

4
25



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES PARA
HIDROTRATAMIENTO POR ESPECTROSCOPIA DE
INFRARROJO DE PIRIDINA ADSORBIDA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

LAURA TRIXIE BARRERA BALDERAS

ASESOR: M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

1999

27799

1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



VERDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
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:

Caracterización de catalizadores para hidrot ratamiento por espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida

que presenta la pasante: Laura Trixie Barrera Balderas
con número de cuenta: 9002281-4 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 24 de Octubre de 199 8

PRESIDENTE Q.M. Cecilia González Ibarra

VOCAL Q. Ana María Velázquez Sánchez

SECRETARIO M.en C. Luis Cedeño Caero

PRIMER SUPLENTE M.en C. Guillermo Penieres Carrillo

SEGUNDO SUPLENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

AGRADECIMIENTOS

A MIS PADRES

Primero agradezco a Dios por darme la vida, por todo lo que me rodea, por lo que soy y porque siempre me escucha. Gracias a mis padres por todo su tiempo y su trabajo, por todo su apoyo y por la constante lucha para salir adelante. Gracias por su ejemplo y por estar siempre pendientes en cada paso que doy. Gracias por darme todo a cambio de nada, por sus consejos y por confiar en mí. Gracias por ser mis maestros de la vida, por todo lo que me han enseñado y porque siempre me han dado la libertad de elegir.

DEDICATORIAS

A mis padres, Grace & Barry. Por toda su comprensión y apoyo, y porque con su amor hemos llegado tan lejos como hemos querido.

A mi hermana, Norma. Porque siempre aprendemos una de la otra, por todo lo que compartimos, por nuestros sueños y porque siempre estemos juntas.

A mi novio, Marco. Por todo su cariño, por ser mi amigo y por apoyarme en todo momento.

A mamá Socorro. Por toda su confianza en mí, por sus sabios consejos, por sus historias asombrosas, y por enseñarme que la juventud es un sentimiento y no una etapa en el tiempo.

A mamá Martha. Por todo su cariño, por su compañía, por su protección silenciosa y su preocupación.

A mamá Lupita y papá Librado. Por su gran cariño y porque su recuerdo está siempre presente.

A mis tías y tíos. Por toda su confianza, por su cariño y porque siempre estamos juntos en las buenas y en las malas.

A mis primos. Por la promesa de ser mejor cada día en todos los aspectos.

A mis amigos. Por todos los momentos compartidos, porque sigamos siempre hacia adelante y porque no nos olvidemos.

RECONOCIMIENTOS

A mi asesor, M. En C. Luis Cedeño Caero. Por toda su ayuda en la realización de este trabajo, por la amistad brindada, y porque ha sido para mí un gran ejemplo de amor a la vida.

A mis sinodales. Q.M. Cecilia González Ibarra

Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

M. en C. Luis Cedeño Caero

M. en C. Guillermo Penieres Carrillo

Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

Por su valiosa aportación en la revisión de este trabajo.

A la Unidad de Investigación en Catálisis, UNICAT. Por el apoyo académico y de recursos.

Al cuerpo docente, tesistas y trabajadores de la UNICAT. Por su apoyo y colaboración durante mi estancia en su laboratorio. Gracias, son un gran equipo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México. Por mi formación profesional y porque ha sido parte importante de un gran sueño.

A mis profesores en la Facultad de Estudios Superiores, Cuautitlán. Por su enseñanza y la motivación de seguir adelante.

A la coordinación de programas académicos. Por el apoyo recibido.

Al convenio UNAM-IMP-PEMEX Refinación. Por el apoyo otorgado.

**CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES
PARA HIDROTRATAMIENTO POR
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE
PIRIDINA ADSORBIDA**

ÍNDICE

	Página
INTRODUCCIÓN	8
OBJETIVOS	10
CAPÍTULO 1	12
1. GENERALIDADES	13
1.1. Catalizadores	13
1.2. Caracterización de catalizadores	22
1.3. Acidez superficial	28
1.3.1. Naturaleza de la acidez superficial	29
1.3.2. Fuerza y número de sitios ácidos superficiales	31
1.3.3. Medición de la acidez superficial	31
1.4. Espectroscopía de infrarrojo usando piridina como molécula sonda	38
CAPÍTULO 2	44
2. PRUEBAS DE ARRANQUE	45
2.1. Pretratamiento de la muestra	46
2.2. Tratamiento de la muestra	49
CAPÍTULO 3	55
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	56
3.1. Muestras	56
3.2. Preparación de la pastilla	57
3.3. Celda de infrarrojo-pretratamiento	58
3.4. Toma de espectros	59
3.5. Pretratamiento	60
3.6. Encendido de la línea de alto vacío	61
3.7. Desgasificación	62
3.8. Carga de piridina en la línea por primera vez	63
3.9. Adsorción de piridina	64
3.10. Desorción a temperatura T	64
3.11. Apagado de la línea de alto vacío	65
3.12. Descripción general de la técnica	66
CAPÍTULO 4	68
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	69
4.1. Tratamiento de datos	69
4.2. Resultados y discusión para la Serie 1	71
4.3. Resultados y discusión para la Serie 2	84
CONCLUSIONES	102
REFERENCIAS	106

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN.

Con el fin de desarrollar mejores catalizadores para hidrotratar fracciones pesadas del petróleo, se han estudiado diferentes soportes catalíticos tales como: carbón, sílice, zeolitas, titania, sepiolitas, zirconia, etc. En algunos casos se han obtenido actividades más altas comparadas con las obtenidas al usar alúmina como soporte, y se ha encontrado que la presencia de diferentes propiedades ácidas resulta importante.

La catálisis ácida es una característica importante en una gran variedad de procesos; un ejemplo de catalizadores ácidos sólidos lo constituyen los materiales zeolíticos y en general los aluminosilicatos y otros óxidos heterometálicos cuyos precursores contribuyen de manera significativa en las propiedades ácidas de los óxidos mixtos resultantes. Es importante medir la acidez del material para poder seleccionar a los sólidos como posibles candidatos y para la predicción de los rendimientos en los procesos catalíticos o químicos.

Sobre la superficie de los catalizadores ácidos sólidos se encuentran distribuidos sitios ácidos de diferentes fuerzas, estos sitios ácidos se clasifican como sitios ácidos de Brönsted los cuales donan protones a los reactivos, y como sitios ácidos de Lewis los cuales aceptan un par de electrones de los reactivos. La función de esos dos tipos de sitios es diferente, por lo que es necesario separarlos y evaluar la distribución de los dos tipos de acidez sobre el material.

Frecuentemente se utiliza la quimisorción de bases tales como amoníaco y piridina para la caracterización de superficies ácidas, debido a la capacidad de esas moléculas de interactuar tanto con sitios ácidos de Brönsted como con sitios ácidos de Lewis separadamente.

OBJETIVOS

OBJETIVOS.*GENERALES:*

- 1.0. Implementar en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) de la Facultad de Química, de la Universidad Nacional Autónoma de México, la técnica de caracterización de superficies por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando piridina como molécula sonda.
- 2.0. Determinar la acidez superficial de diferentes catalizadores para hidrot ratamiento mediante espectroscopía de infrarrojo de piridina adsorbida.

PARTICULARES.

- 1.1. Describir, en forma clara, la técnica de caracterización por FTIR de piridina adsorbida.
- 1.2. Poner en funcionamiento óptimo la línea de generación de alto vacío, necesaria para el tratamiento de las muestras, y elaborar un manual de operación detallado en pasos y tiempos para su uso.
- 1.3. Comprobar el funcionamiento de la técnica mediante corridas experimentales con muestras que ya han sido ampliamente estudiadas, y cuyas características ácidas pueden encontrarse fácilmente en la literatura.
- 2.1. Identificar sitios ácidos de Brönsted y/o de Lewis sobre catalizadores para hidrot ratamiento, preparados por investigadores de la UNICAT mediante nuevas técnicas, con el fin de conocer sus características ácidas.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

Este capítulo contiene una revisión bibliográfica de los conceptos y fundamentos que llevan hacia el desarrollo de este trabajo y que permite entender mejor el contenido de los capítulos siguientes.

1. GENERALIDADES.

Con el fin de mejorar la calidad de los combustibles petrolíferos y adaptarse a la normatividad actual sobre la defensa del medio ambiente, la industria de la refinación demanda nuevos catalizadores para hidrotratamiento. Los procesos denominados de hidrotratamiento se llevan a cabo en los crudos después de la destilación, y tienen como finalidad la eliminación de impurezas tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio, que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo, al mismo tiempo que hidrogenan o hidroconvierten al crudo. Con estos tratamientos se eliminan problemas de envenenamiento de los catalizadores utilizados en procesos subsecuentes de la refinación, se aumenta la calidad de los productos y se disminuye la contaminación atmosférica.

Como se sabe, gran parte del crudo que se tiene en México es del tipo Maya (aproximadamente el 50% de las reservas probadas), mismo que tiene un gran contenido de impurezas y es por lo tanto difícil de procesar. Debido a ésto, es clara la necesidad de desarrollar mejores catalizadores para hidrotratar fracciones pesadas del petróleo, lo cual es difícil con los catalizadores para hidrotratamiento actuales. Es además importante poder ser capaces de medir las propiedades de los sólidos para explicar la acción de las superficies sobre las reacciones catalíticas.

1.1. Catalizadores.

La catálisis se manifiesta como un fenómeno natural de transformación de la materia, sin el cual la vida de plantas y animales sería imposible. Esta sabia e imprescindible

fuerza de la naturaleza es un proceso fisicoquímico y los agentes que la hacen posible son los catalizadores. El proceso catalítico, gracias a los avances de la ciencia y la técnica, puede ser reproducido tanto en el laboratorio como en la industria.

Hoy en día, los catalizadores son elementos vitales para la industria química y petroquímica, al grado que han revolucionado los procesos de transformación de las sustancias aumentando la productividad y reduciendo los costos, pues modifican el tiempo y la velocidad de las reacciones químicas en procesos tan importantes como la refinación del petróleo, la elaboración de gasolinas anticontaminantes, la hidrogenación de aceites, etcétera.

Un catalizador posee las siguientes propiedades:

- Aumenta la velocidad de reacción aún cuando esté presente en pequeñas cantidades en el sistema.
- Al final de la reacción conserva sus propiedades químicas iniciales, aún cuando participa cíclicamente en la reacción, y por tanto, se regenera continuamente. Sin embargo, las propiedades físicas del catalizador pueden modificarse debido a las condiciones de reacción en el proceso.
- Es específico y altamente selectivo para una reacción particular.
- No puede modificar los cambios de entalpía y energía libre o la constante de equilibrio de la reacción y por lo tanto, las composiciones al equilibrio y la máxima conversión posible no pueden ser alteradas por la sola presencia de los catalizadores. En consecuencia, debe aumentar la velocidad de la reacción inversa tal como lo hace la velocidad de la reacción directa.
- Disminuye la energía de activación de la reacción.

Actualmente la catálisis tiene gran relevancia en los procesos industriales, esto se ve reflejado claramente en la amplia variedad de procesos donde se emplea; en la gran mayoría de ellos se utilizan catalizadores sólidos, cayendo dentro de la llamada catálisis heterogénea.

Se considera que la catálisis es heterogénea cuando el catalizador se encuentra en un estado físico diferente al de los demás elementos reaccionantes. Debe hacerse notar que la mayor parte de los catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular. En este caso la reacción ocurre en la superficie del catalizador, la cual proporciona una alta cantidad de sitios activos, sobre los que se quimisorben las especies, y por lo tanto, favorece la reacción.

La característica más sobresaliente de las reacciones heterogéneas es la especificidad química de la fase sólida (catalizador). Los diferentes sólidos no sólo producen velocidades de reacción que difieren en muchos órdenes de magnitud entre sí, sino que pueden dar origen a distintos productos. La formación de distintos productos con ciertos catalizadores demuestra que los átomos superficiales del sólido intervienen en el mecanismo de la reacción, por medio de un fenómeno de adsorción-desorción.

La adsorción es un fenómeno donde las moléculas de un fluido son retenidas por un sólido, y puede ser de naturaleza física o química. Usualmente los dos fenómenos ocurren de manera simultánea, aunque con diferentes intensidades; así, a una cierta temperatura y presión uno u otro puede ser tan pequeño que se considera despreciable.

La adsorción física (fisisorción) difiere de la adsorción química (quimisorción) en las siguientes características:

- Baja energía: el calor de la adsorción física es similar al calor de condensación, mientras que el calor de la adsorción química es mucho más grande.
- Baja especificidad: Las fuerzas involucradas en adsorción física son similares a las fuerzas de atracción de Van der Waals. La adsorción química es altamente específica, con todas las características de una reacción química superficial.
- El equilibrio en la fisisorción se alcanza a bajas temperaturas. Por el contrario, en la adsorción química el equilibrio a esas condiciones es muy lento.
- En la adsorción física, los gases permanecen como moléculas adsorbidas en la superficie, mientras que en adsorción química los gases son usualmente retenidos como átomos o iones.
- La fisisorción es un proceso reversible, mientras que la quimisorción generalmente no lo es.

Cuando las moléculas de gas o vapor entran en contacto con un material adsorbente, las moléculas de gas se distribuyen entre la fase gaseosa y la superficie del sólido, hasta que se establece el equilibrio. La cantidad adsorbida en el punto de equilibrio depende de la temperatura, la presión y las propiedades del gas o vapor y del sólido.

La fase activa de los catalizadores para hidrotratamiento puede describirse en términos de pequeños cristales de disulfuros de Mo y W asociados con un promotor (Co o Ni) y soportados sobre un soporte de gran área, generalmente alúmina, que permite su dispersión. Debido a que no es posible que con estos catalizadores se puedan obtener grandes niveles de limpieza en los crudos actuales, es necesario obtener catalizadores más activos, selectivos y resistentes al envenenamiento para cubrir las nuevas necesidades del hidrotratamiento. Los caminos a seguir para obtener estos catalizadores mejorados son los siguientes:

- Desarrollo de nuevos soportes.
- Modificación de los soportes tradicionales, utilizando aditivos.
- Cambio en los metales de transición como base y como promotor.
- Uso de precursores diferentes.
- Mejoramiento de las condiciones de sulfuración.

El desarrollo y modificación de soportes ha jugado un papel determinante en el hidrotratamiento. Normalmente el soporte siempre ha sido visto como una sustancia inerte transportadora del agente catalíticamente activo; sin embargo, no es atinada esa concepción puesto que se han probado distintos soportes para un mismo catalizador obteniéndose muy marcadas diferencias de comportamiento. El soporte es además, la matriz que permite optimizar las características catalíticas de la fase activa, pues le proporciona un área para dispersarlo, estabilizarlo y darle buenas propiedades mecánicas.

Inicialmente, no se tomaba en cuenta la influencia del soporte en la actividad catalítica y se propusieron modelos para explicar la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores soportados desde este punto de vista; posteriormente, algunos estudios sugirieron que la naturaleza del soporte juega un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador. También se han reportado resultados sobre las diferencias en la dispersión de los sitios activos inducida por diferentes soportes.

Por otro lado, hay un efecto sobre la dispersión de los metales en la superficie, inducido por la presencia de modificadores en los soportes. Los modificadores son aditivos que se agregan al soporte y que provocan un cambio en la actividad del catalizador, ya que generan cambios en el área específica y en la estructura cristalográfica del mismo.

A continuación, se presentan casos en los que la modificación de los catalizadores produce cambios significativos en sus propiedades catalíticas.

- *Adición de sulfatos.*

Mediante la transformación de las parafinas lineales a sus isómeros ramificados es posible incrementar en forma considerable el número de octano de la gasolina. Las reacciones de isomerización se llevan a cabo por catalizadores ácidos; para el caso de bases tan débiles como los alcanos C4 - C6 se requiere la presencia de sitios con la fuerza ácida suficiente para protonarlas, estos catalizadores son llamados *superácidos*. La mayoría de los superácidos líquidos utilizados en isomerización de hidrocarburos ligeros presentan muchos problemas, ya que son difíciles de separar de la corriente de salida; generalmente se requieren grandes cantidades; se desperdicia el catalizador; son corrosivos y los subproductos son residuos peligrosos. Un catalizador sólido superácido permite bajar la temperatura de reacción requerida para la isomerización; esto no sólo representa ahorro de energía, sino también favorece termodinámicamente la formación de productos ramificados. Los sólidos superácidos usados generalmente en la industria son alúminas cloradas, pero presentan la desventaja de que requieren la regeneración continua del catalizador debido a las pérdidas de los sitios activos en forma de HCL, que es producido por la reacción de mínimas cantidades de agua, presentes en la corriente de alimentación, con el catalizador.

Muchos óxidos metálicos han sido estudiados en los últimos años como sólidos ácidos y aun con propiedades superácidas en su aplicación a los fenómenos catalíticos (Yamaguchi, 1990). Ha sido reportado por Tanabe (1970), que los óxidos metálicos mixtos altamente homogéneos, donde uno de los óxidos involucra un metal de transición, son capaces de incrementar la acidez, siendo ésta aun mayor que en los óxidos simples.

Entre los sólidos superácidos que han sido reportados (Arata 1996), la zirconia sulfatada se destaca por catalizar las reacciones de isomerización de parafinas ligeras a bajas temperaturas. Sus propiedades superácidas han sido asociadas a la fase cristalina tetragonal de la zirconia y a determinadas formas de coordinación del ion sulfato con el óxido de zirconio; se ha encontrado que con la adición de iones sulfato en proporciones de 10 a 20% se obtienen buenas propiedades ácidas.

Cuando el ion sulfato se introduce durante el procedimiento de síntesis, se logra una mayor dispersión del mismo en el material y es posible que ocupe espacios dentro de la red, como ha sido propuesto por Ko (1994, 1995), éstos son capaces de modificar la estabilidad de los grupos silanol y generar un mayor número de sitios Brönsted. El método de preparación y sulfatación permite orientar la síntesis hacia el tipo de acidez requerido, tanto en fuerza ácida, número y tipo de sitios (Brönsted y/o Lewis).

Por otro lado, la titania sulfatada ha mostrado la capacidad de catalizar reacciones que necesitan de sitios ácidos moderadamente fuertes; sin embargo, si bien es cierto que la sulfatación de estos óxidos mejora claramente sus propiedades ácidas, las propiedades superficiales de los mismos continúan siendo muy pobres, que aunado a los cambios de fases cristalinas que sufren durante los tratamientos térmicos y a la rápida desactivación que sufren, limitan su potencial de aplicación en la preparación de catalizadores. La alternativa de uso industrial de estos materiales solo es posible si existe la posibilidad de mejorar sus características estructurales, su estabilidad térmica y sus costos de producción entre otros.

- *Generación de mesoporos.*

Otro tipo de materiales que están siendo muy estudiados en los últimos tiempos, son los de estructura mesoporosa. Dentro de las mallas moleculares inorgánicas, los sólidos

microporosos conocidos como zeolitas, son los aluminosilicatos más estudiados y usados en los procesos catalíticos desde hace cuatro décadas; sin embargo, a pesar de su estructura especial y ordenada, presentan una limitante con respecto a la adsorción y transformación de moléculas grandes, es decir, moléculas que tienen dimensiones fuera del rango del diámetro de poro en las zeolitas (3-12 Å) no pueden ser transformadas.

Con el fin de resolver este problema, se hicieron las primeras preparaciones de zeolitas amorfas al modificar las condiciones de la síntesis. Estas estructuras presentan espacios vacíos grandes y simétricos, pero no totalmente ordenados, por lo que su uso como catalizador selectivo es muy restringido. Otro método probado en la búsqueda de materiales mesoporosos con diámetro de poro entre 20 y 100 Å, es la desaluminación de zeolitas a altas temperaturas y en presencia de vapor de agua, con el cual se ha logrado generar mesoporos de más de 20 Å en una zeolita tipo Y. Sin embargo, en las estructuras resultantes no existe una homogeneidad en el tamaño de poro y además presentan una disminución en la actividad, lo que las inhabilita para realizar reacciones selectivas o de tener una actividad conveniente. Las zeolitas dejan de tener utilidad cuando se procesan moléculas de tamaños mayores de sus dimensiones de poro y, en general, la difusión de moléculas con tamaño mayor de 8-10 Å está fuertemente impedida.

El descubrimiento de dos familias de materiales: la M41S y la FMS-16 en 1992 por investigadores de Mobil, ha abierto nuevas posibilidades en la preparación de catalizadores con poros uniformes en la región de los mesoporos, a los que pueden acceder fácilmente moléculas grandes presentes en el *crudo*.

La familia de materiales conocida como M41S está compuesta por una fase hexagonal denominada MCM-41, una fase cúbica conocida como MCM-48, y una fase laminar llamada MCM-50.

Particularmente, el material MCM-41 es la estructura que ha probado ser más interesante ya que, por un lado, debido al profundo conocimiento de las condiciones de la síntesis y a la flexibilidad de las mismas, es posible ajustar el tamaño de poro desde 20 a 100 Å, así como determinar exactamente la composición de la red en términos de silicatos porosos o metasilicatos (como Al-, V- o Ti-silicatos) y materiales no silíceos como óxidos de Nb, Al, Zr, Hf, Ta, Zr-P y Ti-P, sulfatos y aluminofosfatos. Por otro lado, el material incrementa su acidez con los tratamientos de activación y puede soportar intercambios iónicos, que son características muy importantes en su uso como catalizador o soporte catalítico.

La posibilidad de introducir diferentes átomos en las redes mesoporosas con el fin de generar centros catalíticamente activos, junto con el orden a larga distancia y las elevadas áreas específicas ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$), el tamaño de poro ajustable y la estrecha distribución de tamaño de poro, permite el uso de estos materiales en catálisis ácida, básica y redox, así como su utilización como soportes de alta área específica para ácidos, bases, óxidos metálicos y complejos de metales de transición.

Existe una gran similitud de las celdillas de un panal de abejas con la disposición de poros y canales de la estructura MCM-41, tiene una configuración hexagonal donde un poro está rodeado de otros seis a distancias iguales, guardando con ellos una gran simetría el sistema poroso resultante; debido a sus grandes poros y canales, no presenta restricciones a la difusión de los productos que se forman en su interior.

previniendo así el bloqueo, la desactivación y el envenenamiento del catalizador. Sus perspectivas son muy importantes y concretas en la transformación de cortes pesados del petróleo, aunque la versatilidad que conlleva este tipo de estructuras inorgánicas, les infiere grandes posibilidades de uso no solamente en la industria química, sino también en la biotecnología, ingeniería ambiental y en procesos energéticos, entre otros.

La utilización de estos sólidos como catalizadores impone, aún en la actualidad, desarrollos tendientes a:

- incrementar la acidez de los mismos
- aumentar su estabilidad térmica e hidrotérmica
- mejorar el método de eliminación de surfactantes, necesarios para la síntesis, a manera de no dañar parte de la estructura del sólido durante el proceso.

Con el objeto de conocer el resultado de los cambios introducidos en un catalizador, es necesario caracterizarlo. En la actualidad la investigación en catálisis encuentra su esencia en las técnicas de caracterización.

1.2. Caracterización de catalizadores.

Al realizarse estudios de mecanismos catalíticos que operan o van a operar en sistemas reales, se requiere del conocimiento detallado del catalizador. El desarrollo de poderosos métodos de investigación (esencialmente fisicoquímicos) para la caracterización de catalizadores ha sido el mayor avance en años recientes. Ningún estudio catalítico o cinético debe presentarse a la comunidad científica sin una descripción de la fisonomía principal del catalizador.

Prácticamente, la caracterización de sólidos es el interés principal en muchas actividades industriales, tales como las de manufactura de catalizadores, las de su desarrollo para hacerlos más resistentes al envejecimiento y a la desactivación, y las de activación, reactivación y regeneración de los mismos. Esto ha sugerido a todas las compañías involucradas en el desarrollo de catalizadores a equipar sus laboratorios con una gran variedad de sofisticados instrumentos analíticos.

Antes de examinar las técnicas de caracterización, vale la pena indicar brevemente las diferentes características que deben conocerse acerca de un catalizador. En la Figura 1.2.1. se intenta resumir estas diferentes características y sugerir algunos caminos por los cuales debe procederse para su estudio.

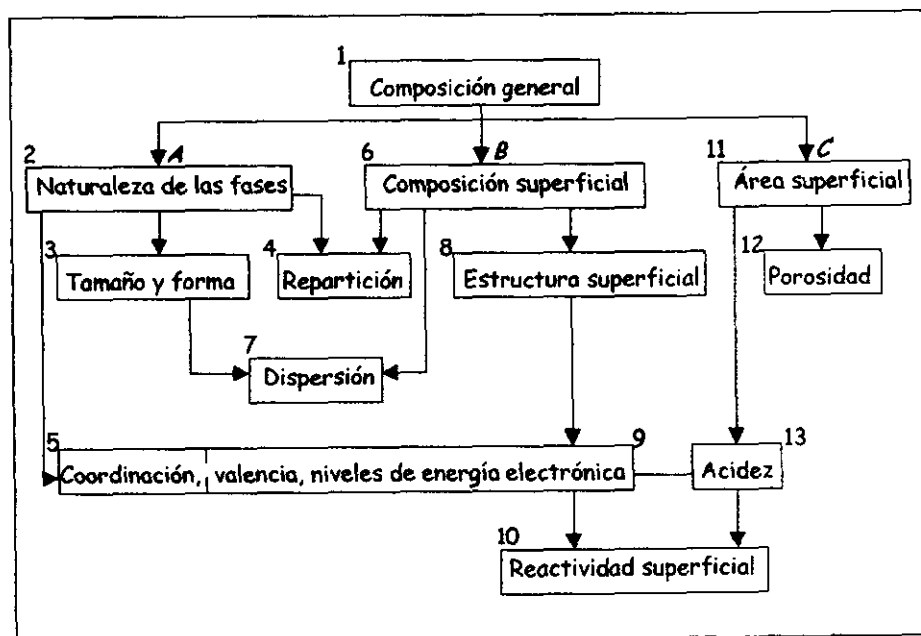


Figura 1.2.1. Esquema general de caracterización de catalizadores.

El camino *A* concierne a la naturaleza del sólido de manera general. Los átomos individuales están agrupados y muchas veces organizados para formar un número limitado de fases (amorfos o cristalinos) las cuales pueden caracterizarse macroscópicamente conociendo su estructura cristalina o bien, su reactividad. Conociendo la composición general del sólido (caja 1 en la figura anterior), el primer paso es determinar la naturaleza de estas fases (caja 2). La investigación puede entonces proceder hacia la descripción del tamaño y forma de las partículas de cada fase (caja 3) y hacia el estudio de la distribución de las fases dentro del sólido (caja 4). Llamaremos a esto la repartición (o distribución espacial) de las fases. El camino *A* puede seguir por una tercera dirección hacia una descripción más microscópica del entorno (coordinación) y estado químico (valencia, niveles de energía electrónica, etc.) de los átomos individuales (caja 5). Obviamente, la coordinación de un átomo individual está directamente relacionada a la naturaleza de la fase a la cual pertenece. Como el comportamiento químico de un átomo está determinado por su entorno, estas características están fuertemente relacionadas.

El camino *B* se refiere a la naturaleza de la superficie del sólido. El primer paso es necesariamente la medición de la composición atómica de la superficie (caja 6). Es también deseable conseguir información sobre su composición superficial. Obviamente, esta distribución está relacionada con la composición macroscópica (caja 4). El conocimiento de las composiciones superficiales y másicas permite la medición de la dispersión de las diferentes fases que constituyen el catalizador, en particular, de la fase activa (caja 7). Debe recordarse que en algunos casos favorables, la dispersión puede también determinarse a partir del tamaño y forma de las partículas pertenecientes a las diferentes fases. El camino *B* puede también proceder hacia el estudio del arreglo atómico de largo alcance, esto es, la estructura cristalina de la

superficie (caja 8) y, después, del arreglo puntual (coordinación) y estado químico de los átomos superficiales (caja 9). La característica final puede muchas veces investigarse por el uso de las mismas técnicas que se usan para las propiedades correspondientes al nivel macro (caja 5). En particular, esto ocurre si el átomo en estudio está localizado exclusivamente en la superficie del catalizador.

Las propiedades superficiales son muchas veces más fácilmente determinadas por el estudio de su interacción con moléculas seleccionadas. Esta es la razón por la que se distingue, como el último paso del camino *B*, el estudio de lo que se llama la reactividad de las superficies, la cual incluye la adsorción selectiva (quimisorción) y las transformaciones químicas superficiales. La reactividad de una superficie es una consecuencia directa de las características mencionadas arriba, pero su caracterización requiere de métodos de investigación específica (caja 10).

El camino *C* concierne a una serie de características las cuales son usualmente consideradas por separado, aunque no son completamente independientes de lo ya considerado. El primer paso es la medición del área superficial (caja 11). Sigue el estudio de la forma y distribución de los poros (caja 12). Un paso más profundo es el estudio de los sitios ácidos y básicos superficiales (caja 13). Claramente, la coordinación, el estado químico y la reactividad de superficies, tienen una fuerte relación con la existencia y naturaleza de tales sitios superficiales.

En la Figura 1.2.2. se clasifican las técnicas de caracterización de acuerdo a su uso, correspondiente a las cajas numeradas en la Figura 1.2.1.

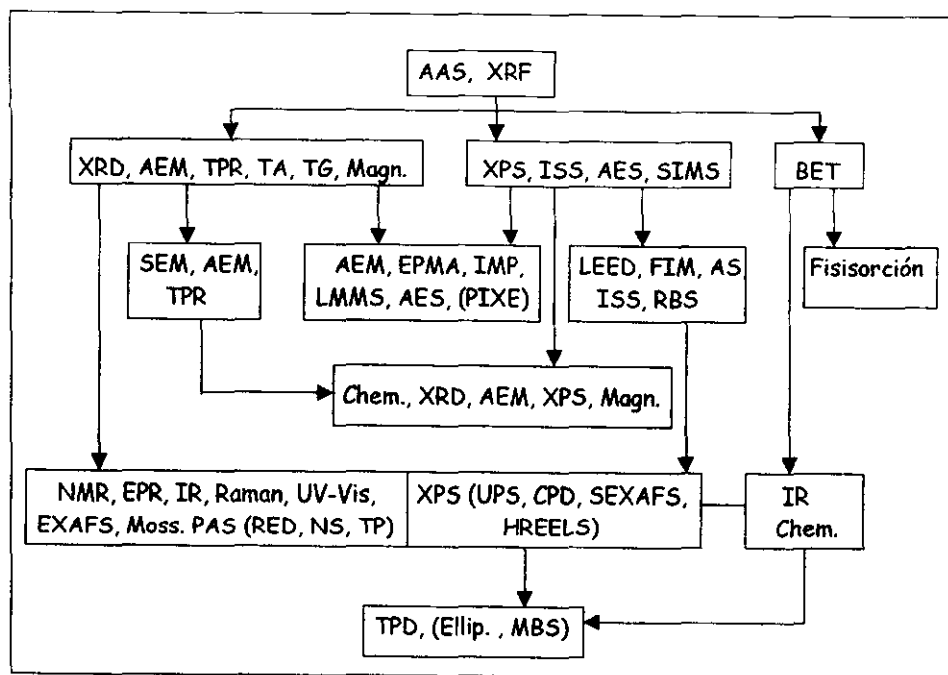


Figura 1.2.2. Técnicas de caracterización de sólidos y superficies.

Aquí se muestra sólo un número limitado de técnicas comúnmente seleccionadas para la caracterización de catalizadores. En la Tabla 1.2.1. se da la definición de las abreviaturas de la figura anterior. Delannay (1984), hace una descripción de cada una de estas técnicas.

Las técnicas empleadas para adquirir información sobre las características de algún catalizador son bastas, el uso o desuso de alguna técnica en particular está en función de diferentes consideraciones como:

- *Naturaleza de la especie a estudiar.* El primer criterio para la selección de alguna técnica de caracterización es el de verificar que la técnica sea aplicable a la muestra.

Tabla 1.2.1. Nomenclatura de las técnicas de caracterización de sólidos y superficies.

Abreviatura	Nombre
AAS	Espectroscopía de adsorción atómica
AEM	Microscopía electrónica de análisis
AES	Microscopía electrónica Auger
AS	Dispersión atómica
BET	Método BET
Chem.	Quimisorción
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
TPR	Reducción a temperatura programada
CPD	Medición de diferencia del potencial de contacto
Ellip.	Elipsometría
APMA	Microanálisis de sonda electrónica
EPR	Resonancia electrónica paramagnética
AXAFS	Adsorción de rayos X extendida sobre estructura fina
FEM	Microscopía de emisión de campo
FIM	Microscopía iónica de campo
HREELS	Espectroscopía electrónica de pérdida electrónica en alta resolución
IMP	Microsonda iónica
IR	Espectroscopía de infrarrojo
ISS	Espectroscopía de dispersión
LEED	Difracción de electrones de baja energía
LMMS	Espectroscopía de masas por microsonda láser
Magn.	Medida de susceptibilidad magnética
MBS	Dispersión de radiación molecular
Merc.	Porosimetría de mercurio
TEM	Microscopía electrónica de transmitancia
Moss.	Espectroscopía Mössbauer
NMR	Resonancia magnética nuclear
NS	Dispersión de neutrones
PAS	Espectroscopía fotoacústica
Physisorp.	Fisisorción
PIXE	Emisión de rayos X por inducción protónica
Raman	Espectroscopía láser Raman
RBS	Retrodispersión de Rutherford
RED	Distribución radial de electrones
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEXFS	Absorción de rayos X extendido a superficies sensitivas de estructura fina
XRF	Fluorescencia de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
UV-vis .	Espectroscopía de ultravioleta-visible
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
SIMS	Espectroscopía de masa de ion secundario

- *Accesibilidad.* El segundo criterio es que la técnica sea razonablemente accesible y que se tengan los conocimientos para su uso. Este parámetro depende directamente del costo del equipo requerido y de su existencia a escala comercial.
- *Facilidad de interpretación.* Todos los métodos de caracterización dan información complementaria, ninguno proporciona la información completa a tomar en cuenta, por ello se requiere que los datos a recabar sean lo más definidos posible.

1.3. Acidez Superficial.

El concepto de acidez superficial se acuñó originalmente para explicar la acción de superficies ácidas en reacciones catalíticas, la catálisis ácida es importante en procesos de reformación cracking, hidrocracking, isomerización, hidrodesparafinado, alquilación y desalquilación catalíticas, por nombrar las más importantes aplicaciones.

El éxito de la teoría del carbocatión en la interpretación de las reacciones de hidrocarburos sobre óxidos ha proporcionado una fuerte evidencia para la existencia de los sitios ácidos en las superficies. La capacidad de ciertas superficies óxidas de adsorber moléculas básicas tales como amoníaco y aminas, y de dar colores característicos con indicadores ácido-base, es la primera prueba de la existencia de sitios ácidos. Los sitios ácidos son generalmente considerados como los centros activos de ciertos óxidos.

Una descripción de acidez, en general, y acidez superficial, más específicamente, requiere la determinación de la naturaleza, la fuerza, y el número de sitios ácidos. Un sólido es capaz de transformar una molécula básica adsorbida en su forma de ácido conjugado.

Los sitios ácidos superficiales se consideran ser de dos tipos; sitios ácidos de Lewis, capaces de aceptar un par de electrones de las moléculas adsorbidas y sitios ácidos de Brönsted, los cuales pueden donar un protón a la molécula adsorbida.

1.3.1. Naturaleza de la acidez superficial.

Los sitios de Brönsted en sólidos pueden generarse cuando un catión trivalente está presente en coordinación tetraédrica con oxígeno. El ejemplo más común es aluminio. Cuando todos los aniones de oxígeno tetraédricos se comparten entre dos cationes, se crean cargas netas negativas para cationes con cargas menores de 4. Esto se muestra esquemáticamente en la Figura 1.3.1.1. para alúmino-silicatos, (el caso encontrado más comúnmente).

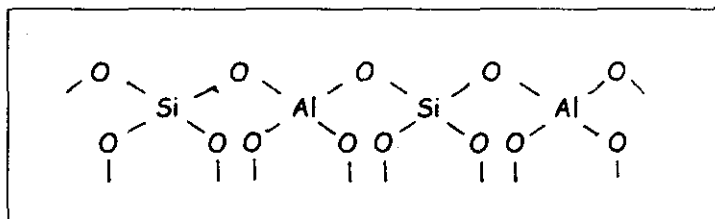


Figura 1.3.1.1. Aluminio (catión trivalente) en coordinación tetraédrica con oxígeno.

Cuando el exceso de cargas negativas se compensan con protones, se forman grupos silanol, los cuales se representan en la Figura 1.3.1.2.

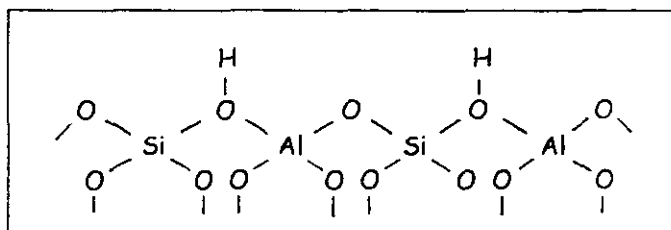


Figura 1.3.1.2. Grupo silanol.

El átomo de oxígeno del grupo silanol se enlaza también con el átomo de aluminio, como se muestra por la línea punteada de la Figura 1.3.1.2. La fuerza ácida se incrementa con la fuerza de este enlace. Esto significa, por lo tanto, que la acidez superficial es dinámica en carácter y será dependiente de la naturaleza química tanto de la base adsorbida como del sólido.

Cuando se generan por algún mecanismo sitios coordinadamente insaturados, se crean los sitios ácidos del tipo Lewis, los cuales son capaces de aceptar electrones. Esto se esquematiza en la Figura 1.3.1.3. para el ejemplo de sílica-alúmina.

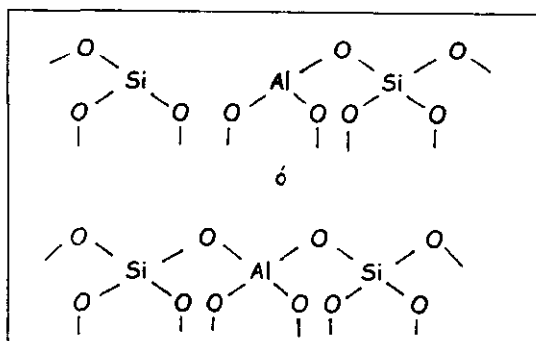


Figura 1.3.1.3. Representación de los sitios de Lewis.

El sitio de Brönsted tiene una estructura que sobresale de los átomos de oxígeno sobre la superficie catalítica, mientras que, el centro del sitio de Lewis es el átomo de aluminio tricoordinado que tiene una estructura ahuecada, como se muestra en la figura 1.3.1.4. (Benesi and Winquist, 1978; Tanabe, 1970).

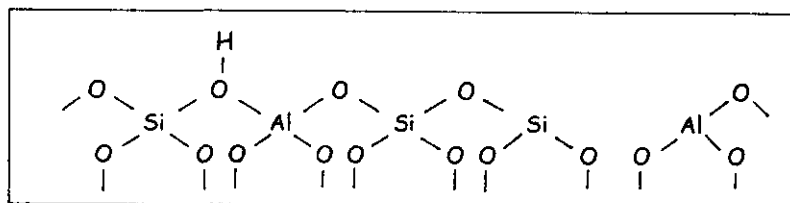


Figura 1.3.1.4. Estructuras de los sitios ácidos de Lewis (L) y Brönsted (B).

Estos dos sitios, generalmente, se consideran interdependientes. La adición de pequeñas cantidades de agua sobre una superficie con sitios ácidos Lewis, los convertirá a sitios Brönsted, (los cuales son capaces de donar los protones requeridos para la formación de carbocationes); y una deshidratación a elevadas temperaturas convertirá los sitios Brönsted a sitios Lewis. (Hughes, 1967).

1.3.2. Fuerza y número de sitios ácidos superficiales.

Un sólido ácido usualmente no tiene un solo tipo de sitios ácidos, pero normalmente muestra una gran distribución de fuerzas en dichos sitios. Esto puede ser el resultado de la falta de homogeneidad en la composición del sólido, o la existencia de interacciones de corto alcance o de estructuras superficiales. Además, la mayoría de veces estarán presentes sitios de Brönsted y de Lewis en el mismo sólido.

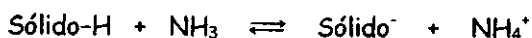
Por todas estas razones, un(os) buen(os) método(s) de análisis debe(n) permitir hacer todas estas distinciones y caracterizar una superficie en términos de naturaleza, número, tipo y fuerza de los sitios ácidos.

1.3.3. Medición de la acidez superficial.

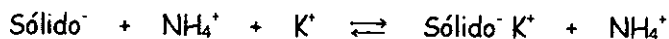
Se describen a continuación los métodos más comunes para medir las propiedades ácidas de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis (Benesi and Winquist, 1978; Tanabe, 1970).

A. Métodos acuosos para determinar la acidez catalítica (Breck, 1977).*a. Métodos de intercambio iónico para determinar el número total de sitios ácidos.*

Éste es un método rápido y disponible para determinar el número de sitios ácidos de Brönsted de un catalizador. El ácido activado (deshidratado) puede neutralizarse con amoníaco gaseoso, lo cual resulta en la transformación de todos los sitios de Brönsted en iones NH_4^+ , de acuerdo a:



La concentración del ion NH_4^+ puede determinarse directamente por métodos espectroscópicos o indirectamente por intercambio en retroceso con un exceso de un segundo catión:

*b. Titulación de suspensiones acuosas de los sólidos ácidos.*

Cuando se forma una suspensión de un ácido sólido en agua, el pH de la fase en solución decrece, y puede titularse con una base estándar, usando un potenciómetro o un indicador para determinar el punto final de titulación.

B. Adsorción de indicadores para medición visual de la fuerza ácida en fase líquida no acuosa. (Hammett, 1973).

Este método tiene una mayor ventaja que el anterior, ya que excluye la presencia de agua del sistema, el cual no es un medio inerte y podría afectar la acidez cuando se encuentra en soluciones muy diluidas. Este método no sólo permite determinar la cantidad total sino también la distribución de la fuerza ácida. El límite en el cual una

reacción en solución ocurre entre una base (B) y un ácido de Brönsted (H^+) o de Lewis (A), para formar su ácido conjugado (BH^+) o (BA), respectivamente, está determinado por la función de acidez de Hammett (H_0). En solución homogénea H_0 puede determinarse mediante el uso de un grupo de indicadores de Hammett; debido a que el color de la forma no protonada es diferente al de la forma de ácido conjugado. Se asume que en el punto donde cambia el color H_0 es igual al pKa del indicador.

C. Adsorción de indicadores por medición espectroscópica de fuerza ácida (Parry, 1963).

El método espectroscópico proporciona más información cuantitativa que el método visual de cambio de color, ya que con este último el color de la forma ácida puede enmascarar el de la forma básica (Benesi 1978), o el color "ácido" del indicador puede ser causado por otro proceso diferente a la adición de protones (Atkinson, 1981).

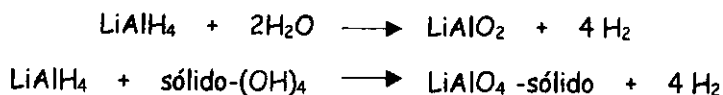
El método espectroscópico también permite la determinación directa de la concentración de indicador sobre el sólido en su forma ácida y básica. Para un valor constante de la cantidad de base adicionada, el valor de H_0 no debe variar con la naturaleza del indicador usado.

D. Determinación de acidez global de Brönsted en presencia de agua fisisorbida (Moscou, 1971).

El método combina una reacción con $LiAlH_4$, una titulación de Karl Fischer (KF), y una determinación de la pérdida de peso de la muestra bajo calcinación.

La pérdida de peso por calcinación determina la suma del agua fisisorbida y químicamente fijada. El peso perdido de la muestra corresponde al peso de agua fisisorbida y la 18/34 parte del peso a los grupos oxhidrilo ($H_2O / 2 -OH$).

La titulación de Karl Fischer es una reacción muy rápida y cuantitativa de agua con yodo, SO_2 y piridina en una solución de metanol. El hidruro de litio y aluminio reacciona con agua y grupos ácidos $-OH$ como sigue:



Una solución de $LiAlH_4$ en dietilenglicol-dietiléter se adiciona a un recipiente que contiene el sólido en atmósfera de hidrógeno. El hidrógeno generado durante la reacción se determina volumétricamente por diferencia.

Combinando las tres mediciones puede determinarse la acidez de Brönsted. El método es muy eficiente para determinar el número total de sitios ácidos potenciales de Brönsted, aunque no da indicación de la distribución de su fuerza.

E. Determinación calorimétrica del calor de inmersión y calor de adsorción. (Gravelle, 1977).

Este procedimiento involucra la inmersión súbita de un sólido en un líquido y una medida precisa del calor liberado con un calorímetro. Éste es un calor integral de reacción y corresponde al calor de inmersión.

La determinación de calores diferenciales de adsorción puede también llevarse a cabo usando microcalorímetros. Usualmente, el calor de adsorción se expresa como función de la cantidad de adsorbato admitido.

F. Desorción a temperatura programada (TPD) de bases quimisorbidas. (Amenomiya, 1972).

Se examina un catalizador en un instrumento que esencialmente es un cromatógrafo de gases con un detector de conductividad térmica. La velocidad de calentamiento del horno debe ser programada y la columna cromatográfica se reemplaza por un reactor que contiene el catalizador en un lecho poco profundo (menos de 1 cm de longitud) a manera de eliminar la separación cromatográfica por la columna. Cuando la temperatura de desorción se incrementa linealmente, la velocidad de desorción mostrará un máximo con temperatura o tiempo. En condiciones ideales (cuando no hay readsorción de gas durante la desorción y cuando las moléculas se adsorben sobre una superficie homogénea sin interacciones) la temperatura a la cual aparece un pico máximo (T_M) se relaciona con la energía de activación de desorción (E_d), la cual se grafica contra la concentración de la molécula adsorbida y da la distribución de la fuerza ácida. Ha sido demostrado que este método es particularmente útil para zeolitas ácidas.

G. Medición por cromatografía de gases del calor de adsorción de bases débiles a diferentes grados de preenvenamiento con una base fuerte. (Forni, 1973; Jacobs, 1977; y Navalikhina, (1972).

Suponiendo que se dispone de una base, la cual en sitios parcialmente cubiertos es suficiente y fuertemente adsorbida de tal modo que los sitios ácidos se bloquean selectivamente de acuerdo a su fuerza, el calor de adsorción de la base más débil sobre

los sitios sin cubrir por la base fuerte puede determinarse a diferentes grados de cobertura de la superficie. Estas mediciones pueden hacerse en condiciones catalíticas usando una columna de catalizador envenenado a diferentes puntos.

El calor de adsorción puede determinarse en un microcalorímetro a partir de la dependencia de la temperatura con el volumen de retención. La especificidad de este método es dependiente de la naturaleza de la base; por ejemplo, la selectividad de piridina hacia sitios Brönsted en presencia de sitios de Lewis no es pronunciada.

H. Métodos espectroscópicos.

a. *Resonancia spín electrónica (ESR)*

Con la radiación gamma sobre zeolitas, se liberan átomos de hidrógeno los cuales son característicos de la existencia de grupos oxhidrilo (Védrine, 1972). Estos son generados y detectados por espectroscopía ESR.

b. *Espectroscopía ultravioleta (UV)*

Moléculas como antraquinona, trifenilcarbinol, N,N-dimetilanilina, piridina y trifenilmetano, al interaccionar con sitios ácidos de Brönsted o Lewis se transforman en carbocationes o en radicales catiónicos, respectivamente. Otros, tales como benceno y cumeno, se ionizan sólo después de radiación UV. La naturaleza y concentración de esas especies pueden seguirse por espectroscopía UV (Jacobs, 1977). La adsorción en una serie de bases bien seleccionadas permite la determinación de un espectro de fuerza ácida.

c. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN)

Todos los métodos previos desatienden una importante característica de la acidez, su carácter dinámico. La fuerza ácida en tal contexto puede definirse como el tiempo de vida del complejo formado por la interacción de un sitio ácido con una molécula reaccionante. Tanto el número de sitios Brönsted interactuando con el sustrato y el tiempo de residencia promedio de esos protones sobre sus respectivos aniones de oxígeno pueden determinarse por espectroscopía RMN de sólidos.

I. Acidez y espectroscopía de infrarrojo.

a. Interacción de grupos oxhidrilo superficiales con moléculasceptoras de hidrógeno.

Aunque la medición absoluta de las frecuencias del enlace OH no da información acerca de la fuerza ácida de los sitios Brönsted involucrados, los cambios de frecuencia de esas vibraciones, bajo interacción con moléculasceptoras de hidrógeno, pueden dar más información al respecto. Estos cambios de frecuencia proporcionan una estimación de la fuerza del enlace hidrógeno y, consecuentemente, una estimación de la fuerza ácida de Brönsted. La principal ventaja de este método es que las moléculas reaccionantes pueden probarse y usarse en la transformación catalítica de interés.

b. Determinación separada de acidez total de Lewis y Brönsted. (Parry, 1963; Little, 1966; y Hair, 1967).

La determinación de sitios de Lewis y Brönsted requiere la aplicación de espectroscopía IR cuantitativa, la piridina es la molécula seleccionada para estudiar la acidez de Lewis y Brönsted de un sólido separadamente, debido a que la piridina retenida por sitios de Lewis (Figura 1.3.5.1.a) y de Brönsted (Figura 1.3.5.1.b) puede ser distinguida fácilmente por su espectro.

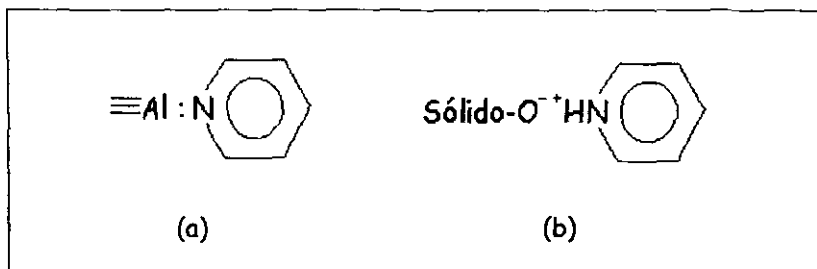


Figura 1.3.5.1. Piridina retenida por (a) un sitio de Lewis y (b) un sitio de Brønsted.

En el siguiente punto se profundiza acerca de esta técnica, la cual es de particular interés.

1.4. Espectroscopía IR, usando piridina como molécula sonda.

Entre los métodos espectroscópicos usados para la caracterización de la naturaleza química de especies quimisorbidas, la espectroscopía de infrarrojo ha sido la de más frecuente aplicación debido a la basta información que puede obtenerse si se compara con la relativa simplicidad experimental de muchas de sus variantes.

La espectroscopía de infrarrojo proporciona datos sobre la composición y estructura de los compuestos superficiales, la naturaleza de los enlaces formados entre moléculas adsorbidas y la superficie, además de la existencia de varios tipos de compuestos superficiales y los centros activos.

Cuando un átomo o molécula se sitúa en un campo electromagnético hay una transferencia de energía entre el campo y los niveles de energía cuantizada de la molécula. La gráfica de la energía transmitida contra la frecuencia de la radiación

produce un espectro único de la molécula excitada. Si la frecuencia de la radiación está en el rango de infrarrojo, el espectro que se obtiene se debe a transiciones en los niveles energéticos vibracional y rotacional.

Regularmente, se detectan los cambios de frecuencia de las vibraciones internas de especies molecularmente adsorbidas o la ocurrencia de nuevas vibraciones debido a la formación de nuevos compuestos superficiales. Esta información permite una caracterización de la naturaleza química de las especies superficiales por comparación de su espectro de infrarrojo con el de compuestos conocidos.

La espectroscopía de infrarrojo de adsorción de moléculas sonda es una herramienta para el estudio de cationes metálicos coordinadamente insaturadas sobre la superficie de los sólidos.

La quimisorción de bases tales como piridina, piperidina, amoniaco, quinolina y aminas alifáticas se usa frecuentemente para caracterizar catalizadores ácidos sólidos y para correlacionar su actividad catalítica con la concentración de un tipo particular de sitio ácido. La piridina ha sido la base más ampliamente utilizada para propósitos de caracterización de acidez, debido a su posibilidad de interactuar tanto con sitios de Brönsted como de Lewis, dando bandas específicas de adsorción en el infrarrojo (Peri, 1960; Parry, 1963; Basila, 1967; Hughes, 1967).

Debido al par de electrones libre del nitrógeno, la piridina debe interactuar en sitios ácidos de una manera específica para formar especies coordinadas PyL sobre sitios ácidos Lewis y el ion piridonio PyH^+ sobre sitios protónicos o de Brönsted.

La Figura 1.4.1. muestra esquemáticamente las estructuras de los sitios de Brönsted y Lewis para la muestra sola y con adsorción de piridina.

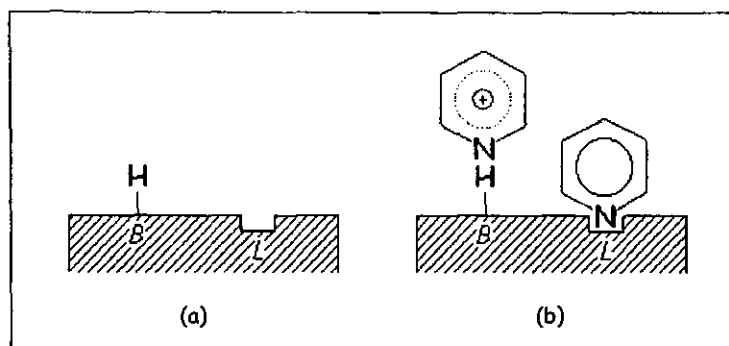


Figura 1.4.1. Estructura de los sitios de Brönsted (B) y Lewis (L) de (a) la muestra sola y (b) la muestra con piridina adsorbida.

Los espectros de infrarrojo de compuestos coordinados con la piridina (Nakamoto, 1963; Yarwood, 1973), son distintos de los del ion piridonio (Cook, 1961), tanto que las especies superficiales correspondientes pueden distinguirse completa y fácilmente. Se observan bandas a 1535-1550 y alrededor de 1640 cm^{-1} para PyH^+ , y a 1447-1464 y 1600-1634 cm^{-1} para compuestos coordinados PyL .

Las Figuras 1.4.2 y 1.4.4 muestran los espectros típicos de piridina para catalizadores de alúmina y sílica-alúmina respectivamente; fueron reproducidos de Parry (1963), quien mostró que la alúmina tenía una fuerte acidez de Lewis pero no mostraba la presencia de sitios donadores de protones, mientras que la sílica-alúmina mostró ambos tipos de sitios ácidos.

La piridina adsorbida sobre alúmina se evacuó a diferentes temperaturas (Figura 1.4.2), la banda de 1450 cm^{-1} se desplazó progresivamente hasta un valor de 1459 cm^{-1} con el incremento de la temperatura de desorción. Las bandas de adsorción a 1600 y 1583 cm^{-1} fueron reemplazadas por una de 1632 cm^{-1} después de la evacuación a 565.0 C.

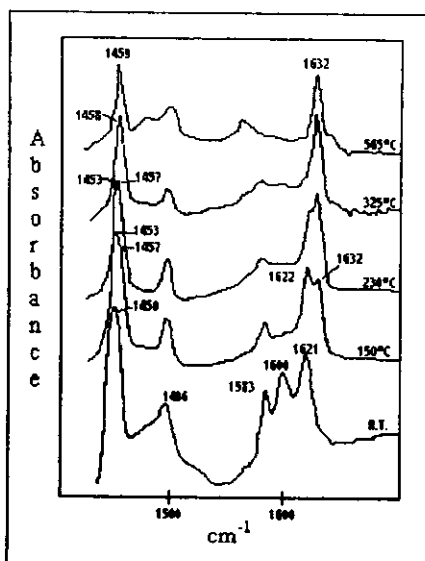


Figura 1.4.2. Espectros IR de piridina sobre alúmina a diferentes temperaturas de desorción.

Estos cambios resultan en un espectro cercanamente parecido al del complejo de trihidruro de boro-piridina (Fig.1.4.3), el cual sólo muestra las vibraciones de la piridina coordinada (Parry, 1963).

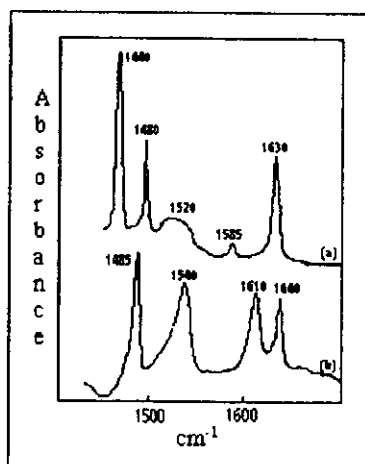


Figura 1.4.3. espectros de (a) complejo de trihidruro de boro-piridina en cloroformo, el cual sólo muestra las vibraciones de piridina coordinada y (b) piridina con ácido clorhídrico en cloroformo, que forma al ion piridonio.

En vista de esta similitud, la piridina adsorbida sobre alúmina se consideró que se coordina con los sitios ácidos de Lewis por el par de electrones libres del nitrógeno. La banda de 1540 cm^{-1} que es característica del ion piridonio, no apareció en el espectro de la piridina sobre alúmina, de tal modo que sobre la superficie de este catalizador sólo existen sitios ácidos de Lewis.

La adsorción de piridina sobre un catalizador de sílica-alúmina produjo el espectro mostrado en la Figura 1.4.4.

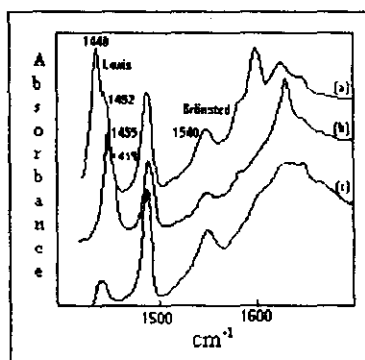


Figura 1.4.4. Espectros IR de piridina sobre sílica-alúmina (a) desorción a 20.0 C , (b) desorción a 300.0 C y (c) adición de agua.

Se observó una secuencia de cambios similares a los de la figura 1.4.2 en la región de $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ cuando la muestra se evacuó a 300.0 C . En este catalizador apareció una banda de adsorción en los 1540 cm^{-1} , indicando la donación de un protón por un sitio ácido de Brønsted para producir un ion piridonio, lo cual puede compararse con lo reportado en la Figura 1.4.3 para el espectro del ion piridonio.

Como se había mencionado anteriormente en este mismo capítulo, existe una interdependencia entre la acidez de Brønsted y de Lewis. Después de que se adiciona agua sobre la superficie de sílica-alúmina, ocurren ciertos cambios, como se observa en

la figura 1.4.4(c), la cual indica que la concentración de piridina adsorbida sobre sitios Lewis disminuyó. Rooney y Pink (1962) consideraron que la adición de agua convertiría un sitio ácido de Lewis en un sitio de Brönsted. Haldeman y Emmett (1956) mostraron que los sitios activos sobre sílica-alúmina después de evacuación a 500.0 C eran ácidos de Lewis y que los catalizadores hidratados eran ácidos de Brönsted. Ahora, Parry (1963) ha demostrado espectroscópicamente, la directa interconversión de los sitios de Lewis a sitios de Brönsted mediante la adición de agua.

CAPÍTULO 2

PRUEBAS DE ARRANQUE

En este capítulo se hace una descripción general del procedimiento experimental, se describe el funcionamiento de la línea de alto vacío, necesaria para el tratamiento de las muestras, y se estudian los espectros de las muestras que sirvieron como estándar de comparación para comprobar el óptimo funcionamiento de la técnica.

2. PRUEBAS DE ARRANQUE.

La espectroscopía de infrarrojo de la piridina adsorbida sobre los soportes se realiza en un Espectrofotómetro Nicolet FT-IR 510, con una celda especial ensamblada y con ventanas de CaF_2 . Las muestras que servirán de prueba en esta sección son una de alúmina y otra de sílica-alúmina, cuyos resultados son bien conocidos en la literatura (Parry, 1963).

Cada muestra se comprime con 20 Ton en pastillas muy delgadas de 11.5 mg/cm^2 , y se pretrata a 450.0 C en un flujo constante de oxígeno (50 ml/min) durante 21.0 h ; enseguida, la muestra se enfría al mismo flujo hasta temperatura ambiente y después se obtiene el espectro y se verifica la desaparición de las bandas características del agua entre los 3450 y 1640 cm^{-1} (ver figura 2.1.1).

Se prosigue con la introducción de piridina a 4 Torr en la celda que contiene a la muestra y se mantiene cerrada durante 15 min para alcanzar el equilibrio de adsorción. Finalmente se desgasifica en vacío de 10^{-4} Torr a temperaturas de $25, 150, 250, 350$ y 450.0 C , y se toman los espectros correspondientes a cada temperatura de desorción después de que la muestra halla llegado a temperatura ambiente. El espectro de piridina se obtiene utilizando el espectro de la muestra pretratada como espectro de referencia (background).

A continuación se describen los aspectos generales para el conocimiento de la técnica y su comprobación.

2.1 Pretratamiento de la muestra.

Se realiza un pretratamiento a la muestra para eliminar tanto las posibles impurezas adsorbidas, como exceso de agua; la muestra debe estar perfectamente limpia de cualquier sustancia ajena al catalizador; esto se logra mediante un calentamiento de la muestra en un flujo continuo de oxígeno (lo que garantiza que la muestra se mantiene oxidada y que el flujo arrastra lo que se está desorbiendo).

La temperatura de pretratamiento de la muestra debe ser tal que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique su estructura. La temperatura utilizada más comúnmente para este efecto es de 400.0 C con una velocidad de calentamiento de 8.0 C/min.

El tiempo del pretratamiento depende de la naturaleza de la muestra, y se toma como criterio la banda ancha e intensa que aparece en la región alrededor de los 3450 cm^{-1} , la cual, al ser removida, asegura la eliminación del agua y permite observar los grupos -OH estructurales de los materiales cuando los hay. Estas señales también son de gran importancia en el análisis de la estructura del material y en la generación de sitios Brönsted y Lewis.

Primero, se realizó el pretratamiento a una muestra de alúmina comercial durante diferentes periodos de tiempo para observar la desaparición progresiva de las bandas características del agua, hasta encontrar el tiempo óptimo de pretratamiento (Figura 2.1.1.).

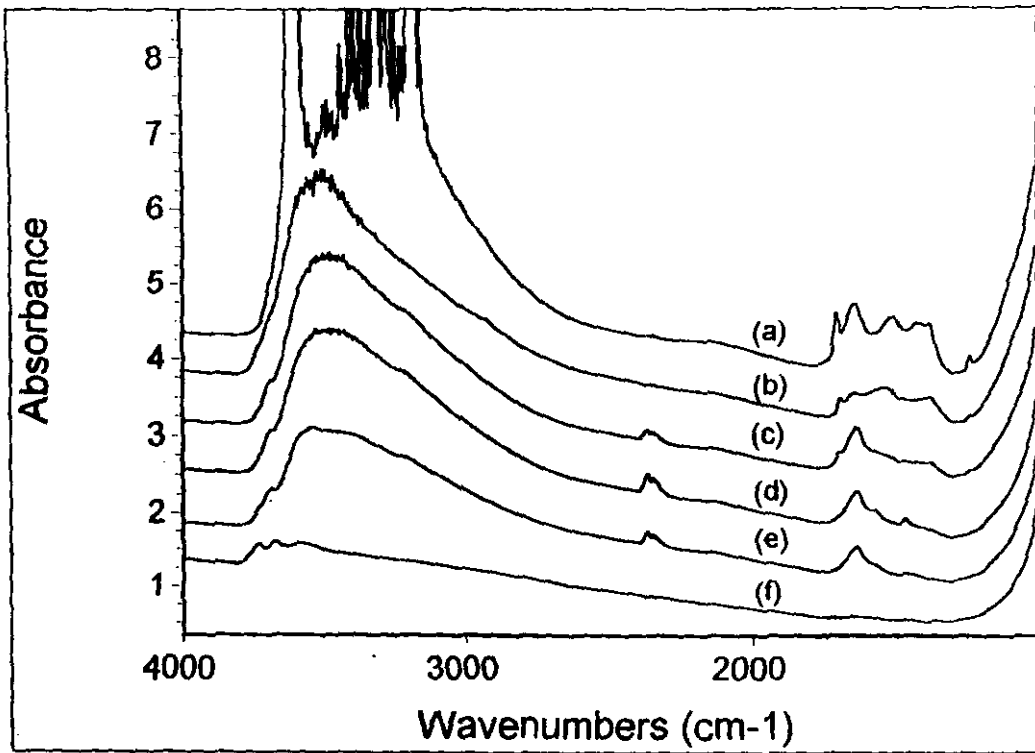


Figura 2.1.1. Muestra de Al_2O_3 comercial (a) sin evacuación, (b) vacío primario, (c) pretratamiento durante 1.0 h, (d) pretratamiento durante 12.0 h, (e) pretratamiento durante 14.0 h y (f) pretratamiento durante 21.0 h.

Se encontró que en un tiempo de 21.0 h de pretratamiento para alúmina comercial, se eliminaban todas las impurezas, inclusive las existentes alrededor de los 1500 y 1350 cm^{-1} , pudiéndose ver un espectro limpio, en donde se observan los grupos -OH estructurales. En la figura 2.1.2. se muestra una ampliación de la muestra pretratada en la región de la aparición de los grupos -OH.

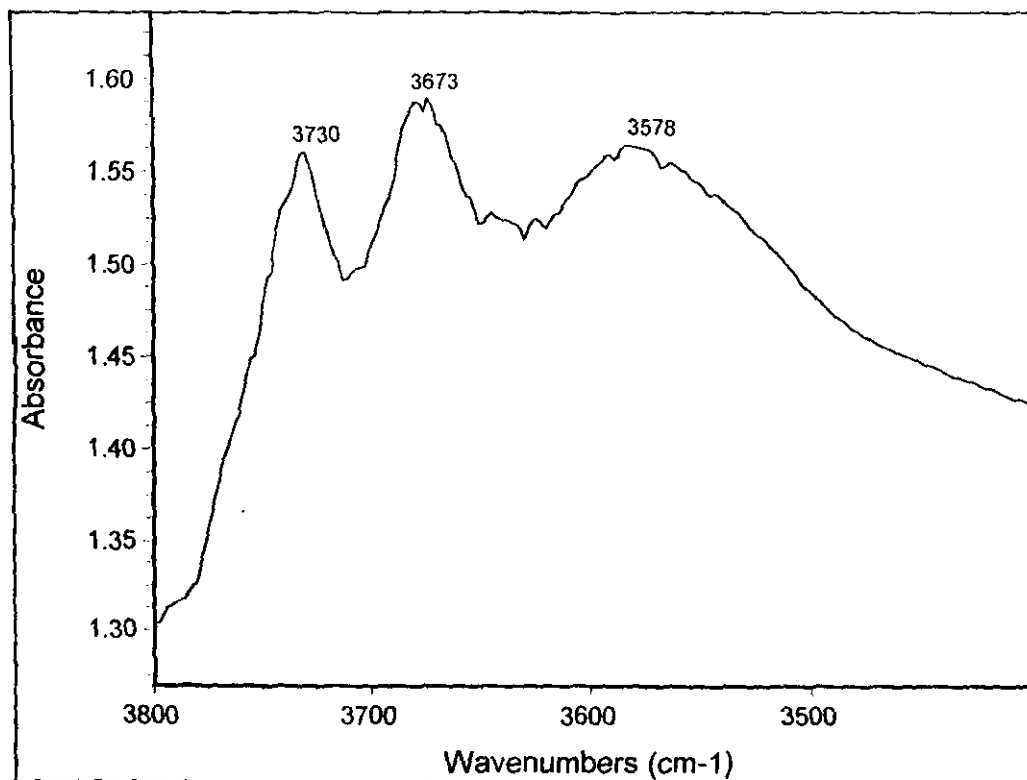


Figura 2.1.2. Muestra de Al_2O_3 comercial después de 21.0 h de pretratamiento. Ampliación de la región en donde aparecen los grupos -OH estructurales.

En el espectro de la muestra pretratada se encuentran bandas en 3730, 3673 y 3578 cm^{-1} que corresponden a los grupos -OH más frecuentemente encontrados en las muestras (Angeli, 1982); también suele encontrarse otra banda en 1595 cm^{-1} , sin embargo, no está reportada para la alúmina.

Para la sílica-alúmina se encontró, después de 37.0 h de pretratamiento, sólo una banda correspondiente a un grupo -OH en 3750 cm^{-1} (Figura 2.1.3.).

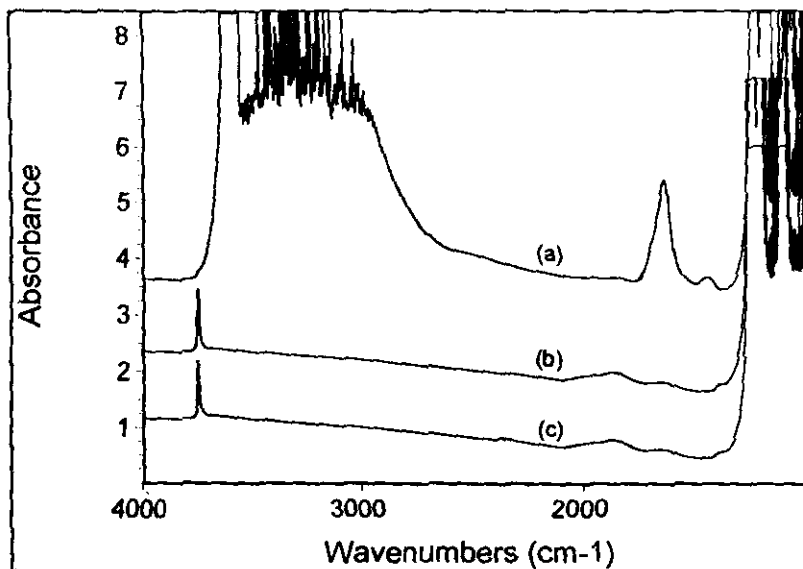


Figura 2.1.3. Muestra de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) sin evacuación, (b) 21.0 h de pretratamiento y (c) 37.0 h de pretratamiento.

Es importante reconocer la presencia de grupos -OH ya que representan centros protónicos e influyen en la acidez de la muestra.

El espectro de la muestra ya pretratada sirve como espectro de referencia para la identificación de la piridina adsorbida.

2.2. Tratamiento de la muestra.

La adsorción de la piridina se realiza en una línea de alto vacío que además permite la desgasificación de la muestra a diferentes temperaturas de desorción. En la Figura 2.2.1. se muestra un esquema de la línea de generación de alto vacío.

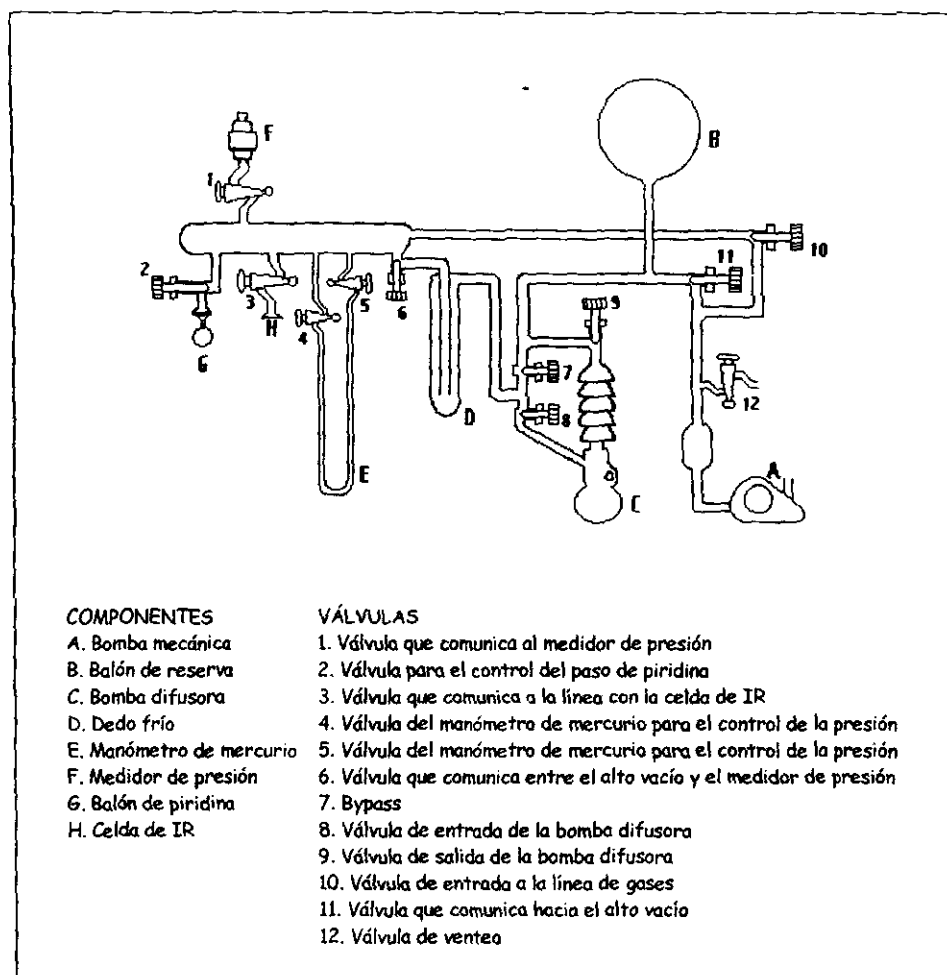


Figura 2.2.1. Esquema de la línea de generación de alto vacío.

El vacío es generado desde A hasta F, que es la última sección de la línea. La generación de vacío puede tener dos caminos, uno por la zona de gases y otro por la zona de alto vacío. Cuando se va a introducir gas al sistema (aire o piridina) se debe aislar la zona de alto vacío que se ubica entre las válvulas 6 y 11, las cuales deberán cerrarse y entonces abrir la válvula 10 cuyo camino representa la zona de gases; la celda con la muestra se coloca en H para su tratamiento.

A continuación, se da una descripción general de los componentes de la línea de alto vacío. El procedimiento de operación de la línea se encuentra desglosado en el Capítulo 3.

- A. **Bomba mecánica.** Es una bomba de vacío que ejerce una presión de hasta $1 \cdot 10^{-2}$ Torr. Es la generadora del vacío primario de la línea.
- B. **Balón de reserva.** Mantiene un tipo de reserva de vacío para la línea.
- C. **Bomba difusora.** También es una bomba de vacío y es la generadora del alto vacío, actúa como una bomba en serie con la bomba mecánica y es controlada por la temperatura del aceite que contiene. Puede alcanzar hasta 10^{-4} Torr.
- D. **Dedo frío.** Sirve para protección de la bomba difusora, ya que condensa los gases que pudieron haberse introducido en la zona de alto vacío, y esto evita que el aceite de la bomba se oxide.
- E. **Manómetro de mercurio.** Mide el pulso de la sonda sobre la muestra.
- F. **Medidor de presión.** Es de cátodo frío e indica las presiones de vacío. Debe mantenerse fuera de contacto con gases, ya que es muy sensible. Su rango es de 10^{-1} a 10^{-7} Torr.
- G. **Balón de piridina.** Contiene la sonda química que será adsorbida por la muestra. Debe asegurarse en todo momento que no presente fugas.
- H. **Celda de IR.** En la figura 2.2.1. sólo se representa el compartimento en donde debe ser colocada la celda de IR que contiene a la muestra, de la cual se hablará posteriormente en el Capítulo 3 (Sección 3.3).

Para operar la línea se deben tomar ciertas precauciones, ya que se debe usar bata y lentes de seguridad. Es importante que la operación de la línea de vacío se realice con la seguridad de que lo que se va a hacer es lo correcto, todos los pasos deben ser lentos y precisos para evitar el movimiento del sistema, puesto que las instalaciones son de

vidrio y muy frágiles, con los movimientos bruscos se podrían obtener fracturas en cualquier parte del sistema. Las fracturas provocan la entrada de aire en la línea de vacío, mismo que queda atrapado en el dedo frío comprimiéndose hasta una capacidad máxima; en el momento que se apaga el sistema y se quita el termo del dedo frío, el aire comprimido al evaporarse provoca una sobrepresión dentro del sistema, lo cual puede ocasionar en determinado momento una explosión.

La figura 2.2.2. muestra los espectros de la piridina adsorbida sobre la muestra de alúmina comercial en la región espectral de 1700 a 1400 cm^{-1} , esta corrida se realizó como primera prueba para el arranque de la línea.

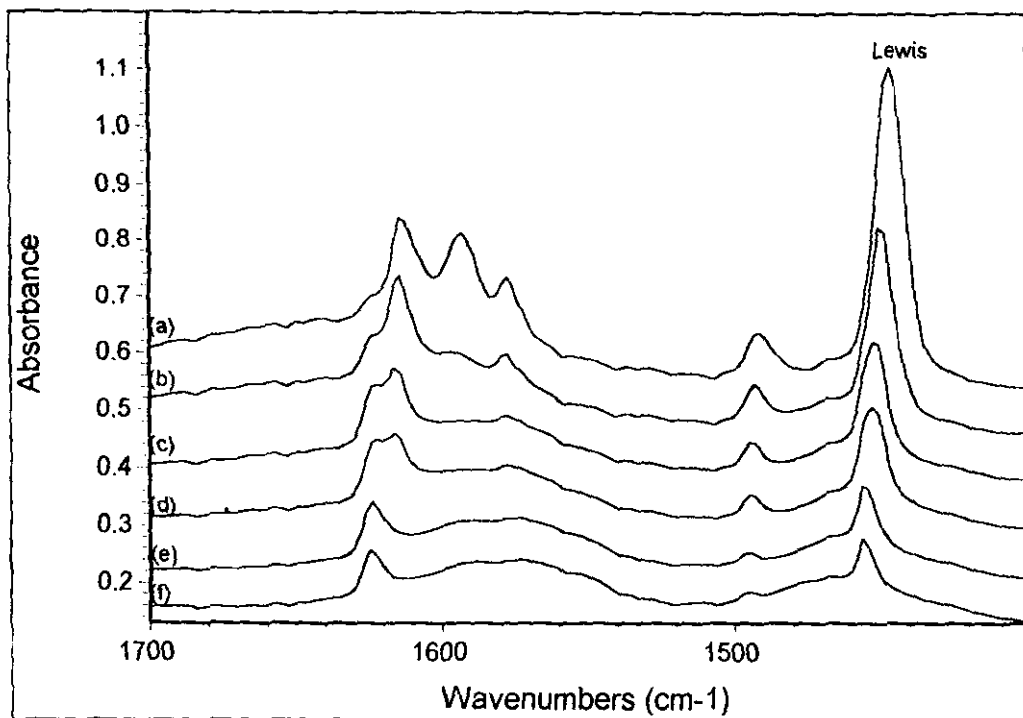


Figura 2.2.2. Espectros IR de piridina sobre Al_2O_3 comercial.

(a) Adsorción a temperatura ambiente, (b) desorción a 25.0 C, (c) desorción a 150.0 C, (d) desorción a 200.0 C, (e) desorción a 250.0 C y (f) desorción a 300.0 C.

En estos espectros pueden observarse diferentes bandas; la banda situada entre los $1458-1447\text{ cm}^{-1}$ se asigna a la vibración de tensión de la molécula de piridina coordinada sobre centros ácidos del tipo Lewis.

Para esta muestra no se evidencia la presencia de acidez de Brönsted, que correspondería a una banda situada en 1545 cm^{-1} aproximadamente, lo cual concuerda con la bibliografía (Parry 1963).

La Figura 2.2.3. corresponde a los espectros de piridina para la muestra de sílica alúmina.

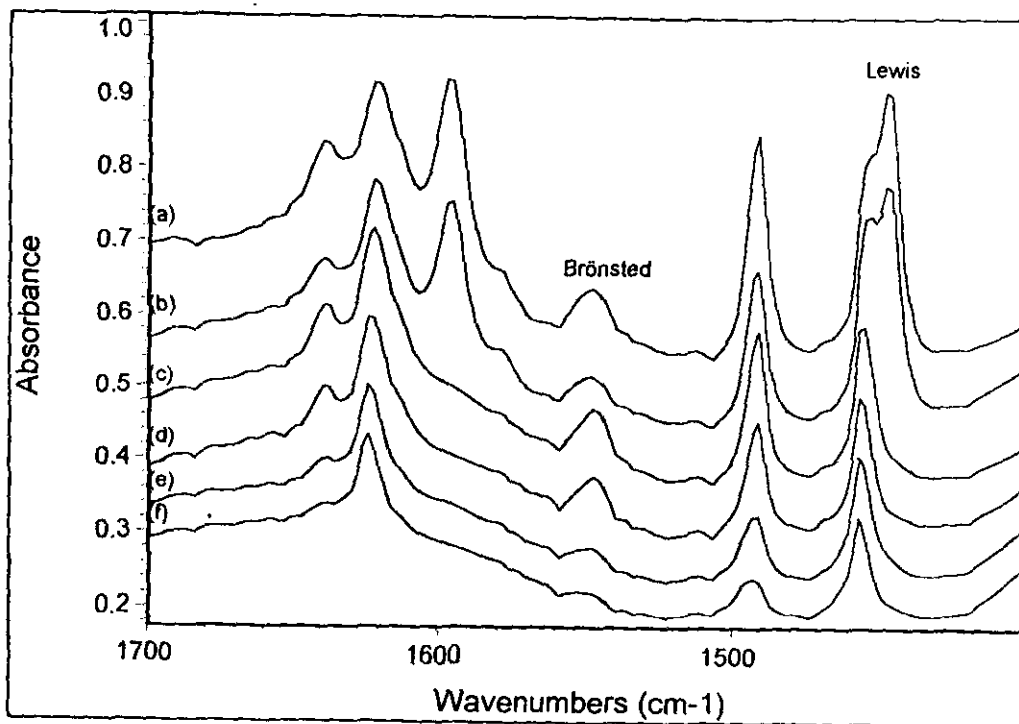


Figura 2.2.3. Espectros IR de piridina sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(a) Adsorción a temperatura ambiente, (b) desorción a 25.0 C , (c) desorción a 150.0 C , (d) desorción a 200.0 C , (e) desorción a 250.0 C y (f) desorción a 300.0 C .

Aquí, como en la literatura, se encuentra una banda correspondiente a la acidez de Brönsted en 1545 cm^{-1} .

Otras bandas que aparecen en 1490 y 1620 cm^{-1} presentan contribuciones de los dos tipos de acidez. Las demás bandas que aparecen en el espectro corresponden a vibraciones más complejas de la molécula de piridina, y no suelen utilizarse en los estudios de acidez superficial.

Ambas pruebas han demostrado de una manera cualitativa que la técnica implementada se está efectuando adecuadamente. Además, las pruebas demostraron ser reproducibles (aunque se hizo, la segunda corrida no se incluye).

Una vez probada la técnica, se continuó con el estudio de muestras problema.

Cabe mencionar que el primer espectro de desorción se toma a temperatura ambiente, para obtener después los siguientes a diferentes temperaturas de acuerdo al interés del investigador, y considerando que se toman como moléculas quimisorbidas solamente aquellas presentes en un espectro por arriba de los 200.0 C (de acuerdo a las características para especies quimisorbidas). Sin embargo, la distribución a bajas temperaturas también es importante para la caracterización de los materiales.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se hace una descripción de los catalizadores que se usaron, se explica el procedimiento experimental en tiempos y movimientos para su caracterización y, además, se habla de los cuidados que deben tenerse para la operación de la línea de alto vacío y para el manejo de la muestra y de la piridina.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

La caracterización por espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy sensible, por lo que se requiere de especial cuidado en todos los pasos de la experimentación, ya que un pequeño descuido o movimientos bruscos, pueden causar graves accidentes humanos, de equipo, pérdida de la muestra o resultados no exitosos.

3.1. Muestras.

Se estudió la acidez de catalizadores para hidrotratamiento. La Serie 1 corresponde a los catalizadores cuya matriz es zirconia o titania, se estudia la variación en sus propiedades ácidas cuando son modificados con sulfato y alúmina. En la Tabla 3.1.1. se muestra la composición de esta serie.

Catalizador	Matriz	% mol SO_4^{2-}	% mol Al_2O_3
ZrO ₂	ZrO ₂	0	0
Zr10S	ZrO ₂	10	0
Zr20S	ZrO ₂	20	0
Zr20S10Al	ZrO ₂	20	10
Zr20S20Al	ZrO ₂	20	20
TiO ₂	TiO ₂	0	0
Ti10S	TiO ₂	10	0

Tabla 3.1.1. Composición de muestras de zirconia y titania modificadas (Serie 1).

La Serie 2 incluye los materiales mesoporosos tipo MCM-41, en los que se estudia la acidez cuando son modificados con diferentes metales. En la Tabla 3.1.2 se muestra la composición de esta serie.

Catalizador	Matriz (M)	Modificador (m)	Relación M/m.
MCM-Al	Al ₂ O ₃	-	-
MCM-Si	SiO ₂	-	-
MCM-Ti	SiO ₂	Ti	22
MCM-L3	SiO ₂	Al	31
MCM-La	SiO ₂	La	31
MCM-Nb	SiO ₂	Nb	31
MCM-Ce	SiO ₂	Ce	31
MCM-Sm	SiO ₂	Sm	31
MCM-Ru	SiO ₂	Ru	31
MCM-Zr	SiO ₂	Zr	31

Tabla 3.1.2. Composición de las muestras de MCM-41 modificadas (Serie 2).

3.2. Preparación de la pastilla.

Todas las muestras fueron estudiadas por espectroscopía de infrarrojo, en forma de delgadas pastillas circulares autosoportadas, preparadas por la compresión de cierta cantidad de la muestra finamente molida en mortero de ágata y dispersada de manera uniforme sobre una superficie; la Tabla 3.2.1. muestra las cantidades y condiciones que se utilizaron para la preparación de las pastillas de cada serie.

Serie	Cantidad (mg/cm ²)	Peso de compresión (Ton)	Tiempo de compresión (min)
1	10.5 ± 0.3	23	10
2	9.00 ± 0.3	13	3

Tabla 3.2.1. Cantidades y peso de compresión para la preparación de pastillas.

Es muy importante que el peso de la pastilla se mantenga dentro de los límites especificados en la tabla anterior para cada serie, ya que no serían correctas las comparaciones si las muestras presentaran grandes variaciones en el espesor. Cuando se prepara la pastilla se debe asegurar que el polvo quede lo más uniforme posible para

tener la seguridad de que se tendrá una pastilla de espesor uniforme. Debe ser comprimida de modo tal que no pueda verse la presencia de agujeros, sobre todo en el centro de la pastilla, ya que es donde el haz de luz de infrarrojo se hará incidir directamente; también, debe procurarse que quede lo más completa posible y sin fracturas para un mejor montaje sobre el portamuestras, y evitar que durante su manejo a lo largo del experimento pueda caerse.

3.3. Celda de infrarrojo-pretratamiento.

La pastilla se monta sobre el portamuestras de la celda de infrarrojo, tratándola cuidadosamente para evitar que se rompa; el portamuestras a su vez se coloca en una celda especial (Figura 3.3.1.) que consta de dos secciones. Una sección, es el cuerpo de la celda, en donde se aplican los procesos térmicos a los materiales usando un sistema de calentamiento con base en una resistencia que envuelve esta sección y que es controlada por un programador de temperatura marca West modelo 4400.

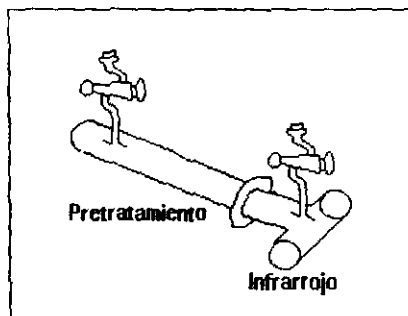


Figura 3.3.1. Celda de infrarrojo.

La otra sección es la sección de infrarrojo, que es en donde la muestra se coloca cuando se requiere tomar su espectro, tiene ventanas de CaF_2 , que son transparentes al IR en la región que se estudia, y una válvula que permite su conexión a la línea de alto vacío.

Antes de usar la celda debe probarse en alto vacío para verificar que no existan poros por donde pueda entrar el aire y se puedan ver afectados los experimentos posteriores.

3.4. Toma de espectros.

Una vez montado en la celda el portamuestras, se toma un primer espectro de la muestra en condiciones ambientales.

Para la toma de espectros se usa un Espectrofotómetro Nicolet FT-IR modelo 510 en donde se obtiene una señal de 4000 a 400 cm^{-1} . El equipo de infrarrojo debe encenderse por lo menos una hora antes de la toma de espectros. Antes de tomar el espectro de una muestra se debe tomar un espectro del ambiente (espectro de referencia o *background*); posteriormente, se coloca la celda en el compartimento de muestras del espectrofotómetro y se alinea hasta lograr que el haz del láser de referencia pase por el centro de la muestra y la señal del interferograma en la pantalla sea óptima.

El número de barridos depende de la homogeneidad de la pastilla y puede ser un mínimo de 50 o un máximo de 200. En la toma de espectros de todas las muestras que se estudiaron se usó un barrido de 100.

En la toma del primer espectro de la muestra, aparecerán evidencias de la existencia de agua, aire y otras impurezas que no corresponden a la muestra como tal, y será necesario limpiar o desgasificar la muestra.

3.5. Pretratamiento.

Dependiendo de la historia del material, se hace un pretratamiento a una temperatura que permita extraer el agua de hidratación de la muestra y que no modifique la estructura de la misma. La temperatura más comúnmente utilizada para esta etapa es de 400.0 C. El tiempo de pretratamiento depende de la naturaleza de la muestra y se toma como criterio la banda en la región alrededor de los 3450 cm^{-1} (ver Capítulo 2). Una vez montado en la celda el portamuestras con la pastilla, se desliza éste de tal modo que quede colocado en el lado opuesto de donde están las ventanas de la celda, es decir, en la sección de pretratamiento, y se siguen los siguientes pasos:

1. Se conecta la válvula de entrada de oxígeno de la celda con la tubería correspondiente a la corriente de oxígeno del sistema de control de flujo; debe asegurarse la celda firmemente con unas pinzas.
2. Envolver el cuerpo de la celda (sección de calentamiento) con una resistencia eléctrica y colocar el termopar evitando que la punta de éste quede descubierta.
3. Después de estabilizar el controlador de flujo durante 20 minutos, se elige el canal 1 (flujo de oxígeno) y se ajusta a un set point de 3.00, correspondiente a un flujo de $50\text{ ml O}_2/\text{min}$.
4. Abrir todas las válvulas correspondientes al paso de oxígeno, comenzando con la del tanque y terminando con las de la celda, y encender el controlador de flujo en "auto".
5. Encender el controlador de temperatura y correrlo en el programa 1, que hará lo siguiente: Calentar hasta 450.0 C para la Serie 1 y hasta 400.0 C para la Serie 2 en incrementos de 8.0 C/min; mantener la temperatura alcanzada por 12.0 h y dejar enfriar hasta temperatura ambiente.

6. Cuando se tiene la muestra ya pretratada a temperatura ambiente se cierran todas las válvulas de flujo de oxígeno y se apaga el controlador de flujo.
7. Se lleva la celda (con las válvulas cerradas) al espectrofotómetro y se toma un espectro, en éste se espera ver la desaparición de las bandas de absorción del agua tomando como criterio la banda ancha e intensa que aparece en la región de los 3450 cm^{-1} , como se mencionó anteriormente.

3.6. Encendido de la línea de alto vacío.

(Ver esquema de la línea de generación de alto vacío, Figura 2.2.1)

1. Encender la bomba mecánica para iniciar el vacío primario. Esperar 30 minutos.
2. Abrir la válvula que comunica a la zona de alto vacío. Esperar 40 minutos
3. Abrir el bypass. Esperar 40 minutos.
4. Abrir la válvula que comunica entre el alto vacío y el medidor. Esperar 40 minutos.
5. Abrir la válvula del medidor de presión. Esperar 10 minutos.
6. Encender el medidor de presión y esperar a que indique una presión de aproximadamente 4×10^{-4} Torr. Esperar 60 minutos.
7. Cerrar el bypass y abrir la válvula de salida de la bomba difusora para sacar el gas que pueda encontrarse dentro. Esperar 10 minutos.
8. Abrir la válvula de entrada de la bomba difusora. Esperar a que el medidor indique una presión de 4×10^{-4} Torr en todo el sistema.
9. Colocar un termo con nitrógeno líquido en el dedo frío para que en caso de existir un gas en el sistema, sea comprimido y no entre en contacto con el aceite de la bomba difusora; esperar a que el medidor indique una presión de 8×10^{-4} Torr.

10. Encender la bomba difusora en dos pasos. Se inicia el calentamiento lentamente hasta una temperatura de 150.0 C; esperar 30 minutos y calentar lentamente hasta 275.0 C, que es la temperatura máxima en que debe operar la bomba. Se espera tener una presión de aproximadamente 4×10^{-5} Torr.

3.7. Desgasificación.

1. Se lleva la celda a la línea de vacío y se cierra el medidor.
2. Cerrar las dos válvulas que aíslan el alto vacío (de izquierda a derecha).
3. Abrir la válvula que comunica a la zona de gases.
4. Abrir la válvula que comunica a la celda; el sonido de la bomba mecánica cambiará, esperar a que regrese a su sonido original. Esperar 10 minutos.
5. Abrir la válvula de la celda; esperar a que la bomba mecánica regrese nuevamente a su sonido original. Esperar 15 minutos.
6. Cerrar la válvula que comunica a la celda. Esperar 5 minutos.
7. Cerrar la válvula de entrada a la línea de gases y abrir la zona de alto vacío (de derecha a izquierda). Esperar 10 minutos.
8. Abrir el medidor y esperar a que indique una presión de 4×10^{-5} Torr para estar seguros de que no existe algún gas dentro del sistema.
9. Cerrar el medidor y aislar nuevamente el vacío.
10. Abrir la válvula de entrada a la zona de gases.
11. Abrir la celda y esperar 10 minutos.
12. Cerrar la zona de gases y abrir la zona de alto vacío (de derecha a izquierda). Esperar 20 minutos.
13. Abrir el medidor y esperar a que indique una presión de 4×10^{-5} Torr. Esperar 15 minutos.

3.8. Carga de piridina en la línea por primera vez.

El manejo de piridina es de alto riesgo para la salud, por lo que es necesario tomar toda precaución. Deberán usarse lentes de seguridad, bata y guantes como implementos de protección mínimos.

1. Se llena una jeringa pequeña con un gas inerte, argón, por ejemplo.
2. En la campana de extracción, se inyecta este gas en el frasco de la piridina, el cual está perfectamente sellado, y sin sacar la jeringa del frasco se extrae aproximadamente 1 mililitro del líquido.
3. Inmediatamente, se introduce la piridina extraída en el balón de almacén de piridina, y éste a su vez se monta en la línea con movimientos rápidos y precisos.
4. Se cierra la válvula que conecta a la celda con la línea de vacío.
5. Cerrar el medidor y aislar la zona de alto vacío.
6. Abrir la válvula que comunica a la zona de gases.
7. Abrir la válvula del balón de piridina, esperar hasta que ya no exista turbulencia en el líquido y cerrar nuevamente la válvula.
8. Esperar 20 minutos para la evacuación de la piridina que quedó en el resto de la línea.
9. Cerrar la válvula de entrada a la zona de gases y abrir el alto vacío. Esperar 10 minutos.
10. Abrir el medidor y esperar a que indique una presión de 4×10^{-5} Torr.
11. Abrir la celda para asegurarnos de que se encuentra a la misma presión de todo el sistema.

3.9. Adsorción de piridina.

Una vez desgasificada la muestra y cargada la piridina en la línea, puede realizarse la adsorción sobre la muestra.

1. Cerrar el medidor y aislar el alto vacío ,mantener cerrada la válvula de entrada a la zona de gases.
2. Abrir la válvula del lado derecho del manómetro de mercurio.
3. Abrir la válvula del balón de piridina y cerrar cuando en el manómetro se observe una presión de 16 Torr.
4. Cerrar la válvula de la celda y mantenerla así durante 15 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción.
5. Dentro de este tiempo, se abre la otra rama del manómetro y se abre la válvula de entrada a la zona de gases para evacuar la piridina que se pueda encontrar dentro del manómetro. Esperar 2 minutos.
6. Cerrar las dos válvulas del manómetro al mismo tiempo, y continuar con la evacuación de la piridina del resto de la línea.

3.10. Desorción a temperatura T.

1. Pasados los 15 minutos de adsorción de piridina en la muestra, se abre la válvula de la celda y esperar a que la bomba regrese a su sonido original. Esperar 30 minutos.
2. Cerrar la válvula de entrada a la zona de gases y abrir el alto vacío. Esperar 15 minutos.
3. Abrir el medidor de presión y esperar a que indique una presión de 4×10^{-5} Torr, lo cual será indicativo de que se ha eliminado la piridina fisisorbida.

4. Cerrar la celda y la válvula que comunica a la celda y llevarla al espectrofotómetro y tomar el espectro, que es el correspondiente a la desorción a temperatura ambiente.
5. Llevar nuevamente la celda a la línea de alto vacío, cerrar el medidor y aislar el alto vacío.
6. Abrir la válvula de entrada a la zona de gases y abrir la válvula que comunica a la celda para eliminar el aire.
7. Esperar a que la bomba regrese a su sonido original y esperar 5 minutos.
8. Abrir la válvula de la celda y comenzar el calentamiento hasta 150°C y mantenerlo. Esperar 15 minutos.
9. Cerrar la válvula de entrada a la zona de gases y abrir el alto vacío.
10. Abrir el medidor de presión y esperar a que indique una presión de 4×10^{-5} Torr. Esperar 10 minutos.
11. Quitar el calentamiento y esperar a que llegue a temperatura ambiente.
12. Cerrar la válvula de la celda y la válvula que conecta a la celda con la línea de alto vacío y tomar el espectro de la muestra.
13. Se repiten los pasos del 5 al 12 para diferentes temperaturas de desorción.

3.11. Apagado de la línea de alto vacío.

1. Cerrar la válvula que comunica con la celda.
2. Cerrar el medidor y apagarlo.
3. Cerrar la válvula que comunica entre el alto vacío y el medidor
4. Ir disminuyendo la temperatura de la bomba difusora hasta llegar a la ambiente y apagarla.
5. Desconectar el ventilador.

6. Cerrar las válvulas de entrada y salida de la bomba difusora (en ese orden), y abrir el bypass para evitar que si un gas entró al sistema y se encuentra condensado en el dedo frío, al evaporarse pueda provocar una explosión.
7. Quitar cuidadosamente el termo de nitrógeno líquido del dedo frío y esperar a que llegue a temperatura ambiente para asegurarnos que se encuentra completamente evacuado del gas que pudo haber sido mantenido en su interior.
8. Cerrar el bypass.
9. Cerrar la válvula de entrada del alto vacío.
10. Apagar la bomba mecánica.

3.12. Descripción general de la técnica.

Las muestras se comprimen en pastillas muy delgadas de acuerdo a las cantidades de la Tabla 3.2.1, y se pretratan calentando hasta 450.0 C para la Serie 1 y hasta 400.0 C para la Serie 2, en incrementos de 8.0 C/min bajo un flujo constante de oxígeno de 50 ml/min, se mantiene la temperatura alcanzada durante 12.0 h; enseguida, las muestras se enfrían con el mismo flujo hasta temperatura ambiente y después se obtiene el espectro y se verifica la desaparición de las bandas características del agua entre los 3450 y 1640 cm^{-1} . La toma de espectros se realiza en un Espectrofotómetro Nicolet FT-IR 510, con una celda especial ensamblada y con ventanas de CaF_2 , (Figura 3.3.1.).

Se prosigue con la introducción de piridina a 4 Torr en la celda que contiene a la muestra (usando la línea de alto vacío), y se mantiene cerrada durante 15 min para alcanzar el equilibrio de adsorción.

Finalmente se desgasifica en vacío de 10^{-4} Torr a temperaturas de 25, 150, 250, 350 y 450.0 C, para las muestras de la Serie 1; y a 25, 150, 200, 300 y 400.0 C para las de la Serie 2. Se toman los espectros correspondientes a cada temperatura de desorción después de que la muestra halla llegado a temperatura ambiente. El espectro de piridina se obtiene utilizando el espectro de la muestra pretratada como espectro de referencia (background).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de acidez obtenidos así como su discusión y se comparan todas las muestras caracterizadas a una misma temperatura de desorción.

4. Resultados y discusión.

4.1. Tratamiento de datos.

Para poder cuantificar la cantidad de piridina adsorbida sobre la superficie de la muestra, los espectros se manipulan con el software OMNIC de la siguiente manera:

A cada espectro de desorción a temperatura T se le resta el espectro de la muestra pretratada que sirve como espectro de referencia; los espectros resultantes de la sustracción se observan en la región espectral de 1700 a 1400 cm^{-1} y se localizan las bandas correspondientes a sitios de Lewis (1450 cm^{-1}) y de Brönsted (1545 cm^{-1}) para cada espectro. Los espectros resultantes se muestran en las Figuras 4.2.1-4.2.7 para la Serie 1 y en las Figuras 4.3.1-4.3.10 para la Serie 2.

Se usa para las mediciones cuantitativas el área debajo de la banda (absorbancia integrada) de los dos sitios ácidos, si los hay. El número de sitios ácidos presentes en un sólido es directamente proporcional a la cantidad de piridina adsorbida en su superficie.

Las áreas se obtuvieron fijando una línea base para cada pico, y se dibujó una línea vertical desde el pico hasta la línea base y se integró la absorbancia del lado de la banda donde ésta era más definida (área sombreada en la Figura 4.1) y el área total se tomó como dos veces la porción integrada en cm^{-1} (Hughes and White 1967).

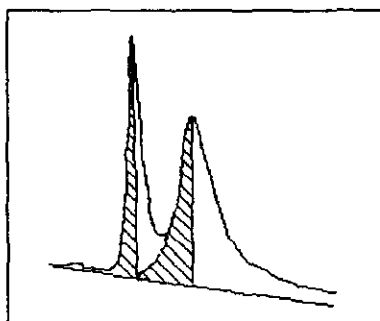


Figura 4.1. Obtención de la absorbancia integrada

La absorbancia integrada es sustituida en la forma integrada de la ley de Lambert y Beer.

$$A = C \ell \int e_{\nu} d\nu \quad (4.1)$$

en donde A es la absorbancia integrada en cm^{-1} ; C es la concentración de las especies adsorbidas, en este caso de piridina, en $\mu\text{mol/g}$; ℓ se relaciona con una especie de densidad de la muestra que involucra el peso de la pastilla w en g, dividido por el área de la misma a en cm^2 ; e_{ν} es el coeficiente de extinción aparente molar; y $\int e_{\nu} d\nu = 0.4343 I$, donde I es la intensidad de adsorción aparente integrada, como lo usa Jones, et al. (1952,1956).

De este modo, la concentración queda expresada como:

$$C = A / [\ell(0.4343 I)] \quad (4.2)$$

El valor de I es diferente para cada banda.

Para el sitio de Brönsted, en 1545 cm^{-1} $I = 3.03 \text{ cm}/\mu\text{mol}$

Para el sitio de Lewis, en 1450 cm^{-1} $I = 3.26 \text{ cm}/\mu\text{mol}$

Estos datos fueron calculados experimentalmente por Hughes y White (1967). Para alúmina pura, que presenta exclusivamente acidez de Lewis, obtuvieron una intensidad de adsorción aparente integrada I de 3.26 ± 0.13 ; y para la zeolita decaaminada NH_4Y , encontraron que mostraba casi completamente acidez de Brönsted, obteniendo una I de 3.03 ± 0.13 .

Sustituyendo las intensidades en la ecuación 4.2 se tiene,

$$C_{\text{Lewis}} = A_{1450} / (\ell \cdot 1.415818) \quad (4.2.1.)$$

$$C_{\text{Brönsted}} = A_{1545} / (\ell \cdot 1.315929) \quad (4.2.2.)$$

Resultados (Diana Hernández, 1998), han mostrado que el valor de ℓ , es usualmente de 0.01, aunque puede variar dependiendo de la variación del peso y área de la muestra.

Para la Serie 1

$$\ell = 0.026\text{g}/2.405\text{cm}^2 = 0.01081 \text{ g/ cm}^2$$

y para la Serie 2

$$\ell = 0.021\text{g}/2.405\text{cm}^2 = 0.00873 \text{ g/ cm}^2$$

de este modo, de acuerdo a las ecuaciones 4.2.1 y 4.2.2,

Concentración	Serie 1	Serie 2
C_{Lewis}	$= A_{1450} / 0.01529$	$= A_{1450} / 0.01235$
$C_{\text{Brönsted}}$	$= A_{1545} / 0.01421$	$= A_{1545} / 0.01148$

Los resultados de concentración de piridina en sitios de Brönsted y Lewis, se grafican para cada muestra en función de la temperatura de desorción.

4.2. Resultados y discusión de la Serie 1.

Los espectros obtenidos para las muestras de la Serie 1 se muestran en las Figuras 4.2.1.-4.2.7. y los resultados de concentración de piridina, en las Gráficas 4.2.1.-4.2.7.

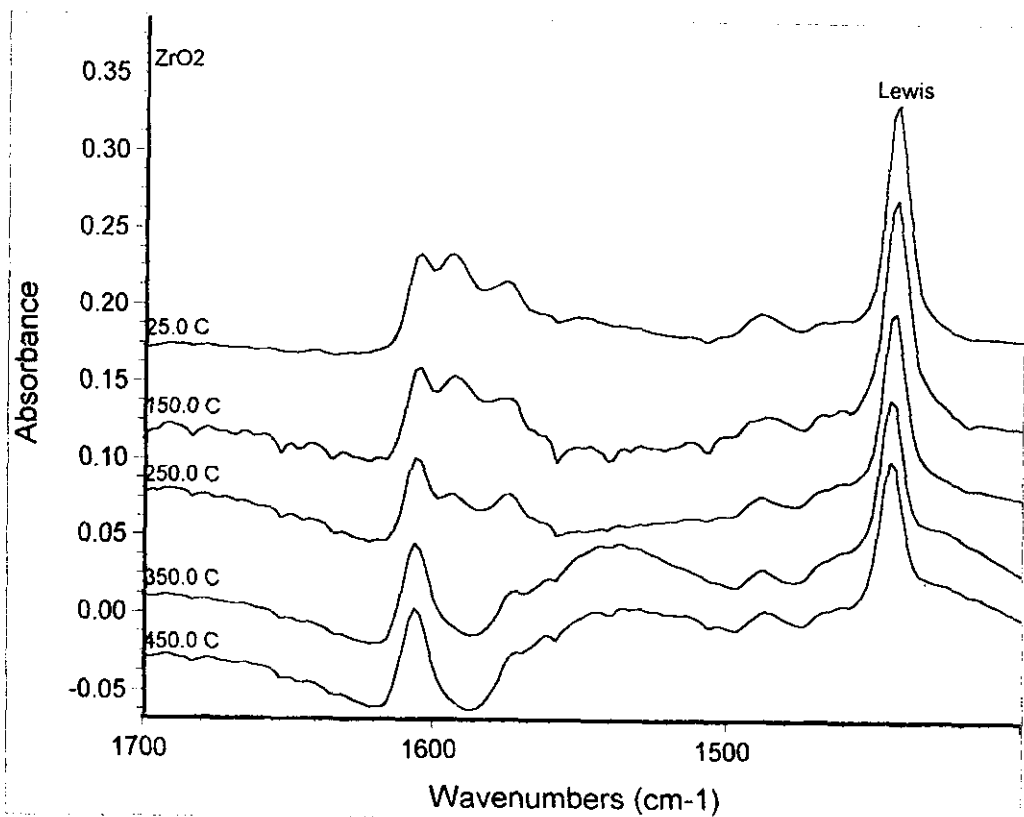
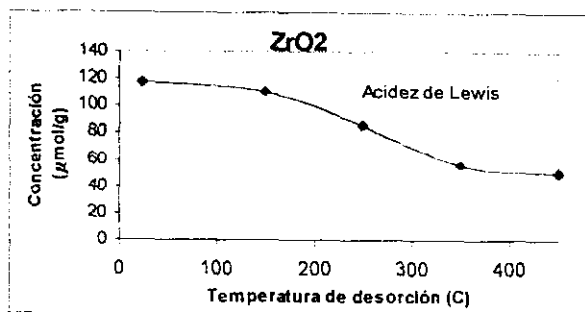


Figura 4.2.1. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador ZrO_2 .



Gráfica 4.2.1. Concentración de piridina en el catalizador ZrO_2 en función de la temperatura de desorción.

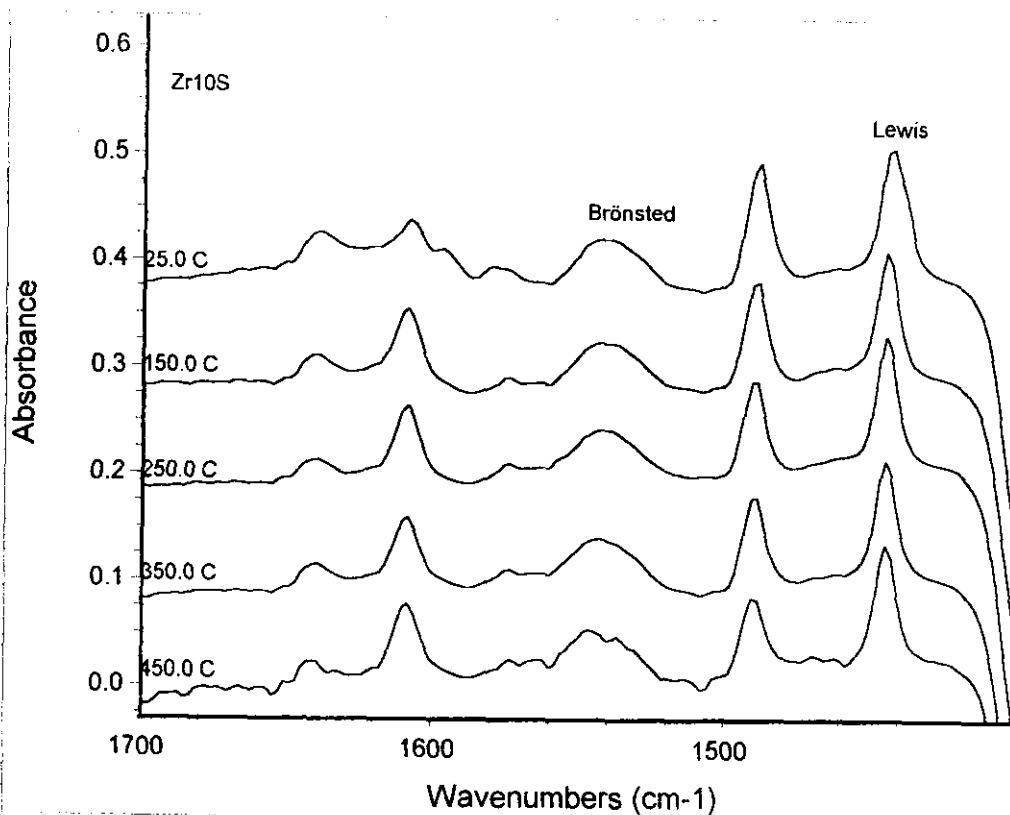
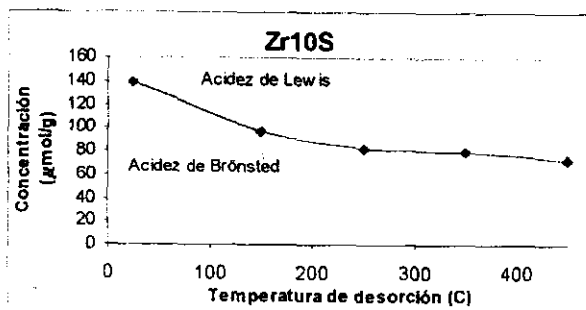


Figura 4.2.2. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador Zr10S.



Gráfica 4.2.2. Concentración de piridina en el catalizador Zr10S en función de la temperatura de desorción.

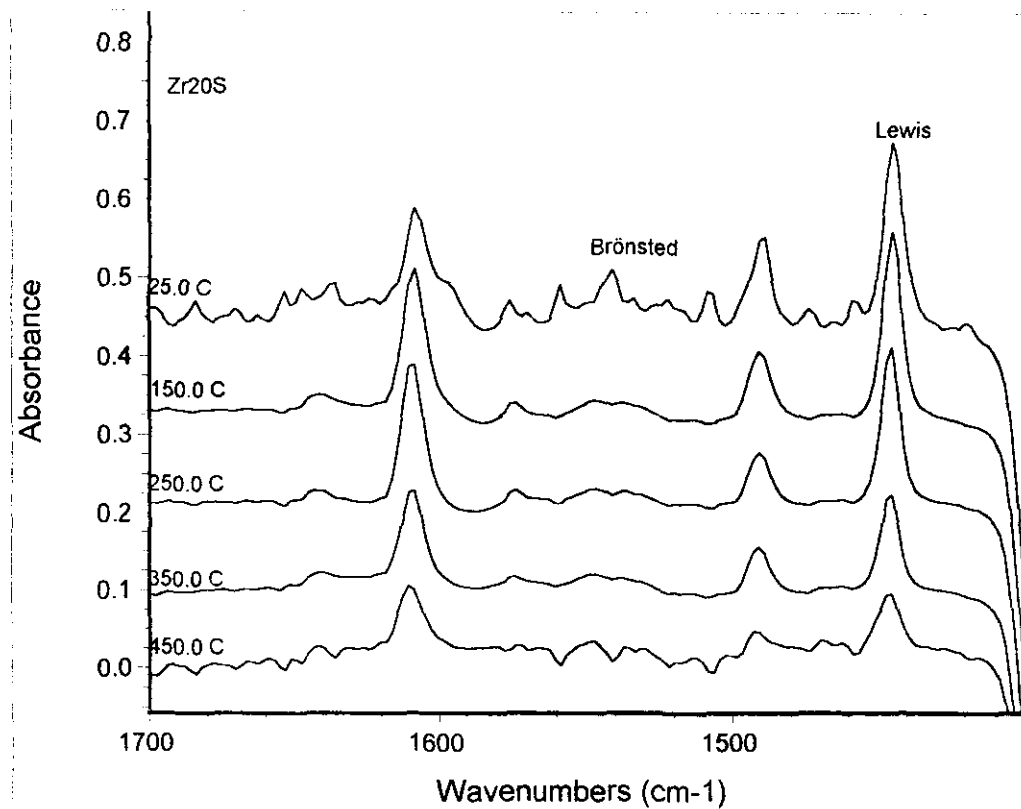
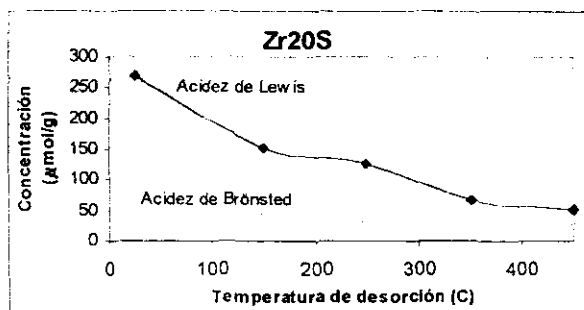


Figura 4.2.3. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador Zr₂O₅.



Gráfica 4.2.3. Concentración de piridina en el catalizador Zr₂O₅ en función de la temperatura de desorción.

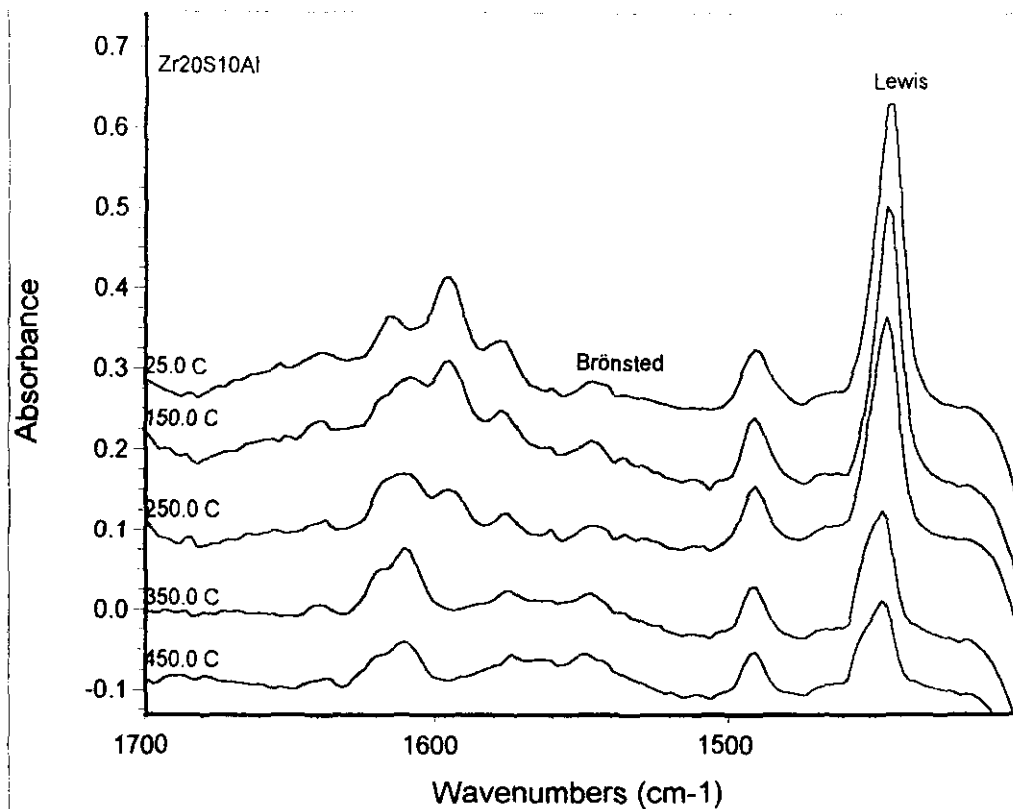
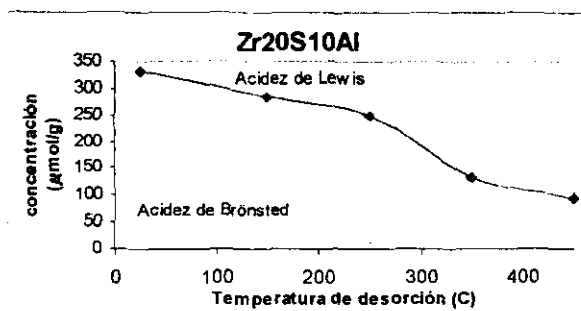


Figura 4.2.4. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador Zr₂₀S₁₀Al.



Gráfica 4.2.4. Concentración de piridina en el catalizador Zr₂₀S₁₀Al en función de la temperatura de desorción.

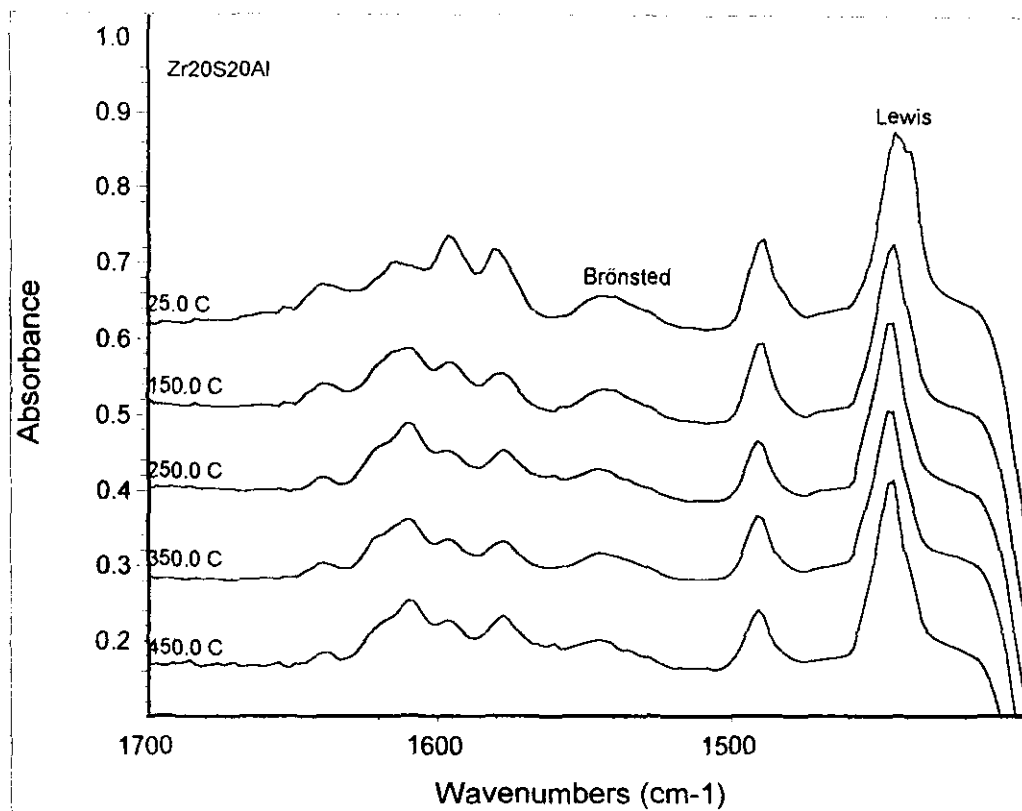
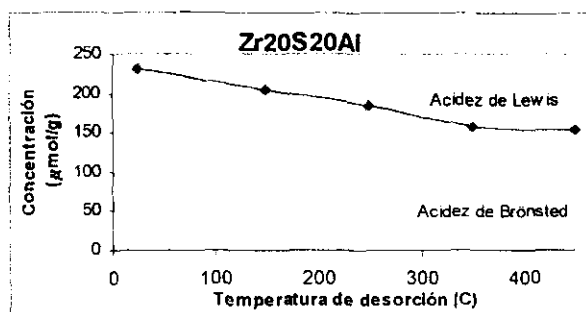


Figura 4.2.5. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador Zr₂O₅S₂OAl.



Gráfica 4.2.5. Concentración de piridina en el catalizador Zr₂O₅S₂OAl en función de la temperatura de desorción.

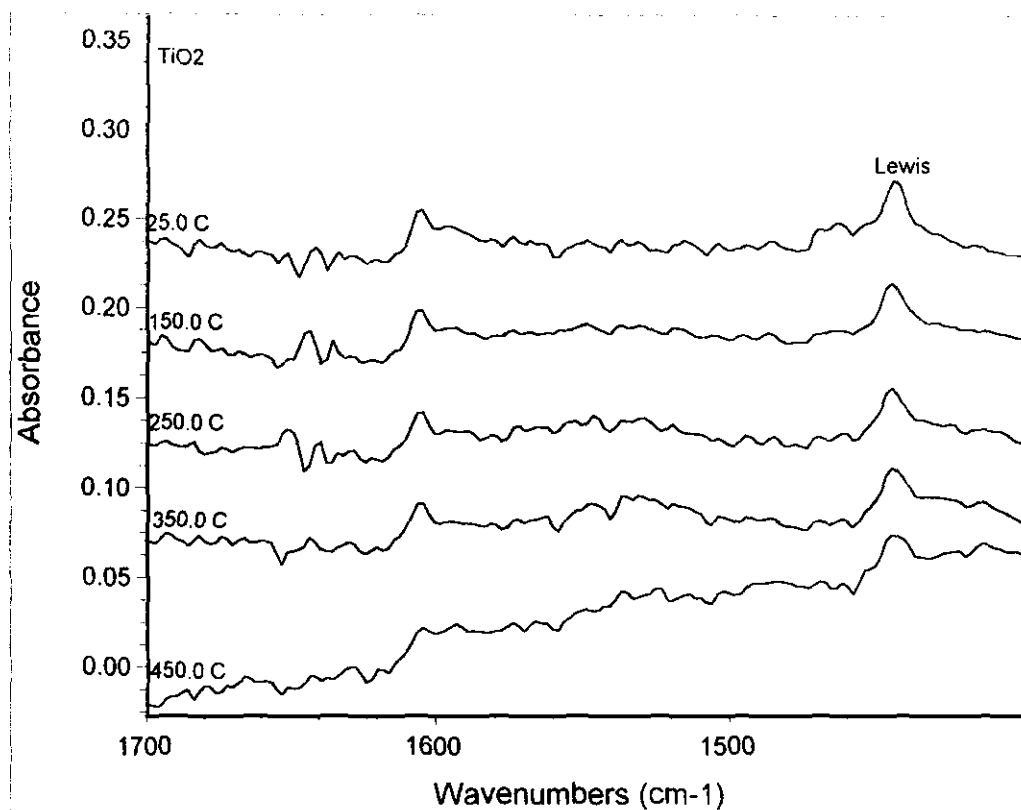
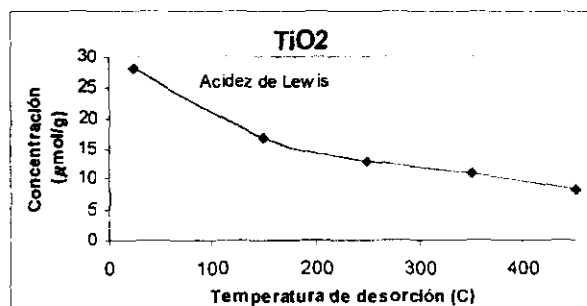


Figura 4.2.6. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador TiO₂



Gráfica 4.2.6. Concentración de piridina en el catalizador TiO₂ en función de la temperatura de desorción.

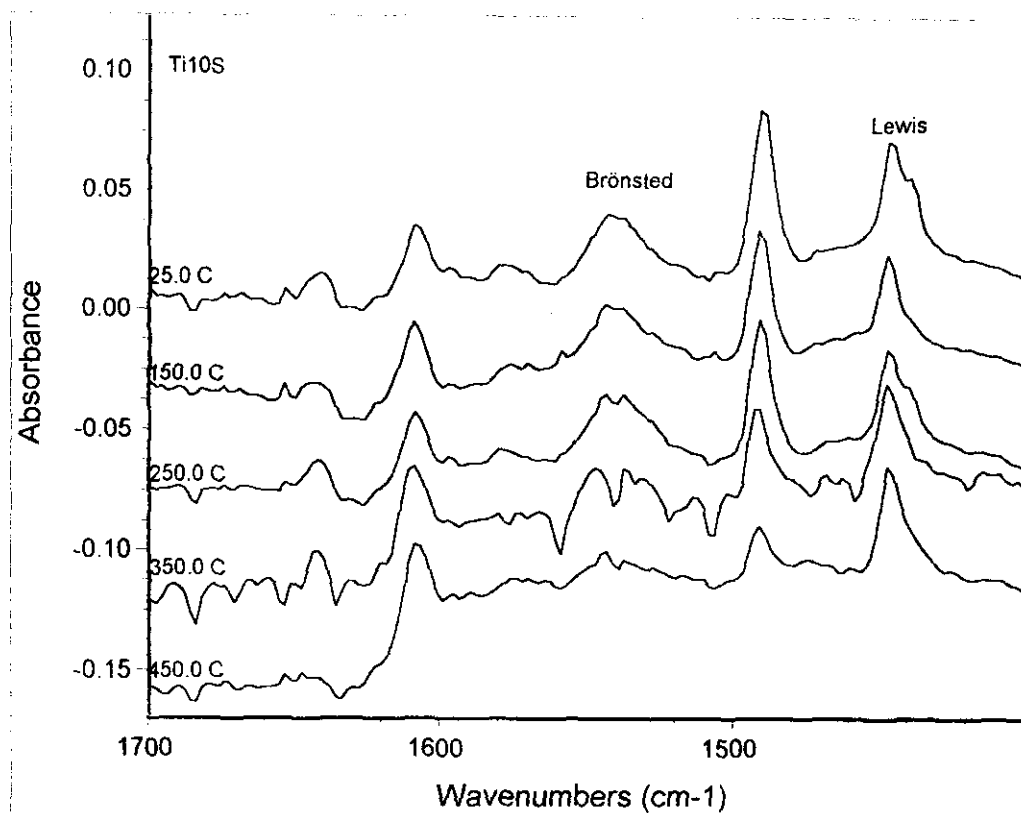
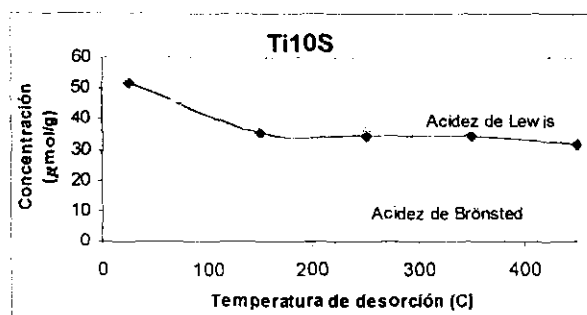


Figura 4.2.7. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador Ti10S.



Gráfica 4.2.7. Concentración de piridina en el catalizador Ti10S en función de la temperatura de desorción.

Discusión de resultados de la Serie 1.

Como se observó en las figuras anteriores, los catalizadores de zirconia y titania modificados con SO_4^{2-} y Al_2O_3 revelan la presencia de los dos tipos de acidez, mientras que los espectros IR de piridina adsorbida sobre ZrO_2 y TiO_2 sin modificar, muestran la presencia de sitios ácidos tipo Lewis pero no tipo Brønsted. De acuerdo a las gráficas de concentración contra temperatura de desorción anteriores, se observa que a medida que se incrementa la temperatura de desorción va disminuyendo la concentración de piridina en la muestra, todas las muestras tienen la misma tendencia, aunque unas en mayor grado que otras.

La tabla siguiente (Tabla 4.2.1), muestra el porcentaje en pérdida de centros ácidos de Lewis y Brønsted, con respecto a los existentes a 25.0 C, después de la desorción de la piridina a 250.0 C (la temperatura mínima donde las moléculas adsorbidas se consideran como quimisorbidas es de 200.0 C)

Catalizador	% en pérdida de centros ácidos a 250.0 C	
	Lewis	Brønsted
ZrO_2	26.56	-
Zr10S	41.12	18.20
Zr20S	52.72	33.69
Zr20S10Al	25.01	46.60
Zr20S20Al	20.71	35.48
TiO_2	53.94	-
Ti10S	32.74	23.79

Tabla 4.2.1. Porcentaje en pérdida de centros ácidos de Lewis y Brønsted a 250.0 C para las muestras de zirconia y titania.

Aquí puede verse que los catalizadores con mayor estabilidad ácida con respecto a sitios de Lewis son Zr20S20Al, Zr20S10Al y ZrO_2 , ya que sólo un pequeño número de los centros ácidos está desapareciendo (20-27%). Los catalizadores menos estables son

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA
BIBLIOTECA**

Zr₂O₅ y TiO₂ de los cuales desaparece más del 50% de los centros ácidos y a mayores temperaturas, este porcentaje se incrementa.

Con respecto a los sitios de Brönsted, los catalizadores más estables son Zr₁₀S y Ti₁₀S, aunque en este último, a temperaturas mayores de desorción, casi desaparecen los centros ácidos tipo Brönsted.

En las figuras 4.2.8 y 4.2.9, se compara la acidez de Lewis y de Brönsted, respectivamente, de todas las muestras, y puede verse que la adición de iones sulfato a las muestras se revela en un incremento en sus propiedades ácidas, en la aparición de sitios ácidos del tipo Brönsted, y en el incremento en la fuerza de los sitios de Lewis.

Hablando de naturaleza ácida, el sistema de zirconias en general muestra concentraciones de sitios ácidos relativamente más altas comparadas con las del sistema de titanias.

Para la acidez de Lewis, en el caso de las zirconias, el incremento en las propiedades ácidas, se relaciona con la proporción de sulfatos y la adición de alúmina. En el catalizador Zr₁₀S se observa que con la adición de sulfatos (10%), la acidez de Lewis permanece casi invariable con respecto a la zirconia sin modificar, mientras que una adición del 20% de sulfatos muestra un gran incremento en la acidez de Lewis, aunque como se ve, ésta es inestable ya que en la región de mayor temperatura de desorción va desapareciendo. El efecto que se observa con la adición de alúmina resulta importante: para el catalizador Zr₂₀S₁₀Al (20% SO₄²⁻ y 10% Al₂O₃), se puede ver que presenta una acidez mayor que la de todos los catalizadores que se acaban de mencionar, pero tiene una fuerte tendencia a disminuir después de los 250.0 C, es una acidez inestable.

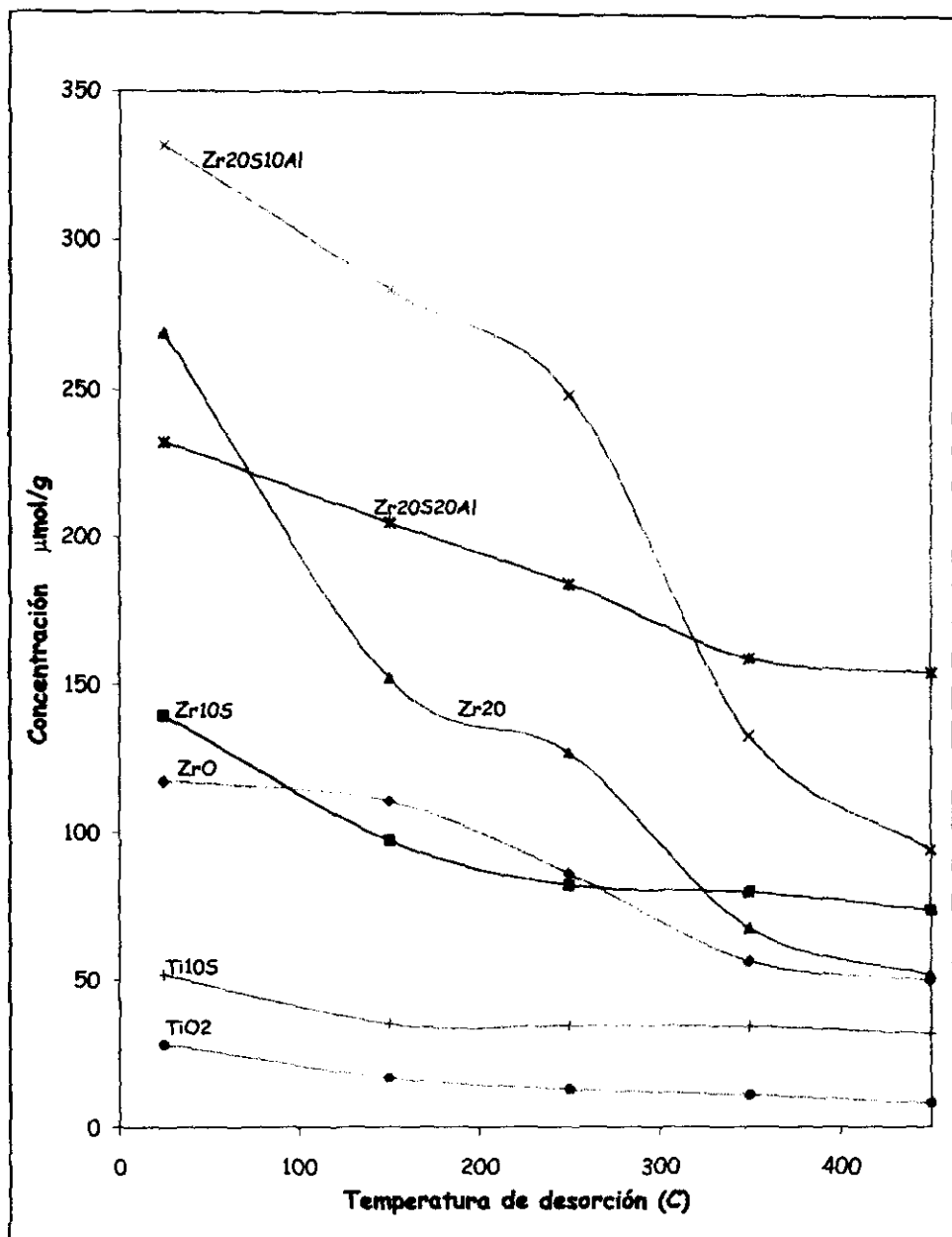


Figura 4.2.8. Comparación de la acidez de Lewis para la Serie 1.

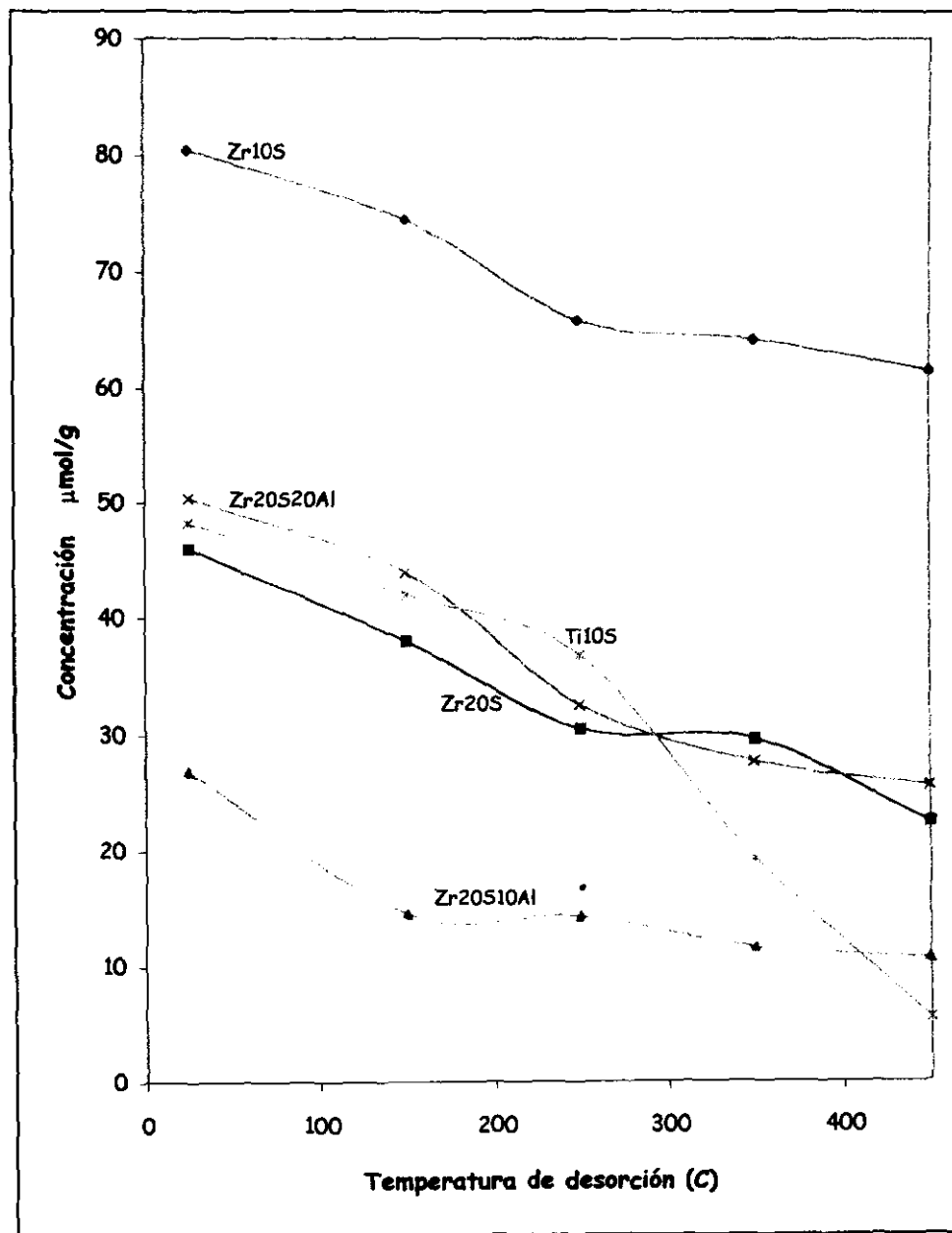


Figura 4.2.9. Comparación de la acidez de Brönsted para la Serie1.

Sin embargo, el catalizador Zr₂₀S₂₀Al (20% SO₄²⁻ y 20% Al₂O₃), revela una acidez también grande y en la región de mayores temperaturas (piridina quimisorbida), permanece casi constante y resulta tener la mayor fuerza de toda la serie de catalizadores.

El soporte de titanía pura (TiO₂), presenta la menor acidez de toda la serie y es relativamente afectado al incorporar iones sulfato como lo muestra el soporte Ti10S, aunque este incremento en la acidez no sea significativo comparado con los demás soportes de la serie.

Para la acidez de Brönsted (Figura 4.2.9.), existe una cantidad de sitios ácidos en Zr10S (10% SO₄²⁻) mucho mayor que en Zr20S (20% SO₄²⁻) aunque en este caso, la concentración de este último catalizador es más o menos estable, contrario a lo que se observó para su acidez de Lewis, en donde era totalmente inestable. La adición de alúmina sobre los catalizadores no tiene un efecto muy significativo sobre la acidez de Brönsted, ya que parece desviarse muy ligeramente de la acidez de Zr20S, aunque cabe mencionar que la mayor proporción de alúmina produce la mayor acidez.

Aunque el Ti10S parece en un principio tener una fuerte acidez, es en realidad muy inestable, ya que a temperaturas grandes de desorción cae drásticamente con tendencia a desaparecer.

En la figura 4.2.10 se muestran los espectros de todas las muestra de la Serie 1 a una temperatura de desorción de 250.0 C. Se observa la banda de la piridina coordinada (sitio de Lewis) en la región de 1447 a 1443 cm⁻¹ y la banda correspondiente al ion piridonio (sitio de Brönsted) en la región espectral de 1541 a 1546 cm⁻¹. Para los sitios de Lewis parece haber un defasamiento de la banda relacionado con la adición de especies a la muestra; la banda de ZrO₂ en 1443 cm⁻¹ se desplaza hasta 1445 cm⁻¹

cuando se agregan sulfatos, esta banda se mantiene con la adición de 10% de alúmina pero con la adición de un 20% de desplaza a 1447. El defasamiento en la banda de Brönsted, no parece guardar ninguna relación lógica con la concentración de alúmina, pero sí con la de sulfatos, ya que se desplaza desde 1541 hasta 1546 cm^{-1} con el incremento en la cantidad de sulfato.

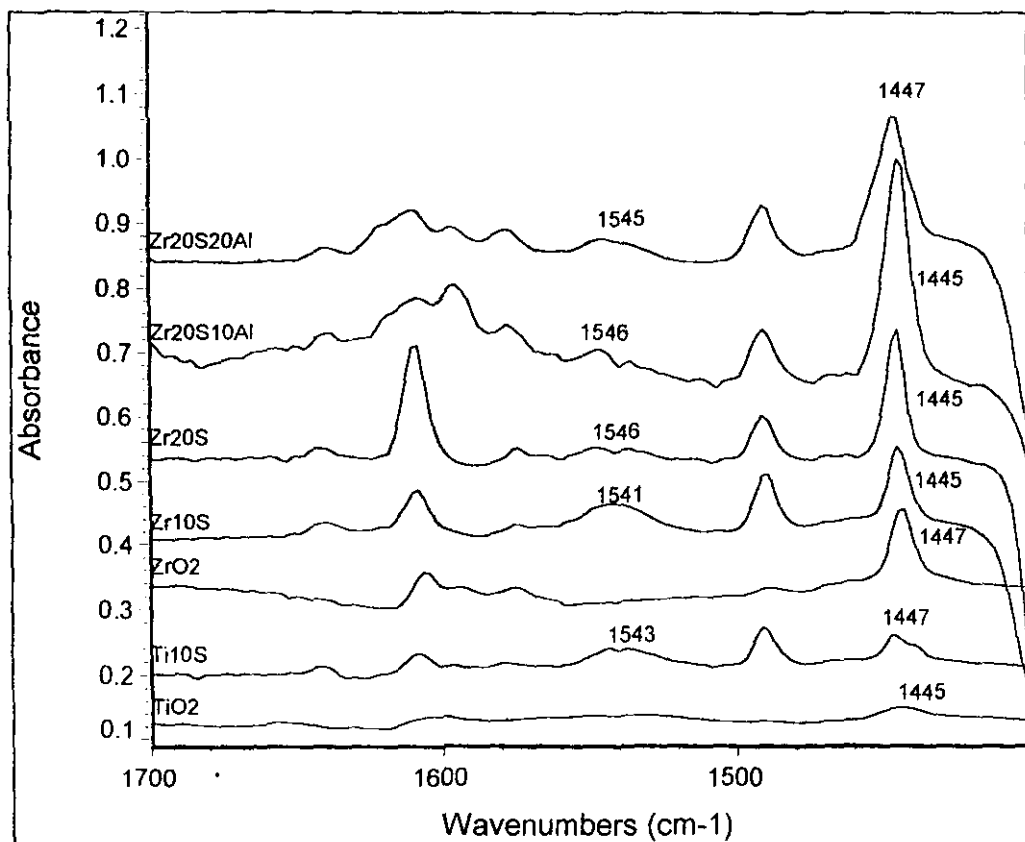


Figura 4.2.10. Comparación entre los espectros de todas las muestras de la Serie 1 a una temperatura de desorción de 250.0 C.

4.3. Resultados y discusión de la Serie 2.

Los espectros obtenidos para las muestras de la Serie 2 se muestran en las Figuras 4.3.1.-4.3.10. y los resultados de concentración de piridina, en las Gráficas 4.3.1.-4.3.10.

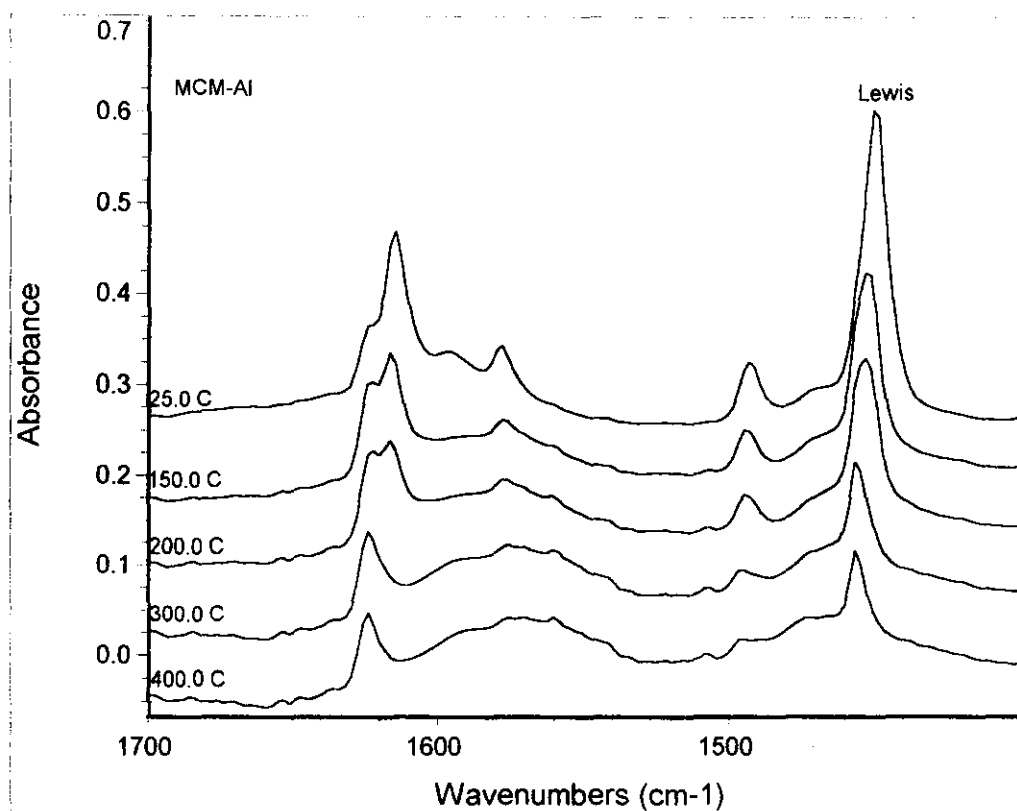
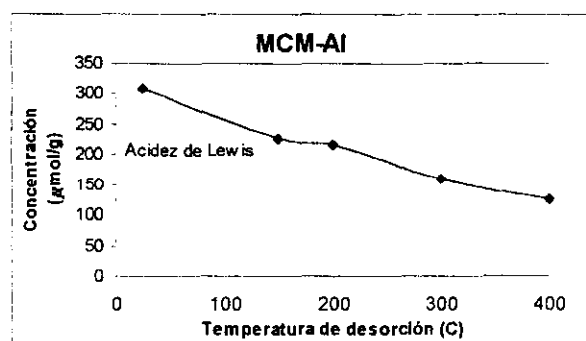


Figura 4.3.1. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-41.



Gráfica 4.3.1.. Concentración de piridina en el catalizador MCM-41 en función de la temperatura de desorción.

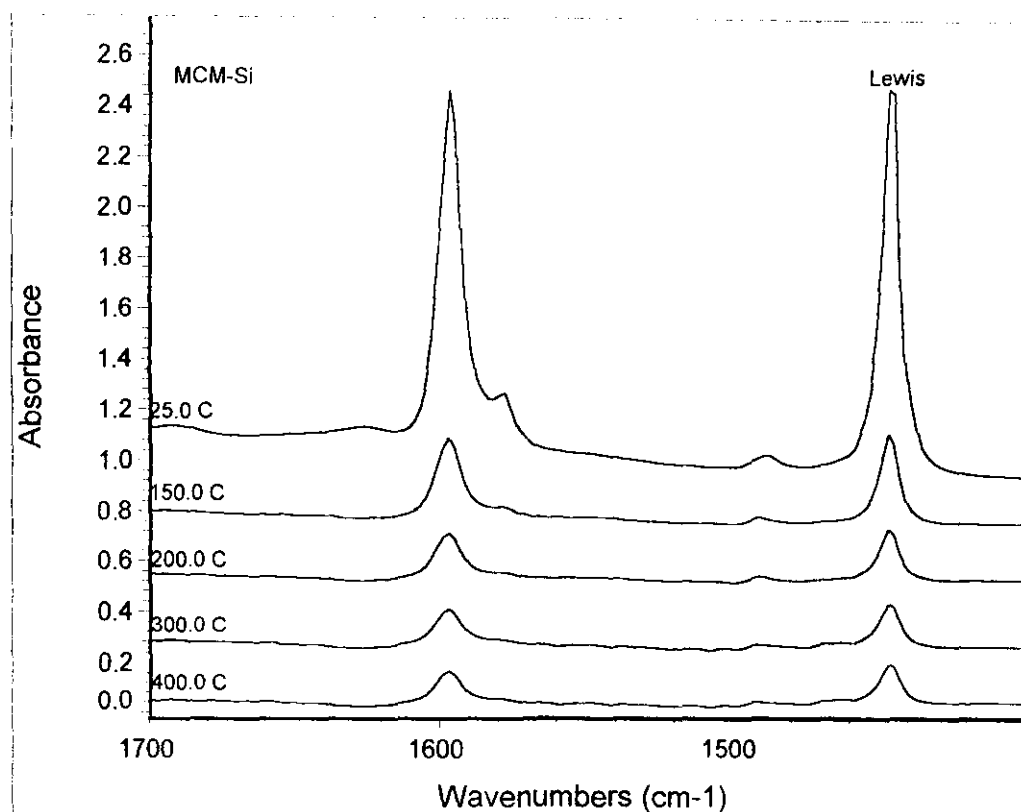
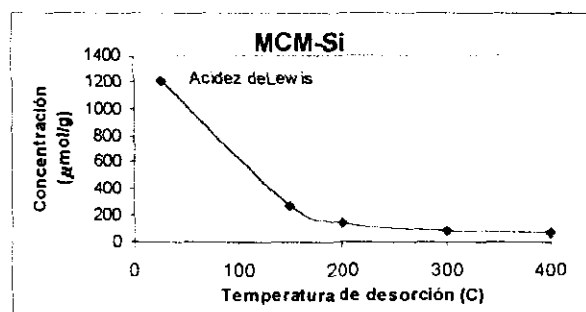


Figura 4.3.2. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Si.



Gráfica 4.3.2. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Si en función de la temperatura de desorción.

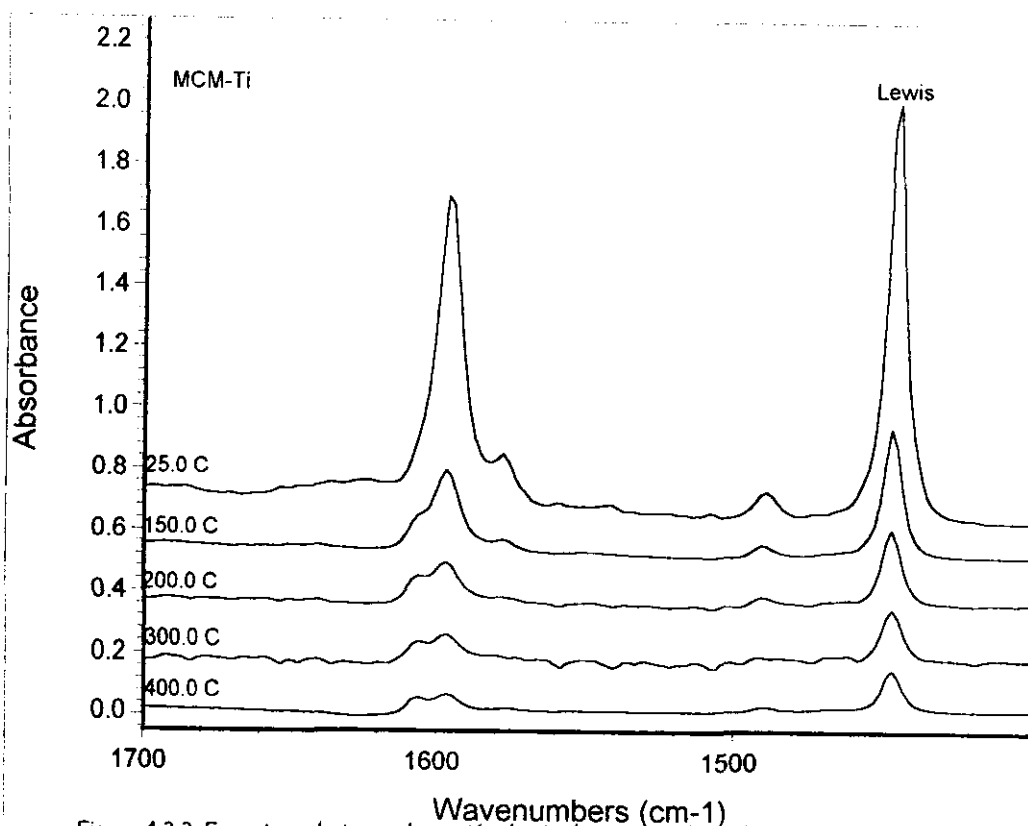
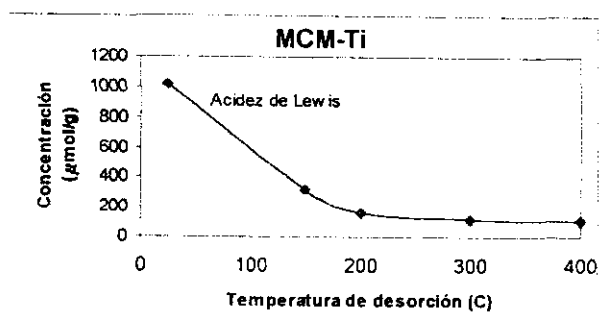


Figura 4.3.3. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Ti.



Gráfica 4.3.3. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Ti en función de la temperatura de desorción.

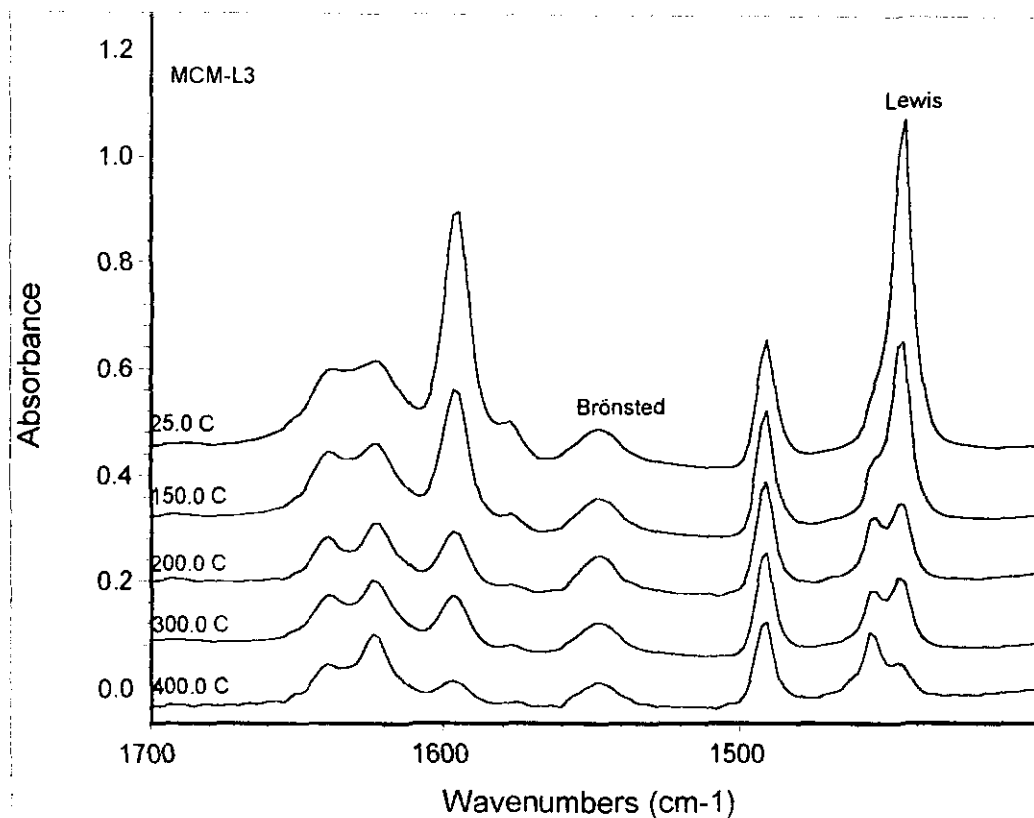
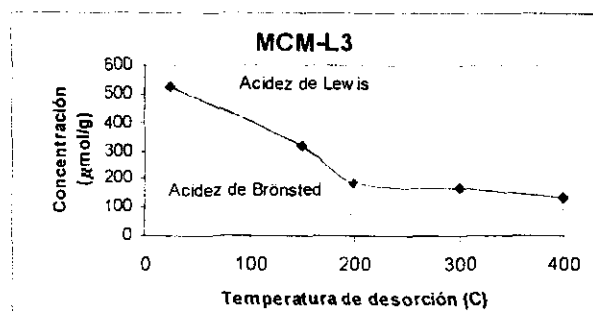


Figura 4.3.4. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-L3.



Gráfica 4.3.4. Concentración de piridina en el catalizador MCM-L3 en función de la temperatura de desorción.

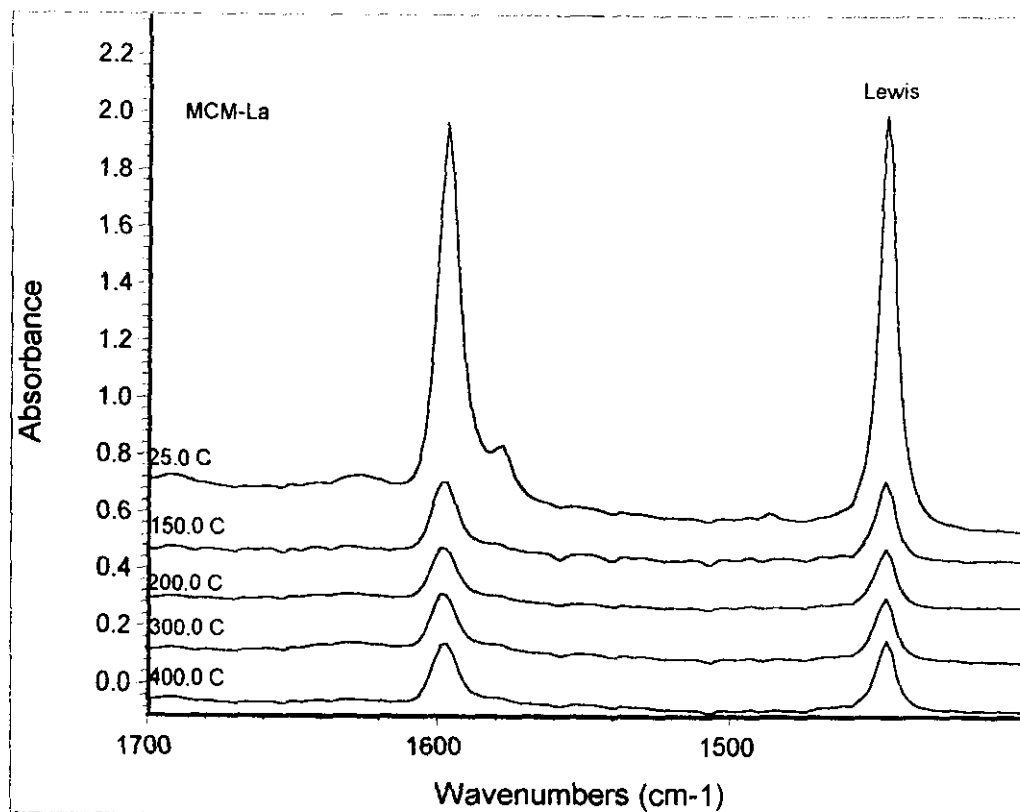
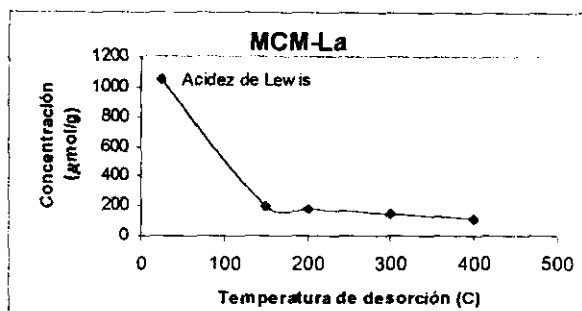


Figura 4.3.5. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-La.



Gráfica 4.3.5. Concentración de piridina en el catalizador MCM-La en función de la temperatura de desorción.

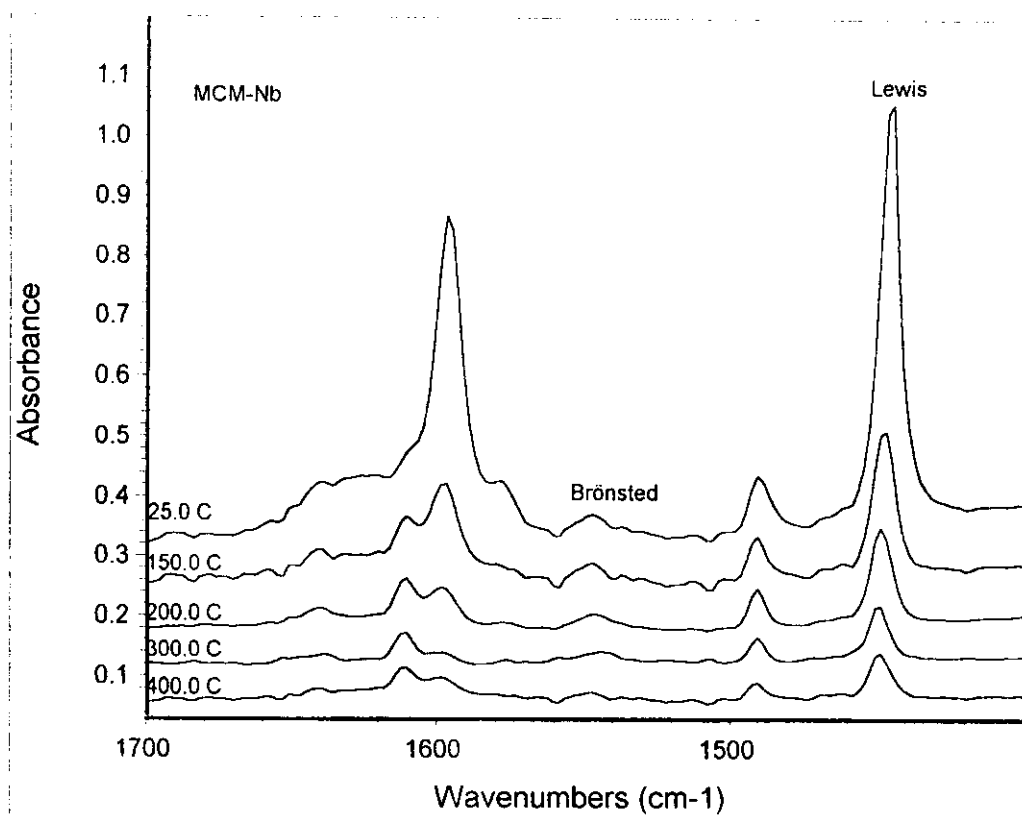
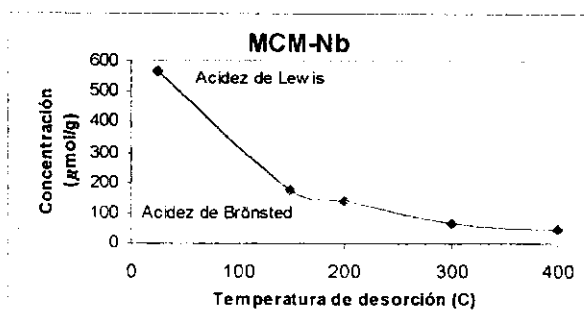


Figura 4.3.6. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Nb.



Gráfica 4.3.6. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Nb en función de la temperatura de desorción.

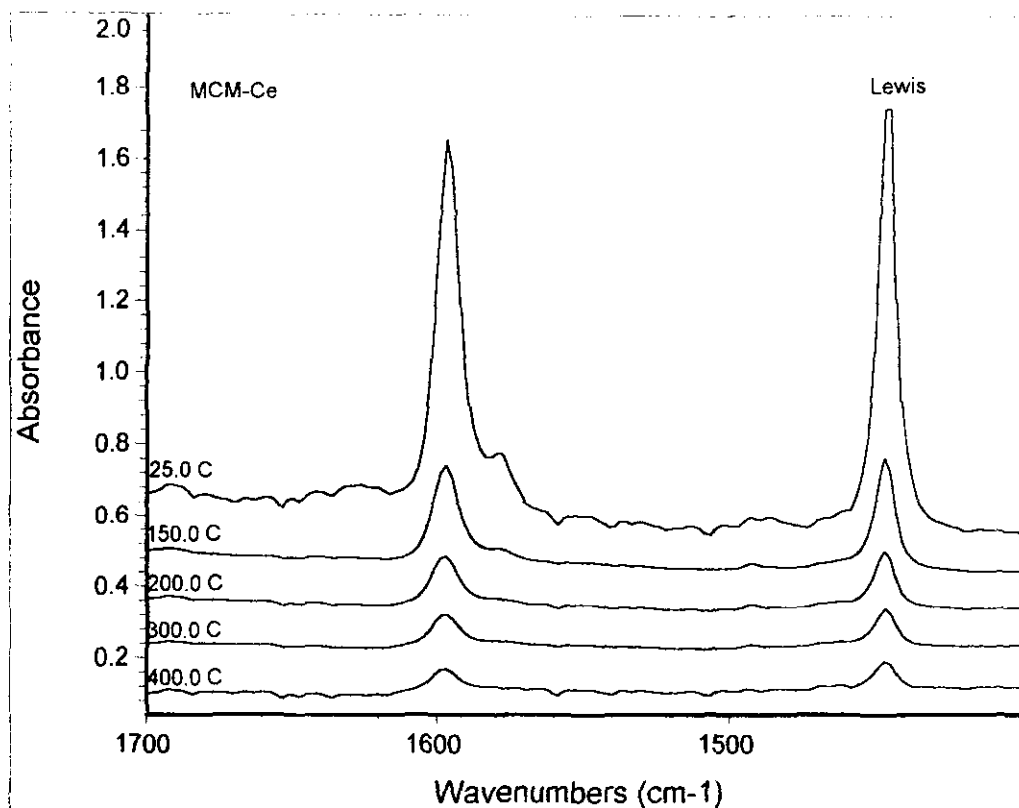
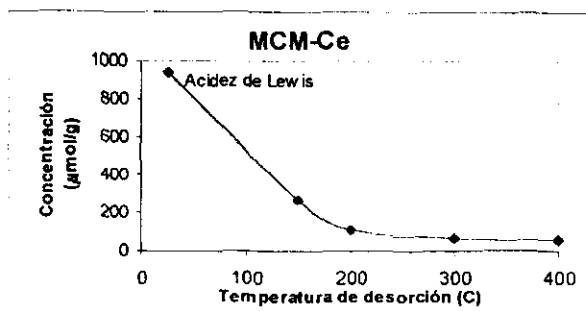


Figura 4.3.7. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Ce.



Gráfica 4.3.7. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Ce en función de la temperatura de desorción.

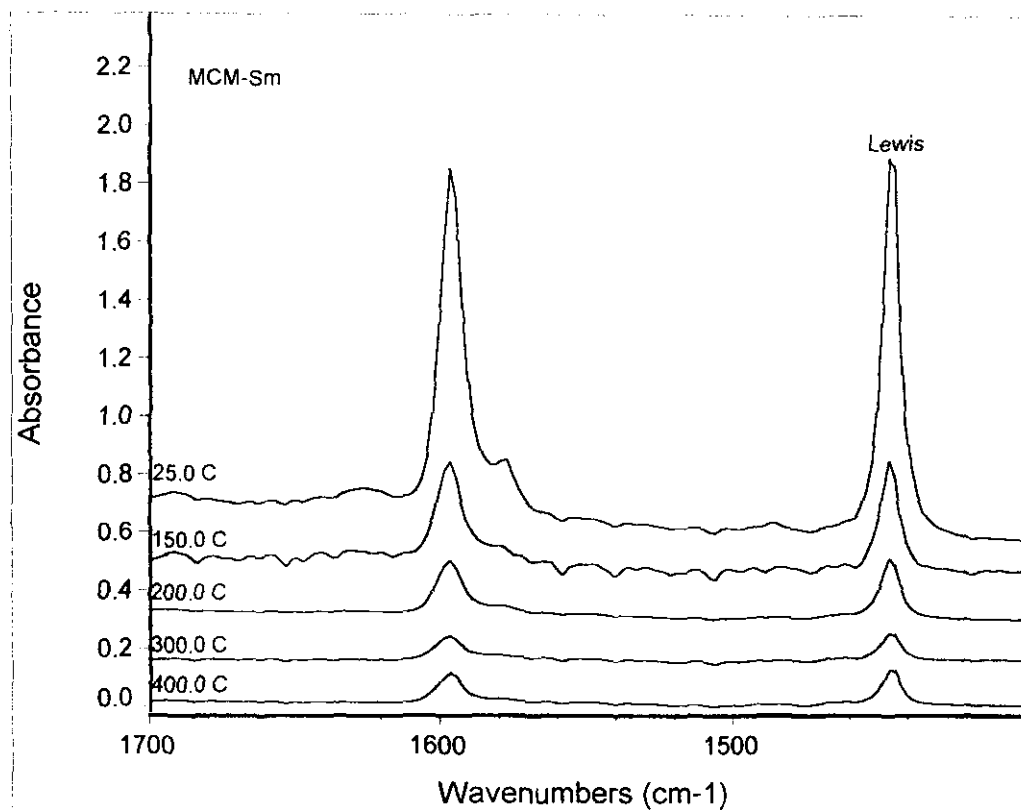
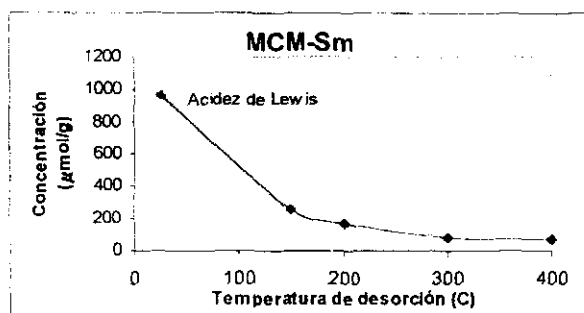


Figura 4.3.8. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Sm.



Gráfica 4.3.8. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Sm en función de la temperatura de desorción.

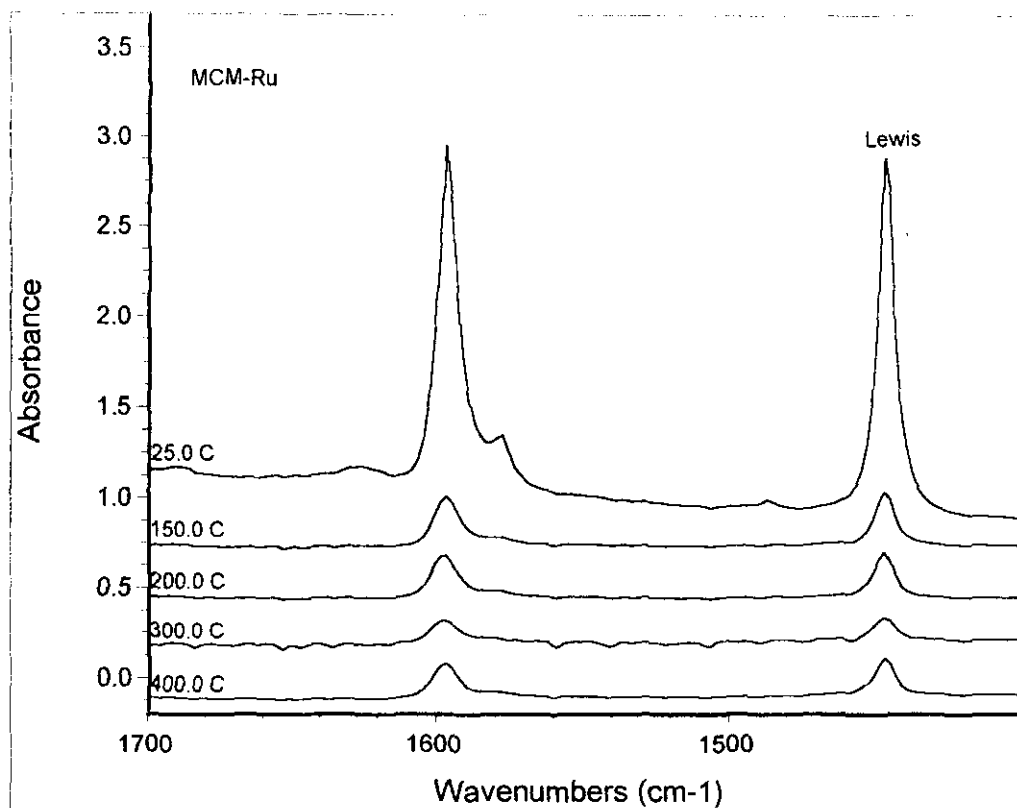
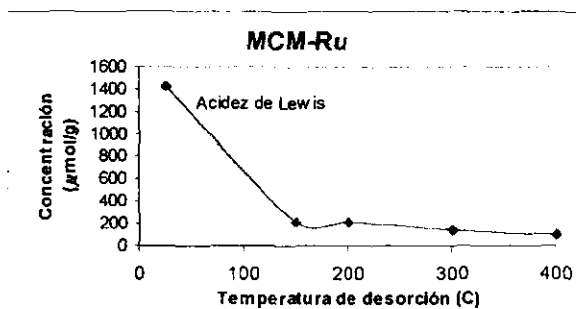


Figura 4.3.9. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Ru.



Gráfica 4.3.9. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Ru en función de la temperatura de desorción.

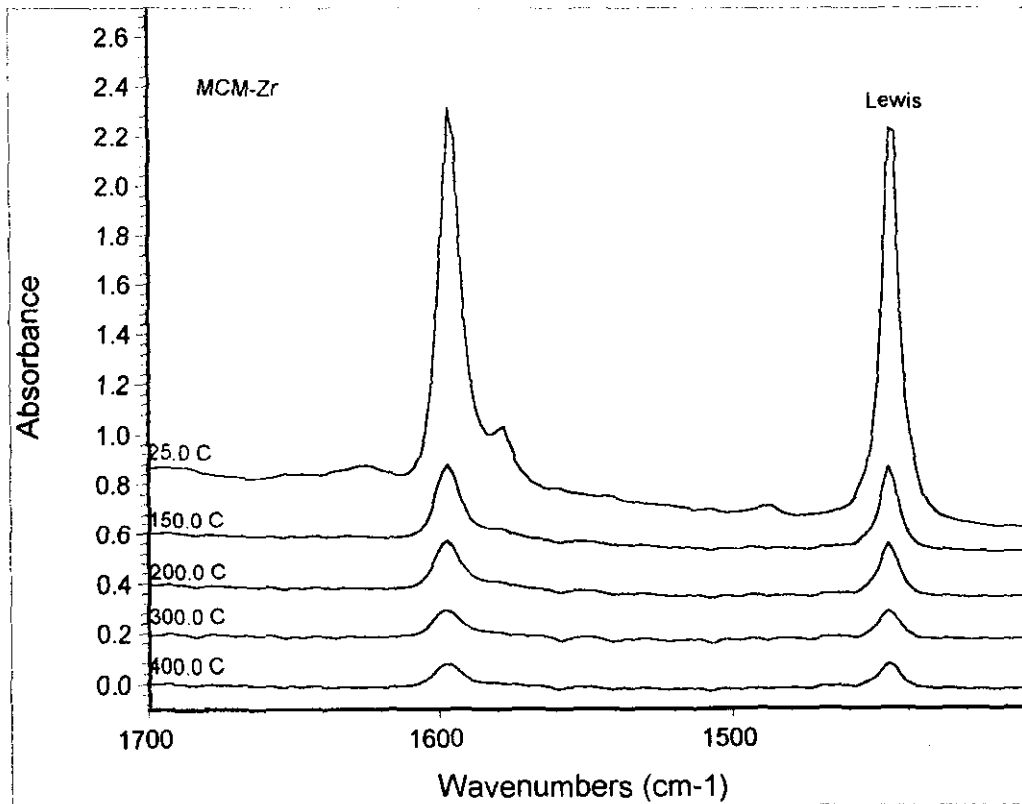
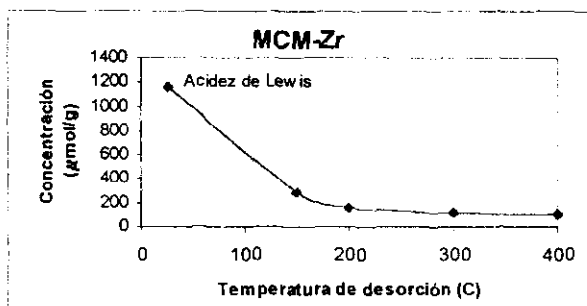


Figura 4.3.10. Espectros de termodesorción de piridina sobre el catalizador MCM-Zr.



Gráfica 4.3.10. Concentración de piridina en el catalizador MCM-Zr en función de la temperatura de desorción.

Discusión de resultados de la Serie 2.

Todos los soportes de la Serie 2 muestran acidez de Lewis, pero sólo el MCM-Nb y MCM-L3 presentan acidez de Brönsted.

Las gráficas de concentración contra temperatura de desorción muestran que la acidez decrece drásticamente con el aumento de la temperatura de desorción para todas las muestras, excepto para MCM-Al, el cual parece tener un poco más de estabilidad. En la Tabla 4.3.1, se puede analizar el porcentaje en pérdida de centros ácidos de Lewis y Brönsted para todas las muestras; este porcentaje está basado en la cantidad existente a 200.0 C comparada con la cantidad de centros ácidos a 25.0 C, la cual se considera como el 100%.

Catalizador	% en pérdida de centros ácidos a 200.0 C	
	Lewis	Brönsted
MCM-Al	30.22	-
MCM-Si	87.77	-
MCM-Ti	83.94	-
MCM-L3	65.20	31.07
MCM-La	83.05	-
MCM-Nb	75.62	31.07
MCM-Ce	88.61	-
MCM-Sm	82.60	-
MCM-Ru	85.22	-
MCM-Zr	86.31	-

Tabla 4.3.1. Porcentaje en pérdida de centros ácidos de Lewis y Brönsted a 200.0 C para las muestras de MCM-41 modificadas.

Se observa que el catalizador con mayor estabilidad ácida, con respecto a sitios de Lewis, es MCM-Al, que presenta aproximadamente un 30% de pérdida de centros ácidos cuando se evacua a 200.0 C; en estabilidad le sigue el MCM-L3, con una pérdida de 65% aproximadamente, y después el MCM-Nb, con casi 76%. Estos dos últimos son inestables, y el resto de los soportes lo son mucho más, ya que su pérdida de centros ácidos está por encima del 80%, y la extrapolación de las gráficas muestran una tendencia a disminuir a mayores temperaturas de desorción.

La acidez de Brönsted de MCM-L3 y MCM-Nb es estable puesto que pierde aproximadamente el 31% de los centros ácidos en la evacuación a 200.0 C, aunque a temperaturas superiores a ésta, la acidez de Brönsted del MCM-Nb se hace más pequeña.

En la figura 4.3.11 se compara la acidez de Lewis de todas las muestras a las diferentes temperaturas de desorción.

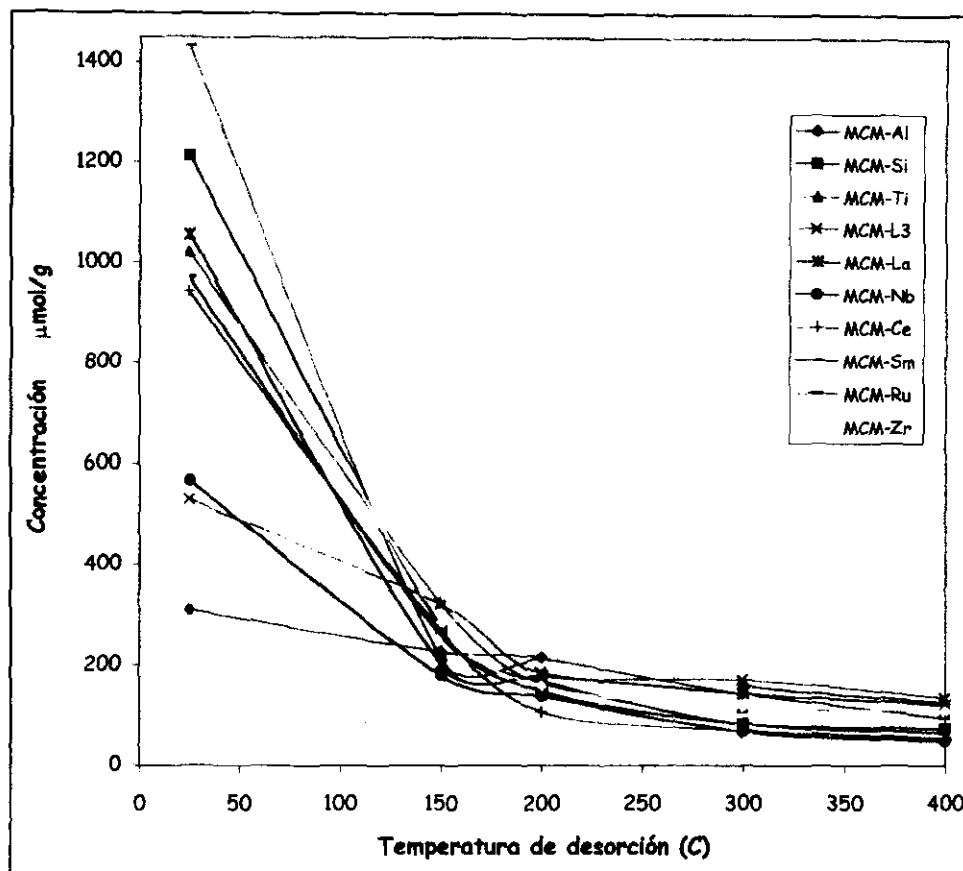


Figura 4.3.11. Comparación de la acidez de Lewis para la Serie 2.

Se observan fuertes decrementos de la concentración desde la temperatura de 25.0 C hasta la de 150.0 C. La MCM-Al, MCM-L3 y MCM-Nb parecen ser más estables en este rango de temperaturas. Para poder estudiar un poco mejor el comportamiento de los catalizadores a temperaturas más altas, la Figura 4.3.12 muestra una ampliación en el rango de temperaturas de 150 a 400.0 C.

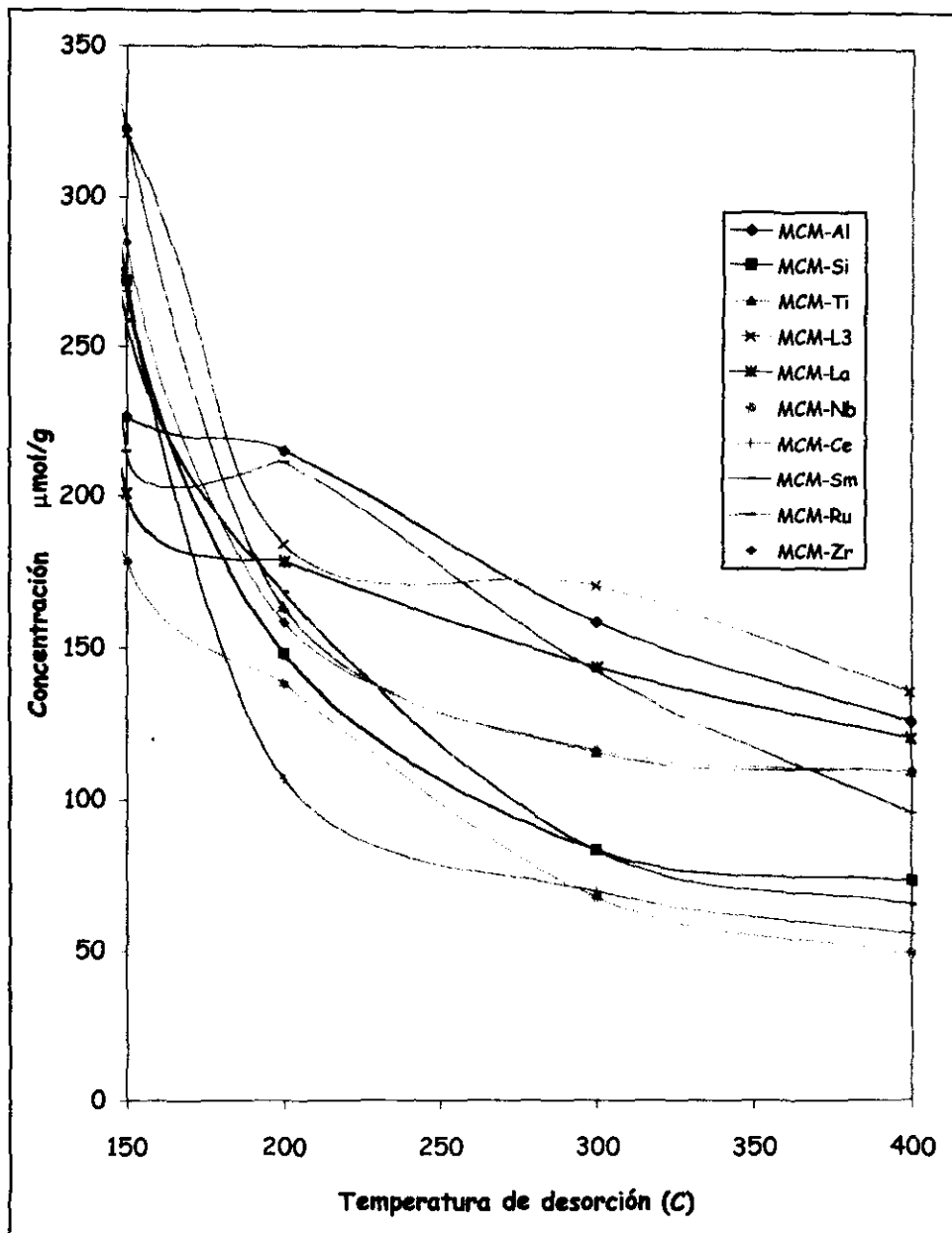


Figura 4.3.12. Comparación de la acidez de Lewis para la Serie 2 (ampliación)

El soporte MCM-L3 además de ser muy estable, presenta la mayor acidez de Lewis de toda la serie; esto probablemente esté relacionado con la cantidad de alúmina, ya que si se observa la termodesorción de la alúmina pura, es decir, el soporte MCM-Al, podremos ver que tiene una alta concentración de sitios ácidos.

La termodesorción de la sílice pura o sea, el soporte MCM-Si, muestra una concentración ácida relativamente baja.

Cuando el modificador es lantano, también se obtiene una buena concentración de acidez en sitios de Lewis, al igual que los soportes MCM-Zr y MCM-Ti los cuales muestran una acidez muy parecida entre sí.

Los soportes con samario, cerio y niobio son los que tienen las menores cantidades de centros ácidos de Lewis, aunque, de acuerdo a la extrapolación de las termodesorciones, parece que podrían mantener estabilidad a mayores temperaturas, no igual a la tendencia que se observa para MCM-Ru, que aunque muestra un rango de acidez intermedia, es muy probable que a mayores temperaturas de desorción desaparezca.

Para estudiar la acidez de Brönsted refirámonos a la figura 4.3.13, en donde se muestra la concentración de centros ácidos en función de la temperatura de desorción para los dos únicos catalizadores de la serie que presentaron acidez de Brönsted.

La concentración de sitios de Brönsted en MCM-L3 y MCM-Nb es muy estable, sobre todo, porque en las temperaturas finales parece permanecer constante.

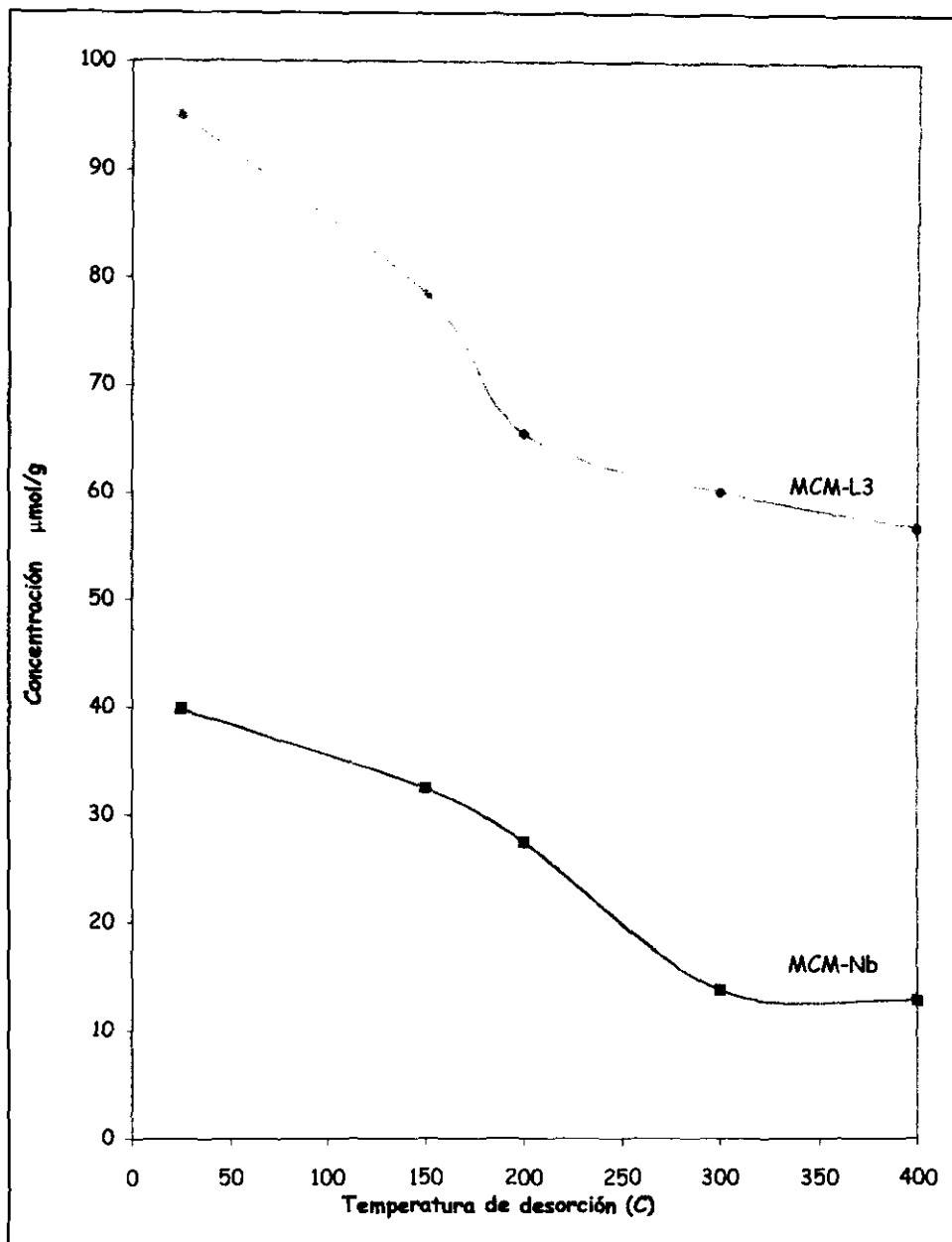


Figura 4.3.13. Comparación de la acidez de Brønsted para la Serie 2.

El soporte MCM-L3 muestra tener una buena acidez, si su concentración es comparada con los catalizadores de la Serie 1. La presencia de aluminio en la muestra de MCM-41 permite realizar intercambios iónicos con la piridina con el fin de generar sitios ácidos tipo Brönsted que definen el material como catalizador ácido.

El MCM-Nb, por su lado, muestra una acidez relativamente baja, pero al contrario de lo visto para sitios de Lewis, su concentración de sitios Brönsted es muy estable.

En la figura 4.3.14 se muestran los espectros de todos los soportes de la Serie 2 a una temperatura de desorción de 200.0 C.

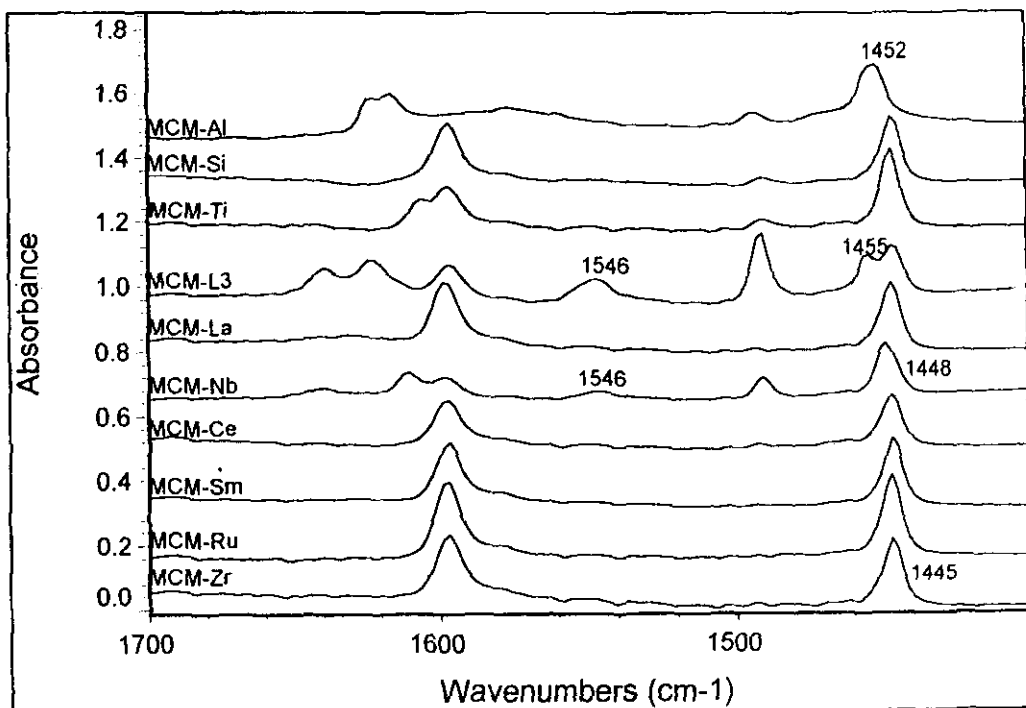


Figura 4.3.14. Comparación entre los espectros de todas las muestras de la Serie 2 a una temperatura de desorción de 200.0 C.

La banda de la piridina coordinada (sitio de Lewis) se encuentra en la región de 1455 a 1445 cm^{-1} y la banda del ion piridonio (sitio de Lewis) se observa en 1546 cm^{-1} .

Para los sitios de Lewis parece haber un defasamiento en la banda relacionado con la adición de metales o con la cantidad de alúmina, ya que todos los soportes con metal muestran una banda en 1445 cm^{-1} al igual que el MCM-Si, mientras que para alúmina pura (MCM-Al) la banda se desplaza a 1453 cm^{-1} y para MCM-L3 se desplaza hasta 1455 cm^{-1} ; en este último soporte se observa un hombro en 1455 cm^{-1} , que posteriormente, a mayores temperaturas de desorción, termina siendo la banda final del sitio de Lewis como se observa en la figura 4.3.4, y entonces, la banda inicial en 1445 cm^{-1} termina como un pequeño hombro.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES.

La catálisis ácida es importante en una gran variedad de procesos, y para poder seleccionar a los sólidos como posibles candidatos y para la predicción de los rendimientos en los procesos catalíticos o químicos, es importante medir su acidez.

La técnica de FTIR de piridina adsorbida, ha demostrado ser efectiva cuando se requiere determinar la contribución de los dos tipos de acidez (de Lewis y de Brönsted), debido a que la piridina tiene la capacidad de interactuar tanto con sitios ácidos de Brönsted como con sitios ácidos de Lewis separadamente, como se vio en los resultados.

La técnica se implementó satisfactoriamente, ya que los resultados que se obtuvieron para alúmina y sílica-alúmina pueden compararse bien con los reportados en la literatura para las mismas muestras.

Además, la técnica se describió en forma clara y se elaboró un manual de operación detallado, en pasos y tiempos, par el mejor manejo de la línea de alto vacío, necesaria para el tratamiento de las muestras, de forma que pueda utilizarse con seguridad y de manera óptima en posteriores investigaciones.

Por otro lado, se identificaron sitios ácidos de Lewis y/o de Brönsted sobre los catalizadores sintetizados, obteniéndose que:

SERIE 1

- La adición de iones sulfato a soportes de TiO_2 y ZrO_2 , aumenta sus propiedades ácidas, que se revelan en la aparición de sitios ácidos del tipo Brönsted y en el incremento de la fuerza de los sitios de Lewis.
- El sistema de zirconias, en general, muestra concentraciones de sitios ácidos relativamente más altas comparadas con las del sistema de titanias.
- Una adición de 20% de iones sulfato produce mayor acidez débil en sitios de Lewis y una menor acidez en sitios de Brönsted en comparación a los soportes con 10% de iones sulfato.
- La acidez de Lewis aumenta, y parece que se estabiliza la acidez fuerte, conforme se incrementa la proporción de alúmina sobre las zirconias sulfatadas, sin embargo, esta adición de alúmina no tiene efecto significativo sobre la acidez de Brönsted.
- La mayor acidez de Lewis la da el catalizador $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{SO}_4$, y la mayor de Brönsted la tiene Zr_2O_3 .
- La titania presenta la menor acidez de la serie.
- Se recomienda hacer un estudio de acidez para un catalizador de zirconia modificada con 10% de SO_4^{2-} y 20% de alúmina.

SERIE 2

- Únicamente el soporte de MCM-Nb y el MCM-L3 presentaron acidez de Brönsted, la cual parece ser fuerte ya que se mantiene estable a grandes temperaturas de desorción.
- Los soportes que contiene aluminio muestran más estabilidad con respecto a la concentración de sus centros ácidos tipo Lewis.

- El porcentaje en pérdida de centros ácidos de Lewis es muy alto para todas las muestras, excepto para la de alúmina pura (MCM-AI).
- El soporte MCM-L3 presentó la mayor acidez de Lewis de toda la serie.
- La acidez que presenta el soporte MCM-L3 es buena si se compara con la de los catalizadores de la Serie1, ya que su concentración de centros ácidos tipo Brönsted es muy parecida a la del catalizador con mejor acidez de Brönsted de la Serie 1, el Zr10S.
- Tiene una mayor acidez el soporte de alúmina pura que el de sílice pura.
- Resultaría conveniente estudiar muestras de MCM-41 modificadas con Nb, bajo diferentes condiciones de preparación.

REFERENCIAS

REFERENCIAS.

1. Almanza, L., Tuel, A., y Taarit Y., "Estudio de Propiedades Ácidas y Espaciales de Mordenitas Modificadas por Desaluminación", XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, **2**, 1193-1196 (1992)
2. Amenomiya, Y., Chem. Tech. **6**, 21 (1972).
3. Angell, C. L., and Schaffer, P., J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1982).
4. Atkinson, D., and Curthoys, G., Chem. Rev., 475 (1981).
5. Arata, K., Applied Catalysis A:General, 146 (1996).
6. Basila, M. R., and Kantner, T. R., "The Nature of the Acidic Sites on Silica-Alumina. a Revaluation of the Relative Absorption Coefficients of Chemisorbed Pyridine", Journal of Phys. Chem., **70**, 1681-1682 (1966).
7. Basila, M. R., and Kantner, T. R., J. Phys. Chem., **71**, 467 (1967).
8. Bellamy, J. L., "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Richard Clay and Company, London, (1958) 278-281.
9. Benesi, H. A., and Winquist, B. H., Advanced Catalysis, **27**, 98 (1978).
10. Breck, D.W., and Skeels, G.W., The Chemical Society, **2**, 645 (1977).
11. Busca, G., Finocchio, E., Ramis, G., and Ricchiardi, G., "On the Role of acidity in Catalytic Oxidation", Catalysis Today, **32**, 133-143 (1966).
12. Calleja, G., A. De Lucas, Grieken, R., Peña, J. L., Fierro, J. L., y Guerrero-Ruiz, A., "Hidrogenación de CO Sobre Catalizadores Fe/H ZSM-5: Efecto de la Relación SiO₂/Al₂O₃ de la Zeolita", XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, **1**, 1-4 (1992).
13. Cedeño Caero, L., "¿Qué es Catálisis?", FES-C Comunidad, UNAM, 9-11 (Agosto 10 1995).

14. Cedeño Caero, L., "¿Qué es Catálisis? 2ª parte", FES-C Comunidad, UNAM, 10-11 (Agosto 25 1995).
15. Cedeño Caero, L., "¿Qué es Catálisis? 3ª parte", FES-C Comunidad, UNAM, 10-11 (Septiembre 10 1995).
16. Cook, D., Can. J. Chem., **39**, 2009 (1961).
17. Corma, A., Rodellas, C., and Fornes, V., "Characterization of Acid Surfaces by Adsorption of 2,6-dimethylpyridine", Journal of Catalysis, **88**, 374-381 (1984).
18. Corma, A., y Kumar, D., "Materiales Mesoporosos en Catálisis", Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol. III, PL.15-PL.32 (1998).
19. Delannay, F., and Delmon, B., "Characterization of Heterogeneous Catalysts Chemical Industries", Marcel Dekker, New York, (1984) 1-409.
20. Forni, L., Catal. Rev., **8**, 65 (1973).
21. Guillaume, J., "Influencia do Nióbio no Carácter Ácido-base e na Estrutura do Catalisador Vox Suportado em Alúmica Gama", Instituto Brasileiro de Petróleo, **2**, 409-414 (1997).
22. Gravelle, P. C., Catal. Rev. Sci. Eng., **16**, 37 (1977).
23. Hair, M. L., "Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry", Marcel Dekker, New York, (1967).
24. Haldeman, R. G., and Emmett, P. H., J. Amer. Chem. Soc., **78**, 2917-2922 (1956).
25. Hammett, L. B., "Physikalische Organische Chemie", Chemie Verlag, Weinheim; West Germany, (1973) 263.
26. Hashimoto, K., Masuda, T., and Sasaki, H., "Measurement of Brønsted Acid and Lewis Acid Strength Distributions of Solid Acid Catalysts Using Chemisorption Isotherm of Hammett Indicators", Am. Chem. Soc., **27**, 1792-1797 (1988).
27. Hernández, Diana, Preliminar para tesis de grado, UNAM, Facultad de Química, (1998).

28. Hughes, T. R., and White, H. M., "A Study of the Surface Structure of Decaionized Y Zeolite by Quantitative Spectroscopy", *Journal of Phys. Chem.*, **71**, 2192-2201 (1967).
29. Ingemar, C. U., Bandin, J., and Busca G., "Surface Acidity of Silica-Titania Mixed Oxides", *Journal of Catalysis*, **135**, 505-517 (1992).
30. Jacobs, P. A., "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam, 1-330 (1977).
31. Jones, N., Ramsay, D. A., Keir, D. S., and Dobriner, K., "The Intensities of Carbonyl Bands in the Infrared Spectra of Steroids", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 80-88 (1952).
32. Jones, N., and Sandorfy, C., "Techniques of Organic Chemistry", Vol. IX, Interscience Publishers, Inc., New York, (1956) 271-276.
33. Ko, E.I., and Ward, D.A., *Journal of Catalysis*, **150**, 18-33 (1994).
34. Ko, E.I., and Ward, D.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34** No 2, 421-433 (1995).
35. Little, L. H., "Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, London, (1996) 180-199.
36. López, T., Tzompantzi, F., Asomoza, M., y Gómez, R., "Propiedades Catalíticas de Sólidos Superácidos Titania-sílice Sol-gel", *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. I, 431-436 (1998).
37. Loyola, D., "Estudo das Propiedades Ácidas de Sílica-Alúminas por Espectroscopia no Infravermelho Utilizando a 2,6-Lutidina como Molécula Sonda", *Instituto Brasileiro de Petróleo*, **1**, 398 (1997).
38. Medina, J., Rios, M. G., Montoya, A., Schifter, I., y Vázquez, A., "Una Novedosa Síntesis y la Caracterización básica de la Estructura Mesoporosa MCM-41", *Sociedad Química de México A.C.*, **41**, 115-119 (1996).
39. Mendoza, H., "Titanias Modificadas Mediante Metales Promotores", *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. III, 2027-2032 (1998).

40. Montes, A., Cosenza, E., Giannetto, G., Gnep, S., Guisnet, M., "Descomposición Térmica de Surfactantes Ocluidos en la Estructura de Sólidos Mesoporosos Tipo MCM-41", Simposio Iberoamericano de Catálisis, Vol. III, 2201-2206 (1998).
41. Morales, J., Salmones, J., Licon, R., Limón, M. T., Hernández, H., y Navarrete, J., "Estudio de Propiedades Ácidas de Sílico-aluminatos Sol Gel Mediante la Reacción de Deshidratación de *n*-butanol", XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis, 3, 1671-1674 (1994).
42. Moscou, L., and Lakeman, M., *Journal Catalysis*, **16**, 173 (1970).
43. Nakamoto, K., "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York, (1963).
44. Navalikhina, M. D., Romanovskii, B. V., and Topchieva, K. V., *Kinet. Catal.*, **12**, 145 (1971).
45. Ojeda, A., "Preparación y Caracterización de Catalizadores NiW/Al₂O₃-TiO₂-P(x)", Tesis UNAM, Facultad de Química, 1-110 (1997).
46. Ortiz, V., "Caracterización por Infrarrojo de catalizadores de Hidrotratamiento Utilizando NO como Molécula Sonda", Tesis Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas, 1-99 (1995).
47. Parry, E.P., *Journal Catalysis*, **2**, 311-379 (1963).
48. Paukshtis, E. A., y Yurchenko, E. N., "Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy", *Russian Chemical Reviews*, **52**, 242-258 (1983).
49. Peri, J. B., and Hamman, R. B., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1526 (1960).
50. Ramírez, J., Ruiz-Ramírez, L., Cedeño, L., Harle, V., Vrinat, M., and Breysee, M., "Titania-Alúmina Mixed Oxides as Supports for Molybdenum Hydrotreating Catalysts", *Appl. Catal.*, **93**, 163-180 (1993).
51. Rooney, J. J., and Pink, R. C., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1632 (1962).

-
52. **Sarbak, Z.**, "Acidity and Catalytic Activity of Cobalt-molybdena Catalyst Supported on Alumina. The Effect of Incorporation Sequence of Sodium and Fluoride Ions", *Applied Catalysis*, **164**, 13-19 (1997).
 53. **Schmal, M.**, "Caracterización de Catalizadores", XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis, **1**, XI.1-XI.4 (1992).
 54. **Salmones, J.**, Licona, R., Navarrete, J., Llanos, M. E., y Morales, J., "Obtención de Materiales Superácidos a Partir de Alcóxidos: (Sistema SO_4^{2-}/ZrO_2-SiO_2)", *Avances en Ingeniería Química*, **5**, 132-135 (1995).
 55. **Tanabe, K.**, Misono, H., Ono, Y., and, Hattori, H., "Solid Acids and Bases, their Catalytic Properties", Academic Press, New York, (1970).
 56. **Védrine, J. C.**, Abou-Kais, A., Massardier, J., Dalmay, G., and Imelik, B., *J. Chem. Phys.*, **69**, 561 (1972).
 57. **Yamaguchi, T.**, *Appl. Catal.*, **61**, 1-25 (1990).
 58. **Yarwood, J.**, "Spectroscopy and Structure of Molecular Complexes", Plenum, New York, (1973).