



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

"ESTUDIO DE LA INCORPORACION DEL ALUMINIO EN LAS
PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DEL MATERIAL
MESOPOROSO FSM-16"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A :

RUBEN SALINAS MARTINEZ

ASESORES: DRA. PATRICIA PEREZ ROMO
Q. VICTORIA ORALIA HERNANDEZ PALACIOS

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2005

m 344971



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio de la incorporación del Aluminio en las propiedades
Fisicoquímicas del Material Mesoporoso FSM-16.

que presenta el pasante: Rubén Salinas Martínez
con número de cuenta: 09951534-0 para obtener el título de :
Licenciado en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 21 de Enero de 2005

PRESIDENTE Q. Victoria Hernández Palacios

VOCAL Q. Georgina Franco Martínez

SECRETARIO MC. Carlos Roviroza Madrazo

PRIMER SUPLENTE QFB. Berta Ortiz Vázquez

SEGUNDO SUPLENTE Q. Pablo Hernández Matamoros

INDICE

Introducción.	v
Objetivos.	xi

CAPITULO 1

1. Generalidades.	
1.1. Historia de la catálisis.	1
1.2. Tipos de catálisis.	4
1.2.1. Catálisis homogénea.	4
1.2.1.1. Ventajas e inconvenientes.	4
1.2.2. Catálisis heterogénea.	4
1.2.3. Ventajas e inconvenientes.	5
1.3. Los silicatos.	6
1.4. Química superficial de los silicatos.	6
1.5. Sílices mesoporosas.	8
1.6. Nacimiento de los materiales silícicos mesoestructurados.	9
1.7. Mesofases silícicas tipo FSM-16.	10
1.8. Mesofases silícicas tipo M41S.	11
1.9. Antecedentes de la modificación de materiales mesoestructurados mediante la incorporación de aluminio.	13
1.10. Estabilidad hidrotérmica y el efecto del aluminio sobre la estructura de los silicatos mesoporosos.	15
1.11. Efecto del aluminio sobre la acidez de los silicatos mesoporosos.	17
1.12. Aplicaciones de los materiales mesoporosos.	18
1.13. Catálisis heterogénea y soportes catalíticos.	18
1.14. Otras aplicaciones.	20
1.15. Evaluación del tamaño del mesoporo. Método geométrico $V_{mes} + XRD$, independiente de la presión de adsorción.	21
1.16. Fundamento de las técnicas espectroscópicas empleadas.	24
1.16.1. Espectroscopia de rayos X.	24

1.16.2. Espectroscopia Infrarroja	26
1.16.3. Evaluación del área superficial.	29
1.16.4. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	29
1.16.4.1. Desplazamiento químico.	31
1.16.4.2. Tiempos de relajación de spin "spin relaxation time".	32

CAPITULO 2

2. Preparación y caracterización del silicato mesoporoso tipo FSM-16

2.1. Consideraciones.	34
2.2. Materiales.	35
2.3. Instrumentación.	36
2.4. Síntesis.	37
2.4.1. Obtención del precursor – Di silicato de sodio-.	37
2.4.2. Preparación del FSM-16.	37
2.5. Caracterización del material mesoporoso sin aluminio.	38
2.5.1. Difracción de rayos.	39
2.5.2. Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.	42
2.5.3. ²⁹ Si RMN.	43
2.5.4. ²³ Na RMN.	47
2.5.5. Isotermas de Adsorción de N ₂ , área superficial y distribución de poro.	49
2.6. Discusión de la preparación y caracterización del silicato mesoporoso tipo FSM-16.	54

CAPITULO 3

3. Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

3.1. Efecto de la aluminación vía humedad incipiente sobre el FSM-16.	57
3.2. Aluminación.	58
3.3. Caracterización.	59

3.3.1. Difracción de Rayos X.	60
3.3.2. Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.	65
3.3.3. ²⁹ Si RMN.	66
3.3.4. ²⁷ Al RMN.	68
3.3.5. Espectro de FT-IR, adsorción de piridina.	75
3.3.6. Isotermas de Adsorción de N ₂ , área superficial y distribución de poro.-	82
3.4. Uso de Metanol como solvente en la impregnación (Método de humedad total).	87
3.5. Aluminación.	87
3.6. Caracterización.	88
3.6.1. Difracción de Rayos X.	88
3.6.2. Obtención de índices de orientación y parámetros de celda	89
3.6.3. ²⁷ Al RMN.	90
3.6.4. Espectro de FT-IR, adsorción de piridina.	92
3.6.5. Isotermas de adsorción de N ₂ , área superficial y distribución de poro.-	94
3.7. Impregnación mediante Al ₂ (SO ₄) ₃ •18H ₂ O	98
3.8. Aluminación.	98
3.9. Caracterización.	99
3.9.1. Difracción de rayos X.	99
3.9.2. Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.	100
3.9.3. ²⁹ Si RMN.	100
3.9.4. ²⁷ Al RMN.	101
3.10. Discusión del efecto de la aluminación vía humedad incipiente sobre el FSM-16.	103
3.11. Efecto de la Aluminación vía in-situ, sobre FSM- 16.	107
3.12. Aluminación.	108

3.13. Caracterización.	108
3.13.1. Difracción de rayos X.	108
3.13.2. Obtención de parámetros de Celda.	112
3.13.3. ²⁹ Si RMN.	113
3.13.4. ²⁷ Al RMN.	116
3.13.5. Espectro de FT-IR, adsorción de piridina.	120
3.13.6. Isotermas de Adsorción de N ₂ , área superficial y distribución de poro.	124
3.14. Discusión de la aluminación vía in situ sobre el FSM-16.	128
CAPITULO 4	
4. Isomerización de <i>n-parafinas</i> .	
4.1. Parámetros de la prueba catalítica.	130
4.2. Test catalítico (Isomerización de <i>n-hexano</i>).	131
4.3. Resultados y análisis de la prueba catalítica.	132
Conclusiones.	141
Propuestas para investigación.	144
Anexos.	142
Bibliografía.	154

Introducción.

Debido al desarrollo tecnológico que se ha dado a partir de la década de los 90, se han establecido nuevas restricciones ecológicas para el cuidado del medio ambiente, éstas desarrolladas principalmente en Europa y los Estados Unidos, llegaron a México como cláusulas para el establecimiento de nuevos tratados económicos con los países más desarrollados.

Con el objetivo de reducir las emisiones contaminantes provenientes del parque automotriz hacia la atmósfera, se han tomado dos medidas: la primera de ellas y tal vez la más importante es el desarrollo de nuevas fuentes de energía que sustituyan al sistema de combustión a gasolina usado actualmente, la segunda es la producción de gasolinas de alta calidad las cuales tienen por objetivo la disminución en el volumen de emisión de subproductos contaminantes. Para el desarrollo de combustibles de alta calidad es necesario el desarrollo de nuevos procesos de refinación, la mayoría de estos procesos de refinación no serían posibles sin el empleo de catalizadores, ya en la Edad Media los alquimistas llevaban a cabo algunas reacciones catalíticas para producir compuestos como el ácido sulfúrico; sin embargo, fue hasta principios del siglo XIX cuando ya hubo una generalización de los hechos, a saber:

- 1812. Thenard observó la descomposición espontánea del agua oxigenada al adicionar polvos metálicos.
- 1817. Sir Humphrey Davy reportó que un hilo de platino en contacto con alcohol se ponía incandescente, a la vez que aparecía simultáneamente ácido acético.
- 1825. Fumiseri sugirió que debía existir un lazo posible entre la adsorción y la reacción química, dando importancia a la heterogeneidad de las superficies.
- 1831. Se encuentra la primera patente para la oxidación de SO_2 catalizada por esponja de platino.

- 1834. Faraday hace mención al fenómeno de envenenamiento de los metales por ciertas impurezas.
- 1836. Berzelius introdujo el término de catálisis.

En años recientes, ha sido hecha una extensa investigación respecto a la mejora de la estabilidad de la sílica pura y de los materiales mesoporosos a través de la sustitución de heteroelementos. En particular, los materiales aluminosilicatos mesoestructurados han representado un gran interés, por su uso como catalizadores ácidos especialmente en reacciones que involucran hidrocarburos.

La estabilidad estructural de los aluminosilicatos mesoestructurados es de gran importancia con respecto a sus aplicaciones como catalizadores ácidos sólidos e intercambiadores iónicos. En general, la estabilidad estructural de los materiales mesoporosos puede ser mejorada a través del incremento de la densidad de la pared de poro.

A principios de los años 90, científicos¹ de la corporación MOBIL descubrieron un silicato mesoporoso al cual llamaron MCM-41, Mobil's composite material por su siglas en ingles. Este material no presentaba acidez Brønsted; sin embargo, la sustitución isomorfa de silicio por un catión trivalente como aluminio o boro, creaba sitios de moderada acidez. Estos materiales modificados con aluminio, probaron ser catalizadores efectivos en reacciones de cracking, hidrocracking, hidrogenación, isomerización y alquilación. Las reacciones generalmente involucraban moléculas voluminosas, con el objetivo de evaluar las ventajas de un tamaño de poro grande. Sin embargo, se puso en evidencia que estos materiales tenían una baja acidez y una pobre estabilidad térmica que aquellos catalizadores que ya eran empleados en esa época, como la zeolita HY y el ZSM-5.

Yanagisawa² y colaboradores, prepararon casi al mismo tiempo que el MCM-41 era sintetizado por MOBIL, un silicato mesoporoso conocido como FSM-16. Este material fue sintetizado a partir de una forma de sodio de un poli silicato laminado,

¹ J.S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowick, S. B. McCullen y J. L. Schlenker, Journal of American chemical society. No. 114-1992.

² T. Yanagisawa, K. Kuroda, T. Shimizu y C. Kato. Bull. Chem. Soc. Jap. No.63-1990.

la Kanemita³. La preparación es similar al MCM-41, para el cual se utiliza un silicato laminado como fuente de silicio. Sin embargo en lugar de utilizar un mecanismo del tipo LCM "*liquid-crystal Mechanism*" se propuso un mecanismo de hoja plegada "*folded sheet*", en el cual compuestos orgánico-inorgánico se forman intercalando al silicato laminado con agentes surfactantes. Aunque el FSM-16 es estructuralmente similar al MCM-41, las propiedades de adsorción y la química superficial de estos dos materiales son ligeramente diferentes. En el presente trabajo de tesis se sintetiza y se caracteriza al silicato mesoporoso FSM-16, para posteriormente modificar las propiedades ácidas del material. Todo esto con el fin de evaluar las propiedades catalíticas del material en la reacción de isomerización del n-hexano, cuyo compuestos mono y bi sustituidos presentan un elevada capacidad antidetonante.

Actualmente en México, las nuevas normas ecológicas señalan la necesidad de reducir el contenido de benceno en las gasolinas comerciales, este hidrocarburo está identificado como un compuesto tóxico y contaminante, se considera como un agente cancerígeno y se ha comprobado que se encuentra tanto en los gases de escape de los autos, como en los vapores de la gasolina. Debido a su alta toxicidad se han establecido concentraciones límite en Estados Unidos y Europa de 1% volumen y en México de 1.5 % Volumen⁴ como máximo. Por sus excelentes propiedades antidetonantes, (el C_6H_6 tiene un índice de octano^a de 117 unidades), la reducción del benceno en las gasolinas comerciales se ha convertido en la piedra angular de la producción de las gasolinas reformuladas. Para el caso de PEMEX-Refinación, la isomerización de la fracción C_5-C_6 se consideró como la mejor opción para balancear el IO (Índice de Octano) de las gasolinas terminadas y a la vez, mejorar ecológicamente la calidad de las mismas. El índice de octano de una gasolina se obtiene por comparación del poder detonante de la misma, con el de una mezcla de **isooctano** y **heptano**. Al isooctano se le asigna un poder

³ A. J. Laurence, D. Bertrand, G. Thomas, C. Fernando y R. B. Peter. Crystal structure of Kanemite, $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$, from the Aris phonolite, Namibia. *American Mineralogist*, Vol. 84- 1999. pp. 1170-1175.

⁴ L. M. Rodríguez Otal y S. Méndez Masías. *Revista IMIQ* año XLI Vol. 7-8 Julio -Agosto 2000.

^a El índice de octano de una gasolina es una medida de su capacidad antidetonante

antidetonante de 100 y al heptano de 0, una gasolina de 97 octanos se comporta, en cuanto a su capacidad antidetonante, como una mezcla que contiene el 97% de isooctano y el 3% de heptano. En el anexo 1, se presenta el índice de octano de algunos hidrocarburos puros.

La unidad de isomerización para las fracciones C_5-C_6 , utiliza para su operación catalizadores bifuncionales del tipo $Pt/\gamma-Al_2O_3-Cl$, industrialmente el proceso ISO- C_5-C_6 opera entre 383-443 K (110-170 C), 3100 KPascal (32 Kg cm^2) de presión de operación, relaciones molares H_2/HC entre 0.5 -1.0 $molmol^{-1}$ y LHSV^b de 1-2 hr^{-1} . A estas condiciones de operación el proceso favorece principalmente las reacciones de isomerización del *n-pentano* a *i-pentano* y del *n-hexano* hacia la formación del *2,2-dimetilbutano*, otras reacciones importantes son: la isomerización de los naftenos, la cual favorece la formación del metilciclopentano a partir de los ciclohexanos presentes en la carga; la hidrodeseintegración de los anillos nafténicos que conduce a la formación de parafinas, las cuales posteriormente se isomerizan; y la saturación del benceno hacia ciclohexano, el cual puede ser posteriormente hidrodeseintegrado e isomerizado. La única reacción secundaria importante es la desintegración de las parafinas, la cual genera una ligera pérdida en el rendimiento líquido de la unidad. El nivel de desintegración está en función del número de carbonos que tengan las parafinas, por ejemplo aquellas con siete átomos de carbón o más, se desintegran rápidamente. La figura 1 muestra el esquema típico de una refinería mexicana.

^b LHSV: Relación del volumen líquido de los HC alimentados y el volumen del catalizador en el reactor (m^3/hr de HC/ m^3 de catalizador).

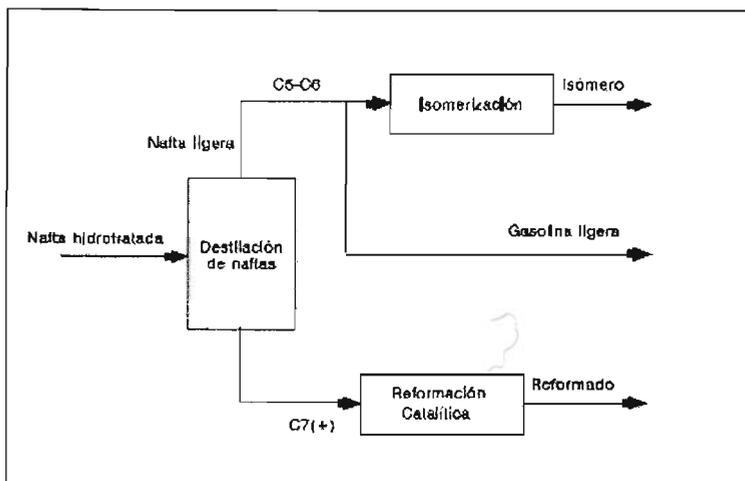


Figura 1. Representación esquemática de una refinería Mexicana.

La tesis, se encuentra enmarcada en 4 capítulos. En el capítulo uno, se muestra la información más relevante sobre los materiales silícicos de las familias FSM-16 y M41S, mencionando la importancia, antecedentes históricos y uso dentro de los procesos químicos.

El capítulo dos, abarca el procedimiento de síntesis del material, y la caracterización del mismo; esto último mediante el empleo de técnicas: espectroscópicas, técnicas de difracción y análisis de adsorción tales como: la difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , ^{27}Al y ^{23}Na , y la evaluación del área superficial mediante la técnica de adsorción de N_2 . La técnica de adsorción de Piridina a temperatura programada fue utilizada como herramienta para la cuantificación y calificación de los centros ácidos.

El capítulo tres incluye la investigación del efecto de la impregnación de aluminio sobre las propiedades físicas y químicas del material FSM-16. También en el capítulo tres se tuvo por objetivo el cualificar la manera ó método de impregnación correcto, al igual que el evaluar la variación en concentración del metal. Una vez

más técnicas tales como DRX, RMN de ^{29}Si y ^{27}Al , FT-IR y análisis texturales (adsorción de N_2) fueron herramientas necesarias para la evaluación del material modificado. Finalmente en el capítulo cuatro se detallan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, mediante la ayuda de tablas y gráficas; al mismo tiempo que se establecen las conclusiones finales de la investigación.

Objetivos.

Objetivo general.

- Obtener y caracterizar una serie de materiales silícicos mesoporosos del tipo FSM-16 y mediante la incorporación de aluminio en la mesoestructura del material, otorgarle propiedades ácidas para su aplicación como catalizadores.

Objetivos particulares.

- Obtener y caracterizar una serie de materiales silícicos del tipo FSM-16 con una estructura mesoporosa de arreglo hexagonal uniforme.
- Modificar las propiedades ácidas del silicato mesoporoso FSM-16 mediante la incorporación de aluminio, al material silicio mesoporoso tipo FSM-16, caracterizar el material obtenido analizando el efecto de la vía de incorporación del metal.
- Analizar el efecto sobre la acidez en el material FSM-16, al variar el porcentaje y fuente de aluminio.
- Evaluar las propiedades catalíticas del silicato mesoporoso FSM-16 modificado con aluminio en la isomerización de n-parafinas.

Capítulo 1

1 Generalidades.

1.1 Historia y concepto de catálisis.

En la Edad Media los conocimientos relacionados con las transformaciones químicas eran manejados a nivel de magia y poderes sobrenaturales por un grupo de "iniciados", los alquimistas, ellos observaron que la presencia de algunos elementos "extraños" en una mezcla, hacía posible la obtención de algunos productos útiles al hombre.

La acumulación de experiencias y observaciones en este campo de las transformaciones casi mágicas, llevó a la asimilación de estos fenómenos en una definición propuesta por Berzelius⁵ en 1836: "Se ha probado que algunas sustancias simples o compuestas, solubles o insolubles, tienen la propiedad de ejercer sobre otras sustancias un efecto muy diferente al de la afinidad química. A través de este efecto ellas producen descomposición en los elementos de esas sustancias y diferentes recombinaciones de esos elementos, de los cuales ellas permanecen separadas[...] Esta nueva fuerza desconocida hasta hoy es común a la naturaleza orgánica e inorgánica. [...] Yo la llamaré *fuera catalítica* y llamaré a la descomposición de sustancias por esta fuerza: "*catálisis...*".

El la tabla 1, se presenta la cronología de los procesos catalíticos más simbólicos, que se han llevado a cabo a lo largo del siglo XX.

⁵ J. J. Berzelius, Edimburg new philosophical journal XXI, 223-1836

Tabla 1. Cronología de los procesos catalíticos más representativos en el siglo XX.

Década.	Proceso	Catalizador.
1900	• Obtención de CH_4 desde $\text{CO} + \text{H}_2$	• Ni
	• Hidrogenación de grasas	• Ni
1910	• Síntesis de NH_3 desde N_2 y H_2	• Fe/K
	• Oxidación de NH_3 a HNO_3	• Pt
1920	• Síntesis de CH_3OH a alta presión desde $\text{CO} + \text{H}_2$	• Óxidos de Cr y Zn
	• Oxidación de SO_2 a SO_3 (producción de H_2SO_4)	• V_2O_5
	• Síntesis de Fischer-Tropsch	• Co, Fe
1930	• Craqueo catalítico de petróleo	• Montmoroll.
	• Epoxidación de etileno	• Ag
	• Oxidación de benceno a anhídrido maléico	• V
1940	• Reformado catalítico de hidrocarburos (gasolina)	• Pt/ Al_2O_3
	• Hidrogenación de benceno a ciclohexano	• Ni, Pt
1950	• Polimerización de etileno a polietileno:	
	Ziegler-Natta	• Ti
	Proceso Phillips	• Cr
	• Producción de polipropileno y polibutadieno	
	Ziegler-Natta	• Ti
	• Hidrodesulfuración	• Co, Mo(S)
• Hidrotratamiento de naftas	• Co-Mo/ Al_2O_3	

1960	<ul style="list-style-type: none"> • Oxidación de buteno a anhídrido maléico • Oxidación propileno a acroleína • Amoxidación de propileno a acrilonitrilo • Mejora del reformado de hidrocarburos • Mejora del craqueo de hidrocarburos • Metátesis de alquenos • Producción de vinilacetatos desde etileno 	<ul style="list-style-type: none"> • (V, P) óxidos • (Bi, Mo) óxidos • (Bi, Mo) óxidos • Pt, Ir/Al₂O₃ • Zeolitas • W, Re, Mo(O) • Pd/Cu • Ni-W/Al₂O₃
	<ul style="list-style-type: none"> -Hidrocracking- 	
1970	<ul style="list-style-type: none"> • Isomerización de xileno (p-xileno) • Metanol desde CO + H₂ • Desproporción de tolueno en p-xileno y benceno • Hidroisomerización • Dewaxing catalítico • reducción selectiva de NO con NH₃. 	<ul style="list-style-type: none"> • H-ZSM-5 • Cu-Zn/Al₂O₃ • H-ZSM-5 • Pt/zeolita • H-ZSM-5 • V₂O₅ /TiO₂
	<ul style="list-style-type: none"> • Conversión de etileno y benceno en etilbenceno • Hidrotratamiento de hidrocarburos 	<ul style="list-style-type: none"> • H-ZSM-5 • Pt/Zeolitas • Ni/Zeolitas • Co
1980	<ul style="list-style-type: none"> • Producción de diesel desde CO+ H • Producción de la vitamina K4 • Destilación catalítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Pd membrana • Resinas
	<ul style="list-style-type: none"> • Polimerización de THF 	<p>Intercambio iónicas ácidas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Catalizador de
1990	<ul style="list-style-type: none"> • Conversión de fenol a hidroquinona y catecol • Procesos selectivos de isomerización • Producción de dimetilcarbonato desde acetona • Oxidación de benceno a fenol vía ciclohexano • Descomposición de hipoclorito • Oligomerización de olefinas (proceso Shell para gasolina y queroseno) • Oxidación selectiva de S y H₂S (gas natural). 	<p>Transferencia de fase</p> <ul style="list-style-type: none"> • Ti-silicatos • Zeolitas acid. • CuCl₂ • Zeolitas • NiO • Zeolitas • Mezcla de Óxidos.

1.2 Tipos de catálisis.

1.2.1 Catálisis homogénea.

Todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. En un caso particular, uno de los reactivos puede ser un gas y los otros junto con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido

1.2.1.1 Ventajas e inconvenientes

- Las velocidades son generalmente elevadas.
- Los venenos son inofensivos.
- La posibilidad de estudio de mecanismos de reacción es más fácil, ya que se pueden aislar las especies intermedias.
- La dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante.

1.2.2 Catálisis Heterogénea.

En un proceso catalítico heterogéneo, el catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y forma una fase distinta muy a menudo sólida.

- Existen dos fases y una superficie de contacto.
- La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron.

Una reacción catalítica heterogénea consiste en varios pasos de naturaleza física o química. Para que la reacción química tenga lugar es preciso que los reactivos se transporten hasta el sitio catalítico, y que los productos abandonen dicho sitio. Por ello, además de la reacción química en sí, los fenómenos de *difusión*, *adsorción* y *desorción* presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción.

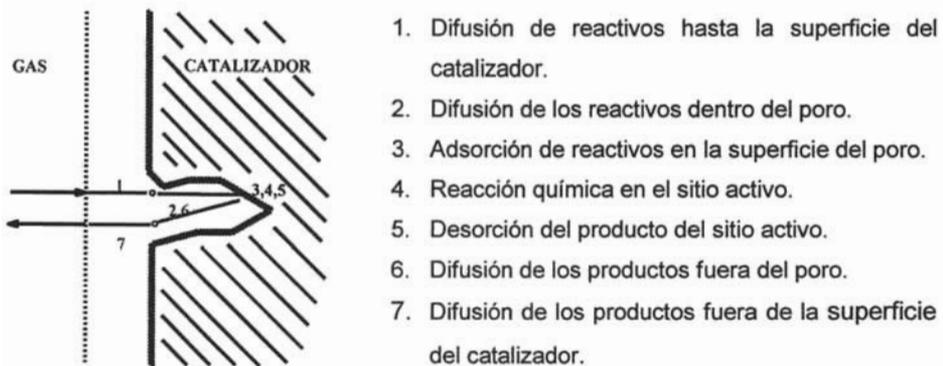


Figura 2. Representación de una reacción catalítica heterogénea, sobre un soporte mesoporoso.

El fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

1.2.2.1 Ventajas e inconvenientes.

- Fácil separación del catalizador (Filtración).
- Alta estabilidad térmica (Metales y óxidos).
- No es necesario la elección de un disolvente adecuado para llevar a cabo la separación.

- Menor reproducibilidad debido a que la estructura y superficie depende de los métodos de preparación.
- Mayor dificultad de modificar y controlar la reacción.
- Evita problemas de corrosión o deposición en las paredes del reactor.
- Menor sensibilidad al oxígeno y a la humedad que los catalizadores homogéneos.

1.3 Los silicatos.

El silicio, es el segundo elemento más abundante en la corteza y en el manto terrestre después del oxígeno y el enlace Si-O es considerablemente el más fuerte entre cualquier otro elemento y el oxígeno. Por lo tanto no es de sorprender que los silicatos minerales se encuentren formando la estructura de la mayoría de las rocas. Dentro del modelo de enlace covalente, una descripción del enlace Si-O en términos del traslape de orbitales, está de acuerdo con la observación de que en casi todos los silicatos, el Silicio se encuentra coordinado tetraédricamente al oxígeno con los ángulos de enlace O-Si-O solo ligeramente desviados del valor de un tetraedro ideal de 109.5°.

La observación de que el tetraedro [SiO₄] domina en las estructuras de los silicatos, ha sido por mucho tiempo la base para la clasificación de los silicatos minerales en términos de la manera en la cual el tetraedro se encuentra organizado.

1.4 Química superficial de los silicatos.

La Sílice ó el silicato común consisten de unidades de siloxano unidas junto a una estructura tetraédrica. Varios grupos funcionales pueden estar presentes en la superficie, dependiendo de la preparación de la propia superficie, si el material se encuentra en solución y la naturaleza de esta solución. Los grupos funcionales

comúnmente asociados con la superficie del silicato, se encuentran representados en la Figura 3.

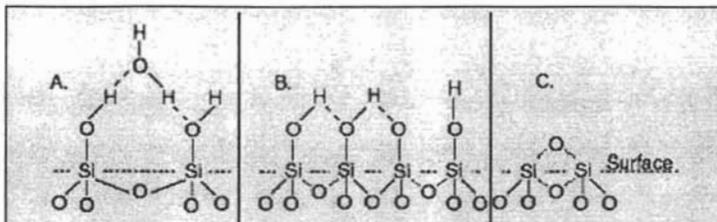


Figura 3. Representación esquemática de los tipos de grupos funcionales que están presentes en la superficie de los silicatos. Grupos silanol (a) hidratados y (b) anhidros; que están asociados con la superficie hidróxilada. Por el contrario (c), muestra grupos siloxano deshidratados que se presentan principalmente sobre superficies pirogenicas.

Como en otras superficies de óxidos minerales, los silicatos tienen una carga superficial, que esta definida por las concentraciones relativas de los iones H^+ y OH^- (potencial determinado por los iones) en solución, tal como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Las cuales, representan la magnitud relativa de las constantes de equilibrio K_1 y K_2 en las ecuaciones (1) y (2), las cuales determinan la carga sobre la superficie del silicato.

El punto Isoeléctrico ocurre a aproximadamente a un pH de 2, y depende de alguna manera de la naturaleza de la superficie. La densidad de cargas negativas permanece baja hasta un pH en la solución de 6, pero incrementa marcadamente cuando el pH se encuentra entre 6 y 11.

1.5 Sílices mesoporosas^c.

En la década pasada, se dio un avance significativo en la síntesis de materiales inorgánicos de estructura abierta con geometría bien definida. El descubrimiento de tales materiales compuestos de silicio, con formas y tamaños precisos, se consideró de gran importancia en muchas áreas de la ciencia moderna y en la tecnología. Estos materiales son más apreciados en sistemas donde el reconocimiento molecular es necesario, por ejemplo: en adsorción selectiva y procesos de separación, catálisis selectiva, etc.; como sensores químicos y en la nanotecnología.

De acuerdo a la nomenclatura IUPAC⁶, los sólidos porosos son generalmente clasificados en base al tamaño del poro –diámetro–, dentro de tres categorías, a saber:

- Microporosos. Menores a 2 nm. (< 2 nm),
- Mesoporosos. De 2 a 50 nm (2-50 nm.) y,
- Macroporosos. Mayores a 50 nm (> 50 nm).

Gran parte de la actividad de investigación, se ha centrado sobre la síntesis y caracterización de sólidos silíceos mesoporosos, tales como la FSM-16, MCM-41, etc. en los cuales el tamaño del poro de las sílices mesoporosas, se ha podido variar entre 1.5 y 3 nm, variando la longitud de la cadena álcali de los iones alquiltrimetilamonio usados para su preparación.

^c Los términos Sílice y silicato mesoporoso se utilizarán indistintamente.

⁶ J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge y K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. Pure appl. Chem. Vol. 66-1994. pp. 1739.

1.6 Nacimiento de los materiales silícicos Mesoestructurados.

A partir de la década de los 50, un gran número de Zeolitas se sintetizaron debido a que estas podían ser utilizadas por su amplio rango de aplicaciones como catalizadores en la industria química y petroquímica. De las zeolitas conocidas actualmente, la H-Y y el H-ZSM-5 son los más ampliamente utilizadas debido a su elevada estabilidad térmica y acidez, los cuales son requisitos para la aplicación en reacciones ácidas. Sin embargo, el tamaño de poro que presentan estos materiales zeolíticos, limitaba hasta hace un tiempo su uso en reacciones de síntesis de moléculas grandes ó voluminosas en la industria de la química fina. Por lo que en años recientes, se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores sólidos con propiedades ácidas, los cuales se encuentran en el rango de los mesoporos. El mayor descubrimiento en este sentido ha sido la síntesis de tamices moleculares mesoporosos conocidos como la serie M41S por parte de la corporación Mobil.

Yanagisawa⁷ y colaboradores, prepararon casi al mismo tiempo que el MCM-41 era sintetizado por Mobil, un silicato mesoporoso conocido como FSM-16. Ambos materiales presentan un arreglo en la estructura mesoporosa similar; sin embargo, difieren del mecanismo propuesto para su formación y las propiedades de adsorción y la química superficial de estos dos materiales son ligeramente diferentes. A partir de entonces, la investigación se ha centrado en la modificación de la superficie de ambos materiales, con el fin de controlar sus propiedades superficiales y para estimar la cantidad de grupos silanol, debido a que estos grupos, pueden ser utilizados para la inmovilización de moléculas funcionales en las paredes del poro. Sin embargo, también se mostró que la estructura del FSM-

⁷ Op Cit [2]

16 era neutral, lo cual limitaba su rango de aplicaciones en fenómenos catalíticos, por lo que era necesario un proceso de activación de la superficie hacia el propósito catalítico requerido. Con el fin de superar tal obstáculo hacia sus aplicaciones catalíticas potenciales, se intentó la modificación de la naturaleza de la estructura a través de la incorporación de heteroelementos.

1.7 Mesofases silícicas tipo FSM- 16.

En 1990, Yanagisawa⁸ y colaboradores reportaron la síntesis de un material Microporoso altamente ordenado sintetizado a partir de la Kanemita y el catión CTA (Cetiltrimetilamonio), este material contaba con una estructura porosa hexagonal ordenada, en donde el tamaño de poro dependía de la longitud de la cadena de surfactante utilizada. Más tarde en 1993 S. Inagaki⁹ y colaboradores obtuvieron el material mesoporoso FSM-16 a partir de un silicato de sodio hidratado como precursor de la Kanemita, utilizando el mismo método de preparación propuesto por Yanagisawa. A partir de este descubrimiento, se propuso un mecanismo de formación de hoja plegada "folded sheets"

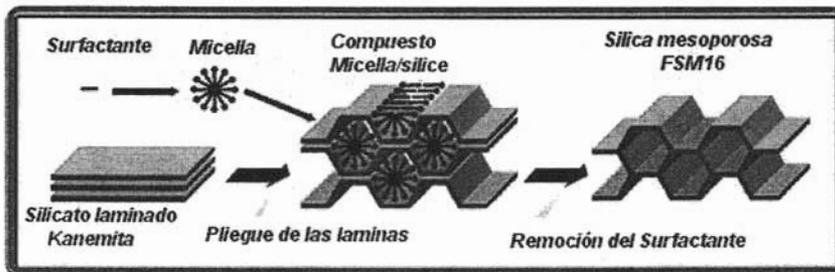


Figura 4. Grafico que representa la formación del silicato mesoporoso FSM-16 a partir de un silicato Laminado- mecanismo de formación de hoja plegada "folded sheets" -.

⁸ Op Cit [2]

⁹ S. Inagaki, Y. Fukushima y K. Kuroda. Journal of chemical society; chemical community. No. 680-1993

Los silicatos mesoporosos designados como FSM-16, muestran tener una buena estabilidad térmica por arriba de los 500 C hasta los 900 C, donde el colapso es parcial, presentan además áreas superficiales elevadas alrededor de los 800 m² en promedio, con diámetros de poros de aproximadamente 34 Å. Poseen una estructura neutral sin embargo, estos materiales pueden ser modificados al introducirles diferentes heteroátomos, lo cual amplía su campo de aplicación teniendo potenciales aplicaciones como adsorbentes y soportes catalíticos principalmente. Así, cuando se incorporan cationes trivalentes como Al³⁺, B³⁺, Ga³⁺, Fe³⁺, los cuales sustituyen a los átomos de silicio en las paredes del FSM-16, las estructuras poseían una carga negativa, la cual era compensada por protones H⁺, de esta manera los sólidos podían ser utilizados en reacciones catalíticas ácidas. Sin embargo, existen grandes diferencias en la vía de incorporación de heteroelementos hacia la estructura del FSM-16. Por ejemplo cuando el precursor metálico se introduce junto con la fuente de sílice durante el procedimiento de síntesis, una gran proporción de los sitios activos se encuentran dentro de las paredes, de esta manera no se encuentran accesibles durante la reacción catalítica.

1.8 Mesofases Silícicas tipo M41S.

A mediados de 1990, científicos de Mobil¹⁰ reportaron la síntesis exitosa de un material periódico Mesoestructurado, el MCM-41. Los científicos de Mobil, emplearon un nuevo concepto en la síntesis de estos materiales porosos, el uso de un agregado molecular auto ensamblado ó un ensamble supramolecular de moléculas de surfactante, tales como el catión Cetiltrimetilamonio (CTA) como agente direccionante involucrado en la formación de la estructura, algo más complejo que en las estructuras microporosas de las zeolitas, confeccionadas a partir de agentes moleculares más sencillos (aminas). Se propuso un mecanismo

¹⁰ Op Cit [1]

de formación a partir de la confección de plantillas de cristal líquido "liquid-crystal templating".

La característica clave del mecanismo *liquid crystal templating* es que las mesofases cristalinas líquidas ó las micelas actúan como plantillas más que como moléculas individuales ó iones. De acuerdo con ésto, el último producto es un esqueleto de silícico, el cual contiene espacios vacíos que imitan a las mesofases de cristal líquido. La condensación del silicato no es un factor clave para la formación de la estructura mesoporosa. El proceso entero puede ser a través de dos posibles vías de reacción como las que se encuentran representadas en la figura 5. (1) Las mesofases de cristal líquido pueden formarse a priori a la adición de la especie de silicato; (2) la especie de silicato agregada a la mezcla de reacción puede influenciar el orden ó la clasificación de las micelas hacia la fase de cristal líquido deseada, por ejemplo hacia la mesofase hexagonal. Por consiguiente, la mesofase formada se encuentra estructural y morfológicamente dirigida por la existencia de micelas de cristal líquido y/o bien debido a las Mesofases.

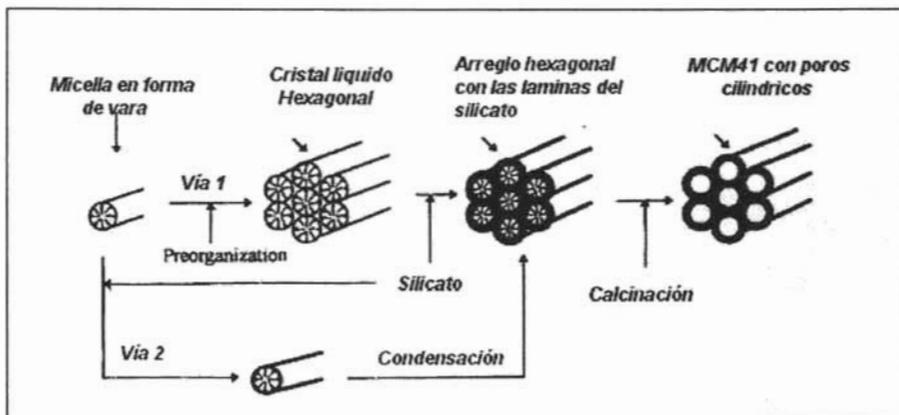


Figura 5. Modelo esquemático del mecanismo de formación de plantillas de cristal líquido vía dos posibles mecanismos. (Beck y colaboradores, 1992)

Los autores mostraron que la variación en la relación molar surfactante/silicio (Sur/Si), daba origen a diferentes fases en los materiales. Esto condujo al descubrimiento de la también llamada familia M41S, un grupo de materiales mesoporosos de gran interés. Estos han sido agrupados dentro de cuatro categorías¹¹; dos han sido identificados como los MCM-41 térmicamente estables, los cuales poseen un arreglo hexagonal con una estructura porosa unidimensional y los MCM-48, que poseen una estructura cúbica con un sistema de poros tridimensional. Las otras dos fases son: el MCM-50 laminar, y el octomero molecular orgánico "*molecular organic octomer*", una especie compuesta de surfactante-silica, (surf-SiO_{2.5})₈, inestable). Todas las fases antes mencionadas, exhiben patrones de difracción en rayos X (XRD, por sus siglas en ingles) bien definidos.

Pese a que el FSM-16, es estructuralmente similar al MCM-41, las propiedades de adsorción y la química superficial de estos dos materiales son ligeramente diferentes. Aunque la mayoría de los estudios y análisis se han enfocado sobre la MCM-41, existe un continuo interés por mejorar las características físicas (tamaño de poro), químicas (química de superficie) y fisicoquímicas (estabilidad hidrotérmica) de los materiales mesoporosos con los que ya se cuenta. Es interesante hacer notar, que la variación respecto al precursor inorgánico, la plantilla orgánica ó agente direccionante de la estructura, las condiciones de reacción y del método de síntesis, ha resultado en una variedad de materiales mesoestructurados novedosos.

1.9 Antecedentes de la modificación de materiales mesoestructurados mediante la incorporación de aluminio.

¹¹ P. Selvam, S. K. Bhatia y C. G. Sonwane. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 40-2001. pp. 3237-3261.

La síntesis y caracterización de materiales modificados con aluminio, Al-MCM-41 y Al-FSM-16, fue reportada casi al mismo tiempo que la corporación Mobil lanzó su primer reporte sobre la síntesis del MCM-41. Desde entonces hasta ahora, algunos aspectos como: la fuente de aluminio utilizada en la síntesis, el efecto de la incorporación del aluminio sobre la estructura, el sistema de poros, la distribución y el estado de coordinación del aluminio, en los materiales mesoestructurados; aun continúa bajo investigación.

En 1996, Xiaoyin Chen, Quanzhi Li¹² y colaboradores, prepararon una serie de materiales MCM-41 aluminados vía in situ con diferente relación molar Si/Al, utilizando Aluminato de sodio como fuente de aluminio; ésto con el objetivo de evaluar la incorporación del metal sobre la estructura del MCM-41. Ellos encontraron que el grado de orden de la estructura con arreglo hexagonal, disminuía en comparación con el MCM-41 puramente silícico, es decir sin modificar. Otras propiedades reportadas que también sufrían una disminución después de la Aluminación, fueron el área superficial específica y el volumen del mesoporo. Sin embargo, aun quedaba por comprobar si la vía de incorporación así como la fuente del metal jugaba un papel determinante sobre las propiedades del material.

En 1998, L.Y. Chen, S. Jaenicke¹³ y colaboradores sintetizaron una serie de materiales Al-MCM-41 aluminados vía in situ y vía post-síntesis, usando diferentes fuentes de aluminio; a saber: $AlCl_3$, isopropóxido de aluminio y $NaAlO_2$. En su trabajo, reportaron que las muestras de MCM-41 aluminadas vía in situ, no presentaban estructuras Mesoporosas para una relación molar Si/ Al menor que 5. Por otra parte la modificación vía post-síntesis con $AlCl_3$ e Isopropóxido de aluminio con relaciones molares Si/Al menores a 5, hacía posible la retención de la estructura mesoporosa del Al-MCM-41. Respecto a la acidez, reportaron que la

¹² X. Chen, Q. Li y L. Huang. Characterization and catalytic performance of Mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. *Catalysis Letters*. 1997.

¹³ L.Y. Chen, S. Jaenicke and Z. Ping. A comparison of post- synthesis Alumination and sol- gel synthesis of MCM-41 with high framework Aluminum content. *Microporous and Mesoporous materials*. 1999.

incorporación de aluminio dentro de la estructura del silicato mesoporoso MCM-41, daba como resultado un material mesoporoso medianamente ácido. La acidez del Al-MCM-41 depende de la vía y la fuente del metal a incorporar. En lo que respecta a la concentración de aluminio, la acidez total de las muestras aluminadas vía post-síntesis era menor a la de las muestras de MCM-41 aluminadas vía in situ con NaAlO_2 .

Otras propiedades en los materiales mesoestructurados que mejoraban con la incorporación de aluminio, era la estabilidad hidrotérmica respecto a sus análogos silícicos puros. Robert Mokaya¹⁴ siguiendo la investigación hecha por Luan, reportó en el 2000 que existe una relación entre el contenido de aluminio incorporado al MCM-41 y la estabilidad en agua hirviendo. De acuerdo con él, la introducción de aluminio al MCM-41 reduce el grado de orden de la estructura, pero al mismo tiempo incrementa la estabilidad del Aluminosilicato resultante en agua hirviendo. Ya que a bajos contenidos de aluminio, se favorece la presencia de aluminio predominantemente ó cerca de la superficie de la pared de poro, mientras que en los materiales con elevado contenido de metal, una proporción significativa de éste, ocupa posiciones más profundas dentro de la pared del poro. El aluminio incorporado en ó cerca de la región superficial de la pared del poro provee una mejor protección de la estructura mesoporosa.

1.10 Estabilidad hidrotérmica y el efecto del aluminio sobre la estructura de los silicatos mesoporosos^d.

Se ha encontrado que los silicatos mesoporosos, tipo MCM-41 y FSM-16 poseen una elevada estabilidad térmica en aire y en oxígeno, a muy bajas concentraciones de vapor de agua (2.3 KPa) a 700 C por 2 horas. Empero, después de que una muestra de MCM-41 se pone en contacto con 100 % vapor

¹⁴ R. Mokaya. Al Content dependent hydrothermal stability of directly synthesized Aluminosilicato MCM-41. Journal of Physics and Chemistry. 2000

^d La definición abarca a materiales mesoporosos: FSM- 16 y MCM- 41.

de agua a 750 C por 5 horas, se encontró que su área superficial es más baja que la de sílica–alúmina amorfa, y la estructura mesoporosa no pudo ser identificada mediante análisis de difracción de rayos X. Además se demostró que la estructura mesoporosa en el MCM-41 colapsa en agua hirviendo, debido a un proceso de hidrólisis en la estructura silícica, limitando con esto las aplicaciones asociadas a su uso en medios acuosos.

La inestabilidad en la estructura mesoporosa de los silicatos mesoporosos en agua caliente, puede ser atribuida a la reacción química entre las moléculas de agua y la estructura o esqueleto superficial del material. Sobre la base de los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de spin de ángulo mágico para ^{29}Si , ^{29}Si RMN por sus siglas en inglés; se ha reportado que la degradación de la estructura mesoporosa en agua, se puede atribuir a una hidrólisis en los enlaces Si- O- Si.

Bajo las condiciones de tratamiento hidrotérmico, los enlaces Si- O- Si son fácilmente atacados por agua, de acuerdo a la siguiente reacción "alcalina", la cual puede ser catalizada por iones hidróxido:



Los grupos terminales OH resultantes sobre la superficie, hacen que el material sea más fácilmente atacado por iones hidróxido del agua, llevando esto a la consecuente destrucción de la estructura mesoporosa. Un posible mecanismo para la mejora en la estabilidad hidrotérmica de los materiales mesoestructurados, es mediante la sustitución de aluminio, esto puede ser explicado sobre la base del efecto de la presencia del aluminio sobre las propiedades geométricas y químicas del material.

Con respecto a las propiedades geométricas en los materiales tipo MCM-41 y FSM-16, Luan¹⁵ y colaboradores, observaron que incluso una pequeña cantidad de aluminio en la estructura de los materiales, causaba que la estructura porosa del Al-MCM-41 y Al-FSM-16 fuera menos uniforme que aquella en el material que no contenía aluminio. Además, por cada átomo de aluminio incorporado en la estructura, este es acompañado por iones Na^+ y H^+ para balancear la carga. Estos iones interfaciales posiblemente, hacen a los canales mesoporosos del Al-MCM-41 y Al-FSM-16 algo desordenados, y esto contribuye indirectamente a un aumento en la estabilidad hidrotérmica.

1.11 Efecto del aluminio sobre la acidez de los silicatos mesoporosos.

La sílice es un material catalíticamente inerte, y los grupos silanol son débilmente ácidos por naturaleza. Por lo tanto, el propio FSM-16 y el MCM-41 son considerados catalíticamente inertes. Y a menudo la introducción de aluminio en la estructura del material mesoporoso, permite generar acidez. Otros metales o cationes se adicionan igualmente al FSM-16 y MCM-41 para generar la actividad catalítica necesaria, como lo ejemplifica la incorporación de cationes metálicos, tal como el titanio.

En su trabajo sobre aluminosilicatos mesoporosos, investigadores de Mobil estudiaron tanto número de compuestos de aluminio como fuentes posibles, incluyendo aluminato de sodio, sulfato de aluminio, y aluminio catapal (pseudoboehmita). Otros materiales que han sido considerados incluyen al orto fosfato de aluminio, acetyl-acetonato de aluminio, isopropóxido de aluminio e hidróxido de aluminio hidratado. El método de preparación es similar a la síntesis de Silica-aluminas amorfas, excepto que la reacción es llevada a cabo en presencia de moléculas de surfactante de cadena larga. El pH inicial ha sido

¹⁵ Z. H Luan, C. F. Cheng y J. Klinowsky. Journal of Phys. Chem. No. 99-1995. pp. 10590

mantenido altamente básico. Bajo esas condiciones de pH, Al(OH)_4^- es la especie de aluminio predominante en la solución, una vez que el precursor ha sido disuelto.

La incorporación de aluminio en la estructura del silicato, en materiales tipo MCM-41 y FSM-16, puede generar sitios ácidos, así como también, la carga estructural necesaria en los materiales enfocados a procesos de intercambio iónico. La acidez se genera al formarse sitios Brønsted ($-\text{Si-OH}^+-\text{Al}-$), sitios Lewis (aluminio hexacoordinado o extra-estructural), y así como también de la interacción entre ambos tipos de sitios, "sitios súper ácidos"; los cuales pueden incrementar de manera importante la actividad catalítica de estos materiales.

1.12 Aplicaciones de los materiales mesoporosos.

La elevada área superficial, la forma regular bien definida del poro, la distribución estrecha en el tamaño de poro, el gran volumen del poro, y la característica de ajustar el tamaño del poro; en conjunto con la buena estabilidad térmica, hidrotérmica, química y mecánica de estos materiales, los hacen altamente útiles para un gran número de importantes aplicaciones tales como: la adsorción y separación, el intercambio iónico, catálisis, y como *host* o anfitriones moleculares. Sin embargo, los esfuerzos se siguen concentrando en mejorar aún más la estabilidad térmica e hidrotérmica de estos materiales.

A continuación se describen brevemente algunas de las aplicaciones de los materiales mesoporoso tipo MCM-41 y FSM-16.

1.13 Catálisis heterogénea y soportes catalíticos.

Debido a las severas regulaciones ambientales, la creciente preocupación pública y la legislación gubernamental en materia de residuos peligrosos, el tema de la

emisión de contaminantes ha llegado a ser tema central en la industria, no solo la establecida en territorio Mexicano sino en todo en el mundo.

El continuó incremento en las restricciones sobre el uso de procesos catalíticos homogéneos, debido a los problemas inherentes tales como: costos, separación, el manejo y la disposición de residuos, etc. ha conducido hacia una tendencia de cambiar a alternativas más viables, tales como lo es la catálisis heterogénea, la cual ofrece ventajas con respecto a una separación simple y una fácil recuperación, reciclaje, reducción de pérdidas y eliminación de productos químicos peligrosos, además de su uso en ambas fases de operación: fase líquida y fase gaseosa.

Los silicatos tipo MCM-41 y FSM-16 poseen una estructura neutra, lo cual limita sus aplicaciones en la catálisis, pero estos son de gran utilidad como adsorbentes, tamices moleculares y debido a su elevada área superficial, como soportes catalíticos. Por otra parte, los materiales silícicos pueden ser modificados mediante la incorporación de heteroiones dentro de la estructura, y por lo tanto aumentar la actividad de los sitios catalíticos.

Los sitios ácidos de Brønsted, son generados por la substitución de cationes trivalentes de Boro, aluminio, Hierro y Galio por el silicio tetravalente en la matriz mesoporosa. Una vez que los sitios ácidos se crean, estos se pueden intercambiar con iones metálicos alcalinotérreos, de esta manera se introduce una basicidad media, lo que hará eficaz al catalizador en reacciones ácido-base catalizadas. Igualmente, la incorporación simultánea de aluminio trivalente y titanio tetravalente en la estructura del silicato, abre nuevas posibilidades hacia la producción de catalizadores bi funcionales óxido/ácidos. Por otra parte, la incorporación de iones metálicos tetravalentes como: titanio, vanadio, circonio y estaño dentro de la matriz mesoporosa, produce catalizadores redox, los cuales son útiles en procesos de oxidación selectiva, también como en la disminución de contaminantes a la atmósfera.

Se han elaborado catalizadores mono y bimetalicos soportados en MCM- 41, al igual que ciertas fases catalíticamente activas, tales como: heteropoliácidos, aminas, complejos de metales de transición, metales y óxidos metálicos depositados en este material.

La presencia de una elevada densidad de grupos hidroxilos superficiales en el MCM-41 y FSM-16 provee los sitios convenientes, sobre los cuales, ciertos catalizadores homogéneos tales como: complejos inorgánicos y especies órgano metálicas, pueden ser unidas ó inmovilizadas. Con este procedimiento, se aísla a los sitios catalíticamente activos a escala molecular conduciendo, a la también llamada: *heterogenización de los catalizadores homogéneos*. En tal situación, los Mesoporos permiten la fijación de las especies activas que también restringen a los reactantes y habilitan la reacción para que esta se lleve a cabo dentro de las cavidades o canales, como lo muestra la siguiente figura.

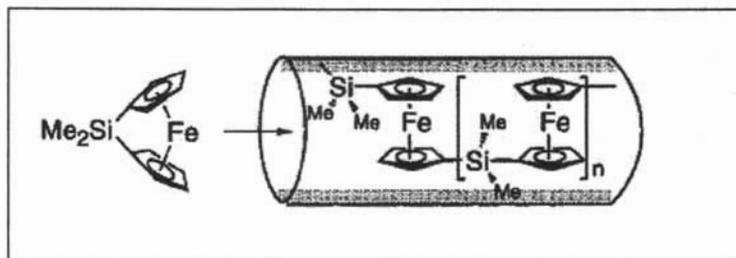


Figura 6. Polimerización de silaferrocenofano dentro de los canales de FSM-16.

1.14 Otras aplicaciones.

Los materiales mesoporosos, también han sido investigados con respecto a aplicaciones algo más que exóticas, pero de ninguna manera menos interesante. Algunas de estas aplicaciones se presentan enseguida:

El FSM- 16 modificado con aluminio, ha sido utilizado como una fase estacionaria en la cromatografía de líquidos en fase normal (HPLC). Se encontró que tiene propiedades ácidas y básicas, las cuales lo hacen apropiado en la separación cromatográfica de compuestos ácidos, básicos y neutros. Polianilinas y fibras de carbón han sido sintetizadas dentro del sistema poroso del FSM-16 con aluminio. Además la polimerización selectiva de estireno, metil meta-acrilato y acetato de vinilo ha sido realizada satisfactoriamente en materiales tipo FSM-16 y MCM-41.

Evaluación del tamaño del mesoporo.

- ***Método geométrico¹⁶ V_{mes} + XRD, independiente de la presión de adsorción.***

Los silicatos hechos a partir de plantillas de surfactante, como ya se dijo anteriormente exhiben, arreglos regulares y poros uniformes (FSM- 16 y MCM- 41). Varios métodos de evaluación de tamaño han sido propuestos, basados en suposiciones geométricas acerca del material en cuestión. El método que se utilizó en este trabajo toma en cuenta la forma hexagonal de los poros y con esto se permite medir la fracción vacía ϵ , la cual se define por la siguiente ecuación:

¹⁶ A. Galarneau, D. Desplandier, R. Dutartre y F. Di Renzo. Micelle-templated Silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. Microporous and Mesoporous Materials No.27-1999.

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poro}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{S}{A} = \frac{4r^2}{a^2} \quad (4)$$

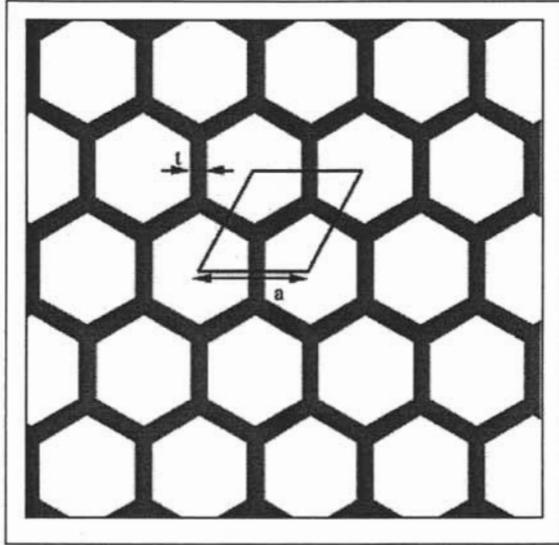


Figura 7. Representación esquemática de parámetros de celda.

Donde S es el área de la sección transversal de un poro hexagonal, A es el área de la proyección (001) de la celda unitaria, con el parámetro geométrico a_0 , y r es el radio del círculo inscrito.

Para comparar el tamaño ó talla de un poro hexagonal con modelos de adsorción de N_2 , usualmente elaborados para evaluar poros cilíndricos, es práctico introducir el parámetro: diámetro equivalente $D=2.10r$, el diámetro de un poro cilíndrico cuya sección tiene la misma área que la sección transversal de un poro hexagonal. Refiriéndose a D la ecuación (4) se convierte en:

$$D = 1.05a\sqrt{\varepsilon} \quad (5)$$

La fracción vacía ε , es fácilmente calculada a partir del volumen vacío, donde este último corresponde al volumen de nitrógeno adsorbido en los Mesoporos,

V_m (cm^3g^{-1} de sólido) medición hecha sobre la isoterma de adsorción de N_2 y corresponde al máximo en el paso de saturación del poro.

Asumiendo una densidad de las paredes porosas o del poro ρ_{SiO_2} , que corresponde a la densidad usual de la sílice amorfa, la expresión de ε se convierte en:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{poro}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{V_{\text{poro}}}{V_{\text{mes}} + \left[\frac{1}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right]} \quad (6)$$

Así, los valores de tamaño del poro para materiales calcinados pueden ser calculados, reemplazando en la ecuación (5) el valor obtenido para ε en la ecuación (6).

El método geométrico también puede ser aplicado para materiales recién sintetizados, es decir aún sin calcinar; en este caso, el volumen ocupado por las micelas es considerado en lugar del volumen de N_2 adsorbido, y se tienen que hacer suposiciones acerca de la densidad de la plantilla micelar.

Al inicio, los métodos geométricos de evaluación del tamaño del poro, evitaban las suposiciones acerca de la densidad de la pared del poro ya que la consideraban una constante. Sin embargo la densidad en la pared del poro varía de acuerdo con el método de síntesis. El porcentaje de espesor, t , de las paredes entre los poros hexagonales esta implícito en el modelo geométrico y puede ser expresado como:

$$t = a - 0.95D \quad (7)$$

Donde 0.95 es el factor requerido para tomar en cuenta la sección hexagonal del poro.

1.15 Fundamento de las técnicas espectroscópicas empleadas.

1.15.1 Espectroscopia de rayos X.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda muy cortas, las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos en los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz.

W. L. Bragg visualizó la difracción de rayos X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado la simple relación conocida como la Ley de Bragg¹⁷:

$$n\lambda = 2 * d_{hkl} * \text{sen}\theta \quad (8)$$

Una técnica común de difracción, consiste en utilizar polvos del espécimen en estudio, el cual consiste de partículas orientadas al azar que están expuestas a una radiación X monocromática. Cada partícula de polvo es un cristal, y teniendo una gran cantidad de éstos con orientaciones al azar, se asegura que algunas partículas estén apropiadamente orientadas, de manera que cada grupo posible de planos de difracción sea capaz de difractarse.

Un cristal, es una disposición simétrica de átomos, iones o moléculas, química y físicamente ordenadas en un modelo tridimensional representativo. Si los centros de las unidades materiales se reemplazan por puntos, el sistema resultante se llama red cristalina ó reticulada. Una red cristalina se divide en partes idénticas llamadas celdas unitarias. La celda unitaria es un paralelepípedo con lados a , b y c ; y ángulos α , β , y γ construida de tal manera que contiene la información mínima necesaria para reproducir, en las tres dimensiones a la red cristalina.

¹⁷ J. L. Keith y H. M. John, Físicoquímica, CECSA, México, 1999. pp. 771-772.

Para que un cristal sea útil para la difracción de rayos X, debe cumplir con las siguientes condiciones:

- Poseer una estructura interna uniforme,
- tener la forma y tamaño adecuado y,
- Ser un monocristal.

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en la siguiente Figura.

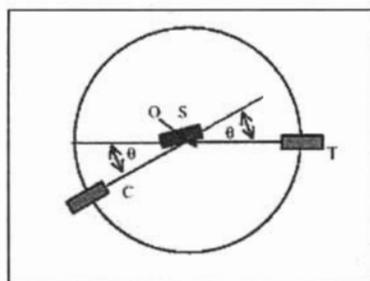


Figura 8. Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X; T= fuente de rayos X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra

Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje, es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos X y el contador son todos coplanares. El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de 2θ se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo θ está acompañada por una rotación del contador n de 2θ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

Como el contador se mueve a una velocidad constante, un medidor gráfica automáticamente las intensidad de los rayos difractados (monitoreados por el contador) como una función de 2θ (ángulo de difracción), el cual se mide experimentalmente. Los picos de alta intensidad que resultan cuando las condiciones de difracción de Bragg se satisfacen por un grupo de planos cristalográficos.

1.15.2 Espectroscopia Infrarroja¹⁸.

La espectroscopia en el infrarrojo, mide los cambios en el estiramiento y flexión que ocurre cuando una molécula absorbe energía electromagnética. Esta interacción involucra procesos como: la absorción y la difusión (*scattering*). Cuando una molécula absorbe o emite un fotón su estado energético cambia; en general, este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula y como un cambio en su estado electrónico, vibracional ó rotacional. Aunque los fotones infrarrojos no tienen suficiente energía como para provocar transiciones electrónicas, si pueden hacer que vibren grupos de átomos con respecto a los enlace que los unen. Al igual que en las transiciones electrónicas, estas transiciones vibratorias corresponden a energías específicas, y las moléculas sólo absorben radiación infrarroja a ciertas longitudes de onda¹⁹.

La posición de una banda de absorción infrarroja se especifica por su longitud de onda (λ) medida en micras (μm). Sin embargo la unidad más empleada es el número de onda ($\bar{\nu}$), que corresponde al número de ciclos (longitudes de onda) de la onda en centímetros. Este numero de onda es simplemente el recíproco de la longitud de onda.

¹⁸ L.G. Wade. Química orgánica, Pearson education, México 1993. pp. 479-586

¹⁹ Op cit [pp. 482]

La frecuencia de vibración de tensión, depende de dos cantidades: las masas de los átomos y la rigidez del enlace. Los átomos más pesados vibran más lentamente que los más ligeros. Por ejemplo, un enlace C-D (*D= Deuterio*) tiene una frecuencia característica menor que un enlace C-H. En un grupo de enlaces con energías similares de enlace, la frecuencia disminuye conforme aumenta el peso atómico. Los enlaces más fuertes, por lo general son más rígidos, y necesitan de mayor fuerza para extenderlos ó comprimirlos. Por ello, vibran más rápidamente que los enlaces más débiles (suponiendo que los átomos tengan masas semejantes). Por ejemplo, los enlaces O-H son más fuertes que los C-H, y los primeros vibran a mayor frecuencia. Los triples enlaces son más fuertes que los dobles enlaces, y por lo tanto, vibran a mayor frecuencia. Igualmente, los dobles enlaces vibran a mayores frecuencias que los enlaces sencillos. En un grupo de enlaces que tienen átomos de masas semejantes, la frecuencia aumenta con la energía del enlace. Aun en el caso de compuestos simples, los espectros infrarrojos contienen muchas absorciones diferentes, y no sólo una absorción por cada enlace. Muchas de esas absorciones se originan en las vibraciones de tensión de la molécula como un todo, o por vibraciones de flexión. En una vibración de flexión, las longitudes de los enlaces permanecen constantes, pero los ángulos de enlace vibran con respecto a sus valores de equilibrio. No todas las vibraciones moleculares absorben radiación infrarroja. Para comprender cuáles lo hacen y cuáles no, se necesita tener en cuenta cómo interacciona un campo electromagnético con un enlace molecular. La clave de esta interacción está en el momento dipolar del enlace. Un enlace con momento dipolar se puede visualizar como una carga positiva y una negativa separadas por un resorte. Si se coloca este enlace en un campo eléctrico (figura 9), se estira ó se comprime, dependiendo de la dirección del campo.

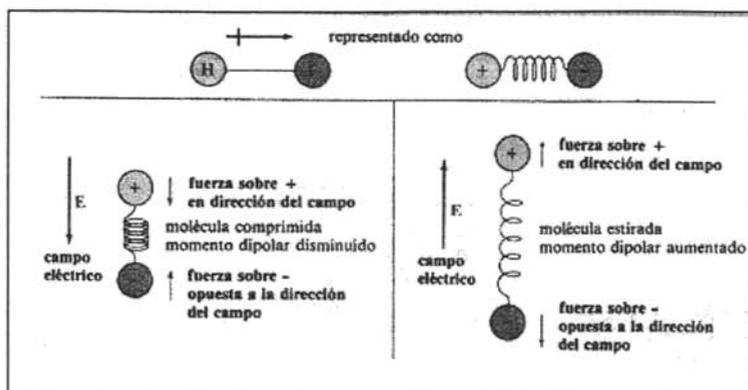


Figura 9. Un enlace con un momento dipolar, como por ejemplo HF, puede estar estirado o comprimido por un campo eléctrico, dependiendo de la dirección de este. Note que la carga positiva se aplica en la dirección del campo eléctrico (E), y la fuerza sobre la carga negativa, en la dirección opuesta.

Uno de los componentes de la onda electromagnética es un campo eléctrico que se invierte rápidamente (E). Este campo extiende y comprime alternadamente un enlace polar, como se muestra en la figura 9. Cuando el campo eléctrico está en la misma dirección que el momento dipolar, se comprime el enlace y disminuye su momento dipolar. Cuando el campo se opone al momento dipolar, el enlace estira y aumenta su momento dipolar. Si esta extensión y compresión alternas del enlace por la onda electromagnética ocurre a la frecuencia de la velocidad natural de vibración de la molécula, se absorberá energía. Las vibraciones de enlace con momentos dipolares generalmente ocasionan absorciones infrarrojas y se dice que son *activas en el infrarrojo*.

Si un enlace es simétrico y tiene momento dipolar cero, el campo eléctrico no interactúa con él. Por ejemplo, el triple enlace del acetileno ($H-C\equiv C-H$) tiene un momento dipolar cero, y sigue siendo cero si se estira ó se comprime. Como la vibración no produce cambio en el momento dipolar, no puede haber absorción de energía. Se dice que esta vibración es *inactiva en el infrarrojo*, y no se observa su

frecuencia característica en el espectro de infrarrojo. La clave de una vibración activa en el infrarrojo, es que la *vibración debe cambiar el momento dipolar de la molécula.*

1.15.3 Evaluación del área superficial.

El área específica y la porosidad, son propiedades importantes en el diseño del catalizador y en catálisis heterogénea. El área total es un criterio importante para los catalizadores sólidos porque ésta determina la accesibilidad de los sitios activos y a menudo está relacionada con la actividad catalítica.

La forma del poro en un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte y gobierna la selectividad en las reacciones catalizadas. Las propiedades, tales como el volumen y tamaño de poro son parámetros importantes a tener en cuenta al diseñar un catalizador selectivo.

La adsorción de gas es usada rutinariamente en la catálisis heterogénea para caracterizar materiales porosos, la adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (77K) es la técnica más usada para determinar área superficial y caracterizar las propiedades de poro.

1.15.4 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear²⁰.

La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR por sus siglas en ingles), es un método espectroscópico de análisis no destructivo y esta relacionada con las discrepancias energéticas entre los estados de spin permitidos en los núcleos atómicos.

²⁰ P. Andrew. Introduction to mineral sciences. Cambridge University Press 1992. pp 82-87

El spin de un núcleo está descrito por I , el cual es llamado el número cuántico de spin. Núcleos con números de masa impares tienen $I = n/2$, donde n es un número entero. Por ejemplo: ^1H ($I = 1/2$), ^{23}Na ($I = 3/2$), ^{27}Al ($I = 5/2$), ^{29}Si ($I = 1/2$).

Los núcleos con números de masa par pero números atómicos impares, tienen valores de I enteros, por ejemplo: ^{14}N ($I = 1$). Si ambos números: de masa y atómico son pares, entonces $I = 0$, por ejemplo: ^{16}O .

Todos los núcleos para los cuales $I \neq 0$, tienen un momento magnético. En la ausencia de un campo magnético externo, los estados de spin de todos los núcleos que tienen la misma energía se conocen como niveles de energía degenerados. Cuando un fuerte campo magnético externo se aplica, este interactúa con el momento magnético del núcleo, divide los niveles de energía en grupos.

Cuando un núcleo con Spin I , se coloca en un campo magnético H_0 , existen $2I + 1$ niveles de energía, separando I , a partir de $-I$ a $+I$. Así cuando $I = 1/2$, el núcleo tiene dos niveles de energía $-1/2$ y $+1/2$ y se comporta como un dipolo magnético; cuando $I \geq 1$, el núcleo tiene más que dos niveles de energía y se comporta como un múltiplo magnético. En esta revisión se considerará principalmente el caso más simple, cuando $I = \pm 1/2$, lo cual incluye el núcleo más importante para estudios mineralógicos, el ^{29}Si . Las diferencias en la energía entre los niveles de energía nuclear están en el rango de frecuencias de radio, y las transiciones entre los estados de spin pueden ser inducidas aplicando un campo de radiofrecuencia a la muestra en un gran campo magnético estático H_0 . Incrementando el campo magnético H_0 , incrementa la diferencia energética entre los estados de spin. La Resonancia Magnética ocurre cuando la radiofrecuencia aplicada ν es igual a $\Delta E/h$, donde ΔE es la diferencia entre los niveles de energía del spin para el núcleo que está siendo estudiado, h es la constante de Planck.

Todos los núcleos de un mismo isótopo en el mismo campo magnético estático H_0 , deben tener la misma frecuencia de resonancia. Sin embargo, la frecuencia de Resonancia exacta depende del ambiente electrónico local del núcleo en particular, debido a que los electrones en la vecindad del núcleo lo escudan o

protegen para hacerlo variar por grados a partir del campo magnético aplicado. Así pues el campo estático experimentado por los núcleos depende de la química local y del ambiente cristalográfico, lo cual puede ser estudiado usando este método nuclear. El "ambiente" en este caso significa los vecinos atómicos íntimos y los siguientes a ser íntimos, los cuales son los primeros responsables del efecto de escudamiento. La espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear, es una técnica para sondear el ambiente de cualquier núcleo isotópico específico, el cual posee un momento magnético.

1.15.4.1 Desplazamiento Químico.

Las frecuencias de resonancia en la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, no son expresadas en términos de energía, pero si como *desplazamiento químico*, que es la diferencia en partes por millón (ppm) entre la frecuencia de resonancia de el núcleo en la muestra y la misma en un núcleo definido como estándar. El desplazamiento químico δ está entonces definido como:

$$\delta = \left[\frac{(v_{muestra} - v_{estandar})}{v_{estandar}} \right] * 10^6 \quad (9)$$

Por ejemplo, en la espectroscopia de ^{29}Si RMN, el estándar usado es tetrametil Silano (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, y el conjunto de rangos de desplazamiento químico para ^{29}Si en varias estructuras de silicatos minerales es a partir de -120 ppm a -60 ppm. Los valores negativos indican un gran efecto de protección del campo externo, valores menos negativos indican una menor protección relacionada a la protección en el estándar. Una menor protección implica que los núcleos experimentan un

gran efecto magnético por parte del campo externo y resuenan a una frecuencia elevada. Cada pico en un espectro de RMN representa al silicio en un ambiente específico, y la intensidad de cada pico es proporcional al número de átomos en este ambiente.

1.15.4.2 Tiempos de relajación de spin “spin relaxation Time”.

En un experimento de RMN un pulso de radiofrecuencia de alto poder se aplica a una muestra que incrementa ligeramente el número de núcleos en el estado de spin de alta energía. El tiempo de relajación es una medida de la relación, en la cual los espines en estado excitado decaen al equilibrio térmico. Debido a las muy pequeñas energías involucradas, esta relajación no es espontánea como en la espectroscopia visible o de infrarrojo, y la emisión de energía de sistema de spin puede ser estimulada por movimientos atómicos locales o moleculares. La fluctuación de los campos magnéticos debidos a estos movimientos permite a la energía magnética ser disipada. Así los tiempos de relajación en si mismos, dependen de los ambientes químicos inmediatos al núcleo y esto puede ser un indicador importante del ambiente estructural. En los silicatos éstos tiempos de relajación pueden variar a partir de microsegundos hasta varios miles de segundos. Una pequeña cantidad de impurezas paramagnéticas, por ejemplo $< 1\% \text{ Fe}^{2+}$; reducen significativamente el tiempo de relajación. Un tiempo de relajación elevado puede ser un problema de consumo de tiempo cuando los espectros son elaborados a partir de un gran número de ciclos pulso - decaimiento, y la información cuantitativa únicamente puede ser extraída a partir del espectro, si al sistema de spin se le permite relajarse entre los ciclos.

El decaimiento en el sistema de spin entre cada pulso de radiofrecuencia se mide en el experimento de RMN como una función del tiempo. Esta información en término de tiempo es transformada vía una computadora interconectada en el dominio de frecuencia (s) para producir el espectro de RMN.

Capítulo 2

2 Preparación y caracterización del silicato mesoporoso tipo FSM-16.

2.1 Consideraciones.

- El procedimiento de síntesis se encuentra dividido en tres partes:
 - la primera es la preparación de un *di silicato de sodio*, al cual se hará referencia en este texto simplemente como “*precursor* y *precursor^{i.s.}*” en este último, el catión trivalente: aluminio, fue incorporado vía in-situ.
 - La segunda parte es la preparación del silicato mesoporoso tipo FSM-16, la cual se llevó a cabo a través de dos subprocesos; el primero de ellos, llamado de “intercambio”; el cual, consiste precisamente en el intercambio iónico de iones Na^+ interlaminares, por iones HDTA^+ ; esto mediante la dispersión del *precursor* ó *precursores*, es decir de las muestras de di silicato de sodio, en una solución 1 N de surfactante catiónico: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (BHDTA). Posteriormente, el segundo subproceso conocido como “condensación”, consiste en plegamiento de la lámina del silicato, alrededor de la plantilla de surfactante para posteriormente llevar a cabo la calcinación del sólido.
 - Finalmente, la tercera parte abarca la Aluminación de muestras que para tal caso fueron asignadas; en este caso la impregnación se realizó vía post-síntesis.
- Una vez que las muestras de silicato mesoporoso fueron impregnadas con aluminio, éstas se etiquetaron y se nombrarán a partir de este punto

como $\text{FSM}_{i,s}^n\text{-16}_c \cdot X$. Donde el término FSM- 16 se refiere al propio silicato mesoporoso con estructura hexagonal altamente ordenada (por sus siglas en inglés *Folded Sheet Mesoporous*) y el entero 16; significa el número de átomos de carbono de la cadena no polar del surfactante, X se refiere la relación molar Si/ Al presente en cada material aluminado El superíndice n hace referencia al número de la muestra. El subíndice $i.s.$ en $\text{FSM}_{750^\circ\text{C}}\text{-16}^{i.s.}$, se refiere al material en el cual el catión aluminio fue incorporado in situ, y como ya se mencionó anteriormente la aluminación se realizó desde la preparación del *precursor* ^{$i.s.$} , el subíndice C, se refiere a la temperatura de calcinación del Material mesoporoso FSM-16 en grados centígrados; este paso fue para la remoción de materia orgánica, en este caso las plantillas de surfactante. Las fuente de aluminio utilizadas para el proceso de impregnación fueron $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$

- Por último, la abreviatura *BHDTA* será usada en este texto para hacer referencia al surfactante catiónico: bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

2.2 Materiales.

- Silica gel; Mallinckrodt Baker Inc. (60-200 mesh)
- Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (BHDTA); Aldrich.
- NaOH y Metanol; J.T. Baker.
- HF Concentrado y H_2O destilada.
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Aldrich.
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Aldrich.
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; J.T. Baker.
- H_2PtCl_6 ; Aldrich.

2.3 Instrumentación.

Los espectros de difracción de rayos X, fueron hechos en un difractómetro SIEMENS D-500 con radiación $\text{Cu K}\alpha$, a una longitud de onda de 1.54060 Å a 20 mA y 45 kV, la compilación de los difractogramas fue hecha en el software *DIFRAC/AT*. El Scanner ó barrido se realizó a partir de 1.5 a 10. A 2θ grados con una variación en 2θ de 0.02 y un intervalo de tiempo de 2 s.

Los espectros de FT-IR fueron obtenidos con un equipo NICOLET, usando una celda con capacidad de programarla a la temperatura deseada en vacío. Los espectros se tomaron a diferentes temperaturas utilizando una rampa de 10 C/min. Antes de adsorber piridina en las muestras, se realizó un pre-tratamiento en vacío, la temperatura de la celda se elevó a 400 C a una velocidad de aproximadamente 10 C/min. La temperatura se mantuvo a 400 C por alrededor de 10 minutos y finalmente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente.

Las propiedades de textura (área superficial y volumen de poro) fueron determinadas a una temperatura de 77 K, con nitrógeno, utilizando una técnica volumétrica convencional en un Sorptometro marca *Quantasorb*. Antes del análisis las muestras previamente calcinadas, fueron colocadas a 200 C a vacío toda la noche. El área superficial fue calculada usando un método fundamentado en la ecuación tipo BET, ésta última, basada en los datos de adsorción en un rango de presiones parciales (P/P_0) de 0.05- 1, el volumen del mesoporo se determinó a partir de la cantidad de N_2 adsorbido, determinado a una relación $P/P_0 = 0.4$. El cálculo de la densidad de la pared del mesoporo fue elaborado usando el método propuesto por Galarneau²¹ y colaboradores.

²¹ A. Galarneau, D. Delphine, F. Di Renzo, F. François. Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. *Catalysis Today* Vol. 68-2001. pp. 191-200

Los espectros de ^{23}Na , ^{29}Si RMN y ^{27}Al RMN, se obtuvieron utilizando un espectrómetro BRUKER 400 MHz. Usando rotores de 4 mm de Zirconio.

2.4 Síntesis.

2.4.1 Obtención del Precursor.

- Para la preparación del di silicato de sodio (*precursor*), la fuente de silicio se disperso en metanol
- Posteriormente se adicionó lentamente NaOH disuelto en agua desionizada, para obtener una relación Si/Na de 1, la mezcla de reacción se deja en reposo por aproximadamente 30 minutos.
- El material resultante, se colocó en una estufa a 100 C, por 24 horas. Posteriormente, el sólido resultante se calcinó a 700 C.

Nota: Para la preparación de los precursores con el metal incorporado in-situ, se realizó el mismo procedimiento solo que a la mezcla de reacción se le agregaron los gramos necesarios de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de metal para obtener relaciones molares de Si: Al = 10.7 y 50.56. El material se colocó en una estufa a 100 C por 24 Hrs. y posteriormente se calcinó a 700 C, 750 C y 800 C

2.4.2 Preparación del FSM- 16 y FSM- 16_{i,s}.

Muestras del di silicato de Sodio, *Precursor* y *Precursor^{i,s}*; Se dispersaron en una solución 1 N de BHDTA. El pH de la solución se ajustó a aproximadamente 9, mediante la adición de HF concentrado. La suspensión con pH controlado, se dejó en agitación por 24 horas a una temperatura de aproximadamente 70 C (Intercambio). Posteriormente, el sólido fue separado de la solución mediante filtración. Al sólido filtrado se le agregaron aproximadamente 40 mL de agua, la solución se dejó nuevamente por 24 hrs a 60 C bajo agitación (Condensación). El

material sólido fue separado de la solución mediante filtración y se dejó secando a temperatura ambiente por aproximadamente 30 hrs. El mecanismo de formación del FSM-16, se encuentra ilustrado en la figura 4, pagina 10.

El ó los materiales resultantes: FSM-16^{i.s.}-700 C y FSM^{n.}-16_{700 C}, se calcinaron a 590 C en flujo de aire con el propósito de remover la plantilla orgánica de BHDTA del mesoporo.

Para investigar el efecto de la impregnación de aluminio sobre la acidez del silicato mesoporoso tipo FSM-16, primero se procedió a caracterizar el material mesoporoso como tal, sin modificación alguna. Posteriormente se caracterizaron las muestras modificadas con aluminio, donde se emplearon dos diferentes vías de aluminación: aluminación vía post-síntesis (humedad incipiente y humedad total) y vía in-situ. Por otra parte, el presente trabajo no solo tiene por objetivo evaluar la vía de aluminación empleada sino que también se muestra y se analiza el efecto de la cantidad de aluminio empleada en la impregnación. Todo ésto, con el fin de presentar y dar a conocer el efecto sobre las propiedades: texturales, superficiales, estructurales y por supuesto de acidez sobre el silicato mesoporoso FSM-16.

2.5 Caracterización del material mesoporoso sin aluminio.

Primeramente se sintetizaron y caracterizaron una serie de materiales mesoporosos no modificados ó puros tipo FSM-16. Estos materiales se elaboraron a partir de un mismo *precursor* y bajo las mismas condiciones. Con la finalidad de mostrar la reproducibilidad del método y hacer una comparación entre las propiedades, respecto a los materiales FSM-16 no modificados y modificados, esto último mediante la impregnación de aluminio vía: post-síntesis é in-situ, técnicas de caracterización tales como: difracción de Rayos X, resonancia magnética nuclear (²⁹Si, ²³Na y ²⁷Al), así como también estudios para la obtención del área superficial tipo BET y parámetros relacionados con la celda unitaria, se llevaron a cabo sobre tres muestras de material FSM-16. Empero, se presenta un

difractograma adicional, con la finalidad comparar los difractogramas cuando las muestras presentan diferente grado de uniformidad y arreglo estructural.

Cabe aclarar en este punto que no solo se sintetizaron 3 muestras, en la figura 1(a) del anexo 2, adicionalmente se presentan 6 difractogramas de rayos X, de algunas otras muestras FSM-16 las cuales fueron impregnadas con aluminio, pero que no fueron incluidas en esta sección.

2.5.1 Difracción de Rayos X –XRD-

Los espectros de difracción de rayos X para varias muestras tipo FSM-16: FSM¹-16_{700 c}, FSM²-16_{700 c}, FSM³-16_{700 c} y FSM⁴-16_{700 c} preparadas de acuerdo al procedimiento de síntesis explicado en la sección experimental, se presentan a continuación:

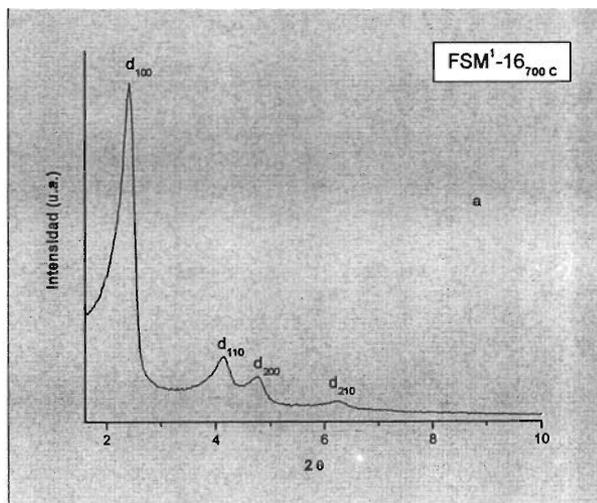


Figura 10(a). Espectro de difracción de rayos X del material FSM¹-16_{700 c} utilizando al surfactante BHDTA como plantilla orgánica.

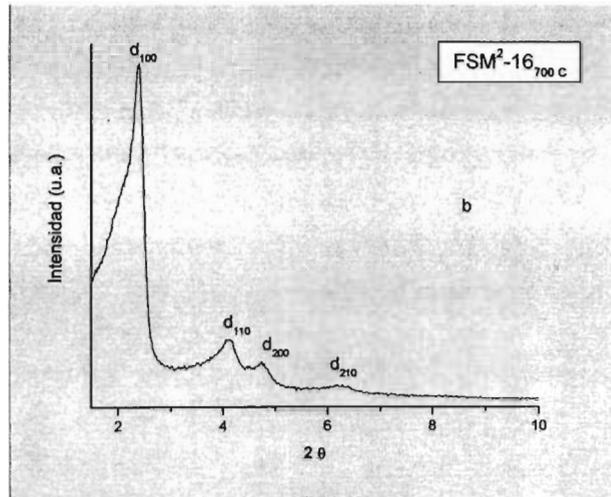


Figura 10(b). Espectro de difracción de rayos X del material FSM²-16_{700 C} utilizando al surfactante BHDTA como plantilla orgánica.

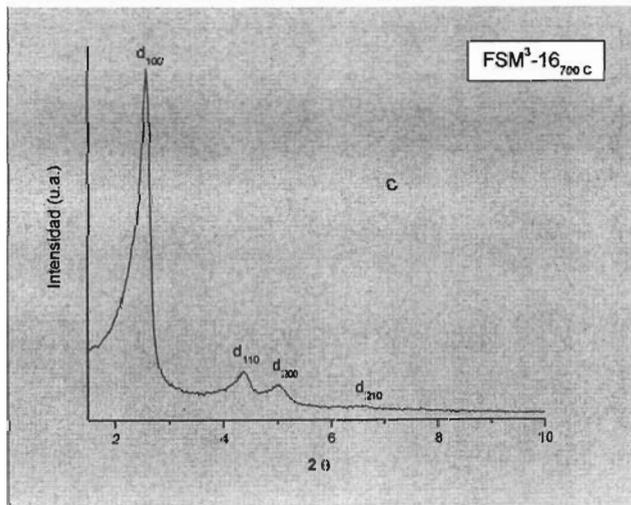


Figura 10(c). Espectro de difracción de rayos X del material FSM³-16_{700 C} utilizando al surfactante BHDTA como plantilla orgánica.

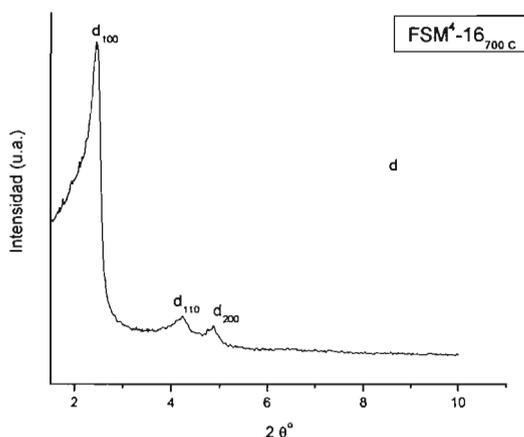


Figura 10(d). Espectro de difracción de rayos X del material FSM⁴-16_{700 C} utilizando al surfactante BHDTA como plantilla orgánica.

En las figuras **10(a)**, **(b)** **(c)** y **(d)**, se observan los espectros de difracción de las muestras cuyos precursores fueron calcinados a 700 C: FSM¹-16_{700 C}, FSM²-16_{700 C}, FSM³-16_{700 C} y FSM⁴-16_{700 C}. Los tres primeros espectros, muestran la presencia de cuatro índices ó picos de difracción: $d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ y $d_{(210)}$; a aproximadamente 2.4; 4.1; 4.7 y 6.2° en 2θ respectivamente. La presencia de estos cuatro índices de difracción, confirma que se trata de un material con estructura porosa, la cual presenta un arreglo hexagonal ordenado de acuerdo a lo publicado por Kresge²² y colaboradores.

Mientras que en la figura **10(d)**, el índice de difracción $d_{(100)}$ es ligeramente más amplio, comparado con aquel en los espectros **(a)**, **(b)** y **(c)**. Este ensanchamiento se encuentra relacionado con la pérdida de uniformidad, la cual se presenta cuando existe una variación en la temperatura de síntesis o en el ajuste de pH ó debido probablemente a un intercambio defectuoso provocado por la competencia

²² C. T Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, E. W. Sheppard. Synthesis of mesoporous materials: liquid crystal templating versus intercalation of layered silicates. Chem. Mater. Vol. 6-1994. pp. 2070

entre el ión Na^+ y el HDTA^+ presentes en la solución. De la misma manera, la desaparición del índice de difracción $d_{(210)}$, en el mismo espectro de difracción, confirman que la muestra $\text{FSM}^4\text{-16}_{700\text{ C}}$ presenta una estructura defectuosa y de menor uniformidad, esto comparado con las tres primeras.

2.5.2 Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.

De acuerdo a la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (10)$$

Y además, a partir de la formula para obtener la constante a_0 para celda unitaria hexagonal, la cual se relaciona con la distancia interplanar $d_{(100)}$ como:

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

Se presentan los siguientes resultados para los índices de orientación $d_{(100)}$, $d_{(110)}$ $d_{(200)}$, y el parámetro de celda a_0 :

Tabla 2. Obtención de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, de 4 materiales tipo FSM-16 puramente silícicos.

Muestra FSM-16	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	Parámetro de celda a_0 (Å)
$\text{FSM}^1\text{-16}_{700\text{ C}}$	36.1648	21.3227	19.3126	41.7595
$\text{FSM}^2\text{-16}_{700\text{ C}}^*$	36.4636	20.9136	18.2358	42.1045
$\text{FSM}^3\text{-16}_{700\text{ C}}$	36.7674	21.5254	18.4646	42.4553
$\text{FSM}^4\text{-16}_{700\text{ C}}$	36.5019	21.1299	18.1739	42.1488

2.5.3 ^{29}Si RMN.

Los espectros de ^{29}Si RMN, para los tres primeros sólidos FSM-16; se muestran en la figura 11. Señales a: -91, -100 y -105 ppm aproximadamente, son asignados a sitios Q^2 ($\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$), grupos silanol germinales; Q^3 ($\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{OH})$), grupos silanol sencillos; y, Q^4 ($\text{Si}^*(\text{OSi})_4$), grupos siloxano respectivamente. Donde los sitios Q^2 y Q^3 derivan en el número de grupos hidroxilo total. Se ha reportado que la concentración de estos grupos hidroxilo (superficiales e internos), obtenida a través de ^{29}Si RMN no es afectada por H_2O adsorbida superficialmente, pero puede variar debido al método de síntesis utilizado para la preparación del material FSM-16; y también depende del método de cálculo utilizado para su estimación.

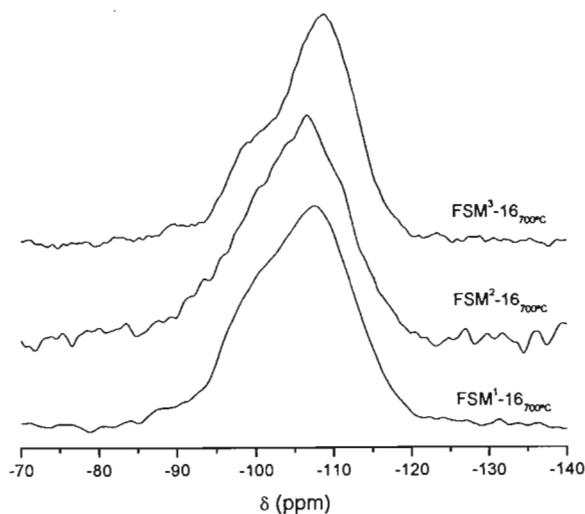


Figura 11. Espectros ^{29}Si RMN, de tres materiales mesoporosos tipo FSM-16 no modificados obtenidos a partir un mismo precursor.

Pese a que las señales en los espectros de ^{29}Si RMN parecieran ser bastantes simétricos, estos son una sumatoria de señales ó picos de las especies de silicio ^{29}Si presentes en el material bajo distintos ambientes químicos, como se mencionó en el párrafo anterior. Para inferir el efecto de traslape en las señales, en la figura 12 se presentan los espectros de ^{29}Si RMN tratados matemáticamente²³ (deconvolucionados).

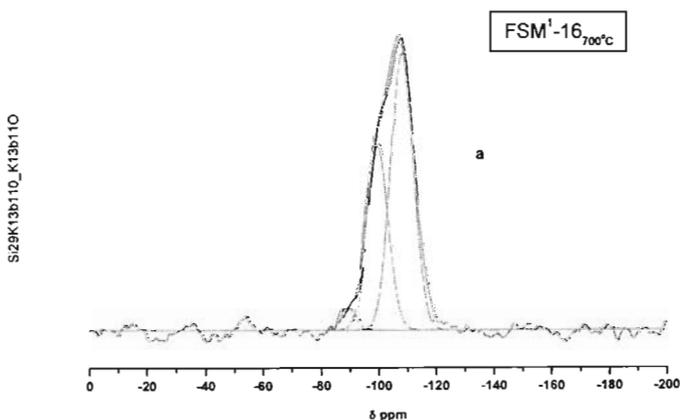


Figura 12(a). Espectro deconvolucionado de ^{29}Si RMN del material mesoporoso FSM¹-16_{700 C} puramente silícico.

²³ Origin[®] V 7.0383-Software, OriginLab Corporation. Northampton MA 01060 USA. 1991-2002.

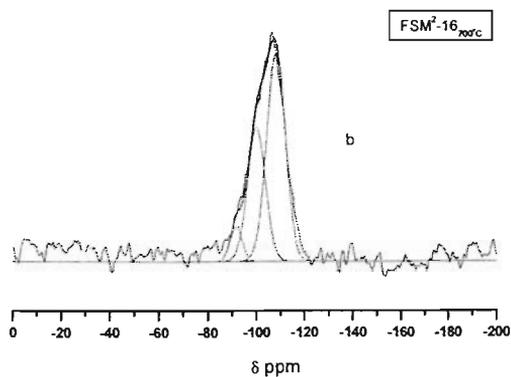


Figura 12(b). Espectro deconvolucionado de ^{29}Si RMN del material mesoporoso FSM²-16_{700 c} puramente silícico.

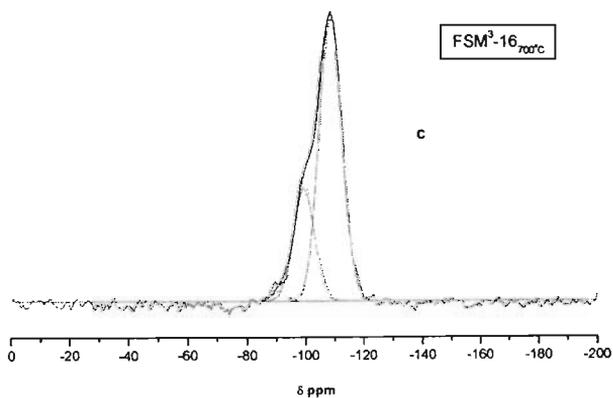


Figura 12(b). Espectro deconvolucionado de ^{29}Si RMN del material mesoporoso FSM³-16_{700 c} puramente silícico.

La cantidad de grupos silanol (SiOH) relativa al total de silicio presente en la muestra, esta determinada basándose en los espectros deconvolucionados de ^{29}Si RMN y está calculada sobre la base de la siguiente ecuación²⁴:

$$\%SiOH_{(mol)} = \left[\frac{2Q^2 + Q^3}{Q^2 + Q^3 + Q^4} \right] * 100\% \quad (12)$$

Generalmente, un material con un alto grado de condensación ó polimerización en la pared del poro, presenta una pequeña cantidad de grupos silanol, por lo que el material presenta una elevada hidrofobicidad o sea baja afinidad y retención hacia las moléculas de agua. Tales estructuras de paredes altamente condensadas, contienen por lo general paredes gruesas.

Sin embargo, la cantidad de grupos silanol solo muestra una débil correlación con el espesor de pared del poro t , demostrando con esto que las estructuras de silicio más altamente condensadas, las cuales como ya mencionó tienen una menor cantidad de grupos silanol, no necesariamente contienen paredes de poro gruesas. Los resultados del porcentaje de grupos silanol totales en cada muestra, se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3. Obtención del porcentaje de grupos SiOH, de 3 materiales tipo FSM-16 puramente silícicos.

Muestra	Q ² (%)	Q ³ (%)	Q ⁴ (%)	SiOH (% mol)
FSM ¹ -16 _{700 C}	4.2	23.7	72.1	32.1
FSM ² -16 _{700 C}	4.4	20.9	74.7	29.7
FSM ³ -16 _{700 C}	2.5	21.3	76.2	26.3

²⁴1. Naoko, T. Takashi y A. Koyano. Investigation of the factors influencing the structural stability of Mesoporous silica molecular sieves. Microporous and Mesoporous Materials, No 59-2003. pp. 43-52.

Como puede notarse en los valores de la tabla 3, las tres muestras presentan una estructura altamente condensada formada principalmente por grupos siloxano, lo cual se refleja al observar estructuras ordenadas en los respectivos espectros de DRX, además al presentar solo una pequeña proporción de grupos silanol, de aproximadamente del 29.4 % en promedio; la estructura silícica del material no pueden ser fácilmente atacadas por moléculas de agua, proceso que se conoce como: hidrólisis, y por lo tanto es de suponerse que no puede destruirse tan fácilmente en medios acuosos, esto debido a su carácter poco hidrofílico.

2.5.4 ^{23}Na RMN

Los espectros de resonancia de ^{23}Na que se presentan en la figura 13, exhibe la presencia de dos señales, centradas aproximadamente a -11.2 y -20.1 ppm. Laperche y colaboradores²⁵ sugirieron que cada estado de hidratación del Na^+ presenta un desplazamiento químico característico. Los autores atribuyeron una capa ó fase de hidratación al pico centrado alrededor de -7 ppm; y la fase deshidratada a -18 ppm. De acuerdo a lo anterior, el pico centrado a -11.2 ppm se atribuye entonces a una capa de hidratación, mientras que el pico a -20.1 ppm se asigna a la fase deshidratada.

²⁵ V. Laperche, J. F. Lambert, R. Prost y J. J. Fripiat, *Journal of Phys. Chem.*, No 94-1990. pp. 8821

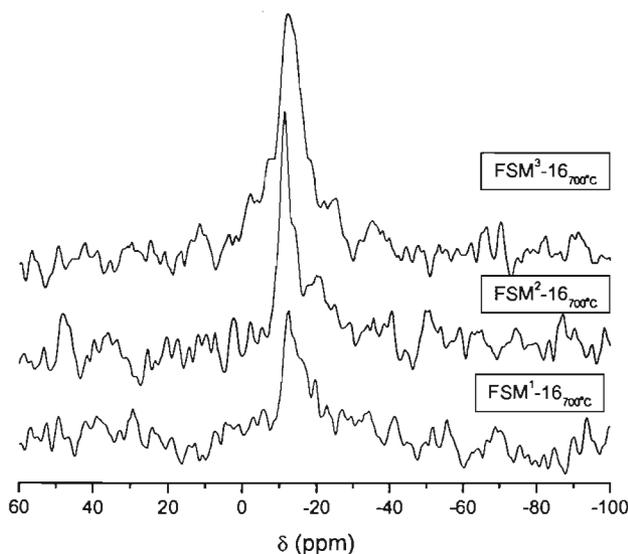


Figura 13. Espectros de ^{23}Na RMN, de tres materiales mesoporosos tipo FSM-16 puramente silícicos.

Además, se ha demostrado que existe una relación directa entre el área bajo la curva que denota la posición del pico ó la señal y el contenido de sodio presente en la muestra de material; por lo tanto la muestra cuyo contenido de sodio es elevado presentará una señal muy intensa. De acuerdo a la intensidad que exhiben las señales de los espectros en la figura 13, se obtuvo el siguiente orden: $\text{FSM}^3\text{-16}_{700\text{C}} > \text{FSM}^2\text{-16}_{700\text{C}} > \text{FSM}^1\text{-16}_{700\text{C}}$ respecto al contenido de sodio.

La presencia de sodio en la estructura, puede llevar al colapso de la misma en condiciones de elevada temperatura; por lo que un bajo contenido de sodio, asegura una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica del material.

2.5.5 Isotermas de adsorción de nitrógeno, área superficial y distribución de poro.

Las isotermas de adsorción de N_2 de tres materiales tipo FSM-16, se muestran en la figura 14. Estas exhiben la forma característica de una isoterma tipo IV de acuerdo con la clasificación IUPAC, y muestran el punto de condensación capilar a aproximadamente una $P/P_0 \sim 0.30 - 0.35$; $0.27 - 0.35$ y $0.25 - 0.30$ en (a), (b) y (c) respectivamente.

Las isotermas de adsorción tipo IV, son típicas de materiales mesoporosos. A presiones relativas P/P_0 bajas, el proceso de adsorción no difiere de lo que ocurre en los materiales macroporosos. A presiones relativas P/P_0 altas, la adsorción en los mesoporos conduce a la formación de capas de adsorción múltiple ó Multicapas.

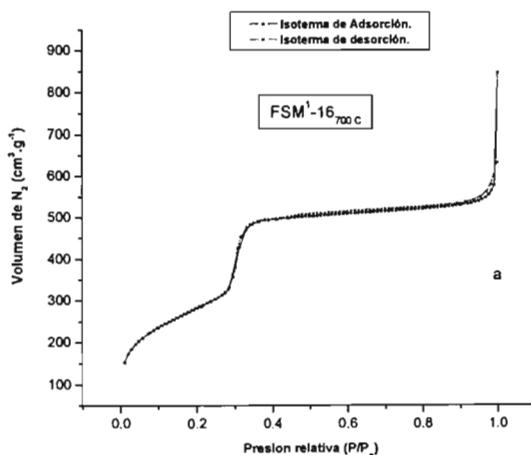


Figura 14(a). Isoterma de adsorción y desorción de N_2 del material FSM¹-16_{700 C} puramente silícico.

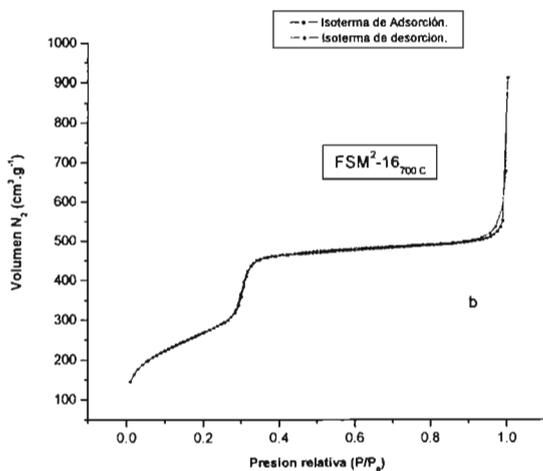


Figura 14(b). Isotherma de adsorción y desorción de N₂ del material FSM²-16_{700 c} puramente silícico.

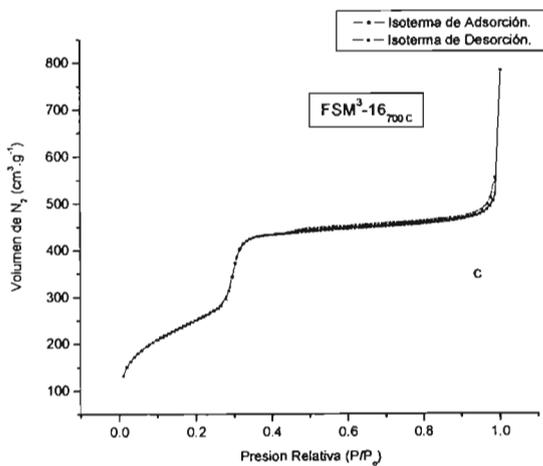


Figura 14(c). *Isoterma de adsorción y desorción de N₂ del material FSM³-16₇₀₀ C puramente silícico.*

Una importante característica que está implícita en el proceso de adsorción, es que la desorción del propio adsorbato (N₂) después de la saturación, la cual es el proceso opuesto a la adsorción, toma lugar a presiones relativas más bajas que la condensación capilar, esto debido a la forma geométrica del poro dando lugar a una bifurcación entre ambas curvas de adsorción y desorción, esta característica se traduce mediante un parámetro conocido como histéresis. La histéresis esta usualmente atribuida a una diferencia en el tamaño de la boca ó entrada del poro y el cuerpo del mismo.

Las graficas de (a), (b) y (c) en la figura **14**, presentan una histéresis muy reducida, y se aproxima a una del tipo H4 de acuerdo a la clasificación IUPAC. En una histéresis del tipo H4 los poros tienen un tamaño y forma uniforme. Además, la variación entre las presiones de las curvas de adsorción y desorción corresponde a los valores esperados para poros cilíndricos con diámetro constante.

Tabla 4. *Obtención de parámetros relacionados con el mesoporo y área superficial tipo BET de 3 materiales tipo FSM-16 puramente silícicos.*

<i>Muestra FSM- 16</i>	<i>Volumen mesoporoso. (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Área superficial BET. (m².g⁻¹)</i>	<i>Diámetro de poro. (Å)</i>	<i>Espesor de la pared del poro. (Å)</i>
<i>FSM¹-16₇₀₀ C</i>	0.768	911.4733	34.7698	8.7281
<i>FSM²-16₇₀₀ C</i>	0.713	866.3283	34.5482	9.2836
<i>FSM³-16₇₀₀ C</i>	0.67	804.8978	34.4088	9.7668

La inflexión pronunciada en las tres isotermas de la figura **14**, en el intervalo de presión relativa $P/P_0 \sim 0.3$ a 0.35 , es característica de una distribución de poro estrecha, como se muestra en la figura **15**.

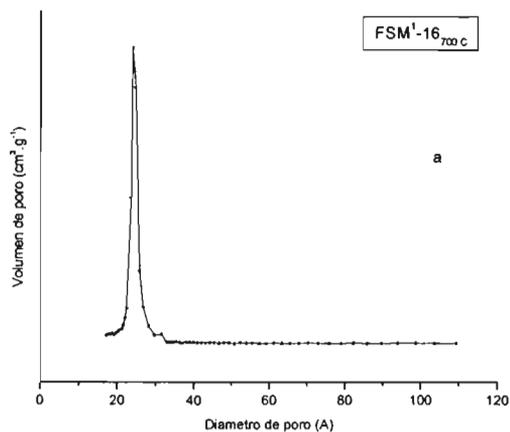


Figura 15(a). Distribución de poro que presenta el material mesoporoso FSM¹-16_{700 c} puramente silícico.

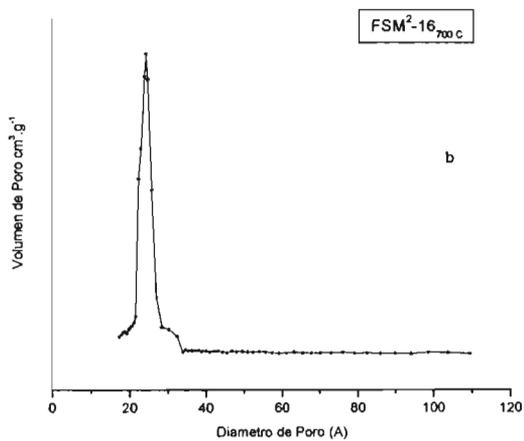


Figura 15(b). Distribución de poro que presenta el material mesoporoso FSM²-16_{700 C} puramente silícico.

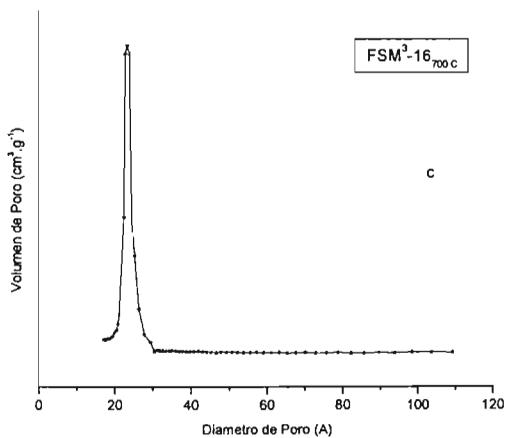


Figura 15(c). Distribución de poro que presenta el material mesoporoso FSM³-16_{700 C} puramente silícico.

2.6 Discusión de la preparación y caracterización del silicato Mesoporoso tipo FSM-16

A partir de los resultados obtenidos, se pueden hacer las siguientes observaciones pueden: los resultados DRX mostraron que se obtuvieron materiales con un arreglo hexagonal ordenado, ésto evidenciado por la presencia de las cuatro reflexiones características $d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ y $d_{(210)}$, en tres de los cuatro difractogramas; tales señales como se mencionó anteriormente, están de acuerdo con lo reportados en la literatura. Una de las diferencias en el arreglo geométrico entre una estructura, silica y un tetraedro de silicio aislado, es que dentro de la estructura la longitud del enlace entre los átomos de silicio y de oxígeno enlazantes, es en promedio más larga por aproximadamente 0.025 Å comparado con la longitud del enlace Si-O de un tetraedro aislado. Además, el ángulo del enlace O-Si-O en una estructura silícica es ligeramente más pequeño que el valor en un tetraedro aislado. Esto sugiere que los átomos de silicio en la estructura del FSM-16 se encuentran desplazados de los centros del tetraedro, mas allá de los átomos de oxígeno puente ó enlazantes Si-O-Si, esto como resultado de la repulsión entre dos átomos de silicio.

De los resultados obtenidos por resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , se observó que se trató de materiales con un elevado grado de condensación ó polimerización en la estructura, ésto demostrado por el elevado predominio en la proporción de silicio Q^4 ó grupos Siloxano, sobre Q^3 y Q^2 presentes en cada muestra, por consiguiente el porcentaje de grupos OH's en cada una de las muestras es relativamente bajo y por tanto las muestras poseen un bajo carácter hidrofílico. Debido a que la concentración de grupos silanol depende de la vía por la cual se remueven las plantillas de surfactante, las sílices mesoporosas calcinadas en este

caso el FSM-16 poseen una baja concentración de grupos silanol²⁶, consecuencia de la condensación de los grupos silanol a elevadas temperaturas. Si la plantilla de surfactante se remueve por medio de una extracción con solventes, entonces la superficie mesoporosa es rica en grupos silanol, con una superficie cubierta cerca del 100%.

La resonancia magnética nuclear de ²³Na nos mostró que existe sodio presente en la muestra, el cual se encuentra en un ambiente químico principalmente hidratado. Estos materiales presentaron áreas superficiales elevadas, en promedio de alrededor de 850 m².g⁻¹, con espesores de pared de aproximadamente 10 Å. y diámetros de poro de aproximadamente 35 Å; con una distribución en el tamaño del mesoporo estrecha como se mostró en la figura 15.

Por lo que se afirma a partir de las observaciones y resultados presentados, que el material obtenido es parte de la familia de silicatos mesoporosos del tipo FSM-16. Es importante hacer notar que estos materiales silícicos por si solos no presentan acidez significativa Brønsted y Lewis, es por este motivo que el estudio de la modificación del silicato mesoporoso vía impregnación de aluminio, se llevo a cabo en el presente trabajo y los resultados se presentan en secciones posteriores.

²⁶ Y. Chia-Ming y J. Chao, Functionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica. .Journal of the Chinese Chemical Society, Vol. 51-2002. pp. 574

Capítulo 3

3 Efecto de la Incorporación de aluminio.

3.1 Efecto de la aluminación vía post síntesis por método humedad incipiente.

En este capítulo, se analiza el efecto de la incorporación de aluminio en la estructura y la acidez del silicato mesoporoso FSM-16, para tal caso siete muestras de material obtenidas a partir de un mismo precursor de las que presentaron en la sección anterior: *Caracterización del material mesoporoso sin aluminar*, y que hasta este punto ya fueron caracterizadas y se concluyó que estas pertenecían a la familia de los silicatos tipo FSM-16 con alto orden y uniformidad en su estructura, donde esta última presentaba un arreglo hexagonal, y que debido al diámetro de poro fueron clasificados precisamente como mesoporosos etc., fueron utilizadas para impregnar con el metal en diferente concentración (% peso) de aluminio sobre 100 g de soporte, por el método de humedad incipiente.

Como ya se había mencionado anteriormente, la fuente del metal provino de los siguientes compuestos: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Aunque cabe aclarar que únicamente se presenta una breve descripción de los resultados obtenidos de la impregnación a partir de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como fuente de metal, ya que los resultados al impregnar con este último, no fueron del todo satisfactorios, como se mostrará posteriormente.

3.2 Aluminación po método de humedad incipiente.

- Se pesaron las cantidades del material silícico tipo FSM-16 en gramos, al igual que la cantidad necesaria de aluminio, de acuerdo con los cálculos previamente realizados, esto para obtener la relación Si/Al deseada. Las fuentes de aluminio, como ya se mencionó fueron $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$.
- Los gramos de la sal de aluminio, se disolvieron en aproximadamente 0.5 mL de agua desionizada[¶]. Posteriormente esta solución, se agregó a las muestras de FSM-16.
- Las muestras una vez impregnadas, se secaron a temperatura ambiente por 24 hrs y posteriormente se calcinaron 590 C bajo una atmósfera de aire seco. Existen variaciones respecto a la técnica empleada en el proceso de aluminación, éstas serán expresadas oportunamente.

[¶] El volumen de agua utilizada, esta de acuerdo con el volumen de poro del material para lograr la humedad incipiente.

3.3 Caracterización.

Se utilizaron técnicas de caracterización tales como: difracción de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear (^{29}Si , y ^{27}Al), estudios para la cuantificación y calificación del tipo de acidez, así como también estudios de adsorción de N_2 para obtención del área superficial tipo BET y parámetros relacionados con la celda unitaria. En la siguiente tabla se presenta la fuente de metal, la relación molar Si/Al obtenida, así como el solvente utilizado para la modificación de las muestras FSM-16.

Tabla 5. Resumen del proceso de aluminación vía post-síntesis, sobre 7 materiales tipo FSM-16.

<i>Muestra</i>	<i>Al Impregnado. (%)</i>	<i>Relación molar. Si/ Al</i>	<i>Fuente del metal.</i>	<i>Solvente.</i>
<i>FSM¹-16_{700°C}</i>	5	4.53	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM²-16_{700°C}</i>	1	22.99	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM³-16_{700°C}</i>	5	4.41	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM⁴-16_{700°C}</i>	10	2.27	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM⁵-16_{700°C}</i>	5	4.36	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM⁶-16_{700°C}</i>	1.7	13.87	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada
<i>FSM⁷-16_{700°C}</i>	10	2.29	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Agua desionizada

3.3.1 Difracción de rayos X.

La comparación entre los espectros de difracción de rayos X, de las muestras de FSM-16 antes y después de la aluminación se presenta en la figura 16. Se presenta los difractogramas correspondientes a las muestras: FSM¹-16_{700 C} ·5% Al, FSM²-16_{700 C} ·1% Al, FSM³-16_{700 C} ·5% Al, FSM⁴-16_{700 C} ·10% Al, FSM⁵-16_{700 C} ·5% Al, FSM⁶-16_{700 C} ·1.7% Al, FSM⁷-16_{700 C} ·10% Al.

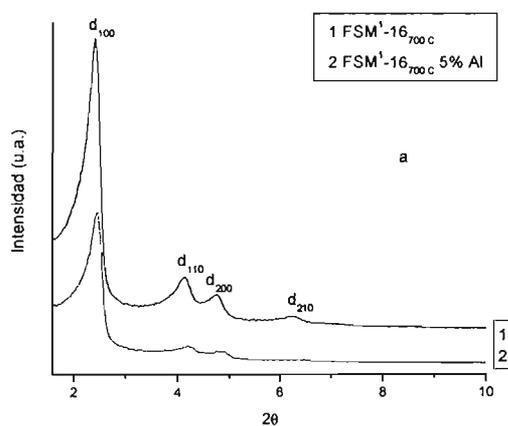


Figura 16(a). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM¹-16_{700 C} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

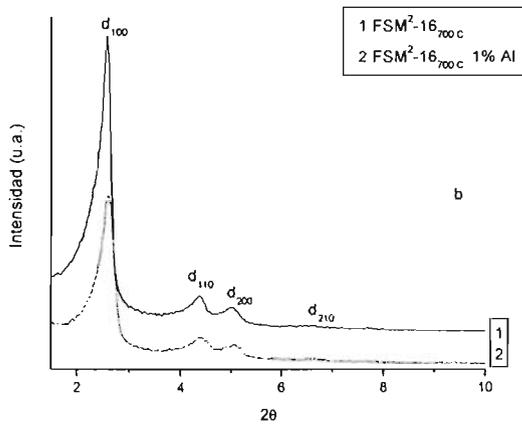


Figura 16(b). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM²-16_{700c} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

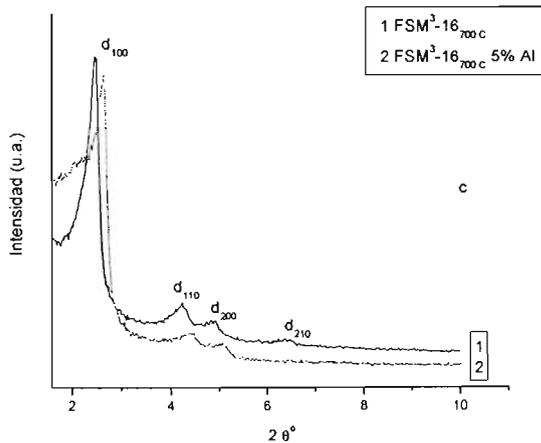


Figura 16(c). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM³-16_{700c} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

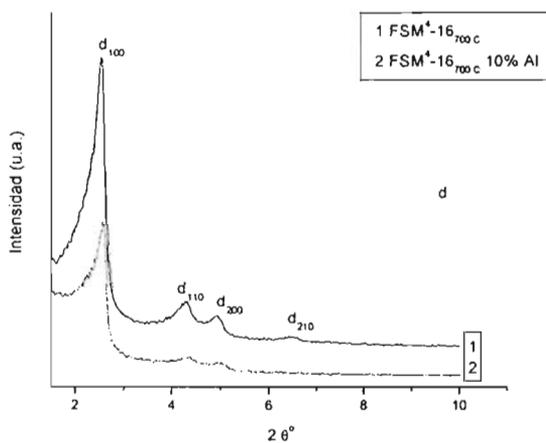
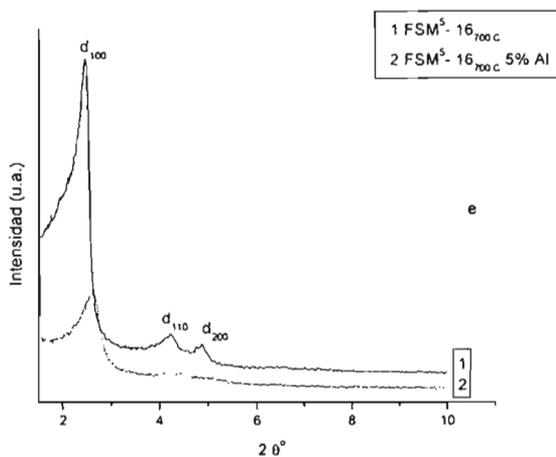


Figura 16(d). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM^A-16_{700c} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.



Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

Figura 16(e). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM⁶-16_{700 C} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

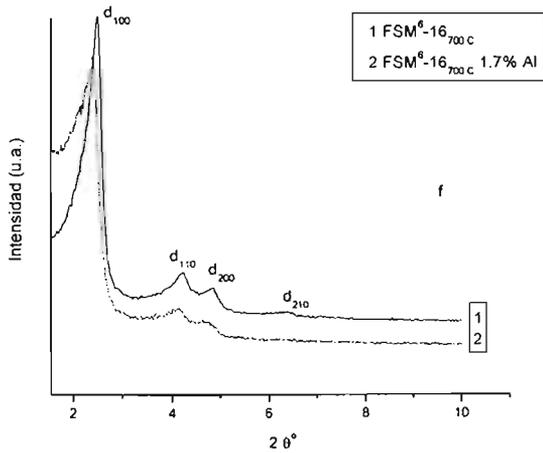


Figura 16(f). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM⁶-16_{700 C} antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

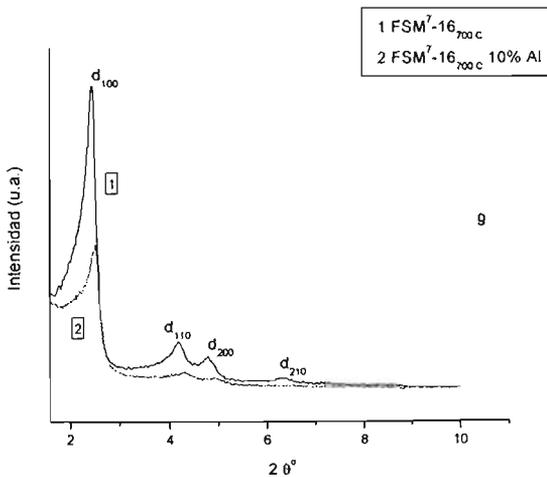


Figura 16(g). Comparación de difractogramas de rayos X, del material FSM¹-16₇₀₀ c antes y después de la modificación con aluminio por el método de humedad incipiente.

Los espectros de Rayos X de la figura **16(a)**, **(b)**, **(c)**, **(d)**, **(f)** y **(g)** etiquetados con un número 2, muestran tres de los cuatro índices de difracción característicos de un material mesoporoso con arreglo hexagonal. Cabe destacar que aunque las reflexiones $d_{(100)}$, $d_{(110)}$, y $d_{(200)}$ se mantuvieron después de la aluminación, estas sufrieron un decaimiento en intensidad de la señal, lo cual indicó que las estructuras Mesoporosas en estos materiales, se desordenaron ligeramente después de la introducción de aluminio comparado con las curvas etiquetadas con el número 1, las cuales corresponden a las muestras de FSM-16 puramente silícicas sin aluminar. Shigeno²⁷ y colaboradores introdujeron el aluminio desde la Kanemita para producir el KSW-2 sin embargo, no lograron obtener una estructura ordenada. Otros autores^{28,29} al introducir aluminio en la estructura de la MCM-41 de la misma manera no lograron obtener Mesoestructuras hexagonales ordenadas. En nuestro caso es importante remarcar que la incorporación del aluminio en la estructura provocó solo un ligero decaimiento en la regularidad de la estructura, sin embargo el hecho de distinguir claramente 3 de los 4 índices atribuidos a una estructura porosa con arreglo hexagonal, indican que el orden se conservó en un alto grado. Mientras tanto, el espectro de la figura **16(e)** muestra claramente la reflexión correspondiente al índice de orientación $d_{(100)}$, empero los índices de difracción $d_{(110)}$ y $d_{(200)}$ se encuentran traslapados.

²⁷ T. Shigeno, K. Inoue, T. Kimura, N. Katada, M. Niwa, y K. J. Kuroda, Journal. Mater. Chem., No. 13-2003. pp. 883

²⁸ M. Robert. Journal of Phys. Chem. B, No. 104-2000. pp. 8279

²⁹ S. C. Shen, y S. J. Kaki. Journal of Phys. Chem. B, No. 103-1999. pp. 8870

3.3.2 Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.

La siguiente tabla presenta los valores relacionados a los índices de orientación ó difracción, así como también el parámetro de celda del mesoporo a_0 .

Tabla 6. Comparación de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, entre materiales tipo FSM-16, antes y después de la modificación con aluminio.

Muestra FSM-16	Al Impregnado. (%)	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	P. de celda a_0 (Å)
FSM¹-16₇₀₀C		36.4778	21.2233	14.1528	42.1201
FSM²-16₇₀₀C	-	34.2359	20.2572	17.7357	39.5322
FSM³-16₇₀₀C	-	33.6937	19.7964	17.5195	38.9061
FSM⁴-16₇₀₀C	-	35.0305	20.4376	17.8739	40.4497
FSM⁵-16₇₀₀C	-	35.9067	20.9291	18.1735	41.4614
FSM⁶-16₇₀₀C	-	35.5954	20.8231	18.2430	41.1021
FSM⁷-16₇₀₀C	-	35.8848	21.1218	18.4718	41.4362
FSM¹-16₇₀₀C	5	35.8848	20.8231	18.0935	41.4362
FSM²-16₇₀₀C	1	33.9724	20.2025	17.4056	39.2280
FSM³-16₇₀₀C	5	35.5954	20.8231	17.9465	41.1021
FSM⁴-16₇₀₀C	10	34.7547	20.2502	17.6595	40.1313
FSM⁵-16₇₀₀C	5	34.2359	-	-	39.5322
FSM⁶-16₇₀₀C	1.7	36.4778	21.3562	18.3999	42.1210
FSM⁷-16₇₀₀C	10	35.8848	20.4376	17.9465	41.4362

Si se comparan los valores del parámetro de celda a_0 de los materiales antes y después de impregnar en la mayoría de los casos se observa que éste valor disminuye, lo cual se puede explicar por un ensanchamiento de las paredes del mesoporo, lo cual le confiere estabilidad al material. Aunque cabe aclarar que no

se observó una tendencia entre la variación de a_0 y la cantidad de metal impregnado.

3.3.3 ^{29}Si RMN.

La figura 17, presenta el espectro de ^{29}Si RMN de la muestra FSM¹-16_{700 c} impregnada con aluminio al 5% (p/p), a partir del compuesto: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, para obtener una relación molar Si/Al de 4.53.

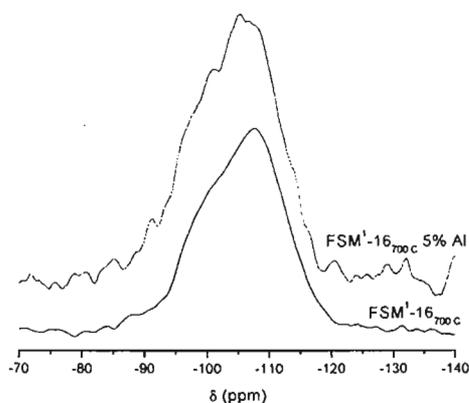


Figura 17. Comparación de los espectros de ^{29}Si RMN de la muestra FSM¹-16_{700 c}, antes y después de modificarla con aluminio (Si/Al= 4.53).

Con el objetivo de investigar el efecto de la impregnación de aluminio sobre las propiedades estructurales del silicato mesoporoso FSM-16, principalmente sobre el cambio del ambiente químico de ^{29}Si ; en la figura 18, se muestra el espectro deconvolucionado de ^{29}Si RMN de la muestra FSM¹-16_{800 c} · 5% Al, y en la tabla 7, se resume la proporción de los diferentes ambientes químicos del ^{29}Si .

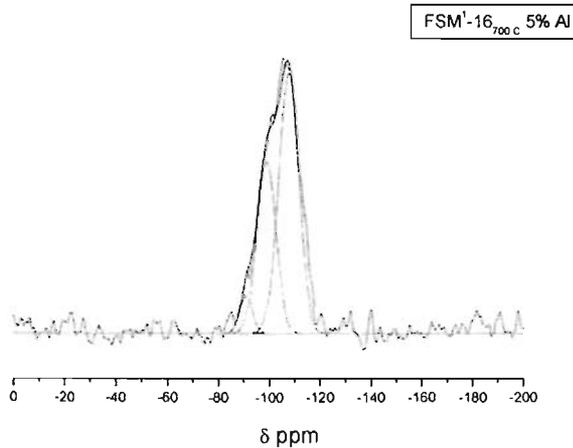


Figura 18. Espectro ^{29}Si RMN deconvolucionado de la muestra $\text{FSM}^1\text{-16}_{700\text{C}}$, modificada al 5% con aluminio ($\text{Si/Al} = 4.53$).

Tabla 7. Proporción de los diferentes ambiente químicos en los cuales se encuentra el ^{29}Si en un material FSM-16 modificado con aluminio al 5%.

Muestra	Relación	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
FSM- 16	Si/Al	(%)	(%)	(%)
$\text{FSM}^1\text{-16}_{700\text{C}}\cdot 5\%$	4.53	5.1	22.3	72.6

La incorporación del aluminio dentro de la estructura del silicato provocó un desplazamiento de 1.2 ppm de la señal Q^4 hacia campo bajo, lo cual también fue reportado por Shigeno y colaboradores, sin embargo después de efectuar la deconvolución, observamos que el porcentaje en la contribución de los Q's no varió significativamente respecto de las muestras analizadas sin aluminio (Tabla 3). Alrededor de un 28% de los tetraedros de silicio se encuentra unido a un átomo de aluminio, donde este último puede encontrarse coordinado tetra, penta ó hexaédricamente, esto vía un oxígeno compartido como se muestra en la figura 34.

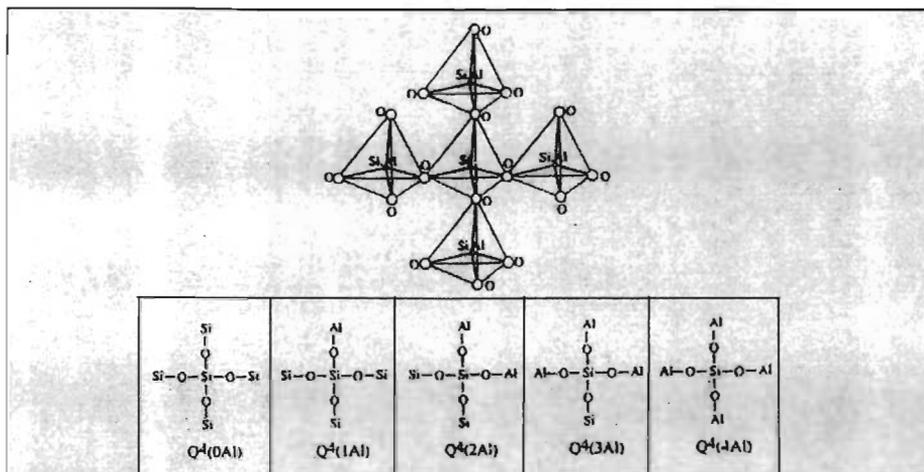


Figura 19. Cada tetraedro de silicio en la estructura, puede estar conectado a cuatro tetraedros adyacentes esto v/a una esquina compartida. Estos tetraedros adyacentes pueden contener átomos de silicio o aluminio, dando la siguiente nomenclatura Si(nAl), n puede ser 0,1,2,3 ó 4.

3.3.4 ²⁷Al RMN.

Los espectros de ²⁷Al RMN, de los materiales mesoporosos FSM¹-16₇₀₀ C, FSM²-16₇₀₀ C, FSM³-16₇₀₀ C, FSM⁴-16₇₀₀ C, FSM⁵-16₇₀₀ C, FSM⁶-16₇₀₀ C y FSM⁷-16₇₀₀ C, impregnados con 5%,1%,5%,10%,5%,1.7% y 10% de aluminio respectivamente, se presentan a continuación:

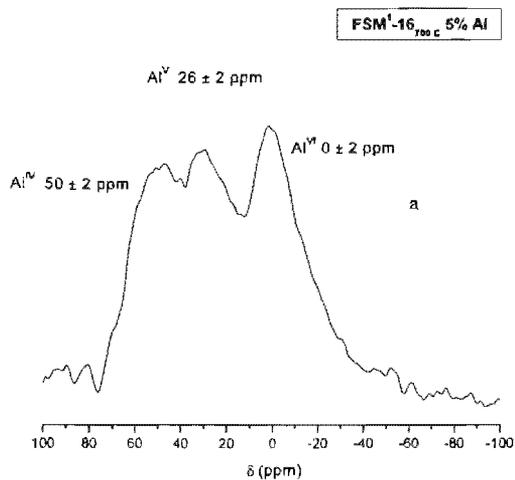


Figura 20(a). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM¹-16_{700 C}, modificado con aluminio.

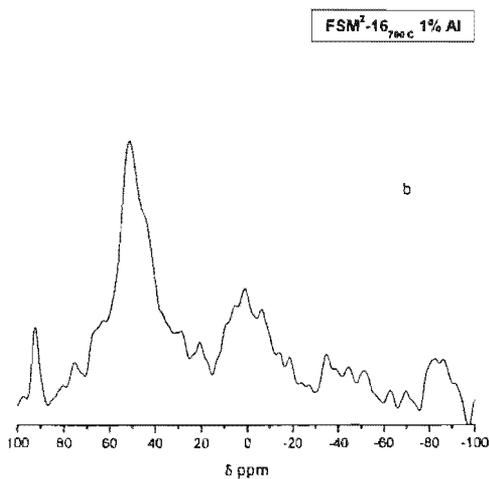


Figura 20(b). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM²-16_{700 C}, modificado con aluminio.

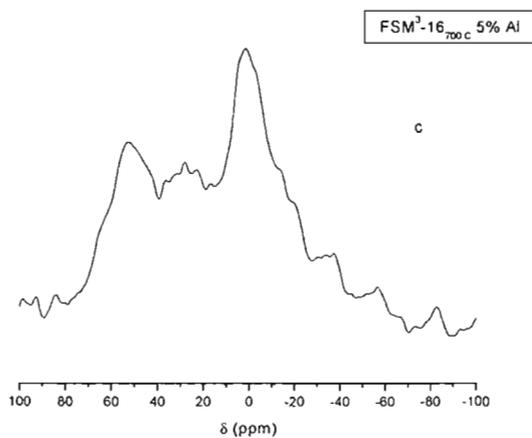


Figura 20(c). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM³-16_{700 c}, modificado con aluminio.

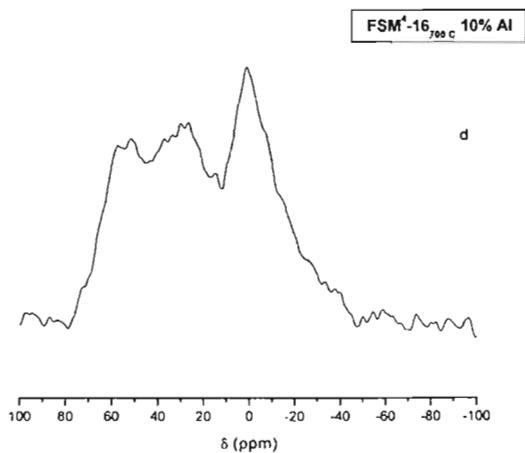


Figura 20(d). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM⁴-16_{700 c}, modificado con aluminio.

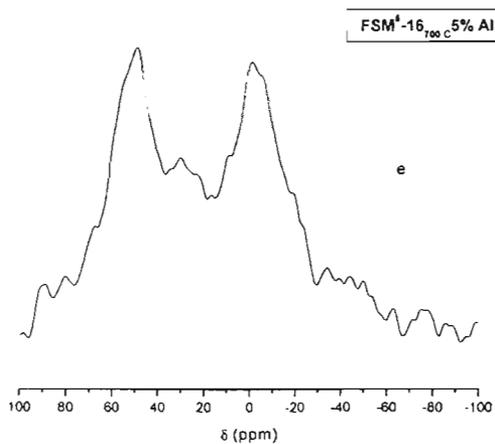


Figura 20(e). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM⁵-16_{700 C}, modificado con aluminio.

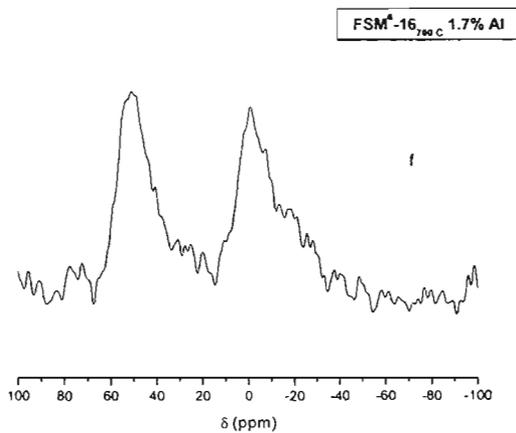


Figura 20(f). Espectro de ²⁷Al RMN del material FSM⁶-16_{700 C}, modificado con aluminio.

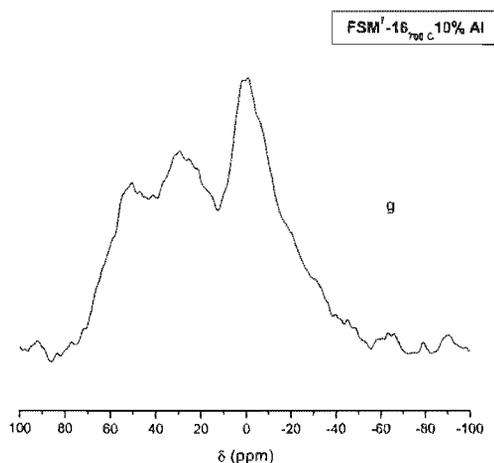


Figura 20(g). Espectro de ^{27}Al RMN del material FSM⁷-16₇₀₀ C, modificado con aluminio.

Los siete espectros de ^{27}Al MNR de las muestras de material mesoporoso que se exhiben en la figura 20(a), (b), (c), (d), (e), (f) y (g); presentan dos señales a aproximadamente un δ de 50 ± 2 ppm y 0 ± 2 ppm, los cuales pueden ser asignados a especies de aluminio coordinado: tetraédrica y hexaédricamente en ese respectivo orden.

La especie de aluminio que se encuentra en un ambiente tetraédrico (fase tetraédrica) AlO_4 , esta unida de forma covalente a cuatro átomos de silicio vía enlaces de oxígeno, y también se le conoce como aluminio estructural. Mientras que a la especie de aluminio coordinado de forma hexaédrica ó en fase octaédrica (AlO_6) se le conoce como aluminio no estructural y posiblemente es el responsable de la formación de los sitios ácidos de Lewis. La presencia de un pico adicional a δ de 26 ± 2 ppm puede ser asignado a la especie de aluminio coordinado pentaédricamente, el cual es una interfase entre la estructura de un aluminosilicato tetraédrico y una fase de una alúmina octaédrica; cabe aclarar que la naturaleza de esta especie en estado de coordinación 5, aún continua bajo investigación.

Los tres estados de coordinación del aluminio, descritos en el párrafo anterior se encuentran ilustrados en la figura 21.

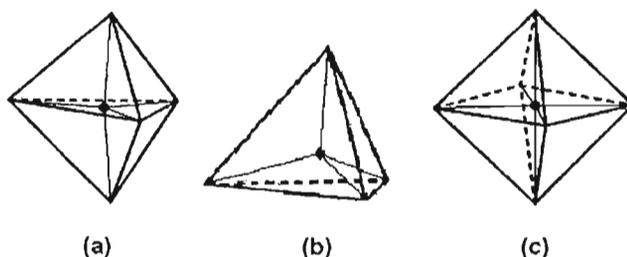


Figura 21. Representación grafica de los 3 tipos de coordinación del ^{27}Al presentes en el material FSM-16. (a) aluminio coordinado pentaédricamente (bi-pirámide trigonal). (b) aluminio tetracoordinado (pirámide trigonal ó tetraedro) y (c) aluminio coordinado hexaédricamente (bi-pirámide tetragonal)

La tabla 8 muestra los porcentajes relativos de los 3 tipos de aluminio y su coordinación, esto a partir de la deconvolución de los espectros.

Tabla 8. Proporción de los diferentes estados de coordinación en los cuales se encuentra el ^{27}Al en 7 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Muestra FSM- 16	Al Impregnado. (%)	Al^{IV} (%)	Al^{V} (%)	Al^{VI} (%)	$\text{Al}^{\text{V}}/\text{Al}^{\text{VI}}$
FSM ¹ -16 ₇₀₀ C	5	43.4931	29.0075	43.4931	1
FSM ² -16 ₇₀₀ C	1	63.9674	2.1665	33.8660	1.8888
FSM ³ -16 ₇₀₀ C	5	33.5955	19.5901	46.8142	0.7176
FSM ⁴ -16 ₇₀₀ C	10	25.6920	28.1286	46.1793	0.5563
FSM ⁵ -16 ₇₀₀ C	5	39.7429	21.7247	38.5323	1.0314
FSM ⁶ -16 ₇₀₀ C	1.7	48.9104	3.2284	47.8611	1.0219
FSM ⁷ -16 ₇₀₀ C	10	25.4118	31.1279	43.4602	0.5847

En la figura **20** y tabla **8**, se observa que independientemente de la fuente de aluminio utilizada, las muestras impregnadas con 1 y 1.7 % y con una relación molar Si: Al de 6.93 y 11.5 respectivamente, presentan una mayor proporción de aluminio tetracoordinado que octaédrico, apareciendo solamente pequeñas cantidades de pentacoordinado. La proporción de aluminio pentacoordinado incrementa con el porcentaje de aluminio impregnado por lo que las muestras conteniendo 5% de aluminio presentan alrededor de 20% al 30% de aluminio pentacoordinado en tanto que las muestras conteniendo 10% exhiben aproximadamente un 31% de aluminio pentacoordinado.

Es interesante hacer notar que las muestras que fueron impregnadas con 1 y 1.7% de aluminio, con la relación Si/Al mayor; presenten el porcentaje más elevado de aluminio tetracoordinado, estos resultados al parecer confirman que la inestabilidad del aluminio tetracoordinado ó estructural incrementa conforme el contenido de aluminio a impregnar lo hace. Sin embargo Corma³⁰ y colaboradores mostraron que conforme la cantidad de aluminio impregnado disminuía la actividad catalítica lo hacia de igual manera. La inminente inestabilidad del aluminio estructural ó tetraédrico, deriva de los efectos de repulsión de carga descritos por la regla de Löwenstein:

- Cuando dos iones aluminio se encuentran enlazados por el mismo átomo de oxígeno, al menos uno de ellos debe estar coordinado a más de cuatro átomos de oxígenos; en un estado de coordinación 5 ó 6.

Como resultado, la relación mínima Si: Al en una estructura puramente tetraédrica es 1/1. Sin embargo no solo los efectos de repulsión de carga son los responsables de la formación de la especie de aluminio octaédrico. La

³⁰ A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzales-Alfaro. *Journal of Catalysis*, No.159 -1996.

dealuminación ó salida de aluminio estructural hacia la superficie, es un proceso bien conocido en zeolitas y aluminosilicatos.

Esta puede ser inducida mediante la calcinación en presencia de vapor de agua (hidrólisis) ó amoníaco, la reacción con cloruros, por ejemplo: SiCl_4 ; la reacción con agentes quelantes ó mediante el lavado del material con ácidos³¹. Sin embargo, el agua es probablemente el agente responsable de la dealuminación estructural durante la calcinación de este tipo de materiales: FSM-16 ó MCM-41.

3.3.5 Espectro FT-IR -adsorción de piridina-

La figura 22, muestra los espectros de adsorción de Piridina de los materiales: FSM¹-16_{700C}, FSM²-16_{700C}, FSM⁴-16_{700C}, FSM⁶-16_{700C}, FSM⁷-16_{700C}; impregnados con 5%, 1%, 10%, 1.7% y 10% de aluminio, respectivamente. Cabe aclarar que existió un proceso de pre-tratamiento del Material, la temperatura de la celda que contenía la muestra del material, se elevó a 400 C por aproximadamente 20 minutos y posteriormente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, con el propósito de eliminar impurezas del material.

Las vibraciones en el espectro de IR, a aproximadamente $1443 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ en los espectros de la figura 22(a), (b), (c), (d) y (e), son atribuidos a sitios ácidos tipo Lewis. Los sitios ácidos tipo Brønsted, están presentes en el material modificado, a una frecuencia de 1545 cm^{-1} aproximadamente. Pero como puede notarse claramente en los espectros, los materiales no presentan una cantidad significativa de estos sitios ácidos.

A $1490 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$; la señal puede ser asignada a una combinación de ambos sitios ácidos: Brønsted y Lewis "sitios súper ácidos". Además los cinco espectros exhibieron una señal a aproximadamente $1580 \text{ cm}^{-1} \pm 3 \text{ cm}^{-1}$; la cual se asignó a la Piridina fisisorbida, y cuya banda no puede ser considerada como sitio ácido tipo

³¹ D. W. Breck. Zeolite Molecular Sieves. 1999

Lewis ni Brönsted. Esta banda al igual que otras a aproximadamente 1595 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} y 1638 cm^{-1} se presentan en materiales Silícicos puros³², (sin Aluminar) como en la β -zeolita y en la mayoría de los casos tienden a desaparecer a los $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y no son cuantificables.

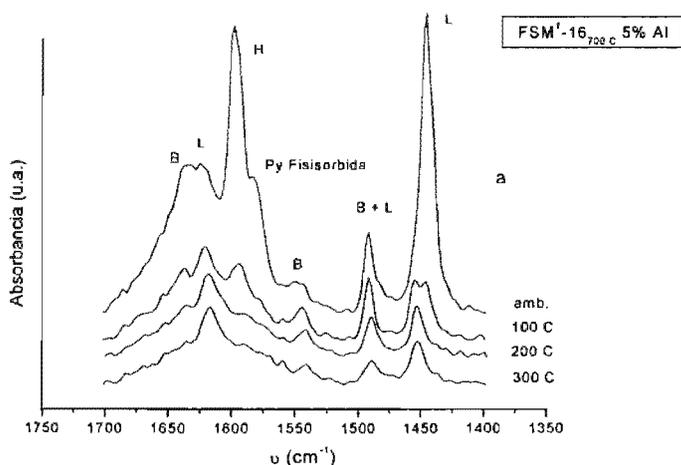


Figura 22(a). Espectro de FT-IR de adsorción de pindina a temperatura programada del material FSM¹-16_{700C} modificado con Aluminio.

³² Françoise Maugé. Estudio dinámico y estático de superficies por medio de espectroscopia Raman e Infrarroja. Facultad de química UNAM 2003. pp. 20-35

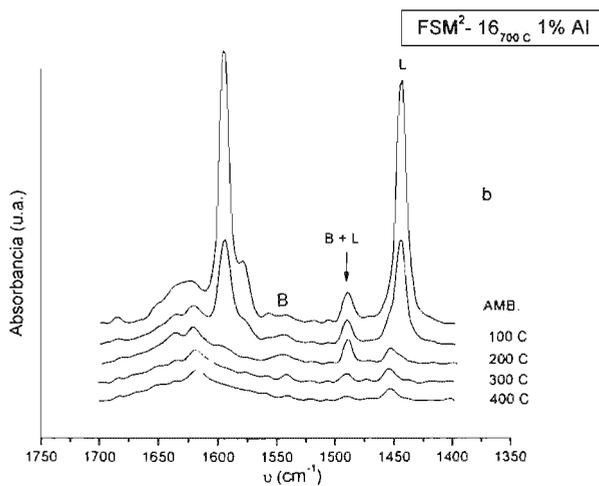


Figura 22(b). Espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada del material FSM²-16_{700 C}, modificado con Aluminio.

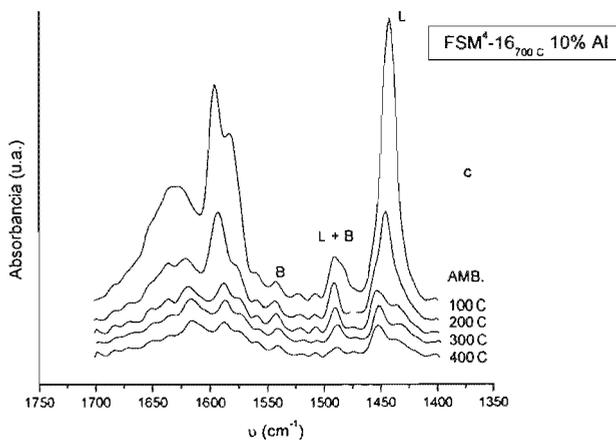


Figura 22(c). Espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada del material $FSM^A-16_{700\text{ C}}$, modificado con Aluminio.

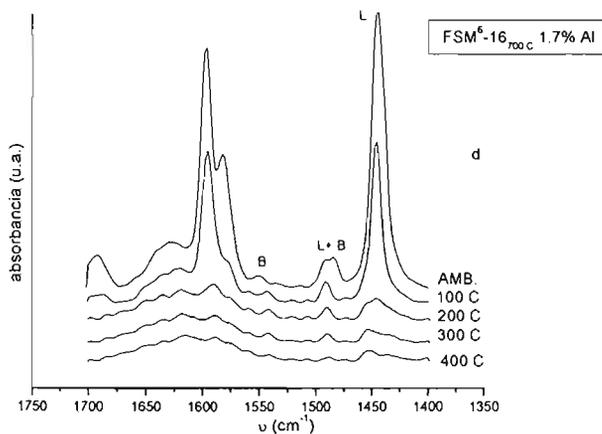


Figura 22(d). Espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada del material $FSM^E-16_{700\text{ C}}$, modificado con Aluminio.

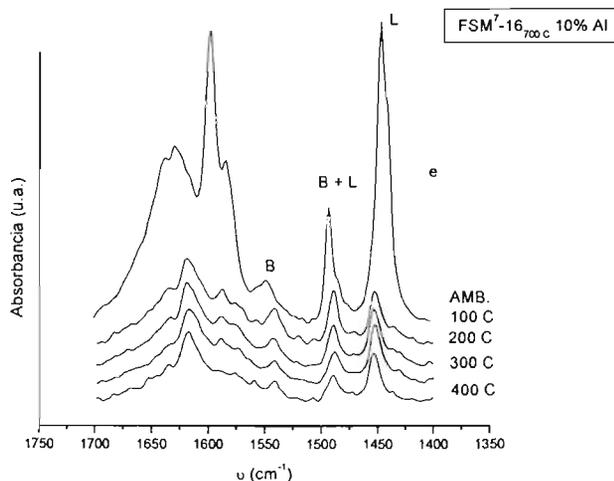
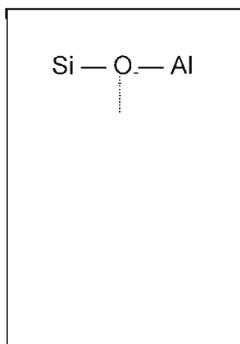


Figura 22(e). Espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada del material FSM⁷-16_{700C}, modificado con Aluminio.

Otra característica que presentan algunos de los espectros de FT-IR, como Figura 22(a) ó (c); es que la banda a $1443 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, la cual corresponde a los sitios ácidos tipo Lewis presenta una nueva señal a aproximadamente 1440 cm^{-1} , esta banda no debe ser confundida con la coordinación de los sitios ácidos, sino que por el contrario debe ser asignada al ión *Dihidropiridinium*³³, el cual se forma por la proximidad de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted.



³³ Op Cit. [pp. 35]

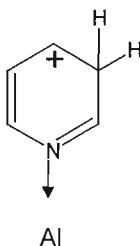


Figura 23. Representación del Ión Dihidropiridinium.

Los resultados de densidad ($\mu\text{mol m}^{-2}$) de sitios ácidos tipo Lewis y Brönsted presentes en cada muestra de material, se muestran tabla 9, mientras que en la tabla 10 se presenta la acidez total.

Tabla 9. Cuantificación de sitios ácidos presentes en 7 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

		Acidez ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)									
Amb.		100 C		200 C		300 C		400 C			
B	L	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
FSM¹-16_{700 C}- 5%											
0.04838	1.46947	0.06773	0.24191	0.04147	0.20321	0.02488	0.23638	-	-	-	-
FSM²- 16_{700 C}- 1%											
0.01190	1.35449	0.02248	0.61111	0.05687	0.07936	0.02248	0.07275	0.00925	0.06084	-	-
FSM³-16_{700 C}- 5%											
0.05679	1.72482	0.07950	0.28395	0.04867	0.23852	0.02920	0.27746	-	-	-	-

Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

FSM⁴-16₇₀₀C·10%

0.08862 0.69841 0.10978 0.43121 0.12037 0.08333 0.08465 0.03333 0.05158 0.08994

FSM⁵-16₇₀₀C·5%

0.05462 1.65900 0.07647 0.27311 0.04682 0.22942 0.02809 0.26687

FSM⁶-16₇₀₀C·1.7%

0.02513 2.37301 0.02513 1.15608 0.02645 0.25 0.02380 0.15476 0.01058 0.11772

FSM⁷-16₇₀₀C·10%

0.04794 1.24080 0.08438 0.13999 0.03835 0.14958 0.02301 0.15917 0.03068 0.13232

En todos los casos, la densidad de sitios ácidos del tipo Lewis fue superior a la Brönsted, esto para cada temperatura. La densidad total de sitios ácidos al pasar de 200 C a 300 C no varió significativamente; sin embargo, a 400 C las muestras FSM¹-16₇₀₀C·5% Al, FSM³-16₇₀₀C·5% Al y FSM⁵-16₇₀₀C·5% Al, no presentaron acidez, lo cual se tradujo en la ausencia de sitios ácidos fuertes. Estos sitios ácidos fuertes junto con el efecto de la temperatura, son los responsables de las reacciones de cracking.

Es importante mencionar, que no se observó una relación directa entre la densidad de sitios ácidos totales con la cantidad de aluminio impregnado.

Tabla 10. Cuantificación de acidez total presente en 7 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Muestra FSM- 16	Relación Si/Al	Acidez total. ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)				
		AMB.	100 C	200 C	300 C	400 C
FSM ¹ - 16 ₇₀₀ C·5%	4.53	1.51786	0.30965	0.24468	0.26127	-
FSM ² - 16 ₇₀₀ C·1%	22.99	1.36640	0.63359	0.13624	0.09523	0.07010
FSM ³ -16 ₇₀₀ C·5%	4.41	1.78161	0.36346	0.28720	0.30667	
FSM ⁴ - 16 ₇₀₀ C·10%	2.27	0.78703	0.54100	0.20370	0.16798	0.14153
FSM ⁵ - 16 ₇₀₀ C·5%	4.36	1.71363	0.34959	0.27624	0.29496	
FSM ⁶ - 16 ₇₀₀ C·1.7%	13.87	2.39814	1.18121	0.27645	0.17857	0.12830
FSM ⁷ - 16 ₇₀₀ C·10%	2.29	1.28875	0.22438	0.18794	0.18218	0.16301

L. Y. Chen y colaboradores³⁴ en su trabajo sobre la aluminación vía post-síntesis al MCM-41 a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuentes de aluminio obtuvieron los siguientes resultados a 300 C, los cuales se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 11. Cuantificación de sitios ácidos obtenidos por L. Y. Chen al modificar al MCM-41 con aluminio.

Fuente de metal.	Si/Al	Acidez Lewis ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	Acidez Brönsted ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	Acidez total ($\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)
AlCl_3	6.4	0.12032	0.081307	0.20163
AlCl_3	4.9	0.13629	0.079522	0.21581
AlCl_3	1.3	0.19850	0.046176	0.24467
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	62.7	0.08779	0.028373	0.11617

Comparando los valores de acidez entre ambos trabajos, para muestras aluminadas con una relación molar Si/Al cercana, encontramos que obtuvimos resultados muy cercanos respecto a la densidad de sitios ácidos Brönsted, Lewis y total a 300 C, lo cual supone que la modificación con aluminio en el silicato mesoporoso FSM-16 tendría resultados semejante que sobre MCM-41.

3.3.6 Isotermas de adsorción de Nitrógeno, área superficial y distribución de poro.

Las Isotermas de Adsorción de N_2 que se presentan a continuación, en la figura 24(a) y (b); son las correspondientes a las muestras: FSM^1 - 16₇₀₀ · 5% Al y FSM^4 - 16₇₀₀ c · 10% Al respectivamente. En estas, se observó que el intervalo de condensación capilar ocurrió en un intervalo de presión relativa mucho más bajo que las muestras sin aluminar, esto es, a un valor de aproximadamente $p/p_0 \sim 0.25$ a 0.3. Además, el intervalo de condensación capilar presenta una pendiente mucho más pequeña y de menor altura; lo que sugirió una pérdida en la uniformidad de la estructura mesoporosa y la existencia de una distribución del

³⁴ Op. Cit [13]

tamaño de poro mucho más amplia después del proceso de aluminación, tal como se muestra en la figura 25(a) y (b). Cabe aclarar que la forma de las isotermas aún corresponde a unas del tipo IV según la clasificación IUPAC; con una histéresis muy cercana a una del tipo H4, lo cual corresponde a poros con una forma uniforme o sea poros simétricos.

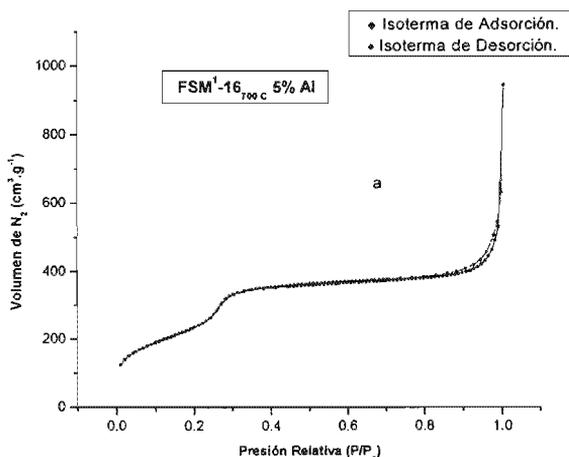


Figura 24(a). *Isoterma de adsorción y desorción de N₂ del material mesoporoso FSM¹-16_{700 c} modificado con aluminio al 5% (Si/Al= 4.53).*

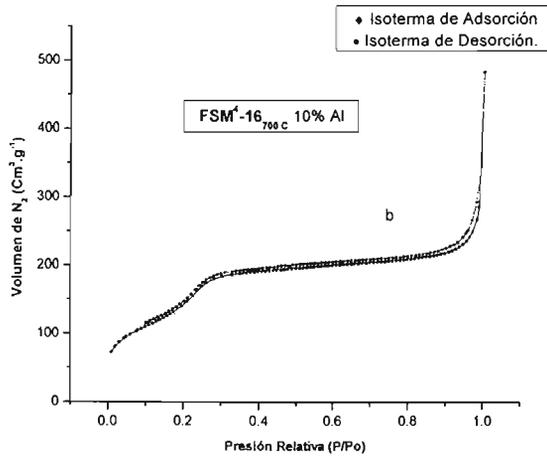


Figura 24(b). Isotherma de adsorción y desorción de N_2 del material mesoporoso FSM4-16700 C modificado con aluminio al 10% ($Si/Al = 2.27$).

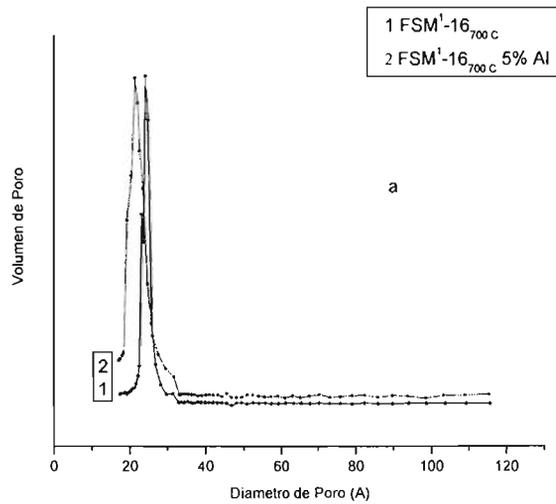


Figura 25(a). Comparación de la distribución de poro del material mesoporoso FSM¹-16₇₀₀ c: antes y después de la modificación con aluminio al 5% ($Si/Al = 4.53$).

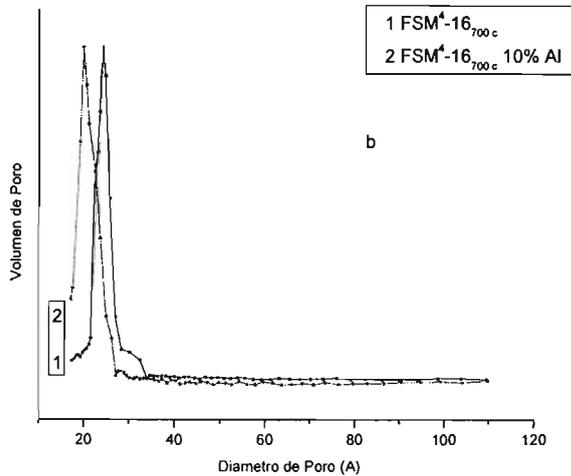


Figura 25(b). Comparación de la distribución de poro del material mesoporoso FSM¹⁶-16_{700c}: antes y después de la modificación con aluminio al 10%(Si/Al =2.27).

Respecto a la ampliación en la distribución del tamaño de poro, la figura 25(a) y (b) muestra como la curva que representa la distribución de poro después de la impregnación del metal etiquetada con un número 2, se vuelve más ancha con respecto a su similar que representa la distribución de poro de las muestras sin Aluminar etiquetada con un número 1. Además el pico de las curvas de las muestras aluminadas, se encuentra a valores de diámetro de poro más pequeños, lo que sustenta que existió una disminución ó pérdida en el diámetro de poro después de la aluminación provocada por la introducción del aluminio en la red estructural lo que se traduce en un ligero incrementó del espesor de pared de poro. De los resultados obtenidos, de los parámetros correspondientes al diámetro de poro y a la densidad de la pared del poro, los cuales se muestran en la tabla 12, se presenta una comparación entre ambos materiales FSM-16: antes y después de la modificación con el metal.

Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

Tabla 12. Comparación de parámetros relacionados con el mesoporo y área superficial, entre materiales tipo FSM-16, antes y después de la modificación con aluminio.

Muestra FSM-16	Relación Si/Al	Volumen mesoporoso. ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área superficial BET. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro. (Å)	Espesor de la pared del poro. (Å)
FSM ¹ -16 ₇₀₀ C	-	0.768	911.4733	34.7698	8.7441
FSM ² -16 ₇₀₀ C	-	0.67	804.8978	34.4088	9.7668
FSM ³ -16 ₇₀₀ C	-	0.67	815.6964	34.1604	9.6963
FSM ⁴ -16 ₇₀₀ C	-	0.713	892.9982	33.1903	8.9188
FSM ⁵ -16 ₇₀₀ C	-	0.67	829.1860	33.6046	9.5386
FSM ⁶ -16 ₇₀₀ C	-	0.713	885.9108	33.4559	8.9901
FSM ⁷ -16 ₇₀₀ C	-	0.713	850.4802	34.8496	9.3646
FSM ¹ -16 ₇₀₀ C-5%	4.53	0.5461	723.3857	32.1414	10.9018
FSM ² -16 ₇₀₀ C-1%	22.99	0.55	757.2502	30.25	10.20
FSM ³ -16 ₇₀₀ C-5%	4.41	0.45	616.2948	30.44	12.18
FSM ⁴ -16 ₇₀₀ C-1.0%	2.27	0.35	525.5720	27.79	13.73
FSM ⁵ -16 ₇₀₀ C-5%	4.36	0.45	640.7448	29.28	11.72
FSM ⁶ -16 ₇₀₀ C-1.7%	13.87	0.65	796.9524	33.93	9.89
FSM ⁷ -16 ₇₀₀ C-10%	2.29	0.35	521.4349 ^f	28.01	13.84

El aumento en el espesor de pared del poro en las muestras FSM-16 aluminadas, es proporcional con la cantidad de aluminio impregnado y es atribuido a la presencia de la especie de aluminio estructural ó tetracoordinado dentro de las paredes del material, ya que la longitud y el ángulo del enlace aluminio-oxígeno de los tetraedros es ligeramente mayor. Además, la presencia de un átomo de aluminio unido a un tetraedro de silicio vía un oxígeno compartido, tiende a aumentar la longitud del enlace Si-O, de esta manera existe una correlación positiva entre la longitud del enlace Si-O y el número de coordinación de los átomos de oxígeno. Sin embargo, la fuerza del enlace Si-O limita el rango de su propia elongación de aproximadamente 1.60 Å a 1.64 Å.

^f Aproximación utilizando la fórmula de F. Di Renzo.

El efecto de la incorporación de aluminio sobre la estabilidad hidrotérmica de los materiales tipo FSM-16 y MCM-41, ha sido estudiado por Shen, Kawi³⁵ y colaboradores. Según ellos, la elevada estabilidad hidrotérmica de estos materiales silícicos modificados con aluminio, se debe en gran parte al aumento en el espesor de la pared de poro.

3.4 *Uso de metanol como solvente en la impregnación por el método de humedad total.*

Uno de los objetivos que se tenían, al realizar el presente trabajo de tesis, era encontrar al mejor solvente y la mejor técnica para impregnar el metal sobre el material Silícico. Por ese motivo se experimento la aluminación con dos solventes: agua (humedad incipiente) y metanol (humedad total). La impregnación de aluminio sobre FSM-16 en metanol; se realizó como a continuación se describe:

3.5 *Aluminación.*

- Se peso la cantidad necesaria de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de metal, de acuerdo al calculo de porcentaje peso sobre peso.
- La sal se disolvió en un volumen no mayor a 30 mL de metanol.
- Previamente la cantidad adecuada de $\text{FSM}^{\text{n}}\text{-16}_{700\text{C}}$ se dispersó igualmente en metanol y en un volumen no mayor a 30 mL.
- La solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, se puso en contacto con el material FSM-16 agregándola gota a gota y bajo agitación constante.
- La temperatura de la solución se elevó a aproximadamente 60 C, esto para acelerar la evaporación del solvente.

³⁵ T. Shen y S. Kawi. Understanding of effect of Al substitution on hydrothermal Stability of MCM-41. Journal of Phys. Chem. B 1999

- Finalmente, el material resultante se lleva a calcinar a 590 C por 5.5 hrs

3.6 Caracterización.

Para comprobar si existe alguna diferencia entre los métodos de impregnación utilizados en el presente trabajo: humedad incipiente utilizando agua y humedad total en metanol, en esta sección se presentan resultados de análisis de estructura, textura, acidez, entre otros, para dos muestras del silicato mesoporoso FSM-16, impregnadas con el método de humedad total en metanol, al 5% y 20 % (p/p) a partir de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

3.6.1 Difracción de Rayos X.

A continuación se presentan dos difractogramas de rayos X, que corresponden a dos muestras FSM-16 aluminadas al 5% y 20% respectivamente.

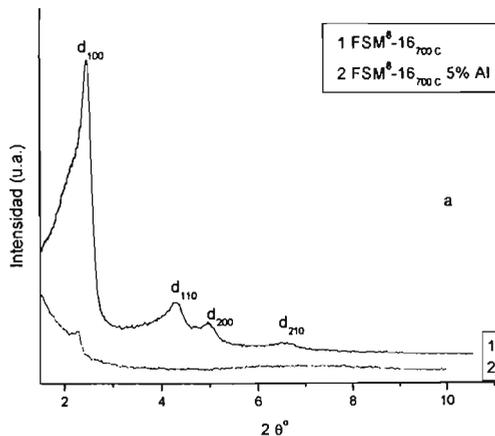


Figura 26(a). Difractograma de rayos X del material FSM[®]-16_{700 C} modificado con aluminio al 5% (Si/Al= 4.41), usando metanol como solvente.

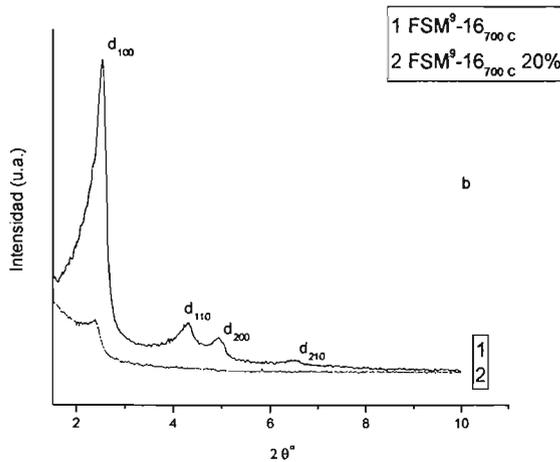


Figura 26(b). Difractograma de rayos X del material FSM⁹-16_{700 C} modificado con aluminio al 20% (Si/Al= 1.22). Usando metanol como solvente.

Ambos Difractogramas; figura 26(a) y (b), exhiben la presencia del índice de difracción $d_{(100)}$ a 2.26 y 2.38 $2\theta^\circ$ respectivamente, mientras que los índices de difracción $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ y $d_{(210)}$ no fueron visibles, por lo que se presume la existencia de un arreglo hexagonal desordenado junto con un decremento en la uniformidad de la estructura mesoporosa mayor que en las muestras de FSM-16 aluminadas vía humedad incipiente.

3.6.2 Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.

La tabla 13, presenta los índices de orientación y el valor de los parámetros de celda de las muestras FSM²-16_{700 C} y FSM⁹-16_{700 C} antes y después de la modificación con aluminio.

Tabla 13. Comparación de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, entre materiales tipo FSM-16 antes y después de la modificación con aluminio.

Muestra FSM-16	Al Impregnado. (%)	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	Parámetro de celda a_0 (Å)
$FSM^s-16_{700}^{\circ}C$	-	36.4636	20.9136	18.2358	42.1045
$FSM^s-16_{700}^{\circ}C$	-	34.7547	20.4376	17.8739	40.1313
$FSM^e-16_{700}^{\circ}C$	5	38.7174	-	-	44.7070
$FSM^s-16_{700}^{\circ}C$	20	37.0908	-	-	42.8288

En este caso, a diferencia de la impregnación por el método de humedad incipiente en agua, se observó que el parámetro de celda a_0 sufrió un aumento; lo cual se podría traducir en un aumento del diámetro de poro provocado por el desarreglo y colapso parcial de las paredes de poro después de la aluminación, como lo mostraron los difractogramas correspondientes.

3.6.3 ^{27}Al RMN.

Al revisar los espectros de ^{27}Al RMN de la figura 27 y los valores de la tabla 14, se notó que al impregnar las muestras de material silícico FSM-16 en metanol, estas mostraron una distribución similar respecto a la proporción de los tres estados de coordinación del metal, por lo que aparentemente no existe una correlación entre la proporción de aluminio tetracoordinado presente en el material y la cantidad de metal incorporado, como se mostró en el caso de la impregnación con agua destilada.

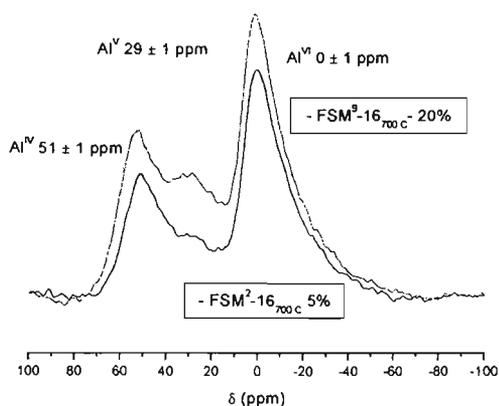


Figura 27. Espectro de ^{27}Al RMN de dos muestras FSM-16 modificadas con aluminio usando metanol como solvente.

Tabla 14. Proporción de los diferentes estados de coordinación en los cuales se encuentra el ^{27}Al presente 2 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Muestra FSM-16	Al Imp. (%)	Al ^{IV}	Al ^V	Al ^{VI}	Al ^{IV} /Al ^{VI}
FSM ⁹ -16 _{700 C}	5	28.4252	21.6134	49.9613	0.5689
FSM ⁹ -16 _{700 C}	20	27.09961	18.43633	54.46406	0.49756

La tabla 14, muestra que aparentemente en el caso de la impregnación del metal en metanol la cantidad de aluminio coordinado pentaédricamente varió muy ligeramente con la cantidad de metal impregnado. Se observó además un incremento del 9 % en la proporción de aluminio hexacoordinado en la muestra FSM⁹-16_{700 C} · 20% respecto a la impregnada al 5%.

3.6.4 Espectro FT-IR -adsorción de piridina-

A continuación se presenta el espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada para la muestra FSM[®]-16_{700 °C}-5%, como en el caso de los análisis hechos a las muestras aluminadas vía humedad incipiente, se realizó un proceso de pre tratamiento del material.

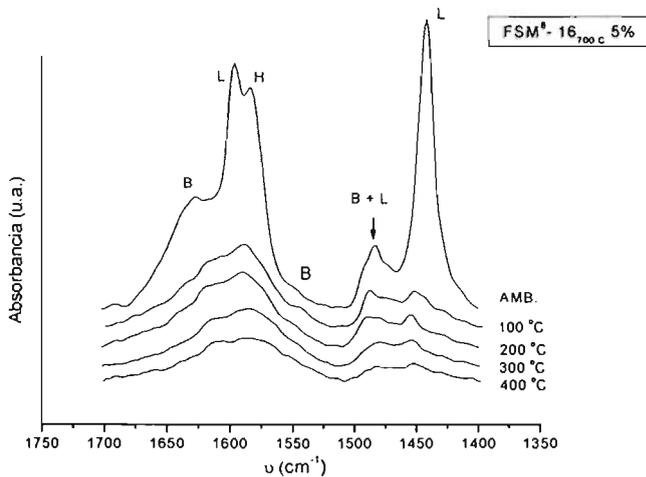


Figura 28. Espectro de FT-IR de adsorción de piridina a temperatura programada de la muestra FSM[®]-16_{700 C} 5% (Si/Al = 4.41).

Una señal a 1438 cm⁻¹, corresponde a la vibración IR de los sitios ácidos de tipo Lewis, la señal a 1545 cm⁻¹ es asignada al complejo iónico formado por los sitios ácidos tipo Brönsted. Finalmente la banda 1485 cm⁻¹ corresponde a una combinación de ambos tipos de sitios ácidos: Brönsted y Lewis ó también llamados sitios súper ácidos. En la tabla 15, se presenta la cuantificación de los

Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

sitios ácidos a las diversas temperaturas del análisis y en la tabla 16 la cantidad total de sitios ácidos.

Tabla 15. Cuantificación de sitios ácidos presentes en 2 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Muestra FSM- 16	Al Impregnado.	Acidez ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)									
		Amb.		100 C		200 C		300 C		400 C	
		B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
FSM ¹⁶ 700 C 5		-	4.31177	-	1.01131	-	0.58775	-	0.37835	-	0.1665
FSM ¹⁶ 700 C 20		-	12.1585	-	2.85175	-	1.65737	-	1.06689	-	0.4697

Tabla 16. Cuantificación de acidez total presente en 2 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Muestra	Acidez Total ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)				
	Amb.	100 C	200 C	300 C	400 C
FSM ¹⁶ 700 C-5%	4.32605408	1.01131627	0.58775322	0.37835126	0.16656974
FSM ¹⁶ 700 C-20%	12.1987879	2.85175185	1.65737107	1.06689069	0.4697003

Los resultados de acidez muestran una variación entre la densidad de sitios ácidos tipo Lewis en función de la cantidad de aluminio impregnado. Cabe remarcar que en el caso de la impregnación en metanol, las muestras modificadas con aluminio, no presentaron sitios ácidos de tipo Brönsted, esto pese a que el material presenta al aluminio en el estado de coordinación 4, los sitios ácidos tipo Lewis se mantuvieron hasta los 400 C.

3.6.5 Isotermas de adsorción de nitrógeno, área superficial y distribución de poro.

Otra consecuencia del cambio de solvente en el proceso de impregnación, es la caída brusca del área superficial. Ya que la muestra FSM¹-16_{700 C} al impregnarse con el metal al 5% en agua, Si/Al = 4.53; su área superficial disminuyó solamente en un 20 % respecto al mismo material pero sin aluminar, mientras que para la muestra FSM^B-16_{700 C} impregnada al 5% en metanol –Si/Al = 4.41-, el área superficial sufrió un decremento del 51 %. Esto es, más del doble de porcentaje que la muestra FSM¹-16_{700 C}. Un cambio mucho más radical en el valor de área superficial tuvo lugar cuando una muestra de FSM⁹-16_{700 C} la cual fue preparada a partir del mismo precursor que la muestra FSM^B-16_{700 C}; se impregno al 20 % con el metal, Si/ Al = 1.22; a partir del mismo compuesto: Al(NO₃)₃·9H₂O e igualmente por el método de humedad total en metanol, presentó un decremento de área superficial de más del 82 %; para dar un valor de área superficial de 149.0312 cm²·g⁻¹.

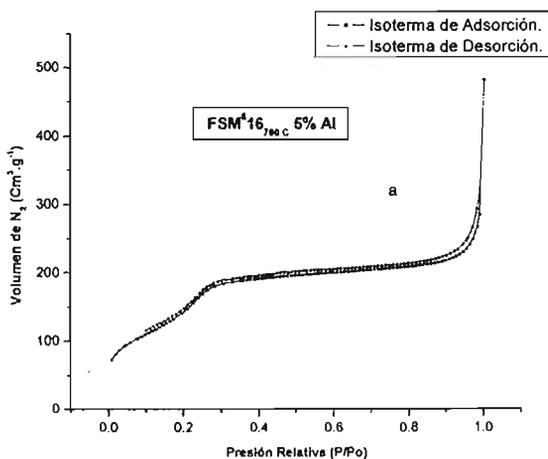


Figura 29(a). Isoterma de adsorción y desorción de N_2 , del material $FSM^8-16_{700\text{C}}$ modificado con aluminio al 5% ($Si/Al= 4.41$) usando metanol como solvente.

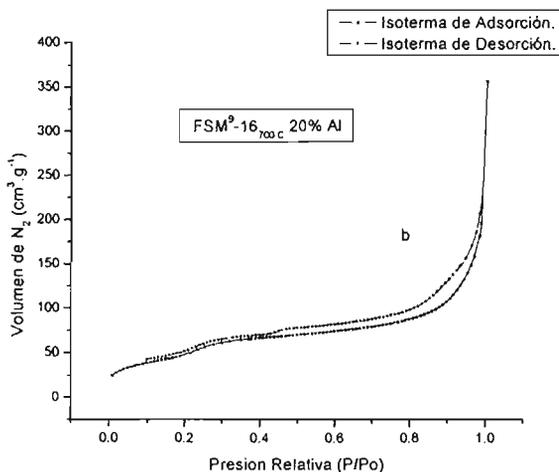


Figura 29(b). Isoterma de adsorción y desorción de N_2 , del material $FSM^8-16_{700\text{C}}$ modificado con aluminio al 20% ($Si/Al= 1.22$), usando metanol como solvente.

La forma de la isoterma corresponde a la de un material mesoporoso, referida a la muestra $FSM^2-16_{700\text{C}}$ -5%, con una pendiente en el intervalo de condensación capilar $P/P_0 \sim 0.25$ a 0.3 , que señala que se trata de un material con una distribución en el tamaño de poro uniforme, figura 30(a). Mientras que para la muestra impregnada al 20% la isoterma corresponde a la de un material macroporoso, además de acuerdo a la pendiente en el intervalo de condensación capilar, la cual ocurre aproximadamente a una presión relativa de ~ 0.25 a 0.3 , la distribución en el tamaño de poro en el material, es muy amplia como se muestra en la figura 30(b).

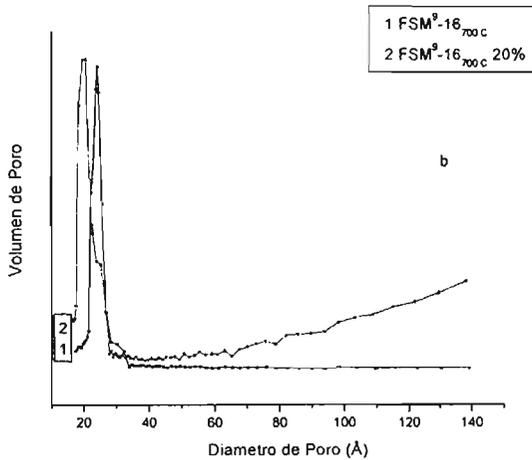
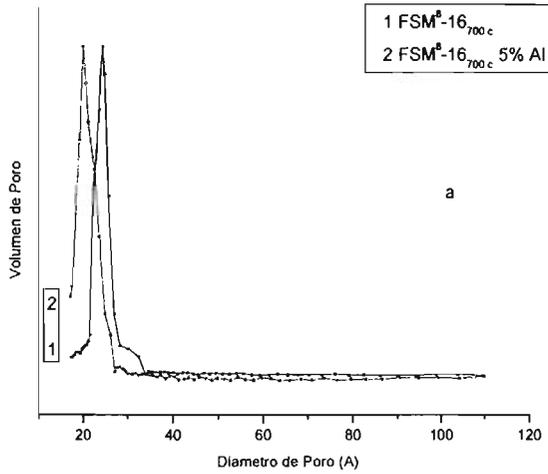


Figura 30. Gráficos de distribución de tamaño de poro, de dos muestras FSM-16 modificados con aluminio usando metanol como solvente (a) 5% ($Si/Al= 4.41$) y (b) 20% ($Si/Al= 1.22$).

Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

Tabla 17. Comparación de parámetros relacionados con el mesoporo y área superficial, entre materiales tipo FSM-16, antes y después de la modificación con aluminio.

Muestra FSM-16	Al Impregnado. (%)	Volumen Mes. (cm ³ .g ⁻¹)	Área superficial BET.(m ² .g ⁻¹)	Diámetro de poro. (Å)	Densidad de la pared del poro. (Å)
FSM ² -16 _{700 C}	-	0.713	866.3283	34.5482	9.2836
FSM ³ -16 _{700 C}	-	0.713	866.3283	35.7431	9.6048
FSM ² -16 _{700 C}	5	0.3000	420.2444	29.5994	16.5875
FSM ³ -16 _{700 C}	20	0.104	149.0312	19.4049	24.3941

De la tabla 17, se pudo observar que el proceso de aluminación por el método de humedad total en metanol, provocó en la muestra modificada al 5% un incremento en la longitud de la pared poro de casi el 80% respecto al mismo material pero sin aluminar. Comparado con las muestras aluminadas con una concentración de metal semejante pero utilizando el método de humedad incipiente en agua destilada, las cuales obtuvieron un incremento en la longitud de la pared poro del 24.38 % en promedio, el método de humedad total en metanol produjo un incremento en la longitud de la pared de poro de más del 222% respecto a la aluminación por el método de humedad incipiente. Se sugiere a partir de estos resultados que el material aluminado por el método de humedad total, presentaría una elevada estabilidad hidrotérmica, con lo cual se aseguraría su uso en soluciones acuosas. Sin embargo, la disminución radical del área superficial limita su aplicación como soporte catalítico.

Además de la tabla 17 y tomando en cuenta la forma de las isotermas de adsorción de N₂ y las curvas de distribución de poro, se observó, que la impregnación por el método de humedad total en metanol fue mucho más destructivo que al emplear el método de humedad incipiente en agua. La destrucción de la estructura mesoporosa se evidenció por la pérdida de área superficial y por el decremento en el arreglo y uniformidad estructural visto en los espectros de rayos X. En este caso, el cálculo de espesor de pared no tiene un

verdadero significado, ya que la probabilidad de tener una estructura mesoporosa hexagonal uniforme es baja.

3.7 Impregnación mediante $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. por el método de humedad incipiente.

En la presente sección se desarrolla el procedimiento de Aluminación del silicato mesoporoso tipo FSM- 16 a partir del compuesto $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ como fuente aluminio. Debido a que en la literatura generalmente solo reportan datos de la impregnación de aluminio a partir de compuestos tales como $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ e Isopropóxido de aluminio, se decidió intentar la modificación del material a partir de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, con el fin de investigar el efecto de la fuente de aluminio sobre las propiedades estructurales y químicas del silicato mesoporoso FSM-16.

3.8 Aluminación.

- Se pesaron las cantidades del material silícico tipo FSM-16 en gramos, al igual que la cantidad necesaria de aluminio, de acuerdo con los cálculos previamente realizados, para obtener la concentración de Al (% p/p) deseada.
- Los gramos de la sal de aluminio, se disolvieron en aproximadamente 0.5 mL de agua desionizada de acuerdo al volumen de poro, para lograr el mojado incipiente. Posteriormente, esta solución se agregó gota a gota a las muestras de FSM-16.
- Las muestras una vez impregnadas, se secaron a temperatura ambiente por 24 horas y posteriormente se calcinaron 590 C bajo una atmósfera de aire seco.

3.9 Caracterización.

Como se mencionó anteriormente, el compuesto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se utilizó como fuente de aluminio, para impregnar el metal sobre material silícico en una concentración 1.7% (p/p). Se utilizaron técnicas para la caracterización estructural y química del material, tales como: Difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear ^{29}Si y ^{27}Al .

3.9.1 Difracción de Rayos X.

El difractograma de la figura 31 etiquetado como número 1, muestra que el material poseía una estructura mesoporosa silícica de alto orden y uniformidad antes de la modificación. Ya que los cuatro índices de difracción que caracterizan a una estructura porosa hexagonal ordenada: $d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ y $d_{(210)}$, estaban presentes. Sin embargo después de incorporar aluminio sobre el material, gran parte del orden y uniformidad de la estructura se perdió, como lo muestra la figura 31 etiquetada como número 2, haciendo difícil identificar los índices de difracción.

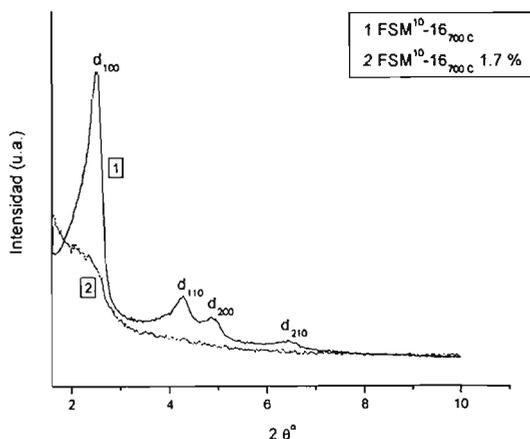


Figura 31. Difractogramas de rayos X –XRD- de la muestra FSM-16, impregnada mediante el compuesto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} = 13.06$).

3.9.2 Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.

En la siguiente tabla se presenta el valor de los índices de difracción así como también el valor del parámetro de celda a_0 , para la muestra FSM¹⁰-16_{700 C} antes y después de la modificación.

Tabla 18. Comparación de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, de materiales tipo FSM-16 antes y después de la modificación con aluminio.

Muestra	Al Imp.	$d_{(100)}$	$d_{(110)}$	$d_{(200)}$	P. de celda
FSM-16	(%)	(Å)	(Å)	(Å)	a_0 (Å)
FSM ¹⁰ -16 _{700 C}		34.7547	20.6285	18.1679	40.1313
FSM ¹⁰ -16 _{700 C}	1.7	37.4051	-	-	43.1917

El ligero incremento de aproximadamente 3 Å en el parámetro de celda del mesoporo, se encuentra relacionado con la pérdida de la estructura hexagonal del mismo, lo cual también se encuentra apoyado con el difractograma presentado en la figura 31.

3.9.3 ²⁹Si RMN.

En la figura 32, se presenta el espectro de ²⁹Si RMN, para la muestra FSM¹⁰-16_{700 C} 1.7% y en la tabla 19, se muestra la proporción de los ambientes químicos del ²⁹Si presentes en el material.

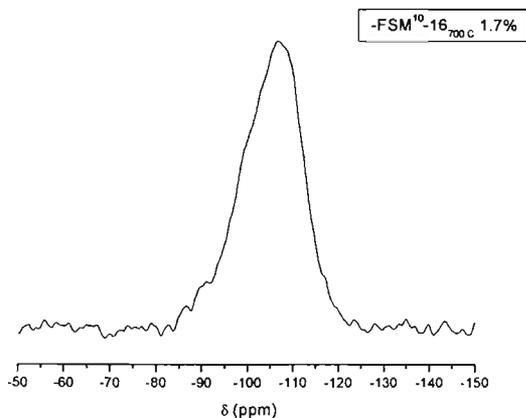


Figura 32. Espectro de ^{29}Si RMN- de la muestra FSM-16, impregnada mediante el compuesto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} = 13.06$).

Tabla 19. Proporción de los diferentes ambiente químicos en los cuales se encuentra el ^{29}Si presente en un material FSM-16 modificado con aluminio.

Muestra	Al Impregnado.	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
FSM- 16	(%)			
<i>FSM¹⁰-16_{700 C}</i>	1.7	2.28471	34.44924	63.26605

Comparando estos resultados con los de la tabla 3, observamos que el porcentaje de las unidades Q⁴ de $^{29}\text{Si}(0\text{Al})$ unidas a tetraedros solo de silicio disminuyó en aproximadamente 17.45% respecto a las muestras originales sin aluminar, tal disminución se encuentra reflejada en el desarreglo y colapso de la estructura mostrado en su difractograma.

3.9.4 ^{27}Al RMN.

La figura 33, muestra el espectro de ^{27}Al RMN de la muestra $\text{FSM}^{10}\text{-16}_{700\text{ C}} \cdot 1.7\%$. Dos señales a aproximadamente 51 ppm y -1 ppm denotan la presencia de

aluminio tetraédrico y aluminio hexacoordinado respectivamente. Cabe resaltar que a diferencia de las muestras impregnadas a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; la muestra impregnada con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ no presenta al metal en el estado de coordinación 5 ó hexaédrico.

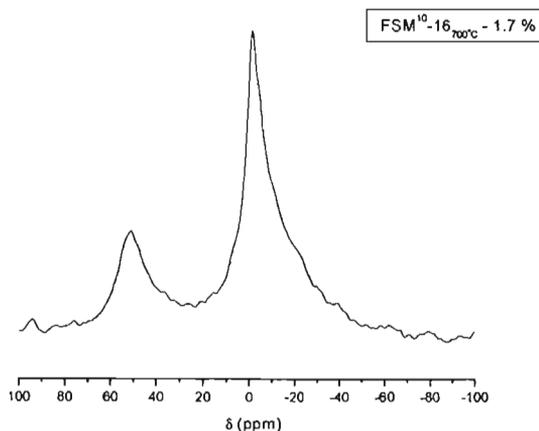


Figura 33. Espectro de ^{27}Al RMN, de la muestra FSM-16, impregnada mediante el compuesto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio ($\text{Si}/\text{Al} = 13.06$).

Tabla 20. Proporción de los diferentes estados de coordinación en los cuales se encuentra el ^{27}Al presente en una material tipo FSM-16 modificado con aluminio.

Muestra	Relación	Al^{IV}	Al^{V}	Al^{VI}	$\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$
FSM- 16	Si/ Al	(%)	(%)	(%)	
FSM ¹⁰ -16 _{700 C} -1.7%	13.06	20.2828	-	79.7171	0.25443

La relación $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ que presentó el material, es la más baja de todas las muestras FSM-16 modificadas, esto ya sea a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando los método de humedad incipiente en agua ó humedad total

en metanol. Es claro que un mayor porcentaje de aluminio quedo fuera de la estructura del silicato, esto al utilizar $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, como fuente del metal.

3.10 Discusión sobre el efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16 vía post-síntesis.

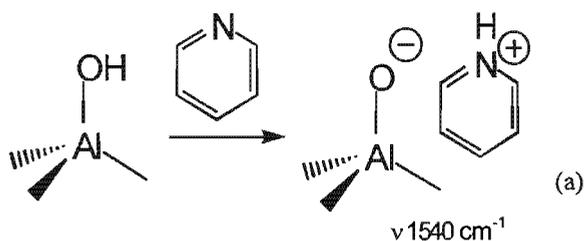
Algunos estudios de la impregnación de aluminio sobre estructuras silíceas (MCM-41 y FSM-16) ya han sido hechos. Cuando un átomo de aluminio substituye a un átomo de silicio en un tetraedro, como lo hace en un gran número de silicatos, ambos elementos Al y Si juegan un rol estructural similar y la descripción de la estructura global permanece casi constante. Sin embargo el tetraedro AlO_4 es ligeramente más grande que un tetraedro SiO_4 , esto a partir de que la longitud del enlace Al-O (1.75 Å) es más grande que aquella del enlace Si-O. Por lo que cuando tetraedros de AlO_4 y SiO_4 se encuentran unidos dentro de una estructura como el FSM-16, esta diferencia en el tamaño entre los tetraedros es compensada por un cambio en el ángulo del enlace Al-O-Si. Un efecto más extenso de la substitución de aluminio por silicio, además de los efectos de repulsión de carga que explica la regla de Löwenstein, es la energía potencial de un enlace Al-O-Al es mayor que aquella de un enlace Al-O-Si, lo que se traduce en que tetraedros AlO_4 adyacentes son energéticamente desfavorables. Esto se conoce como el principio de anulación del aluminio "*Aluminum avoidance principle*" y juega un rol importante en el ordenamiento de los sitios tetraédricos Si y Al en muchos aluminosilicatos.

- ***Impregnación $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ –Método de humedad incipiente en agua destilada.-***

La introducción de aluminio en la estructura del silicato mesoporoso modificó notablemente las características del sólido. Cabe destacar que se esperaba una modificación mucho más profunda en el arreglo estructural del sólido, sin embargo como se mostró en la figura 3-1, el arreglo hexagonal se conservó después de

impregnar el metal desde el 1 % hasta 10 %, a partir de: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y desde 1.7 % hasta el 10% mediante el compuesto: $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Es interesante que a partir de los datos de ^{27}Al RMN, como lo es el valor de la proporción de aluminio tetraédrico, se esperaba una cantidad significativa de sitios ácidos tipo Brönsted, ya que al aluminio en ese estado de coordinación se le atribuye este tipo de acidez³⁶. Sin embargo, como se mostró en los espectros de FT-IR de adsorción de Piridina la densidad de sitios ácidos tipo Brönsted fue mínima. El proceso de pre-tratamiento en conjunto con la presencia de moléculas de agua, causó posiblemente la deshidroxilación del material, provocando la condensación de los enlaces Si-OH-Al ó Al-OH-Al para formar grupos Si-O-Al ó bien Al-O-Al. Esto sumado a la baja concentración de grupos silanol presentes en el material provocado por el proceso de calcinación, causó la baja concentración de grupos ácidos tipo Brönsted. La acidez que presentó el material se debió principalmente a la del tipo Lewis, resultado de la migración de aluminio tetraédrico hacia la superficie, Chen³⁷ y colaboradores obtuvieron resultados similares en el tipo de acidez cuando impregnaron con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente aluminio al silicato mesoporoso MCM- 41.



Centro ácido tipo Brönsted.

³⁶ Andreas Stein and Brian Holland Aluminum- Containing Mesoporous Materials. *Journal of Porous Materials* 1996. pp. 83-92

³⁷ Op. Cit [13]

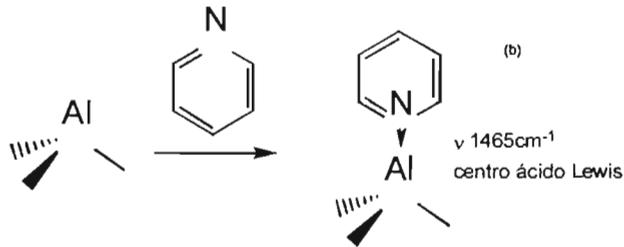


Figura 34. (a) Centro ácido tipo Brønsted, resultado de la sustitución isomórfica de silicio por aluminio; (b) Centro ácido tipo Lewis, debido a la especie de aluminio hexacoordinado ó extra-estructural.

Los resultados de la aluminación vía post- síntesis demuestran que básicamente no existen notables diferencias en las propiedades ácidas y texturales entre el uso de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio. Las muestras de FSM-16 modificadas, con una relación Si/Al semejante, pero aluminadas a partir de un compuesto diferente ya sea $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ó bien $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, exhiben una relación $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ muy cercana. Los resultados más notables se aprecian en el valor de área superficial, diámetro de poro así como también en la longitud de pared de poro; donde la tendencia es que al aumentar la cantidad de aluminio incorporado el área superficial tiende a disminuir con el consiguiente incremento en el valor de la longitud de pared de poro, este incremento supone una disminución en el diámetro del mesoporo.

- **Impregnación utilizando metanol como Solvente –Método de Humedad total-**

La impregnación de aluminio a partir del compuesto $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, del 5% y 20% en peso utilizando metanol como solvente, provocó una severa destrucción en la estructura del material FSM-16, ésto probablemente debido a las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la impregnación del metal.

Respecto al tipo de acidez que presentó el material utilizando metanol como solvente, la muestra del silicato mesoporoso FSM⁸-16_{700°C}·5% no exhibió grandes diferencias respecto al tipo que presentaron las muestras FSM-16 aluminadas vía humedad incipiente; todas presentaron en su mayoría acidez del tipo Lewis. Otros parámetros en el material que presentaron claras diferencias después del proceso de Aluminación, fueron el área superficial y el diámetro de poro. Precisamente el cambio más radical sucedió sobre el área superficial; de FSM-16 impregnadas utilizando metanol como solvente, estas sufrieron un decremento de más del 50 % para la muestra impregnada al 5% -FSM⁸-16_{700°C}·5%- y más del 80 % para aquella impregnada al 20 % -FSM⁹-16_{700°C}·20% -relación molar Si/Al de 4.41 y 1.22 respectivamente-. Al hacer una comparación entre los valores de la relación Al^{IV}/Al^{VI}, de las muestras impregnadas bajo el método de humedad total en metanol, el valor de la relación Al^{IV}/Al^{VI} prácticamente no cambió con el contenido de aluminio impregnado.

- *Impregnación Al₂(SO₄)₃·18H₂O.*

Un resultado muy interesante con respecto a la relación Al^{IV}/Al^{VI} se obtuvo, cuando se utilizó el compuesto Al₂(SO₄)₃·18H₂O como fuente de aluminio, ya que la relación Al^{IV}/Al^{VI} fue la más baja de todas las muestras FSM-16 aluminadas, lo cual se puede atribuir a la destrucción del material provocada por la acidez del precursor de Aluminio, lo cual impidió que el aluminio entrara en la estructura quedando un gran porcentaje de este en la superficie del material.

3.11 Efecto de la Aluminación vía in-situ, sobre FSM- 16.

Como se mencionó al inicio del capítulo en el presente trabajo, se prepararon dos clases de material mesoporoso, los aluminados vía in situ y los vía post-síntesis a partir de materiales puramente silícicos, en esta sección se analiza el efecto que tiene la adición de aluminio vía in-situ, respecto a las propiedades estructurales y químicas sobre el silicato mesoporoso FSM- 16.

La tabla 21, resume el tipo de precursor del cual fueron preparadas cinco muestras de Aluminosilicato tipo FSM-16.

Tabla 21. Resumen de la obtención de 5 materiales tipo FSM-16 Aluminados vía in situ.

Muestras de FSM-16	Precursor II	Precursor I	
	Precursor ^{I.S.} I(a) _{700 C}	Precursor ^{I.S.} I(a) _{800 C}	Precursor ^{I.S.} I(b) _{750 C}
	FSM ¹ _{i.s.} -16 _{700 C}	FSM ³ _{i.s.} -16 _{800 C}	FSM ² _{i.s.} -16 _{750 C}
		FSM ⁴ _{i.s.} -16 _{800 C}	
		FSM ⁵ _{i.s.} -16 _{800 C}	
	Si/Al= 10.70	Si/Al= 50.56	

Debido a que se encuentra reportado en la literatura³⁸ que los aluminosilicatos presentan una menor flexibilidad para formar estructuras Mesoporosas con arreglo hexagonal, se decidió realizar algunas variaciones en la vía de síntesis para comprobar si existía una diferencia y lograr mejores resultados. Por lo que dos de tres muestras preparadas a partir del Precursor^{I.S.} I(a)_{800 C}: FSM⁴_{i.s.}-16_{800 C} y FSM⁵_{i.s.}-16_{800 C} se sintetizaron haciendo las siguientes modificaciones: en la primera de ellas el proceso de condensación se realizó utilizando una autoclave a

³⁸ Op. Cit [36]

una temperatura de 60 C, mientras que en la segunda el proceso de intercambio fue el que se llevó a cabo en autoclave a una temperatura de 70 C.

3.12 Aluminación.

- Para la preparación del di silicato de sodio, *precursor*^{i.s.}; la fuente de silicio se disperso en metanol.
- Posteriormente se adicionó lentamente NaOH disuelto en agua desionizada, dando una relación Si/Na de 1.
- A la mezcla de reacción se agregaron los gramos necesarios del compuesto $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ como fuente de aluminio, para obtener una relación molar Si/ Al de 10.70 y 50.56.
- El material ó materiales resultantes: se colocaron en una estufa a 100 °C, posteriormente se calcinaron a 700 C, 750 C y 800 C según el caso.

3.13 Caracterización.

En esta sección se presentan técnicas de caracterización tales como: difracción de Rayos X, Resonancia Magnética Nuclear (²⁹Si, y ²⁷Al), estudios para la cuantificación y calificación del tipo de acidez, así como también estudios de adsorción de N₂ para obtención del área superficial tipo BET y parámetros relacionados con la celda unitaria, de 5 muestras modificadas vía in- situ.

3.13.1 Difracción de Rayos X.

Los espectros de difracción de rayos X que se muestran en la figura **35** (a), (b), (c), (d) y (e); representan a las muestras modificadas: FSM¹_{i.s.}-16₇₀₀ C; FSM²_{i.s.}-16₇₅₀ C; FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ C; FSM⁴_{i.s.}-16₈₀₀ C y FSM⁵_{i.s.}-16₈₀₀ C respectivamente.

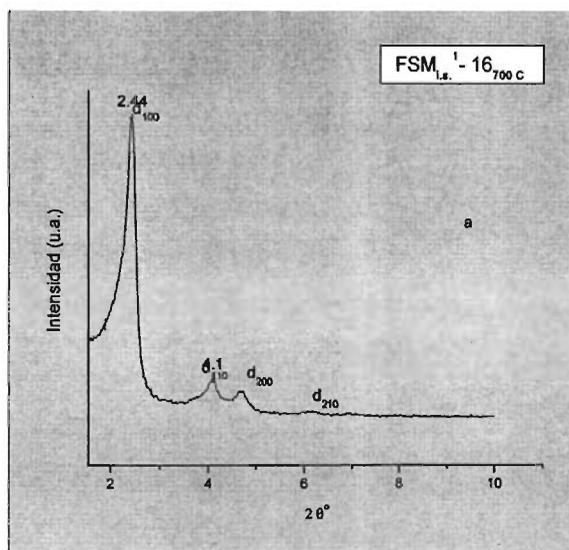


Figura 35(a). Difractograma de rayos X-XRD- del material $FSM_{i.s.}^1-16_{700 C}$ modificado con aluminio *via in situ*.

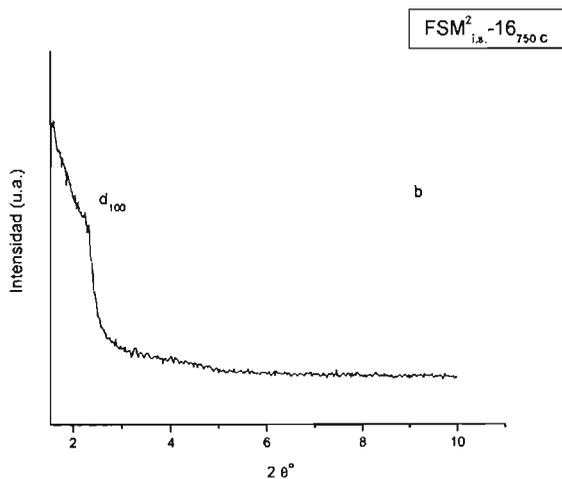


Figura 35(b). Difractograma de rayos X-XRD- del material $FSM_{i.s.}^2-16_{750 C}$ modificado con aluminio *via in situ*.

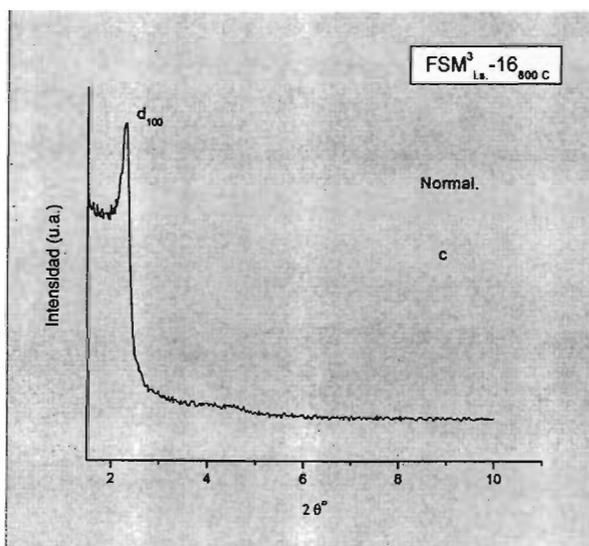


Figura 35(c). Difractograma de rayos X-XRD- del material $FSM_{1.3}^{-16}_{800\text{C}}$ modificado con aluminio *via in situ*.

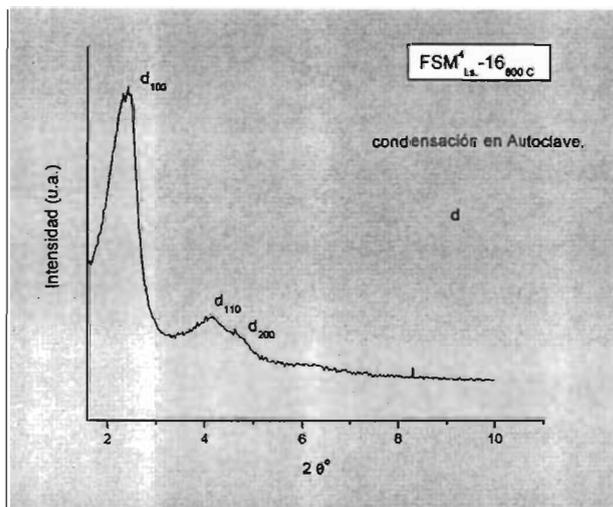


Figura 35(d). Difractograma de rayos X-XRD- del material $FSM_{1.3}^{-16}_{800\text{C}}$ modificado con aluminio *via in situ*.

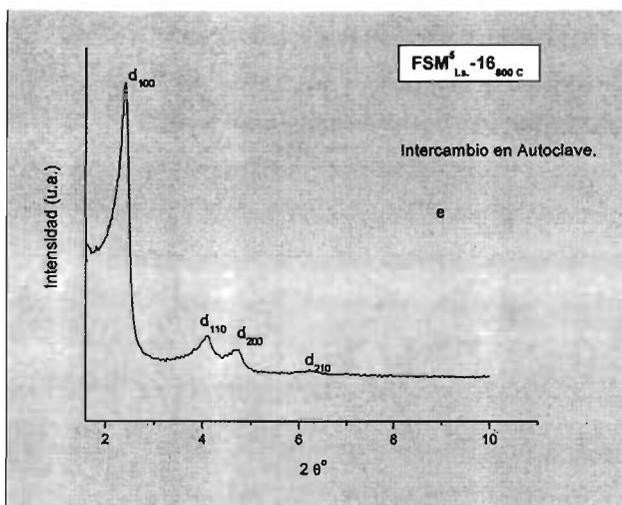


Figura 35(e). Difractograma de rayos X -XRD- del material FSM_{i.s.}⁶-16_{800 C} modificado con aluminio *vía in situ*.

Solo los espectros de difracción de las muestras FSM¹_{i.s.}-16_{700 C} y FSM⁵_{i.s.}-16_{800 C} presentan los cuatro índices de difracción $d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(200)}$ y $d_{(210)}$ a aproximadamente 2.2, 4.0, 4.5 y 6.1 $2\theta^\circ$. La presencia de los cuatro índices de orientación caracteriza a los materiales mesoestructurados, en este caso a los del tipo FSM-16 con una estructura porosa hexagonal altamente uniforme. Mientras, el espectro de difracción de la muestra FSM⁴_{i.s.}-16_{800 C}, solo presenta tres de los cuatro índices de orientación: $d_{(100)}$, $d_{(110)}$ y $d_{(200)}$ lo que significa que la mesoestructura del material se encuentra un tanto desordenada en comparación con las dos muestras mencionadas anteriormente.

De acuerdo a las observaciones hechas a partir de los espectros de difracción de rayos X de las muestras FSM-16 preparadas a partir del precursor^{1.5} I(a)_{800 C}, la elaboración del material con estructura mesoporosa hexagonal altamente ordenada y uniforme, se favorece notablemente cuando:

- El proceso de condensación (figura 35(d)) ó bien el proceso de intercambio (figura 35(e)) se llevan a cabo bajo presión, en autoclave.

Quizá, la destrucción o pérdida de estructura en las muestras FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ C y FSM²_{i.s.}-16₇₅₀ C, tiene que ver con la rigidez del enlace O-Al-O, la cual inhibe la condensación del Aluminosilicato alrededor de la plantilla de surfactante. Al colocar el precursor en autoclave, en enlace O-Al-O tiende a ser más flexible, además de que probablemente con la salida de aluminio estructural, los efectos de repulsión de carga entre la especie de aluminio tetracoordinado y el surfactante disminuyen, lo cual se traduce en una mejor condensación del silicato laminado alrededor de la plantilla de surfactante.

3.13.2 Obtención de índices de orientación y parámetros de celda.

Los valores correspondientes a los índices de orientación, al igual que el parámetro de celda a_0 , para las muestras del silicato mesoporoso modificado con aluminio vía in- situ, se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 22. Obtención de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, de 5 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio *via in situ*.

Muestra FSM-16	Relación. Si/Al	$d_{(100)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	$d_{(200)}$ (Å)	Parámetro de celda a_0 (Å)
FSM ¹ _{i.s.} -16 ₇₀₀ C	10.70	36.1789	21.3258	18.3258	41.7758
FSM ⁴ _{i.s.} -16 ₇₅₀ C	50.56	37.8866	-	-	43.7477
FSM ³ _{i.s.} -16 ₈₀₀ C	50.56	38.3807	-	-	44.3183
FSM ¹ _{i.s.} -16 ₈₀₀ C	50.56	36.4778	21.0213	19.1112	42.1210
FSM ⁵ _{i.s.} -16 ₈₀₀ C	50.56	36.7818	21.3258	18.6276	42.4719

3.13.3 ^{29}Si RMN.

Con el objetivo de conocer el cambio en el ambiente químico del ^{29}Si respecto a las condiciones de síntesis a las cuales se llevo a cabo la preparación de las muestras FSM- 16, en la figura 36 se muestran los espectros de ^{29}Si RMN correspondientes a las muestras FSM $^2_{i.s.}$ - 16 $_{750}$ C, FSM $^3_{i.s.}$ - 16 $_{800}$ C, FSM $^4_{i.s.}$ - 16 $_{800}$ C y FSM $^5_{i.s.}$ - 16 $_{800}$ C.

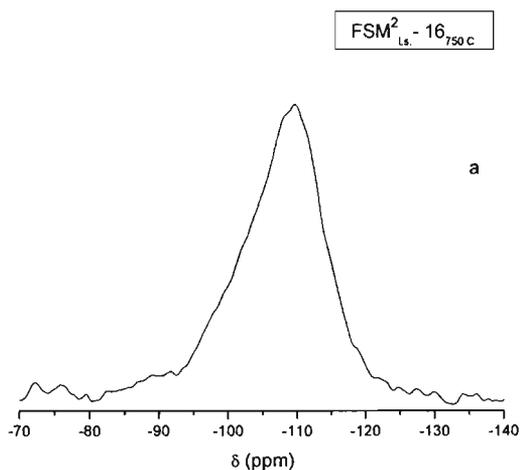


Figura 36(a). Espectros de ^{29}Si RMN del material FSM $^2_{i.s.}$ -16 $_{750}$ C modificadas con aluminio *via in situ*.

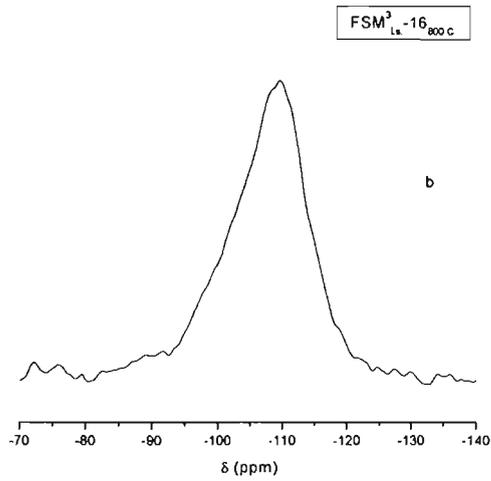
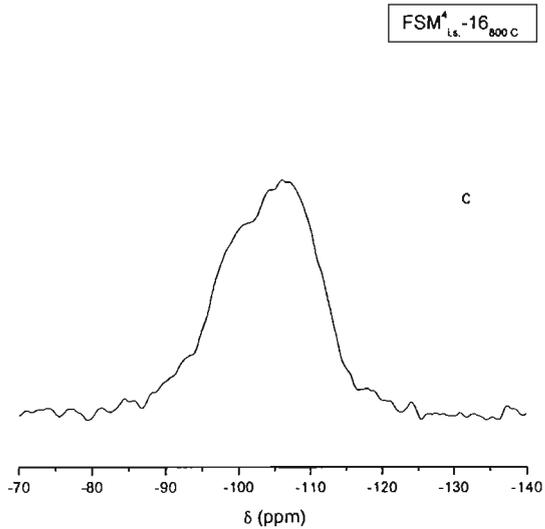


Figura 36(b). Espectros de ^{29}Si RMN del material $\text{FSM}_{\text{is.}}^3\text{-16}_{800\text{C}}$ modificadas con aluminio *via in situ*.



Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

Figura 36(c). Espectros de ^{29}Si RMN del material $\text{FSM}_{\text{I.S.}}^4\text{-16}_{800\text{C}}$ modificadas con aluminio *via in situ*.

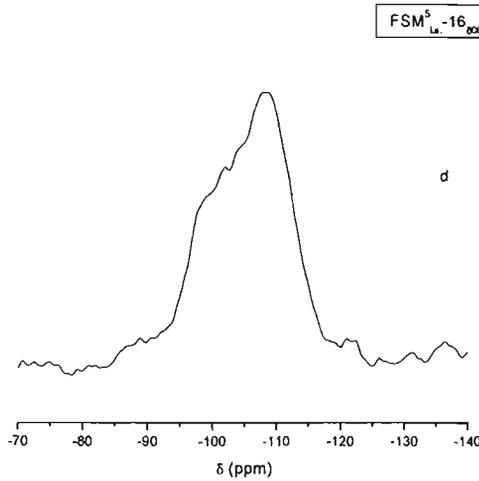


Figura 36(a). Espectros de ^{29}Si RMN del material $\text{FSM}_{\text{I.S.}}^5\text{-16}_{800\text{C}}$ modificadas con aluminio *via in situ*.

Tabla 23. Proporción de los diferentes ambiente químicos en los cuales se encuentra el ^{29}Si presente en un material tipo FSM-16 modificado con aluminio *via in situ*.

Muestra	Relación.	Si(2Al)	Si(1Al)	Si(0Al)
FSM-16	Si/ Al	(%)	(%)	(%)
$\text{FSM}_{\text{I.S.}}^1\text{-16}_{700\text{C}}$	10.70		N. E. R.*	
$\text{FSM}_{\text{I.S.}}^2\text{-16}_{750\text{C}}$	50.56	-	21.66441	78.33559
$\text{FSM}_{\text{I.S.}}^3\text{-16}_{800\text{C}}$	50.56	-	22.38986	77.61014
$\text{FSM}_{\text{I.S.}}^4\text{-16}_{800\text{C}}$	50.56	4.9769	35.67612	59.34698
$\text{FSM}_{\text{I.S.}}^5\text{-16}_{800\text{C}}$	50.56	2.81339	30.98218	66.20443

* No existe reporte de datos.

A partir de los espectros de ^{29}Si RMN, se observa que las muestras que presentaron una mayor proporción de $^{29}\text{Si}(0\text{Al})$ fueron las menos ordenadas en cuanto a la estructura como lo muestran los difractogramas correspondientes. En

el caso de los materiales FSM-16 aluminados vía post-síntesis, normalmente el grado de condensación y/o la proporción de unidades Q^4 de $^{29}\text{Si}(0\text{Al})$ presenta una relación directa con el orden de la estructura.

3.13.4 ^{27}Al RMN.

La figura 37(a), (b), (c), (d) y (e) muestra los espectros de ^{27}Al RMN para las muestras $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^1\text{-16}_{700}\text{ C}$; $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^2\text{-16}_{750}\text{ C}$; $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^3\text{-16}_{800}\text{ C}$; $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^4\text{-16}_{800}\text{ C}$ y $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^5\text{-16}_{800}\text{ C}$.

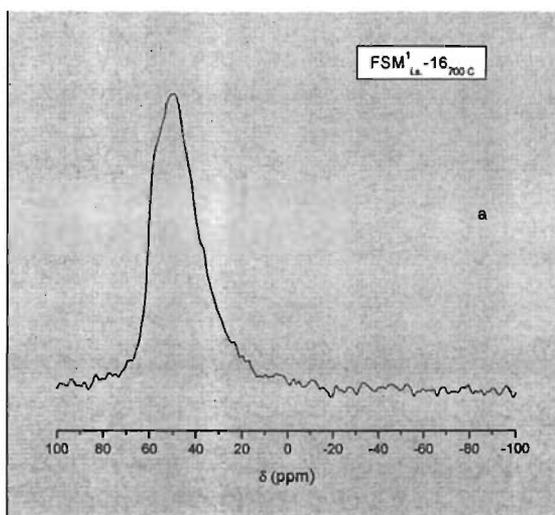


Figura 37(a). Espectro de ^{27}Al RMN del material $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^1\text{-16}_{700}\text{ C}$ modificada con aluminio vía *in situ*, la impregnación *in situ* genera principalmente la especie de aluminio tetracoordinado ó estructural.

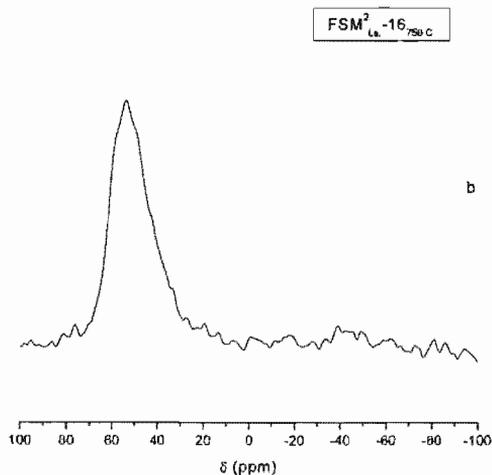


Figura 37(b). Espectro de ^{27}Al RMN del material $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^2\text{-16}_{750\text{C}}$ modificada con aluminio *via in situ*, la impregnación *in situ* genera principalmente la especie de aluminio tetracoordinado ó estructural

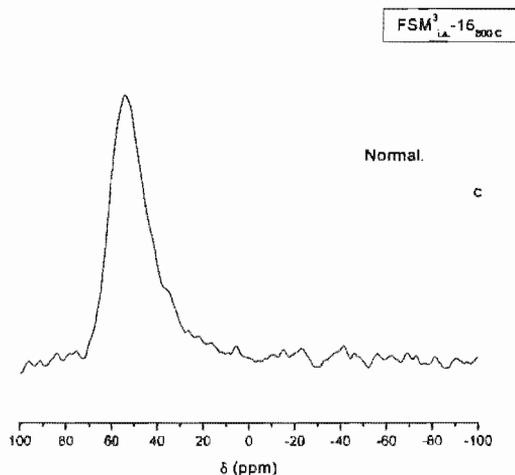


Figura 37(c). Espectro de ^{27}Al RMN del material $\text{FSM}_{\text{i.s.}}^3\text{-16}_{800\text{C}}$ modificada con aluminio *via in situ*, la impregnación *in situ* genera principalmente la especie de aluminio tetracoordinado ó estructural

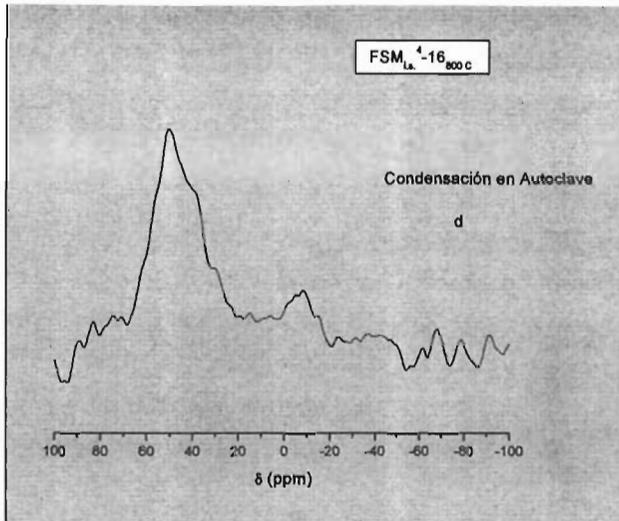


Figura 37(d). Espectro de ^{27}Al RMN del material $\text{FSM}_{\text{La}}^4-16_{800\text{C}}$ modificada con aluminio *via in situ*, note que la condensación en autoclave genera a la especie de aluminio hexacoordinada u octaédrica.

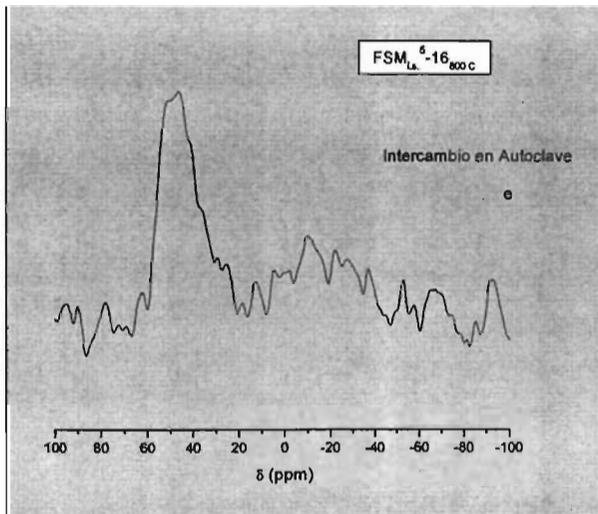


Figura 37(e). Espectro de ^{27}Al RMN del material $\text{FSM}_{\text{La}}^5-16_{800\text{C}}$ modificada con aluminio *via in situ*, note que el intercambio en autoclave genera a la especie de aluminio hexacoordinada u octaédrica.

Debido al tipo de procedimiento con el que se llevó a cabo la síntesis del material FSM-16, era de esperarse encontrar una mayor proporción de aluminio tetracoordinado ó estructural sobre aquella especie de aluminio hexacoordinado ó extra-estructural y así se obtuvo para todas las muestras del aluminosilicato. Las señales a aproximadamente 54 ± 2 ppm y 24 ± 2 ppm en los cinco espectros, confirman la presencia de aluminio coordinado tetra y pentaédricamente respectivamente. Los espectros de ^{27}Al RMN de las muestras FSM⁴-16_{800 C} y FSM⁵_{i.s.}-16_{800 C}, en las cuales existió una variación respecto a las condiciones de síntesis, una señal adicional a aproximadamente 10 ± 2 ppm exhibe la existencia de la especie de aluminio hexacoordinado.

En la tabla 24, se resume la proporción de las diferentes especies de aluminio presente en las muestras de material silíceo modificado con aluminio vía in situ.

Tabla 24. Proporción de los diferentes estados de coordinación en los cuales se encuentra el ^{27}Al presente en 5 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio vía in situ.

Muestra FSM- 16	Relación. Si/ Al	Al ^{IV}	Al ^V	Al ^{VI}	Al ^{IV} / Al ^{VI}
FSM ¹ _{i.s.} -16 _{700 C}	10.70	84.7194	15.2806	-	-
FSM ² _{i.s.} -16 _{750 C}	50.56	86.94178	13.05822	-	-
FSM ³ _{i.s.} -16 _{800 C}	50.56	85.3630	14.6369	-	-
FSM ⁴ _{i.s.} -16 _{800 C}	50.56	67.13821	22.5842	10.27759	6.53248
FSM ⁵ _{i.s.} -16 _{800 C}	50.56	73.38127	17.36017	9.25855	3.99514

Solo las muestras de FSM-16 que fueron colocadas en autoclave durante el procedimiento de condensación y/ó intercambio, muestran vestigios de dealuminación o sea la salida de aluminio estructural hacia la superficie. Es muy probable que el fenómeno de dealuminación; en el caso de las muestras

aluminadas vía in situ, sea atribuido a las condiciones de temperatura y presión durante la condensación e intercambio, más que al proceso de calcinación del material, lo cual es fundamental para la existencia de dealuminación cuando las muestras de FSM-16 son aluminadas vía post-síntesis.

3.13.5 FT-IR, adsorción de piridina.

A continuación se presenta el espectro de FT-IR de adsorción de piridina para la muestra FSM¹_{i.s.-16700 C}. Existió un proceso de pre-tratamiento del material, la temperatura de la celda que contenía la muestra del material se elevó a 400 C por aproximadamente 20 minutos y posteriormente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente, con el propósito de eliminar impurezas del material.

Una señal a aproximadamente 1445 cm⁻¹ en el espectro se atribuye a sitios ácidos tipo Lewis. Los sitios ácidos tipo Brønsted están presentes en el material a una frecuencia de 1546 cm⁻¹ aproximadamente. A una frecuencia IR de 1490 cm⁻¹ aproximadamente la señal se atribuye a sitios súperácidos.

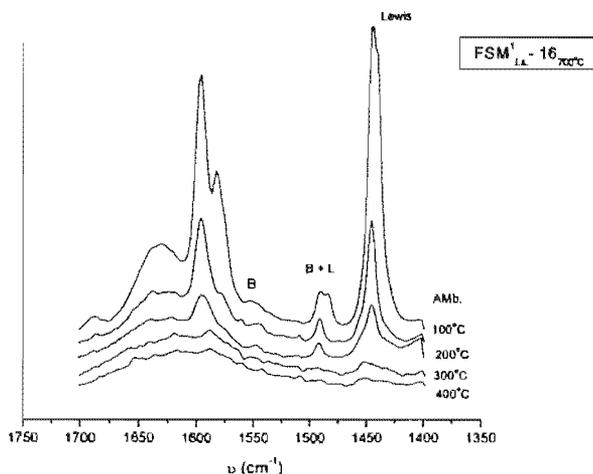


Figura 38. Espectro de FT-IR de adsorción de Piridina de la muestra $FSM_{16}^{1.s.}-16_{700}C$ ($Si/Al= 10.70$) Es interesante hacer notar que aún cuando la muestra $FSM_{16}^{1.s.}-16_{700}C$ no presenta aluminio hexacoordinado ó no estructural, figura 37(a), la muestra de material silícico presente acidez tipo Lewis, ya que de acuerdo a la literatura el aluminio octaédrico es el responsable precisamente de este tipo de acidez. Una posible explicación de lo que sucede en este material, es que después de la calcinación, se forman ó producen estados sin coordinación de aluminio por ejemplo aluminio trigonal, que se comportan como fuertes sitios ácidos del tipo Lewis. Se encuentra reportado en la literatura³⁹ que estos estados sin coordinación del aluminio pueden ó son convertidos en dos posibles sitios ácidos tipo Brönsted: $Si(OH)Al$ y $SiAl(OH)Si$ por hidratación⁴⁰. Este fenómeno es atribuido al ambiente altamente desordenado del aluminio en el material, lo que conduce a diferentes sitios catalíticos ácidos que exhiben una fuerza ácida más baja que el sitio ácido Brönsted $Si(OH)Al$ presente en las zeolitas.

³⁹ T. Linsen, K. Cassirs. Mesoporous templated Silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. *Advances in Colloid and Interface Science*. No 103- 2003.

⁴⁰ S. Viale, E. Garrone, F. Di Renzo. *Stud. Surf. Sci. Catal.* No 105-1997.

Tabla 25. Cuantificación de sitios ácidos presentes en 5 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio *vía in situ*.

Relación. Si/Al	Acidez ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)										
	Amb.		100 c		200 c		300 c		400 C		
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L	
FSM¹_{i.s.}-16₇₀₀ c	10.7	0.0359	3.0983	0.033	0.925	0.0191	0.412	0.014	0.2541	0.009	0.043
FSM²_{i.s.}-16₇₅₀ c	50.52	0.0203	1.75543	0.01902	0.52445	0.01086	0.23369	0.00815	0.14402	0.00815	0.02445
FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ c	50.52	0.0470	4.05015	0.0438	1.2100	0.0250	0.5391	0.0188	0.33228	0.0188	0.0564
FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ c											

Efecto de la incorporación de aluminio sobre el FSM-16.

50.52	0.0187	1.61298	0.01747	0.48189	0.00998	0.21473	0.00749	0.13233	0.00749	0.02247
FSM⁵_{1s}-16₈₀₀ C										
50.52	0.0397	3.42705	0.0371	1.0238	0.02122	0.4562	0.0159	0.28116	0.0159	0.0477

Tabla 26. Cuantificación de acidez total presente en 5 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio *via in situ*.

Muestra FSM- 16	Relación Si/ Al	Acidez total ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)				
		Amb.	100 C	200 C	300 C	400 C
FSM¹_{1s}- 16₇₀₀ C	10.7	3.1342925	0.95923261	0.43165468	0.26858513	0.05275779
FSM²_{1s}- 16₇₅₀ C	50.56	3.4668435	1.06100796	0.47745358	0.29708223	0.06366048
FSM³_{1s}- 16₈₀₀ C	50.56	4.0971786	1.2539185	0.5642633	0.35109718	0.07523511
FSM⁴_{1s}- 16₈₀₀ C	50.56	1.6317103	0.49937578	0.2247191	0.13982522	0.02996255
FSM⁵_{1s}- 16₈₀₀ C	50.56	1.7758152	0.54347826	0.24456522	0.24456522	0.0326087

La tabla **25**, muestra que la acidez tipo Lewis presente en la muestra FSM¹_{i.s.-16700} c modificada vía in situ, es mucho mayor que aquella de las muestras FSM-16 aluminadas vía post-síntesis; aún cuando la primera como ya se mencionó no presenta al metal coordinado hexaédricamente. Por lo tanto, probablemente la acidez tipo Lewis que se presentó en la muestra modificada vía in situ, se debió a estados sin coordinación de aluminio, sin embargo estos estados no pudieron ser convertidos en los posibles sitios ácidos tipo Brönsted (no hay incremento en la acidez tipo Brönsted): Si(OH)Al y Si-Al(OH)Si; debido a que el proceso de pre-tratamiento que sufrió el material antes de llevar a cabo el análisis de adsorción de piridina deshidrato la estructura silícica.

La mayor densidad de sitios ácidos se observó en las muestras sintetizadas por el método clásico, es decir sin modificaciones: FSM¹_{i.s.-16700} c, FSM²_{i.s.-16750} c y FSM³_{i.s.-16800} c. De igual manera, entre estas mismas muestras de FSM-16 al aumentar la temperatura de calcinación del di silicato de sodio ó precursor, de 700 C, 750 C a 800 C la densidad ácidos totales aumentó, tal comportamiento se relaciona con el valor de área superficial que presentan las respectivas muestras, ya que al hablar de densidad de sitios ácidos se toma en cuenta el valor de área superficial y tal valor, depende del método utilizado para su calculo.

3.13.6 Isotermas de adsorción de N₂, área superficial y distribución de poro.

En la figura **39**, se presentan las isotermas de adsorción y desorción de N₂ correspondientes a las muestras: FSM¹_{i.s.-16700} c y FSM²_{i.s.-16750} c. De acuerdo a la forma de ambas curvas, éstas corresponden a isotermas del tipo IV, según la clasificación IUPAC. Este tipo de Isoterma se establece para sólidos mesoporosos (diámetro 2 nm < tamaño de poro < 50nm.).

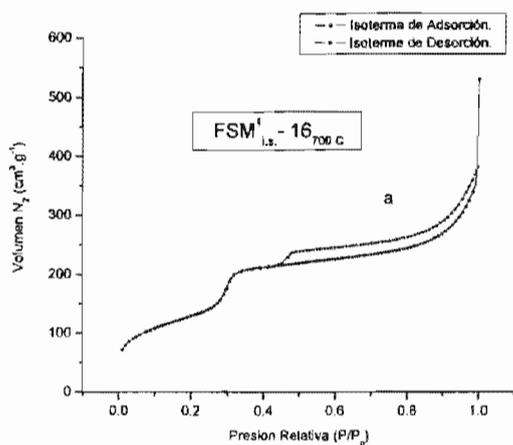


Figura 39(a). Isoterma de adsorción y desorción de N_2 de la muestras $FSM^1_{i.s.} - 16_{700 C}$ la cual presenta una relación $Si/Al = 10.70$.

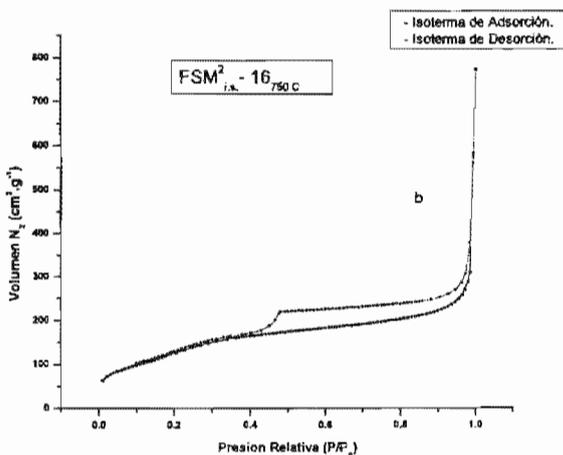


Figura 39(b). Isoterma de adsorción y desorción de N_2 de la muestras $FSM^2_{i.s.} - 16_{700 C}$ la cual presenta una relación $Si/Al = 50.56$.

La histéresis de la muestra FSM¹_{i.s.-16700 C}, figura 39(a); corresponde a una del tipo H4 de acuerdo a la clasificación IUPAC. Esta histéresis es usualmente encontrada en sólidos que consisten de aglomerados ó agregados de partículas que forman poros de forma abierta con un tamaño y/o forma de poro uniforme. Además la pendiente en el intervalo de condensación capilar, sugiere que el material presenta una distribución de poro estrecha, figura 40(a).

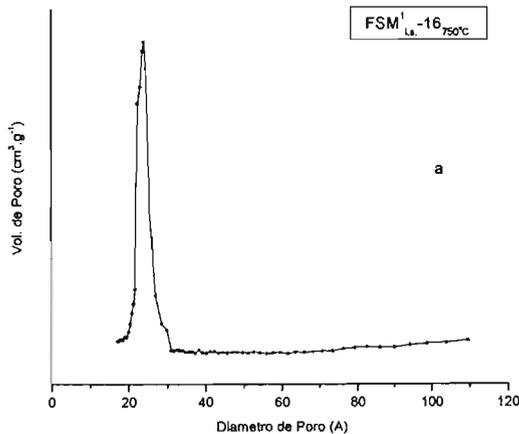
Tabla 27. Obtención de parámetros relacionados con el mesoporo y área superficial en 5 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio *via in situ*.

<i>Muestra</i>	<i>Rel. Si/ Al</i>	<i>Volumen Mes. (cm³.g⁻¹)</i>	<i>Área superficial BET.(m².g⁻¹)</i>	<i>Diámetro de poro. (Å)</i>	<i>Densidad de la pared del poro. (Å)</i>
FSM ¹ _{i.s.-16700 C}	10.70	0.33	417	28.4486	14.7495
FSM ² _{i.s.-16800 C}	50.56	0.2568	377	27.5004	17.4652
FSM ³ _{s.-16800 C}	50.56	0.22	319	26.5752	19.0717
FSM ⁴ _{i.s.-16800 C}	50.56	0.71	801	34.5333	9.31428
FSM ⁵ _{i.s.-16800 C}	50.56	0.60	736	33.6383	10.5155

De la figura 39(b), la pendiente en el intervalo de condensación capilar es junto a la de la muestra FSM⁹-16700 C -20% la cual fue impregnada en metanol, una de las más bajas. Esto indica que el material presenta una distribución de poro amplia,

como se muestra en la figura 40(b). Esto se encuentra apoyado con la forma de la histéresis de la figura 39(b), la cual corresponde a una del tipo H3 de acuerdo a la clasificación IUPAC. Esta histéresis se encuentra usualmente en sólidos que consisten de aglomerados ó agregados de partículas que forman poros de forma abierta (laminas o partículas afiladas o puntiagudas como en cubo) con un tamaño y/o forma de poro no uniforme.

Es interesante remarcar que cuando el proceso de condensación e intercambio se realizan de forma clásica, las paredes de poro tienden a engrosar y a retener una mayor cantidad de aluminio en la red estructural (aluminio tetracoordinado) en tanto que cuando la condensación o bien el intercambio se realizan en autoclave existe dealuminación, el aluminio estructural tiende a salir de las paredes, lo que produce una disminución en el grosor de estas, debido a que el enlace Al-O, es ligeramente mayor al Si-O.



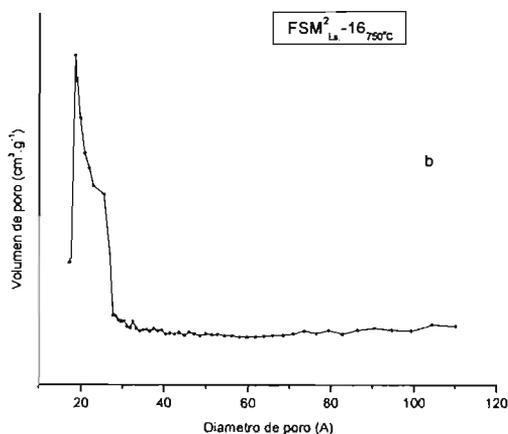


Figura 40. Distribución de poro de las muestras (a) $FSM^1_{i.s.}-16_{700c}$ ($Si/Al = 10.70$) y (b) $FSM^2_{i.s.}-16_{750c}$ ($Si/Al = 50.56$).

3.14 Discusión del efecto de la incorporación del aluminio sobre el FSM-16 *vía in situ*.

Se pueden postular varias causas para explicar la degradación en la estructura porosa de los materiales FSM-16 modificados con aluminio *vía in situ*. Una de ellas es la menor flexibilidad del enlace Si-O- Al ó O-Al- O, respecto al enlace O-Si-O de los silicatos. Este último al ser altamente flexible, los materiales silícicos sin aluminio pueden fácilmente condensarse alrededor de la plantilla de surfactante para adoptar la forma hexagonal final del material FSM-16. Mientras que el enlace en los aluminosilicatos al estar más restringido no puede colocarse demasiada tensión sobre él. Así que los aluminosilicatos no pueden formar fácilmente la estructura porosa hexagonal alrededor de la plantilla de surfactante catiónico BHDTA.

Una segunda diferencia entre los silicatos y los aluminosilicatos, se relaciona a las interacciones electrostáticas entre estas especies y el surfactante catiónico. La

elevada densidad de carga colocada en las unidades de aluminosilicato resulta en una fuerte interacción con el surfactante durante la formación del sistema poroso.

Una tercera causa posible, es que el bajo orden de los sistemas de aluminosilicatos como FSM-16 aluminado *vía in situ*; involucra la presencia de la especie de aluminio extra estructural u octaédrico en el material. El aluminio extra estructural puede bloquear los canales y reducir la simetría de los sistemas de poro, particularmente si se le permite agregarse dentro de los canales además de que el aluminio que reemplaza al silicio en la red puede provocar una distorsión en la estructura.

Solo queda concluir que en ambos casos, el efecto de la presión se visualizó en la salida de aluminio estructural hacia la superficie, lo que se tradujo en el incremento del volumen mesoporoso, de diámetro de poro y en la disminución de la pared de poro (tabla 27) con respecto a la muestra FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ C la cual se preparó a partir del mismo precursor que las muestras FSM⁴_{i.s.}-16₈₀₀ C y FSM⁵_{i.s.}-16₈₀₀ C (tabla 21) y no sufrió modificaciones en el proceso de condensación e intercambio.

Otro punto interesante a resaltar es que se logró sintetizar aluminosilicatos con estructura hexagonal ordenada conteniendo 1 y 5 % en peso de aluminio. El método de síntesis resultó importante en la obtención de las propiedades finales del sólido, esto es, durante la síntesis por el método clásico, se observó que el arreglo de la estructura se desordenó aumentando el espesor de la pared, sin embargo se obtuvo una mayor densidad de sitios ácidos a pesar de solo presentar el aluminio en coordinación tetraédrica, en tanto que al utilizar autoclave se obtuvo un arreglo hexagonal ordenado con paredes de poro más delgadas pero con una densidad de sitios ácidos mucho menor.

Capítulo 4

4 Isomerización de n- parafinas.

4.1 Parámetros de la prueba catalítica.

Para la impregnación de la fase metálica (platino) a partir del compuesto H_2PtCl_6 "ácido cloroplatinico", se preparó una solución de 300 ppm de Pt, y se utilizó un equipo marca Symix con brazo mecánico e inyectores programables, para impregnar las muestras de FSM-16 aluminadas vía post –síntesis e in- situ. Con esto se obtuvo un catalizador bi- funcional: ácido -metálico, donde la función ácida esta en función de el aluminio y la función metálica por el metal de transición: Platino.

La evaluación de la reacción de isomenización de *n- parafinas* se realizó mediante un sistema de multireactores de lecho fijo marca Symix, el cual consta de 6 reactores, cada uno con una capacidad de albergar a 8 muestras en igual número de micro reactores. La calificación y cuantificación de los productos se realizó mediante seis cromatógrafos marca Agilent 6850 series, GC system- de columna capilar fina.

Las condiciones de reacción fueron las siguientes:

Tabla 28. Condiciones de reacción bajo las cuales se llevo a cabo la reacción de Isomerización.

Parámetro.	Valor.
Temperatura.	220 C
Presión.	100 Psi.
Flujo de NH_3	0.4 mL min. ⁻¹
Flujo de H_2	100 mL min. ⁻¹
Flujo de He	100 mL min. ⁻¹

La impregnación de platino en una concentración 0.3 % (p/p), sobre el material sílico aluminado FSM- 16 se realizó de la siguiente manera:

- Se pesaron 0.2 g de cada muestra FSM-16 modificada con aluminio,
- Posteriormente se agregaron 1.927 mL de la solución de H_2PtCl_6 de 300 ppm.
- Las muestras de Pt-Al-FSM-16 se agitaron durante 10 minutos, posteriormente se colocaron en una estufa a 100 C durante 1 hr para eliminar el exceso de solvente.
- Finalmente las muestras Pt-Al-FSM-16, se calcinaron a 590 C por 5.5 hrs en atmósfera de aire seco.

4.2 Prueba Catalítica, isomerización de n-hexano.

Como ya se había mencionado anteriormente el material sílico tipo FSM-16 no tiene un carácter ácido intrínseco, lo cual limita su aplicación como catalizador. En la mayoría de los casos una modificación se requiere para introducir especies activas hacia el propósito catalítico requerido. La activación se puede hacer mediante la incorporación de heteroelementos ó metales de transición en la estructura o bien mediante la modificación de la propia superficie.

Una de las opciones para contrarrestar tal deficiencia catalítica, es la incorporación de cationes de trivalentes: Al^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , los cuales sustituyen a los átomos de silicio en las paredes de las sílices mesoporosas, las estructuras ahora poseen una carga negativa, que puede ser compensada por protones ó bien por iones Na^+ . Cuando la carga es compensada por H^+ los sólidos se pueden usar en reacciones ácidas, como en este caso reacciones de isomerización.

Cuando otros cationes tales como: Ti^{4+} , V^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} se introducen, la electro neutralidad se mantiene y los materiales mesoporosos correspondientes se usan en reacciones específicas, preferiblemente como catalizadores redox.

Una reacción de isomerización consta de un arreglo en la configuración molecular sin la pérdida de peso molecular. Al igual que la reformación catalítica, la isomerización se lleva a cabo con el uso de un catalizador bifuncional del tipo Pt/Al₂O₃-Cl, actualmente se utilizan catalizadores de tipo Pt/zeolita. Las dos funciones que tienen lugar son la función ácida (zeolitas) y la función hidrogenante-deshidrogenante en el metal de transición.

Entre las alternativas para mejorar la calidad de las gasolinas se encuentra el proceso de isomerización de parafinas lineales de bajo peso molecular, como *n*-pentanos y *n*-hexanos ó el proceso de alquilación que consiste en unir dos moléculas de peso molecular bajo, generalmente un isobutano con un buteno.

4.3 Resultados y análisis de la prueba catalítica.

Para probar la actividad catalítica de las muestras de material FSM-16, estas se impregnaron con platino, para producir como ya se mencionó un catalizador bifuncional: Pt/Al-FSM-16. Este catalizador, presentó actividad en la isomerización de parafinas lineales a iso-parafinas. En la isomerización de las parafinas, los centros ácidos del soporte desempeñan un papel importante. Sin embargo, la contribución por si sola de la fase metálica es considerable. Por ejemplo, para el *n*-C₇ entre el 10 y el 15 % de la isomerización se produce sobre la superficie metálica; en el caso del *n*-C₆ ésta es entre un 15 y 20%, en el anexo 5 se presenta el mecanismo de reacción propuesto que sigue la isomerización de *n*-hexano, cuando solo esta presente la fase metálica. En la tabla 29, se presentan los resultados de la conversión en la reacción de isomerización de *n*-hexano, y en la figura 42 se presenta el porcentaje de selectividad y rendimiento hacia los diferentes productos de reacción. Adicionalmente en el anexo 2, se presenta información más detallada acerca del porcentaje de selectividad y rendimiento.

La figura 41, presenta el mecanismo de reacción propuesto que sigue la isomerización de *n*-hexano. El primer paso de la reacción de isomerización en catalizadores bifuncionales ocurre en los sitios metálicos donde la parafina es deshidrogenada a la correspondiente olefina. El doble enlace de la olefina es altamente reactivo y la acidez media del Al-FSM-16, permite la isomerización a la respectiva iso-olefina, vía la formación del carbocatión más estable; esto es mediante la migración de grupos metilo. En este paso las reacciones catalizadas por las superficies ácidas son de tres tipos: isomerización, polimerización (formación de enlaces C-C) y cracking de hidrocarburos (ruptura de enlaces C-C). Estas dos últimas reacciones están gobernadas por la temperatura.

Si la reacción de Isomerización se favorece, la iso-olefina es hidrogenada nuevamente en los sitios metálicos, dando como producto la correspondiente iso-parafina.

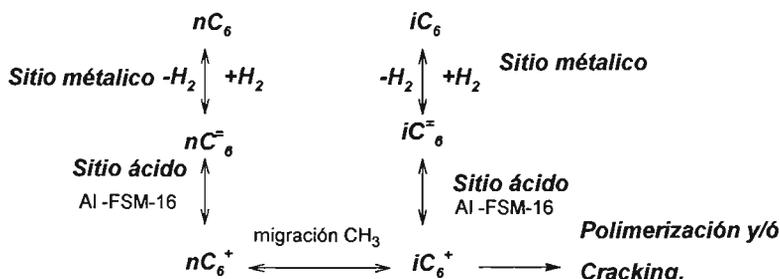


Figura 41. Mecanismo de reacción propuesto que sigue la Isomerización de *n*-hexano.

Las reacciones de polimerización, se favorecen cuando existe un ácido de Lewis fuerte, como por ejemplo el trifluoruro de boro (BF₃), el cual es un excelente catalizador de polimerización. El alqueno es el nucleófilo que con más probabilidad puede atacar al carbocatión, la reacción puede continuar hasta que algo suceda. La terminación más probable de esta polimerización, es la pérdida de un protón del carbocatión al final en crecimiento.

Tabla 29. Resultados % de conversión total para 7 materiales tipo FSM-16 modificados con aluminio.

Humedad incipiente	BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Si:Al	Al ^V /Al ^{VI}	A. Lewis $\mu mol \cdot m^{-2}$	Brönsted $\mu mol \cdot m^{-2}$	Total $\mu mol \cdot m^{-2}$	Conversión. (%)
FSM ¹ -16 _{700 C} · 5%	723.3857	4.53	1	0.20321	0.04147	0.24468	20.02
FSM ² -16 _{700 C} · 1%	757.2502	22.99	1.8888	0.07936	0.056878	0.13624	29.04
FSM ³ -16 _{700 C} · 5%	616.2948	4.41	0.7176	0.23852	0.048678	0.28720	28.65
In- Situ							
FSM ² _{LS} -16 _{750 C}	377	50.56	Al ^V	0.4562	0.02122	0.47745	35.4
FSM ³ _{LS} -16 _{800 C}	319	50.56	Al ^{IV}	0.5391	0.0250	0.56426	2.96
FSM ⁴ _{LS} -16 _{800 C}	801	50.56	6.53248	0.21473	0.00998	0.22471	17.82
En Metanol.							
FSM ¹ -16 _{700 C} · 5%	420.2444	4.41	0.5689	0.58775	-	0.58775	29.58

A partir de los resultados obtenidos, la modificación vía post- síntesis (método humedad incipiente y humedad total) del silicato mesoporoso FSM-16, mostró en promedio los mejores resultados respecto a la conversión total cuando se utilizó al compuesto $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como fuente de aluminio. Las muestras de FSM-16 impregnadas con este compuesto: FSM¹-16_{800 C} · 5%; FSM²-16_{800 C} · 1%, FSM³-16_{800 C} · 5% y FSM⁸-16_{800 C} · 5%; obtuvieron en promedio un 26.82% de conversión.

Empero, de entre la modificación vía post síntesis, se destaca el método de humedad total en Metanol, ya que la muestra impregnada por este método obtuvo un rendimiento ligeramente mayor de aproximadamente 18% que aquel de las muestras aluminadas por el método de humedad incipiente con una concentración de aluminio semejante, es decir del 5%.

Corma⁴¹ y colaboradores, mencionaron que al aumentar la concentración de aluminio, la actividad catalítica debería hacerlo de la misma forma; sin embargo, de las muestras aluminadas por el método de humedad incipiente en agua, la muestra FSM²-16₈₀₀ C aluminada al 1% en peso mostró un rendimiento de 31% y 1.3% mayor que las muestras FSM¹-16₈₀₀ C y FSM³-16₈₀₀ C respectivamente, las cuales fueron aluminadas al 5% en peso.

Respecto a las muestras FSM-16 modificadas *vía in situ*, y de igual forma con Al(NO₃)₃·9H₂O como fuente de metal: FSM²_{i.s.}-16₇₅₀ C, FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ C y FSM⁴_{i.s.}-16₈₀₀ C mostraron en promedio un 18.72% de conversión. Siendo la primer muestra, es decir FSM²_{i.s.}-16₇₅₀ C la de mejor rendimiento con un 35.4 %; y con solo un 2.96% la muestra FSM³_{i.s.}-16₈₀₀ C presentó la menor actividad catalítica en general.

A partir de estos resultados de porcentaje de conversión y/o rendimiento, se puede observar que no existe correlación directa entre el porcentaje de aluminio impregnado, la densidad de sitios ácidos: Brönsted, Lewis y totales con el porcentaje de conversión que presentó el material, debido a que todas estas propiedades fueron cuantificadas antes de la incorporación de la fase metálica; es decir del Platino, por lo que probablemente estas propiedades fueron modificadas después de la incorporación del Pt. En la siguiente grafica, se representa el porcentaje de selectividad hacia los productos de la reacción de Isomerización, que tuvieron las muestras del catalizador bi- funcional.

⁴¹ A. Corma, M. S. Grande, V. González-Alfaro. Journal of Catalysis No 159-1996.

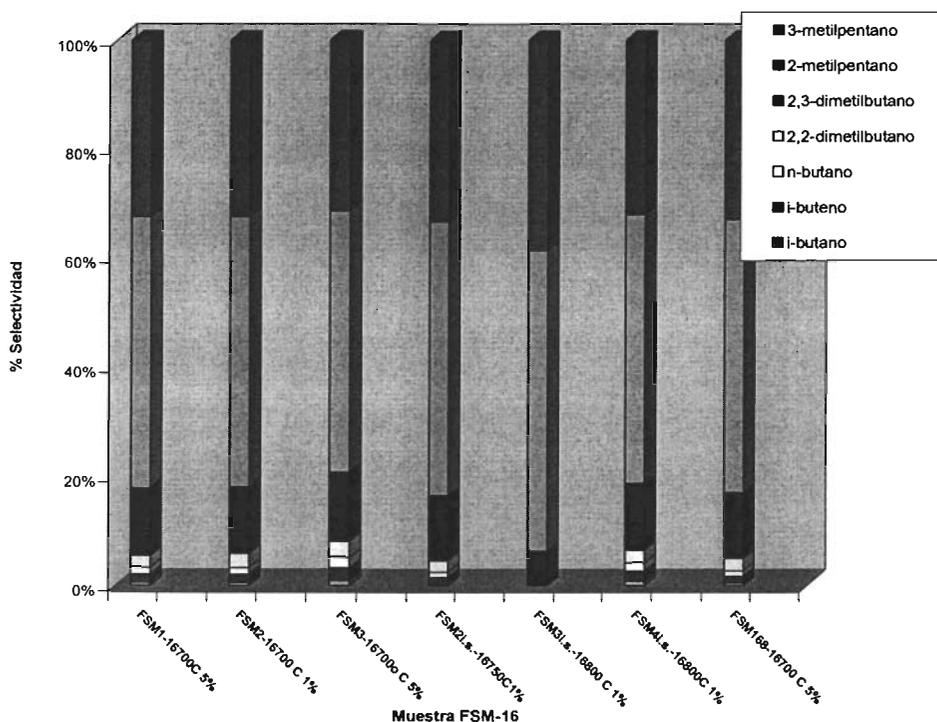


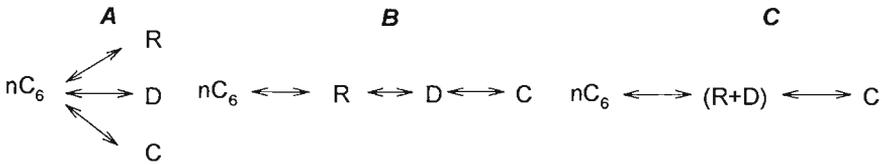
Figura 42. Grafico de porcentaje de selectividad para los productos obtenidos de la reacción de Isomerización de *n*- hexano.

Para explicar la selectividad hacia los productos de reacción, Guisnet⁴² y colaboradores definieron tres distintos mecanismos para reacciones de isomerización sobre catalizadores bifuncionales en función de la relación $r = n_p / n_A$ (No. de sitios metálicos/No. sitios ácidos). Este mecanismo trata de explicar la distribución de los distintos productos en las reacciones de isomerización como se muestra en la siguiente tabla.

⁴² M. Guisnet, F. Alvarez, G Giannetto, G. Perot, Catalysis Today. Vol. 1-1987. pp. 415

Tabla 30. Influencia de la relación n_p/n_A en la actividad y estabilidad de catalizadores bifuncionales.

$r = n_p/n_A$	$r < 0.03$	$0.3 > r > 0.1$	$r > 0.10$
Actividad.	Débil.	Promedio.	Máxima.
Estabilidad.	Débil.	Buena.	Optima.
Mecanismo propuesto.	Fig. C	Fig. B	Fig. A



R: ramificados
D: diramificados
C: compuestos generados por cracking

Pese a que no se presentan una cuantificación de sitios ácidos y metálicos del catalizador bi funcional Al-Pt-FSM-16; a partir de los productos de reacción se obtiene una idea acerca del tipo de mecanismo y/o mecanismos involucrados en la reacción, los cuales de acuerdo con el criterio de Guisnet se presentan en la siguiente figura.

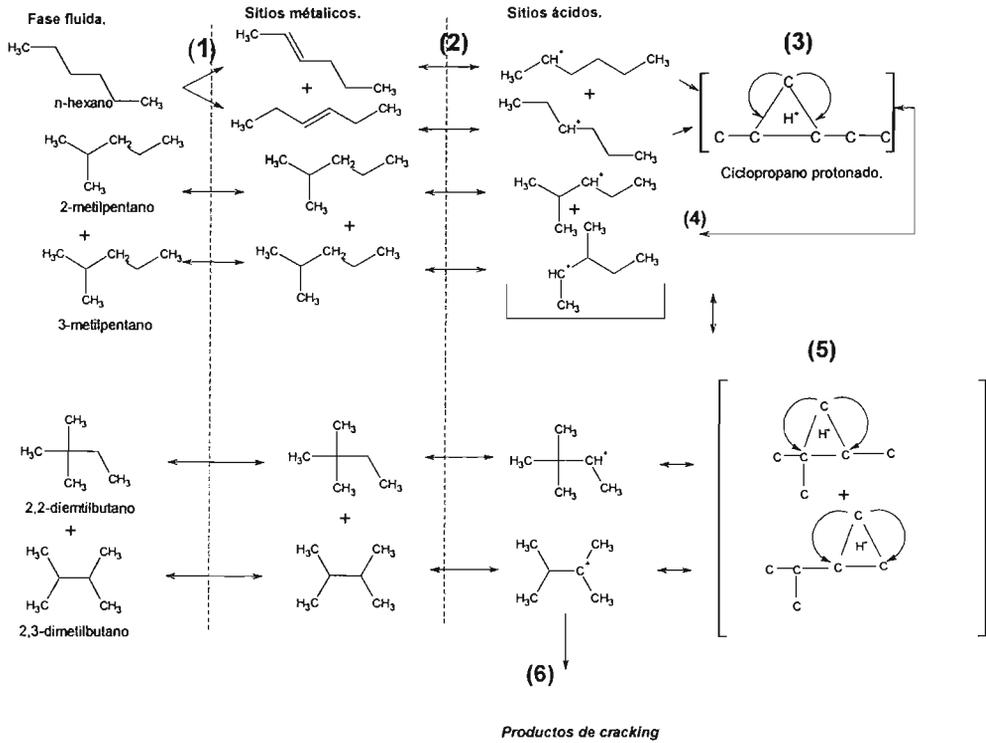


Figura 43. Mecanismo de reacción propuesto por Guisnet para explicar la selectividad en la reacción de isomerización de n-hexano.

Los pasos de la reacción son:

1. Deshidrogenación del alcano sobre el metal.
2. Transporte de intermediarios olefinicos de sitio metálico a sitios ácidos.
3. Formación del intermediario ciclopropano protonado.
4. Rompimiento del ciclopropano protonado, da como productos primarios los compuestos monoramificados.

5. La formación de un segundo ciclopropano protonado y su posterior rompimiento, produce los productos diramificados como productos secundarios.
6. Formación de compuestos ligeros generados por hidrocracking es una mezcla de alcanos y alquenos; por ejemplo *i-butano* e *i-buteno*.
7. Transporte de los productos hacia la fase fluida.

En el paso (4), Guisnet menciona que después de la formación del primer ciclopropano protonado y su posterior rompimiento, no existe migración de grupo metilo $\sim\text{CH}_3$, sino que la formación de un segundo ciclopropano protonado y posterior rompimiento permite la formación de los productos di ramificados. La formación del primer ciclopropano protonado, se forma con mucha mayor velocidad que el segundo, y éste a su vez más rápido que los compuestos generados por cracking.

Este comportamiento se ve reflejado en la elevada selectividad hacia los productos monoramificados: *2-metilpentano* y *3-metilpentano* sobre los di ramificados. Sin embargo, existe un ligero incremento en la selectividad hacia *2-metilpentano*, de la misma manera, que hacia la selectividad del producto disustituido: *2,3-Dimetilbutano* sobre el *2,2-Dimetilbutano*. Este comportamiento puede explicarse a partir del alqueno precursor.

Con frecuencia la energía de los Alquenos se compara midiendo el calor de Hidrogenación: "el calor que se libera (ΔH°) durante la hidrogenación catalítica". La hidrogenación es ligeramente exotérmica, y se desprenden aproximadamente de 20 a 30 Kcal (80 a 120 KJ) por mol de Hidrógeno consumido. Por ejemplo para el *3,3-Dimetil-1-Buteno* y *2,3-Dimetil-2-Buteno*, el calor de Hidrogenación es de 30.3 Kcal (126.86 KJ) y 26.6 Kcal (111.36 KJ) respectivamente.

Se demuestra que la diferencia de estabilidades del 3,3-dimetil-1-buteno y 2,3-dimetil-2-buteno es la diferencia de sus calores de hidrogenación.

$$30.3 \frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}} - 26.6 \frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}} = 3.7 \frac{\text{Kcal.}}{\text{mol}} \left(15.49 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right)$$

La diferencia de estabilidades, confirman la regla de Saytzeff⁴³: “los dobles enlaces más sustituidos generalmente son los más estables”.

En la sección de anexos, se presenta la tabla **1(d)**; la cual indica los calores de hidrogenación de varios alquenos con diferente grado sustitución. Los compuestos se clasifican en orden decreciente de calores de hidrogenación; esto es, desde el doble enlace menos estable hasta el más estable. Observe que los valores son muy semejantes para los alquenos con patrones semejantes de sustitución.

⁴³ Op. Cit [18-pp. 219]

Conclusiones.

- Se sintetizaron una serie de materiales mesoporosos ó mesoestructurados del tipo FSM-16; los cuales fueron modificados mediante la introducción de aluminio.
- La incorporación de aluminio sobre el silicato mesoporoso FSM-16, modificó principalmente las propiedades ácidas y texturales de estos materiales; dependiendo del método de síntesis y la vía de aluminación, se determina el ambiente químico del propio catión (Al) en la estructura mesoporosa y las propiedades finales de los materiales.
- La modificación vía post-síntesis mediante $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por el método de humedad incipiente en agua, no modificó de manera substancial la estructura mesoporosa de arreglo hexagonal previamente obtenida.
 - El aluminio incorporado presentó los tres estados de coordinación conocidos y reportados.
 - La proporción de aluminio penta y hexacoordinado se incrementó con el porcentaje de aluminio impregnado, lo cual confirmó la inestabilidad del aluminio tetraédrico a elevadas temperaturas.
 - No se apreciaron diferencias en la coordinación del metal al variar la fuente de aluminio.
 - En términos de acidez no se observó una relación directa entre la densidad total de sitios ácidos y fuerza de estos sitios, con el porcentaje de aluminio y con la abundancia de especies coordinadas.

- En todos los casos la densidad de sitios Lewis fue mayor a la de los sitios Brönsted consecuencia de la baja concentración de grupos Silanol.

- Respecto a la incorporación de aluminio vía in situ sobre la estructura del silicato mesoporoso FSM-16, cabe hacer notar la gran diferencia en el orden de la mesoestructura hexagonal en los materiales que sufrieron modificaciones respecto al procedimiento de síntesis.
 - Estos presentaron estructuras con arreglo mesoporoso hexagonal de alto orden, pero ligeramente menor respecto a las muestras de FSM-16 aluminadas vía post-síntesis.
 - El aluminio incorporado vía in situ sobre el FSM-16 se presentó en el estado de coordinación 4 principalmente, lo cual fue reflejo de la vía por la cual el metal se incorporó.
 - Solo aquellas muestras de material que fueron intercambiadas y/o condensadas en autoclave presentaron al metal coordinado octaédricamente. Esto sugiere que el metal incorporado vía in situ es mucho más estable que aquel impregnado vía post-síntesis.
 - No se observó una correlación entre la cantidad de aluminio incorporado y el estado de coordinación del metal con la densidad de sitios ácidos Lewis, Brönsted y totales.

- Respecto a la evaluación del material como catalizador en la reacción de isomerización del n-hexano:

- No existe una relación entre la cantidad de aluminio incorporado y la actividad catalítica del material.
- La selectividad hacia los diferentes productos esta dada por las condiciones a las cuales se realizó la prueba catalítica más que el área superficial ó tamaño del mesoporo.

Propuestas para investigación.

Dado que ni el Platino ni FSM-16 aluminado por separado podrían tener porcentajes de conversión elevados para isomerización de *n*-alcanos, la unión de ambos compuesto lo hace posible. El grado de dispersión del platino depende del soporte empleado. Este factor es muy importante para el desarrollo de la reacción catalítica. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como soporte catalítico, ya que estas caracterizaran la interacción entre la fase metálica y los grupos reactivos superficiales del soporte, los cuales en el FSM- 16 son los grupos OH superficiales.

Debido a que esta reportado que la eliminación de la plantilla orgánica de surfactante por medio de la calcinación a temperaturas mayores a 500 °C, plantea la formación de estructuras Mesoporosas con una baja concentración de grupos silanol, queda propuesto el uso de métodos alternativos de remoción de surfactante, tales como la extracción con Solventes. Dada la polaridad de la molécula de BHDTA, se recomienda el uso de sistemas con solventes polares, junto con agentes donadores de iones hidruro H⁺; como algunos ácidos, por ejemplo el HCl. Estos iones, remplazarían a las plantillas del surfactante cationico. Algunos de los sistemas de extracción que están siendo estudiados incluyen: Heptano /Etanol/HNO₃; Heptano/ Etanol/ HCl, Heptano /Metanol/ NH₄NO₃. Sin embargo el empleo de ácidos, podría tener una consecuencia indeseada: la pérdida de aluminio en el material.

Además, a partir de la impregnación de platino, queda propuesta la investigación de las propiedades químicas y estructurales del silicato mesoporoso Al-FSM-16 después de la impregnación del metal (Pt). Otra posibilidad, es el uso de tantas fuentes de platino como compuestos posibles, aunque esto muchas veces no es económicamente posible.

Anexos.

Anexo 1

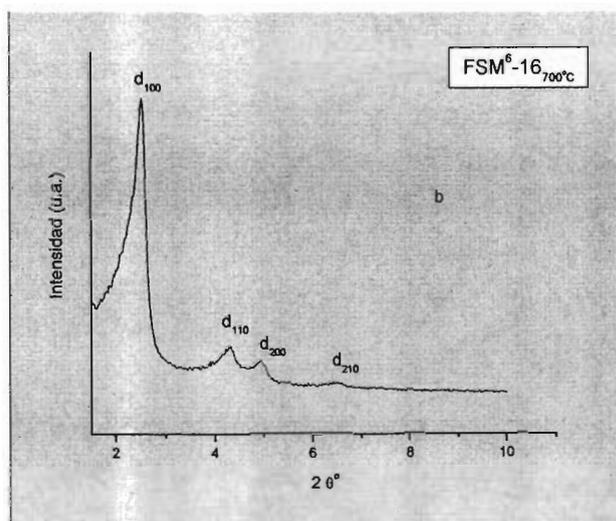
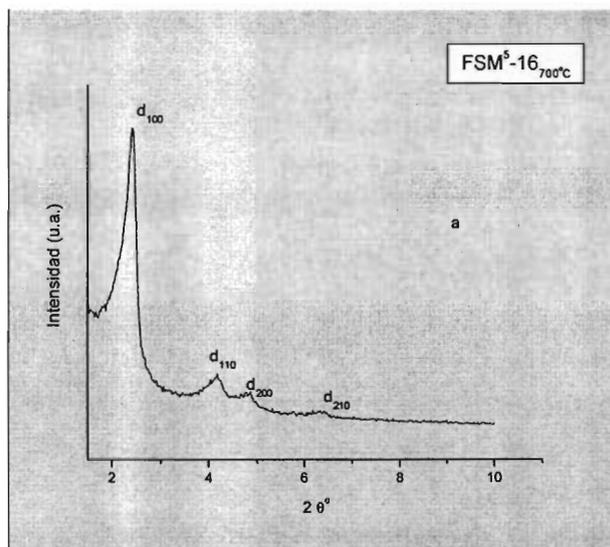
Tabla 1(a). Índice de Octano de algunos hidrocarburos puros.

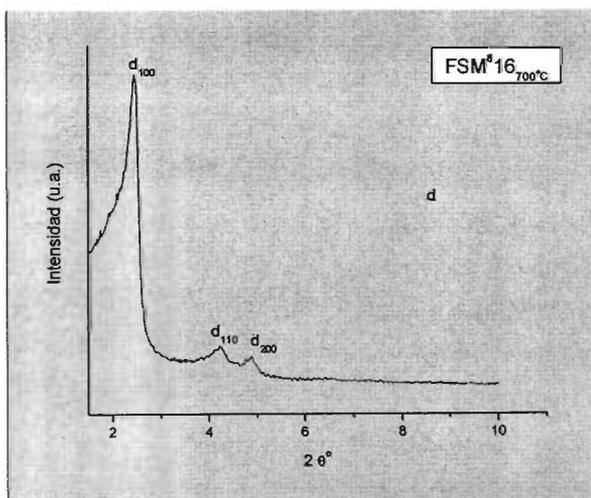
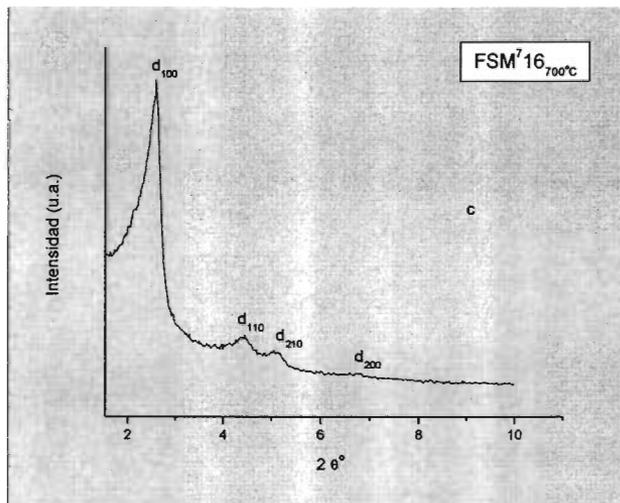
Hidrocarburo	Índice de Octano
Parafinas:	
n- butano	113
n- pentano	62
n- hexano	19
n- heptano	0
n- octano	-19
2- metilhexano	41
2,2- dimetilheptano	89
2,2,3- trimetilbutano	113
Naftenos (Cicloparafinas):	
Metilciclopentano	107
1,1- dimetilciclopentano	96
Ciclohexano	110
Metilciclohexano	104
Etilciclohexano	43
Aromáticos:	
Benceno	117
Tolueno	124
1,3. dimetilbenceno	145
Isopropilbenceno	132
1,3,5- trimetilbenceno	171

Fuente: Gates, B. and Katzer, J. Chemistry of catalytic Processes.

Anexo 2

Difractogramas de muestras del silicato mesoestructurado FSM-16 puramente silícicas, preparadas adicionalmente a las presentadas en la sección 2.5.1





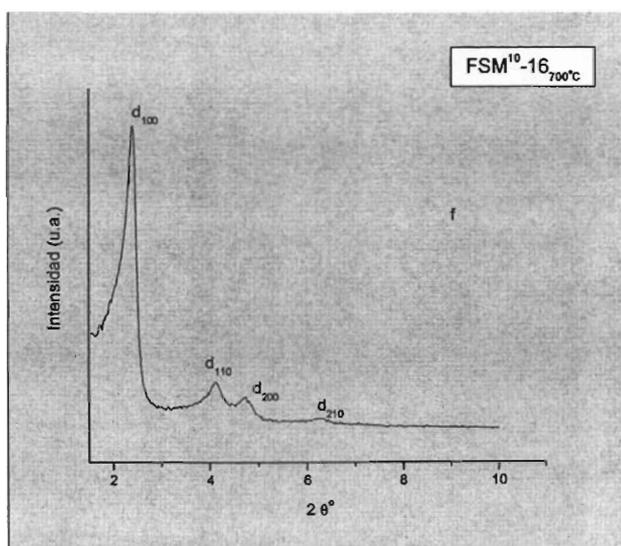
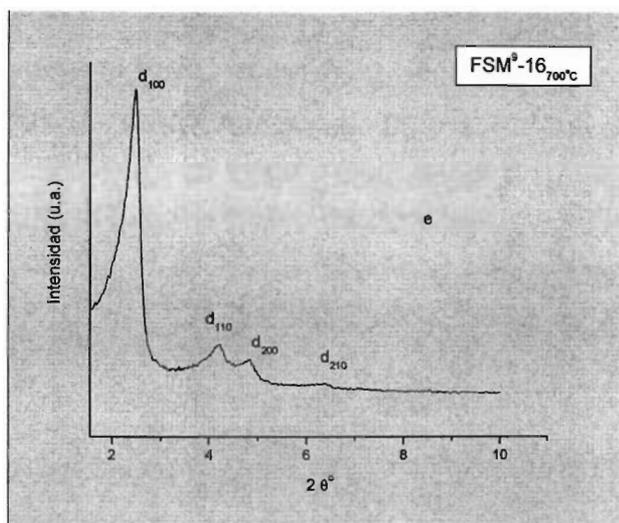


Figura 1(a). Espectros de difracción de rayos X–XRD- de seis materiales mesoporosos tipo FSM-16. Preparados a partir de un mismo precursor. Sintetizados bajo las mismas condiciones y utilizando al surfactante BHDTA como plantilla orgánica.

Tabla 2(a). Obtención de parámetros relacionados con la estructura y el mesoporo, de 6 materiales tipo FSM-16 puramente silícicos.

Muestra FSM-16	$d_{(100)}(\text{Å})$	$d_{(110)}(\text{Å})$	$d_{(200)}(\text{Å})$	Parámetro de celda $a_0(\text{Å})$
FSM ⁵ -16 ₇₀₀ ^o C	36.5019	21.1299	18.1739	42.1488
FSM ⁶ -16 ₇₀₀ ^o C	35.0305	20.4376	17.8739	40.4497
FSM ⁷ -16 ₇₀₀ ^o C	33.9737	19.8035	17.4558	39.2295
FSM ⁸ -16 ₇₀₀ ^o C	35.9081	20.8309	18.1739	41.4631
FSM ⁹ -16 ₇₀₀ ^o C	35.3107	20.8231	18.1679	40.7733
FSM ¹⁰ -16 ₇₀₀ ^o C	36.7818	21.4293	18.6276	42.4719

Tabla 2(b). Obtención de parámetros relacionados con el mesoporo y área superficial tipo BET de 6 materiales tipo FSM-16 puramente silícicos.

Muestra FSM-16	Volumen mesoporoso. ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área superficial BET ⁸ . ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro. (Å)	Espesor de la pared del poro. (Å)
FSM ¹ -16 ₇₀₀ ^o C	0.67	815.6964	34.1604	9.6963
FSM ⁵ -16 ₇₀₀ ^o C	0.713	892.9982	33.1903	8.9188
FSM ⁶ -16 ₇₀₀ ^o C	0.67	876.3972	31.7944	9.0247
FSM ⁷ -16 ₇₀₀ ^o C	0.67	829.1860	33.6046	9.5386
FSM ⁹ -16 ₇₀₀ ^o C	0.713	885.9108	33.4559	8.9901
FSM ⁹ -16 ₇₀₀ ^o C	0.713	850.4802	34.8496	9.3646

⁸ Aproximación a través de la ecuación de Di Renzo.

Anexo 3.

Tabla 3(a). % Selectividad hacia los diferentes productos de la reacción de isomerización de *n*-hexano, por parte del catalizador bifuncional -Pt-Al-FSM-16

	Productos.	%	%	%
		Concentración.	Selectividad.	Rendimiento.
Al(NO₃)₃·6H₂O				
FSM¹-16₇₀₀ °C · 5%	<i>i</i> -butano	0.12	0.61	0.12
	<i>i</i> -buteno	0.28	1.42	0.28
	<i>n</i> -butano	0.26	1.27	0.26
	2,2-dimetilbutano	0.43	2.16	0.43
	2,3-dimetilbutano	2.47	12.36	2.47
	2-metilpentano	9.96	49.74	9.96
	3-metilpentano	6.49	32.42	6.49
	<i>n</i> -hexano	79.98		
	<i>i</i> -butano	0.18	0.61	0.18
FSM²-16₇₀₀ °C · 1%	<i>i</i> -buteno	0.42	1.44	0.42
	<i>n</i> -butano	0.36	1.25	0.36
	2,2-dimetilbutano	0.75	2.57	0.75
	2,3-dimetilbutano	3.55	12.22	3.55
	2-metilpentano	14.40	49.57	14.40
	3-metilpentano	9.39	32.35	9.39
	<i>n</i> -hexano	70.96		
	<i>i</i> -butano	0.27	0.94	0.27
	<i>i</i> -buteno	0.67	2.33	0.67
FSM³-16₇₀₀ °C · 5%	<i>n</i> -butano	0.55	1.93	0.55
	2,2-dimetilbutano	0.85	2.96	0.85
	2,3-dimetilbutano	3.61	12.61	3.61
	2-metilpentano	13.76	48.03	13.76
	3-metilpentano	8.94	31.19	8.94
	<i>n</i> -hexano	71.35		

		<i>In-situ</i> Al(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O		
<i>FSM</i> ² _{i.s.-16700 °C} : 1%	<i>i-butano</i>			
	<i>i-buteno</i>	0.54	1.51	0.54
	<i>n-butano</i>	0.34	0.96	0.34
	<i>2,2-dimetilbutano</i>	0.74	2.08	0.74
	<i>2,3-dimetilbutano</i>	4.26	12.03	4.26
	<i>2-metilpentano</i>	17.75	50.13	17.75
	<i>3-metilpentano</i>	11.78	33.29	11.78
	<i>n-hexano</i>	64.6		
<i>FSM</i> ³ _{i.s.-16800 °C} : 5%	<i>i-butano</i>			
	<i>i-buteno</i>			
	<i>n-butano</i>			
	<i>2,2-dimetilbutano</i>			
	<i>2,3-dimetilbutano</i>	0.19	6.35	0.19
	<i>2-metilpentano</i>	1.63	55.18	1.63
	<i>3-metilpentano</i>	1.14	38.46	1.14
	<i>n-hexano</i>	97.04		
<i>FSM</i> ⁴ _{i.s.-16800 °C} : 1%	<i>i-butano</i>	0.15	0.85	0.15
	<i>i-buteno</i>	0.33	1.84	0.33
	<i>n-butano</i>	0.27	1.53	0.27
	<i>2,2-dimetilbutano</i>	0.41	2.32	0.41
	<i>2,3-dimetilbutano</i>	2.18	12.25	2.18
	<i>2-metilpentano</i>	8.79	49.33	8.79
	<i>3-metilpentano</i>	5.68	31.89	5.68
	<i>n-hexano</i>	82.18		

FSM[®]-16₇₀₀ C: 5%

En Metanol – Al(NO₃)₃·6H₂O			
<i>i</i> -butano	0.16	0.53	0.16
<i>i</i> -buteno	0.35	1.17	0.35
<i>n</i> -butano	0.30	1.03	0.30
2,2-dimetilbutano	0.67	2.25	0.67
2,3-dimetilbutano	3.60	12.17	3.6
2-metilpentano	14.82	50.10	14.82
3-metilpentano	9.69	32.76	9.69
<i>n</i> -hexano	70.42		

Anexo 4.

Tabla 4(a). Calor molar de hidrogenación de varios alquenos con diferente grado sustitución.

Nombre	Estructura.	Calor molar de Hidrogenación (-ΔH°) Kcal.	Estructura general.
Eteno (etileno).	$H_2C=CH_2$	32.8	No sustituido.
Propeno.		30.1	
1-buteno.		30.3	
1-penteno.		30.1	Monosustituido.
1-hexeno.		30.1	R-CH = CH ₂
3-Metil-1-buteno.	$(CH_3)_2CH-CH=CH_2$	30.3	
3,3-Dimetil-1-buteno.	$(CH_3)_3C-CH=CH_2$	30.3	
Cis-2-buteno		28.6	Disustituido (cis)
Cis-2-penteno.		28.6	
2-metilpropeno (Isobutileno)		28.0	Disustituido (germinal)

2-Metil-1-buteno		28.5	$R_2C=CH_2$
2,3-Dimetil-1-buteno		28.0	
Trans-2-buteno		27.6	Disustituido (trans)
Trans-2-penteno		27.6	
2-Metil-2-buteno		26.9	Trisustituido. $R_2C=CHR$
2,3-Dimetil-2-buteno	$(CH_3)_2=C(CH_3)_2$	26.6	Tetrasustituido. $R_2C=CR_2$

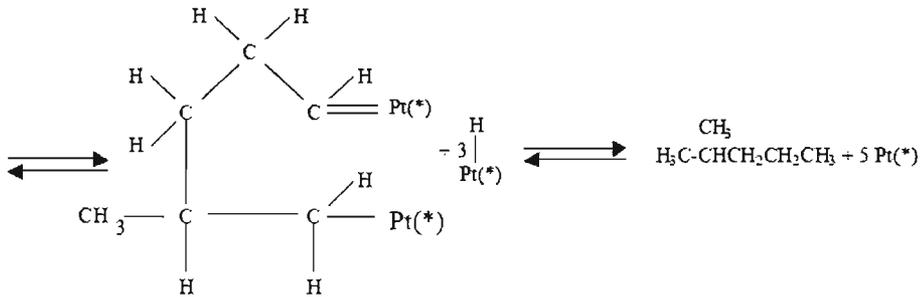


Figura 5(a). Mecanismo de isomerización de n-hexano, sobre un catalizador metálico.

Bibliografía.

J.S. Beck, J. C. Vartulli, W. J. Roth, M. E. Leonowick, S. B. McCullen y J. L. Schlenker, *Journal of American chemical society*. No. 114-1992.

T. Yanagisawa, K. Kuroda, T. Shimizu y C. Kato. *Bull. Chem. Soc. Jap.* No.63-1990.

A. J.Laurence, D. Bertrand, G. Thomas, C. Fernando y R. B. Peter. Crystal structure of Kanemite, $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, from the Aris phonolite, Namibia. *American Mineralogist*, Vol. 84- 1999. pp. 1170–1175.

L. M. Rodríguez Otal y S. Méndez Masías. *Revista IMIQ año XLI Vol. 7-8 Julio-Agosto 2000.*

J. J. Berzelius, *Edimburg new philosophical journal XXI*, 223-1836.

J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge y K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure appl. Chem.* Vol. 66-1994. pp. 1739.

S. Inagaki, Y. Fukushima y K. Kuroda. *Journal of chemical society; chemical community*. No. 680-1993.

P. Selvam, S. K. Bhatia y C. G. Sonwane. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 40-2001. pp. 3237-3261.

X. Chen, Q. Li y L. Huang. Characterization and catalytic performance of Mesoporous molecular sieves Al-MCM-41 materials. *Catalysis Letters*. 1997.

L.Y. Chen, S. Jaenicke and Z. Ping. A comparison of post- synthesis Aluminatión and sol-gel synthesis of MCM-41 with high framework Aluminum content. *Microporous and Mesoporous materials*. 1999.

R. Mokaya. Al Content dependent hydrothermal stability of directly synthesized Aluminosilicato MCM-41. *Journal of Physics and Chemistry*. 2000.

Z. H Luan, C. F. Cheng y J. Klinowsky. *Journal of Phys. Chem.* No. 99-1995. pp. 10590.

A. Galarneau, D. Desplántier, R. Dutartre y F. Di Renzo. Micelle-templated Silicates as a test bed for methods of mesopore size evaluation. *Microporous and Mesoporous Materials* No.27-1999.

J. L. Keith y H. M. John, *Fisicoquímica, CECSA, México*, 1999. pp. 771-772.

- L.G. Wade. Química orgánica, Pearson education, México 1993. pp. 479-586.
- P. Andrew. Introduction to mineral sciences. Cambridge University Press 1992. pp 82-87.
- A. Galarneau, D. Delphine, F. Di Renzo, F. François. Thermal and mechanical stability of micelle-templated silica supports for catalysis. *Catalysis Today* Vol. 68-2001. pp. 191–200.
- C. T Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, E. W. Sheppard. Synthesis of mesoporous materials: liquid crystal templating versus intercalation of layered silicates. *Chem. Mater.* Vol. 6-1994. pp. 2070.
- I. Naoko, T. Takashi y A. Koyano. Investigation of the factors influencing the structural stability of Mesoporous silica molecular sieves. *Microporous and Mesoporous Materials*, No 59-2003. pp. 43–52.
- V. Laperche, J. F. Lambert, R. Prost y J. J. Fripiat, *Journal of Phys. Chem.*, No 94-1990. pp. 8821
- Y. Chia-Ming y J. Chao, Functionalization of Molecularly Templated Mesoporous Silica. *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 51-2002. pp. 574.
- T. Shigeno, K. Inoue., T. Kimura, N. Katada. M. Niwa, y K. J. Kuroda, *Journal. Mater. Chem.*, No. 13-2003. pp. 883.
- M. Robert. *Journal of Phys. Chem. B*, No. 104-2000. pp. 8279.
- S. C. Shen, y S. J. Kaki. *Journal of Phys. Chem. B*, No. 103-1999. pp. 8870.
- A. Corma, M. S. Grande, V. Gonzales-Alfaro. *Journal of Catalysis*, No.159 -1996.
- D. W. Breck. *Zeolite Molecular Sieves*. 1999.
- Françoise Maugé. Estudio dinámico y estático de superficies por medio de espectroscopia Raman e Infrarroja. Facultad de química UNAM 2003. pp. 20-35.
- T. Shen y S. Kawi. Understanding of effect of Al substitution on hydrothermal Stability of MCM-41. *Journal of Phys. Chem. B* 1999.
- Andreas Stein and Brian Holland Aluminum- Containing Mesostructural Materials. *Journal of Porous Materials* 1996.

T. Linssen, K. Cassirs. Mesoporous templated Silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. *Advances in Colloid and Interface Science*. No 103- 2003.

S. Viale, E. Garrone, F. Di Renzo. *Stud. Surf. Sci. Catal.* No 105-1997.

A. Corma, M. S. Grande, V. González-Alfaro. *Journal of Catalysis* No 159-1996.

M. Guisnet, F. Alvarez, G Giannetto, G. Perot, *Catalysis Today*. Vol. 1-1987. pp. 415.

T Yamamoto, T. Tanakata, T. Finback y Y. Satohiro. Acidic Property of FSM-16. *Journal of Phys. Chem. B*. Vol. 102-1998.

R. Vasant, K. Mantri. AlCl₃-Grafted Si-MCM-41: Influence of Thermal Treatment Conditions on Surface properties and Incorporación of Al in the Structure of MCM-41. *Journal of Catalysis* Vol. 205-2002.

B. Chakraborty, B. Viswanathan. Surface acidity of MCM- 41 by in situ IR studies of Pyridine adsorption. *Catalysis Today*. Vol. 49-1999.