ru-MCM se observó un difractograma característico de la formación de  $\text{RuO}_2$ . Este también se pudo detectar por HREM obteniéndose su patrón de difracción. No obstante, a pesar de que por DRX no se pudo detectar ninguno de los otros óxidos metálicos, por HREM se pudo detectar el óxido de Sm.

Para el caso de la muestra (31)-Nb-4d-MCM esta no presentó óxido metálico debido a que se encontró homogéneamente distribuido y probablemente se encuentre incorporado en la red el material mesoporoso. En cambio para los metales Ru, La, Ce y Sm estos se encuentran en gran parte en forma de metal extrared.

### 3.6.- ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FT-IR).

Las bandas de IR son usualmente asignadas de acuerdo con la propuesta hecha por Flanigen et al.<sup>12</sup> quien ha clasificado las vibraciones de IR medio en dos tipos: internas y externas. Las vibraciones externas dependen de la estructura de la red y son sensibles a la topología y construcción de las unidades estructurales de las zeolitas; por ejemplo, la presencia de dobles enlaces o anillos. Este tipo de enlaces no se presenta en los materiales tipo MCM-41. Por otra parte, las vibraciones internas pertenecen a unidades tetraédricas ( $\text{TO}_4$ ) las cuales son sensibles a la composición y ángulos de enlace.

El espectro de vibración de los materiales tipo MCM-41 sustituidos con Al, Nb, Ru, La, Sm y Ce presentan bandas de vibración características de tetraedros desordenados y por consiguiente todos los espectros son muy similares a aquellos de la sílice-alúmina amorfa.

Todas las muestras presentan una banda entre  $1620\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$  la cual es debida a agua adsorbida. También se presenta una banda característica entre  $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  con un máximo alrededor de  $3408\text{ cm}^{-1}$ . En este intervalo de frecuencias tenemos las correspondientes bandas de vibración de diferentes grupos silanol, de los cuales sabemos que existen 4 diferentes tipos<sup>13</sup>:

- 1.- Grupos silanol aislados correspondiendo a una banda a  $3740\text{ cm}^{-1}$ .
- 2.- Grupos silanol responsables para la banda entre  $3690\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ .
- 3.- Grupos silanol asociados a la banda  $3620\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$ .



#### 4.- Grupos silanol para bajas frecuencias ( $3600-3400\text{cm}^{-1}$ )

Los últimos tres tipos de grupos silanol se cree que están asociados con enlaces de hidrógeno, pero la fuerza de los enlaces difieren de tipo a tipo. En base a la literatura se asignaron los grupos silanol de los tipos 2 a 4 como sigue (fig.3.6.1):

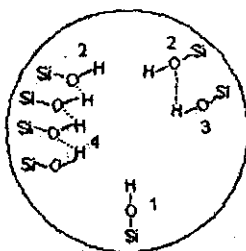


Figura 3.6.1.- Representación de los 4 tipos de grupos silanol en un canal de la MCM-41.

Los tipo 2 son aquellos en los cuales el átomo de oxígeno forma un enlace de hidrógeno con un átomo de hidrógeno de un grupo silanol adyacente. Los grupos tipo tres corresponden a grupos hidroxilo en los cuales un átomo de hidrógeno forma un enlace de hidrógeno con un átomo de oxígeno de un grupo silanol adyacente. Las especies tipo 4 son probablemente debidas a cadenas de grupos hidroxilo que contienen más de un par de grupos OH<sup>-</sup> mutuamente enlazados al hidrógeno.

En nuestros materiales mesoporosos la banda amplia entre  $3200-3600\text{cm}^{-1}$  corresponde no sólo a interacciones entre cada tipo de grupo silanol sino también a agua adsorbida. Sin embargo, debido a la amplitud presentada por esta banda no indica la presencia de grupos silanol, sino más bien la presencia de agua adsorbida, indicando que las muestras se encuentran altamente hidratadas.

Además, todas las muestras presentan tres bandas de absorción a  $1090-1096$ ,  $816-808$  y  $456-460\text{cm}^{-1}$ . Estas son asignadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de las unidades estructurales T-Q-T (donde T = Nb, Si) y los modos de deformación de los tetraedros  $\text{TO}_4$  respectivamente<sup>14</sup>.

A lo anterior hay que añadir que para las muestras modificadas con Nb y Al-MCM se observa la presencia de una banda a  $960\text{cm}^{-1}$  la cual es más intensa para las

muestras de Nb preparadas *in situ*. En otros estudios<sup>15</sup> esta banda ha sido asignada como prueba de la incorporación de metales en la red de la MCM-41. Sin embargo, Sayari A. et al.<sup>16</sup> han encontrado que para el caso de la MCM-41-Si esta banda también aparece por lo cual no es evidencia de sustitución del metal sino que corresponde a los grupos silanol. En nuestros resultados tanto la silicalita comercial marca UCI como la muestra MCM-41-Si no presentan esta banda a  $960\text{ cm}^{-1}$ , lo cual indica que se podría suponer en base a nuestros resultados que esta banda se debe probablemente a la incorporación del metal en la red de sílice. De los resultados obtenidos de FT-IR-Py y por DRS (pág 51) las muestras de Nb y Al son las únicas que presentan acidez de Bronsted, mientras que las muestras Ru-MCM, La-MCM, Ce-MCM y Sm-MCM no presentan esta banda a  $960\text{ cm}^{-1}$  no observándose SAB en ninguna de ellas. Esto indica que la incorporación del metal en la red de la sílice del material mesoporoso sólo se realizó en las muestras de Nb y Al. De lo anterior, no es posible concluir si la sustitución de los metales ha sido efectuada en los materiales tipo MCM-41 de los resultados de IR solamente y por consiguiente, se necesitan otros estudios para poder determinar las dos propuestas anteriormente mencionadas. Los espectros de IR para todas las muestras se presentan en la figura 3.6.2.a-d.

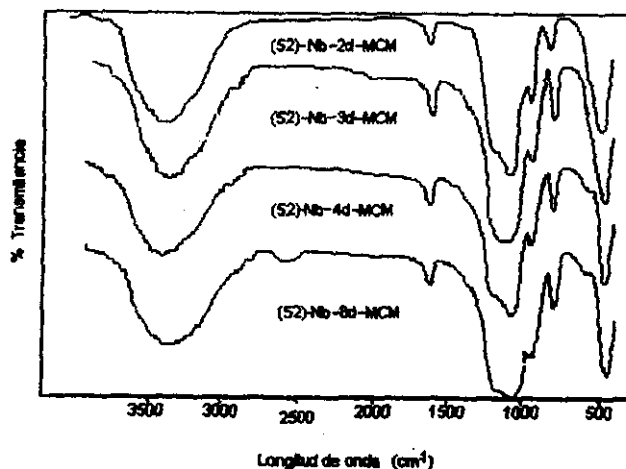


Figura 3.6.2.a. Espectros por infrarrojo de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

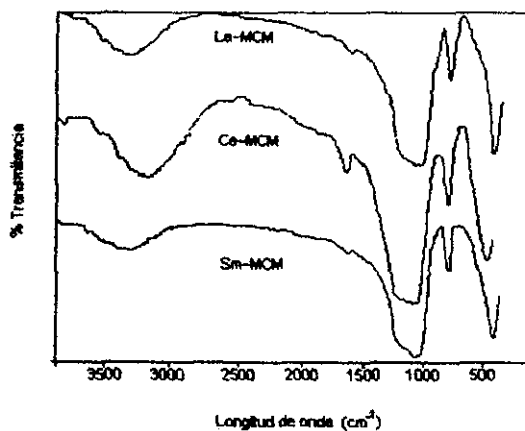


Figura 3.2.6.b. Espectros por infrarrojo de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras.

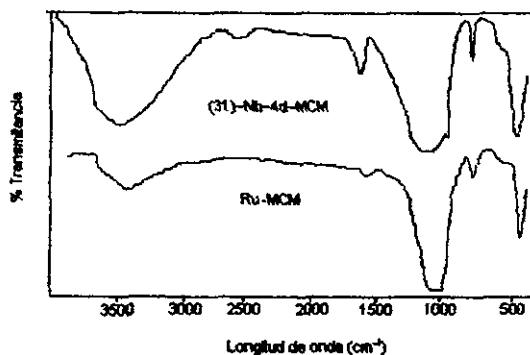


Figura 3.6.2.c. Espectros por infrarrojo de los materiales mesoporosos modificados con Nb y Ru.

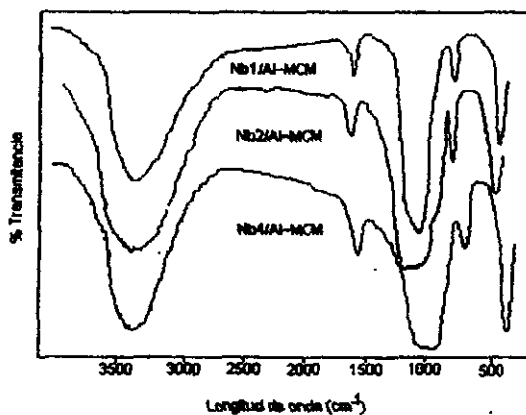


Figura 3.6.2.a. Espectros por infrarrojo de los materiales mesoporosos impregnados con Nb.

### 3.7.- ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE: MODO REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

#### 3.7.1.- SERIE I.

En esta serie (Fig. 3.7.1) se observa que conforme se incrementa el tiempo de reacción la posición de la banda de absorción se desplaza a bajas longitudes de onda. La muestra (52)-Nb-3d-MCM alcanza la longitud de onda más baja (308 nm), posteriormente la longitud de onda se vuelve a incrementar para un tiempo de reacción de 8 días apareciendo la banda de absorción a 338 nm. Sin embargo, esta longitud de onda es aún más corta que la correspondiente a la banda de absorción del óxido de Nb a 408 nm (En la literatura se reportó que la banda de absorción correspondiente al óxido de niobio aparece a 410 nm, mientras que la banda de absorción de la sílice mesoporosa se encuentra a 270 nm.)<sup>17</sup>.

La amplitud de las bandas para todas las muestras fue menor a la presentada por el  $Nb_2O_5$ , lo que implica que si se llegaron a formar pequeños cristallitos de  $Nb_2O_5$  en las muestras estos serán muy pequeños y se encontraban altamente dispersos. Anpo et al.<sup>18</sup> propuso que la posición de la brecha se desplaza a energías mayores conforme disminuye el tamaño de la partícula del semiconductor. Esto concuerda con los resultados de la tabla 3.7.1.a-b. Si comparamos la posición de estas longitudes de onda con la cantidad de Nb se aprecia que la muestra (52)-Nb-3d-MCM tiene menor contenido de Nb (2.44 %) que la muestra (52)-Nb-4d-MCM o (52)-Nb-2d-MCM. Esto indica que no se tiene aglomeración del metal en la red de la muestra (52)-Nb-3d-MCM y la mayoría del metal se encuentra incorporado en la red. Por otro lado, en la muestra (52)-Nb-4d-MCM tenemos presente un pequeño hombro a altas longitudes de onda indicando la existencia de pequeños aglomerados de  $Nb_2O_5$  atribuido posiblemente a algunas especies poliméricas en la superficie. Además de acuerdo con esto, el borde de absorción de este hombro coincide con el filo de absorción de la muestra (31)-Nb-4d-MCM la cual contiene una mayor cantidad de Nb y el borde de absorción de la muestra (52)-Nb-2d-MCM para la cual la cantidad de Nb extra red es grande. Para la muestra (52)-Nb-2d-MCM la intensidad de la banda de absorción no baja a cero lo cual puede estar provocado por impurezas presentadas en la muestra. Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM tenemos un borde de absorción similar al de la muestra (52)-Nb-4d-MCM a pesar

de que la cantidad de Nb es mayor para la primera indicando una alta dispersión del Nb y una incorporación adecuada de este dentro de la red de sílice para la muestra (31)-Nb-4d-MCM.

Por último, si comparamos la intensidad y la longitud de la banda de absorción de la muestra (52)-Nb-8d-MCM con todas las demás muestras de esta serie, se observa que esta es mayor a todas las demás. Esto puede ser debido a que no hubo incorporación de Nb en la red y solo tenemos pequeñas partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> altamente dispersas debido a la gran área específica de esta muestra. Hay que añadir que la aguda banda de absorción para las muestras (52)-Nb-4d-MCM, (52)-Nb-3d-MCM y (52)-Nb-8d-MCM sugiere enlaces locales asociados a Nb-O<sup>18</sup>. Por consiguiente, podemos decir que estas muestras involucran especies monoméricas y/o oligoméricas. Mientras que para especies de Nb que producen bandas de absorción a 410 nm. y mayores, tenemos enlaces Nb=O en especies de Nb mono o poliméricas.

Muestra	Banda de absorción (nm)
(52)-Nb-2d-MCM	324
(52)-Nb-3d-MCM	308
(52)-Nb-4d-MCM	328
(52)-Nb-8d-MCM	338
(31)-Nb-4d-MCM	328
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	408
Nb4/Al-MCM	328
Nb2/Al-MCM	328
Nb1/Al-MCM	336

Tabla 3.7.1.a.- Longitud de onda de las bandas de absorción en reflectancia difusa para los materiales mesoporosos.

Muestra	Banda de absorción (nm)
Ru-MCM	330
RuO <sub>2</sub>	344
La-MCM	238/278
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	238/278
Ce-MCM	306
CeO <sub>2</sub>	368
Sm-MCM	238/270
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	266
Al-MCM	322
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---

Tabla 3.7.1.b.- Longitud de onda de las bandas de absorción en reflectancia difusa para los materiales mesoporosos.

### 3.7.2.- SERIE II.

En esta serie (fig. 3.7.2) se observa que solo el samario presenta una banda de absorción adicional a 238 nm. La cual no aparece en el espectro de reflectancia difusa del óxido de Samario. Esto implica que sólo una parte del samario se encuentra incorporado en la red. Tanto el rutenio como el lantano presentan bandas de absorción a las mismas longitudes de onda que sus óxidos correspondientes. Por otra parte, el cerio en la muestra Ce-MCM presentó una banda de absorción a mayor longitud de onda que la banda de absorción presentada por el dióxido de cerio  $\text{CeO}_2$ , por consiguiente las partículas de  $\text{CeO}_2$  formadas sobre la red de la sílice son grandes y no se tiene una incorporación total en la red.

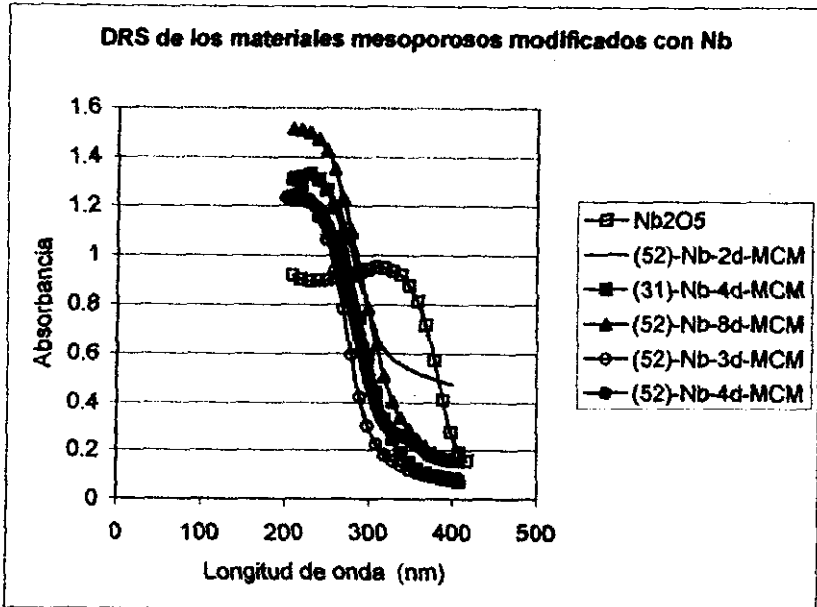
Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM se observa una banda de absorción muy similar a la presentada por la muestra (52)-Nb-4d-MCM por lo que la cantidad de Nb incorporado es semejante en ambas muestras.

Para la muestra Al-MCM se observa una banda aguda de absorción a 322 nm. Mientras que para el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no tenemos ninguna banda, esto implica que el aluminio en la red de la sílice se encuentra casi totalmente incorporado ya que por SEM se observaron pequeñas aglomeraciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por lo que no todo el aluminio logró ser incorporado en el material mesoporoso.

### 3.7.3.- SERIE III

Para las muestras impregnadas con niobio se observa que para la muestra Nb4/Al-MCM tenemos un desplazamiento a mayor longitud de onda (338 nm.) en comparación con las muestras Nb1/Al-MCM y Nb2/Al-MCM (328 nm.). Esto implica una mayor aglomeración del metal en la muestra Nb4/Al-MCM teniéndose por consiguiente partículas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  más grandes. Por otra parte, a pesar de que las bandas de absorción para las muestras Nb1/Al-MCM y Nb2/Al-MCM aparecen a la misma longitud de onda que para la muestra (52)-Nb-4d-MCM, éstas son mucho más amplias. Además hay que considerar que en la banda de absorción para las muestras impregnadas también contribuye parte del Al que se encuentra incorporado en la red del soporte. Por lo tanto, no podemos decir certeramente que tenemos Nb incorporado en la red.

Para las muestras impregnadas con Mo no se realizó este análisis debido a que por DRX se observó la destrucción de la estructura del material mesoporoso y la aglomeración del Mo en forma de  $\text{MoO}_3$ .



**Figura 3.7.1.- Espectros de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos modificados con Nb.**

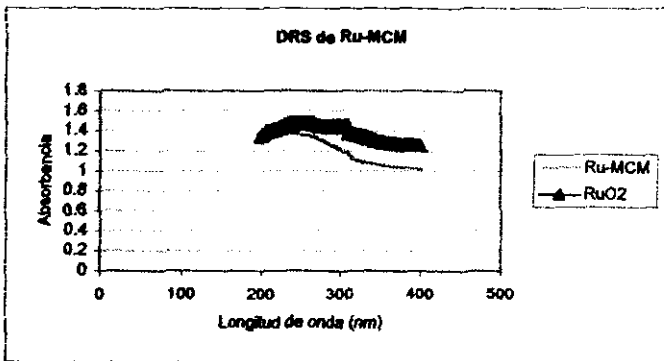
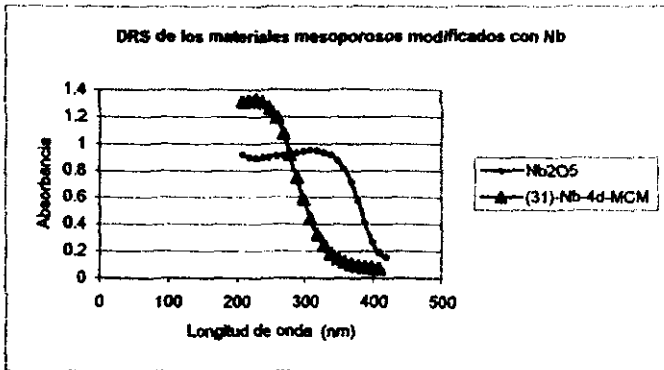
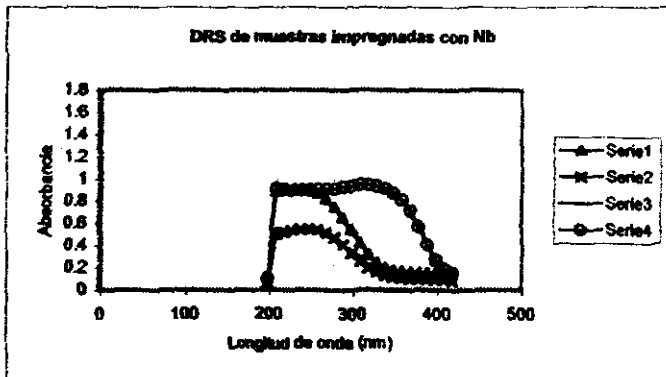


Figura 3.7.2.b.- Espectros de uv-visible en el modo de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos modificados con Nb y Ru.



Serie 1 = Nb/Al-MCM, Serie 2 = Nb1/Al-MCM, Serie 3 = Nb2/Al-MCM, Serie 4 = Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Figura 3.7.3.- Espectros de uv-visible en el modo de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos impregnados con Nb.



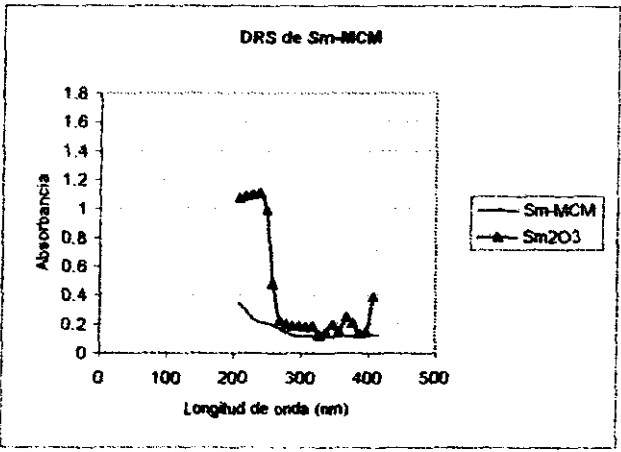
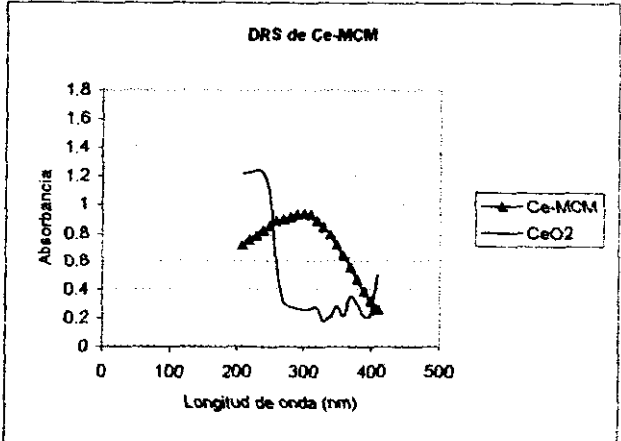
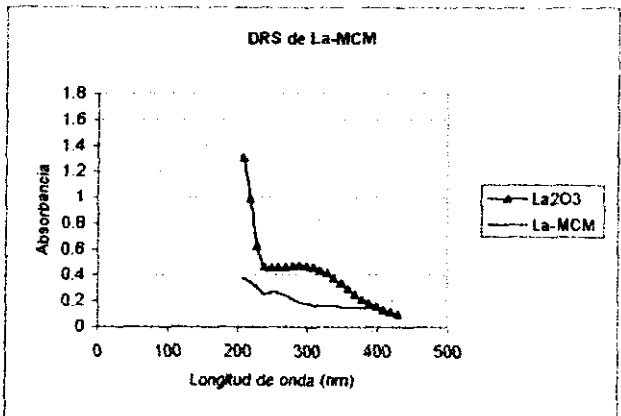


Figura 3.7.2.a.- Espectros de uv-visible en el modo de reflectancia difusa de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras.

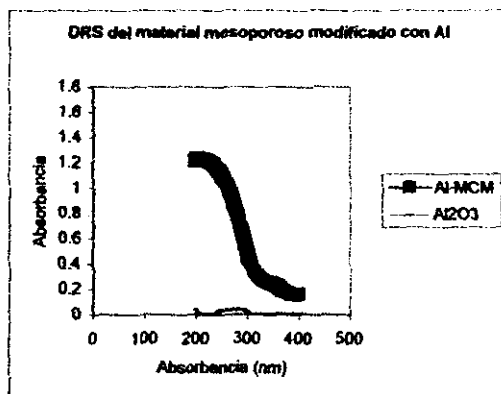


Figura 3.7.2.c.- Espectro de reflectancia difusa de los materiales Al-MCM y óxido de aluminio.

### 3.8.- ESPECTROSCOPIA RAMAN.

#### 3.8.1.- SERIE I.

En esta serie todos los materiales presentan una banda característica a  $976-982 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 3.8.1). De estudios realizados por Joh-Mim Jehng et al.<sup>19</sup> esta banda es atribuida a especies que poseen enlaces terminales del tipo Nb=O donde la especie predominante presenta una estructura octaédrica distorsionada tipo NbO<sub>6</sub>. Por otra parte, I.E. Wachs et al.<sup>20</sup> han realizado estudios de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en SiO<sub>2</sub> y encontraron que a bajas cargas las fases en la superficie son especies tetraédricas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> con un doble enlace Nb=O y presentan bandas de Raman a  $980$  y  $990 \text{ cm}^{-1}$ . Cálculos por mecánica cuántica establecen que esta estructura es estable. Por otro lado, a altas cargas de Nb sobre SiO<sub>2</sub> se ha reportado la formación de cristallitos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. No obstante, de otros estudios<sup>21</sup> se observa que una banda a  $980 \text{ cm}^{-1}$  es generalmente observada para estructuras NbO<sub>6</sub> altamente distorsionadas para altas

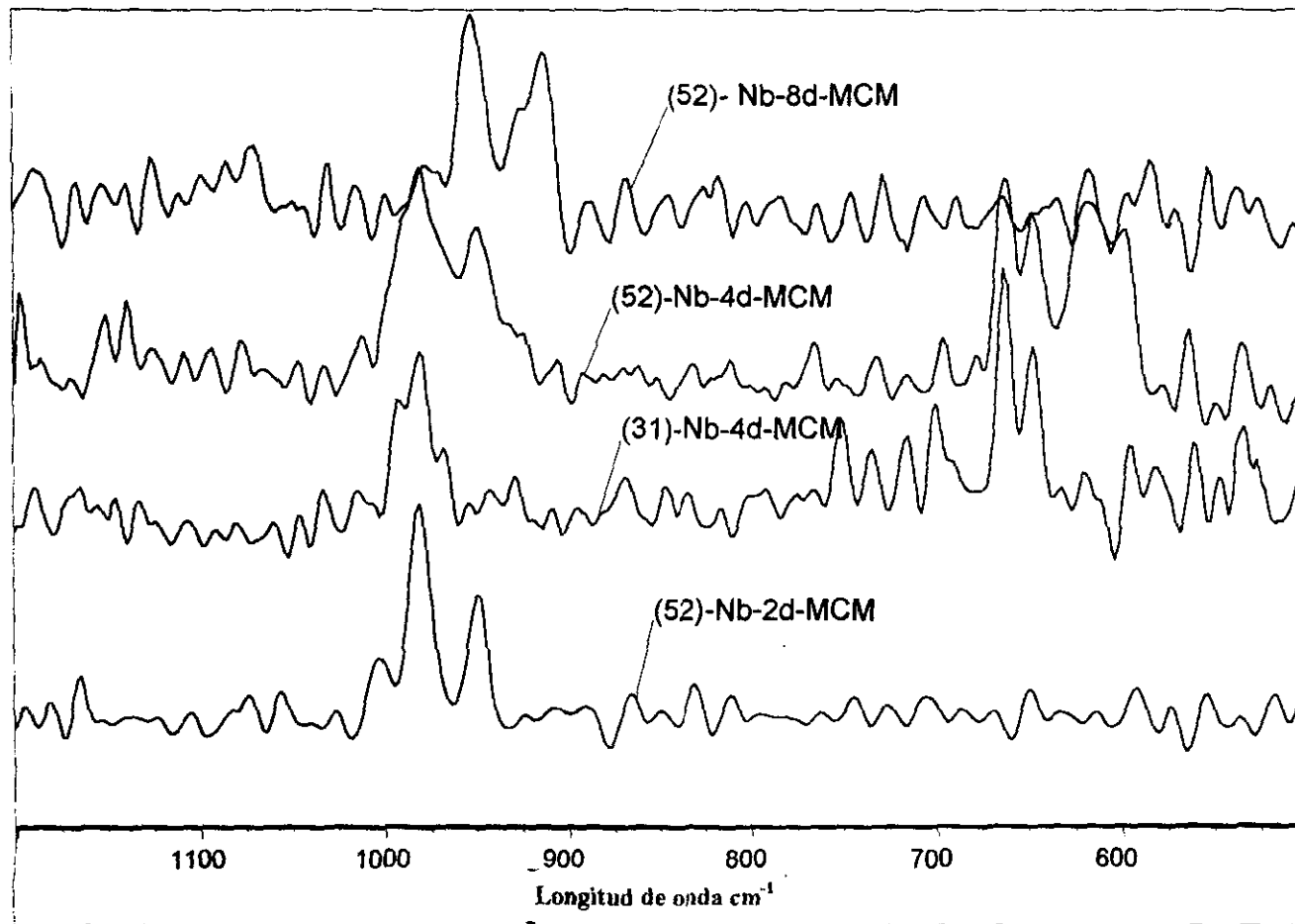


Figura 3.8.1.- Espectros de Raman de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

cargas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, recientes estudios estructurales de los catalizadores de óxido de Nb sugieren que las especies de óxido de Nb superficiales deshidratadas, las cuales exhiben una banda a 980 cm<sup>-1</sup>, únicamente pueden poseer enlaces terminales Nb=O<sup>2+</sup>.

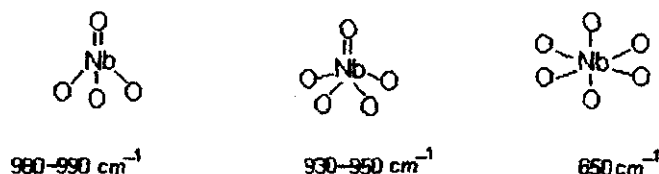


Figura 3.8.2.- Estructuras de las especies de Nb determinadas por estudios de Raman y XANES.

Basándonos en lo anterior discutimos los resultados obtenidos. Para las muestras (52)-Nb-4d-MCM y (31)-Nb-4d-MCM se observa una banda a 660 cm<sup>-1</sup> la cual es asignada a cristales de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> debido a que la posición de la banda es muy cercana a Tetraedros-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (680 cm<sup>-1</sup>) mientras que una banda a 980 cm<sup>-1</sup> no logra ser bien resulta para la muestra (31)-Nb-4d-MCM. A pesar de que se esperaría observar la banda a 680 cm<sup>-1</sup> para la muestra (52)-Nb-8d-MCM debido a su gran acidez (resultados de piridina) y una mayor cantidad de Nb extrared (resultados de DRS) solo la banda a 980 cm<sup>-1</sup> aparece. Esto puede ser debido a que la cantidad de Nb extrared es pequeña y se encuentra altamente dispersa sobre la red de sílice, ya que la cantidad de Nb total (2.52 %) es menor en comparación con (52)-Nb-4d-MCM y (31)-Nb-4d-MCM (tabla 3.5.1). Para el Nb incorporado en la red de estas muestras, la banda a 980 cm<sup>-1</sup> nos permita proponer la estructura tetraédrica considerando que la alta área específica de estos materiales mesoporosos nos permite tener el Nb altamente disperso.

Por lo tanto, de lo anterior se podría pensar en estructuras del tipo

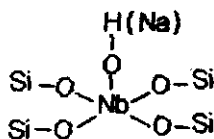


Figura 3.8.3

Por lo que el Nb en la red podría tener la forma:

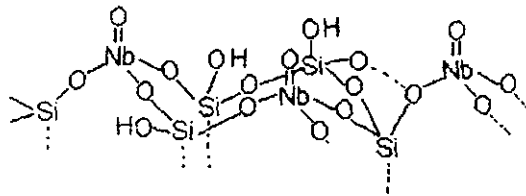


Figura 3.8.4.- Modelo propuesto para la estructura del Nb incorporado en la red de sílice.

Esta estructura también ha sido adoptada por M. Ziolk et al.<sup>23</sup> quien ha sintetizado la MCM-41 modificada con Nb partiendo de oxalato de Nb.

Para el Nb extrared en estas muestras la estructura variará dependiendo de la cantidad de metal, por ejemplo como se mencionó anteriormente una banda a  $660\text{ cm}^{-1}$  es asignada a cristalitas de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Sin embargo, en la muestra (52)-Nb-8d-MCM para el Nb extrared que contribuye a la aparición de la banda a  $980\text{ cm}^{-1}$  se puede proponer una estructura del tipo:

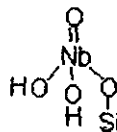


Figura 3.8.5.- Estructura de la especie de Nb sobre la superficie de sílice determinada por Raman y XANES.

En esta estructura se esperan fuertes bases de Bronsted debido a la remoción de un protón ya que se deslocaliza la carga en el átomo de oxígeno terminal y por tanto dentro del soporte a través del enlace  $\text{Nb-O-Si}^{15}$  (Fig. 3.8.5).

Sin embargo, a lo anteriormente propuesto, Jehn and Wachs notaron que una estructura tetraédrica  $\text{NbO}_4$  no es común debido a que el catión  $\text{Nb}^{+5}$  es muy grande para colocarse en el tetraedro oxígeno-anión. Sin embargo, para el caso de la muestra

(52)-Nb-8d-MCM el tamaño del contraión puede no ser critico para las especies extrared ya que los aniones oxigeno no están necesariamente formando un empaquetamiento compacto

Por otro lado, para el caso del Nb incorporado en la red (muestras (52)-Nb-3d-MCM y (52)-Nb-4d-MCM) el tamaño del contraión tampoco puede ser critico debido a que la cantidad de Nb es pequeña y se encuentra altamente dispersa; además, se puede tener pequeñas distorsiones en la estructura tetraédrica lo que favorece la incorporación de átomos metálicos con radio atómico mayor al Si como es el caso del Nb.

Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM de la serie II, se puede aplicar la misma proposición anterior para el Nb extrared y el Nb en la red. Teniéndose de este modo Nb en la red tetraédrico y Nb extrared tetraédrico.

### 3.9.- DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

En la figura 3.9. se muestran los termogramas correspondientes a las series I, II y III. La desorción de amoniaco en estos materiales ocurre sobre un amplio intervalo de temperaturas (150-400 °C). Todas las muestras presentan un solo máximo entre un intervalo de 180-300 °C (a excepción de la muestra Nb-31-MCM) observándose en algunas de ellas pequeños hombros.

#### 3.9.1.-SERIE I

Para esta serie la acidez total en función del tiempo de síntesis es mínima para la muestra (52)-Nb-3d-MCM. Para las muestras (52)-Nb-2d-MCM y (52)-Nb-8d-MCM este pico se presenta entre 275 y 300 °C mientras que para la muestra (52)-Nb-3d-MCM y (52)-Nb-4d-MCM se presenta entre 200 y 275 °C lo cual indica que la fuerza de acidez es débil para estas muestras..

#### 3.9.2.- SERIE II

La muestra Al-MCM exhibe un máximo a 200 °C y un hombro pequeño a la temperatura de 240 °C. Esto indica que tenemos sitios ácidos de fuerza media y débil.

Estos resultados son muy similares a los perfiles observados para las zeolitas desaluminadas que poseen grandes poros de la familia de las faujasitas<sup>20</sup>. Además de la literatura se sabe que este tipo de materiales con incorporación de Al posee únicamente acidez de fuerza media a débil similar a la sílice-alúmina amorfa. Este perfil del termograma también se observó para la muestra (52)-Nb-4d-MCM lo cual implica propiedades similares y óptimas a las reportadas para la MCM-41 normal.

Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM el amonio desorbe a mayores temperaturas (400°C) en comparación con las demás muestras de Nb ((52)-Nb-xd-MCM), lo cual significa que los sitios ácidos son ligeramente más fuertes.

Para las muestras La-MCM, Ce-MCM y Sm-MCM se observa un incremento en la acidez total en el orden La > Ce > Sm. Sin embargo, la fuerza de acidez es mayor para la muestra Sm-MCM en comparación con la muestra Ce-MCM, estos resultados concuerdan con la literatura pues Rosynek et al.<sup>25</sup> reportaron que la fuerza de acidez media se incrementaba en el orden La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La muestra Ru-MCM presenta una acidez total menor a las muestras (52)-Nb-xd-MCM, esto concuerda con los resultados de DRS, ya que como se vio anteriormente, todo el Ru se encuentra en forma extrared formando partículas de RuO<sub>2</sub>. De este modo al tener al Si+4 trabajando con valencia +4 al igual que el rutenio no tenemos la formación de sitios ácidos, por lo cual estos sitios ácidos deben ser causados por agua adsorbida en estos materiales.

Muestra	ACIDEZ TOTAL	
	$\mu\text{mol NH}_4/\text{g}$ de catalizador	$\mu\text{mol NH}_4/\text{m}_2$
(52)-Nb-2d-MCM	1208	0.957
(52)-Nb-3d-MCM	84	0.138
(52)-Nb-4d-MCM	190	0.190
(52)-Nb-8d-MCM	650	0.691
Nb1/Al-MCM	119	0.129
Nb2/Al-MCM	230	0.288
Nb4/Al-MCM	55	5.26
La-MCM	574	0.833
Ce-MCM	114	0.339
Sm-MCM	36	0.056
Ru-MCM	83	0.087
(31)-Nb-4d-MCM	70	0.051
Al-MCM	1195	1.234

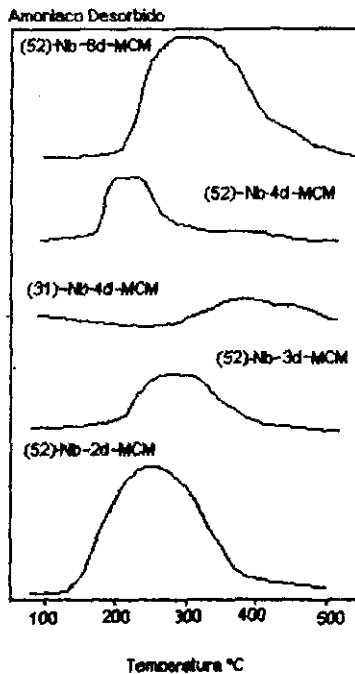
Tabla 3.9.1

## 3.9.3.- SERIE III

Para las muestras impregnadas con niobio se observa una disminución en la acidez total en comparación con la muestra Al-MCM, lo cual es atribuido a la aglomeración por parte del Nb en la superficie. Esta aglomeración es más pronunciada con cargas metálicas más altas<sup>15</sup>.

De este modo observamos que nuestros resultados concuerdan con lo anteriormente dicho, además de ser apoyado por los resultados de IR en donde la banda a 960  $\text{cm}^{-1}$  es muy pequeña para la muestra Nb4/Al-MCM. También concuerda con los resultados de DRX donde se observa la destrucción de la estructura lo cual es provocado por la aglomeración del metal sobre el soporte Al-MCM y los resultados de BET donde se aprecia la disminución del área específica y un incremento en el espesor de la pared del poro. Así tenemos que la acidez total disminuye en el orden Nb2/Al-MCM > Nb1/Al-MCM > Nb4/Al-MCM.

Figura 3.9.1. Espectros de termodesorción de amoníaco para los materiales mesoporosos modificados con Nb.





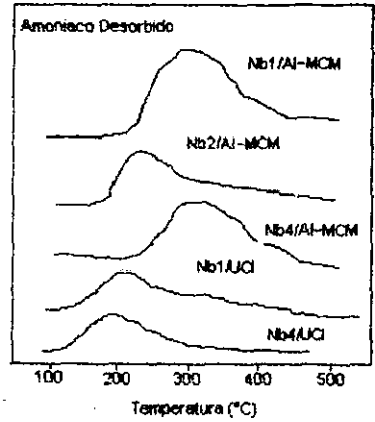
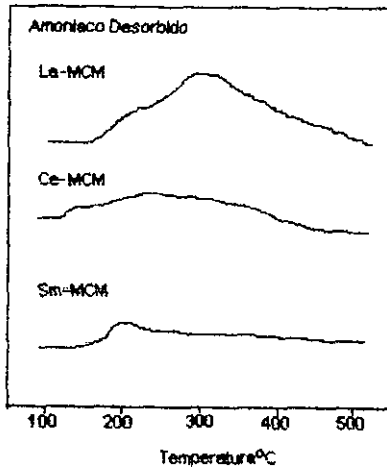


Figura 3.9.2.a. Espectros de termodesorción de amoníaco para los materiales mesoporosos modificados con tierras raras.

Figura 3.9.3. Espectros de termodesorción de amoníaco de los materiales mesoporosos impregnados con Nb.

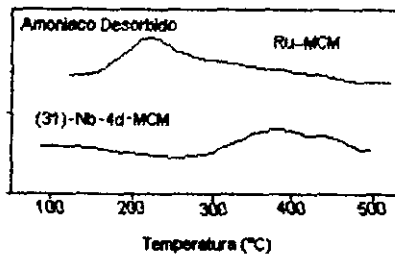


Figura 3.9.2.b. Espectros de termodesorción de amoníaco para los materiales mesoporosos modificados con Nb y Ru.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

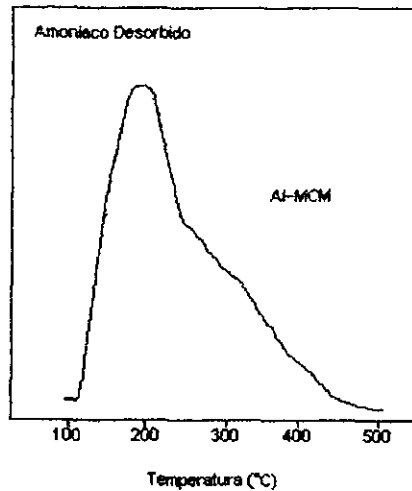


Figura 3.9.2.c. Espectro de termodesorción de amoníaco del material mesoporoso modificado con Al.

### 3.10.- TERMODESORCIÓN DE PIRIDINA (FT-IR PY)

En las figuras 3.10 se presentan los espectros de piridina adsorbida a temperatura ambiente, y a 150, 200, 300 y 400 °C. Las gráficas de piridina adsorbida por gramo de material mesoporoso, representan los sitios ácidos de Bronsted (SAB) y los sitios ácidos de Lewis (SAL) a las diferentes temperaturas.

#### 3.10.1.- SERIE I

Por conveniencia en esta serie se incluirá la muestra (31)-Nb-4d-MCM la cual esta asignada a la serie II. En esta serie tenemos presente la banda correspondiente al ion piridinio a  $1550\text{ cm}^{-1}$  observándose una intensidad demasiado pequeña para las muestras (52)-Nb-2d-MCM y (52)-Nb-8d-MCM. Esta banda indica que todas las

muestras han sido sustituidas con Nb, cabe mencionar que la MCM-41-Si no muestra (SAB) (Apéndice A). Se puede decir entonces que los SAB en las muestras es originada de los átomos de Nb incorporados en la estructura, los cuales se encuentran tetraédricamente coordinados<sup>24</sup>. De acuerdo con la intensidad de las bandas vemos que la incorporación de Nb en la red de sílice es mayor para las muestras (52)-Nb-4d-MCM y (52)-Nb-3d-MCM mientras que para las muestras (52)-Nb-2d-MC y (52)-Nb-8d-MCM tenemos casi todo el Nb en forma extrared. Esto concuerda con los resultados de DRS

Como se observa en las gráficas, después de que la piridina desorbe a 300 y 400°C, prácticamente toda la piridina asociada a protones (bandas observadas entre 1535-1550 y 1640cm<sup>-1</sup>) se ha desorbido indicando que los SAB generados en los materiales mesoporosos son de fuerza débil. Para la muestra (52)-Nb-3d-MCM se presenta un incremento en el número de SAB, pero posteriormente este número disminuye a tiempos de síntesis mayores. Por otro lado, para la muestra (31)-Nb-4d-MCM, el número de SAB es muy similar al de la muestra (52)-Nb-4d-MCM.

De lo anterior se observa que el número de SAB en los materiales mesoporosos depende tanto de la proporción Si/Nb como del tiempo de síntesis, como se esperaba. Sin embargo, este número de SAB es menor que los presentes en la muestra Al-MCM, sugiriendo que las especies de los sitios ácidos de Nb son menores aun si la proporción Al/Si y Nb/Si es la misma en ambas muestras.

De los espectros observamos una mayor intensidad para las bandas 1450, 1600 y 1610 cm<sup>-1</sup> las cuales corresponden a acidez de Lewis. Sin embargo, tenemos un rápido decremento en la intensidad de estas bandas lo cual indica una relativa baja fuerza de acidez de los sitios ácidos.

Por otra parte, a pesar de que la proporción Si/Nb es menor para la muestra (31)-Nb-4d-MCM en comparación con la muestra (52)-Nb-8d-MCM, en general la cantidad de SAL es mayor para esta última, esto puede ser debido a especies de Nb coordinativamente insaturadas, principalmente del tipo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Esto nos indica que la mayor parte del Nb se encuentra en forma de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extrared. Mientras que una parte del Nb presente en la muestra (31)-Nb-4d-MCM se encuentra en la red (lo cual se confirmó por resultados de DRS) y otra parte se encuentra en forma extrared formando

cristalitos de  $Nb_2O_5$ . Además se debe tener presente que el óxido de Nb ( $Nb_2O_5$ ) presenta ambos SAL y SAB<sup>25</sup>. A pesar de que la cantidad de SAP es muy pequeña no se puede descartar la posibilidad de que parte del  $Nb_2O_5$  presente en los materiales contribuye en la formación de SAP. Sin embargo, los resultados de DRS y Raman junto con los de adsorción de piridina permiten determinar si el Nb fue incorporado dentro de la estructura de la sílice, (esto se observa en las intensidades de las bandas a 1600 y 1610  $cm^{-1}$ , las cuales son mayores para (52)-Nb-8d-MCM que para (31)-Nb-4d-MCM).

Por otra parte, de la literatura se sabe que el Nb octaédrico se incrementa con el incremento en la concentración de Nb. Del mismo modo, también se sabe que a altas cargas de metal tenemos aglomeraciones del mismo formándose cristalitos de  $Nb_2O_5$ <sup>20</sup>. Es por esto que a pesar de que la muestra (31)-Nb-4d-MCM tiene una mayor cantidad de Nb en la red generando un mayor número de SAB, el Nb extrared polimeriza provocando una acidez de Lewis menor a la muestra (52)-Nb-8d-MCM pero similar a la (52)-Nb-4d-MCM compensado por el efecto del Nb incorporado en el material mesoporoso. Además de lo anterior, la muestra (52)-Nb-3d-MCM tiene menor cantidad de Nb que la muestra (31)-Nb-4d-MCM y sin embargo, presenta una acidez similar. En este contexto tenemos que tener presente no solo la cantidad de metal en el material mesoporoso, sino además el tiempo de síntesis y la cantidad de Nb en la red, esto podemos verlo de los resultados de DRS. La cantidad de Nb en la red para la muestra (31)-Nb-4d-MCM es muy similar a la de la muestra (52)-Nb-4d-MCM. Sin embargo, para la muestra (52)-Nb-2d-MCM la cantidad de Nb en la red es similar a la de la muestra (52)-Nb-8d-MCM. Esto implica que la polimerización del metal en la muestra (52)-Nb-31-MCM se dio a causa del tiempo de síntesis y no a la cantidad de metal en sí. Mientras que en la muestra (52)-Nb-2d-MCM esta polimerización fue causada por la cantidad del metal y no por el tiempo de síntesis.

### 3.10.2.- SERIE II

Primero analizaremos los materiales La-MCM, Ce-MCM y Sm-MCM.

Estos materiales presentan bandas características de SAL (1450, 1697 y 1575  $cm^{-1}$ ). Como se observa las intensidades de las bandas de absorción son mayores para

la muestra La-MCM. Esto se debe a que el Sm y Ce extrared en las muestras Ce-MCM y Sm-MCM están presentes en un estado aglomerado como se observo por SEM; en contraste con el La que se encuentra altamente disperso.

Las muestras (31)-Nb-4d-MCM y Al-MCM presentan acidez de Bronsted indicando la incorporación del metal correspondiente, teniéndose una gran incorporación para Al-MCM. Para la muestra Ru-MCM, esta presenta solo SAL los cuales pueden ser debidos al agua adsorbida sobre el RuO<sub>2</sub> ya que como se mencionó anteriormente el Ru y el Si tienen la misma valencia en la estructura por lo cual no tenemos la formación de sitios ácidos.

Sus intensidades son mayores con respecto a la (31)-Nb-4d-MCM y Al-MCM, indicando un mayor número de SAL pero de fuerza similar a los presentes en la muestra Al-MCM y en la muestra (31)-Nb-4d-MCM. Esto implica una mayor hidratación para este material (Ru-MCM).

### 3.10.3.- SERIE III

En esta serie sólo se caracterizó la muestra Nb<sub>2</sub>/Al-MCM por FT-IR-Py ya que por TPD de NH<sub>3</sub> se observaba que esta muestra era la que presentaba mayor acidez con respecto a las muestras impregnadas. Esto se realizó con la finalidad de comparar esta muestra con aquellas que fueran preparadas *in situ* con Nb y se aprecia que presenta la mayor acidez tipo Bronsted. Esto puede ser debido a la presencia de Al ya que éste también contribuye en la formación de SAB.

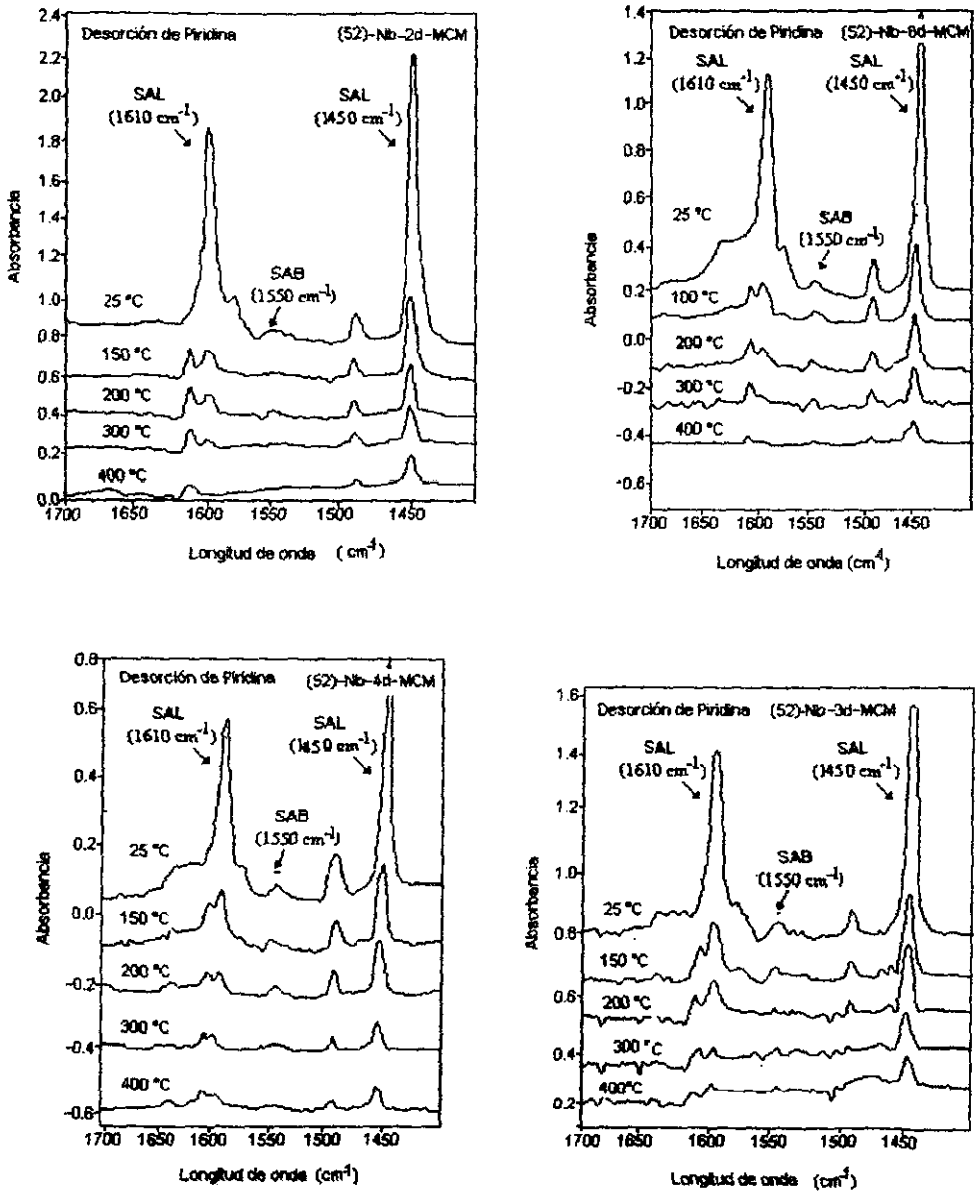
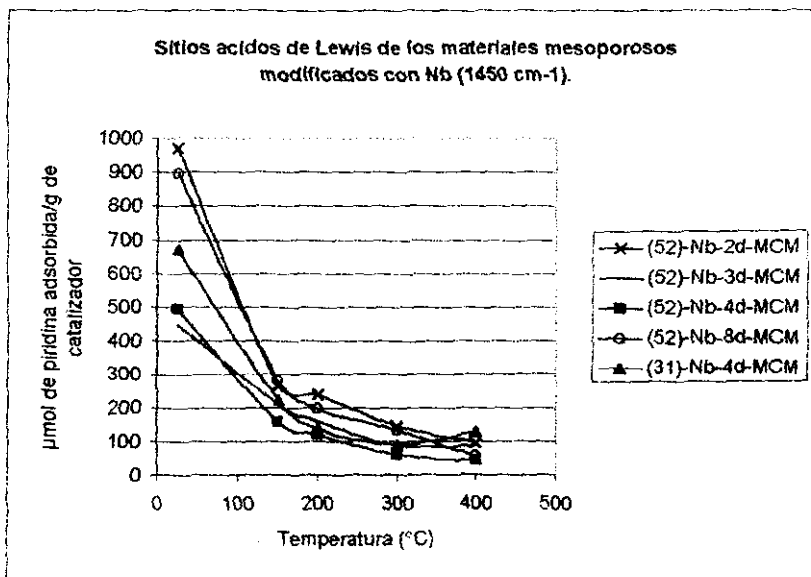
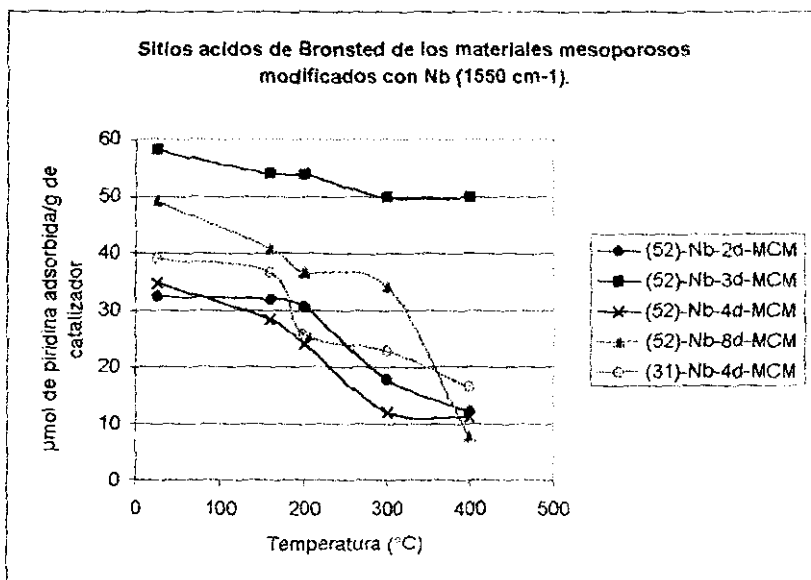


Figura 3.10.1. Espectros de termodesorción de piridina por infrarrojo para los materiales mesoporosos modificados con NiO.

Figura 3.10.1.b.- Representación gráfica de los SAL y SAB de los materiales mesoporosos modificados con Nb.



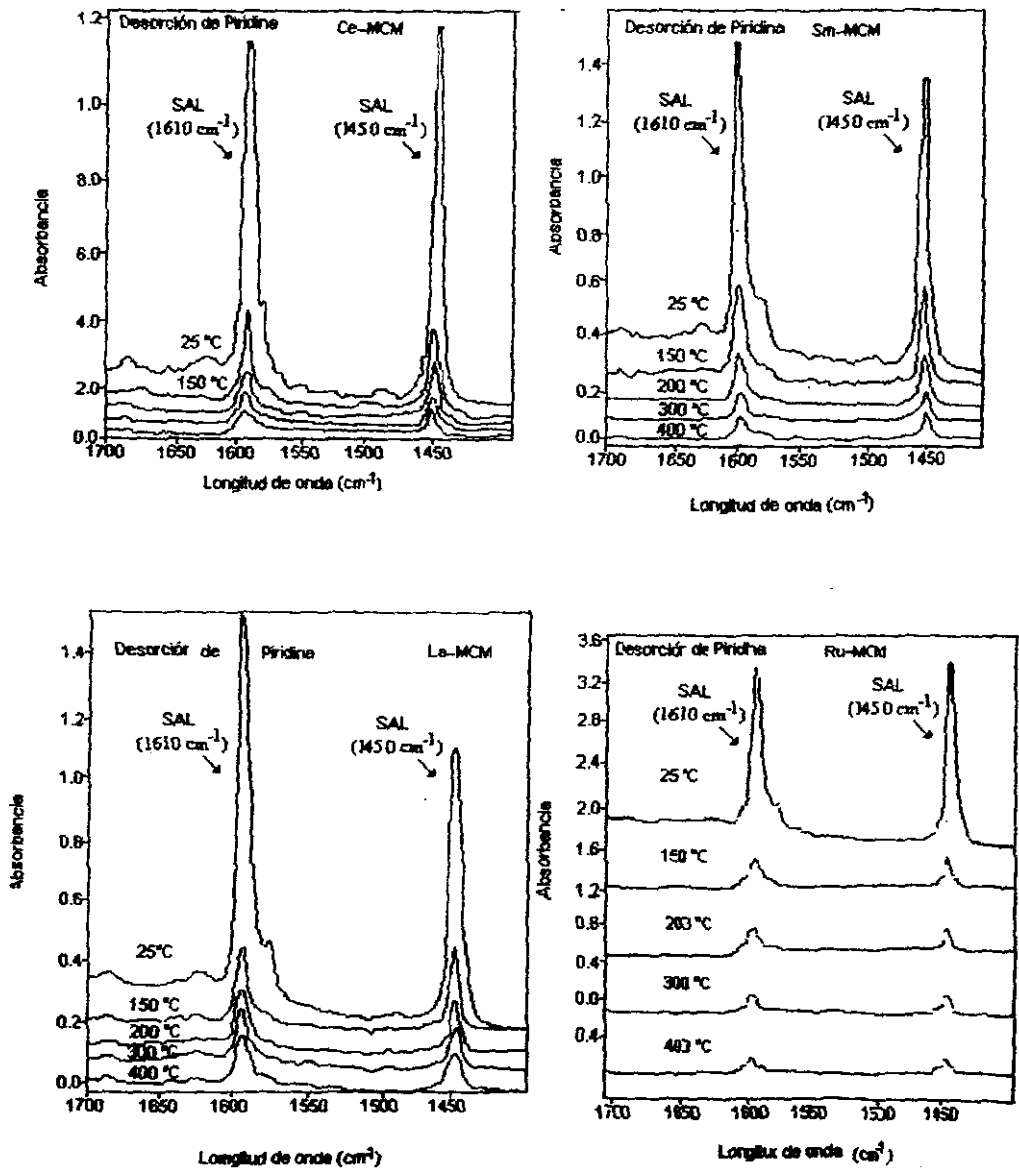
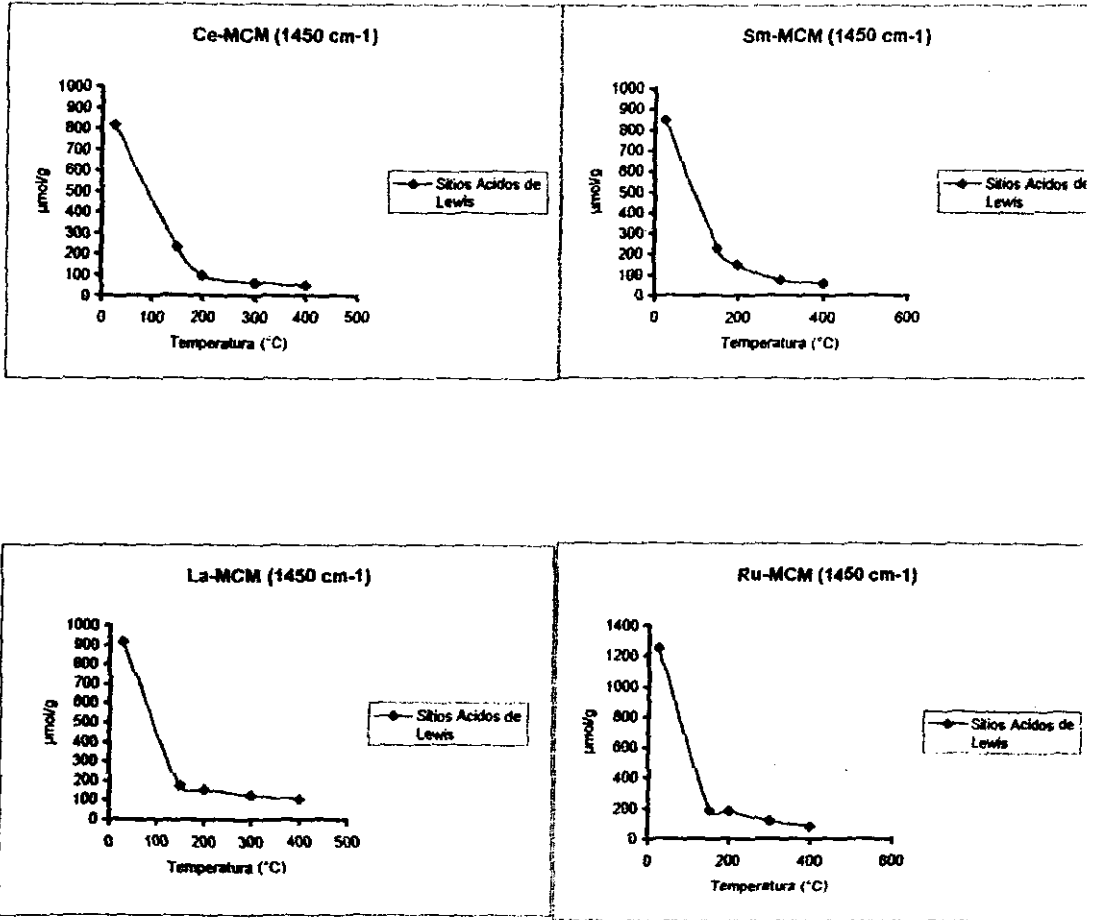


Figura 3.10.2. a. Espectros de termodesorción de piridina por infrarrojo para los materiales mesoporosos de la serie II.



Figura 3.18.2.- Representación gráfica de los SAL y SAB de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras y Ru.



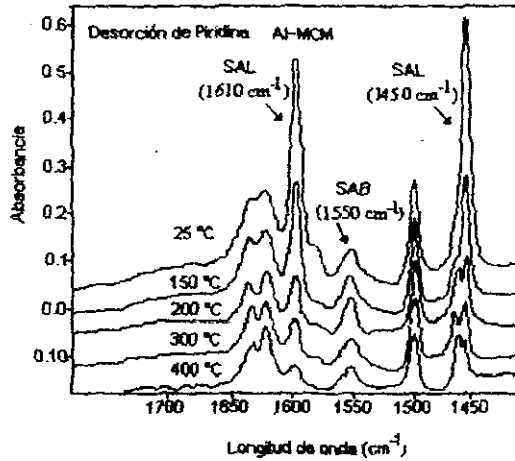


Figura 3.10.2.a. Espectros de termodesorción de piridina por infrarrojo para el material mesoporoso modificado con Al.

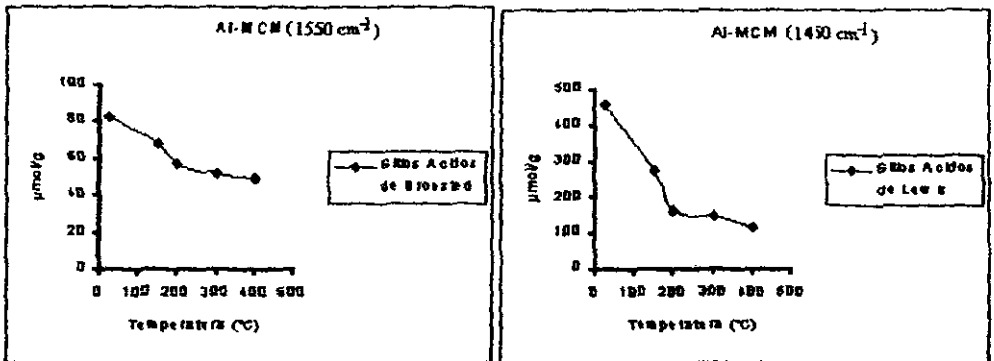


Figura 3.10.2.b. Representación gráfica de los SAL y SAB en el material mesoporoso modificado con Al.

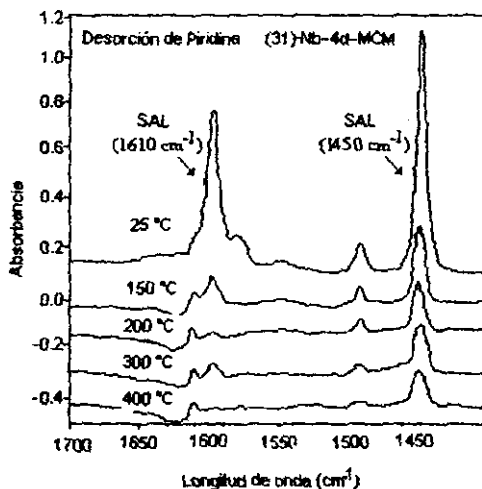


Figura 3.10.2). Espectros de termodesorción de piridina por infrarrojo para los materiales mesoporosos modificados con Nb

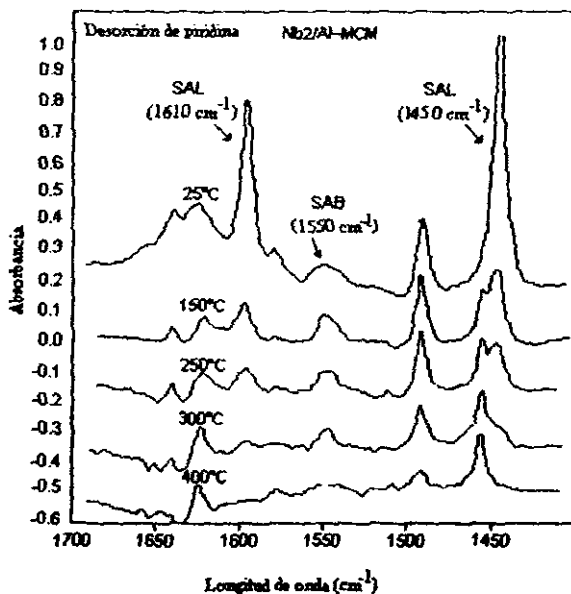


Figura 3.10.4. Espectros de termodesorción de piridina por infrarrojo para los materiales microporosos modificados con Nb.

Figura 3.10.2.b.- Representación gráfica de los SAL y SAB de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

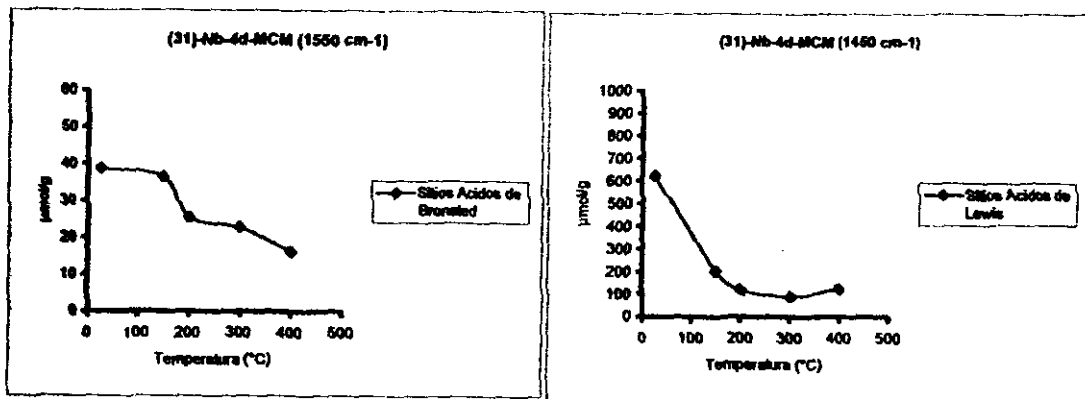
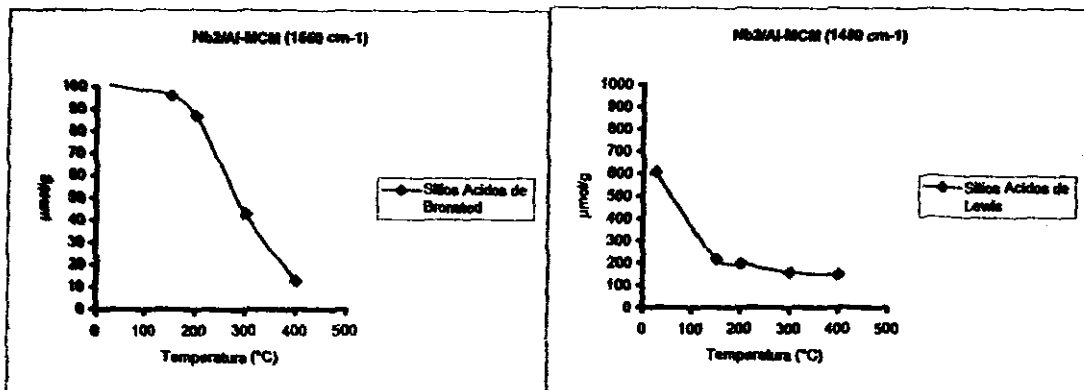


Figura 3.10.3.- Representación gráfica de los SAL y SAB de los materiales mesoporosos impregnados con Nb.



### 3.11.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL Y TERMOGRAVIMÉTRICO (DTA Y TGA).

En la figura 3.11.1 se muestran los termogramas del análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra Al-MCM los cuales se toman como representativos de estos análisis para todas las muestras debido a que presentan el mismo comportamiento.

Todas las muestras presentan pérdida de peso de los materiales en dos partes. La primera pérdida de masa entre 25 y 100 °C es atribuida a agua adsorbida o etanol. El segundo paso de pérdida de peso comenzando a 150 °C corresponde a la descomposición del templado.

Las gráficas de los DTA's concuerdan perfectamente con los análisis de TGA observándose 2 picos y un tercero muy pequeño. El pico I endotérmico representa la pérdida de agua, los picos II y III son asociados a la deshidroxilación de hidróxidos de sílicio y aluminio teniéndose la formación de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este proceso también es endotérmico. Los grupos Si-O<sup>-</sup> son bases fuertes y deben promover la eliminación de Hoffman a bajas temperaturas dando C<sub>16</sub>H<sub>32</sub> y (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>12</sup>.

En la tabla 3.11.1 mostramos la pérdida de peso para cada una de las muestras.

Muestra		Pérdida de agua y disolvente		Destidroxilación		
Al-MCM	131	4.8		180-300	13.2	Endo.
(32)-Nb-20-MCM	134	5.3	Endo.	180-300	13.0	Endo.
(52)-Nb-30-MCM	132	4.1	Endo.	180-300	14.9	Endo.
(82)-Nb-40-MCM	131	3.4	Endo.	180-300	13.05	Endo.
(32)-Nb-80-MCM	135	5.4	Endo.	180-300	14.8	Endo.
(31)-Nb-40-MCM	136	4.2	Endo.	180-300	10.7	Endo.
La-MCM	134	6.5	Endo.	180-300	10.8	Endo.
Ce-MCM	130	4.4	Endo.	180-300	8.9	Endo.
Sm-MCM	132	5.4	Endo.	180-300	11.9	Endo.
Ru-MCM	144	7.3	Endo.	180-300	11.1	Endo.

Tabla 3.11.1.- Porcentaje en peso eliminado por la desorción del surfactante, análisis realizado por TGA.

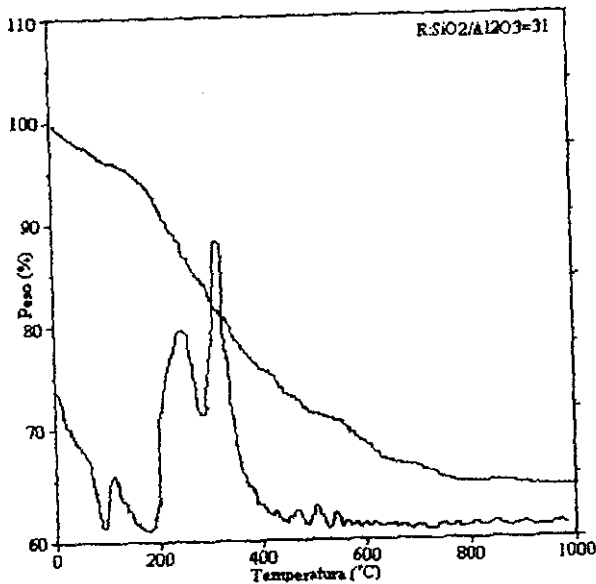


Figura 3.11.1.- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la muestra Al-MCM

### 3.12.- RESUMEN.

De las técnicas de caracterización por DRX, BET, HREM y SEM verificamos la obtención de la estructura hexagonal tipo MCM-41 para todos los materiales preparados y la presencia de dos fases una hexagonal y una cúbica fueron detectadas en la muestra (52)-Nb-8d-MCM. Mediante IR, TPD de  $\text{NH}_3$  y piridina (FT-IR-Py) y DRS se pudo comprobar que los materiales de la serie I presentaron incorporación del Nb en la red de sílice. Por IR observamos una banda a  $960 \text{ cm}^{-1}$  la cual es originada por la sustitución del metal en la red de sílice. Los resultados de FT-IR-Py mostraron que la mayor cantidad de SAB fue presentado para las muestras (52)-Nb-4d-MCM y (52)-Nb-3d-MCM. Estos resultados junto con los de DRS donde se observa un desplazamiento a menor longitud de onda de absorción para las muestras de (52)-Nb-3d-MCM y (52)-Nb-4d-MCM y los resultados de Raman donde se observa la banda a  $980 \text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada a enlaces  $\text{Nb}=\text{O}$  mostró que los SAB son originados por el Nb incorporado en

la red de sílice formando enlaces Nb-O-Si tipo puente, y esta incorporación fue mayor para un tiempo de reacción entre 3 y 4 días. Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM la cantidad de Nb incorporado fue muy similar a la muestra (52)-Nb-4d-MCM no importando que la relación Si/Nb a la cual fue preparada fuera mayor. De hecho, una mayor cantidad de Nb en la mezcla de síntesis causó un deterioro en las propiedades texturales del material (como se observó por el análisis de BET) ya que disminuyó el diámetro de poro y se incrementó el espesor de la pared del mismo. Los resultados de TPD, FT-IR-Py y Raman demostraron que la acidez no sólo depende de la relación Si/Nb sino también del tiempo de reacción.

Los resultados de FT-IR-Py mostraron mayor número de SAL para las muestras (52)-Nb-2d-MCM y (52)-Nb-8d-MCM, mientras que para la muestra (31)-Nb-4d-MCM este número disminuye debido a la aglomeración de partículas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> el cual fue observado por la aparición de la banda a 660 cm<sup>-1</sup> mientras que para las muestras (52)-Nb-8d-MCM y (52)-Nb-2d-MCM sólo se encontró una banda a 980 cm<sup>-1</sup>.

En cuanto a los materiales de la serie II, observamos por DRS que solamente el el Sm fue incorporado en pequeñas cantidades en la red de sílice, estos resultados concuerdan con los obtenidos por SEM y HREM pues todos los materiales (a excepción del (31)-Nb-4d-MCM y Al-MCM) presentan una aglomeración de los metales sobre la red de sílice. Además por HREM se detectaron Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y RuO<sub>2</sub> mientras que el Ce y el La no pudieron ser detectados. No obstante, de la literatura se sabe que el La y el Ce no pueden ser fácilmente detectados por DRX y HREM<sup>27</sup>.

Por FT-IR-Py se observó que la cantidad de SAL se incrementaba en el orden Sm > Ce > La, esto concuerda con los resultados obtenidos por SEM pues el La se encuentra altamente disperso sobre la red de la sílice en comparación con el Sm o el Ce.

Además por caracterización de DRX y BET se apreció que las mejores propiedades estructurales y por consiguiente la mayor estabilidad para obtener la estructura tipo MCM se obtuvo para el material modificado con Ce.

Con lo anterior se observa que a pesar de que las tierras raras (Sm y La) y el Ru presentan un estado de oxidación +3 al igual que el Al, no se tiene la misma estabilidad para crear la estructura mesoporosa con la incorporación de los metales pues la

facilidad para establecer el enlace Metal-Si es más difícil debido a las diferencias en energía entre los diferentes niveles energéticos y tipos de subniveles, por consiguiente diferentes estabilidades se presentan para que los electrones de valencia puedan compartirse con el silicio.

Además, la principal causa de que se tenga más dificultad en la incorporación de los metales, reside en el tamaño del radio iónico de estos (Tabla 3.2.4) ya que observamos que el radio iónico del catión  $Nb^{+5}$  es el más pequeño de todos, por lo cual es de esperarse que las especies de Nb sean más fáciles de incorporarse a la red de sílica. Aunado a esto sabemos que para el caso del Ce y el Nb ambos tiene un estado de oxidación +4 al igual que el Si de modo que la tendencia a adoptar un octeto completo favorece la formación del material tipo MCM-41 con incorporación del metal. Por otro lado, el catión  $Sm^{+3}$  presenta también el radio iónico más pequeño de la serie de las tierras raras debido a la contracción lantanida<sup>26</sup> esto permitió que parte del samario se integrara más fácilmente en la estructura de silicato. En contraste, el La con un radio iónico mayor no pudo integrarse en la red de sílice. Otra razón por la cual los metales empleados en la síntesis para modificar los materiales mesoporosos no fueron incorporados es el hecho de que en general los iones de los metales de transición no son estables a pH's altos (en la mezcla de síntesis de estos materiales siempre se tuvo un pH mayor a 10). Por ejemplo, de la literatura se sabe<sup>26</sup> que las especies de Fe mononucleares son estables a bajos pH's, mientras que a altos pH's estas especies condensan dando lugar a especies de alta nuclearidad.



### 3.13.- EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

La evaluación de la actividad catalítica se desarrolló en dos series de catalizadores considerando como muestra de referencia para cada serie al catalizador de Mo soportado en alúmina. La primera serie está compuesta por los materiales de Nb representativos de la fase hexagonal, hexagonal-cúbica y carga metálica siendo estas (52)-Nb-4d-MCM, (52)-Nb-8d, (31)-Nb-4d-MCM y Nb4/Al-MCM, Nb4/UCI.

Para la serie II tenemos las muestras Mo/La-MCM, Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM además de incluir la muestra Ru-MCM para comparación con el metal de transición Nb.

La evaluación catalítica se realizó con la reacción prueba de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno en las condiciones descritas anteriormente. La velocidad de reacción se obtuvo para cada una de las muestras después de que la conversión de tiofeno se mantuvo constante a las condiciones de reacción.

#### 3.13.1.- SERIE I: Muestras Modificadas con Nb.

La muestra Nb2/Al-MCM presenta la mayor actividad catalítica. Como se observa en la tabla 3.13.1 los materiales mesoporosos modificados con Nb preparados *in situ* presentan una actividad catalítica baja tal vez debido a la pequeña cantidad disponible de este metal. Sin embargo, si comparamos la actividad de estos materiales se observa que la actividad por átomo de Nb a 400 °C es mayor para la muestra (52)-Nb-4d-MCM, debido a que el Nb se encuentra disperso en contraste con la muestra (31)-Nb-4d-MCM la cual presenta especies de Nb polimerizadas.

Para las muestras impregnadas se encontró que cuando el soporte utilizado es Al-MCM la actividad catalítica es alta al impregnarlas con poca cantidad de Nb (1 y 2 %) aunque este valor permanece casi constante a cualquier temperatura. Además al incrementar la cantidad de Nb al 4% sobre Al-MCM, éste comienza a aglomerarse y su actividad catalítica baja. La muestra Nb4/UCI presenta mayor actividad con respecto a las muestras Nb1/Al-MCM y Nb2/Al-MCM. La muestra Nb4/UCI puede considerarse

como Nb soportado en sílice y como se observó de los resultados de BET, este catalizador presenta un área específica pequeña lo que indica que la alta área específica en la muestra Nb<sub>2</sub>/Al-MCM permite que esta sea catalíticamente más activa con respecto a todas las demás.

### 3.13.2.- SERIE II: Muestras modificadas con Mo y Ru.

Para las muestras Mo/La-MCM, Mo/Sm-MCM y Mo/Ce-MCM podemos apreciar de la tabla 3.13.2. que la actividad catalítica permanece casi constante entre el intervalo de temperaturas de 250 °C y 300 °C y sólo a 350 °C y 400 °C observamos un incremento para las muestras Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM en contraste para la muestra Mo/La-MCM para la cual su actividad catalítica permanece casi constante a cualquier temperatura. De las técnicas de caracterización anteriores, se encontró que a diferencia de las muestras Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM el La el metal modificador en la muestra Mo/La-MCM se encontraba altamente disperso. En contraste con las muestras Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM en donde inicialmente los metales Ce y Sm se encuentran homogéneamente distribuidos pero con tamaño de partícula más grande, es decir con una mayor aglomeración. De la literatura<sup>9</sup> se sabe que cuando los materiales tipo MCM son impregnados con ligeramente altas cargas de Mo se tiene la destrucción de la estructura hexagonal.

Por último si comparamos la actividad catalítica del Mo soportado en Cerio con los materiales mesoporosos modificados con Nb apreciamos que el Mo tiene una actividad catalítica aún mayor que el Nb a pesar de que el Mo se encuentra aglomerado y se esperarí una menor actividad catalítica. Esto se debe a que se ha encontrado que cuando los óxidos de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mezclan con MoO<sub>3</sub> en la reacción de oxidación de isobuteno a metalocreina no hay efecto sinérgico. Los efectos de cooperación fueron más pronunciados cuando se uso el Ce<sup>27</sup>. Además B. Carney et al.<sup>26</sup> encontraron que el Ce era bueno en la eliminación de azufre cuando se soportaba en MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La actividad catalítica de la muestra Mo/La-MCM es menor en comparación con las muestras de esta serie debido a que Figoli N. S. et al<sup>1</sup> señalan que el efecto promocional del La sobre los metales del grupo VIII puede ser variable, probablemente

dependiendo de los parámetros de preparación por ejemplo: como y cuando adicionar el La al catalizador, el tipo de precursor utilizado, naturaleza del soporte y el estado de oxidación del metal catalítico.

Sin embargo el rutenio resulto ser más activo que el Mo y el Nb, esto se debe a que en principio el Ru no se impregnó sobre los materiales mesoporosos no teniéndose por consiguiente la destrucción de la estructura hexagonal. Por otra parte, también pudo influir el hecho de que el Ru se encuentra altamente disperso y fuera de la red. Esta muestra Ru-MCM nos permite decir que tendría una actividad todavía mayor si las condiciones de reacción hubieran sido las adecuadas para su sulfuración.

Temperatura (°C)	Ra = Molécula de tiofeno/átomoNb*seg					
	Muestra					
	(52)-Nb-4d-MCM	(52)-Nb-8d-MCM	(31)-Nb-4d-MCM	Nb2/Al-MCM	Nb4/Al-MCM	Nb4/UCI
400	2.87	2.79	1.68	5.88	1.69	2.18
350	2.54	2.78	1.52	5.86	1.68	2.04
300	2.58	2.77	1.51	5.86	1.68	1.79
250	2.53	2.76	1.52	5.66	1.62	1.81

Tabla 3.13.1.- Actividad catalítica de los materiales mesoporosos modificados con Nb

Temperatura (°C)	Ra = Molécula de tiofeno/m <sup>2</sup> *seg			
	Muestra			
	Mo/La-MCM	Mo/Ce-MCM	Mo/Sm-MCM	Ru-MCM
400	3.10	60.95	23.95	18.08
350	1.56	28.50	3.98	8.26
300	0.99	7.47	1.66	2.78
250	0.68	2.83	0.80	1.10

Tabla 3.13.2.- Actividad catalítica de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras y rutenio.

### 3.14.- REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S).

#### 3.14.1.- SERIE I: Reducción-sulfuración de catalizadores.

En esta serie solo las muestras (52)-Nb-4d-MCM, (52)-Nb-8d-MCM y (31)-Nb-4d-MCM fueron caracterizadas por TPR-S, mientras que las muestras Nb<sub>2</sub>/Al-MCM y Nb<sub>4</sub>/Al-MCM fue obtenido solo su reducción mediante esta técnica.

En los termogramas de todas las muestras se observó un pico de reducción entre 584 y 408.6 °C. Este pico corresponde a la reducción de especies Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a Nb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (fig.3.14.1.1). Para las muestras de Nb preparadas *in situ* se observa que la reducción de estas especies es más difícil para la muestra (52)-Nb-4d-MCM, esto puede ser debido a que casi todo el Nb se encuentra incorporado en la red de silicio, mientras que en la muestra (31)-Nb-4d-MCM el Nb se encuentra solo parcialmente incorporado lo que significa que es más fácil reducir este último.

Para la muestra (52)-Nb-8d-MCM la reducibilidad de las especies fue aún más fácil debido a que este sólo se encuentra disperso sobre la red de sílice.

Para las muestras (52)-Nb-4d-MCM y (52)-Nb-8d-MCM la P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> es muy pequeña. Para la segunda muestra esto puede ser debido a la poca cantidad de Nb presente, mientras que para la muestra (52)-Nb-4d-MCM la mayor parte del Nb se encuentra en la red por lo que su sulfuración es más difícil. Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM sin embargo, se tiene una cantidad mayor de P<sub>H<sub>2</sub>S</sub> esto puede ser debido a que tenemos más Nb tanto extrared en forma polimerizada (resultados de FT-IR-Py y Raman) como en la red (DRS).

De lo anterior vemos que para las muestras (52)-Nb-4d-MCM y (31)-Nb-4d-MCM tenemos una conducta opuesta con respecto al C<sub>H<sub>2</sub></sub> y al P<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. Para la muestra (52)-Nb-4d-MCM tenemos un alto C<sub>H<sub>2</sub></sub> comparado a la muestra (31)-Nb-4d-MCM. Sin embargo, la PH<sub>2</sub>S es mayor para la muestra (31)-Nb-4d-MCM en comparación con la muestra (52)-Nb-4d-MCM (Tabla 3.14.1). Esto puede explicarse en términos de los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales. Para la muestra (31)-Nb-4d-MCM en donde tenemos más Nb y por consiguiente mayor aglomeración las especies son más fáciles de sulfurar ya que tenemos un pico asimétrico a baja temperatura con un hombro a alta temperatura, este hombro aparece a una temperatura muy similar a la del pico correspondiente a la muestra (52)-Nb-4d-MCM. Esto indica que las especies de Nb al interaccionar con la sílice permiten ser fácilmente reducidas pero difícilmente son sulfuradas. Como sabemos las especies activas en HDS son las formas sulfuradas de

Nb, por lo que la actividad catalítica por átomo de Nb es resultado de dos efectos opuestos.

Las muestras impregnadas con Nb presentaron picos de reducción a temperaturas mayores a las muestras de Nb integrado (fig. 3.14.1.3) tal vez provocado por una fuerte interacción entre el Si y el Nb. La reducción resultó más difícil para la muestra Nb4/UCI probablemente debido a que la destrucción de la estructura provoca la formación de algún compuesto de Si-Nb. El  $C_{H_2}$  resultó mayor para estas muestras en comparación con las muestras de Nb preparadas *in situ* debido a la mayor cantidad de Nb y a que este solo se encuentra impregnado

### 3.14.2.- SERIE II.

#### a) Reducción de catalizadores.

De la literatura se sabe que para los óxidos de  $La_2O_3$  y  $Sm_2O_3$  no presentan picos de reducción entre 0 y 700 °C, mientras que para el  $CeO_2$  se observan dos picos a 500-560 °C y 800-820 °C<sup>28</sup>. El primer pico corresponde a una reducción de OH fácilmente reducible que se encuentra sobre la superficie del  $CeO_2$  y el segundo pico corresponde a la remoción de oxígeno que se encuentra dentro de la red de la estructura del  $CeO_2$  reduciéndose este a  $Ce_2O_3$ .

De los termogramas de la figura 3.14.2.1. observamos que para las muestras Mo/Ce-MCM y Mo/Sm-MCM se obtuvo la reducción de molibdeno polimérico y octaédrico correspondiente a los picos 625 y 680 °C respectivamente y Mo tetraédrico correspondiente a los picos 878 y 954 °C respectivamente. El pico de reducción a 878 °C puede estar influido por la reducción de especies  $CeO_2$ , por tanto la cantidad de hidrógeno consumida corresponde tanto al óxido de Mo como al óxido de cerio. Para la muestra Mo/La-MCM tenemos molibdeno tetraédrico solamente, aunque se podría pensar en la presencia de ambas especies, de hecho por DRX se observa la formación de  $MoO_3$  y en el termograma para la producción de  $H_2S$  tenemos un pico entre 460-500 °C que corresponde a la zona de  $MoO_3$ .

De acuerdo con la presencia de los picos de reducción anteriores se observa que para la muestra Mo/Ce-MCM las especies de Mo son más fáciles de reducir en comparación con las muestras Mo/La-MCM y Mo/Sm-MCM. Se sabe además que los

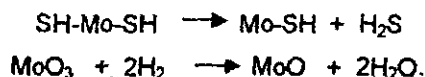
metales nobles soportados en  $\text{CeO}_2$  cambia dramáticamente su conducta redox. La adición de pequeños porcentajes de metales nobles afectan la reducción de  $\text{OH}^-$  únicamente observándose un desplazamiento del primer pico del TPR a bajas temperaturas teniéndose muchas veces la desaparición del mismo. Esto significa que la adición de metales nobles al  $\text{CeO}_2$  facilita la reducción del mismo.<sup>29</sup>

Con respecto al lantano como metal modificador, de la literatura se sabe que la adición de  $\text{La}^{+3}$  a los catalizadores de  $\text{Co/SiO}_2$  modifica su reducibilidad debido a la formación de silicatos de Co. Sin embargo, De Smet et al.<sup>30</sup> encontraron que no hay formación de silicatos de molibdeno por efecto de la adición de lantano y mucho menos se tiene la formación de silicatos de lantano por influencia del Mo. Además por DRX para las tres muestras solo se observó la formación de  $\text{MoO}_3$ .

De la tabla 3.14.1. observamos que el consumo de hidrógeno se incrementó en el orden  $\text{Mo/Sm-MCM} > \text{Mo/La-MCM} > \text{Mo/Ce-MCM}$ . Esto es debido a que en la muestra  $\text{Mo/Sm-MCM}$  tenemos la reducibilidad de las especies de Mo tetraédrico y octaédrico mientras que en la muestra  $\text{Mo/La-MCM}$  sólo hay consumo de hidrógeno por parte de las especies de Mo tetraédrico. Para la muestra  $\text{Mo/Ce-MCM}$  aunque se reducen especies de Mo y  $\text{CeO}_2$  la cantidad de este último metal es menor en comparación con los óxidos de samario y lantano (tabla 3.5.1).

#### b) Sulfuración de catalizadores.

En esta serie, para las muestras de las tierras raras impregnadas con Mo, todas presentaron una menor producción de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $P_{\text{H}_2\text{S}}$ ) en comparación con el consumo de hidrógeno ( $C_{\text{H}_2}$ ) y esto se debe a que existe una reducción de óxidos que no fueron posibles sulfurar como el  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  fue mayor para la muestra  $\text{Mo/Ce-MCM}$  en comparación con las demás muestras debido a que como se mencionó anteriormente el  $\text{CeO}_2$  es fácilmente reducible sin que su estructura se altere y por consiguiente la sulfuración es más fácil. Los picos de reducción en la producción de  $\text{H}_2\text{S}$  aparecen a 582, 493 y 548 °C para las muestras  $\text{Mo/La-MCM}$ ,  $\text{Mo/Ce-MCM}$  y  $\text{Mo/Sm-MCM}$  respectivamente. Esto significa que es más fácil reducir el Mo en el soporte Ce-MCM. En este proceso las reacciones que se están produciendo son las siguientes:



Como se observa de los termogramas (fig. 3.14.2.2.) para la muestra Mo/La-MCM tenemos principalmente  $\text{MoO}_3$  polimérico y sólo un poco de molibdeno tetraédrico. El molibdeno tetraédrico al reducirse y producir  $\text{H}_2\text{S}$  tenemos:



En los termogramas de esta serie, a excepción de la muestra Ru-MCM, se observa un pico entre 700 y 1000 °C el cual es atribuido a la reducción de  $\text{MoS}$  a  $\text{Mo}$ , es por esto que al finalizar el termograma de temperatura todavía existe una pequeña cantidad de  $\text{MoS}_2$  reduciéndose.

En estas muestras se observa un pico de reducción entre 150 y 200 °C el cual corresponde a azufre quimisorbido. En el termograma este pico corresponde al proceso  $\text{S}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ . Como se aprecia, la quimisorción de azufre es más fácil para la muestra Mo/Ce-MCM en cambio para la muestra de Mo/La-MCM este no quimisorbe casi nada de azufre. Las cantidades de azufre quimisorbido son tan pequeñas que no se observan por el TCD picos correspondientes a la producción de  $\text{H}_2\text{S}$ .

En la muestra Ru-MCM su TPR-S mostró un pico a 344 °C que corresponde al proceso  $\text{RuS}_2$  a  $\text{RuO}_2$ . (Tabla 3.14.1.).

De la literatura<sup>31</sup> se sabe que el termograma del  $\text{RuO}_2$  solo presenta dos picos uno a 180 y otro a 320 °C los cuales corresponden a la eliminación de  $\text{H}_2\text{S}$  quimisorbido y a sulfuro depositado en la superficie ( $\text{RuS}_2$ ) respectivamente.

En la muestra Ru-MCM,  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  es menor que el  $C_{\text{H}_2}$  (Tabla 3.14.1), debido a que inicialmente el rutenio en la muestra se encuentra en forma de  $\text{RuO}_2$  y para poder sulfurarlo se requieren condiciones más fuertes que las usadas en el sistema de reacción por esta razón no se alcanzó a sulfurar completamente el  $\text{RuO}_2$  por lo que tenemos un mayor  $C_{\text{H}_2}$  y poca  $P_{\text{H}_2\text{S}}$  (Estas condiciones se usaron para el Ru-MCM para poder comparar nuestros resultados con los obtenidos en las demás muestras.)

Por último para la muestra Al-MCM se realizó un TPR, es decir, se sometió primeramente a un proceso de sulfuración a las condiciones a las cuales fueron tratadas las demás muestras para posteriormente realizar el TPR-S. En la figura 3.14.2.b se observa un pico en el termograma de  $C_{H_2}$  a 789 °C. En la figura 3.14.2.6. se tiene un pico a 282 °C que corresponde a la  $P_{H_2S}$  provocada por el efecto del soporte, debido a que una parte del  $H_2S$  es absorbido en la superficie del catalizador.

Como se observa en los termogramas de  $P_{H_2S}$  se consume más  $H_2S$  de los que se produce lo que significa que el  $H_2S$  quimisorbido se encuentra fuertemente unido al soporte.

Muestra	Consumo de $H_2$ (mmol)	Temperatura de pico (°C) para consumo de $H_2$
(52)-Nb-4G-MCM	0.2313	528.33
(82)-Nb-8G-MCM	0.2512	498.80
(31)-Nb-4G-MCM	0.0195	481.63
Nb2Al-MCM	0.0081	552.41
Nb2Al-MCM	0.0115	584.69
Al-MCM	0.423	789.83

Tabla 3.14.1.a.- Consumo de  $H_2$  de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

Esto podría originarse debido a la configuración electrónica de cada metal. Por ejemplo el Silicio tiene 4 electrones en su tercer nivel de energía ( $3s^2, 3p^2$ ), mientras que el aluminio solo tiene 3 electrones pero también en el tercer nivel de energía y en el mismo tipo de subniveles ( $3s^2, 3p^1$ ). En cambio para los metales La, Ce, Sm y Ru los electrones de valencia se encuentran en los subniveles s y f mientras que para el Ru tenemos sus electrones de valencia en los subniveles s y d. Tal vez esta sea la razón por la cual el Si y el Al tienen mayor afinidad química en comparación entre el Si y La o Si y Ce o Si y Sm o Si y Ru. A pesar de que tanto el Al como las tierras raras y el Ru trabajan con valencia +3.

Con respecto al Nb este trabaja con un estado de oxidación +4 y ,los electrones de valencia se encuentran en los subniveles s y d. El Nb a pesar de que es un catión muy grande su estado de oxidación permite la interacción más factible con el Si debido a que completa el octeto de su última capa. En cambio con la tierras raras y el Ru quedaría una carga negativa sin aparear al igual que en el Al , no obstante en el caso



del Al los niveles y subniveles de energía son los mismos por lo que al combinarse para formar un enlace la estabilidad es mayor.

Para la serie II y III la alta proporción del metal extrared puede ser debida a una combinación de altas temperaturas locales realizadas durante la combustión del templado, además de la presencia de corrientes de calor generadas durante la combustión del agente templante orgánico en presencia de oxígeno<sup>32</sup>.

Muestra	Producción de H <sub>2</sub> S (mmol)	Temperatura de pico (°C) para producción de H <sub>2</sub> S.
(52)-Nb-4d-MCM	0.006	464.83
(52)-Nb-8d-MCM	—	—
(31)-Nb-4d-MCM	0.0194	442.1
Al-MCM	0.0074	262.33

Tabla 3.14.1.d.- Producción de H<sub>2</sub>S de los materiales mesoporosos modificados con Nb.

Muestra	Consumo de H <sub>2</sub> (mmol)	Temperatura de pico (°C) para consumo de H <sub>2</sub> .
Mo/La-MCM	0.6478	728.18
Mo/Ce-MCM	0.3739	193.6, 625.16, 676.66
Mo/Sm-MCM	0.3367	166.95, 680.83, 954.16
Ru-MCM	0.1901	344.83

Tabla 3.14.1.c.- Consumo de H<sub>2</sub> de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras y Ru.

Muestra	Producción de H <sub>2</sub> S (mmol)	Temperatura de pico (°C) para producción de H <sub>2</sub> S.
Mo/La-MCM	0.0301	542.83
Mo/Ce-MCM	0.0666	483.16
Mo/Sm-MCM	0.0367	548.66
Ru-MCM	0.0527	180.300

Tabla 3.14.1.d.- Producción de H<sub>2</sub>S de los materiales mesoporosos modificados con tierras raras y Ru.

Figura 3.14.1.-TPR-S de los materiales mesoporosos modificados con Nb.  
 En la parte izquierda se muestra el consumo de H<sub>2</sub>. En la parte derecha se muestra la producción de H<sub>2</sub>S.

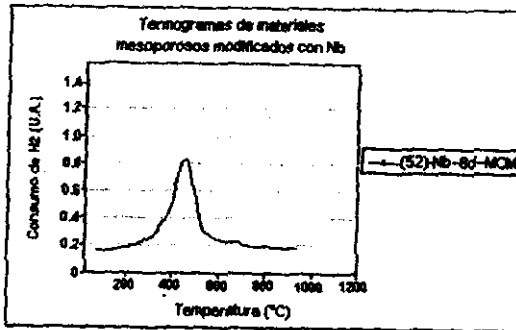
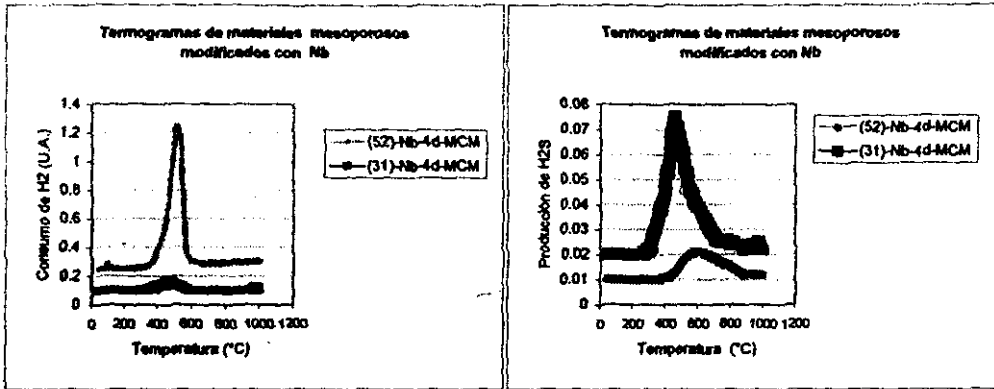
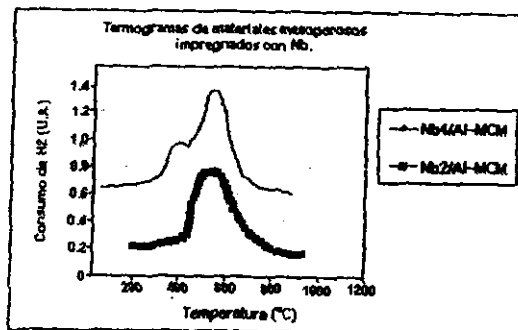


Figura 3.14.3.-TPR-S de los materiales mesoporosos impregnados con Nb.



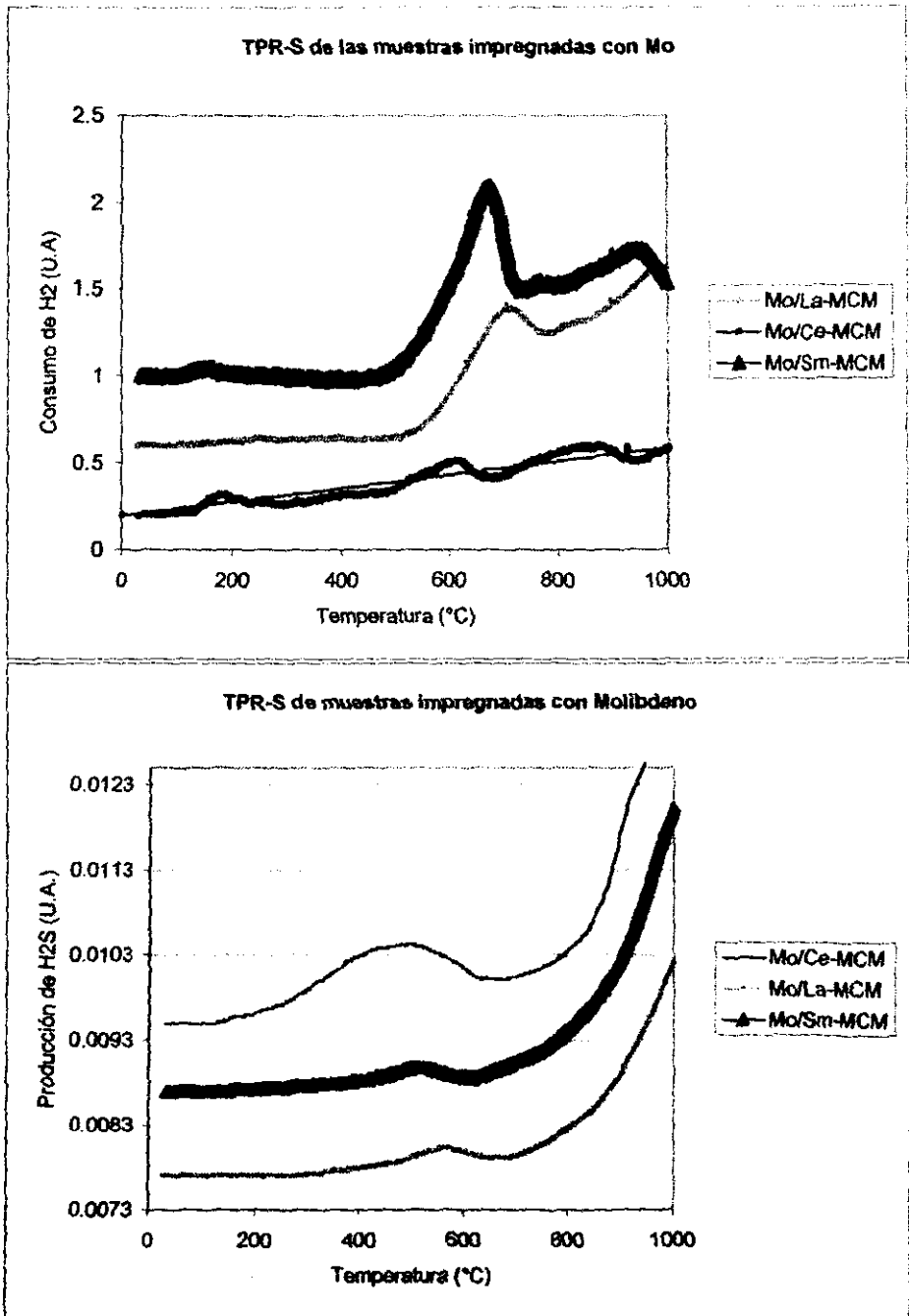
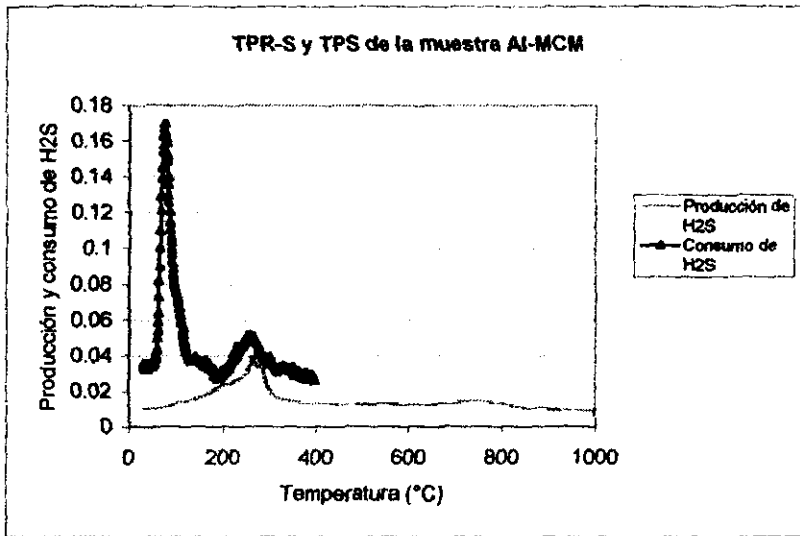


Figura 3.14.2.- TPR-S de los materiales mesoporosos impregnados con Mo. En la parte superior se muestra el consumo de hidrógeno por estos materiales, mientras que en la parte inferior se muestra la producción de H<sub>2</sub>S.

Figura 3.14.2.b.- TPS y TPR-S de el material mesoporoso modificado con aluminio.



---

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

### **Materiales mesoporosos de la serie I y la muestra (31)-Nb-4d-MCM.**

Por DRX, HREM, BET y SEM se observó que cuando se empleaban cortos tiempos de síntesis los materiales mesoporosos no eran obtenidos con un alto orden, área específica y en general la estructura hexagonal no era formada. Esto pudo ser debido a que la rapidez de polimerización de las especies de Nb fue mayor que la rapidez de polimerización de las especies de silicato no permitiendo que se formen los enlaces Nb-O-Si para poder dar lugar a la formación de la estructura hexagonal. Además de lo anterior, se sabe de la literatura que cuando se emplean cortos tiempos de síntesis no se obtiene la estabilidad necesaria en la formación del esqueleto de silicato con estructura hexagonal debido a que la mayoría de los grupos silanol en la estructura de silicato no ha terminado el proceso de condensación.

Estas técnicas también han mostrado que cuando se emplean largos tiempos de síntesis se observa un decremento en las propiedades texturales como por ejemplo en el área específica, volumen de poro, diámetro de poro, así como también se observa una disminución en sus propiedades estructurales ya que la estructura hexagonal comienza a destruirse. Esto puede ser debido a que largos tiempos de calentamiento permiten la condensación casi completa de los grupos silanol dando lugar a la formación de etanol, el cual incrementa el volumen de las micelas del surfactante causando una menor área de curvatura entre estas micelas provocando que las estructuras sean más rectas, lo que causa que la estructura hexagonal se transforme en una estructura cúbica y posteriormente en una laminar.

Por lo tanto, el tiempo de síntesis para la obtención de los materiales mesoporoso modificados con Nb es un parámetro importante que afecta las propiedades texturales y estructurales de los productos sólidos finales.

---

Los resultados de DRS, Raman y termodesorción de piridina mostraron que la incorporación de Nb en la red de sílice se realizó exitosamente para tiempos de reacción intermedios (3 y 4 días). Sin embargo, largos y cortos tiempos de síntesis (2 y 8 días) no permitieron la incorporación de Nb en la red de sílice. Esto concuerda con los resultados anteriores ya que cuando se emplean cortos tiempos de síntesis la rapidez de polimerización de las especies de sílice es menor a la rapidez de las especies de Nb permitiendo la aglomeración de las especies de Nb sobre la red de sílice. Por otro lado, largos tiempos de síntesis causan un incremento en el contenido de etanol provocando una menor curvatura del área específica de la fase cristal-líquida causando una transición de fase. Este cambio en la curvatura de superficie causa que las especies de Nb al reaccionar con las especies de sílice formen enlaces más rígidos y tensos en comparación si la estructura fuera parcialmente curva donde los enlaces Nb-O-Si tendrían cierta flexibilidad.

Los resultados anteriores concuerdan con la variación de las propiedades ácidas presentadas por estos materiales con el tiempo de síntesis. Tiempos intermedios entre 3 y 4 días presentan una mayor acidez de Bronsted debido a que se tiene una mayor incorporación de Nb en la red de sílice teniéndose enlaces Nb-OH-Si, esto se debe, como se mencionó anteriormente, a que cuando se emplean cortos tiempos de síntesis la rapidez de polimerización de las especies de Nb y Si son diferentes. Además, el radio iónico del Nb es mayor en comparación con el del silicio siendo más difícil la incorporación de este átomo metálico.

La acidez de Lewis, por otro lado, siempre es mayor para cortos y largos tiempos de síntesis debido a que tenemos más Nb extrared dando origen a sitios de Nb insaturados, lo cual incrementa la acidez tipo Lewis. Por lo tanto, las propiedades ácidas (número y fuerza de los sitios ácidos de Lewis y sitios ácidos de Bronsted) de los materiales mesoporosos modificados con Nb varían dependiendo del tiempo de síntesis.

---

A lo anterior también podemos concluir que las variaciones en la dispersión y tipo de especies de Nb en las superficies, no sólo son provocadas por el tiempo de síntesis afectando la conducta de estos materiales bajo condiciones reducidas o sulfuradas, sino también por la cantidad de Nb empleado durante la síntesis.

La cantidad de Nb empleado en la síntesis de los materiales mesoporosos es un factor importante que influye en las propiedades texturales y estructurales de los productos finales. Esto se debe a que, aunque tenemos un tiempo óptimo de síntesis (3 y 4 días) para incorporar Nb exitosamente en la red de sílice, las especies de Nb y Si compiten en la formación de enlaces Nb-O o Si-O, de esta forma, cuando la proporción Si/Nb disminuye tenemos más especies de Nb y una mayor probabilidad de formar enlaces Nb-O. Sin embargo, el tamaño del radio iónico del Nb es 1.7 veces mayor al del Si, lo cual causa que no se incorpore más Nb pero al mismo tiempo al competir con las especies de Si presentes provoca un deterioro en la formación de la estructura hexagonal causando un decremento en sus propiedades texturales.

- Materiales mesoporosos de la serie II.

La configuración electrónica del catión metálico empleado en la síntesis para la obtención de los materiales mesoporoso modificados con diferentes metales, es un parámetro importante que afecta las propiedades texturales y estructurales de los productos sólidos finales.

El material mesoporoso modificado con Ce obtuvo las mejores propiedades estructurales y texturales, además de presentar la mejor actividad catalítica, lo cual es provocado por el efecto sinérgico presentado entre el Mo y el Ce. Esto se debió probablemente a que el La se hidrata fácilmente formando especies del tipo  $\text{La}(\text{OH})_x$  al mismo tiempo los materiales MCM-41 son inestables a la hidratación, esto causa un deterioro en la estructura hexagonal de estos materiales. Por otra parte para el Sm, la pequeña incorporación de este metal en la red de Si causa enlaces Sm-O-Si más grandes debido al tamaño del átomo de Sm causando la

---

apertura de los poros, siendo estos menos estables por consiguiente, provoca un ligero deterioro en la estructura.

Solamente una pequeña parte del metal Sm logró incorporarse en la red de la sílice del material mesoporoso. Esto se debió probablemente a que el radio iónico del Sm (0.96 Å) es menor al radio iónico del Ce y del La teniendo más probabilidad de interaccionar con el Si.

El Ru en los materiales mesoporosos resultó presentar la mejor actividad catalítica, siendo aun mayor en comparación con los materiales de las series II y III. Esto se esperaba ya que a pesar de que los metales como Nb y Mo son activos en las reacciones de hidrotatamiento, el Mo se encontraba en forma aglomerada formando especies poliméricas y octaédricas de  $\text{MoO}_3$ , las cuales no son activas para éste tipo de reacciones, mientras que la cantidad presente de Nb en estos materiales fue pequeña y no permite una actividad catalítica apreciable.

- **Materiales mesoporosos de la serie III.**

La estabilidad estructural, las propiedades ácidas y la actividad catalítica en HDS de tiofeno de los materiales mesoporosos son afectadas por la cantidad de Nb metálico impregnado. Esto se debe a que una excesiva cantidad de Nb impregnado causa una aglomeración del mismo cubriendo los poros de la estructura hexagonal lo cual causa un deterioro en sus propiedades texturales. Al mismo tiempo la polimerización de las especies de Nb son menos ácidas dando origen a un menor número de sitios activos y por consiguiente una menor actividad catalítica. Por consiguiente la estabilidad estructural y las propiedades ácidas de los materiales mesoporoso impregnados con Nb disminuye conforme la carga metálica de Nb se incrementa.



## Bibliografía : Capítulo III.

- <sup>1</sup> Beck J. S. *J. Amer. Chem. Soc.* 114, (1992), 10834-10843.
- <sup>2</sup> Figoli N. S. et al. *J. of Catal.* 155, (1995), 95-105.
- <sup>3</sup> Haddad George J. et al. *J. of Catal.* 160, (1996), 43-51.
- <sup>4</sup> a) Kruk M. et al. *J. Phy. Chem. B.* 101, (1997), 583-589.  
b) Zhao Xiu S, *Ind. Eng. Chem, Res.* 35, (1996), 2075-2090.
- <sup>5</sup> Ramirez et al. Enviado a *Applied Catal.*
- <sup>6</sup> Chenite A. et al. *Chem. Mater.* 7, (1995), 1915-1019.
- <sup>7</sup> Doway J. D. H. *Crystal Data Determinative Tables.* 3 ed. Vol. 2, American Crystallography Association. 1973.
- <sup>8</sup> Trovarelli Alessandro. *Catal. Rev.* 38, (1996), 440-509.
- <sup>9</sup> Corma A. et al. *J. of Catal.* 148, (1994), 569-574.
- <sup>10</sup> Zhang Wenzhong et al. *Catal. Lett.* 38, (1996), 261-265.
- <sup>11</sup> Gallis K- W. et al. *Chem. Mater.* 9, (1997), 2035-2038.
- <sup>12</sup> Flanigen et al. *Chem. Eng. J.* 64, (1996), 253-263.
- <sup>13</sup> Kossnick H. et al. *Microporous Materials.* 7, (1997), 2694-2696.
- <sup>14</sup> Koyano K.A.K. et al. *Microporous Materials.* 10, (1997), 262-271,
- <sup>15</sup> Sayari A. et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 371, (1995), 81-86.
- <sup>16</sup> Tanaka Tsunehiro et al. *Catal. Today.* 16, (1993), 297-307.
- <sup>17</sup> Anpo M. et al. *J. Phys. Chem.* 84, (1980), 3440
- <sup>18</sup> Jehng Jih-Mirn. et al. *Catal. Today.* 16, (1993), 417-423.
- <sup>19</sup> Wachs I. E. et al. *Catal. Today.* 28, (1996), 199-205
- <sup>20</sup> Jehng Jih-Mirn. et al. *J. Phy. Chem.* 95, (1991), 7373-7379
- <sup>21</sup> Tanaka Tasunehiro et al. *Catal. Today.* 28, (1996), 71-78.
- <sup>22</sup> Ziolk M. et al. *Catal. Lett.* 45, (1997), 259-265.
- <sup>23</sup> Burke P- A. et al. *J. Catal.* 129, (1991), 38-46.
- <sup>24</sup> Terrés E. S.S. *FCC. Congress. New Orleans.* I. A. USA. 1996.
- <sup>25</sup> Iizuka Tokio et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, (1983), 2927-2931.
- <sup>26</sup> Russel J. B. *Química.* McGraw Hill. México. 1988. 980 pág.
- <sup>27</sup> Carney B. et al. *J. of Catal. (Notes).* 116, (1989), 600-603.

- <sup>29</sup> Rosynek Michael R et al. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 6, (1977), 111-154.
- <sup>28</sup> Haddad George J. *J. of Catal.* 160, (1996), 43-51. y 161, (1996), 274-281
- <sup>30</sup> De Smet F. et al. *Catal. Lett.* 41, 81996), 203-207.
- <sup>31</sup> De los Reyes J. A. *Catal. Today.* 10,(1991), 645-664.
- <sup>32</sup> Hitz S. et al. *J. of Catal.* 168, (1997), 194-206.



6.- APENDICE A.

- Caracterización de la muestra MCM-41-Si marca UCI.

1.- DRX: Amorfo.

2.- BET:

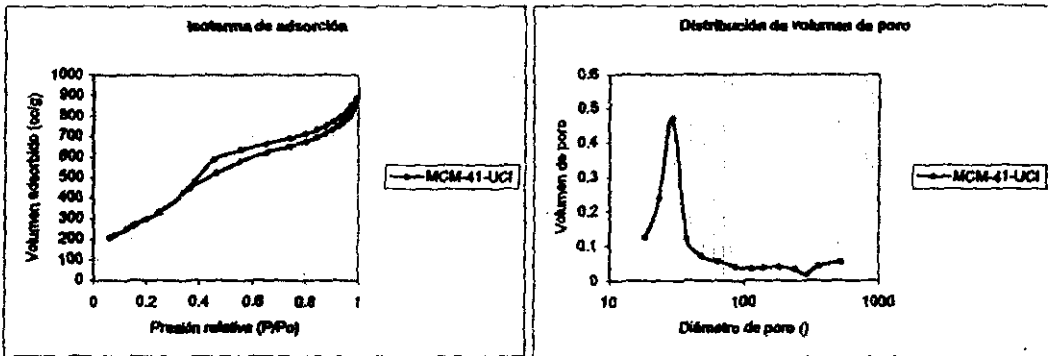
$$S_g = 1109.66 \text{ m}^2/\text{g}.$$

$$V = 1.31(\text{cc/g})$$

$$\phi = 47.24 \text{ \AA}.$$

$$T.D = U.$$

Figura 6.1.- Isoterma de desorción y distribución de volúmen de poro de la muestra MCM-41-UCI



- 3.- Infrarrojo : Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3410 (vs). 1624 (w), 1088 (vs), 808 (w), 456 (s).  
 Donde: vs = muy fuerte, w = débil y s = fuerte.

4.- Acidez por Py-FT-IR.: Solo presenta acidez tipo lewis.

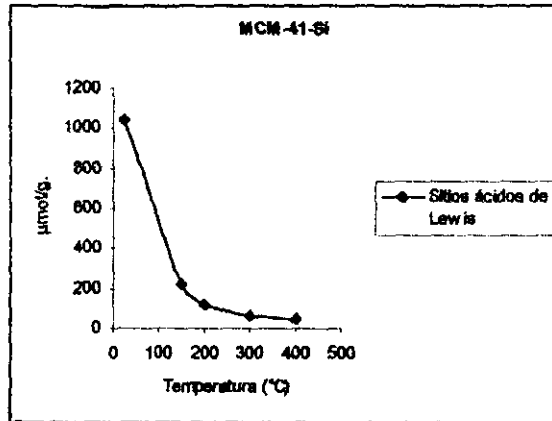


Figura 6.2.- Representación gráfica de los SAL presentados por la muestra MCM-41-UCI