

186

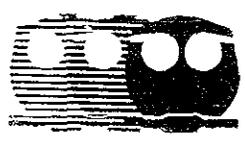


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DESARROLLO DE NUEVOS SOPORTES CON BASE EN MCM-41 RECUBIERTOS CON TiO2, ZrO2, Al2O3 Y MgO PARA CATALIZADORES DE HDT

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
JOSE EDUARDO RODRIGUEZ BUSTAMANTE



MEXICO, D. F.

2001





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.

Jurado asignado

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Bertha Lilia Ameneiro Flores
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er. Suplente	Prof. Amando José Padilla Ramírez
2o. Suplente	Prof. Marisol Pasalagua Palacios

Sitio donde se desarrolló el tema:

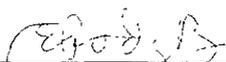
UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Edificio E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM

Asesor del Tema:



Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sustentante:



José Eduardo Rodríguez Bustamante

Agradecimientos:

A la Dra. Tatiana Klimova por su guía, su apoyo, su paciencia y sus atinados comentarios para el desarrollo del proyecto.

Al jurado por su tiempo y sus recomendaciones.

Al proyecto CONACyT 31215-u por el apoyo económico.

A UNICAT y la gente que la conforma

A los técnicos Aída Gutiérrez y Ma. Cecilia Salcedo por su apoyo en las técnicas de caracterización.

A mi familia, sobre todo, mis padres por enseñarme todo lo que sé y a Paty por ser esa persona tan especial.

A Rafa, Juan, Pablo, Pau e Ingrid por una amistad sincera e invaluable y demás amigos que compartieron tantas experiencias conmigo.

LOS JUSTOS

Un hombre que cultiva su jardín...El que agradece que en la tierra haya música.

El que descubre con placer una etimología. El que acaricia a un animal dormido.

El que justifica un mal que le han hecho. El que prefiere que los otros tengan razón.

Esas personas, que se ignoran, están salvando al mundo.

Jorge Luis Borges

Indice

Índice

1. Introducción	1
1.1 Demanda Ambiental	2
1.2 La Catálisis como Posible Solución	3
1.3 Aplicaciones Catalíticas	5
2. Antecedentes	7
2.1 Materiales Porosos	8
2.2 Materiales Mesoporosos	8
2.3 Cristales Líquidos	10
2.4 Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados	11
2.5 Aplicaciones	15
2.5.1 Adsorción y Separación	15
2.5.2 Aplicaciones Novedosas	16
2.5.3 Aplicaciones en Catálisis	17
2.6 Hidrotratamiento	20
2.6.1 Hidrodesulfuración	21
2.6.2 Efectos del Azufre	23
2.7 Distintos Soportes para Catalizadores de HDS	23
2.8 Soportes Mesoporosos Tipo MCM-41 Modificados con Diferentes Metales	25
2.9 Objetivo	26
3. Desarrollo Experimental	27
3.1 Síntesis del Material MCM-41, Precursor de los Soportes	28
3.2 Caracterización de los Precursores MCM-41	29
3.3 Síntesis de los Soportes de Composición Modificada	30
3.3.1 Método de Injertado Químico	30
3.3.2 Método de Impregnación Incipiente	31
3.4 Caracterización de los Soportes MCM-41 Modificados	32
3.5 Síntesis de los Catalizadores de Molibdeno	33
3.6 Caracterización de los Catalizadores	33
3.7 Técnicas de Caracterización	33
3.7.1 Espectroscopía de Infrarrojo	33
3.7.2 Espectroscopía Raman	36
3.7.3 Difracción de Rayos X	37
3.7.4 Medición de Propiedades Texturales por Fisisorción de Nitrógeno	40
3.7.4.1 Área Superficial	45
3.7.4.2 Distribución de Volumen de Poro por Tamaño	47
3.7.4.3 Diámetro Promedio de Poros	49

4. Resultados	50
4.1 Soportes	51
4.1.1 Soportes MCM-41 de Sílice Puro	51
4.1.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo	51
4.1.1.2 Espectroscopía Raman	52
4.1.1.3 Difracción de Rayos X	52
4.1.1.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	53
4.1.1.5 Propiedades Estructurales de los Soportes de Sílice Pura	55
4.1.2 Soportes Modificados mediante Injertado Químico (CG)	56
4.1.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo	56
4.1.2.2 Espectroscopía Raman	57
4.1.2.3 Difracción de Rayos X	58
4.1.2.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	60
4.1.2.5 Propiedades Estructurales	64
4.1.3 Soportes Modificados mediante Impregnación Incipiente	65
4.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo	65
4.1.3.2 Espectroscopía Raman	66
4.1.3.3 Difracción de Rayos X	68
4.1.3.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	69
4.1.3.5 Propiedades Estructurales	71
4.2 Catalizadores	72
4.2.1 Catalizadores de Mo Soportados sobre Precursores de Sílice Puro	72
4.2.1.1 Espectroscopía Raman	72
4.2.1.2 Difracción de Rayos X	73
4.2.1.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	74
4.2.1.4 Propiedades Estructurales	75
4.2.2 Catalizadores de Mo Soportados en MCM-41 Modificado por el Método de Injertado Químico	76
4.2.2.1 Espectroscopía Raman	76
4.2.2.2 Difracción de Rayos X	77
4.2.2.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	78
4.2.2.4 Propiedades Estructurales	82
4.2.3 Catalizadores de Mo Soportados en MCM-41 Modificado con Titania por el Método de Impregnación Incipiente	83
4.2.3.1 Espectroscopía Raman	83
4.2.3.2 Difracción de Rayos X	84
4.2.3.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno	84
4.2.3.4 Propiedades Estructurales	85

5. Discusión de Resultados	87
5 1 Soportes de Sílice Pura (Precursores MCM-41)	88
5 2 Soportes Preparados mediante Injertado Químico (CG)	88
5 3 Soportes Preparados mediante Impregnación Incipiente (II)	90
5 4 Catalizadores	92
6. Conclusiones	95
7 Bibliografía	97
Apéndices	102
Apéndice 1: Cálculos para la Preparación de Soportes CG	103
Apéndice 2: Cálculos para la Preparación de Soportes II	104
Apéndice 3: Cálculos para la Preparación de Catalizadores de Mo	106
Apéndice 4 Tarjetas JCPDS (DRX para Análisis de Polvos)	107

Indice de Tablas

1. Introducción

Tabla 1.1 Procesos Catalíticos	6
--------------------------------	---

2. Antecedentes

Tabla 2.1 Materiales Inorgánicos Porosos	8
Tabla 2.2 Relación entre Surfactante y Sílice para la Formación de una Fase Específica	14

3. Desarrollo Experimental

Tabla 3.1 Preparación de Soportes mediante el Método de Injertado Químico	31
Tabla 3.2 Preparación de Soportes mediante el Método de Impregnación Incipiente	31
Tabla 3.3 Asignación a las Distintas Vibraciones para MCM-41	36
Tabla 3.4 Aplicación del Método de DRX en Catálisis	40

4. Resultados

Tabla 4.1 Propiedades Texturales de Soportes de Sílice Pura	53
Tabla 4.2 Propiedades Estructurales de Soportes de Sílice Pura	55
Tabla 4.3 Propiedades Texturales para Soportes de <i>Chemical Grafting</i>	60
Tabla 4.4 Propiedades Estructurales para Soportes de <i>Chemical Grafting</i>	64
Tabla 4.5 Relación de Intensidades Características del Espectro IR	65
Tabla 4.6 Propiedades Texturales para Soportes de Impregnación Incipiente	69
Tabla 4.7 Propiedades Estructurales para Soportes de Impregnación Incipiente	71
Tabla 4.8 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados sobre Precursores MCM-41 de Sílice Pura	74
Tabla 4.9 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados sobre Precursores MCM-41 de Sílice Pura	75
Tabla 4.10 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante <i>Chemical Grafting</i>	78
Tabla 4.11 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante <i>Chemical Grafting</i>	82
Tabla 4.12 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante Impregnación Incipiente	84
Tabla 4.13 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante Impregnación Incipiente	85

Índice de Figuras

2 Antecedentes

Figura 2.1 Representación Esquemática de la Formación de Materiales Mesoporosos (Estructura MCM-41)	10
Figura 2.2 Mecanismo de Templado de Cristales Líquidos	11
Figura 2.3 Formación y Agregación de Cilindros Micelares	12
Figura 2.4 Mecanismo SLC	13
Figura 2.5 Estructuras Definidas Tipo MCM	14

3. Desarrollo Experimental

Figura 3.1 Distintos Tipos de Vibraciones	34
Figura 3.2 Regiones del Espectro Infrarrojo	35
Figura 3.3 Tipos de Isotermas	41
Figura 3.4 Tipos de Histéresis	43
Figura 3.5 Modelo Cilíndrico para la Formación de Poros	48

4. Resultados

Figura 4.1 Espectros IR para Precursores MCM-41 de Sílice Pura	51
Figura 4.2 Análisis de Angulos Bajos para Precursores MCM-41 de Sílice Pura	52
Figura 4.3 DRX de Polvos para Precursores MCM-41 de Sílice Pura	53
Figura 4.4 Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para Precursores MCM-41 de Sílice Pura	54
Figura 4.5 Análisis IR para Soporte Ti-MCM-CG	56
Figura 4.6 Análisis IR para Soporte Zr-MCM-CG	57
Figura 4.7 DRX de Polvos para Soportes Modificados por <i>Chemical Grafting</i>	59
Figura 4.8 Análisis de Angulos Bajos para Soportes Modificados por <i>Chemical Grafting</i>	59
Figura 4.9 Isotermas de Ads /Des. de N ₂ para Soportes de Ti-MCM-CG y Zr-MCM-CG	61
Figura 4.10 Isotermas de Ads /Des. de N ₂ para Soportes de Al-MCM-CG	62
Figura 4.11 Isotermas de Ads /Des. de N ₂ para Soportes de Mg-MCM-CG	63
Figura 4.12 Espectros IR para Soportes Modificados con Titanio por Diferentes Métodos	66
Figura 4.13 Espectros Raman para Soportes Modificados con Ti por Diferentes Métodos	67
Figura 4.14 Análisis de Angulos Bajos para Soportes Modificados con Titanio	68
Figura 4.15 DRX de Polvos para Soportes Modificados con Titanio	69
Figura 4.16 Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para Soportes de Titanio Preparados mediante Impregnación Incipiente	70
Figura 4.17 Espectros Raman para Catalizadores Soportados en Precursores MCM-41 de Sílice Pura	72
Figura 4.18 DRX de Polvos para Catalizadores Soportados en Precursores MCM-41 de Sílice Pura	73

Figura 4 19	Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para Catalizadores Soportados en Precursores MCM-41	74
Figura 4.20	Espectros Raman para Catalizadores Mo Ti-MCM-CG y Mo Zr-MCM-CG	76
Figura 4 21	DRX de Polvos para Catalizadores Mo Al-MCM-CG y Mo Mg-MCM-CG	78
Figura 4 22	Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para Catalizadores Mo Ti-MCM-CG y Mo Zr-MCM-CG	79
Figura 4 23	Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para el Catalizador Mo Al-MCM-CG	80
Figura 4 24	Isotermas de Ads./Des. de N ₂ para el Catalizador Mo Mg-MCM-CG	81
Figura 4.25	Espectros Raman para Catalizadores Resultantes de Impregnación Incipiente	83
Figura 4 26	Isotermas de Ads /Des. para Catalizadores de Impregnación Incipiente	86

1. Introducción

1.2 La Catálisis, una Posible Solución

Durante todo el siglo XX se han alcanzado avances de suma importancia en la ciencia y la tecnología, siendo la base de este desarrollo, el uso del petróleo. En cuanto a la industria petrolera han tenido que resolverse un gran número de problemas, logrando de esta forma la obtención de una amplia gama de productos que se derivan del petróleo. Para el caso de hidrocarburos y derivados del petróleo (combustibles) es preponderante la investigación en cuanto a un mejor aprovechamiento y usos. Ante esto, el uso de los catalizadores ha permitido alcanzar procesos más redituables en cuanto al aspecto energético y económico, dando también nuevos productos de mejor calidad o bien, un rendimiento mucho más alto.

En la Edad Media, los alquimistas relacionaban cualquier transformación con aspectos mágicos, llevando a cabo ciertas reacciones catalíticas mediante las cuales obtenían ácido sulfúrico, siendo hasta el siglo XIX en el cual se acuña una definición de “catalizador”. En 1836 Berzelius revisó la evidencia y llegó a la conclusión de la existencia de una “fuerza catalítica”. A partir de mediados del siglo XX, con la creciente demanda de recursos del petróleo, se intensificó la búsqueda y desarrollo de catalizadores, primordialmente para el proceso de desintegración. Este proceso se emplea para la ruptura de moléculas pesadas en moléculas o fracciones más ligeras para usos en combustibles, principalmente. De aquí se parte a los procesos de refinación del petróleo, involucrando en los mismos catalizadores hasta en un 90 %. Entre los procesos catalíticos más importantes se encuentran, debido al volumen de aplicación:

- Síntesis de amoníaco
- Síntesis de ácido sulfúrico
- Hidrogenación de aceites y grasas vegetales, para la industria alimenticia
- Desintegración catalítica para obtener mejores rendimientos de productos ligeros
- Reformación de gasolinas
- Convertidores catalíticos con el fin de disminuir la contaminación atmosférica
- Procesos de hidrotreatmento para remover impurezas al petróleo

Al hablar de *catálisis* se agrupa un conjunto de conocimientos y de procedimientos que hacen que la rapidez de una reacción se incremente *in-situ*. El término de catálisis es usado para describir todos los procesos en los que la rapidez de reacción se ve influenciada por una sustancia que permanece químicamente inalterada al final del proceso. Las características generales de la catálisis pueden resumirse en los siguientes puntos [2] .

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

La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador depende de la naturaleza química de la misma. Las rapidez de reacción y el diseño de reactores están determinados por procesos heterogéneos. Los sistemas heterogéneos son de gran importancia porque involucran un catalizador sólido. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades de la superficie del sólido. Estos sólidos pueden ser descritos mediante tres componentes elementales: la fase denominada activa, el soporte y el promotor. La fase activa es la responsable de la actividad catalítica, caracterizándose porque ella sola puede llevar a cabo la reacción, sin embargo, puede ser que su costo sea muy elevado dado que se emplean metales nobles (platino o paladio), para lo cual se utiliza un soporte que la dispersa y estabiliza. El soporte es la matriz sobre la que se deposita la fase activa, optimizando las propiedades catalíticas, siendo los más utilizados:

- Alúminas
- Sílices
- Carbón
- Zeolitas
- Sílice-alúminas

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

1.3 Aplicaciones Catalíticas

Para las aplicaciones del petróleo y sus derivados en procesos industriales, se requiere de una cierta calidad, por lo que los productos brutos se transforman en otros de uso más conveniente. Es aquí donde entra la parte catalítica, separando a los procesos en [3] .

1. Desintegración- este proceso transforma moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica.
2. Reformación de gasolinas- permite que el rendimiento en gasolinas se incremente, así como su octanaje
3. Hidrotratamientos- su finalidad radica en la eliminación de impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio, que traen consigo los hidrocarburos, aumentando la calidad de los productos y evitando la contaminación atmosférica.
4. Hidrogenación-deshidrogenación- estos procesos son empleados esencialmente para la obtención de olefinas o bien, como procesos de purificación
5. Oxidación- con este proceso, las olefinas y los aromáticos son transformados en alcoholes, aldehídos, cetonas, óxidos o peróxidos, cuya demanda en el mercado de la industria petroquímica es grande.
6. Alquilación- se aplica para la obtención de un producto saturado y altamente ramificado
7. Isomerización- tiene que ver en procesos de refinación

1.1 Demanda Ambiental

Ante la preocupante situación ambiental que se vive en nuestro planeta, la búsqueda de sustancias que no representen una amenaza al entorno se ha desarrollado en las últimas décadas. Actualmente, a nivel internacional, el problema ambiental juega un papel preponderante en las políticas de desarrollo de los países. Como resultado de esta tendencia por preservar los recursos dados por la naturaleza, nace un fenómeno que da origen a la combinación del productor de energéticos con el sector consumidor de ellos y con las normas ambientales que regulan las actividades. En el contexto de las políticas nacionales de defensa y restauración del ambiente, se han iniciado acciones para la atención de los compromisos prioritarios y modernización de la protección, con la meta de alcanzar objetivos específicos en el cuidado ambiental, permitiendo una mejor calidad de vida y una contribución al desarrollo sustentable.

En el área de hidrocarburos, la protección ambiental se llevará a cabo a través de la prevención, control y mitigación de emisiones de contaminantes con estrategias como[1] :

- Inversiones y acciones orientadas al mejoramiento en la calidad de productos refinados
- Medidas encaminadas a la reducción en los impactos ambientales negativos en cualquier actividad en la que se involucre la petroquímica
- Estudios y proyectos encaminados a la protección ambiental, así como bases normativas y auditorías
- Construcción y rehabilitación de instalaciones para tratamiento de efluentes y desechos, así como para el tratamiento de descargas residuales

En base a la acumulación de experiencia práctica, es posible obtener una clasificación de sustancias sólidas propias para la catálisis de algún tipo de reacción química. Los materiales empleados para procesos comerciales se encuentran clasificados según el tipo de proceso [2] :

Proceso	Catalizador típico
Alquilación de hidrocarburos	$H_2SO_4(l)$, $HF(l)$, $AlCl_3+HCl$, H_3PO_4
Cracking de hidrocarburos	$SiO_2-Al_2O_3$ (zeolitas)
Cloración de hidrocarburos	$CuCl_2/Al_2O_3$
Deshidratación	Al_2O_3 , $SiO_2-Al_2O_3$, WO_3
Deshidrogenación	Cr_2O_3/Al_2O_3 , Fe, Ni, Co, ZnO, Fe_2O_3
Desulfuración de fracciones de petróleo	Ni, Mo- Al_2O_3 sulfurado
Proceso de Fischer-Tropsch	Ni, Fe+ $Fe_2C+Fe_3O_4$
Hidrógeno de nafta y carbón	Ni
Hidrogenación	Ni, NiO, Ni-Al, Pt/ Al_2O_3 , Pd/ Al_2O_3 , Ru
Hidrocracking	NiS, $Co_2O_3-MoO_3/Al_2O_3$, $ZnCl_2$
Isomerización	$AlCl_3+HCl$, Pt/ Al_2O_3
Oxidaciones	Pt, V_2O_5 , Rh, Co+Cu, Pd, Ag
Polimerización	Ti, MoO_3 , $CrO_3/(SiO_2-Al_2O_3)$

Tabla 1.1 Procesos Catalíticos

El presente trabajo está enfocado hacia la síntesis y caracterización de soportes de catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento. Además, se han preparado soportes modificados con la implementación de algún metal en su estructura, para lo cual, se caracterizarán y compararán cada uno de ellos. El objetivo radica en la posibilidad de ampliar los conocimientos de materiales que cumplen con este propósito.

2. Antecedentes

2.1 Materiales Porosos

De acuerdo al tamaño de sus poros, los materiales inorgánicos porosos se clasifican de acuerdo a la siguiente tabla [4]:

Clasificación	Tamaño de poro (Å)	Ejemplos	Intervalo (Å)
Macroporosos	> 500	Vidrios	> 500
Mesoporosos	20-500	Aerogeles	> 100
		Arcillas apiladas en láminas	10-100
		M41S	16-100
Microporosos	< 20	Zeolitas	< 14 2
		Carbón activado	6

Tabla 2 1 Materiales Inorgánicos Mesoporosos

2.2 Materiales Mesoporosos

Los sólidos inorgánicos que contienen poros con diámetros cuyo tamaño varía de 20 a 500 Å, son considerados materiales mesoporosos. La investigación sobre los materiales mesoporosos comenzó a principios de los 90s, con el descubrimiento de la familia de los M41S [5]. Este importante hallazgo fue logrado por Mobil Research and Development Corporation, dando a los materiales mesoporosos un particular interés. Debido a sus poros bien definidos con tamaños de 15-100 Å se rompe la limitante de las zeolitas microporosas cuyos tamaños de poros son < 15Å. Además, estos nuevos materiales resultaron muy atractivos ya que poseen áreas superficiales extremadamente altas (>1000m²g⁻¹) y un arreglo preciso de sus poros

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

- Composición
- Tamaño de poro
- Estructura
- Textura
- Localización del sitio activo

La base de la formación de estos materiales radica en la presencia de surfactantes en solución que guían la estructura inorgánica a partir de los precursores. Los surfactantes contienen una cabeza hidrofílica y una larga cola hidrofóbica, haciendo que la misma molécula se organice mediante el mínimo contacto de extremos incompatibles. La forma de las micelas del surfactante y la interacción entre el surfactante y su precursor inorgánico son los elementos que marcan la diferencia en las rutas de síntesis, resultando en distintos tipos de materiales mesoporosos. La representación más simple del proceso de formación de estos materiales puede observarse en la figura 2.1, donde aparecen los dos elementos básicos (surfactante y precursor inorgánico)

Surfactante

+

Precursor
inorgánico

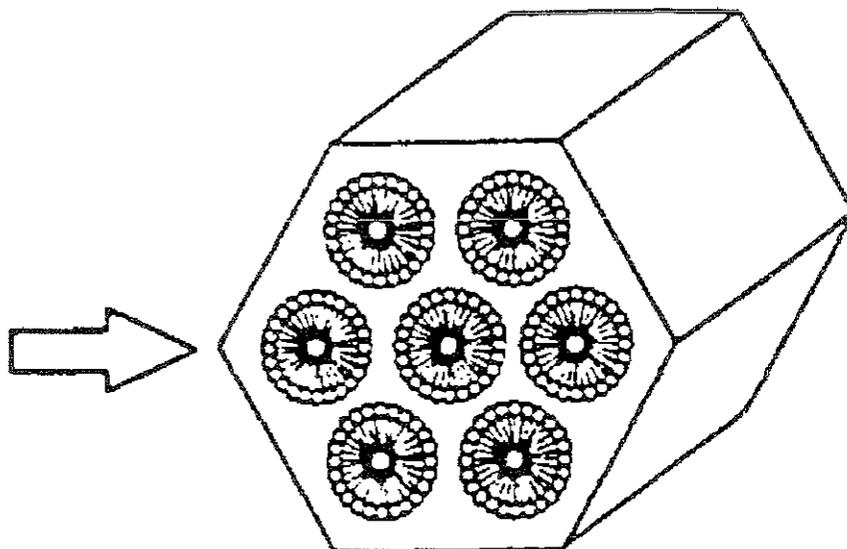


Figura 2.1 Representación Esquemática de la Formación de Materiales Mesoporosos (Estructura MCM-41)

2.3 Cristales Líquidos

Cristal líquido es el nombre que se le da a ciertas sustancias orgánicas cristalinas que pasan por una fase intermedia antes de fundir a una fase líquida. Los cristales líquidos poseen propiedades que corresponden tanto al estado líquido como al sólido, es decir, tienen movilidad como los líquidos pero con un orden molecular, no tan grande como el caso de los sólidos. Estas sustancias han sido clasificadas en dos grupos principales:

- Termotrópicos- son formados generalmente con sustancias orgánicas y su cambio de fase depende de la temperatura.
- Liotrópicos- formados generalmente por la disolución de tensoactivos, siendo los cambios de fase susceptibles a la concentración de éstos [6].

2.4 Síntesis de Materiales Mesoporosos Ordenados

En 1992 la síntesis de soportes mesoporosos, usando el mecanismo de templado de cristales líquidos (LCT) fue propuesto por investigadores de Mobil [5]. Los primeros materiales mesoporosos denominados M41S fueron sintetizados mediante la combinación de cantidades apropiadas de una fuente de sílice, el surfactante halogenado, una base y agua. La mesoestructura posee una cierta dependencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada, la cual forma la cola del surfactante, la concentración del mismo y la influencia de agentes orgánicos. Los compuestos inorgánicos, cargados negativamente debido a la influencia del pH, actúan preferentemente con la cabeza positiva del surfactante, condensándose en un marco continuo y sólido. De aquí, se llegó a la estructura representativa de la familia de los M41S, denominado como MCM-41, el cual tiene mesoporos cilíndricos empacados en forma hexagonal.

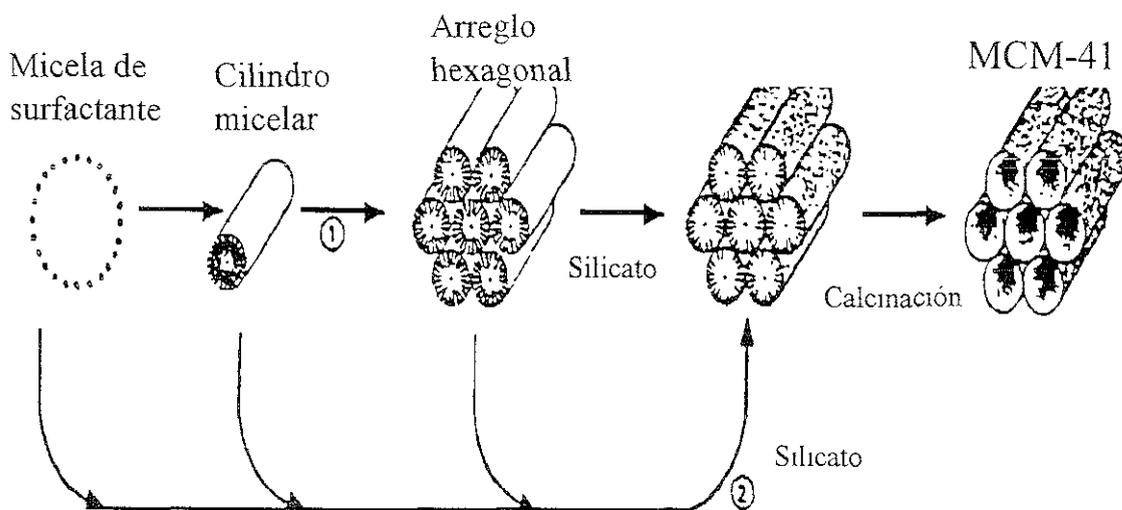


Figura 2.2 Mecanismo de Templado de Cristales Líquidos

Davis *et. al.* [7] han encontrado que la fase hexagonal no se desarrolla durante la síntesis de MCM-41, con base en espectroscopía NMR [8]. Propusieron que bajo las condiciones de síntesis, reportadas por Mobil, la formación de MCM-41 empezaba con la depositación de dos a tres monocapas del precursor de silicio hacia la formación de cilindros micelares. Posteriormente, mediante un calentamiento la condensación de los silicatos se completaba y se formaba la mesoestructura de MCM-41.

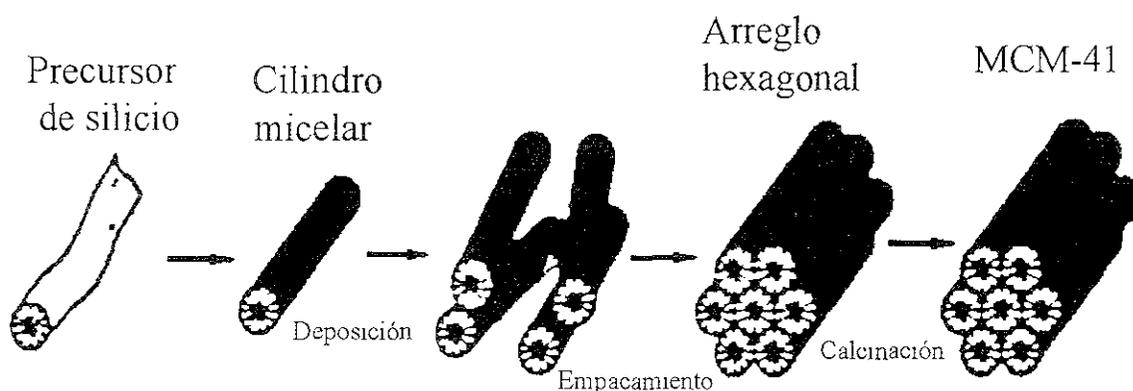


Figura 2.3 Formación y Agregación de Cilindros Micelares

Firuozi y colaboradores han propuesto un mecanismo derivado del cristal líquido en base a silicotrópicos [9]. Los aniones de silicato, al tener un intercambio iónico con el contraión de haluro, forman un cristal líquido silicotrópico (SLC), formando cilindros de micelas. Junto con otros cilindros de este tipo, toman un arreglo hexagonal, el que, al calentarse, se condensa irreversiblemente en MCM-41.

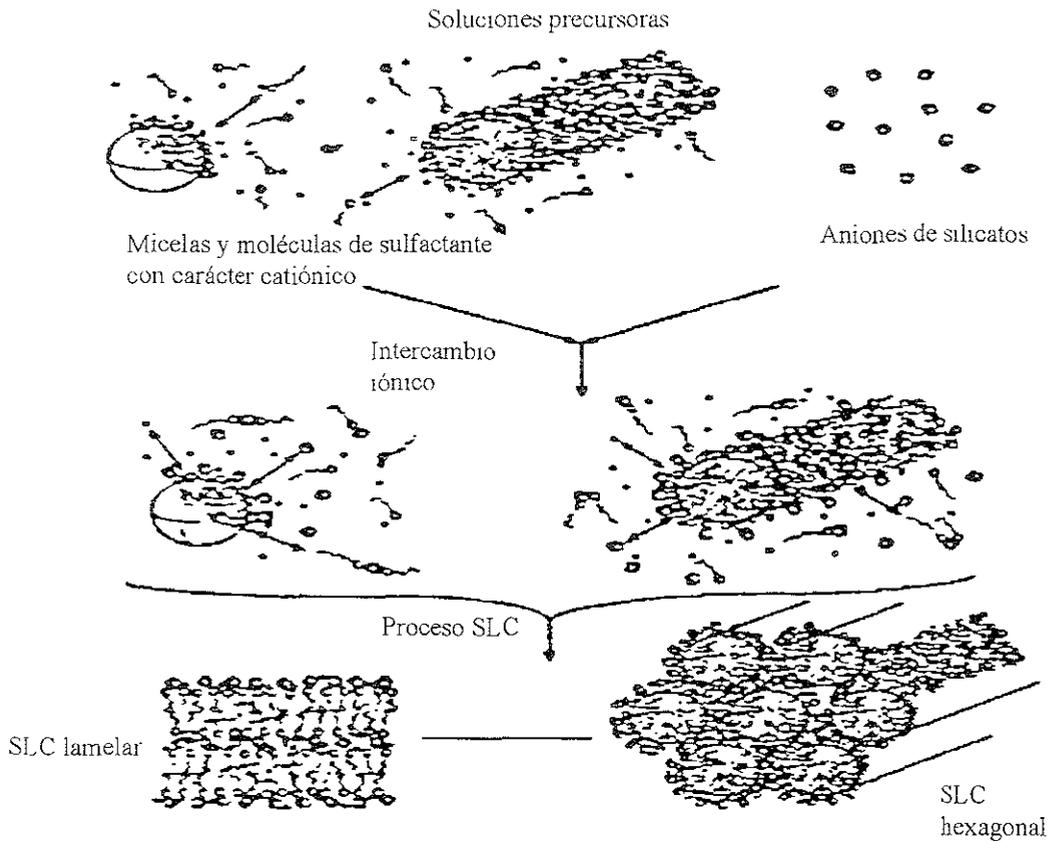


Figura 2.4 Mecanismo SLC

El control de la condensación de los silicatos dentro de la mesoestructura mediante tratamiento ácido, llevó a la observación de fases cúbicas y lamelares. Existen dos rutas de síntesis de material mesoporoso que derivan en varias mesofases. La forma básica da como resultado tres estructuras bien definidas: MCM-41, MCM-48 y MCM-50. A diferencia del MCM-41, que tiene un arreglo hexagonal en dos dimensiones, las otras dos estructuras son arreglos tridimensionales. La estructura de MCM-48 es un arreglo cúbico, mientras que la forma MCM-50 es de tipo lamelar de capas apiladas [4].

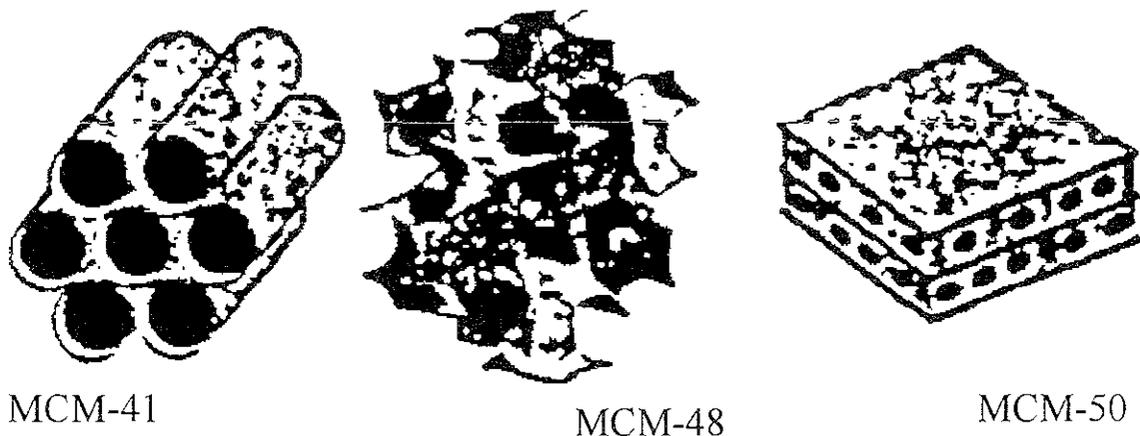


Figura 2.5 Estructuras Definidas Tipo MCM

Se han publicado relaciones entre surfactante y sílice para la obtención de una fase específica, como muestra la siguiente tabla [10]:

Relación Surfactante/SiO ₂	Fase
< 1.0	Hexagonal (MCM-41)
1.0-1.5	Cúbica (MCM-48)
1.2-2.0	Lamelar (MCM-50)

Tabla 2.2 Relación entre Surfactante y Sílice para la Formación de una Fase Específica

Los materiales resultantes a través de la ruta ácida se denominan SBA, teniendo análogos con MCM-41 y MCM-48. Los materiales provenientes de esta ruta tienen paredes de poro más gruesas y un marco con carga diferente a aquéllos de la ruta básica, debido a las condiciones diferentes de precipitación y a los requerimientos en los balances de carga.

2.5 Aplicaciones

Entre aplicaciones posibles e innovadoras de los materiales mesoporosos encontramos [11]:

- Adsorción y desorción de moléculas orgánicas
- Separaciones cromatográficas
- Control de depósitos poliméricos
- Arreglos atómicos de metales
- En películas delgadas
- Usos como receptores en la separación de moléculas y arreglos
- Materiales electrónicos
- Catálisis

2.5.1 Adsorción y Separación

Una importante área donde las estructuras mesoporosas han recibido una enorme atención es la referente a la separación y a la adsorción. La estructura uniforme del poro dentro del intervalo de los mesoporos y el alto volumen de poro, ofrece materiales de separación que varía de la remoción de contaminantes orgánicos e inorgánicos en corrientes de desecho, a una separación cromatográfica. Los primeros trabajos demostraron una enorme capacidad de adsorción de los materiales M41S para moléculas de hidrocarburos, por ejemplo, el benceno [5,12]. Se mostró que la modificación en las paredes del poro sustancialmente puede alterar la capacidad de adsorción y el comportamiento de estos materiales [12]. Al reemplazar los grupos de silanol de la pared del poro por grupos de trimetilsilil, se creaba un ambiente más hidrofóbico dentro de la estructura del poro, haciendo que el material resultante tuviera una reducción sustancial en la capacidad de adsorción de moléculas polares como el agua.

Recientes trabajos han ilustrado el uso de MCM-41 para la remoción de metales pesados en corrientes de desecho, mediante la incorporación de mercaptopropilsilanos a las paredes de sílice [13]. El material resultante mostró una gran afinidad para extraer mercurio y otros metales pesados de corrientes de desecho acuosas y no acuosas. A su vez, este grupo de investigadores comprobó que estos materiales pueden ser regenerados y reusados

La capacidad de adsorción de estos materiales puede alterarse mediante el recubrimiento de las paredes del poro. Al usar un recubrimiento de polietilenamina, sobre un soporte MCM-41 de silicio, pudo obtenerse un material cromatográfico de intercambio aniónico [14]. El material recubierto demostró una excelente selectividad y una capacidad de adsorción alta en la separación de ácidos nucleicos.

2.5.2 Aplicaciones Novedosas

Entre las aplicaciones de mayor novedad se encuentran las de incorporar enzimas a las paredes de poro de los MCM-41, siendo enzimas globulares, citocromo C y tripsina las estudiadas y añadidas a estos materiales con base en sílice [15]. Recientemente, los materiales mesoporosos sintetizados como membranas, podrían tener una gran utilidad en el campo de las separaciones, entrando a la industria de farmacéuticos. Muchos grupos de investigación se han enfocado a la síntesis de este tipo de estructuras [16]. Se ha especulado que los materiales MCM-41 pueden tener una utilidad en los campos de electrónica, óptica y otras aplicaciones avanzadas. Al incorporar el ión 2,4,6-trifenilpirilium (TP⁺) en MCM-41, su capacidad de transferencia electrónica es muy buena [17]. Los materiales mesoporosos son prometedores para reacciones de transferencia electrónica fotoinducida.

Por otro lado, los silicatos mesoporosos han sido usados en el control de polimerizaciones de estireno, metilmetacrilato y acetato de vinilo [18]. En el estudio, se utilizaron materiales MCM-41 de 25 a 40 Å. Se observó que las propiedades de polimerización varían de acuerdo al grado de confinamiento, ya que esto hace que no se formen cadenas pequeñas, llevando a la formación de cadenas más grandes. En este mismo

campo de polimerizaciones, los materiales mesoporosos han sido empleados como reactores de tamaño nanométrico para la formación de polianilina [19, 20]. La polianilina resultante encapsulada fue examinada en cuanto a conductividad eléctrica, incrementándose en forma considerable el valor de la conductividad, al ser extraída.

2.5.3 Aplicaciones en Catálisis

Las propiedades físicas únicas de los materiales mesoporosos, especialmente el MCM-41, los han hecho altamente deseables para aplicaciones catalíticas. La extensa área superficial conlleva a una alta actividad catalítica, mientras que el gran tamaño de poro, comparable a los de zeolitas microporosas, permite la fijación de largos y activos complejos, reduce la restricción difusional de reactivos y facilita reacciones que involucran grandes moléculas [14]. Ante la posibilidad de introducir diferentes átomos en las estructuras mesoporosas para generar sitios catalíticamente activos, aunado a sus ya mencionadas propiedades estructurales y superficiales, permite el uso de estos materiales en catálisis ácida, básica y redox, así como soportar ácidos, bases, óxidos y complejos metálicos.

Los materiales cristalinos con poros de tamaño microporoso han mostrado una enorme aplicabilidad. Las zeolitas y en general, los materiales microporosos, han tenido un gran éxito en los procesos catalíticos, debido a sus propiedades características [11]:

- Enorme área superficial y capacidad de adsorción
- Las propiedades de adsorción de las zeolitas pueden ser controladas (ajuste al tamaño de poro) y pueden variar de materiales tipo hidrofóbicos a materiales tipo hidrofílicos
- Sus sitios activos pueden ser dirigidos en cuanto a su fuerza y concentración, hacia alguna aplicación en general
- Los tamaños de sus canales y cavidades (5-12 Å) son del tamaño necesario para muchas moléculas de interés

- La estructura de las zeolitas permite que éstas tengan distintas formas, influyendo así en la selectividad hacia determinado reactivo, es decir, el acceso está restringido
- Pueden ser activadas para producir materiales muy estables (catalizadores), que son tanto térmica, como químicamente resistentes ante alguna perturbación

A pesar de que poseen estas propiedades catalíticas sumamente deseables, las zeolitas no son de utilidad cuando los reactivos son más grandes que las dimensiones de sus poros. Esto lleva al querer emplear zeolitas con la misma estructura pero con un incremento en el diámetro de los poros. Desafortunadamente, los intentos por obtener materiales con este tipo de características y a su vez, un incremento en su tamaño, han sido fallidos, ya que se tiene una inestabilidad considerable, haciendo que sus usos en catálisis se vean limitados. Sin embargo, con el descubrimiento de la familia de M41S pudo superarse este inconveniente. Se abrieron nuevas posibilidades en cuanto a la preparación de catalizadores con poros uniformes y en la región mesoporosa, fácilmente accesada por moléculas grandes, presentes en los crudos y en la producción de varias sustancias químicas selectas.

Entre las aplicaciones de tipo catalítico encontramos que las reacciones con moléculas grandes han sido bastante estudiadas. Mucha investigación se ha desarrollado en torno a los materiales mesoporosos, con respecto a su caracterización y a pruebas cinéticas que involucran lo siguiente [11].

- Adsorción y desorción de bases como piridina o NH_3 , para conocer la acidez (comportamiento ácido según Brønsted y Lewis)
- Pruebas espectroscópicas en cuanto a fuerza y estabilidad de los sitios de Brønsted y Lewis
- Selectividad
- Actividad

Los materiales MCM-41 han demostrado su habilidad de convertir grandes moléculas, las cuales no pueden reaccionar en presencia de zeolitas microporosas. Se ha señalado que aluminosilicatos MCM-41 fueron apropiados para la alquilación de *terbutilfenoles*, [21] no llevándose a cabo esta alquilación de manera restringida, como sucede con las zeolitas HY. Otros trabajos de incorporación de metales, incluyen la introducción de heteropoliácidos ($H_3PW_{12}O_{40}$), permitiendo que la selectividad sea mucho mayor para la alquilación (*terbutilfenol* con *estireno*) [22]. Puede también darse una incorporación de grupos organometálicos como es el caso del carbonilo de trimetil Sn-Mo [23]. Este complejo organometálico es adsorbido en los poros de MCM-41 mediante la pérdida de ligantes (protones de silanol). Después de tratamiento térmico, el complejo se descompone a 200°C, convirtiéndose en depósitos nanométricos de estaño y molibdeno a 300 °C. Estos depósitos de Sn-Mo tienen supuestamente una gran actividad en la hidrogenación de olefinas, pero no hay datos reportados para confirmarlo.

A su vez, las oxidaciones, también han sido estudiadas en el aspecto catalítico. Los materiales mesoporosos que contienen titanio, cuya fuente del metal es el tetraóxido de titanio, fueron estudiados, encontrando que presentan una buena selectividad para oxidar el 1-hexeno al epóxido resultante [24]. La oxidación de moléculas más grandes también ha sido estudiada, encontrando que la epoxidación del norborneno se lleva a cabo de forma satisfactoria; siendo que la misma reacción no pudo realizarse sobre el Ti-ZSM-5 [25]. Trabajos posteriores han mostrado que los materiales mesoporosos que contienen titanio, son capaces de una conversión selectiva de forma del 2,6-diterbutilfenol a la quinona correspondiente [25, 26]. La suma de todos estos trabajos ha comprobado que las oxidaciones de aromáticos y olefinas puede efectuarse con los materiales mesoporosos de titanio

2.6 Hidrotratamiento

En vista de la creciente necesidad de flujos de alimentación limpios para un mejor rendimiento de los procesos, y de mejores combustibles para la protección ambiental, el uso de hidrotratamiento para la remoción de azufre y/o nitrógeno, de las fracciones del petróleo, hoy en día, se ha convertido en el proceso catalítico más importante en la industria petroquímica [27]. En el proceso catalítico de refinación, el hidrotratamiento es ampliamente usado, sobre todo, como resultado de las legislaciones ambientales, la creciente demanda de combustibles ligeros y la necesidad de “endulzar” los derivados de crudo [28]. Los procesos de hidrotratamiento en la refinación del petróleo fueron introducidos hace más de 50 años y consisten en reacciones para la remoción de distintos compuestos, considerados como contaminantes, con la presencia de hidrógeno, entre las que se encuentran:

- Hidrogenación (HYD)
- Hidrocraqueo (HCK)
- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodemetalización (HDM)

El hidrocracking de gasóleos al vacío en presencia de níquel y molibdeno, depositados sobre MCM-41 ha sido demostrado [29]. Para este proceso, el MCM-41 más empleado es aquél al que se le ha incorporado aluminio en su estructura. El Al-MCM-41 mostró una selectividad hacia combustibles líquidos mucho más elevada en comparación con zeolitas de tipo USY.

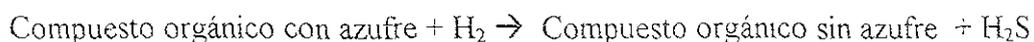
También se ha encontrado que estos materiales son muy efectivos en reacciones de hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN). En un estudio comparativo, el catalizador NiMo-MCM-41 resultó mucho más eficiente para la remoción de nitrógeno y azufre, al igual que para la reacción de hidrocracking de gasóleo, en relación a NiMo-USY y en sílice-alúmina amorfa con las mismas cargas de los metales [29]. Estos efectos se

atribuyen a una mayor acidez superficial, a la presencia de mesoporos uniformes y más grandes y a la actividad ácida leve. En estudios similares se ha revisado la demetalización y la remoción de asfaltenos en residuos, sobre NiMo-MCM-41, de varios tamaños de poro, en un intervalo de 30 a 80 Å [14]. La remoción de asfaltenos se incrementó a medida que crece el tamaño de poro. El MCM-41 con tamaño de poro de 80 Å fue más activo que los catalizadores convencionales de demetalización. Curiosamente, el tamaño de poro promedio de los catalizadores de demetalización fue de 150 Å, tamaño mucho mayor que cualquiera de los catalizadores en MCM-41. Así mismo, la capacidad de deposición y tolerancia de metales se mejora notablemente a medida que el diámetro de poro aumenta.

2.6.1 Hidrodesulfuración

Los soportes y catalizadores sintetizados para este trabajo, son específicamente para la hidrodesulfuración, por lo cual, se abordará brevemente este tema. El proceso más importante en cuanto a los procesos de refinación del petróleo es la aplicación de la hidrodesulfuración, la cual involucra la remoción de azufre de los compuestos del petróleo mediante la conversión a ácido sulfhídrico y compuestos hidrocarbonados. La hidrodesulfuración de las fracciones de petróleo tiene un gran peso en las industrias de refinación a nivel internacional para cumplir con las regulaciones ambientales cada vez más exigentes. Los productos derivados de este proceso, por ejemplo, el diesel y queroseno/ATF, son llevados a un grado de calidad muy alto para ser amigables con el entorno.

Las reacciones de hidrodesulfuración se llevan a cabo de acuerdo al siguiente mecanismo.



Como puede observarse, el proceso de hidrodesulfuración conlleva a la remoción de azufre de una mezcla de compuestos del petróleo, a través de una hidrogenación. El compuesto orgánico pierde el azufre en la hidrogenación, siendo éste liberado en forma de ácido sulfhídrico. La finalidad de este proceso, radica en la obtención de compuestos dulces y estabilizados. Este incentivo es cada vez más fuerte en cuanto a la remoción de azufre de aceites combustibles ya que la combustión de combustibles que contienen azufre son causa primaria de la contaminación de SO_2 en la atmósfera. Entre los compuestos del petróleo con azufre se encuentran [30]

- Tioles
- Sulfuros y disulfuros
- Tiofenos
- Benzotiofenos
- Dibenzotiofenos
- Benzonaftotiofenos

Las reacciones de hidrodesulfuración son prácticamente irreversibles a las temperaturas y las presiones aplicadas normalmente, que varían alrededor de 300 a 450 °C y hasta 200 atm, respectivamente. Los compuestos de dibenzotiofeno que contienen azufre, son más de los menos reactivos en el petróleo y los más simples para el estudio de estas reacciones, por lo que se ha escogido al dibenzotiofeno como modelo para el estudio de ellas

Actualmente, para un mejoramiento en la calidad de combustibles en lo relativo a su contenido de azufre, los gasóleos primarios y de vacío, son sometidos a este proceso. Para lograr la producción de estos combustibles, una serie de mejoras ha ido apareciendo, entre las que destaca, la selección de los catalizadores. Los catalizadores empleados en la hidrodesulfuración han sufrido una evolución desde aquéllos que fueron desarrollados en la Alemania previa a la guerra, para la hidrogenación de carbón y de los líquidos derivados de él. Son formados de óxidos de cobalto y molibdeno soportados. La cantidad de Co y Mo se ha ido variando entre un 10 y un 20 % en peso, para mejorar el rendimiento. Se han

probado catalizadores cambiando el molibdeno por tungsteno y al cobalto por níquel. El molibdeno o tungsteno parecen ser un constituyente esencial para la HDS, mientras que el cobalto, o bien, el níquel, no influyen notablemente en la actividad, por lo cual, son considerados promotores. En los últimos años se han probado combinaciones de Co o Ni y Mo o W para dar una actividad mayor al catalizador [27,28].

2.6.2 Efectos del Azufre [31]

- Corrosión
- Daños a motores, convertidores catalíticos, inyectores y escape de automóviles
- Afecciones respiratorias
- Lluvia ácida
- Lixiviación

2.7 Distintos Soportes para Catalizadores de HDS

Los tamices moleculares MCM-41, cuya estructura está formada totalmente de sílice, presentan una leve desventaja. Cuando se trata de procesos de hidrotratamiento, a pesar de su enorme área superficial (800-1000 m²/g), la dispersión de la fase activa, es decir, del catalizador, en este caso, molibdeno, es muy pobre. Esto resulta en una actividad catalítica muy baja [32].

En los últimos años, con el fin de obtener catalizadores con actividades mayores, se han probado distintos soportes. Tradicionalmente los catalizadores de molibdeno soportados sobre γ -alúmina han sido los más usados en los procesos de hidrotratamiento. A pesar de que en comparación con la sílice, el área superficial de la alúmina no es tan grande, sigue presentando un área superficial considerable (200 m²/g) y su actividad es mucho mayor [33].

Recientemente, la titania ha llamado la atención debido a la alta actividad intrínseca del molibdeno soportado en TiO_2 en las reacciones de HDT. Esta alta actividad se debe principalmente a la buena dispersión que proporciona este soporte al catalizador (molibdeno)[34]. Sin embargo, los soportes de titania carecen de áreas grandes ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) a diferencia de la sílice ó la alúmina.

Otro óxido en el que se ha enfocado el estudio de la catálisis heterogénea para emplearse como soporte, es el ZrO_2 . La zirconia, al igual que la titania, presenta las mismas ventajas, ya que ambas son muy estables y proporcionan buena dispersión del metal catalizador. Su desventaja es que no tiene áreas superficiales altas [35].

Por último, el uso de magnesia (MgO) en catalizadores de hidrotratamiento, resulta en una buena selectividad hacia las reacciones de hidrodeshidrosulfuración; sin embargo, su actividad catalítica resulta ser baja [36].

Los catalizadores para hidrodeshidrosulfuración disponibles comercialmente contienen óxidos de metales de transición. En las operaciones de HDS, los óxidos se reducen y son convertidos parcial o totalmente en formas sulfuradas. Para los soportes de titania, zirconia y alúmina, la fase activa del molibdeno se encuentra principalmente como MoO_3 . Sin embargo, en la superficie de MgO se encuentran las especies de Mo en una interacción fuerte, llevando a la formación de MgMoO_4 [37], difícil de sulfurar.

Se ha visto que las reacciones de hidrodeshidrosulfuración traen consigo la conversión a la forma sulfurada antes o durante las etapas iniciales de operación. La forma resultante de la fase activa es el sulfuro de molibdeno, con fórmula MoS_2 .

2.8 Soportes Mesoporosos Tipo MCM-41 Modificados con Diferentes Metales

El interés de incorporar metales a los mesoporos de sílice radica primordialmente en el desarrollo de materiales activos catalíticamente. La cantidad del metal a incorporar a la mesofase y la estabilidad del material mesoporoso resultante no son predecibles. En la receta original de Mobil se trabajó con aluminio tetraédrico, siendo influido por el precursor del metal y el método de preparación [38]. Se ha comprobado que el aluminio es uno de los metales que más fácilmente puede introducirse a la estructura de sílice debido al gran parecido en cuanto al tamaño y al estado de coordinación con el silicio mismo. Fu *et al.* reportaron incorporaciones de aluminio mediante complejos en forma de ligantes; sin embargo, la estructura obtenida no se parecía en nada a la de MCM-41. Incluso, después de varias investigaciones, Ryoo mostró que el aluminio puede ser incorporado al MCM-41 al final de la precipitación de la mesoestructura de sílice pura. El marco de MCM-41 puede aceptar metales, aparte del aluminio, pero con la limitante de la estabilidad y ordenamiento de la estructura.

2.9 Objetivo

La incorporación de otros metales a los materiales MCM-41 de puro sílice permite modificar las propiedades de los soportes. La búsqueda de un buen soporte para molibdeno, con propiedades texturales atractivas y una alta actividad catalítica en los procesos de HDT, específicamente la reacción de hidrodesulfuración, constituye el objetivo primordial de este trabajo. Para ello, se sintetizaron materiales mesoporosos compuestos por sílice y alguno de los soportes previamente descritos (titania, zirconia, alúmina y magnesia), a manera de obtener las ventajas de cada uno de ellos. La modificación en la composición de silicio se llevó a cabo mediante un método postsintético a la preparación de la estructura ordenada característica de MCM-41, con el fin de preservar la periodicidad y estabilidad de estos materiales dadas por la conformación hexagonal.

El objetivo principal radica en evaluar la viabilidad de preparación de materiales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 modificados con distintos metales (Ti, Zr, Al, Mg) vía postsintética como soportes para catalizadores de HDS con base en Mo. Nuestra investigación comprende la caracterización de los nuevos soportes, a manera de realizar un estudio comparativo entre éstos.

Dos métodos de preparación de los soportes fueron probados:

- Injertado químico (*Chemical Grafting*)
- Impregnación incipiente

Para el primer caso, se compararon los soportes tipo MCM-41 modificados con:

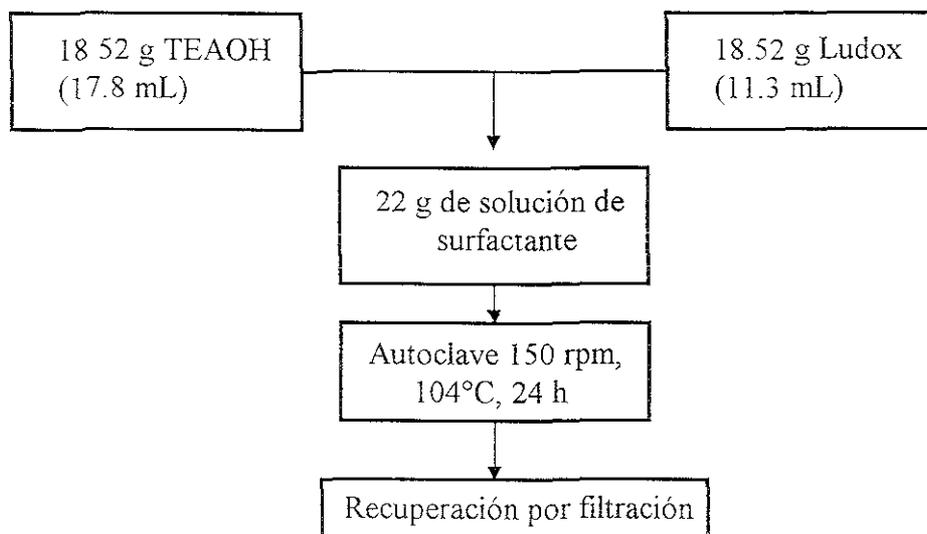
- TiO_2
- ZrO_2
- Al_2O_3
- MgO

En el segundo caso se prepararon únicamente los soportes modificados con titanio, usando cantidades distintas del metal, con el objetivo de comparar dos métodos diferentes de depositación del metal

3. Desarrollo Experimental

3.1 Síntesis del Material MCM-41, Precursor de los Soportes

La preparación de los soportes fue realizada mediante el mecanismo LCT [39]. A 18.52 g de solución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Aldrich, 20 % en peso en agua) contenida en un recipiente de polipropileno, se le adicionan 18.52 g de Ludox (Du Pont, 40 % en peso de sílice coloidal en agua). La mezcla se deja con agitación magnética aproximadamente a 600 rpm por 5 minutos. Posteriormente se agregan 22 g de la solución de agente surfactante, bromuro de cetiltrimetil amonio (BrCTMA, 25 % en peso), dejándose nuevamente en agitación (500 rpm) durante 5 minutos. Luego el gel se deja reaccionar en un autoclave de polipropileno de 250 mL, con agitación de 150 rpm a 104°C por 24 horas a presión autógena. Este procedimiento de preparación del precursor de Si se hizo tres veces debido a que se requería una cantidad suficiente de MCM-41 para la obtención de soportes modificados con diferentes metales y sus respectivos catalizadores.



Todo el precursor se dividió en dos partes, ya que fueron probadas dos técnicas para la modificación de la estructura de MCM-41 de sílice puro.

Para la primera parte se tomaron dos tercios de la cantidad total de MCM-41 de SiO₂. El producto sólido, recuperado por filtración después de la síntesis en el autoclave, se lava en una solución de HCl-etanol (1g de MCM-41 : 0.5 mL de HCl al 37% :20 mL EtOH al 95%) con buena agitación, haciéndose 3 veces, cada una de 1 h aproximadamente para la remoción del surfactante y filtrando entre ellas. De esta manera, se trata de dejar en la superficie a los grupos hidroxilo. A estos lotes de MCM-41 se les denominó 1 y 2

El segundo grupo, denominado MCM-41 lote 3, después de ser filtrado, fue lavado en Soxhlet con etanol durante 24 h. Posteriormente, se calcina en la mufla Volcán durante 22 h con una velocidad de calentamiento de 3°/min hasta llegar a 600°C. Mediante la calcinación se eliminan las trazas de surfactante y se obtienen los grupos hidroxilo aislados de la superficie

3.2 Caracterización de los Precursores MCM-41

La técnica de IR fue utilizada para comprobar la remoción completa del surfactante de los sólidos sintetizados. Mediante esta técnica se pudo detectar la presencia de enlaces de cadenas hidrocarbonadas del surfactante en las muestras de MCM-41 sintetizadas, observando la remoción de surfactante, así como los grupos presentes en la superficie del soporte. La espectroscopía se llevó a cabo, usando KBr como diluyente para la elaboración de pastillas. Se tomaron 0.19 g de KBr y 0.01 g de soporte, moliéndolos para obtener uniformidad en un mortero de ágata. De esta muestra, sólo 20 mg se ocuparon para la preparación de la pastilla, haciéndose el procedimiento cada vez para la muestra recién sintetizada y para cada una de las lavadas. El equipo empleado en esta técnica es el Nicolet 510 FT-IR con una resolución de 2 a 4 cm⁻¹, haciéndose 400 escaneos

Una vez que se tuvo la certeza de la remoción casi total del surfactante (alrededor de un 95% de eliminación), los lotes de MCM-41, 1, 2 y 3 fueron puestos a analizar y caracterizar, midiendo las áreas superficiales de BET, así como el resto de las propiedades texturales, mediante la fisisorción de nitrógeno realizada en equipo Micrometrics ASAP-

2000, tomando 40 puntos para adsorción y 40 para desorción. Antes de la medición las muestras son puestas a vacío durante 6 horas a una temperatura de 270°C. Para la determinación del área se toman los primeros cinco puntos mientras que para conocer el volumen total de poros se toma un punto a P/Po alrededor de 0.95 (punto de saturación). Los lotes MCM-41 1 y 2 fueron caracterizados individualmente y luego de ser mezclados, nuevamente se llevó a cabo la caracterización.

3.3 Síntesis de los Soportes de Composición Modificada

3.3.1 Método de Injertado Químico

A continuación, se llevó a cabo la implementación del metal para la modificación de la composición de MCM-41 de sílice puro. El material mesoporoso fue puesto en suspensión en soluciones de n-propanol y el alcóxido del metal, con agitación magnética por una hora a temperatura ambiente. Finalmente, el material mesoporoso de composición modificada, fue filtrado a vacío, lavado con n-PrOH absoluto, secado en aire por 3 h y calcinado en la mufla Volcán, llegando en 10 horas a 550 ° C y manteniéndose así por 5 horas [40]. Para este método el precursor utilizado fue la mezcla de las muestras MCM-41 1 y 2, denominándola, MCM-41 CG.

Tomando que cada gramo del soporte de MCM-41 de sílice puro posee un área de 1000 m² y que se tienen 4.6 grupos OH por nm², la cantidad de alcóxido utilizado para la incorporación de los metales, fue tomada en exceso, suponiendo que la máxima cantidad del modificador que se puede incorporar en la muestra corresponde a una capa monomolecular calculada tomando relación molar metal:OH = 1. Las cantidades de reactivos utilizadas se presentan en la siguiente tabla [apéndice 1].

Metal	Alcóxido	Cantidad	V de n-propanol (mL)
Titanio	Butóxido $Ti(n-BuO)_4$	7 g = 4.7 mL	100
Zirconio	Etóxido $Zr(EtO)_2$	9.4 g = 6.5 mL	100
Aluminio	Isopropóxido $Al(i-PrO)_3$	4.1 g	300
Magnesio	Etóxido $Mg(EtO)_2$	2.32 g	100

Tabla 3.1 Preparación de Soportes mediante el Método de Injertado Químico

3.3.2 Método de Impregnación Incipiente

Con la idea de tener una comparación en cuanto a la depositación de titanio con respecto al método de (*chemical grafting*) injertado químico, se efectuó el segundo método de modificación, conocido como impregnación incipiente, con butóxido ($Ti(n-BuO)_4$, Aldrich, 99%) y n-PrOH como solvente, de acuerdo a la siguiente tabla [apéndice 2].

Impregnación incipiente	Volumen de alcóxido (mL)	Volumen de n-propanol (mL)	% en Peso de Titanio
Ti -MCM-II 1	1.8	0.4	38
Ti -MCM-II 2	0.9	1.3	23
Ti -MCM-II 3	0.45	1.75	13

Tabla 3.2 Preparación de Soportes mediante el Método de Impregnación Incipiente

De esta forma, el volumen de impregnación es constante e igual para las tres muestras, siendo de 2.2 mL/g. Con esto, se podría tener una noción de la dispersión del titanio en la mesoestructura de sílice y el efecto que tiene el método de incorporación de titanio en las especies obtenidas. Cabe mencionar que para este método el precursor empleado fue el denominado 3, es decir, el que fue calcinado a 600°C, al cual llamaremos ahora MCM-41 II (impregnación incipiente)

3.4 Caracterización de los Soportes MCM-41 Modificados

Los soportes modificados fueron sometidos a caracterización, empleando distintos métodos

- Análisis por espectroscopía de infrarrojo para los soportes Ti-MCM-41 y Zr-MCM-41
- Medición de propiedades superficiales mediante la técnica de fisisorción de N_2
- Espectroscopía Raman para los soportes de titanio
- Difracción de rayos X de polvos y ángulos bajos

Para el análisis mediante la técnica de infrarrojo vuelve a seguirse el mecanismo empleado para los precursores. Nuevamente se usa KBr como agente diluyente y las cantidades para las pastillas son las mismas.

Ocurre lo mismo para las propiedades texturales, ya que el equipo empleado es el mismo que el anteriormente descrito. Todas las muestras vuelven a ser puestas a vacío de igual manera

En el caso de Raman, el equipo empleado para esta caracterización es el espectrómetro Nicolet 950 FT, con detector tipo InGaAs y fuente de láser Nd-YAG.

Finalmente, la difracción de rayos X es llevada a cabo mediante un equipo Siemens D5000 con tubo de Cu y detector de centelleo a una longitud de onda de 1.5406 \AA a una velocidad de $1^\circ (2\Theta) \text{ min}^{-1}$. El análisis de ángulos bajos ($2\Theta = 1$ a 10°) fue llevado a cabo en el mismo difractómetro; sin embargo, con el fin de reducir la reflectancia total, fueron empleadas rejillas de 0.5° .

3.5 Síntesis de los Catalizadores de Molibdeno

Una vez que los soportes quedaron listos y caracterizados, se prosiguió con la parte de los catalizadores. De cada uno de los soportes, se tomaron 0.6 g, y se preparó el catalizador de molibdeno con carga de 12 % en peso de MoO_3 . Los catalizadores de Mo fueron obtenidos usando una solución de heptamolibdato de amonio (HMA, Aldrich) y determinando el volumen de impregnación para cada soporte [apéndice 3]. Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a 100°C por 24 h y se calcinaron a 500°C durante cuatro horas.

3.6 Caracterización de Catalizadores

De igual forma que los soportes, los catalizadores de Mo fueron caracterizados mediante los siguientes métodos:

- Fisisorción de N_2
- DRX
- Espectroscopía Raman

3.7 Técnicas de Caracterización

La caracterización fisicoquímica de los sólidos que se emplean en catálisis de tipo heterogénea requiere del uso de varias técnicas. Debido a su versatilidad, destacan las espectroscopías y los análisis mediante rayos X [41].

3.7.1 Espectroscopía de Infrarrojo

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la más informativa en cuanto a la estructura es su espectro infrarrojo [42]. Todas las moléculas poseen cierta cantidad de

energía distribuida a lo largo de su estructura. Esto causa que los enlaces se estiren y se contraigan, los átomos oscilen y ocurran otro tipo de vibraciones.

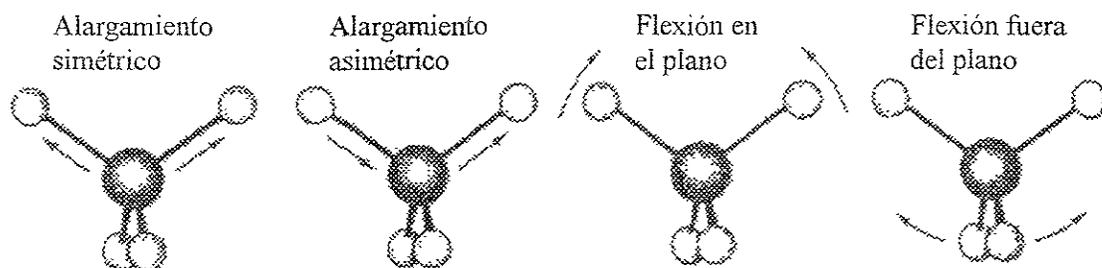


Figura 3.1 Distintos Tipos de Vibraciones

Una molécula vibra de manera constante, produciéndose cambios en sus vibraciones con la absorción de luz infrarroja. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular aumenta en intensidad. Al corresponder a la vibración de un enlace específico con la frecuencia de la luz absorbida, puede determinarse el tipo de enlace o grupo funcional presente. El espectro infrarrojo informa acerca de los grupos que se encuentran en una molécula, mediante las denominadas bandas de absorción características, es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas. Para mayor facilidad, la posición de absorciones específicas se divide en cuatro intervalos en la región del infrarrojo comprendida entre 4000 y 200 cm^{-1}

1. Las absorciones debidas a movimientos de estiramiento de enlaces sencillos N-H, C-H y O-H corresponden a la región de 4000 a 2500 cm^{-1}
2. La región de 2500 a 2000 cm^{-1} presenta el estiramiento de triple enlace, incluyendo a nitrilos y alquinos
3. Los dobles enlaces corresponden a la región de 2000 a 1500 cm^{-1}
4. Por último, la zona restante (debajo de los 1500 cm^{-1}) es la llamada región de huellas dactilares, debida a vibraciones de enlaces sencillos como C-C, C-X o C-O

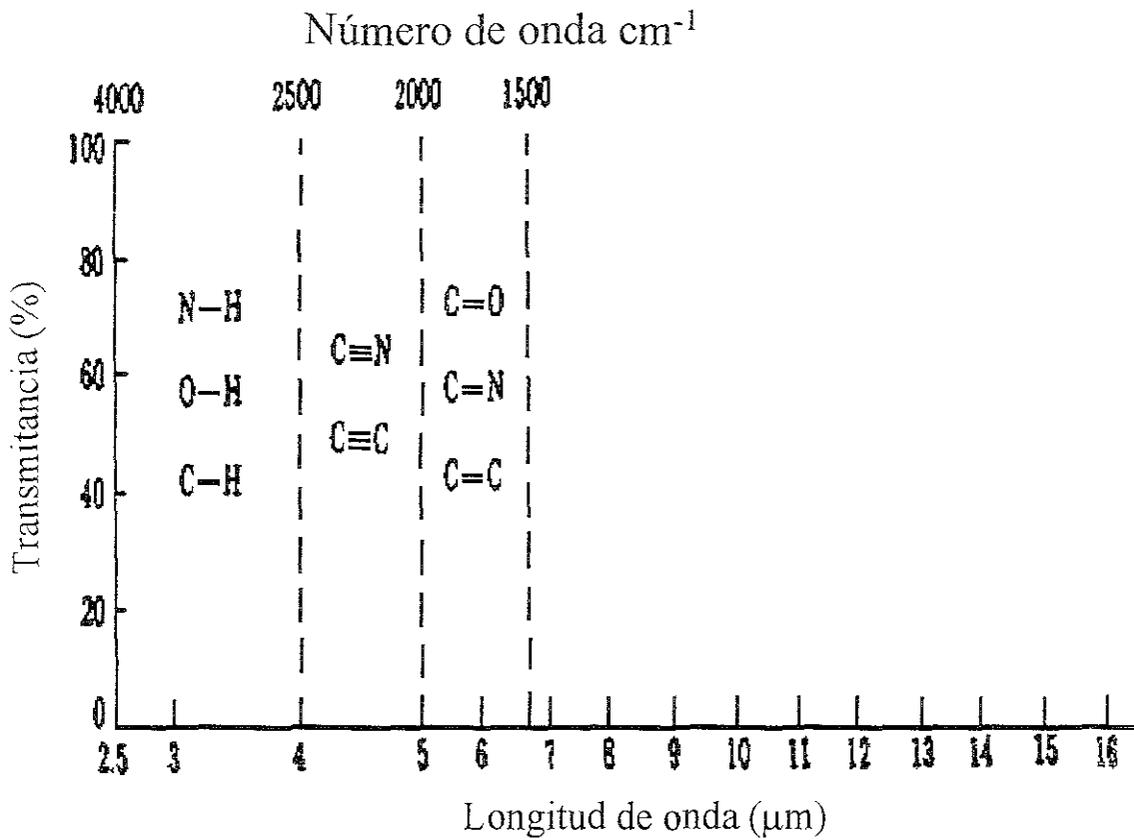


Figura 3 2 Regiones del Espectro Infrarrojo

Para comprender el modo en el cual funciona un catalizador es indispensable conocer la naturaleza de los sitios activos. La espectroscopía de infrarrojo es una técnica de caracterización muy difundida que permite este efecto. Las frecuencias de las bandas de absorción para MCM-41 se muestran en la siguiente tabla [43]:

Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
3613	ν_{OH} (Si-O-H)
3400	ν_{OH} (H ₂ O)
2400	CO ₂
1700	H ₃ O ⁺
1639	δ_{OH} (H ₂ O)
1085	ν_{as} (Si-O-Si)
963	ν_{as} (Si-O-Ti)
800-650	ν_s (Si-O-Si)
450	δ (Si-O-Si)

Tabla 3 3 Asignación a las Distintas Vibraciones para MCM-41

Cuando se presenta un enlace tipo Si-O-Ti, éstos son responsables de una absorción a números de onda más altos que el caso de los grupos silanol (Si-OH) [44]

3.7.2 Espectroscopía Raman

Cuando la radiación electromagnética $h\nu$ irradia a una molécula, la energía puede ser transmitida, absorbida o dispersada. En 1928 se describió un tipo de dispersión conocido como el efecto Raman. En un espectrómetro de Raman, la muestra se irradia con una fuente intensa de radiación monocromática, usualmente en la parte visible del espectro. Generalmente, la frecuencia de la radiación es más alta que las frecuencias vibracionales, pero menor a las frecuencias electrónicas. La radiación dispersa por la muestra es analizada en el espectrómetro. El efecto Raman puede ser visto como un choque inelástico entre el fotón incidente y la molécula, dando como resultado de este choque un cambio en la energía vibracional o rotacional por una cantidad ΔE_m . El láser ha demostrado ser la fuente de luz ideal para la espectroscopía de Raman. La intensidad del rayo puede enfocarse a volúmenes

pequeños de muestra y se encuentra en varias longitudes de onda disponibles, haciendo que la fluorescencia se minimice [45].

Para el caso de soportes y catalizadores, el método de Raman es empleado para la detección de compuestos cristalinos en formas de óxido. Solamente se detectan, en caso de su existencia, los óxidos correspondientes a titanía anatasa, zirconia y el óxido de molibdeno (MoO_3) cuyos tamaños de cristales están comprendidos entre 30 y 40Å [32]

3.7.3 Difracción de Rayos X [41,46]

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

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

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

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

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

La simetría de los cristales radica en sus longitudes y en sus ángulos. Mediante los tres índices llamados de Miller, la posición de un plano es definida, haciéndose a través de los siguientes cálculos .

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

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

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

El análisis de la difracción de rayos X (DRX) se aplica tanto cualitativa como cuantitativamente en el estudio de muestras sólidas. Mediante esta técnica, es posible la identificación de compuestos químicos cristalinos constitutivos de la muestra, además de la evaluación de la proporción relativa de dichos compuestos, estimando el tamaño de sus cristalitos. El difractograma de cualquier material, se debe su arreglo atómico de la muestra. Cada compuesto químico presenta un difractograma único y característico, es decir, que si dos materiales dan origen al mismo difractograma, se trata del mismo material. De esta forma, para la identificación de algún compuesto, la lista de distancias reticulares (d_i) y sus intensidades relativas obtenidas experimentalmente, se compara con la reportada con las

tarjetas clasificadas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) [apéndice 4], que representan 16000 diagramas de rayos X clasificados y ordenados.

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

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

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

donde,

D = diámetro promedio de los cristalitos.

λ = longitud de onda

β = anchura integral

Θ = posición angular correspondiente al máximo del pico de difracción

En la región correspondiente a ángulos bajos, $2\Theta < 10^\circ$, la periodicidad y orden de los poros de los materiales son observados. Los valores de d_{100} son muy sensibles al grado de organización [47]. Para el caso específico de los materiales MCM-41, la aparición de picos de difracción en la región correspondiente a $2\Theta = 2.3^\circ$, indica una periodicidad del material, indicando la presencia de un arreglo hexagonal de poros [5, 12].

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

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

Tabla 3.4 Aplicación del Método de DRX en Catálisis

3.7.4 Medición de Propiedades Texturales por Fisisorción de Nitrógeno [2]

Con el fin de obtener ecuaciones de rapidez para reacciones catalíticas o para la determinación de las características texturales de los soportes o catalizadores sólidos, se requieren expresiones cuantitativas para la adsorción, que a su vez, deben conocer la relación de equilibrio entre la concentración de adsorbente en el gas o líquido y la cantidad adsorbida. A esto se conoce como las isothermas de adsorción, y experimentalmente se han observado cinco tipos.

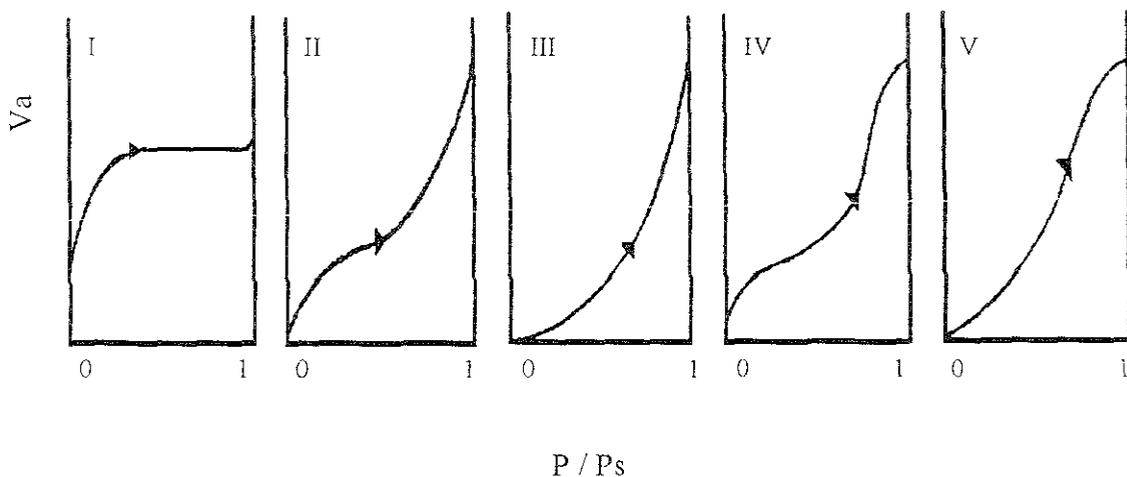


Figura 3.3 Tipos de Isothermas

En términos generales, los distintos tipos de isothermas muestran las características del material sólido y del proceso de adsorción. Las isothermas de tipo I es característica de adsorbentes microporosos, o bien, para la adsorción química. El tipo II es observado para adsorción física en multicapas y se presenta frecuentemente mientras que, por el contrario, las isothermas tipo III son poco usuales y corresponden a interacciones muy débiles entre adsorbato y adsorbente. Los últimos dos tipos de isothermas corresponden a materiales mesoporosos. El tipo IV es encontrado ampliamente, a diferencia del tipo V, que se presenta muy rara vez e indica que las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles [48]

El tipo IV puede presentar el fenómeno de la histéresis. Este fenómeno indica que la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción a aquél seguido en el proceso de adsorción. Arriba de presiones relativas alrededor a 0.2, los adsorbentes porosos a una presión relativa dada, desorben una menor cantidad de gas, que aquélla correspondiente a la adsorción. Se han propuesto varias explicaciones sobre este fenómeno de histéresis. Zsigmondy supuso que durante la adsorción, el vapor no moja completamente las paredes de los capilares debido a alguna impureza, por ejemplo, el aire. Al incrementar la presión, estas impurezas salen hasta que, a la presión de saturación del adsorbato, ocurre el mojado completo. Para un volumen adsorbido dado, la presión de adsorción (P_a) es mayor a la

presión de desorción (P_d). Sin embargo, esta explicación no es válida para fenómenos completamente reversibles de histéresis

McBain propuso que los poros poseen forma de botella, con un cuello estrecho y un cuerpo ancho. En la adsorción, el cuello se llenará a presiones relativamente bajas mientras que el cuerpo de la botella no podrá llenarse hasta que la presión, dada por la ecuación de Kelvin sea [48]:

$$P_a = P_o \exp\left(\frac{-2\gamma V}{r_b RT}\right)$$

donde,

r_b = Radio del cuerpo del capilar.

γ = Tensión superficial.

V = Volumen adsorbido.

T = Temperatura

El poro no se vaciará durante la desorción hasta que la presión sea reducida hasta que el líquido en el cuello sea inestable y se cumpla:

$$P_d = P_o \exp\left(\frac{-2\gamma V}{r_n RT}\right)$$

donde r_n es el radio del cuello del poro. Como $r_n < r_b$, $P_a > P_d$ y un volumen dado es desorbido a una presión menor a aquél al cual es adsorbido.

De Boer clasificó las formas de las histéresis en cinco grupos. Cada grupo se relaciona con la forma general de los poros presentes en el sólido, como se muestra:

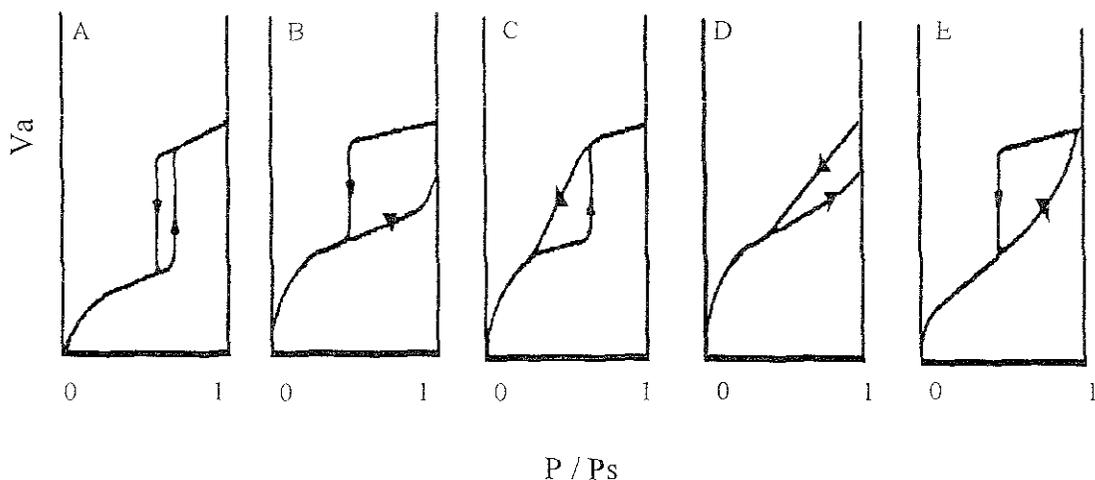


Figura 3.4 Tipos de Histéresis

El tipo A está asociado a poros con forma cilíndrica de sección transversal relativamente constante. Las histéresis de tipo B marcan la presencia de poros en forma de láminas. Los tipos C y D se derivan de los dos anteriores, respectivamente. Son tipos de histéresis poco usuales. El tipo C muestra la presencia de poros cónicos mientras que el D indica que la forma de los poros son placas no paralelas. Por último, el tipo E no se presenta casi nunca, correspondiendo a poros con forma de botella o cavidades esféricas.

En la práctica, la forma de la histéresis puede ser distinta a los cinco tipos mencionados. La razón principal de esta diferencia es la posible existencia de una amplia distribución de poros en cuanto a su forma, dentro de un mismo sólido. Frecuentemente pueden observarse formas mezcladas de histéresis, ya que los poros pueden tener distintas formas dentro del mismo material. La ausencia de histéresis puede deberse a tres razones:

- Presencia de un sólido microporoso (isoterma tipo I)
- Poros con forma de cilindros perfectos cerrados de un extremo
- Sólido no poroso

A bajas temperaturas, las isotermas de adsorción de N₂ y Ar son ampliamente usadas para conocer las características de los MMS, tipo M41S y otros materiales catalíticos. De las isotermas se obtiene información relevante como:

- Especificaciones geométricas de la estructura del poro
- Tamaño del poro
- Volumen del poro
- Heterogeneidad del poro, expresada en términos de la distribución del poro
- Area superficial
- Porosidad

Para ser efectivos, la mayoría de los catalizadores sólidos deben tener áreas en el intervalo de 5 a 1000 m²/g, siendo afectado su desempeño para cierta reacción por las características geométricas de los poros. El área superficial de un sólido tiene un efecto pronunciado en la cantidad del gas adsorbido al igual que en su actividad como catalizador. Para el caso de molibdeno, metal empleado para obtener los catalizadores en el desarrollo de esta tesis, hablamos de un material no poroso. Es por esto que se hace evidente el desarrollo y uso de los soportes ya mencionados. Existen tres propiedades que nos dan información referente a los parámetros de forma y tamaño de nuestro soporte:

1. Area superficial
2. Volumen de poro
3. Distribución del volumen de poro con respecto al tamaño de poro

3.7.4.1 Area Superficial

El método estándar para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas (N_2) en la superficie del sólido. En general, la cantidad de nitrógeno adsorbido en equilibrio al punto normal de ebullición ($-195.8^\circ C$) es medida dentro de un intervalo de presiones menores a 1 atm. Bajo estas condiciones, varias capas de moléculas son adsorbidas encima una de otra en la superficie.

La cantidad adsorbida cuando una capa molecular se llena, debe medirse para así determinar el área, usando para esto, el método descrito por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [2]. La técnica es empleada para la determinación de áreas superficiales, basándose en que si una superficie grande sólida es expuesta a un volumen limitado de gas, una cantidad importante del fluido será adsorbida en ella. Se ha encontrado que para cada sistema, la cantidad adsorbida es función de tres factores: la temperatura, la cantidad de adsorbente y la concentración de adsorbato en la fase de contacto con la superficie.

Cuando se da una adsorción multicapas, la isoterma que representa el fenómeno es del tipo II, correspondiendo a la isoterma cuya forma es la siguiente:

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) \right]}$$

donde,

V = Volumen adsorbido a la presión P .

P_0 = Presión del vapor

V_m = Volumen del gas adsorbido en la monocapa.

$C = K_1/K$

Al hacer la linearización de esta ecuación se llega a:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_o} \right)$$

A partir de la línea recta, para un intervalo de P/P_o de 0.04 a 0.3, se puede conocer la ordenada al origen ($P/P_o=0$) y la pendiente, lo que nos da un sistema de dos ecuaciones, a partir del cual se obtiene V_m :

$$I = \frac{1}{CV_m}$$

$$s = \frac{C-1}{CV_m}$$

Al resolver el sistema para el volumen adsorbido de gas correspondiente a una monocapa, obtenemos

$$V_m = \frac{1}{I + s}$$

El volumen V_m puede ser convertido fácilmente al número de moléculas adsorbidas; sin embargo, para determinar el área superficial es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si a esta le llamamos α , el área superficial total está dada por .

$$S_g = \left[\frac{V_m N_o}{V} \right] \alpha$$

donde,

N_o = Numero de Avogadro ($6\ 022 \cdot 10^{23}$)

V = Volumen por mol del gas a las condiciones de V_m .

Debido a que V_m está referido a condiciones estándar de presión y temperatura, puede decirse que V es igual a $22400 \text{ cm}^3/\text{g mol}$. El valor de α para N_2 es igual a $16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$. El término en el recuadro representa el número de moléculas adsorbidas. Si el término V_m toma como base 1 g, entonces S_g es el área total por gramo del sólido adsorbente, que en nuestro caso es el soporte o bien, el catalizador.

3.7.4.2 Distribución de Volumen de Poro por Tamaño

La efectividad del área interna para reacciones catalíticas depende de la distribución del volumen del poro en relación a su tamaño. Para conocer esto, resulta complicado ya que los espacios porosos no son uniformes en tamaño, forma y longitud. El método empleado para medir la distribución del poro fue el mismo que para la determinación de áreas superficiales (fisisorción de nitrógeno). La adsorción continúa hasta que la presión del nitrógeno se acerca a su valor de saturación. Cuando $P/P_o \rightarrow 1$, donde P_o es la presión de saturación, todo el volumen del poro se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. En seguida, se establece una isoterma de desorción al disminuir la presión con decrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido en cada intervalo. Como la presión de vapor de un líquido evaporándose de un capilar depende del radio, los datos pueden graficarse como volumen desorbido contra radio de poro. El intervalo de diámetro de poros determinado por esta técnica va de 20 a 600 Å.

El método BJH (Barret, Joyner, Halenda) es empleado para la determinación de la distribución de volumen de poros, considerando un modelo cilíndrico para la forma de los poros, y con la misma longitud.

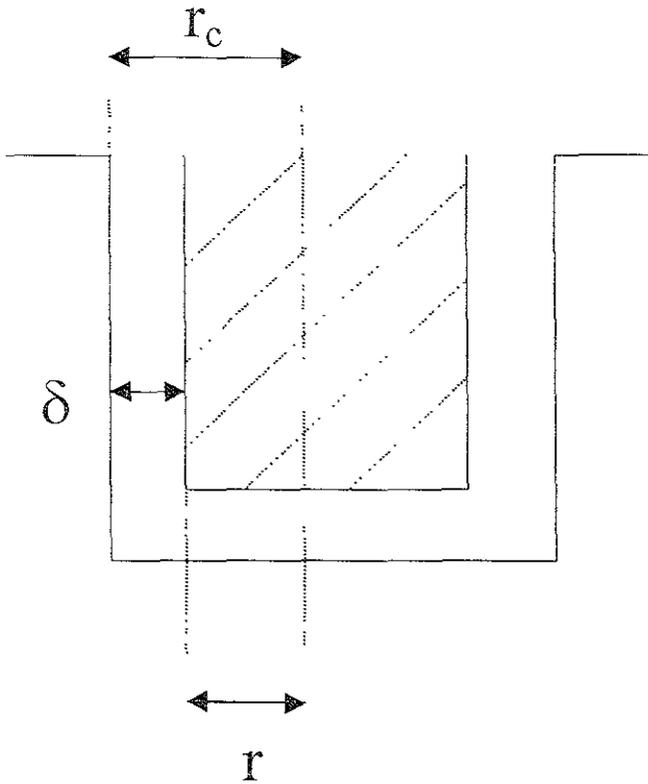


Figura 3.5 Modelo Cilíndrico para la Forma de Poros

Puede ocurrir que el poro de radio (r_c) no se encuentre lleno completamente, por lo que sus paredes estarán cubiertas de gas condensado, formando una capa de espesor (δ) y el espacio libre que queda en el poro estará dado por el radio libre (r):

$$r[\text{\AA}] = r_c - \delta$$

A su vez, el radio libre, a través de la ecuación de Kelvin, está relacionado con la presión del gas:

$$r_c - \delta = - \frac{2\tau\omega \cos\theta}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

en la cual,

ω = Volumen molar del nitrógeno condensado ($34.65\text{cm}^3/\text{g mol}$).

τ = Tensión superficial (8.85 erg/cm^2).

θ = Angulo de contacto entre la superficie y el condensado.

T = Temperatura de análisis.

Cuando el adsorbato es nitrógeno, la superficie cubierta es mojada completamente, resultando la forma de Wheeler, donde el espesor depende de P/P_0 :

$$\delta = 9.52 \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^{-1/n}$$

A -195.8°C , la ecuación anterior queda como:

$$r_c - \delta = - \frac{9.52}{\ln \left(\frac{P}{P_0} \right)}$$

3 7.4.3 Diámetro Promedio de Poros

Wheeler desarrolló una ecuación con la suposición que todos los poros de una partícula son cilindros rectos cuya longitud es igual y tienen el mismo diámetro promedio de poros (D_{pp}).

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

donde,

V= Volumen total de poros por gramo de sólido.

S= Area específica del sólido

4. Resultados

4.1 Soportes

4.1.1 Soportes MCM-41 de Sílice Puro

4.1.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo [43, 47]

La cantidad del surfactante restante sobre la superficie de ambos precursores MCM-41 de sílice puro, fue eliminándose con el lavado después de 2 horas, ya que el análisis infrarrojo muestra que las bandas de los grupos de carbonos van disminuyendo. Particularmente, la banda en 2960 cm^{-1} atribuida a grupos metilo (CH_3 -) desaparece después de lavar una hora. De igual manera, las bandas correspondientes a los grupos CH_2 presentan un decremento en su intensidad (2800 cm^{-1}).

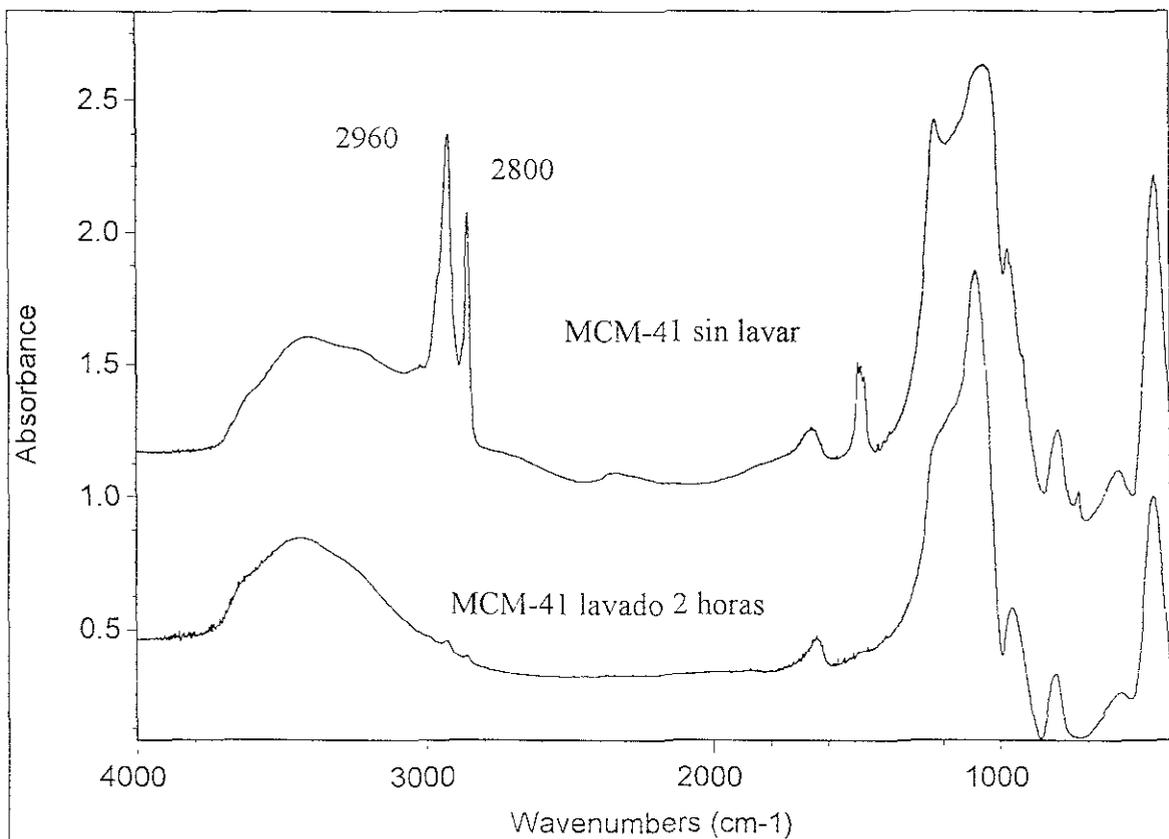


Figura 4.1 Espectros IR para Precursores MCM-41 de Sílice Pura

Enfocándonos a la muestra lavada completamente, en la región concerniente de 1300 a 750 cm^{-1} se observan bandas a 1085 cm^{-1} correspondientes a $\nu_{\text{asimétrico}}$ de enlaces Si-O-Si y una banda a 800 cm^{-1} asignada a $\nu_{\text{simétrico}}$ (Si-O-Si). La banda alrededor de 957 cm^{-1} es atribuida a los grupos Si-OH, indicando la presencia de los grupos silanol.

4.1.1.2 Espectroscopía Raman [32, 49]

Ambos precursores (Si-MCM-41 CG e II) fueron analizados por Raman, siendo el objetivo de esto que funcionen como blancos, ya que no se observa nada en ninguno de los dos casos.

4.1.1.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X dada por los ángulos bajos muestra una reflexión característica del material MCM-41 en $2\Theta = 2.3^\circ$ para ambos precursores [5].

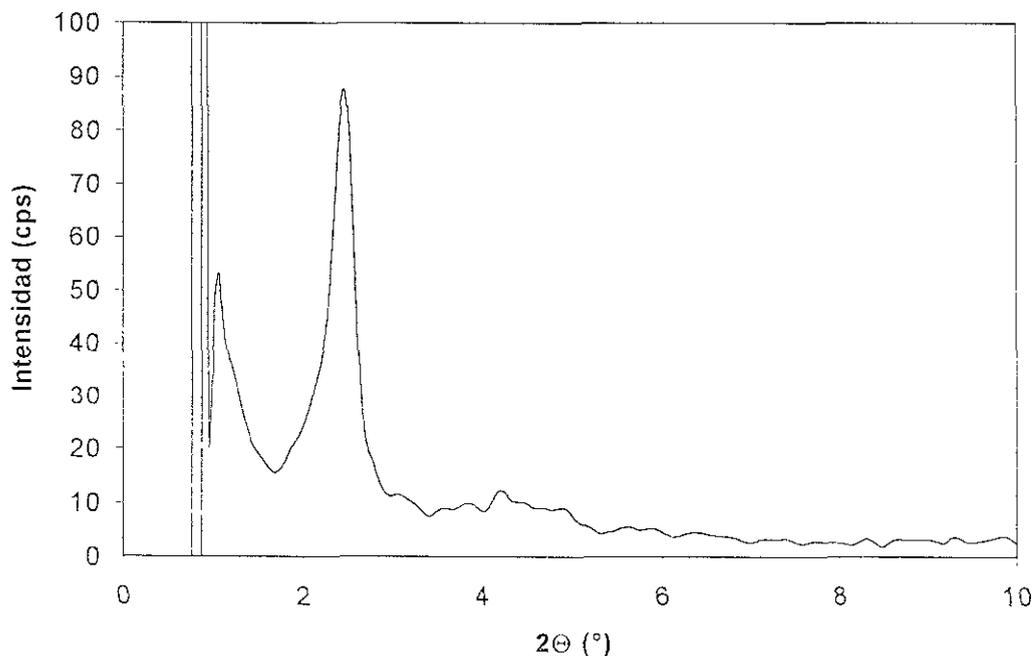


Figura 4.2 Análisis de Ángulos Bajos para Precursores MCM-41 de Sílice Pura

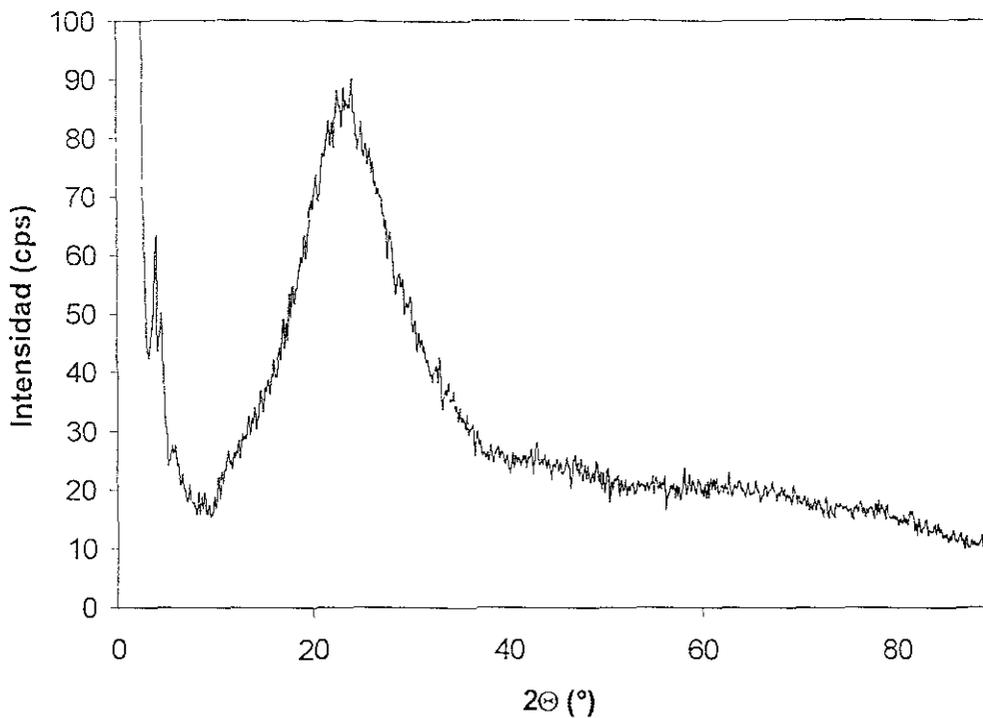


Figura 4.3 DRX de Polvos para Precursores MCM-41 de Sílice Pura

4.1.1.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Si-MCM-41 CG	1020	0.856	29
Si-MCM-41 II	1224	0.964	26

Tabla 4.1 Propiedades Texturales de Soportes de Sílice Pura

El análisis textural muestra que ambos soportes precursores, tanto el preparado para el método de *chemical grafting* como el empleado para impregnación incipiente, poseen una enorme área superficial y un volumen de poro y diámetro promedio grandes. La forma de las isothermas es del tipo IV, es decir, que hablamos de mesoporos.

Las gráficas de éstas, no presentan histéresis, lo que nos indica que la forma de los poros es uniforme y cilíndrica. A presiones relativas mayores de 0.9 puede verse una histéresis; sin embargo, este fenómeno aparece debido al espaciado al azar entre partículas del soporte y no a los poros internos, dándose en todos los demás materiales (soportes y catalizadores)

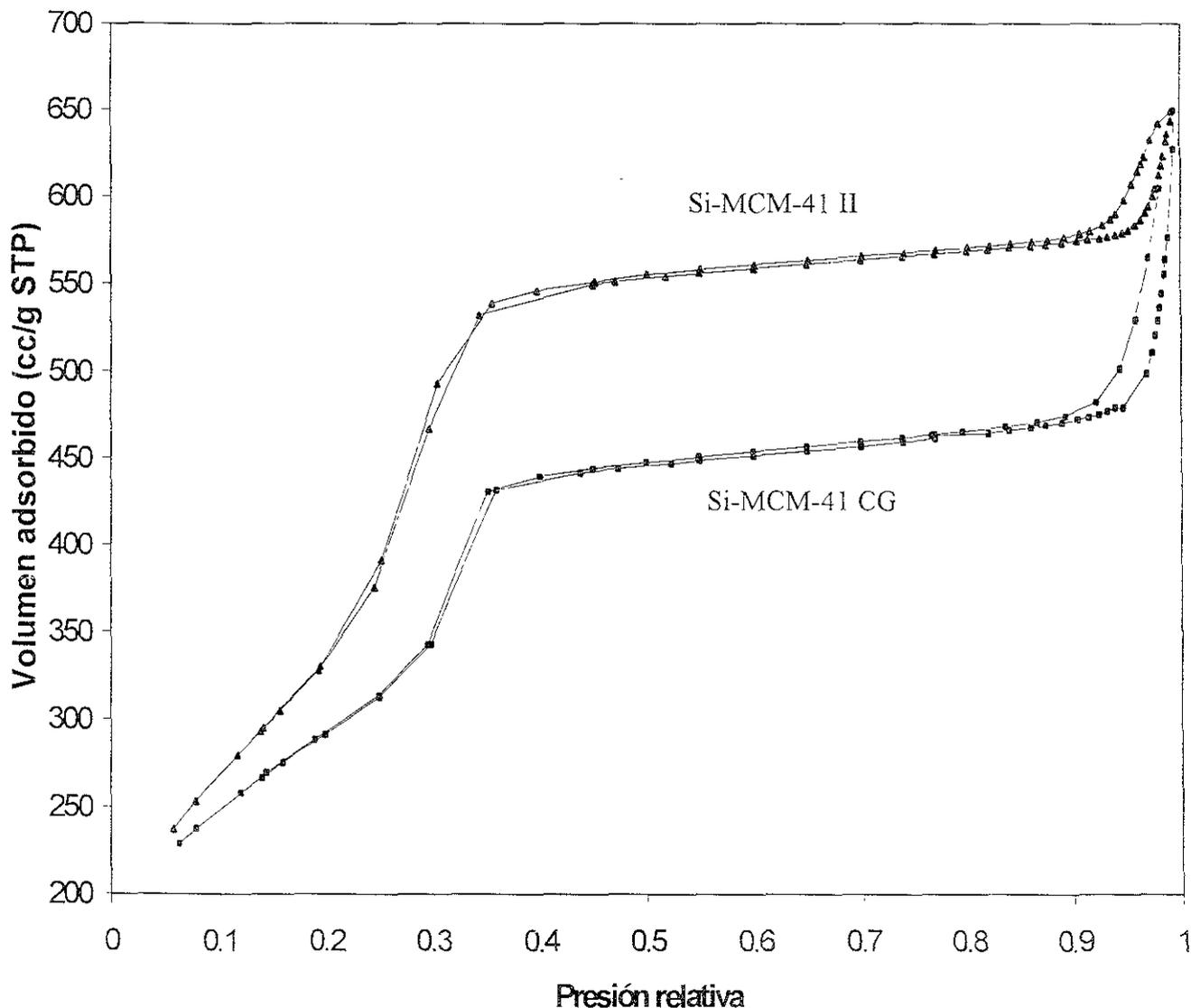


Figura 4.4 Isotermas de Ads./Des. de N_2 para Precursores MCM-41 de Sílice Pura

4.1.1.5 Propiedades Estructurales de los Soportes de Sílice Pura

Soporte	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Si-MCM-41 CG	38.29	44.21	15
Si-MCM-41 II	35.94	41.50	15

Tabla 4.2 Propiedades Estructurales de Soportes de Sílice Pura

Del d_{100} puede obtenerse el tamaño de celda (a_0), al cual, restando el diámetro de poro, nos da el espesor de la pared (δ), de acuerdo a la siguientes expresiones

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

Esta parte analiza lo correspondiente a las propiedades texturales y estructurales, ya que se conjuntan los métodos de difracción de rayos X y la fisisorción de nitrógeno para conocer el espesor de cada material. Estos dos parámetros serán tomados posteriormente para compararlos con los de los soportes modificados y observar la deposición de los metales.

4.1.2 Soportes Modificados mediante Injertado Químico (CG)

4.1.2.1 Espectroscopía de Infrarrojo [43, 47]

Únicamente fueron analizados mediante esta técnica los soportes modificados con titanio y zirconia.

El soporte modificado con titanio presenta las bandas atribuidas anteriormente a los precursores, es decir, a 1085 , 957 y 800 cm^{-1} , relacionadas con enlaces $\nu_{\text{asimétrico}}$ (Si-O-Si), Si-OH y $\nu_{\text{asimétrico}}$ (Si-O-Si), respectivamente. Sin embargo, la banda correspondiente a 957 cm^{-1} puede también atribuirse a $\nu_{\text{asimétrico}}$ (Si-O-Ti). Puede observarse que la intensidad de esta banda con respecto a la banda ubicada a 1085 cm^{-1} ha aumentado en relación al precursor de sílice puro.

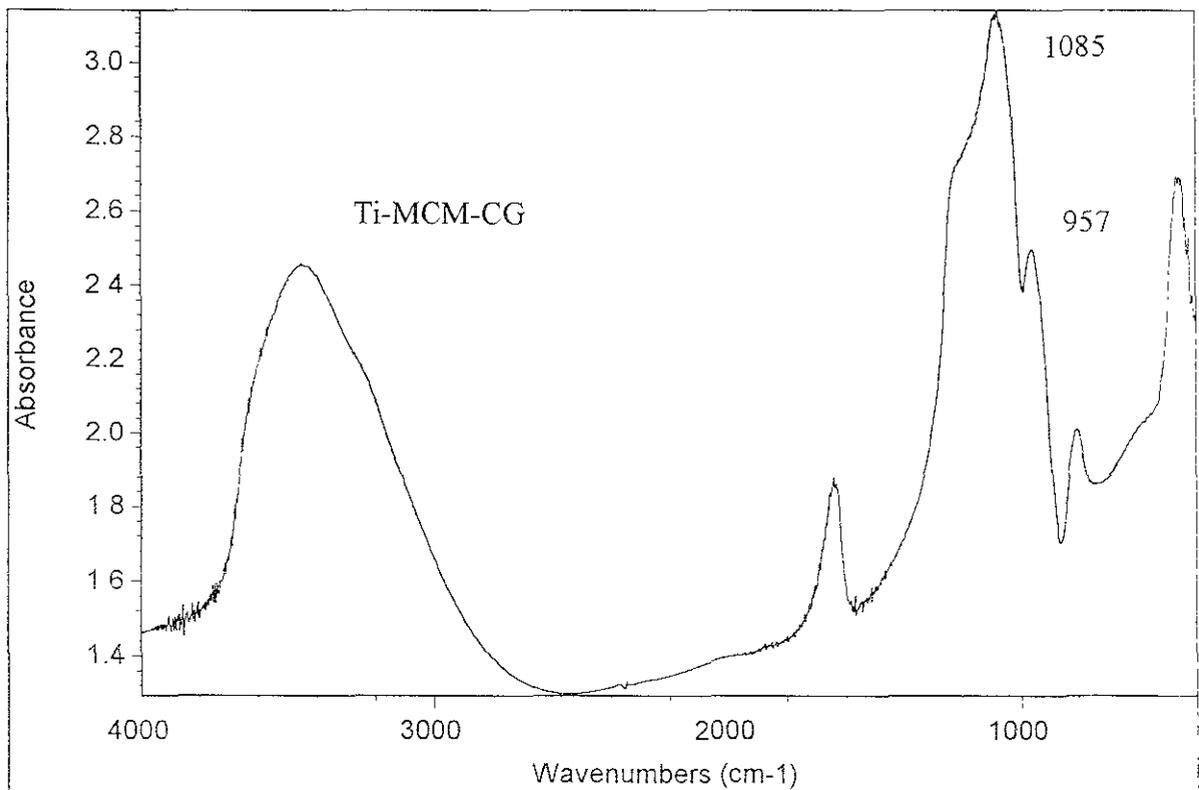


Figura 4.5 Análisis IR para Soporte Ti-MCM-CG

Para el caso del soporte de zirconio, preparado por el método de *chemical grafting*, en la región de estudio (1300 a 750 cm^{-1}) las bandas de Si-O-Si y Si-OH, se enciman, por lo que no puede conocerse la relación entre ellas.

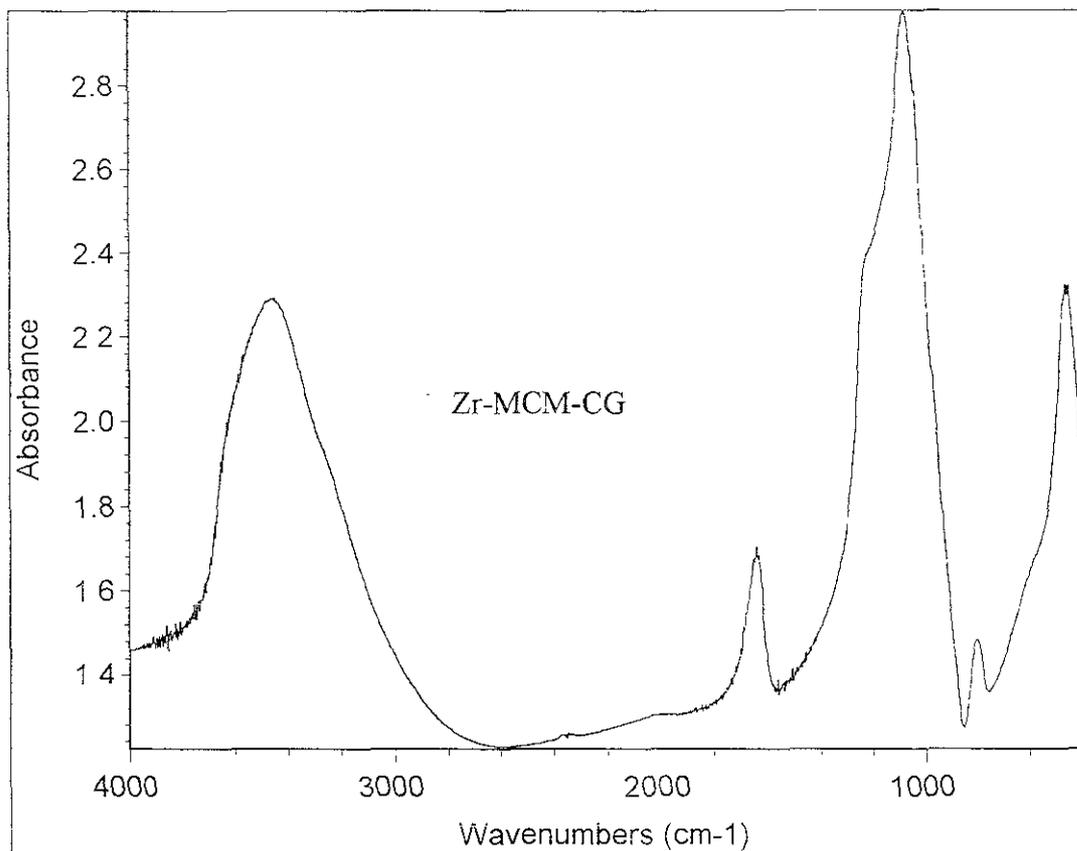


Figura 4.6 Análisis IR para Soporte Zr-MCM-CG

4.1.2.2 Espectroscopía Raman [32, 49]

De igual forma que con el análisis por espectroscopía IR, solamente los soportes modificados con titanio y zirconio fueron puestos a analizar mediante esta técnica. En ambos casos, se notó la ausencia de bandas correspondientes a los cristales de TiO_2 y ZrO_2 , respectivamente, para cada soporte.

4.1.2.3 Difracción de Rayos X

Siendo menos sensible que el análisis por Raman, la difracción de rayos X tampoco señala existencia de TiO_2 en forma cristalina, para el soporte Ti-MCM-CG. La estructura ordenada del arreglo de MCM-41 prevalece; sin embargo, se va perdiendo a medida que se incorpora el titanio, como lo muestra el decremento de la intensidad del pico de difracción mostrado por ángulos bajos.

El método de DRX no detecta la formación de cristales (ZrO_2) sobre la superficie del soporte. La periodicidad en la estructura de MCM-41 se conserva como lo muestra el análisis de ángulos bajos, ya que se tienen picos de difracción en la región de 2θ 3° .

La caracterización por DRX en cuanto a distancias reticulares, tampoco señala la formación de cristales, lo cual indica que en este caso (Al-MCM-CG), la dispersión de aluminio ha sido buena. Los ángulos bajos vuelve a indicar que la estructura ordenada de MCM-41 prevalece, pero la intensidad de los picos es bastante menor a la de los soportes ya mencionados. Esto nos hace pensar que el arreglo hexagonal ha sufrido bastante en su conformación

Finalmente, en el soporte denominado Mg-MCM-CG se observa la formación de cristales de magnesia en su superficie (JCPDS 4-0829). Aparecen las bandas características del óxido de magnesio (MgO). En el análisis de los ángulos bajos se notan picos en la región de 2θ alrededor de 2θ 3° , indicando que la estructura hexagonal del material MCM-41 se conserva.

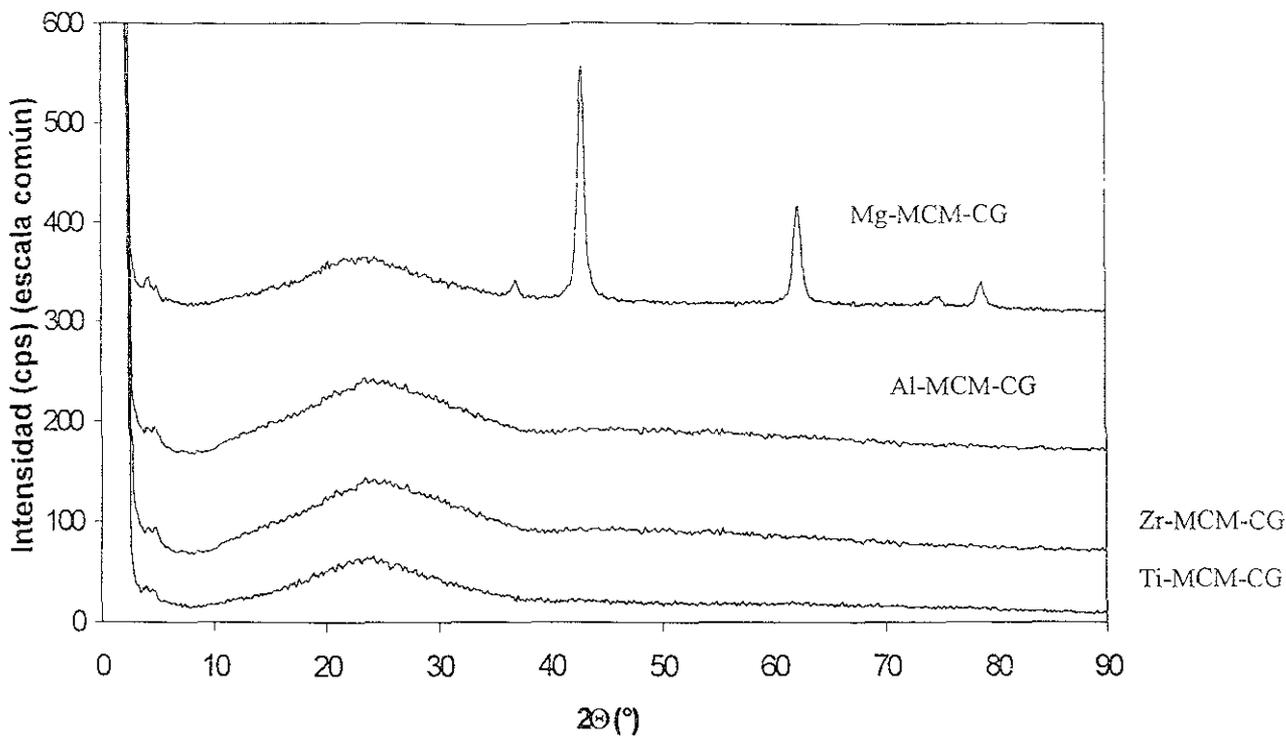


Figura 4.7 DRX de Polvos para Soportes Modificados por *Chemical Grafting*

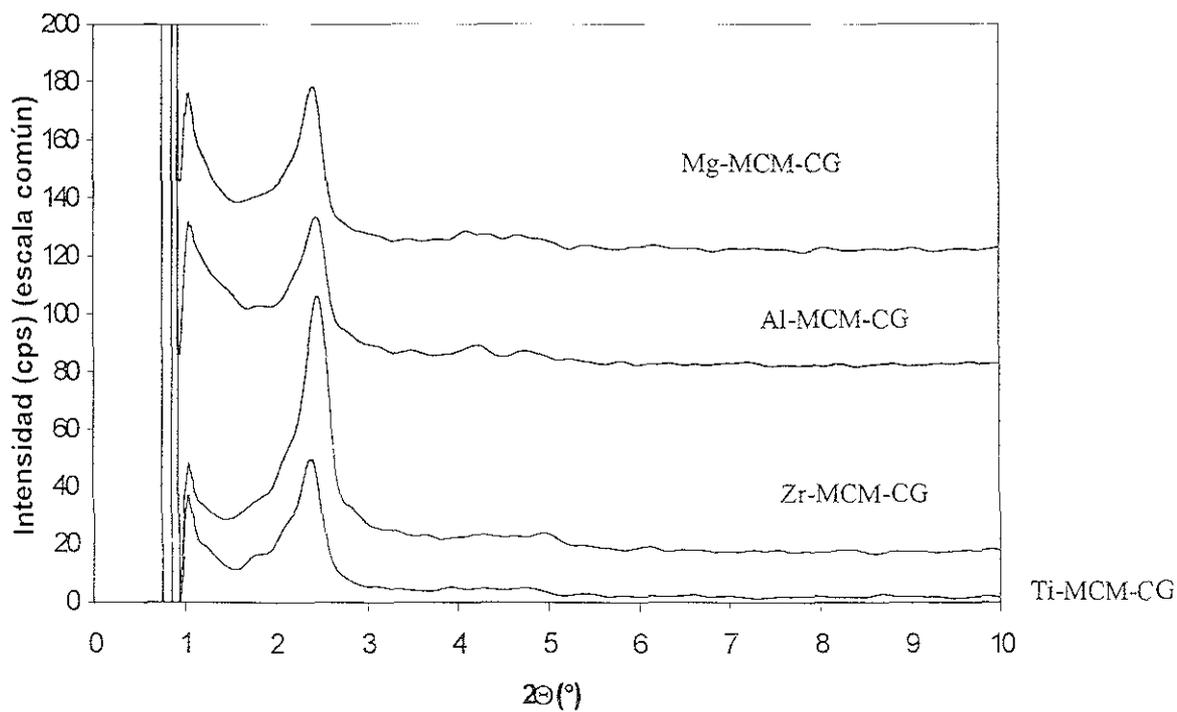


Figura 4.8 Análisis de Angulos Bajos para Soportes Modificados por *Chemical Grafting*

4.1.2.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Soporte	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$V_p (\text{cm}^3/\text{g})$	$D_p (\text{Å})$
Ti-MCM-CG	898	0.697	27
Zr-MCM-CG	845	0.570	26
Al-MCM-CG	577	0.695	27
Mg-MCM-CG	564	0.631	25

Tabla 4.3 Propiedades Texturales para Soportes de *Chemical Grafting*

Existe un decremento en cuanto al diámetro del poro, área superficial y volumen del poro para todos los soportes preparados mediante este método. Todas las isotermas son del tipo IV, característico de los materiales mesoporosos.

En el caso particular de Ti-MCM-CG, estas tres propiedades bajan levemente, y el área continúa siendo grande. Como puede verse de la tabla, este soporte es el que menos sufre con respecto a sus propiedades. Lo que referente al fenómeno de histéresis, puede decirse que no se presenta este fenómeno, por lo cual, la forma de los poros es uniforme y cilíndrica.

La fisisorción de N_2 para la detección de las propiedades texturales del soporte de zirconio presenta una baja en el área superficial similar a la que presenta el soporte de titanio preparado por injertado químico. El volumen de poro disminuye considerablemente, mientras que el diámetro de poro baja en 3 Å con respecto al precursor denominado Si-MCM-41-CG, un angstrom más que para Ti-MCM-CG. Las isotermas son de tipo IV (material mesoporoso) y prácticamente no presentan fenómeno de histéresis, lo cual señala que la forma de los poros es de cilindros perfectos y abiertos en sus extremos. La histéresis que se observa nuevamente a presiones relativas mayores a 0.8, vuelve a ser debida a los espacios entre partículas.

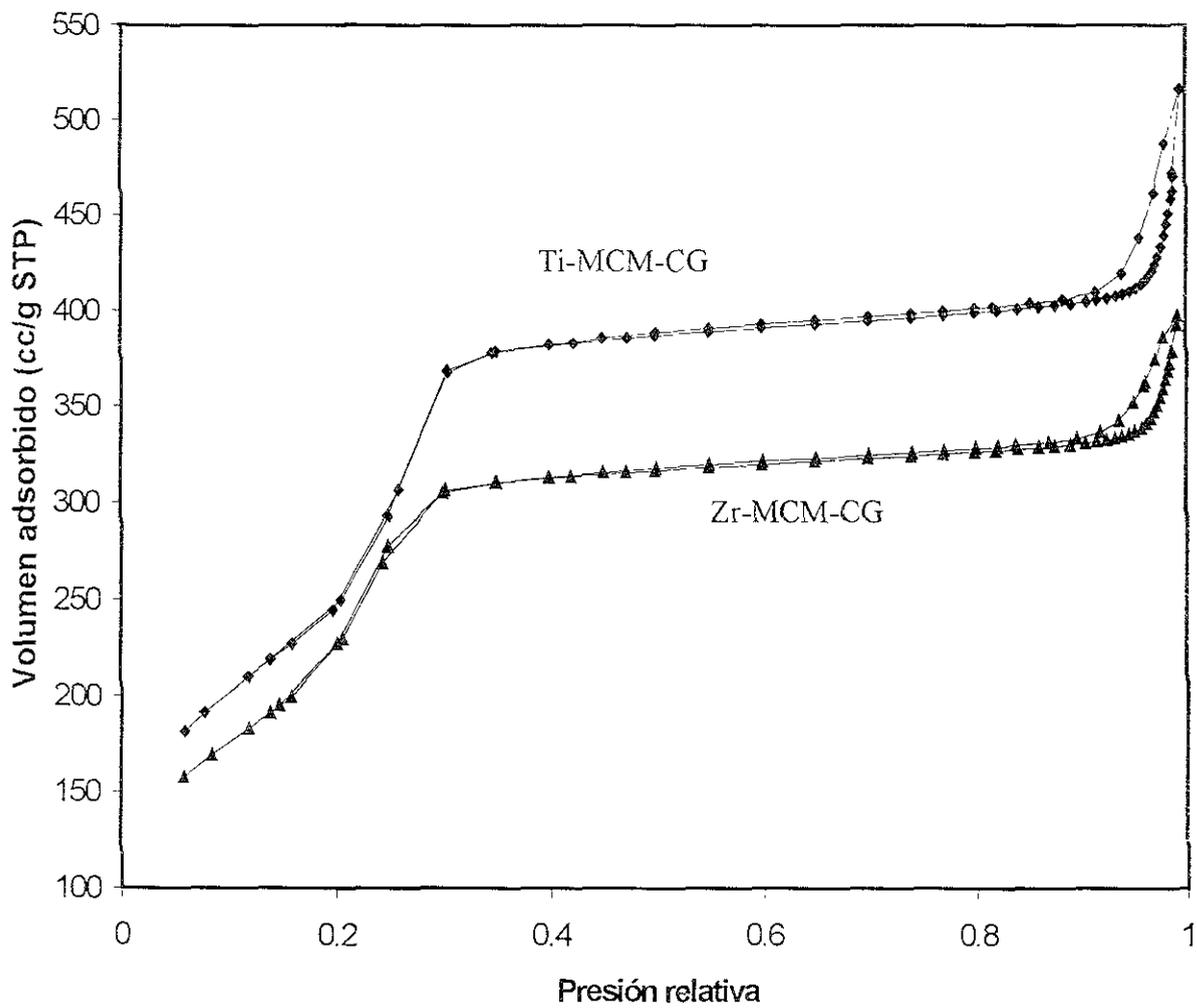


Figura 4 9 Isothermas de Ads./Des. De N₂ para Soportes Ti-MCM-CG y Zr-MCM-CG

El análisis para Al-MCM-CG, muestra que el área superficial así como el volumen de poro han tenido un decremento considerable, no siendo así para el diámetro del poro. Por otro lado, las isothermas presentan histéresis con formas de lazo tipo A, indicando que la forma de los poros pudiera ser cilíndrica pero cerrada en un extremo. También puede pensarse en una mezcla con la forma de lazo tipo C, lo que señala que las forma de los poros no es uniforme y está junto a conos. La histéresis se da en presiones relativas mayores a 0.4

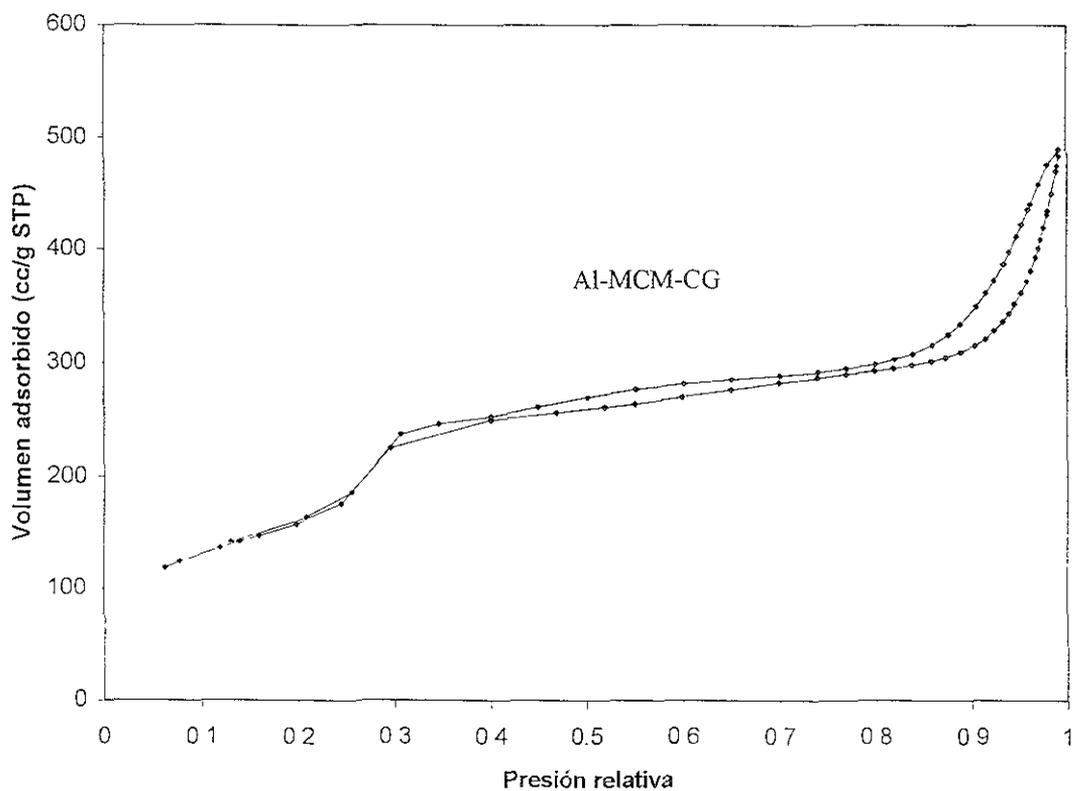


Figura 4.10 Isothermas de Ads./Des. de N₂ para Soporte Al-MCM-CG

Con la incorporación del magnesio, se nota una caída considerable en las propiedades texturales (área superficial, volumen y diámetro de poro). La gráfica de las isothermas es nuevamente tipo IV, presentando el fenómeno de histéresis. La histéresis que aparece a presiones relativas mayores de 0.65 corresponde a espacios entre partículas. Para presiones relativas entre 0.27 y 0.40, encontramos el tipo C, señalando que la forma de los poros es cónica.

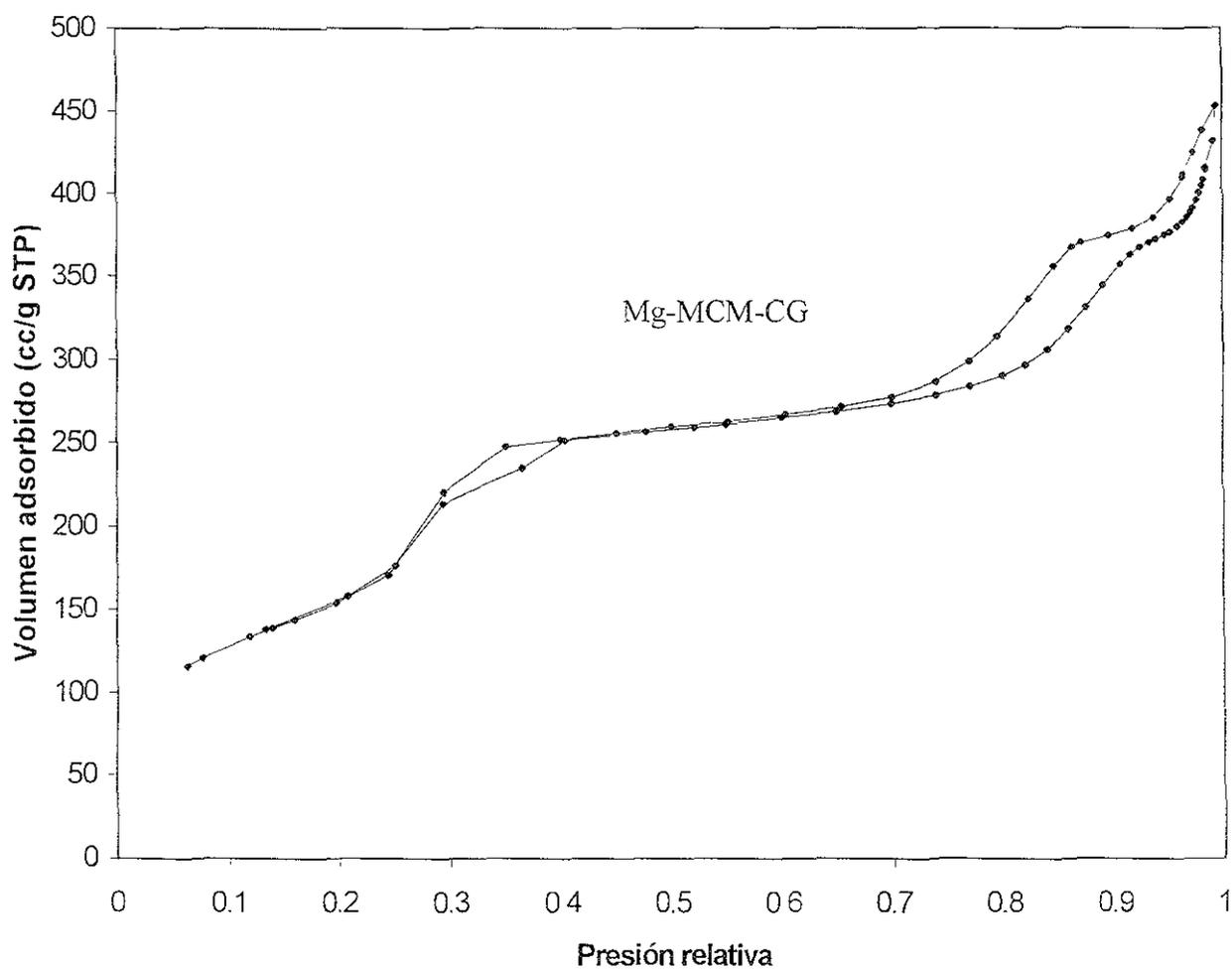


Figura 4 11 Isothermas de Ads /Des. de N₂ para Soporte Mg-MCM-CG

4.1.2.5 Propiedades Estructurales

Soporte	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Ti-MCM-CG	36.85	42.55	16
Zr-MCM-CG	35.83	41.37	15
Al-MCM-CG	36.43	42.07	15
Mg-MCM-CG	36.62	42.29	17

Tabla 4.4 Propiedades Estructurales para Soportes de *Chemical Grafting*

Para el caso de Ti-MCM-CG se observa que el espesor de la pared del poro va aumentando, debido a la incorporación del metal. El espesor de la pared del poro del soporte denominado Zr-MCM-CG, también aumenta como en el caso del soporte anterior, indicando la depositación de zirconia. El espesor de pared para la modificación con aluminio no ha aumentado mucho o sea que el metal no ha quedado depositado en la pared del poro. Por último, para el caso de magnesio, el espesor también ha crecido alrededor de 2Å, por lo que puede pensarse que el magnesio ha sido incorporado al interior del poro.

4.1.3 Soportes Modificados mediante Impregnación Incipiente (II)

4.1.3.1 Espectroscopía de Infrarrojo [43, 47]

La técnica de IR en la región de 1300 a 750 cm^{-1} muestra las mismas bandas que en el caso del soporte de titanio preparado mediante *chemical grafting*, es decir, a 1085, 957 y 800 cm^{-1} . Como antes fue señalado, la banda ubicada a 957 cm^{-1} puede atribuirse a $\nu_{\text{asimétrico}}$ (Si-O-Ti). Los grupos silanol siempre se encuentran presentes en los arreglos de MCM-41, por lo cual, la posibilidad de la presencia del grupos Si-O-Ti no puede considerarse como prueba suficiente. Lo que sí se observa es que la intensidad de la banda a 957 cm^{-1} , con respecto a la de 1085 cm^{-1} aumenta

Conforme se prepararon los soportes modificados con titanio (IV), la relación entre las bandas a 957 y 1085 cm^{-1} será analizada. La tabla que a continuación se presenta, muestra la relación entre las intensidades de ambas bandas, incluyendo a los precursores de sílice pura y al soporte de *chemical grafting*, para así observar la relación entre ambos métodos postsintéticos

Soporte	Porcentaje de Ti	Relación I_{957}/I_{1085}
Si-MCM-41 CG	0	0.30
Si-MCM-41 II	0	0.28
Ti-MCM-II 1	38	0.57
Ti-MCM-II 2	23	0.46
Ti-MCM-II 3	13	0.35
Ti-MCM-CG	~ 17 (FRX)	0.65

Tabla 4.5 Relación de Intensidades Características del Espectro IR

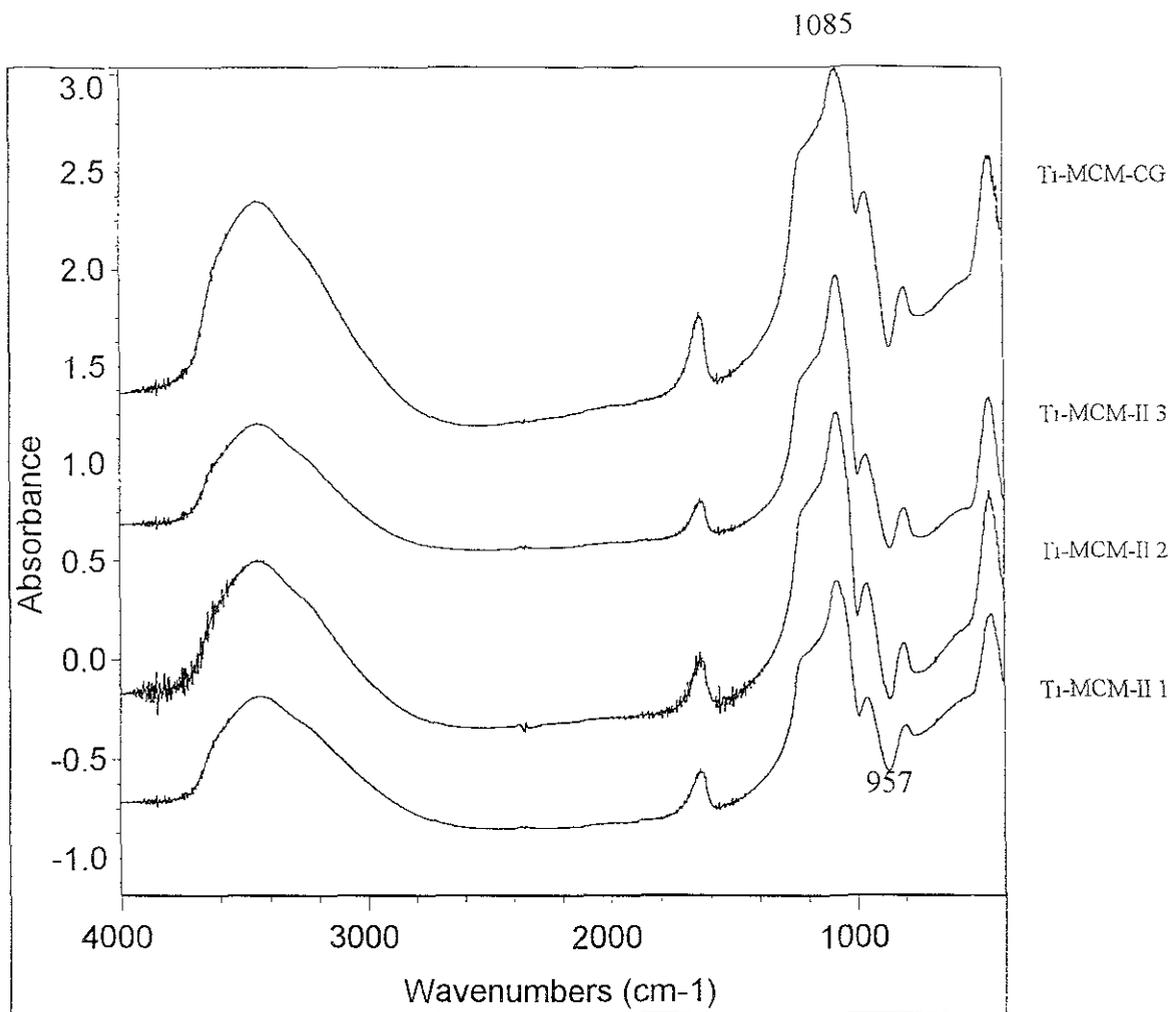


Figura 4 12 Espectos IR para Soportes Modificados con Titanio por Diferentes Métodos

4.1.3.2 Espectroscopía Raman [32, 49]

Siendo la muestra con mayor cantidad de titanio (38 % en peso), en el soporte Ti-MCM-II 1, se han formado depósitos de TiO_2 cristalino, como puede verse del espectro. El método de caracterización de Raman, muestra una bandas a 145, 398, 515 y 640 cm^{-1} , las cuales indican la presencia de titanio como cristal en forma de anatasa [50]. La intensidad de la banda a 145 cm^{-1} es bastante alta. Para el caso de Ti-MCM-II 2, las bandas a 145, 398 y 640 cm^{-1} también aparecen, indicando nuevamente la presencia de cristales de TiO_2 en forma anatasa. Con respecto al soporte anterior, las intensidades de

las bandas que indican la presencia de cristales en forma de anatasa es menor, lo que indica que los tamaños de éstos van disminuyendo. Al ser Ti-MCM-II 3 el soporte con menor cantidad de titanio (13 % en peso), se presentan únicamente dos bandas en la espectroscopía de Raman. Estas bandas ubicadas a 640 y 145 cm^{-1} detectan la presencia de cristales de TiO_2 anatasa. La intensidad de la banda a 145 cm^{-1} es considerablemente más baja con respecto a la presentada por los otros dos soportes cuyo contenido de titanio es mayor.

Por último, para el caso de *chemical grafting*, la espectroscopía FT-Raman no detecta las bandas características de titanio en forma de anatasa, especialmente a 145 cm^{-1} .

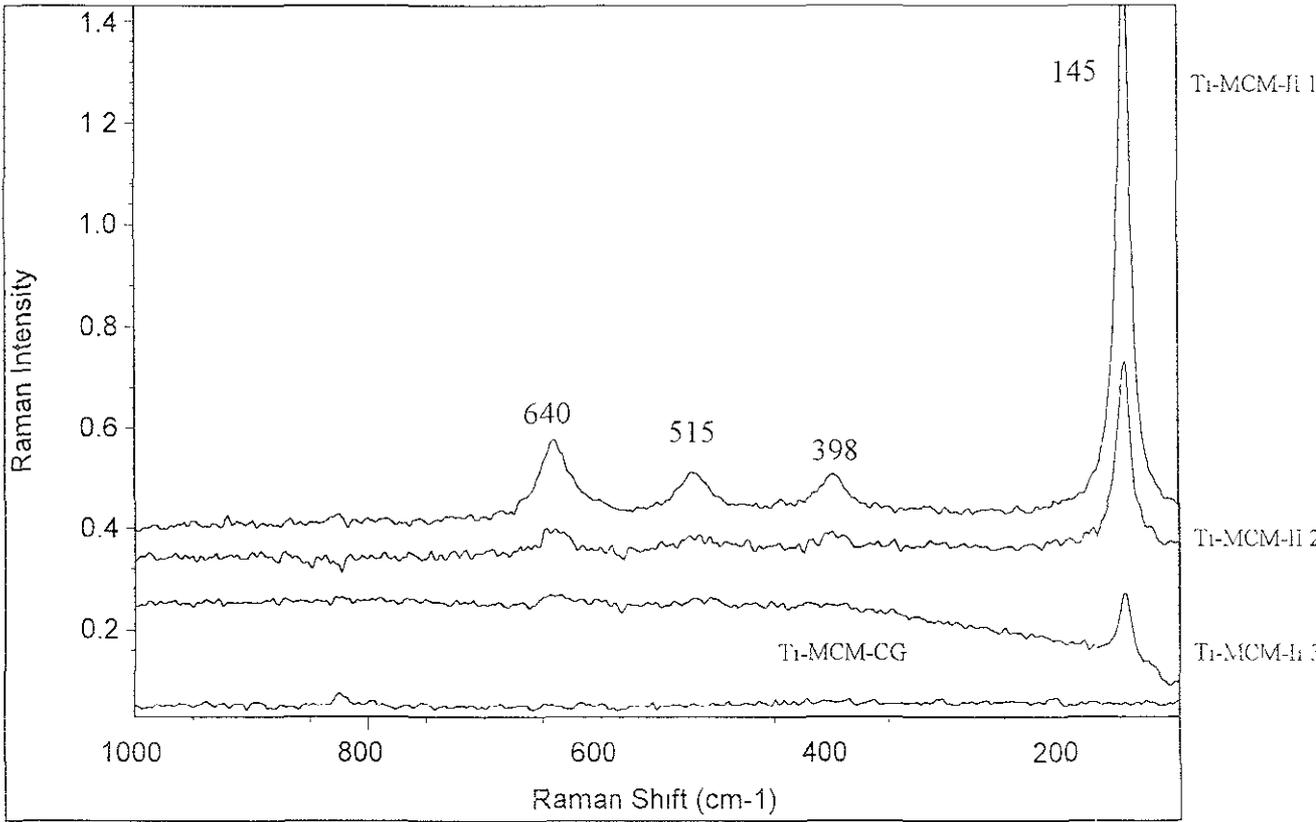


Figura 4 13 Espectros Raman para Soportes Modificados con Ti por Diferentes Métodos

4.1.3.3 Difracción de Rayos X

Para estos soportes, preparados mediante la impregnación incipiente, el orden en la estructura de MCM-41 prevalece pero se va perdiendo a medida que se aumenta el contenido de TiO_2 en la muestra, como lo muestra el decaimiento y ensanchamiento de la banda en ángulos bajos. Puede verse claramente del difractograma que existen cristales de TiO_2 en forma anatasa, dados los picos de distancias reticulares, para los primeros casos de este método, es decir, Ti-MCM-II 1 y 2 (JCPDS 21-1272). La difracción de rayos X no alcanza a percibir la depositación de titanio como cristales en forma de anatasa en el último caso de los soportes de titanio, Ti-MCM-II 3, para lo cual, se recurrió al análisis por FT-Raman, descrito anteriormente.

Puede verse que el caso de *chemical grafting* presenta una dispersión muy buena de titanio, ya que no aparece ningún pico en el difractograma. La existencia de cristales no se da mediante este método.

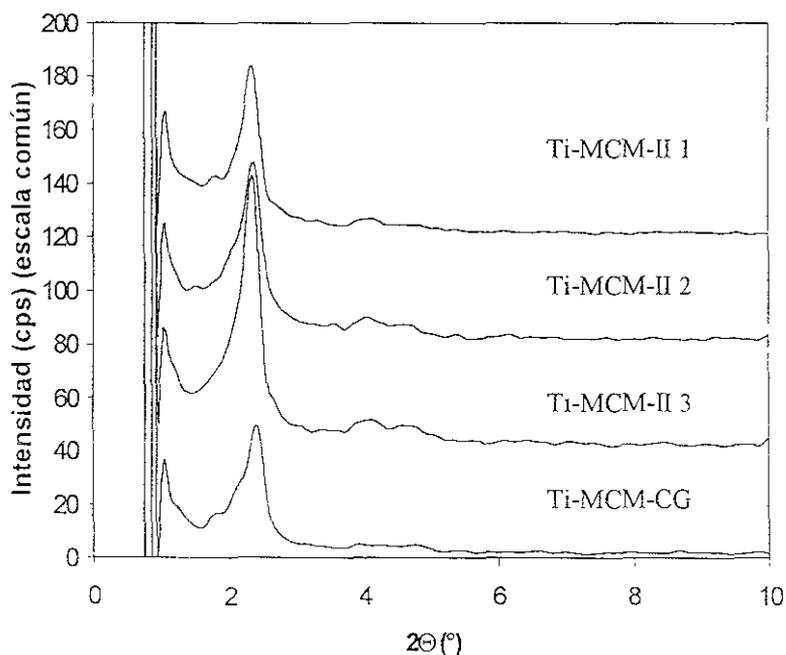


Figura 4 14 Análisis de Angulos Bajos para Soportes Modificados con Titanio

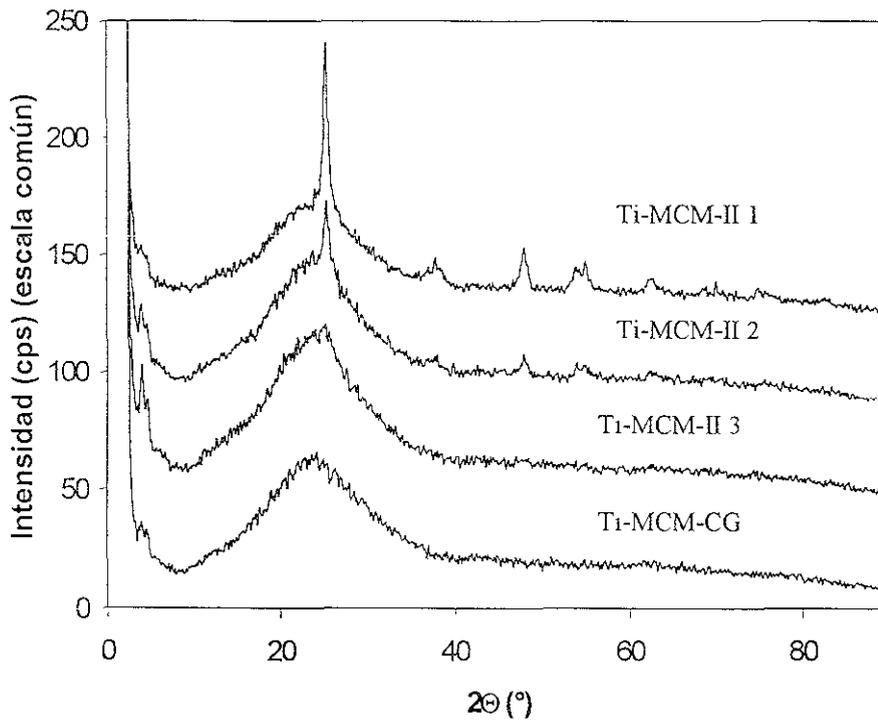


Figura 4.15 DRX de Polvos para Soportes Modificados con Titanio

4.1.3.4 Propiedades Texturales Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Ti-MCM-II 1	782	0.585	26
Ti-MCM-II 2	852	0.677	26
Ti-MCM-II 3	995	0.837	27

Tabla 4.6 Propiedades Texturales para Soportes de Impregnación Incipiente

Se tiene un decremento en todas las propiedades texturales. Todas las isotermas son del tipo IV, característico nuevamente de los materiales mesoporosos. Para el caso de Ti-MCM-II 1, las propiedades texturales han sufrido un decremento notable, sobre todo con respecto al área superficial y al volumen del poro. El soporte denominado Ti-MCM-II 2 presenta un decaimiento en las propiedades texturales no tan grande, sin embargo, prevalece. El soporte con la menor cantidad de titanio (Ti-MCM-II 3) resulta el

menos afectado de los soportes modificados con Ti (IV) El área superficial baja pero no tan grandemente, al igual que el volumen de poro Ocorre también los mismo con el diámetro del poro ya que solo disminuye en 2 Å.

En cuanto al fenómeno de histéresis, puede decirse que prácticamente no se presenta, únicamente el soporte con mayor cantidad de titanio preparado mediante el método de impregnación incipiente, es decir, Ti-MCM-II 1, posee una leve histéresis, siendo la forma del lazo, una mezcla entre el tipo A y el tipo C. Esto nos indica que la forma cilíndrica se está perdiendo y empezamos a tener una forma de poros cónica. El metal se ha depositado más en la parte interna del poro, mientras para el resto de soportes de titanio se conserva la forma cilíndrico de sus poros, indicando que el metal se deposita uniformemente.

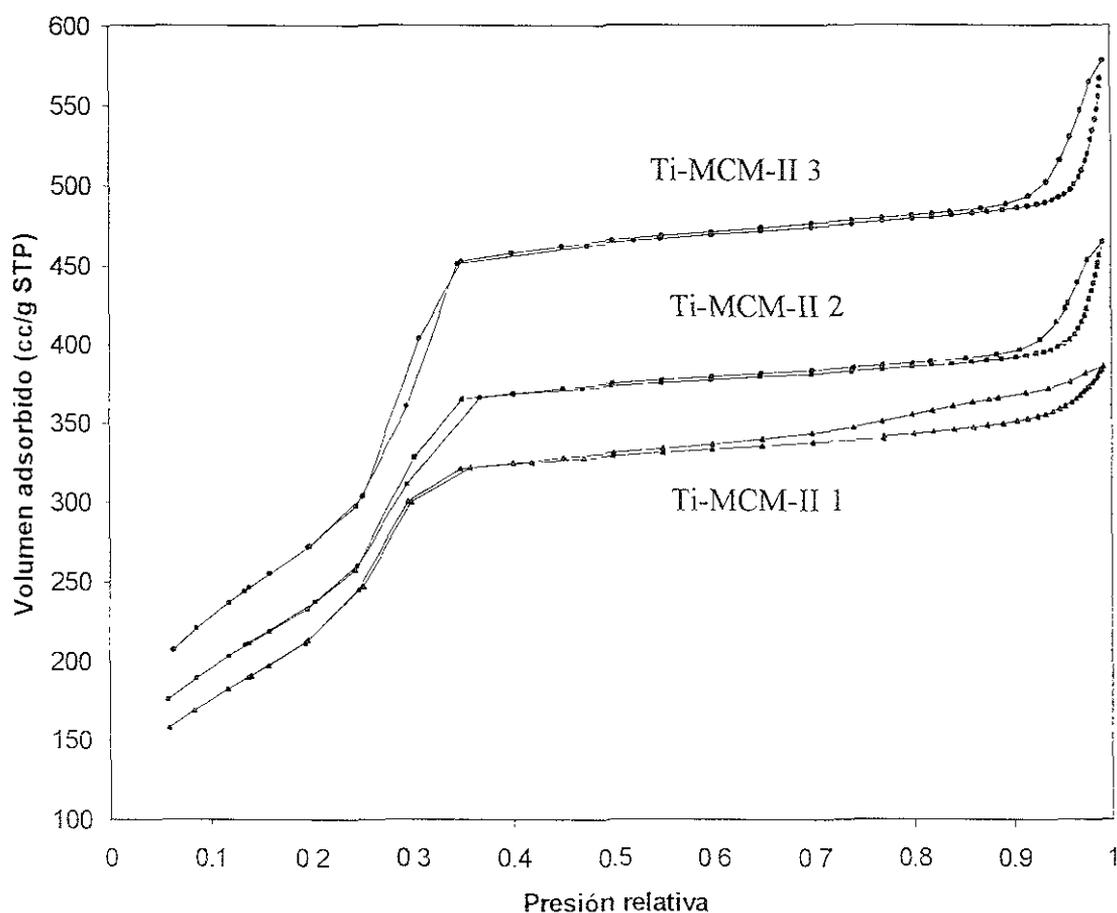


Figura 4 16 Isotermas de Ads /Des de N₂ para Soportes de Titanio Preparados mediante Impregnación Incipiente

4.1.3.5 Propiedades Estructurales

Soporte	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Ti-MCM-II 1	37.92	43.79	18
Ti-MCM-II 2	37.56	43.37	17
Ti-MCM-II 3	37.85	43.71	17

Tabla 4.7 Propiedades Estructurales para Soportes de Impregnación Incipiente

Para todos los casos de soportes modificados con titanio y preparados mediante impregnación incipiente, el espesor de la pared del poro ha aumentado, lo que nos indica que el titanio ha quedado depositado en el interior de los poros. El espesor de la pared crece proporcionalmente a la cantidad de titanio de cada uno de los soportes, es decir, que para el caso de Ti-MCM-II 1, el espesor es mayor que en los otros dos casos.

4.2 Catalizadores

4.2.1 Catalizadores de Mo Soportados sobre Precursores de Sílice Puro

4.2.1.1 Espectroscopía Raman [32, 49, 51]

En el espectro de Raman, para los catalizadores derivados de los soportes de sílice pura (Si-MCM-41), encontramos intensas bandas de ruido, por lo que no puede atribuirse bien la presencia de cristales de MoO_3 , sobre todo para el caso de Mo Si-MCM-41 II. Para el método de *chemical grafting*, las bandas son menores por lo que concluimos que la dispersión ha sido buena.

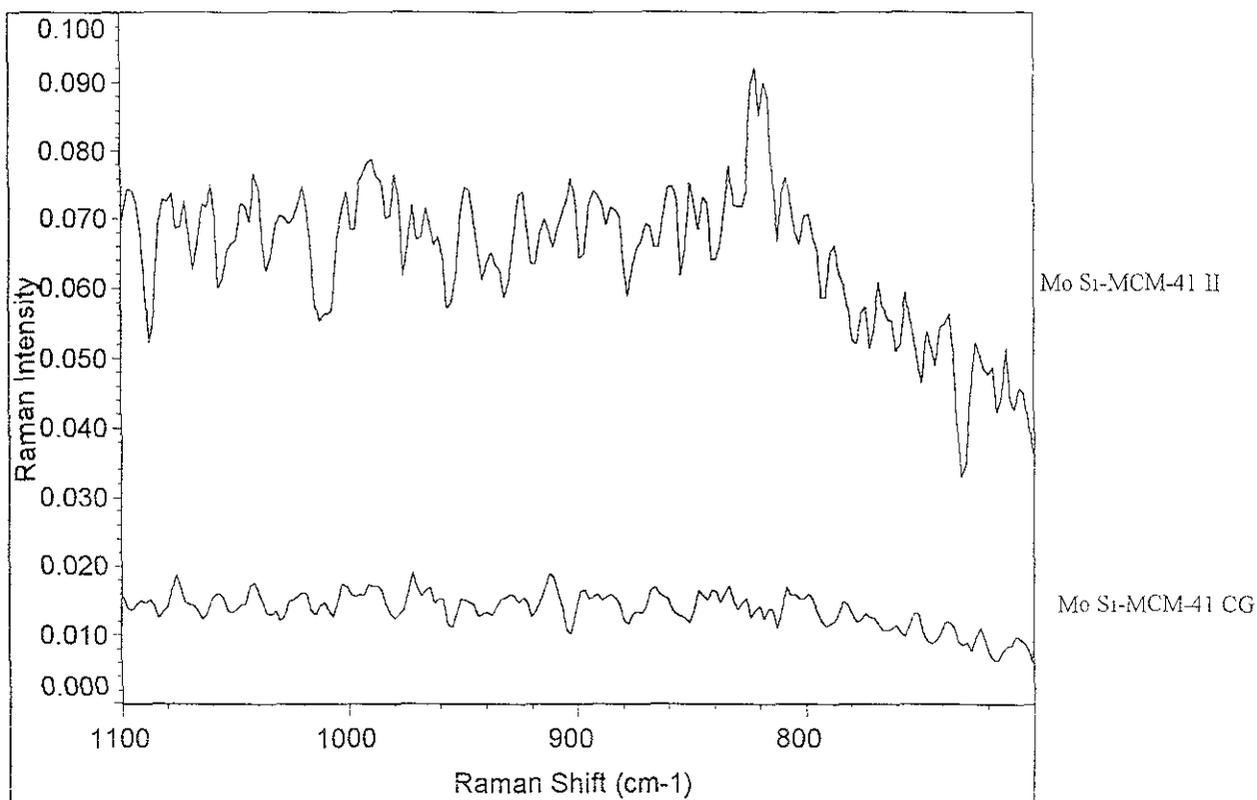


Figura 4.17 Espectros Raman para Catalizadores Soportados en Precursores MCM-41 de Sílice Puro

4.2.1.2 Difracción de Rayos X

El método de DRX aprecia la formación de cristales de MoO_3 en los catalizadores denominados Mo Si-MCM-41 CG e II (JCPDS 35-609). El caso del catalizador de impregnación incipiente muestra aún mejor la formación de estos cristales. La intensidad de los picos en la región característica de MCM-41 de ángulos bajos, es muy baja y se han dado ensanchamientos en las bandas, indicando que la estructura ordenada ha perdido su periodicidad.

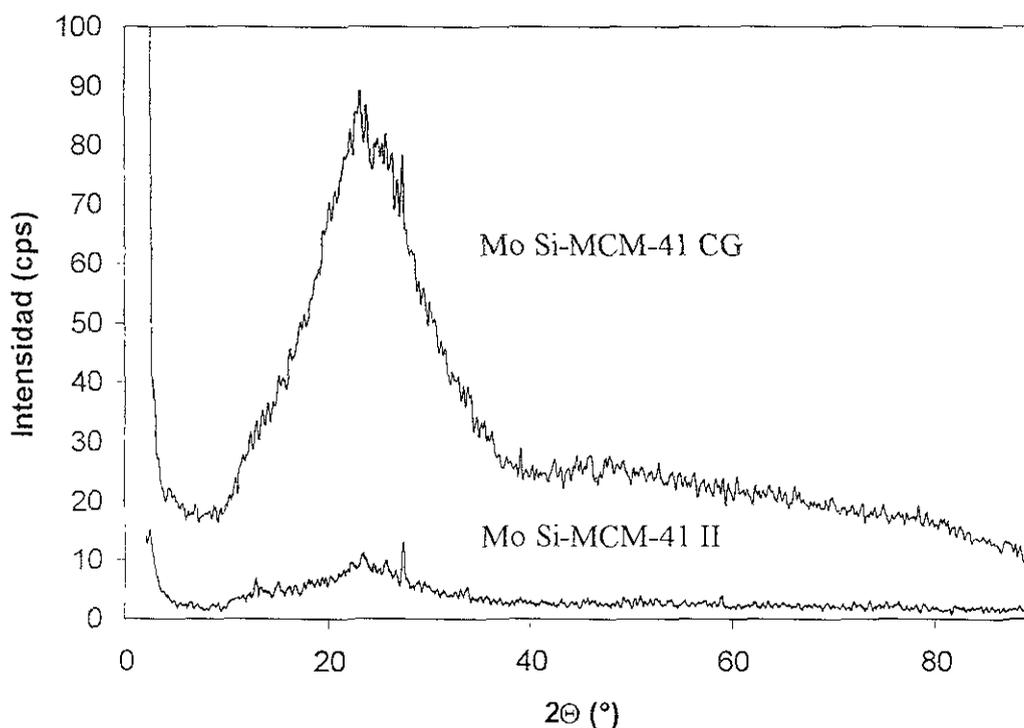


Figura 4.18 DRX de Polvos para Catalizadores Soportados en Precursores MCM-41 de Sílice Puro

4.2.1.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Catalizador	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)
Mo Si-MCM-41 CG	424	0.274	22
Mo Si-MCM-41 II	625	0.371	24

Tabla 4.8 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados sobre Precursores MCM-41 de Sílice Puro

En lo referente a las propiedades texturales, se da una baja en ellas, dado que se ha llevado a cabo la impregnación del molibdeno. Al trazar las isotermas, reencontramos el tipo IV y prácticamente sin la presencia del fenómeno de histéresis, lo que indica que la forma de los poros es uniforme a lo largo de ambas sustancias.

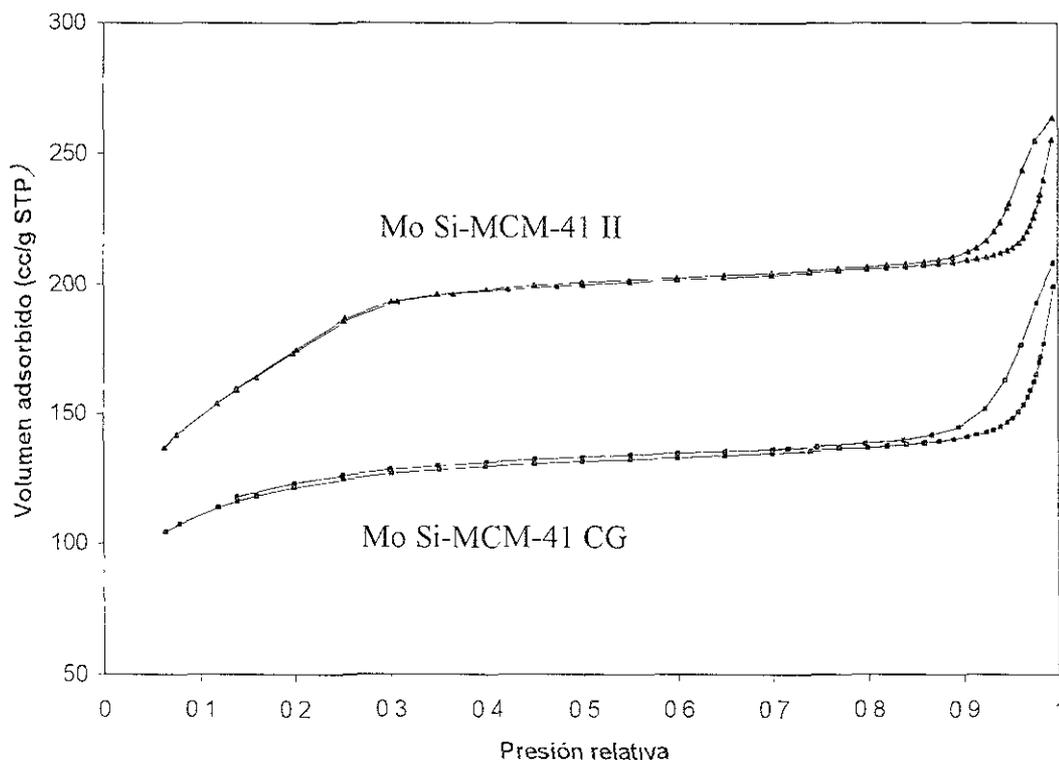


Figura 4.19 Isotermas de Ads/ Des. de N₂ para Catalizadores Soportados sobre Precursores MCM-41

4.2.1.4 Propiedades Estructurales

Catalizador	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Mo MCM-41 CG	37.45	43.24	21
Mo MCM-41 II	34.76	40.14	16

Tabla 4.9 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados sobre Precursores MCM-41 de Silice Puro

El espesor de pared del poro ha crecido muy poco, lo cual señala que el molibdeno se ha depositado en la entrada del mesoporo e impide la buena distribución del metal hacia el interior, en ambos casos de catalizadores MCM-41.

4.2.2 Catalizadores de Mo Soportados en MM-41 Modificado por el Método de Injertado Químico (CG)

4.2.2.1 Espectroscopía Raman [32, 49, 51]

Para el primer caso de catalizadores, Mo Ti-MCM-CG, las bandas que aparecen en la espectroscopía Raman no son prueba suficiente de la presencia de cristales de molibdeno como óxido (MoO_3). Puede decirse que la dispersión que se obtiene mediante el titanio es mejor que la obtenida en el soporte sin modificar.

El espectro de Raman del catalizador soportado en zirconio, no muestra la formación de MoO_3 en la superficie del soporte, lo cual nos sugiere, en caso de formarse, que los cristales de MoO_3 son de tamaños muy pequeños.

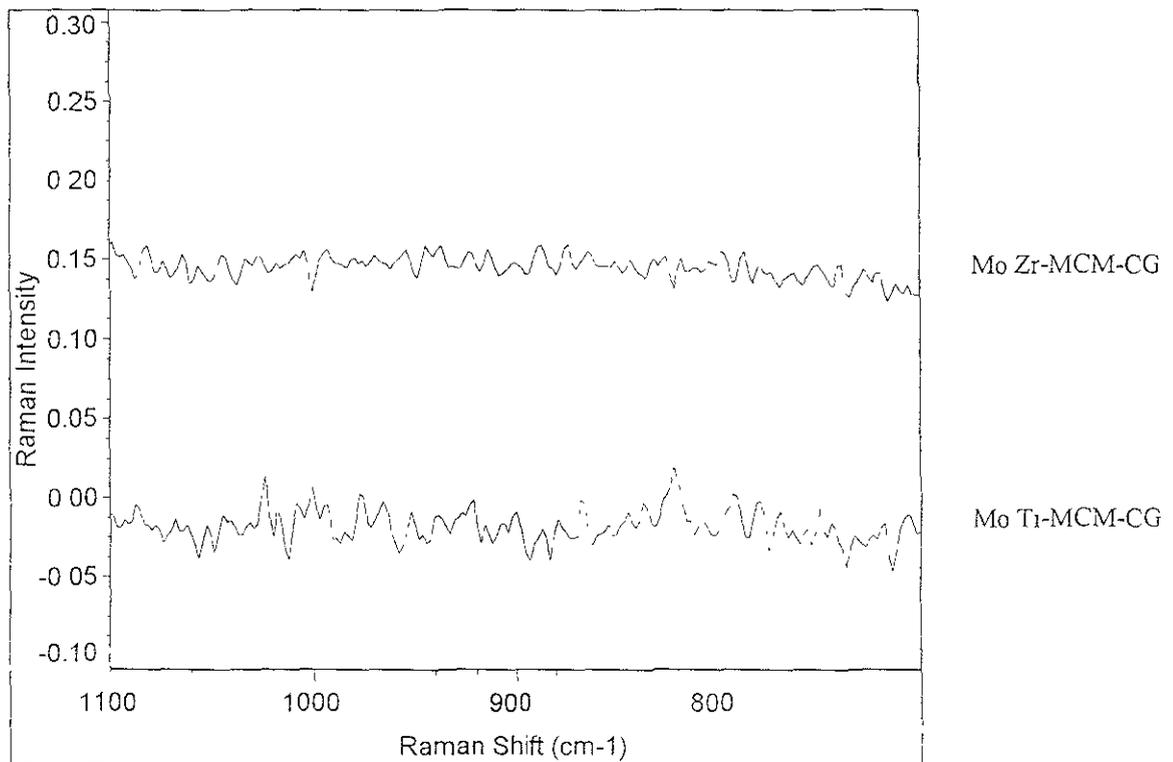


Figura 4 20 Espectros Raman para Catalizadores Mo Ti-MCM-CG y Mo Zr-MCM-CG

El análisis por FT-Raman de la especie de aluminio, muestra la presencia de MoO_3 . Las bandas a 998 y 820 cm^{-1} señalan la formación de MoO_3 como cristal, mientras que las bandas a 963 y 922 cm^{-1} indican la presencia de MoO_3 interactuando con el Al_2O_3 . La primera banda muestra una especie polimérica mientras que la segunda, corresponde a una especie monomérica de MoO_3 . La presencia de estas especies indica cambio en la dispersión de Mo y puede favorecer la actividad catalítica [52].

Las bandas de Raman, del caso de magnesio, ubicadas en la región entre 850 y 945 cm^{-1} , muestran la presencia de especies de molibdeno tipo MoO_3 . Aparecen estiramientos Mo-O como lo indica la banda a 945 cm^{-1} .

4.2.2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X no detecta la formación de compuestos cristalinos de MoO_3 , a lo que se atribuye a la buena dispersión del metal a lo largo de los soportes modificados con titanio y con zirconio. Los difractogramas concernientes a ángulos bajos siguen mostrando picos de alta intensidad, relacionados a la estructura típica de los materiales MCM-41, es decir, que la periodicidad no se ha perdido.

Lo referente al análisis mediante rayos X, aparecen cristales de molibdeno asociado al aluminio, $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (JCPDS 24-764). Mediante al difractograma de ángulos bajos, se observa la conservación de la periodicidad en la estructura de MCM-41. Debido a la formación de compuestos cristalinos de molibdeno, la entrada del poro ha quedado bloqueada, lo cual ocasiona que la dispersión del molibdeno a través de los canales del poro sea mínima para el catalizador denominado Mo Al-MCM-CG.

La difracción de rayos X no detecta formación de cristales de MoO_3 en el catalizador soportado en magnesia, lo cual sugiere que en caso de la existencia de éstos, su tamaño debe ser muy pequeño. El análisis mediante ángulos bajos sigue mostrando la aparición de picos en la región característica de MCM-41, sin embargo, la intensidad de

estos picos es la menor comparada al resto de los catalizadores. Podemos concluir que la estructura hexagonal está a punto de perderse.

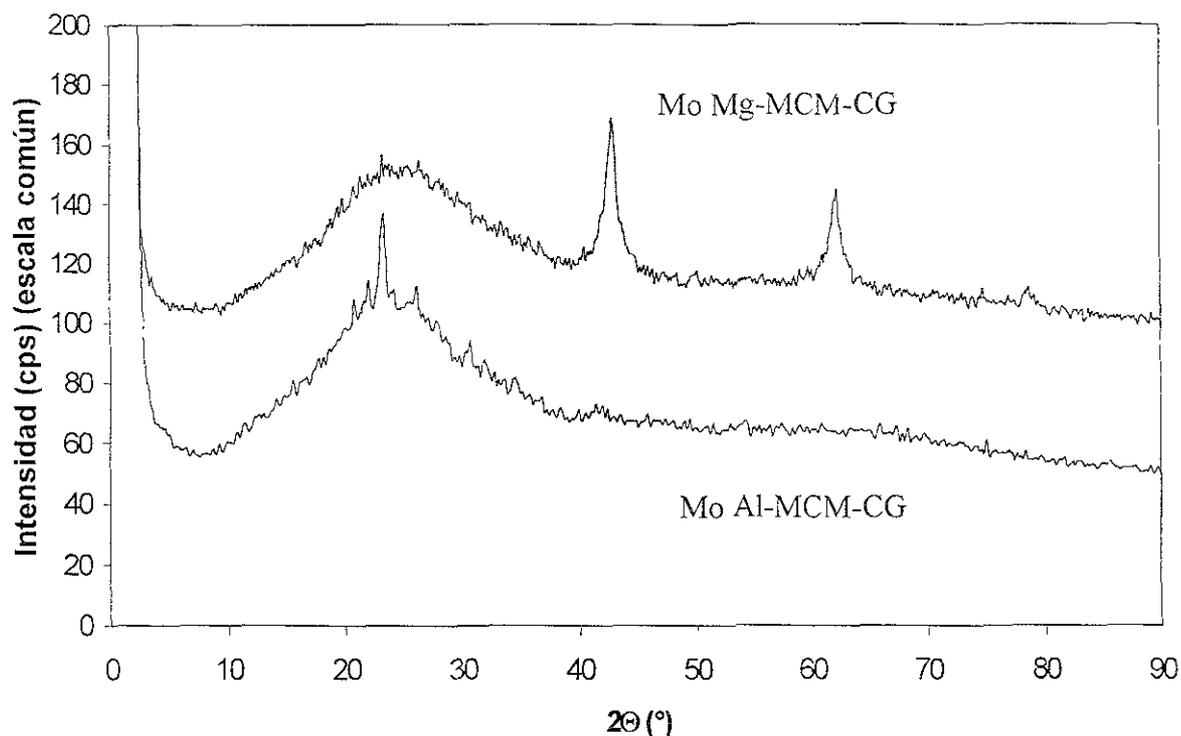


Figura 4.21 DRX de Polvos para Catalizadores Mo Al-MCM-CG y Mo Mg-MCM-CG

4.2.2.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (Å)
Mo Ti-MCM-CG	661	0.355	21
Mo Zr-MCM-CG	765	0.416	21
Mo Al- MCM-CG	369	0.462	25
Mo Mg- MCM-CG	104	0.233	20

Tabla 4.10 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante *Chemical Grafting*

En el catalizador denominado Mo Ti-MCM-CG, se tiene un decaimiento en lo referente al área superficial, al volumen de poro y al diámetro. No sufre un decaimiento tan grande con respecto al área, pero sí ocurre una baja considerable con el diámetro de poro. Las isothermas presentan el fenómeno de histéresis arriba a P/P_0 de 0.85 atribuida a poros entre partículas.

Salvo para el caso del diámetro de poro, que tiene un decremento considerable en 5 Å, el resto de las propiedades texturales (área superficial y volumen de poro), no se ven afectadas drásticamente en este catalizador soportado en zirconia. Puede observarse que el área superficial, después de la incorporación del molibdeno, sigue siendo relativamente alta. Las isothermas muestran una leve histéresis a presiones relativas mayores a 0.9.

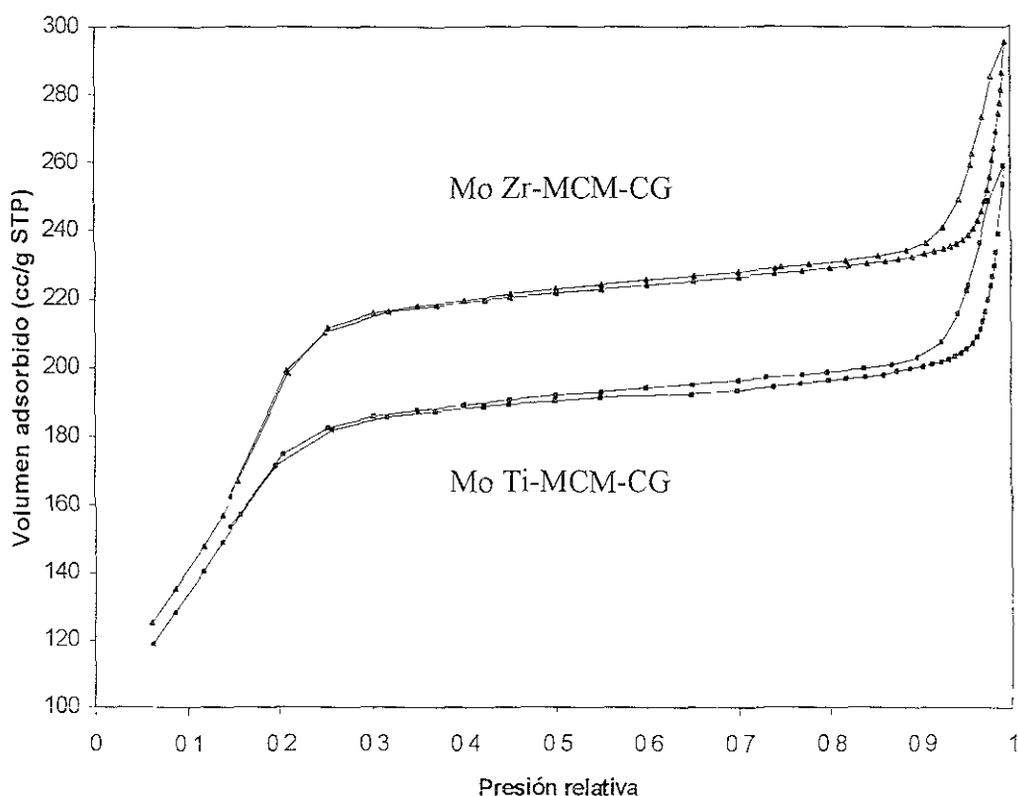


Figura 4.22 Isothermas de Ads/Des de N₂ para Catalizadores Mo Ti-MCM-CG y Mo Zr-MCM-CG

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Con la incorporación de molibdeno a la estructura del soporte modificado con aluminio, se da un decaimiento en las propiedades texturales. Este decaimiento afecta al área superficial como al volumen de poro, pero menos notablemente que en los catalizadores de titanio. El diámetro de poro también se ve afectado pero sólo sufre un decremento en 2 Å. Al graficar las isotermas, se vuelve a obtener el tipo IV, apareciendo en dos regiones el fenómeno de histéresis. La región de presiones relativas entre 0.4 y 0.7 presenta histéresis tipo C. Esto indica la presencia de una mezcla de formas de los poros, ya que se tienen poros con forma cónica, en los cuales el molibdeno se ha aglomerado, y poros con forma cilíndrica, en los que, por los análisis anteriores, el molibdeno no ha quedado bien disperso.

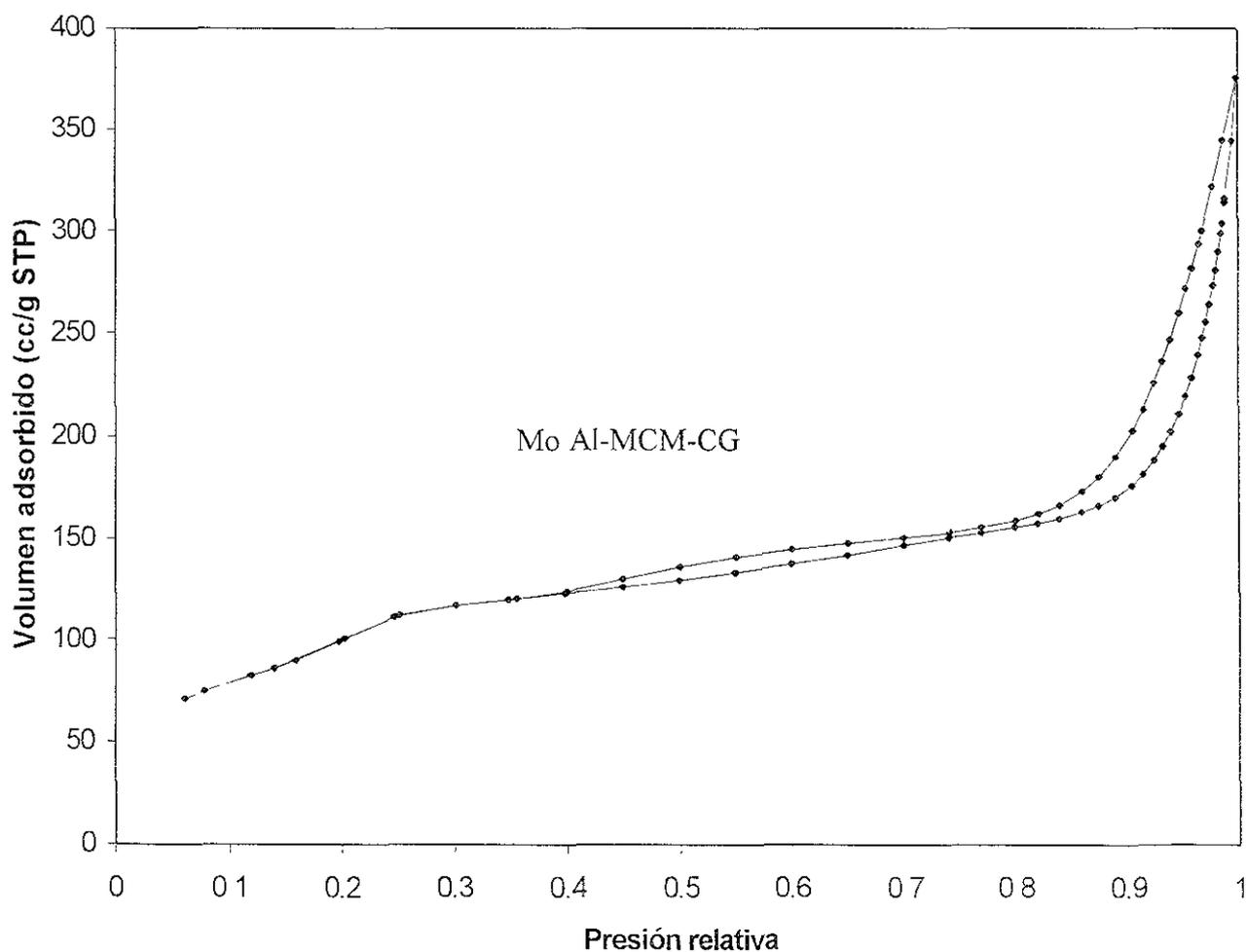


Figura 4.23 Isothermas de Ads./Des. de N₂ para el Catalizador Mo Al-MCM-CG

Finalmente, las propiedades texturales de este catalizador (Mo Mg-MCM-CG) son las más afectadas comparadas con el resto. El área superficial ha bajado considerablemente, al igual que el volumen y el diámetro de poro. El análisis de las isothermas presenta el fenómeno de histéresis a lo largo de toda la región de presiones relativas. Las formas de los poros son bastante irregulares, ya que no podemos decir que se trate de un solo tipo de histéresis.

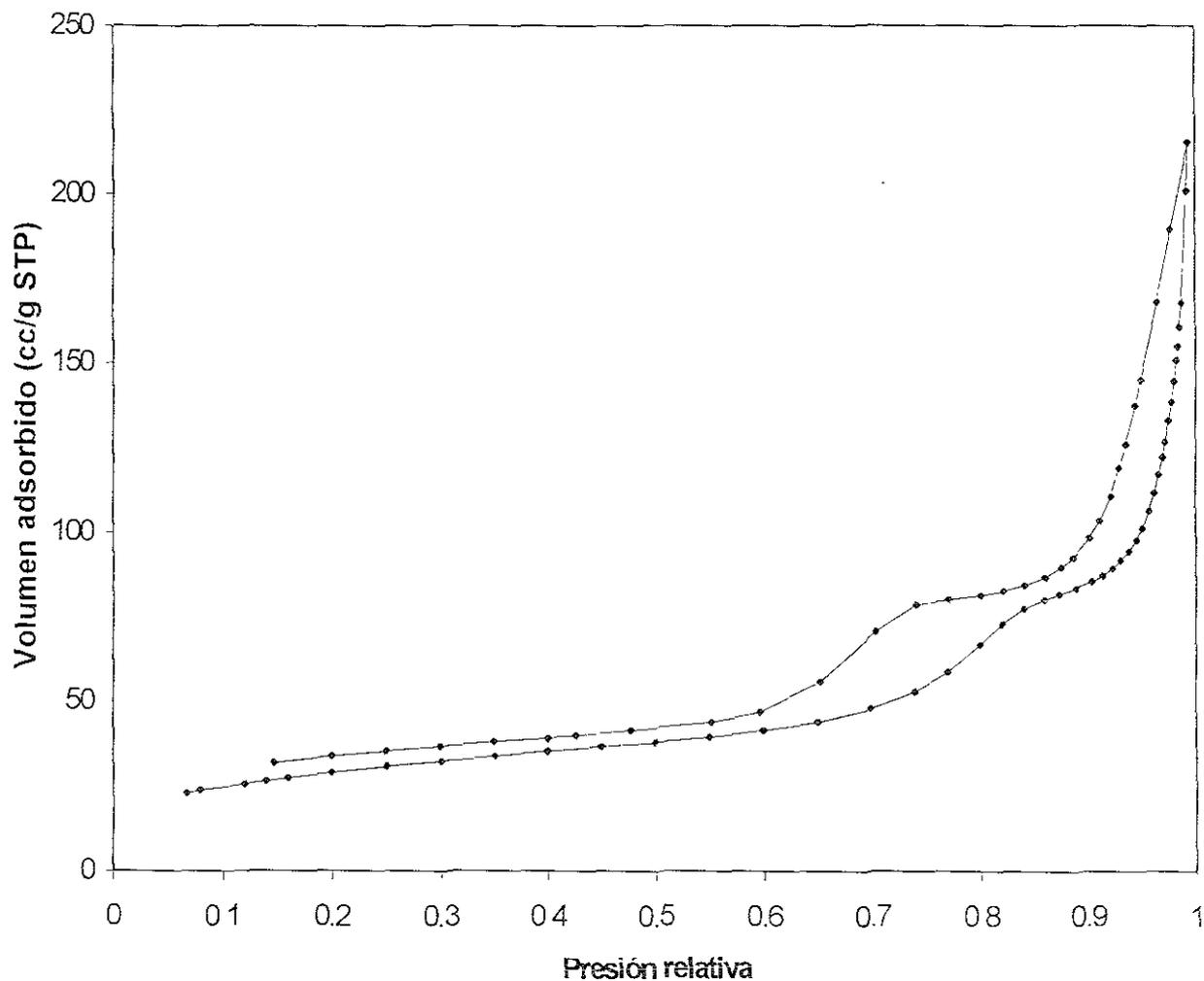


Figura 4 24 Isothermas de Ads./Des. de N₂ para el Catalizador Mo Mg-MCM-CG

4.2.2.4 Propiedades Estructurales

Catalizador	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	δ (Å)
Mo Ti-MCM-CG	34.76	40.14	19
Mo Zr-MCM-CG	34.32	39.63	19
Mo Al- MCM-CG	34.76	40.14	15
Mo Mg- MCM-CG	38.54	44.55	25

Tabla 4.11 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante *Chemical Grafting*

Para casi todos los casos de catalizadores de este grupo, el espesor de la pared del poro (δ) ha tenido un aumento apreciable, lo cual indica que el molibdeno se encuentra distribuido a lo largo del poro, sin ocurrir la obstrucción del mismo.

Los casos de titanio y zirconio muestran un apreciable incremento en el espesor de la pared del poro, indicando que el molibdeno ha quedado distribuido uniformemente a lo largo del mismo. Sin embargo, al comparar el espesor de la pared del poro del catalizador soportado en alúmina, con su respectivo soporte, observamos que ha aumentado muy poco, lo cual sugiere que el molibdeno no ha sido incorporado al interior de los canales de poro, sino que ha quedado en la entrada de los mismos. Por último, al hablar del catalizador denominado Mo Mg-MCM-CG, en el espesor de la pared, se ha dado un crecimiento grande, lo cual puede indicar que el molibdeno se ha incorporado a los canales del poro.

4.2.3 Catalizadores de Mo Soportados en MCM-41 Modificado con Titania por el Método de Impregnación Incipiente (II)

4.2.3.1 Espectroscopía Raman [32, 49, 51]

Al observar los espectros de estos catalizadores, no puede hacerse una asignación a los picos que en ellos aparecen. Sería muy especulativo indicar la presencia de alguna especie de molibdeno ya que no existe una banda que sobresalga a las otras. Como en el caso del catalizador análogo de titanio preparado mediante *chemical grafting*, puede concluirse que el molibdeno ha tenido una dispersión muy buena a lo largo de los soportes ya que no se observan especies cristalinas como MoO_3 .

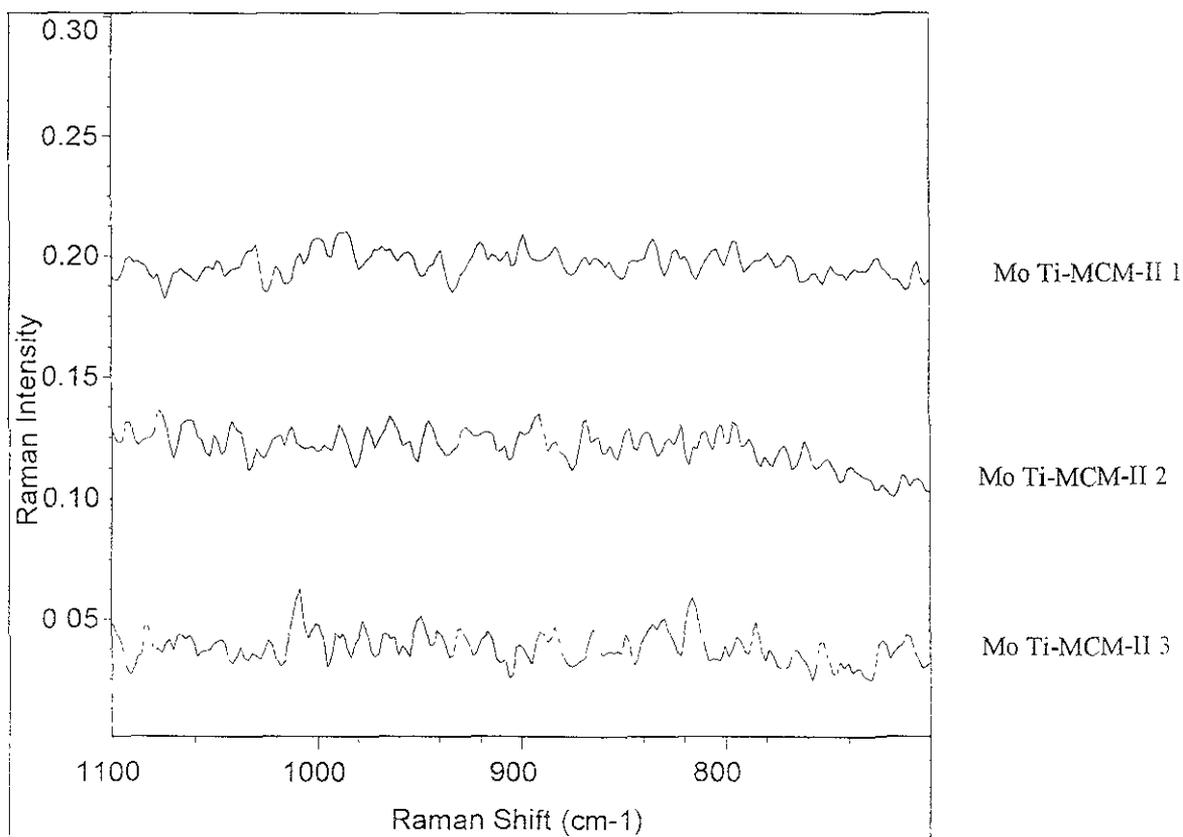


Figura 4.25 Espectros Raman para Catalizadores Resultantes de Impregnación Incipiente

4.2.3.2 Difracción de Rayos X

En el caso de los catalizadores soportados en titania, la difracción de rayos X, en acuerdo con la espectroscopía de Raman, no detecta la formación de cristales de MoO_3 , lo cual nos indica que la dispersión del molibdeno ha sido muy buena, ya que los cristales formados de este óxido deben ser de tamaños muy pequeños. La estructura hexagonal de MCM-41, no se ha perdido con la incorporación del molibdeno ya que encontramos los picos en la región correspondiente a 2.3° , pero las bandas han sufrido ensanchamientos. Lo que cambia con respecto a cada catalizador es qué tanto se ha afectado la estructura ordenada y la periodicidad. A medida que el contenido de titanio disminuye, el orden se va perdiendo, ya que la dispersión de molibdeno es favorecida con el titanio.

4.2.3.3 Propiedades Texturales de Catalizadores de Mo Determinadas por Fisisorción de Nitrógeno [48]

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (\AA)
Mo Ti-MCM-II1	570	0.331	22
Mo Ti-MCM-II2	555	0.373	24
Mo Ti-MCM-II3	497	0.328	25

Tabla 4 12 Propiedades Texturales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante Impregnación Incipiente

Al graficar las isotermas para estos catalizadores, éstas vuelven a ser de tipo IV, sin presentar el fenómeno de histéresis, salvo el ya mencionado entre partículas. Las propiedades texturales de Mo Ti-MCM-II 1 han tenido un decremento considerable. A pesar de que el contenido porcentual de titanio es mayor, su área no se ve tan afectada, ya que el decremento es alrededor de $200 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, el diámetro de poro se ve mucho más

afectado ya que con relación al valor que tenía el soporte correspondiente, ha bajado 4 Å. Para las propiedades texturales de Mo Ti-MCM-II 2, el diámetro de poro no baja tanto como en el caso anterior; sin embargo, el área superficial tiene un fuerte decaimiento, ya que baja de 852 a 555 m²/g. El diámetro del poro no sufre una caída tan grande, ya que su valor disminuye en 2 Å. Para el último caso de titanio (Mo Ti-MCM-II 3), en cuanto a las propiedades texturales, también han tenido un decremento, siendo notable en el área superficial y el volumen de poro. Conforme el contenido de titanio es menor, el área baja fuertemente, siendo en este caso una disminución de casi 500 m²/g, y el volumen de poro también baja fuertemente. El diámetro del poro no sufre un cambio considerable.

4.2.3.4 Propiedades Estructurales

Catalizador	d ₁₀₀ (Å)	a ₀ (Å)	δ (Å)
Mo Ti-MCM-II1	35.70	41.22	19
Mo Ti-MCM-II2	37.45	43.24	19
Mo Ti-MCM-II3	37.99	43.87	19

Tabla 4.13 Propiedades Estructurales para Catalizadores Soportados en MCM-41 Modificado mediante Impregnación Incipiente

Todos los catalizadores soportados en titania, han sufrido un incremento en su espesor de pared, lo cual nos da indicios que el molibdeno se ha concentrado al interior de los poros de cada uno.

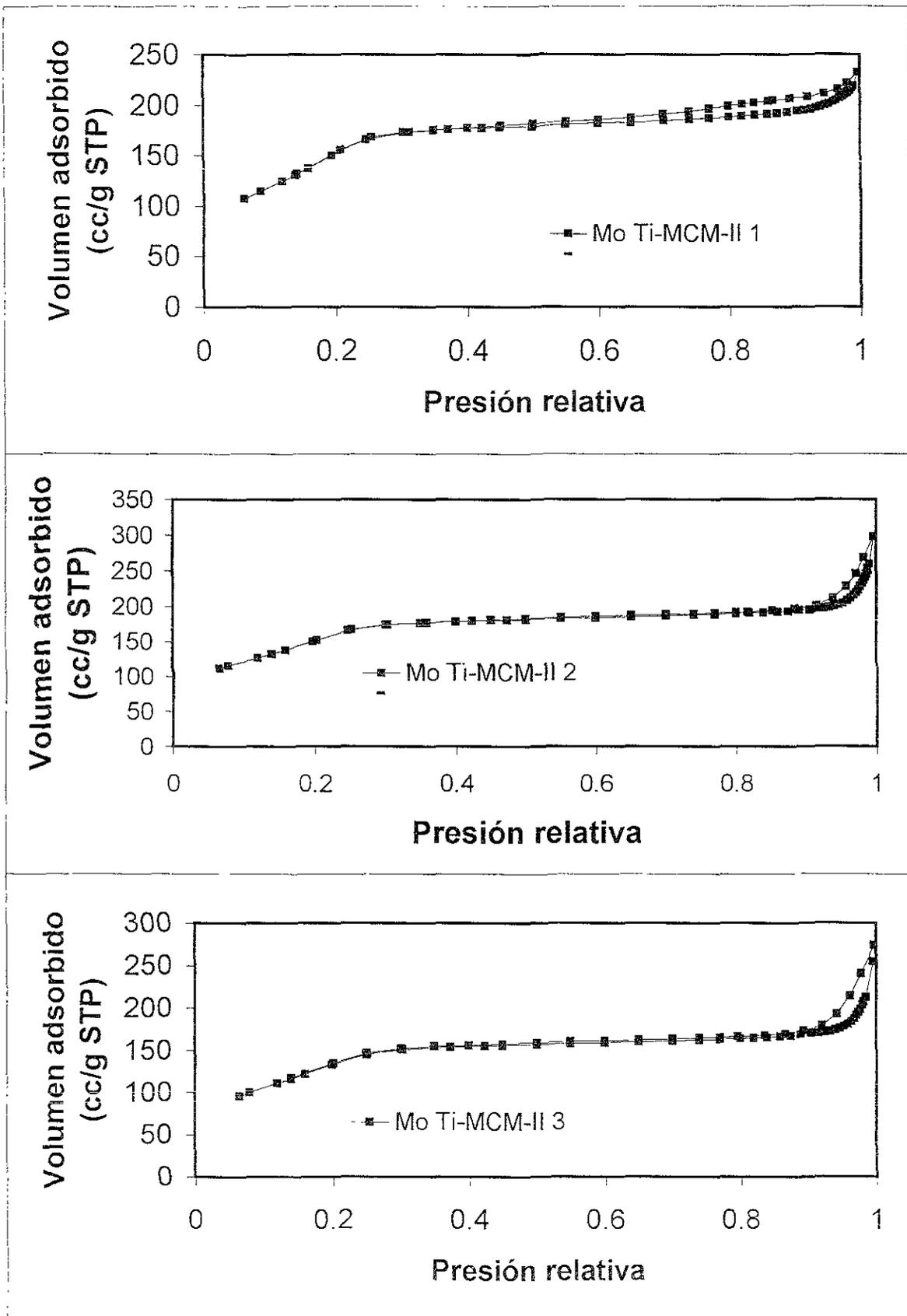


Figura 4.26 Isothermas de Ads./Des para Catalizadores de Impregnación Incipiente

5. Discusión de Resultados

5.1 Soportes de Sílice Pura (Precursores MCM-41)

Los soportes que no sufrieron modificación (MCM-41) presentaron las propiedades previamente estudiadas durante los recientes años y que los hacen característicos [5]. Las propiedades texturales resultan ser las mayores en relación al resto de los soportes. La forma de los poros, es bastante uniforme, como era de esperarse, ya que la superficie también lo es a lo largo del soporte. La determinación de las propiedades texturales para el caso de MCM-41 CG, se hizo mediante un promedio de las muestras analizadas por separado y mezcladas posteriormente. El caso de MCM-41 II muestra la mayor área superficial ya que al calcinar, los grupos OH son eliminados y el área se incrementa.

5.2 Soportes Preparados mediante Injerto Químico (CG)

De manera general, podemos afirmar que la modificación de materiales MCM-41, cuya composición es únicamente de sílice, con los metales empleados (titanio, zirconio, aluminio y magnesio) en el método postsintético denominado *chemical grafting*, favoreció la estabilidad estructural del soporte. La periodicidad en los arreglos hexagonales se ve afectada; sin embargo, permanece el orden y la estructura. Para los soportes de este grupo, es decir, los sintetizados mediante *chemical grafting*, la cantidad de metal que se incorpora al precursor no es conocida, a pesar de que puede hacerse una aproximación al determinar la densidad. Esto representa una desventaja al analizar el decremento en las propiedades texturales, particularmente, el caso de área superficial, ya que se desconoce el porcentaje másico que aumenta el soporte.

El soporte de titanio de *chemical grafting* posee una alta relación de las intensidades entre las bandas ubicadas a 957 y 1085 cm^{-1} , indicando la presencia de enlaces tipo Si-O-Ti. Por otro lado, este soporte muestra una excelente dispersión del titanio, ya que no se encuentran cristales de TiO_2 , siendo esto comprobado mediante los análisis de

espectroscopía Raman y difracción de rayos X. En cuanto a sus propiedades texturales, se nota un decaimiento leve en ellas, ya que conserva un valor de área bastante alto.

El caso de zirconia es muy parecido a la titania preparada mediante *chemical grafting*, ya que las propiedades texturales resultan muy atractivas además que la dispersión del metal es muy buena. La ausencia de bandas, tanto en la espectroscopía Raman como en difracción de rayos X, señala que no se ha dado una aglomeración del zirconio, por lo cual, se concluye que la dispersión ha sido favorecida y que no se tiene la presencia de cristales de óxido de zirconio. El espesor de pared presenta un leve crecimiento, a lo que puede decirse que una pequeña parte del metal ha sido incorporado al interior de los poros. Al no presentar histéresis, se atribuye que la forma de los poros vuelve a ser cilíndrica y uniforme a lo largo del soporte.

Para los soportes modificados mediante aluminio y magnesio, las propiedades texturales sufren un fuerte decremento. Ambos soportes son los más afectados en cuanto al área superficial, ya que se da un decremento de alrededor de un 43% para el caso de Al y de un 45% en el caso de Mg. De igual forma, la estructura periódica de MCM-41 prevalece pero en ambos soportes ha sido atacada, siendo la más afectada para el caso del soporte modificado con magnesio, como lo muestra el decaimiento y ensanchamiento de los picos para el análisis de ángulos bajos.

El soporte modificado con aluminio también indica que la dispersión del metal ha sido buena, ya que el difractograma no presenta bandas de materiales cristalinos. De existir éstos, sus tamaños deben ser muy pequeños (menores a 50Å). El espesor de la pared de los poros del soporte modificado con aluminio, casi no presenta crecimiento, indicando que el metal no se encuentra en el interior del poro.

El análisis de las isotermas hace ver que existe un incremento considerable en el espesor de la pared del poro, lo cual es de esperarse ya que los cristales se han formado y depositado en el interior del poro. Por otro lado, la caída considerable en el área superficial

de este soporte, y la aparición de cristales de óxido de magnesio, muestran que los poros han sido obstruidos ya que muy probablemente los cristales se depositen en la entrada de los mismos. Además, los catalizadores de magnesio se hidratan fácilmente, formando $\text{Mg}(\text{OH})_2$, por lo cual, el Mg ya no se encuentra pegado en la pared.

5.3 Soportes Preparados Mediante Impregnación Incipiente (II)

Los soportes sintetizados mediante la impregnación incipiente, muestran una buena dispersión de titania. Sin embargo, se presenta la formación de grupos aislados cristales de anatasa en cada uno de ellos, bajando la capacidad de dispersión de la fase activa. La presencia de los cristales de TiO_2 está íntimamente ligada a la cantidad usada de titanio, es decir, que para el soporte con mayor cantidad de Ti (IV), el Ti-MCM-II 1, cuyo contenido es del 38%, es mayor la formación de los cristales que en el caso del soporte con menos carga de titanio, Ti-MCM-II 3, con 13%. Para este último soporte, únicamente percibe la presencia de cristales de anatasa la caracterización por espectroscopía Raman, ya que la difracción de rayos X, al ser menos sensible, no alcanza a percibirla. El tamaño de los cristales formados es muy pequeño, lo cual no afecta considerablemente esta capacidad de obtener una buena dispersión de la fase activa. Además, la cantidad con la que se modifica la composición de sílice mediante titania, es controlada, no siendo así para el método de injertado químico. A medida que se incorpora titanio, la estructura ordenada del arreglo de MCM-41 se ve afectada. En todos los casos existe un decremento en los picos de difracción en la región de ángulos bajos cercana a $2\Theta = 2.3^\circ$. El soporte preparado mediante la técnica de injertado químico es el que menos resiente la incorporación, por lo que la periodicidad se conserva de manera más fuerte.

Particularmente, los soportes modificados con titania comparan los dos métodos postsintéticos injertado químico (*chemical grafting*) e impregnación incipiente, a manera de conocer las características de cada uno para estudios posteriores. Puede notarse que el primer método, el injertado químico, favorece la dispersión de titanio, teniendo la limitante de que la cantidad de titanio depende de las interacciones con los grupos OH (silanol), por

lo que la incorporación puede darse hasta cierto punto, mientras que los soportes de impregnación incipiente permiten modificar la carga de titanio en un intervalo más amplio

De la espectroscopía de infrarrojo, pueden compararse las relaciones entre las bandas a 957 y 1085 cm^{-1} . A medida que la cantidad de titanio aumenta, la relación entre las bandas mencionadas también crece, señalando que la presencia de grupos Si-O-Ti se manifiesta. En el método de impregnación incipiente, la relación de las bandas resulta muy buena y creciente con respecto al precursor de sílice (MCM-41 II); sin embargo, no es tan notoria la presencia de los grupos Si-O-Ti en todos los casos, sobre todo a medida que la cantidad de titanio disminuye. El soporte Ti-MCM-CG posee la relación más alta, señalando que mediante este método, es más común encontrar los enlaces entre silicio y titanio

En cuanto a las propiedades texturales, a medida que el contenido de titanio sube, se da una baja en ellas. Los soportes resultantes de la impregnación incipiente poseen la ventaja de que puede conocerse qué tanto se ha incorporado a la estructura silíceo, viendo así la afectación de estas propiedades. Debe tomarse en cuenta que para todos los casos, se ha dado un incremento másico con la modificación del soporte debido al aumento en la densidad de la muestra, lo cual, indica que la baja de área y volumen no son completamente atribuidas a una posible obstrucción de poros. El decaimiento en el valor de área superficial para Ti-MCM-II 1 es de un 36%, para Ti-MCM-II 2, del 30% y para Ti-MCM-II 3 del 19%, por lo cual, atribuimos que esta baja es causada por la carga de titanio.

Debido al crecimiento en todos los casos del espesor de pared, puede decirse que el titanio ha sido incorporado al interior de los poros, siendo mayor la incorporación para los soportes preparados mediante la impregnación incipiente. Para estos tres casos, la cantidad de titanio es proporcional a lo que se introduce en el poro, ya que el soporte con mayor cantidad de titanio (Ti-MCM-II 1) es el que mayor espesor de pared posee. El análisis de las isothermas indica que se tiene uniformidad en los soportes, al igual que la ausencia del fenómeno de histéresis muestra que las formas de los poros son cilíndricas e uniformes, salvo para el caso de Ti-MCM-II 1, que tiene una leve histéresis

5.4 Catalizadores

Todos los catalizadores muestran un decremento con respecto a sus propiedades texturales, lo cual es de esperarse luego de añadir el molibdeno, lo cual hace que tengan un incremento en su densidad. Sin embargo, no todo es atribuible a la incorporación de molibdeno, ya que sólo se incorporó un 12% en peso.

Luego de la adición del molibdeno, los precursores de sílice muestran mediante el análisis Raman al igual que la difracción de rayos X, la presencia de cristales de MoO_3 . Las propiedades texturales como área y volumen han sufrido un decremento considerable, siendo, en lo relativo a las áreas, de un 58% para Mo MCM-41 CG mientras que para el catalizador de impregnación incipiente baja en un 49%. Las propiedades texturales continúan siendo favorables, pero el grado de dispersión de molibdeno no resulta muy bueno, como era de esperarse ya que la sílice, como fue mencionado en el objetivo, no presenta buena dispersión de la fase activa. Puede decirse que la actividad catalítica de estos materiales no debe ser muy alta debido a la aglomeración de la fase activa. Cabe mencionar que particularmente, el catalizador de *chemical grafting*, tiene un fuerte crecimiento en el espesor de la pared del poro, mientras que el Mo MCM-41 II, presenta un crecimiento muy bajo, a lo cual se atribuye que el molibdeno haya quedado en la entrada del poro, obstruyéndolo. La diferencia entre estos precursores de SiO_2 puro radica en el número de grupos OH en la superficie. Donde se tienen más grupos que son ácidos debido al lavado con ácido, el molibdeno puede entrar y dispersarse sobre las paredes. En ambos casos, los picos de difracción en la región característica del análisis de ángulos bajos, de MCM-41 han bajado notablemente la intensidad, lo que señala que la periodicidad al adicionar el molibdeno y éste formar depósitos, se ha perdido considerablemente, siendo más drástico el caso de Mo MCM-41 CG.

En los demás catalizadores, al darse la incorporación de molibdeno, la estructura vuelve a ser atacada, pero el orden prevalece gracias a los métodos postsintéticos. De esta forma, las sustancias obtenidas, con ciertas excepciones, cumplen con las metas planteadas,

ya que las propiedades texturales son muy buenas, sobre todo lo referente al área superficial, además que la dispersión de molibdeno se lleva a lo largo de los canales del soporte.

Para el caso de los catalizadores soportados en MCM-41 modificados con titanio, a medida que se aumenta la cantidad de éste, la dispersión de molibdeno va mejorando. Ambos métodos tienen una buena dispersión de molibdeno, y en el caso de que se tenga la presencia de cristales de MoO_3 , los tamaños de éstos son muy pequeños ya que no son detectados por la espectroscopía Raman ni por el método de DRX. Las propiedades texturales vuelven a ser afectadas, pero prevalecen las áreas superficiales grandes y con respecto al espesor de la pared de los poros, todos los catalizadores muestran un crecimiento considerable, a lo cual, podemos atribuir, que el molibdeno se ha depositado en el interior de los canales. El catalizador soportado en el soporte preparado mediante el método de *chemical grafting*, posee la mayor área mientras que para el caso de los catalizadores de impregnación incipiente, el contenido de titanio hace que el área superficial aumente. Esto puede atribuirse a que a mayor cantidad de titanio, la dispersión del molibdeno es mejor y los poros no son bloqueados como es el caso de los catalizadores soportados en MCM-41. La espectroscopía Raman muestra que a medida que el contenido en titanio es mayor, la banda característica de MoO_3 (820cm^{-1}) desaparece, señalando la presencia de especies de molibdeno que no se tienen en los catalizadores cuyo soporte no fue modificado. Estas especies son responsables de actividades catalíticas altas y puede notarse que ambos métodos dan una buena dispersión de la fase activa.

El resto de los catalizadores, preparados mediante la técnica de *grafting* poseen particularidades en cada caso. Para Mo Zr-MCM-CG, las características son muy similares a los casos de titanio, siendo más parecido al catalizador de impregnando químico. No hay formación de especies cristalinas de MoO_3 , por lo cual, no se tienen depósitos del óxido, favoreciendo a la buena dispersión y a la actividad catalítica. Las propiedades texturales son afectadas pero no en forma drástica, siendo el área superficial relativamente alta, además de ser el catalizador con el menor decremento en ella (alrededor de un 10%). Lo referente al espesor de pared, se tiene un crecimiento, lo que señala la depositación del catalizador

dentro de los canales de los poros y sin ocurrir la obstrucción de los mismos. El catalizador de alúmina, muestra especies de molibdeno como MoO_3 y como $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Se tienen especies monoméricas bien dispersas pero difíciles de reducir. Lo referente a las propiedades texturales muestra decaimiento en ellas pero no es tan fuerte, ya que el área baja en un 36%. El espesor de la pared tiene un crecimiento despreciable, indicando que no hay depositación de molibdeno dentro de los poros y que muy probablemente, dado que el soporte sufrió obstrucciones, el catalizador no puede incorporar la especie activa. Finalmente, para el catalizador denominado Mo Mg-MCM-CG, la detección de especies de molibdeno sólo es detectada por Raman. En cuanto al resto de sus propiedades, de igual manera que el soporte correspondiente, éste es el catalizador más afectado, teniendo hasta un 80% de decremento en su área superficial. Por otro lado, la estructura periódica está a punto de colapsarse ya que la intensidad de los picos de difracción es muy pequeña.

6. Conclusiones

- Los métodos postsintéticos ofrecen una atractiva alternativa para la incorporación de especies metálicas a soportes de sílice tipo MCM-41, resultando en materiales con estructuras ordenadas y propiedades texturales deseables.
- La naturaleza del metal influye totalmente en cuanto a la estabilidad del nuevo soporte, ya que como se vio, los casos de alúmina y magnesia no resultan tan atractivos para las reacciones de hidrotratamiento, con respecto a las especies de titania y zirconia.
- La dispersión de molibdeno es favorecida totalmente mediante ambos métodos postsintéticos. Particularmente, el caso de titania, ofrece una manera de compararlos, siendo la mejor dispersión para el método de *chemical grafting*, con la desventaja de que la cantidad de titanio a incorporar es limitada
- Estos métodos de síntesis de catalizadores podrán ser probados catalíticamente para verificar la actividad de los mismos.
- A manera de futuros estudios, pueden obtenerse catalizadores con promotores y verificar la dispersión de los mismos, así como probar otros metales catalíticos como el caso de tungsteno

7. Bibliografía

- [1] *Programa de Desarrollo y Reestructuración del Sector de la Energía, 1995-2000*, Subsecretaría de Política y Desarrollo de Energéticos, Secretaría de Energía (1995)
- [2] J.M. Smith, *Chemical Reaction Kinetics*, McGraw-Hill (1981)
- [3] S. Fuentes, Gabriela Díaz, *Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?*, Fondo de Cultura Económica (1997)
- [4] J.Y. Ying, C.P. Menhert, M.S. Wong, *Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 56
- [5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710
- [6] R. González Rosas, Tesis *Modificación de Cristales Líquidos Liotrópicos*, Facultad de Química (1995)
- [7] C.Y. Chen, S.L. Burkett, H.X. Li, M.E. Davis, *Microporous Mater.* 2 (1993) 27
- [8] J.C. Vartuli, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, A.S. Chu, S.B. McCullen, I.D. Johnson, E.W. Sheppard, *Chem Mater.* 6 (1994) 2070
- [9] A. Fioruzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, 267 (1995) 1138
- [10] J.C. Vartuli, K.D. Schmitt, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 84 (1994) 53
- [11] A. Corma, D. Kumar, *Mesoporous Molecular Sieves 1998*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, Elsevier, Amsterdam (1998) 201

- [12] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 10835
- [13] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemmer, *Science*, 276 (1997) 923
- [14] J.C. Vartuli, S.S. Shih, C.T. Kresge, J.S. Beck, *Mesoporous Molecular Sieves 1998, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, Elsevier, Amsterdam (1998) 13
- [15] J.F. Díaz, K.J. Balkus, *J. Mol. Catal. B. Enzyme*, 2 (2-3) (1996) 115
- [16] S.H. Tolbert, A. Firouzi, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, *Science*, 278 (1997) 264
- [17] A. Corma, V. Fornés, H. García, M.A. Miranda, M.J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(21) (1994) 9767
- [18] P.L. Llewellyn, U. Cielsa, H. Decker, R. Stadler, F. Schüth, K. Unger, *In Zeolites and Related Microporous Materials*, Elsevier Science, 84 (1994) 2013
- [19] C.G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.*, 6(8) (1994) 1109
- [20] C.G. Wu, T. Bein, *Science*, 264 (1994) 1757
- [21] E. Armengol, M.L. Cano, A. Corma, H. García, M.T. Navarro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 519
- [22] I.V. Kozhenikov, A. Sinnema, R.J.J. Jansen, K. Pamin, H. Bekkum, *Catal. Lett.*, 30 (1995) 241
- [23] C. Huber, K. Moller, T. Bein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 2619
- [24] A. Corma, M. Navarro, J.P. Pariente, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 147 (1994)
- [25] A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Sánchez, *In Zeolites and Related Microporous Materials*, Elsevier Science, 84 (1994) 69

- [26] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, *Nature*, 368 (1994) 321
- [27] C.I. Chu, I. Wang, *Kinetic Study on Hydrotreating*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21 (1982) 338
- [28] B.H. Cooper, B.B.L. Donnis, *Appl. Catal. A.*, 137 (1996) 203
- [29] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, J.B. Montón, *J. Catal.*, 153 (1995) 25
- [30] T. Klimova, J. Ramírez, M. Calderón, J.M. Domínguez, *Mesoporous Molecular Sieves 1998, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, Elsevier, Amsterdam (1998) 485
- [31] *Hydrotreating*, Ullmann's Encyclopedia of Industry Chemistry, A 18 (1991) 64
- [32] C.C. Williams, J.G. Ekerdt, J.M. Jehng, F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 8781
- [33] J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, *Appl. Catal. A: General*, 93 (1993) 163
- [34] Z.B. Wei, *et al.*, *Appl. Catal. A: General*, 167 (1998) 39
- [35] T. Yamaguchi, *Catal. Today*, 20 (1994) 199
- [36] J.M. Llorente, V. Rives, P. Malet, F.J. Gil-Llambías, *J. Catal.*, 135 (1992) 1
- [37] S. Kurokawa, T. Miyasaki, *Chem. Abstract*, 84, (1976) 47020
- [38] R. Ryoo, J.M. Kim, C.H. Ko, *Mesoporous Molecular Sieves 1998, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 117, Elsevier, Amsterdam (1998) 151
- [39] O. Franke, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff, A. Zukal, *Preparation of Catalysts VI, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 91, Elsevier, Amsterdam (1995) 309
- [40] R. Ryoo, S. Jun, J.M. Kim, M.J. Kim, *Chem Commun.* (1997) 2225
- [41] P. Bosch Giral, J.M. Domínguez, *Técnicas Experimentales en la Caracterización de Catalizadores*, Series Científicas (1986)

- [42] J. McMurry, *Química Orgánica*, Grupo Editorial Iberoamérica (1994)
- [43] M D. Alba, Z. Luan, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 2178
- [44] J.R. Sohn, *Zeolites*, 6 (1986) 225
- [45] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, New York Academic (1975)
- [46] D A. Skoog, D M. West, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill (1980)
- [47] T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Péres Pariente, *J. Catal.*, 156 (1995) 65
- [48] J.M. Thomas, W J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim (1997)
- [49] J. Bartlett, R.P. Cooney, *Raman Spectroscopic Studies in Chemisorption and Catalysis*
- [50] U. Balanchandran, N.G. Eror, *Journal of Solid State Chemistry*, 42 (1982) 276
- [51] H. Jeziorowski, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.*, 83, (1979) 9
- [52] H Shimada, T Sato, Y. Yoshimura, J Hiraishi, A. Nishijama, *J. Catal* , 110 (1988) 275

Apéndices

Apéndice 1: Cálculos para la Preparación de Soportes CG

1000m² posee 4.6*10²¹ grupos OH

La cantidad en exceso de alcóxido es de 0.02 moles, ya que la cantidad estequiométrica está dada por:

$$\left(\frac{4.6 * 10^{21} \text{ grupos}}{6.022 * 10^{23}} \right) = 0.0076 \text{ moles de alcóxido}$$

Entonces, la impregnación para los distintos soportes modificados mediante el método de *chemical grafting* fue como sigue:

Titanio- $0.02 \text{ moles} \left(\frac{340.36 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 7 \text{ g}$

Zirconio- $0.02 \text{ moles} \left(\frac{204.35 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 4.1 \text{ g}$

Aluminio- $0.02 \text{ moles} \left(\frac{327.58 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 9.4 \text{ g}$

Magnesio- $0.02 \text{ moles} \left(\frac{114.44 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 2.32 \text{ g}$

Apéndice 2: Cálculos para la Preparación de Soportes II

1g de SiO₂ = 1.66*10⁻² moles

$$R = \frac{TiO_2}{SiO_2 + TiO_2}$$

donde, R es la relación molar

Ti-MCM-II 1-

$$1.8mLTi(BuO)_4 \left(\frac{1.49g}{1mL} \right) \left(\frac{1molTi(BuO)_4}{340.36g} \right) \left(\frac{1molTiO_2}{1molTi(BuO)_4} \right) = 7.64 * 10^{-3} molesTiO_2$$

$$R = \frac{7.64 * 10^{-3} molesTiO_2}{24.24 * 10^{-3} moles} = 0.315$$

% molar = 31.5

% peso = 38

Ti-MCM-II 2 -

$$0.9mLTi(BuO)_4 \left(\frac{1.49g}{1mL} \right) \left(\frac{1molTi(BuO)_4}{340.36g} \right) \left(\frac{1molTiO_2}{1molTi(BuO)_4} \right) = 3.82 * 10^{-3} molesTiO_2$$

$$R = \frac{3.82 * 10^{-3} molesTiO_2}{24.24 * 10^{-3} moles} = 0.187$$

% molar = 18.7

% peso = 23

Ti-MCM-II 3 –

$$0.45 \text{ mL Ti}(\text{BuO})_4 \left(\frac{1.49 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ti}(\text{BuO})_4}{340.36 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol TiO}_2}{1 \text{ mol Ti}(\text{BuO})_4} \right) = 1.91 * 10^{-3} \text{ moles TiO}_2$$

$$R = \frac{1.91 * 10^{-3} \text{ moles TiO}_2}{24.24 * 10^{-3} \text{ moles}} = 0.103$$

% molar = 10.3

% peso = 13

Apéndice 3: Cálculos para la Preparación de Catalizadores de Mo

1g de catalizador contiene 12 % en peso de MoO_3

0.88 g – soporte

0.12 g – MoO_3

1 mol de HMA (heptamolibdato de amonio) tiene 7 moles de MoO_3

Para 0.6 g de soporte se requieren 0.082 g de MoO_3

$$V_{\text{impregnación}} = \frac{0.8\text{mL}}{0.3\text{g}} = 2.66\text{mL/g de soporte}$$

Para 0.6 g de soporte el volumen de impregnación es de 1.6 mL

Apéndice 4: Tarjetas JCPDS (DRX para Análisis de Polvos)

21-1272

d	3.52	1.89	2.38	3.52	TiO ₂			★		
1/1 ₁	100	35	20	100	Titanium Oxide			(Anatase)		
Rad. CuKα λ 1.54056 Filter Mono. Dia. Cutoff 1/1 ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 7 (1969)					d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl
Sys. Tetragonal S.G. 14 ₁ /amd (141) a ₀ 3.7852 b ₀ c ₀ 9.5139 A C α β γ Z 4 Dx 3.893 Ref. Ibid.					3.52	100	101	1.0436	4	321
					2.431	10	103	1.0182	2	109
ea nωβ 2V D mp εγ Color Colorless Ref. Ibid.					2.378	20	004	1.0070	2	208
					2.332	10	112	0.9967	2	323
Pattern at 25°C					1.892	35	200	.9555	4	316
					1.6999	20	105	.9464	4	400
					1.6665	20	211	.9246	<2	307
					1.4930	4	213	.9192	2	325
					1.4808	14	204	.9138	2	411
					1.3641	6	116	.8966	4	219,1110
					1.3378	6	220	.8890	2	228
					1.2795	<2	107	.8819	<2	413
					1.2649	10	215	.8793	2	404
					1.2509	4	301	.8464	2	420
					1.1894	<2	008	.8308	<2	327
					1.1725	2	303	.8268	4	415
					1.1664	6	224	.8102	2	309
					1.1608	4	312	.7974	4	424
					1.0600	2	217	.7928	2	0012
					1.0517	4	305			

FORM T-2

23-764

23-763

d	3.79	4.01	3.82	6.28	Al ₂ (MoO ₄) ₃			★		
1/1 ₁	100	60	60	10	Aluminum Molybdenum Oxide					
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni Dia. Cutoff 1/1 ₁ Diffractometer Ref. Goldsch. Union Oil Research Center, Brea, Calif.					d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1/1 ₁	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. Pbcm (60) a ₀ 12.552 b ₀ 8.935 c ₀ 9.044 A C α β γ Z 4 Dx Ref. Ibid.					6.28	12	200			
					5.68	20	111			
ea nωβ 2V D mp εγ Color Ref.					4.26	45	102			
					4.01	60	021			
Prepared from Aluminum Nitrate and Ammonium Molybdate at 800°C.					3.84	50	112			
					3.82	60	121			
					3.79	100	310			
					3.67	14	202			
					3.64	8	220			
					3.50	30	311			
					3.39	60	212			
					3.18	30	022			
					3.14	12	400			
					3.08	6	122			
					3.07	6	302			
					2.902	30	312			
					2.856	10	222			
					2.814	2	411			
					2.786	14	113			

MoO ₃		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide	Molybdate, svn	6.921	36	020	1.7203	2	240
		3.808	77	110	1.6932	5	221
		3.464	38	040	1.6626	10	112
		3.440	31	120	1.6301	9	042
		3.259	100	021	1.6285	9	122
Rad. CuKα ₁	λ 1.540598 Filter d-sp Calculated	3.008	7	130	1.5969	12	171
Cut off 22.1	Int. Calculated I _{corr.}	2.703	15	101	1.5869	7	180
Ref. Nat Bur Stand (US) Monogr. 20 118 (1984)		2.653	26	111	1.5745	2	152
Sys. Orthorhombic	S.G. Pbnm (62)	2.608	3	140	1.5682	11	081
a 3.9630	b 13.856 c 3.6966 A 0.2860 C 0.2668	2.5267	7	041	1.5079	1	142
α	β γ Z 4	2.3329	8	131	1.5039	3	260
Ref. Ibid		2.3088	21	060	1.4776	10	251
D _x 4.710	D _m mp	2.2707	13	150	1.4585	1	181
		2.1311	7	141	1.4432	7	062
		1.9952	2	160	1.4337	8	152
This pattern is calculated from published crystal structure data of Kihlberg, L., Ark. Kemi, 21, 357 (1963) CAS# 1313-27-5. The peak intensities differ from those on PDF card 5-508 especially at hkl's 0 4 0 and 0 6 0. Experimental intensity measurements for a spray-dried sample support the intensity values in this calculated pattern. The original published values (a = 3.9628 b = 13.855 and c = 3.6964) that were used by Kihlberg (op cit) in his structure determination were altered to make them consistent with the revised value of lambda (CuKα ₁) = 1.540598. L'corundum (calculated) = 4.80, for the scale reflection hkl = 0 2 1 F ₃₀ = 127.7(0.00 ² 34)							
		1.9812	8	200	1.4004	4	270
		1.9585	12	061	1.3931	1	261
		1.9349	1	151	1.3854	3	0100
		1.9051	1	220	1.3558	1	182
		1.8483	15	002	1.3518	3	202
		1.8206	9	230	1.3453	3	212
		1.7860	2	022	1.3380	1	191
		1.7705	2	170	1.3096	1	271
		1.7559	4	161	1.2975	8	232
		1.7324	13	211	1.2788	1	172

See following card

© JCPDS 1985

654

4-0829 MAJOR CORRECTION

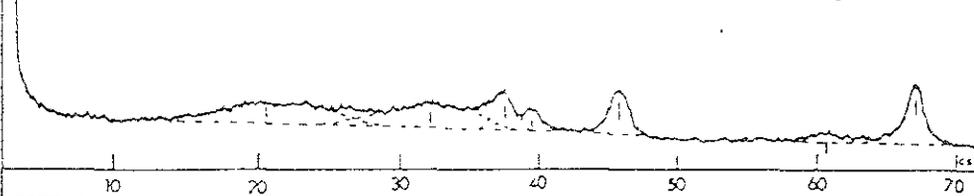
d	2.11	1.49	1.22	2.431	MgO				
4-0827									
I/I ₁	100	52	12	10	MAGNESIUM OXIDE PERICLISE				
4-0829									
Rad. CuKα ₁	λ 1.5405	Filter	Coil	d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Dis. Cut off				2.431	10	111			
I/I ₁ G. C. DIFFRACTOMETER	d corr. abs?			2.106	100	200			
Ref. SWANSON AND TATGE, JC FEL. REPORTS, 1956				1.989	52	220			
				1.270	4	311			
				1.216	12	222			
Sys. CUBIC	S.G. C _{2v} - Fm3m			1.0533	5	400			
a ₀ 4.213	b ₀ c ₀ A C			0.9665	2	331			
α β γ Z 4				0.9419	17	420			
Ref. IBID.				0.9600	15	422			
				0.8109	3	511			
Fe n = 21.732 γ Sign									
IV D ₃ .581 mp Color									
Ref. IBID.									
HIGH PURITY PHOSPHOR SAMPLE FROM TCA HEATED AT 1800°C FOR 3 HRS. AT 26°C TO REPLACE 1-1235, 2-1207, 3-0998									

29-63

29-62

d	1.40	1.98	2.39	4.33	γ-Al ₂ O ₃				
111	100	80	65	35	ALUMINUM OXIDE				
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter: Al	D ₁₂	d Å	I I	hkl	d Å	I I	hkl
Cutoff				4.33	35vb	111			
Ref. Rooksby, "X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Mineral"-London (1951) facing p.264				2.80	45vb	220			
				2.39	65b	311			
				2.28(5)	40b	222			
Sys. Cubic	S.G.			1.98(1)	80b	400			
ac 7.924	b ₀ c ₀ A C			1.53	10vb	333			
α β γ Z D ₃				1.40(0)	100b	440			
Ref. J. T. Baker Company									

ALUMINA (gamma)



© JCPDS 1979