



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN,  
C - 1

OBTENCION DE UN MATERIAL MESOPOROSO FSM - 16  
ACIDO CON LA INCORPORACION DEL W-HPA.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
LICENCIADO EN QUIMICA INDUSTRIAL  
P R E S E N T A :  
**RODOLFO FLORES RODRIGUEZ**

ASESOR EXTERNO: DRA. PATRICIA PEREZ ROMO  
ASESOR INTERNO: Q. ELIA CATALINA LEON ARIAS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

2005

m 344974



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



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

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

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

Obtención de un material mesoporoso FSM-16 ácido  
con la incorporación del W-HPA.

que presenta el pasante: Rodolfo Flores Rodríguez  
con número de cuenta: 099509163 para obtener el título de  
Licenciado en Química Industrial

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

**ATENTAMENTE**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Octubre de 2004

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>IQ. Gloria Borión Apan Ruiz</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Ana Leticia Fernández Osorio</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>IQ. Graciela Delgadillo García</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dr. José Luis Arias Téllez</u>	

**Dedicado A:**

Mis Padres Elodia Rodríguez Arredondo y Filemon Flores Morales, por su apoyo y confianza siempre incondicional. Los quiero mucho.

## **Agradecimientos.**

A mi asesora de tesis: Dra. Patricia Pérez Romo con un profundo agradecimiento por su invaluable ayuda y conocimientos en la elaboración de este trabajo.

Al personal del Instituto Mexicano del Petróleo por:

- Dr. Marcelo Lozada y Cassou por haberme aceptado como becario en el Instituto Mexicano del Petróleo dentro de la Coordinación de Ingeniería Molecular.
- Dr. Ascensión Montoya de la Fuente por haberme admitido como becario dentro del proyecto a su cargo, así como por su ayuda durante la experimentación realizada en el robot de química combinatoria.
- Víctor Méndez por su apoyo en la obtención de los espectros de difracción de rayos X
- Ing. Carlos López por su asistencia en la obtención de los espectros de resonancia magnética nuclear.
- Rosa Isela Conde por su ayuda en la obtención de los espectros de infrarrojo FT-IR.
- Dr. Armando Vázquez por la obtención de los análisis texturales.
- Dra. María Elena Llanos por la libertad proporcionada para acceder a los diferentes laboratorios.
- Dr. Juan Navarrete y a la Dra. María de Lourdes Guzmán por su asesoría en la interpretación de resultados.

El presente trabajo se realizó en el programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo, bajo la dirección de la Dra. Patricia Pérez Romo y con el apoyo económico del proyecto D.01234

**Índice**

Introducción.

Objetivos.

**Capítulo 1****Generalidades.**

1.1	Materiales silíceo mesoporosos.	1
1.1.1	Estructura de los silicatos mesoporosos.	3
1.1.2	Propiedades de los silicatos mesoporosos.	4
1.1.3	Propiedades catalíticas.	6
1.1.4	Aplicaciones generales.	6
1.2	Silicatos mesoporosos tipo FSM -16.	7
1.3	Heteropoliácidos.	9
1.4	Catálisis.	11
1.5	Isomerización y reformación de los componentes de petróleo.	14

**Capítulo 2****2.0 Trabajo experimental**

2.1	Consideraciones	17
2.2	Síntesis del disilicato de sodio.	18
2.3	Síntesis de FSM -16.	19
2.4	Modificación e impregnación del FSM -16.	21
2.4.1	Incorporación de W-HPA in-situ sobre FSM -16.	21
2.4.2	Incorporación de Flúor in -situ.	21
2.4.3	Impregnación de aluminio.	22
2.4.4	Impregnación de W-HPA sobre FSM -16.	22
2.5	Actividad catalítica de los catalizadores sobre n-hexano.	23
2.6	Técnicas de instrumentación y caracterización	24
2.7	Fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas.	25
2.7.1	Difracción de rayos X (DRX).	25
2.7.2	Análisis textural.	27

---

2.7.3	Resonancia magnética nuclear.	28
2.7.4	Acidez Brønsted y Lewis.	30
2.7.5	Actividad catalítica.	32

### Capítulo 3

#### 3.0 Resultados y Caracterización.

3.1	Caracterización del disilicato de sodio	34
3.2	Caracterización del material FSM-16.	35
	• DRX.	35
	• RMN para $^{29}\text{Si}$ .	37
	• RMN para $^{23}\text{Na}$ .	39
	• Análisis textural.	40
	• Espectrofotometría FT-IR para adsorción-desorción de piridina.	42
3.3	Resumen de caracterización de FSM-16.	43
3.4	Modificación e impregnación del soporte FSM-16 con aluminio	44
3.5	Impregnación del W-HPA sobre FSM-16.	47
3.5.1	Consideraciones	47
3.5.2	Impregnación del W-HPA sobre FSM-16 utilizando metanol	49
3.5.3	Caracterización.	50
	• DRX.	50
	• Análisis textural.	52
	• Espectrofotometría -IR para adsorción-desorción de piridina.	54
	• RMN para $^{31}\text{P}$ .	56
3.6	Impregnación de W-HPA en agua sobre FSM-16.	57
3.6.1	Caracterización.	58
	• DRX.	58
	• Análisis textural.	60
	• Espectrofotometría -IR para adsorción-desorción de piridina.	61



---

• RMN para $^{31}\text{P}$ .	63
3.7 Impregnación de Si-HPA sobre FSM -16.-una breve revisión.	65
3.8 Discusión sobre el efecto del disolvente y HPA sobre el FSM-16.	67

## Capítulo 4

### 4.0 Evaluación de actividad catalítica sobre n-hexano

4.1 Materiales sin platino.	75
4.2 Materiales con platino.	79
4.3 Discusión acerca de la distribución de isómeros.	85
5 Discusión general	87
6 Conclusiones	90
7 Perspectivas.	91

Anexos.

Bibliografía.

## INTRODUCCIÓN

En los años recientes se han buscado alternativas en la producción de catalizadores para las reacciones de isomerización de parafinas e ir dejando el uso excesivo de catalizadores superácidos que como se ha comprobado genera costos de producción elevados.

Una de las rutas tomadas ha consistido en la síntesis de catalizadores utilizando soportes mesoporosos modificándolos para generar la acidez necesaria.

En este trabajo se partió de esta idea y se decidió sintetizar y utilizar un material mesoporoso, que en base a sus propiedades sirviera como soporte o matriz en la cual se depositara un compuesto ácido. Se eligió un heteropoliácido como fuente generadora de acidez por su acidez elevada tipo Brønsted.

Se empleó un material mesoporoso, análogo a los de la familia de los mesoporosos M41S, como soporte llamado Folding sheets materials (FSM-16 –que en una interpretación al español es “Materiales de capaz plegables”, y el entero 16 corresponde al número de átomos de carbono que contiene el surfactante utilizado como plantilla). Este material presenta una estructura de poro hexagonal y fue sintetizado a partir de un disilicato de sodio y un surfactante conocido como BHDTA (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) en condiciones básicas.

En ocasiones, la síntesis del soporte incluyó la adición de aluminio, flúor y de ácido tungstofosfórico.

La determinación y caracterización de la estructura hexagonal del FSM-16 se realizó a través de difracción de rayos X (DRX), que fue prácticamente el punto de partida para la evaluación del trabajo. Los ambientes químicos fueron evaluados analizando diferentes núcleos utilizando resonancia magnética nuclear (RMN) para  $^{29}\text{Si}$  y  $^{23}\text{Na}$ , mientras las propiedades texturales como área superficial, diámetro y volumen de poro se determinaron mediante adsorción de  $\text{N}_2$  utilizando el método BET.

Una vez sintetizado y caracterizado el material mesoporoso FSM-16 se procedió a modificarlo con la incorporación de ácido tungstofosfórico (W-HPA) utilizando

concentraciones de 0.138 mmol y 0.276 mmol de W-HPA en dos distintos tipos de disolvente. La caracterización del nuevo material se realizó por DRX, RMN para  $^{31}\text{P}$  y  $^{27}\text{Al}$ , análisis BET, mientras la determinación de acidez Brønsted y Lewis se realizó utilizando el método de adsorción-desorción de piridina en un rango de 50 – 400°C de temperatura.

Después de haber creado un material mesoporoso con propiedades ácidas a partir del soporte FSM-16 y de haberlo caracterizado se decidió probarlo en la reacción de isomerización de una n-parafina que en nuestro caso se trató de la molécula de n-hexano. Los resultados mostraron que el material presentaba propiedades ácidas necesarias para isomerizar n-hexano, por lo que se prosiguió a incorporar platino al soporte y crear un catalizador bifuncional con propiedades ácidas y metálicas, incrementando con esto su actividad catalítica.

## **OBJETIVO GENERAL**

- Preparación de un catalizador ácido útil en la isomerización de n-hexano mediante la impregnación del ácido tungstofosfórico sobre la estructura mesoporosa del FSM-16 utilizando agua y metanol como disolventes.

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

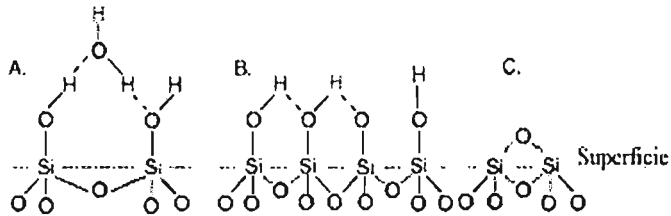
- Síntesis y caracterización del silicato mesoporoso FSM-16 como soporte para el nuevo catalizador.
- Modificación in-situ de la estructura del FSM-16 con la incorporación de aluminio, flúor ó ácido tungstofosfórico.
- Establecer el efecto del disolvente en la impregnación.
- Incorporación del platino sobre el catalizador ácido.
- Evaluar catalíticamente el sólido obtenido.

## CAPITULO 1

## 1.0 GENERALIDADES

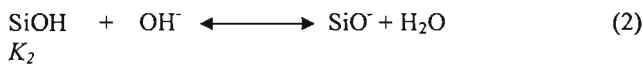
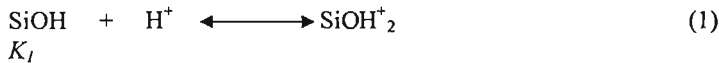
1.1 MATERIALES SILICICO MESOPOROSOS

El Silicato consiste en unidades de Siloxano unidas junto a una estructura tetraédrica y dependiendo del ambiente donde este se encuentre será el grupo funcional que lo rodee y que comúnmente se trata de un protón para llevar a la formación de grupos silanol en distintos grados de saturación, como se muestra en la figura 1



*Figura 1. Representación esquemática de los tipos de grupos funcionales que están presentes en la superficie de los Silicatos. Grupos Silanol (a) hidratados y (b) anhidros; que están asociados con la superficie hidroxilada. Por el contrario (c) muestra grupos Siloxano- deshidratado que se presentan principalmente sobre superficies pirogenicas.*

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



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

En la década pasada, se hizo un descubrimiento significativo en la síntesis de materiales inorgánicos con estructura geométrica bien definida. El desarrollo de tales materiales constituidos principalmente de silicatos, presentaban un arreglo ordenado en la forma y tamaño de poro.

La IUPAC ha establecido la nomenclatura a estos materiales en función del tamaño de poro que presentan. Las tres categorías distintas son [1].

- Microporosos ( $< 2$  nm)
- Mesoporosos ( $2 - 50$  nm)
- Macroporosos ( $> 50$  nm)

En 1992, científicos de la corporación Mobil Oil anunciaron la síntesis de la primera familia de silicatos mesoporosos y la llamaron Mobil composite of matter (MCM), basados en el mecanismo liquid-crystal templating (LCM).

El sistema con un arreglo de poro hexagonal conocido como MCM-41 es uno de los miembros más importantes de la familia M41S (nomenclatura para estructuras silícico-mesoporosas). La formación del material MCM-41 sigue el mecanismo LCM. Beck y colaboradores [2], proponen que la estructura está dada por la organización de las moléculas de surfactante que servirán como una plantilla para la formación de la estructura MCM-41. El primer paso en la síntesis corresponde a la formación de una micela de surfactante seguido de la generación de rodillos micelares, en el segundo paso se produce un arreglo hexagonal de los rodillos seguido por la incorporación de una serie inorgánica (sílice) alrededor de los rodillos, estas interacciones son del tipo coulombica donde la carga positiva de las cabezas de surfactantes y la carga negativa de los aniones de silicato forman la capa de silicatos alrededor de la micela como se muestra en la figura 2.

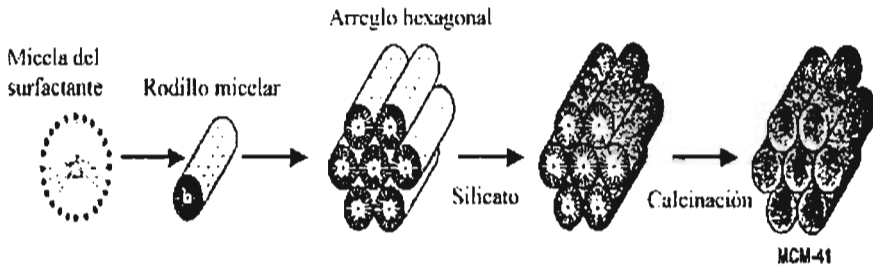


Figura 2. Ruta para formación de MCM-41.

Basados en este método se obtienen poros mayores a 2 nm y áreas superficiales de por lo menos  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ciertamente el descubrimiento de materiales MCM abrió nuevas áreas de investigación en la ingeniería de materiales promoviendo el estudio y desarrollo de nuevos sólidos mesoporosos basados en el mismo LCM.

La variación en las condiciones de síntesis, la fuente de silicio y el surfactante usado, permite sintetizar otros materiales mesoporosos.

Todos estos nuevos materiales mesoporosos han llamado la atención en la industria por su gran potencial en aplicaciones como catálisis, adsorción, etc. [3].

### 1.1.1 Estructura de los Silicatos mesoporosos

La estructura de los silicatos mesoporosos tiene una dependencia directa con la relación molar *surfactante/silicio* (sur/si) utilizada en la síntesis.

La relación molar sur/si va desde 0.5 a 2.0 [4] y los productos obtenidos son:

1. Estructura de poro hexagonal unidimensional (MCM-41) con una relación molar sur/si menor a 1.

2. Estructura de poro cúbico tridimensional (MCM-48) con una relación molar sur/si mayor a 1.
3. Para una relación molar sur/si entre 1.2 – 2 se obtienen dos fases térmica y estructuralmente inestables, se trata de una fase laminar unidimensional (MCM-50) y de una fase conocida como “octomer” que consiste en un compuesto de especies surfactante-silicio en relación  $(\text{sur.SiO}_{2.5})_8$ .
4. Estructura laminar unidimensional (MCM-50) y térmicamente inestable, esta fase se forma a una relación molar sur/si entre 1.2 – 1.8.

Estas estructuras se muestran en la figura 3.

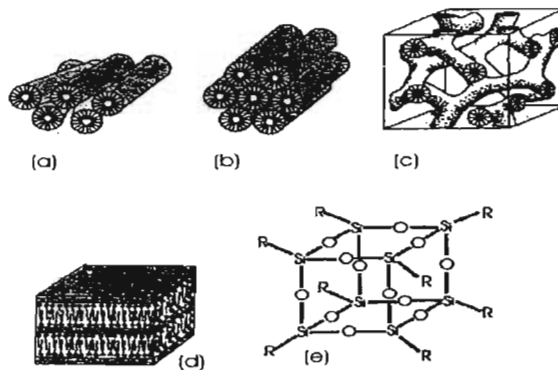


Figura 3 Estructura de materiales mesoporosos (a) rodillos desordenados, (b) estructura hexagonal MCM-41, (c) estructura cúbica MCM-48, (d) estructura laminar inestable MCM-50, (e) Octomer.

### 1.1.2 Propiedades los Silicatos mesoporosos

#### **Estabilidad térmica e hidrotérmica.**

La producción de materiales mesoporosos para el desarrollo de nuevos catalizadores depende ampliamente de su volumen y tamaño de poro, que permiten una rápida difusión de los reactantes y productos. El tamaño, volumen de poro y área superficial son parámetros controlados en la síntesis controlando la relación molar *Surfactante/Silicio*, sin embargo la calcinación de los materiales es necesaria para hacer disponible la porosidad de estos materiales.



Un gran número de estudios se han realizado acerca de la estabilidad térmica y se ha encontrado una fuerte relación con el espesor de pared de poro el cual depende de la fuente de silicio usada en la síntesis. Los materiales M41S preparados con silicio tienen una estabilidad térmica de 850° C, cuando estos materiales son preparados en condiciones hidrotérmicas con TEOS [tetraetilortosilicato ( $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ )] la temperatura de calcinación a la que colapsa se encuentra en 850° C.

Galarneau y colaboradores [5] propusieron un método para calcular el espesor de pared ( $t$ ) de los materiales mesoporosos calcinados con estructura hexagonal a partir del volumen mesoporoso ( $V_m$ ) obtenido de la medida de adsorción de nitrógeno, del diámetro mesoporoso ( $D$ ) y del parámetro de celda ( $a$ ) encontrado por difracción de rayos X.

$$t = a - 0.95D \quad \text{con} \quad D = 1.05 * a * \sqrt{\frac{V_m}{V_m * \left(\frac{1}{\rho_{Si}}\right)}}$$

$\rho_{Si}$  = densidad de las paredes de silica igual a 2.2

Utilizando estos parámetros se observó que los materiales mesoporosos con arreglo de poro hexagonal con un espesor de pared entre 10-15 Å tienen mayor resistencia estructural a la calcinación que aquellos materiales que presentan un espesor de 5-7 Å

Por lo contrario, la adsorción de nitrógeno reveló que aquellos materiales mesoporosos con arreglo hexagonal con espesor de poro entre 5-7 Å muestran una mayor área superficial, por ejemplo para un material con 6 Å de espesor se obtuvo un área superficial de 1172 m<sup>2</sup>/g, mientras un material con 13 Å el área superficial fue de 713 m<sup>2</sup>/g. De estos resultados Galarneau estableció que los materiales mesoporosos presentaran una elevada área superficial a medida de que su espesor de pared decrezca, pero estos mismos materiales tendrán una menor estabilidad hidrotérmica ya que espesores de pared pequeños son menos resistentes a la hidratación en procesos hidrotérmicos.

La estabilidad hidrotérmica para mesoporos es influenciada por dos factores. El primero involucra una pared de poro amplia, lo que hace menos severa la prueba de vapor bajo presión a 100° C (100% humedad), el segundo factor tiene que ver con la geometría, se ha observado que la degradación de una estructura cúbica MCM-48 es menor que la de un

mesoporoso hexagonal MCM-41, por lo tanto la estructura de poro y curvatura resulta en una baja afinidad hacia el agua para estructura cúbicas.

Por lo tanto, se debe buscar una media de valores entre el área superficial y el espesor de pared para producir un material térmicamente estable con elevada área superficial.

Los silicatos mesoporosos del tipo MCM y FSM (Folding sheet materials) generalmente presentan un carácter hidrófobo debido a la baja concentración de grupos silanol (Si-OH) en la superficie lo que les confiere una cierta estabilidad térmica e hidrotermicamente y que a su vez los neutros en cuestión de acidez.

### **1.1.3 Propiedades catalíticas**

Los silicatos mesoporosos M41S, no presentan una acidez intrínseca para tener actividad catalítica, esto se debe a la estructura con características neutras que presentan estos materiales lo cual limita su aplicación en catálisis, pero tienen una gran utilidad como soportes, adsorbentes y tamices moleculares. Por otro lado estos materiales tienden a ser fácilmente modificados en su estructura, la incorporación de heteroiones en la estructura del silicato crea sitios catalíticos activos. Por ejemplo cuando se introducen cationes trivalentes ( $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) y tetravalentes en la matriz del material mesoporoso, éste adquiere carga para ser utilizada en reacciones de oxidación. El intercambio con iones metálicos alcalinos y alcalinotérreos produce una suave basicidad. Además los materiales mesoporosos se han empleado en diferentes reacciones químicas, entre las cuales se puede citar: hidrogenación, hidrodeseintegración, hidrodeseulfuración, hidroxilación, reducción de óxido nítrico y reacciones de polimerización.

### **1.1.4 Aplicaciones generales**

La elevada área superficial, estructura y distribución de poro bien definida, en conjunción con la estabilidad térmica e hidrotérmica de los silicatos mesoporosos con arreglo hexagonal, permiten un gran número de aplicaciones tales como la adsorción y separación, intercambio iónico, pero donde encuentra mayor aplicación es como:

- *Soporte en catálisis heterogénea:*

La principal función del soporte es incrementar el área del componente activo, generalmente el metal. El área superficial hace a este tipo de materiales muy atractivo como

soportes de fases activas. Por lo regular los materiales mesoporosos son soportes de ácidos, bases y metales u óxidos metálicos.

- *Separación y procesos de adsorción :*

La estructura del poro es aprovechada para adsorción selectiva de gases, líquidos y en cromatografía de gases, por ejemplo se ha investigado que los materiales mesoporosos adsorben nitrógeno, argón, oxígeno, benceno, etc., con mayor capacidad que los adsorbentes convencionales. En la separación de metales se ha reportado el uso de estos materiales en la recuperación de iones de metales como el mercurio, plomo y plata de líquidos contaminados.

- *Ácidos sólidos:*

Modificando la estructura de los materiales mesoporosos con algunos metales para obtener un catalizador, éste se puede usar en desintegración de hidrocarburos de alto peso molecular, alquilación e isomerización selectiva y polimerización.

## **1.2 SILICATOS MESOPOROSOS TIPO FSM -16**

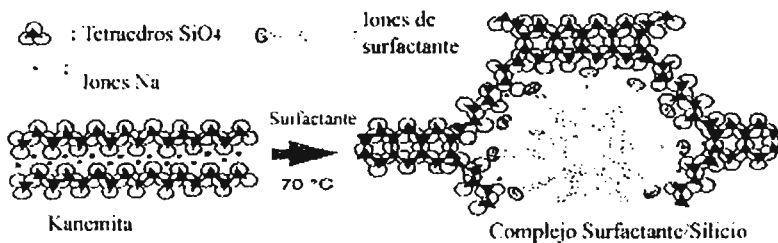
En 1972 se dio a conocer un artículo donde mencionan un nuevo polisilicato llamado *Kanemita* ( $NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$ ) compuesto por capas de tetraedros de  $SiO_4$  el cual fue encontrado por Johan y colaboradores [6].

Posteriormente Beneke y Lagaly [7] y más tarde Yanagisawa [8] reportaron una interacción entre la Kanemita y las alquilaminas, de acuerdo a este reporte es posible intercambiar los iones sodio con cationes de alquilaminas en condiciones hidrotérmicas de  $65^\circ C$  y una semana de agitación.

El sólido resultante fue analizado por DRX, Resonancia magnética nuclear (RMN), área superficial y las conclusiones principales fueron en relación a la constitución química del nuevo material. Estos mencionan que el material tiene un ambiente químico conocido como  $Q_4$ , es decir un átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno unidos a su vez con otro átomo de silicio ( $Si^*(OSi)_4$ ), además el análisis elemental mostraba escasos residuos de sodio, lo que sugería una mayor estabilidad ya que es conocido que el sodio es causante del colapso estructural, además se encontró área superficial cercana a  $900 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sin embargo aún no se tenía idea de las propiedades y geometría.

En 1993 Inagaki y colaboradores [9] reportaron la síntesis de un silicato mesoporoso con arreglo hexagonal con tamaño de poro uniforme preparado a partir del polisilicato Kanemita y cationes de alkyltrimetilamonio. La preparación de este es similar a la del MCM-41 usando capas de silicato como fuente de silicio, pero, ahora se propone un mecanismo diferente al LCM llamado “*folded sheet mechanism*” (*Mecanismo de hojas o capas plegables*) [10]. Chen y colaboradores [11] afirmaron que la formación de FSM-16 da lugar a un proceso de intercambio iónico entre el sodio de la Kanemita y el grupo alquil del CTA (cetyltrimetilamonio) a un pH elevado. Proponen que las capas de Kanemita son separadas y entonces las especies de silicato son re-arregladas localmente en presencia de cationes CTA presentando un alto grado de condensación. Chen afirma que los materiales mesoporosos derivados de la Kanemita presentan una mayor estabilidad térmica e hidrotérmica que los materiales convencionales Si-MCM-41.

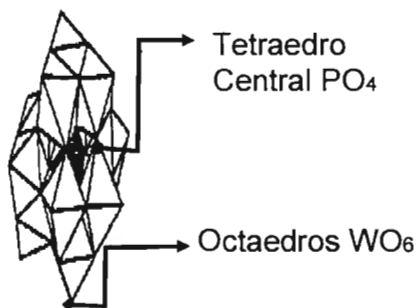
Por otra parte Inagaki y colaboradores [12] dieron a conocer que durante el intercambio iónico y una vez separadas las capas de Kanemita éstas pueden enrollarse alrededor de los iones alquiltrimetilamonio, las capas separadas de silicatos tienen una gran flexibilidad y al enrollarse causan la condensación de grupos silanol sobre capas de silicatos adyacentes de Kanemita, como se muestra en la figura 4.



**Figura 4** Modelo para la formación de la estructura hexagonal por mecanismo de capas plegables derivadas de Kanemita [13].

### 1.3 HETEROPOLIACIDOS

La investigación acerca de heteropoliácidos inició con los trabajos de Berzelius en 1826. Hoy en día se conocen más de 100 heteropoliácidos (HPAs) diferentes en composición y estructura [14] sin embargo, sólo aquellos que poseen estructura tipo *Keggin* son los más estudiados. La estructura *Keggin* consiste en unos complejos polinucleares constituidos principalmente por tungsteno, molibdeno como poliátomos (M) y fósforo, silicio o germanio como átomo central (X). La estructura *Keggin* está formada por un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por doce octaedros  $MO_6$  con fórmula general  $(H_{8-x}X^xM_{12}O_{40})$   $X = Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V$ ;  $M = Mo^{VI}, W^V$  [15] como lo muestra la figura 5 y donde la parte central marcado en negro se trata del tetraedro  $PO_4$  y los octaedros  $WO_6$  son las estructuras que lo rodean y que representan la estructura *Keggin* de el heteropoliácido ácido tungsofosfórico  $H_3PW_{12}O_{40}$ .



**Figura 5.** Estructura *Keggin* del heteropoliánion  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ .

La estructura *Keggin* presenta un diámetro de 1.1 nm con una estabilidad térmica de 150 – 200 °C, tienen alta solubilidad en agua y en solventes orgánicos, se ha demostrado que la estabilidad de la estructura *Keggin* en solución acuosa depende del pH de la solución [16]. La fuerte acidez Brönsted asociada a los HPAs está relacionada con la baja magnitud de carga electrónica sobre los oxígenos terminales, permitiendo que los protones con enlaces coulómicos tengan alta movilidad y con esto elevada acidez, las propiedades de oxidación y la débil basicidad son propiedades que han llevado a los HPAs al campo de la catálisis homogénea y heterogénea [17].

Otra propiedad de los HPAs es la acidez tipo *Hammet* ( $H_0$ ) [18] y estos valores muestran que en solución acuosa para varias concentraciones los valores de  $H_0$  son ligeramente diferentes para todos los HPAs dando una acidez similar a  $\text{HClO}_4$ . También se encontró que la acidez decrece cuando el átomo de  $\text{W}^{\text{VI}}$  es remplazado por  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  o  $\text{V}^{\text{V}}$  y cuando el átomo central  $\text{P}^{\text{V}}$  se cambia por  $\text{Si}^{\text{IV}}$ .

De acuerdo con el valor de  $H_0 = -8.2$  para el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , este se encuentra en el rango de los compuestos superácidos, los cuales tienen una acidez mayor que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100% de pureza.

La acidez en soluciones polar-no polar de HPAs con estructura Keggin está relacionada con la basicidad del solvente usado y la basicidad de los solventes decrece de acuerdo a la siguiente serie: acetona > acetonitrilo > agua [19].

La única desventaja presente en los HPAs es su baja área superficial de  $2\text{m}^2/\text{g}$ . Por eso se busca un soporte que puede ser capaz de fijar el HPA y mantener la estructura Keggin, área superficial del soporte y estabilidad térmica e hidrotérmica.

Varios trabajos se han realizado buscando encontrar el soporte y las condiciones adecuadas en donde el HPA soportado sirva como catalizador ácido manteniendo en la medida de lo posible las propiedades del soporte.

Kapustin y colaboradores [20]. Establecieron que la acidez de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  soportado, decrece de acuerdo a la serie  $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{carbón}$ , y concluyó que existe una interacción importante entre el HPA y carbón.

Öhlman y colaboradores. [21], establecieron que la estabilidad térmica del HPA soportado en silicio decrece respecto al volumen de ácido en particular a bajas concentraciones.

Kozhevnikov y colaboradores. [22], reportaron que cuando el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  son soportados en solución acuosa sobre carbón activado, ellos retienen la estructura Keggin y que los ácidos son dispersados sobre el soporte. Sin embargo a bajas concentraciones de HPA, todos los autores encontraron una descomposición parcial de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Los HPAs comparados con los ácidos convencionales como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , son mayormente utilizados para catálisis ácida debido a que:

- Los heteropoliácidos pueden ser usados en catálisis homogénea y heterogénea (sistema gas-sólido, líquido-sólido, líquido-líquido).
- Los heteropoliácidos generan mayor actividad catalítica que los ácidos minerales.

A continuación se mencionan algunas reacciones utilizando catalizadores ácidos (HPAs) [23].

- Isomerización de alcanos.
- Conversión de metanol a olefinas.
- Reacciones de Friedel-Crafts.
- Esterificación.
- Hidrólisis.
- Reacción de Diels-Alder

## **1.4 CATALISIS**

En 1833 Berzelius probó y observó que algunos materiales simples o compuestos tienen la propiedad de ejercer un efecto sobre otras sustancias y que el resultado era la descomposición de esas sustancias y recombinaciones de esos elementos y de las cuales los materiales permanecían separadas de las sustancias. Esta nueva fuerza fue llamada por Berzelius fuerza catalítica y llamo catálisis a la descomposición de las sustancias por efecto de la fuerza catalítica.

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química.

La mayoría de los catalizadores usados se encuentran en estado sólido y pueden ser descritos por los tres principales factores que los caracterizan:

*Fase activa:* Es la responsable de la actividad catalítica, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.

Aunque la fase activa puede llegar a tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.), además puede ser sensible a la temperatura, por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

**Soporte:** Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

**Promotor:** Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: textuales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos como promotores son el potasio (electrónico) y la alúmina.

### ***Catálisis Homogénea.***

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

### ***Ventajas e inconvenientes***

- Las velocidades son generalmente elevadas.
- Los venenos inofensivos.
- La posibilidad de estudio de mecanismos de reacción es más fácil para poder aislar las especies intermedias.
- Dificultad de separar el catalizador del medio reaccionante.

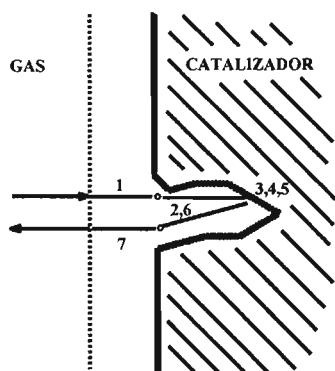
### ***Catálisis Heterogénea.***

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

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



Una reacción catalítica heterogénea consiste en varios pasos de naturaleza física o química. Para que la reacción química tenga lugar es preciso que los reactivos sean transportados hasta el sitio catalítico, y que los productos abandonen dicho sitio. Por ello, además de la reacción química en sí, los fenómenos de *difusión*, *adsorción* y *desorción* presentan una gran influencia en el desarrollo de la reacción ver figura 6.



1. Difusión de reactivos hasta la superficie del catalizador.
2. Difusión de los reactivos dentro del poro.
3. Adsorción de reactivos en la superficie del poro.
4. Reacción química en el sitio activo.
5. Desorción del producto del sitio activo.
6. Difusión de los productos fuera del poro.
7. Difusión de los productos fuera de la superficie del catalizador.

**Figura 6** Representación de una reacción catalítica heterogénea, sobre un soporte Mesoporoso.

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

#### **Ventajas e inconvenientes.**

- Fácil separación del catalizador (Filtración)
- Alta estabilidad térmica (Metales y óxidos)
- No es necesario la elección de un disolvente adecuado para llevar a cabo la separación
- Menor reproducibilidad debido a que la estructura y superficie depende de los métodos de preparación.
- Mayor dificultad de modificar y controlar la reacción

## 1.5 ISOMERIZACIÓN Y REFORMACION DE LOS COMPONENTES DEL PETROLEO

El petróleo bruto es una mezcla de diferentes hidrocarburos (la mayor parte saturados) que pueden ser agrupados en una de las tres familias siguientes: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, y por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula o según el punto de ebullición o volatilidad que depende fundamentalmente del tamaño de la molécula y de su conformación.

El petróleo, una vez extraído, es enviado por oleoductos hacia las refinerías, las cargas (crudos) son separadas inicialmente por destilación (previo lavado para eliminar las sales incrustantes). En este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando un residuo llamado asfáltico en el fondo [24].

La fracción volátil se separa como sigue, en orden creciente de punto de ebullición:

- 1) hidrocarburos gaseosos (metano o butano),
- 2) gasolina ligera,
- 3) gasolina pesada o nafta,
- 4) kerosina,
- 5) gasóleo ligero,
- 6) gasóleo pesado.

Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte de estos procesos son catalíticos.

Existen dos procesos principales: *la reformación e isomerización*. El objetivo de estos procesos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de gasolina en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado.

La reformación permite aumentar el rendimiento de gasolina así como el número de octano en ellas. El contenido original de gasolinas que proviene del petróleo es insuficiente para cubrir la alta demanda del mercado, por lo que se hace necesario transformar en gasolinas

algunas fracciones del petróleo de menor valor. Las moléculas a las que se les asigna el mayor índice de octano son las siguientes: alcanos ramificados, naftenos y aromáticos. Los alcanos lineales tienen menor índice de octano, y es deseable transformarlos en isómeros (ramificados) y en aromáticos respectivamente.

En la década de los 90's, se puso un mayor interés en la formulación de las gasolinas, si bien es cierto, el proceso de reformación catalítica produce gasolinas comerciales con excelentes propiedades antidetonantes provocadas por el contenido de benceno que, el cual posee un índice de octanaje de 117 unidades, éste no deja de ser un riesgo por las propiedades cancerígenas y de contaminación ambiental ya que este hidrocarburo está identificado como un compuesto tóxico y contaminante. Es considerado como un poderoso agente cancerígeno y se ha comprobado que se encuentra tanto en los gases de escape de los autos, como en los vapores de la gasolina. La reducción del benceno en las gasolinas comerciales se ha convertido en la piedra angular de la producción de las gasolinas reformuladas.

Es por eso que se ha evaluado la ventaja económica y ambiental que tiene la isomerización de las fracciones  $C_5-C_6$  sobre la reformación catalítica, obteniendo conclusiones importantes [25].

Es más conveniente y rentable utilizar la corriente de  $C_5-C_6$  como alimentación a la unidad de isomerización, básicamente porque:

1. En la planta de isomerización se obtiene un mayor índice de octano que en las unidades de reformación.
2. La corriente de isómero no tiene benceno.
3. Las reacciones de desintegración son más severas en las unidades reformadoras, por lo que el rendimiento líquido es sensiblemente menor.
4. El costo de producción del isómero es menor que el del reformado.

Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino (Pt) cuya concentración es del orden de 0.3 % más un segundo metal (renio, iridio, estaño) ambos soportados en alúmina ( $Al_2O_3$ ).

La isomerización consiste de un arreglo en la estructura molecular sin la pérdida de peso molecular. Al igual que la reformación catalítica, la isomerización se lleva a cabo con el uso de un catalizador bifuncional del tipo  $Pt/Al_2O_3-Cl$ , actualmente se utilizan

catalizadores de tipo Pt/zeolita. Estos sistemas de catálisis presentan la función ácida (zeolitas) y la función hidrogenante-deshidrogenante en el metal.

Entre las alternativas para mejorar la calidad de las gasolinas se encuentra el proceso de isomerización de parafinas lineales de bajo peso molecular, como pentanos y hexanos. La unidad de isomerización para las fracciones  $C_5-C_6$ , opera entre 383-443 °K (110-170 °C), 3100 KPascal (32 Kg.  $cm^2$ ) de presión de operación, relaciones molares  $H_2/HC$  entre 0.5 - 1.0 mol.mol<sup>-1</sup>. A estas condiciones de operación el proceso favorece principalmente las reacciones de isomerización del *n-pentano* a *i-pentano* y del *n-hexano* hacia la formación del *2,2-dimetilbutano*.

## CAPITULO 2

### 2.0 TRABAJO EXPERIMENTAL

#### 2.1 CONSIDERACIONES

El desarrollo de este trabajo se realizó en 4 partes que abarcan la síntesis del FSM-16, modificación de FSM-16 in-situ, modificación mediante impregnación del W-HPA y evaluación de la actividad catalítica.

La síntesis del FSM-16 abarcó la formación del disilicato de sodio (*precursor*), para posteriormente ser llevado al proceso conocido como intercambio (*condensación*) donde los cationes sodio del disilicato serán intercambiados por cationes de HDTA<sup>+</sup> del surfactante BHDTA (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) generándose el desdoblamiento del las capas de silicato alrededor del HDTA<sup>+</sup> y así la estructura hexagonal de FSM.-16 la cual tiene que ser *calcínada* para eliminar el surfactante y dejar la estructura porosa libre (el mecanismo se ilustra más adelante).

La modificación de FSM-16 fue realizada mediante la incorporación de aluminio con el propósito de incrementar la estabilidad estructural por sustitución isomorfa entre el aluminio y el silicio del soporte como así lo indica la literatura [26]. Mientras la modificación de FSM-16 con la adición de fluoruro de amonio y ácido tungstosilícico in-situ se realizó para observar el efecto especialmente en acidez y estabilidad de FSM-16.

La impregnación de FSM-16 con ácido tungstosilícico en agua y metanol se realizó para observar el efecto del disolvente especialmente en el grado de dispersión del W-HPA sobre el FSM-16 y el efecto en la acidez y actividad catalítica del material obtenido.

Por otra parte se impregnó y analizó de manera muy general el ácido tungstosilícico sobre FSM-16 y en actividad catalítica.

## **2.2 SÍNTESIS DEL DISILICATO DE SODIO ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )**

### **Materiales y reactivos:**

- Sílice ( $\text{SiO}_2$ ). Marca Mallickrodt Backer Inc.
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Marca J.T. Baker.
- Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). Marca J.T. Baker con 99.9% pureza.
- Agua destilada
- Balanza granataria.
- Vasos de precipitados (200, 250ml)
- Agitador de vidrio
- Crisoles
- Espátula

### **Procedimiento:**

1. Se pesaron 40 g. de  $\text{NaOH}$  en un vaso de precipitados de 200 mL y se disolvieron en 50 mL de agua destilada
2. Se pesaron 60 g de sílice en un vaso de precipitados, posteriormente se traspaso al crisol que se encontraba en un baño de hielo.
3. Se agregaron 180 mL de metanol a la sílice en el crisol, se mezclan hasta formar una pasta.
4. Una vez formada la pasta se agregó la solución de  $\text{NaOH}$  preparada en paso 1.
5. La mezcla formada se agitó para evitar la formación de grumos hasta homogenizar.
6. Una vez homogenizada la mezcla fue llevada a la estufa para calentar a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 semanas.
7. Transcurridas las dos semanas el material resultante se llevó a la mufla para calcinar a  $700^\circ\text{C}$ .

*Nota: la síntesis del disilicato de sodio se realiza utilizando las siguientes relaciones molares  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 1: 1-10: 1-12-: 1-20$ .*

### **2.3 SÍNTESIS DE FSM-16**

#### **Materiales y equipo:**

- Disilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  comprendiendo la mezcla de sus diferentes formas polimórficas).
- Solución 0.1 N de BHDTA (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) Marca Sigma-Aldrich.
- HF concentrado (Ácido fluorhídrico) Marca Mallinckrodt Chem.
- Agua destilada.
- Probetas 50 ml.
- Vasos de precipitados 50, 100, 200 ml.
- Espátula.
- Crisol.
- Matraz Kitazato.
- Parrilla c / agitación magnética.
- Balanza analítica
- Termómetro
- Reactor de vidrio de 300 ml.
- Papel pH.
- Papel filtro.
- Agitador magnético

#### **Procedimiento:**

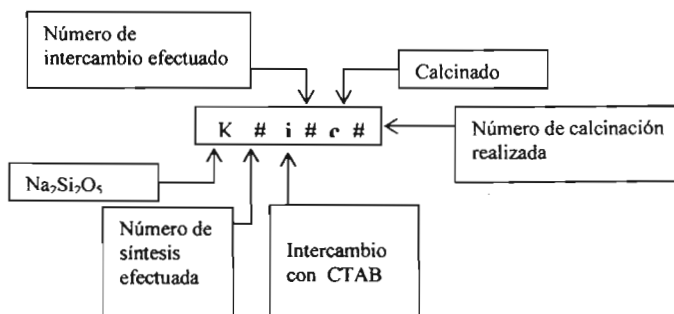
- 1.-Se molió el disilicato de sodio, el polvo obtenido se colocó en un reactor de vidrio y se dispersó en agua, posteriormente se añadió solución de BHDTA 0.1 N (ver anexo 1).
- 2.-Se colocó el reactor en la parrilla con agitador magnético, se llevó a agitación la solución y se calentó a una temperatura no mayor a 65°C.
- 3.-Después de 60 minutos se ajustó el pH de la solución dentro del reactor, se utilizó ácido fluorhídrico concentrado para llevar el pH entre 8-9.
- 4.-Una vez controlado el pH, la temperatura de la solución en el reactor se aumentó entre 80-90° C.
- 5.-Después de 24 hrs la mezcla contenida en el reactor se filtró utilizando vacío, papel filtro y el matraz kitazato.
- 6.-El sólido obtenido se lavó con 50 ml de agua destilada caliente entre 50-60° C.

7.-Posteriormente el sólido ya lavado se incorporó nuevamente al reactor de vidrio y se le añadió 50 ml de agua caliente y se llevó a agitación con temperatura de 80° C durante 24 horas más.

8.-Después de 24 horas la mezcla fue filtrada y lavada con agua destilada.

9.- El sólido obtenido fue secado a temperatura ambiente, para después ser calcinado a 550° C.

El sólido obtenido será el soporte conocido como FSM-16 cuya nomenclatura utilizada en este trabajo será:



Los materiales mesoporosos FSM-16 fueron caracterizados utilizando principalmente dos técnicas, la difracción de rayos X (DRX) y resonancia magnética nuclear de sólidos (RMN). A las muestras que presentaron mejores resultados se les analizaron sus propiedades texturales utilizando el método BET.

**Nota:** la síntesis de la FSM-16 en el paso 1 se obtuvo utilizando las siguientes relaciones molares  $Na_2Si_2O_5/CTAB/HF/H_2O = 0.02: 0.04: 0.005-0.09: 5-6$ .



## **2.4 MODIFICACIÓN DEL MATERIAL MESOPOROSO FSM-16**

### **Materiales y reactivos.**

- Silicato mesoporoso FSM-16
- Ácido tungstofosfórico marca Sigma-Aldrich.
- Nitrato de aluminio.
- Fluoruro de amonio.
- Agua destilada.
- Metanol anhidro grado analítico. (Laboratorio Raitz).
- Vasos de precipitados 50, 100, 200 ml.
- Espátula.
- Parrilla c / agitación magnética.
- Balanza analítica
- Termómetro.
- Buretas graduadas de 50 y 100ml.

### **2.4.1 Incorporación de ácido tungstofosfórico (W-HPA) in-situ en la estructura del disilicato de sodio**

Se sigue el mismo procedimiento utilizado en la síntesis del disilicato de sodio, una vez agregada la solución acuosa de NaOH se añadió ácido tungstofosfórico y se procedió a la formación del gel. El gel fue tratado igual que en la síntesis de disilicato de sodio.

Las relaciones molares en esta síntesis fueron  $\text{SiO}_2/\text{NaOH}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{W-HPA} = 1: 1-10: 1-12: 1-20: 1.6 \times 10^{-4}$ .

Después del secado y calcinación se procedió a sintetizar el FSM-16 con el procedimiento anteriormente explicado.

### **2.4.2 Incorporación de Fluor in-situ mediante $\text{NH}_4\text{F}$ en la estructura del disilicato**

Se sigue el mismo procedimiento que en la síntesis del disilicato de sodio, sin embargo se añadió  $\text{NH}_4\text{F}$  después de agregar la solución de NaOH.

*Las relaciones molares en esta síntesis fueron  $\text{SiO}_2/\text{NH}_4\text{F}/\text{NaOH}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O} = 0.5:0.5: 1-10: 1-12: 1-20$ .*

### **2.4.3 Impregnación de Aluminio en FSM-16.**

Se tomaron 0.5g de FSM-16, al cual se le añadió 1.5% peso/peso de aluminio utilizando nitrato de aluminio como fuente de aluminio y se disolvió en 1 ml de agua destilada. Se formó una pasta homogénea la cual se dejó secar a temperatura ambiente, una vez seco se calcinó durante 5.5 horas a 550° C. La muestra fue analizada por DRX, área superficial BET, NMR y FT-IR.

### **2.4.4 Impregnación de W-HPA sobre FSM-16.**

#### **1. FSM-16 impregnada con W-HPA en solución acuosa.**

##### **Método “Humedad incipiente”.**

Se pesaron 0.138mmol de W-HPA y se disuelven en 1 y 5ml de agua destilada, esta solución es agregada lentamente a 0.5g de FSM-16, se forma una pasta homogénea que se deja secar a temperatura ambiente.

Una vez seca la muestra fue analizada por espectrometría infrarroja (FT-IR) adsorbiendo y desorbiendo piridina, por DRX, NMR para  $^{31}\text{P}$  y área superficial BET.

Se varió el contenido de ácido tungstosfórico, por lo que se pesaron 0.276mmol de W-HPA y se repitió el procedimiento anterior.

##### **Método “Evaporación”**

Se pesaron las mismas cantidades de W-HPA utilizadas en el método incipiente, solo que ahora el W-HPA se disolvió en un volumen de 50 y 100 ml de agua destilada. El sólido FSM-16 se dispersó previamente en 25 ml de agua se le agregó por goteo la solución de W-HPA agitando constantemente con una parrilla con agitador magnético. Al momento de iniciar el goteo de la solución W-HPA, se elevó la temperatura para iniciar la evaporación. El sólido resultante seco fue analizado utilizando las mismas técnicas que en el caso anterior de humedad incipiente.

#### **2. FSM-16 impregnado con W-HPA disuelto en metanol.**

El procedimiento fue similar al utilizado en el método anterior, con la variante de que el W-HPA es disuelto en metanol y que el FSM-16 está disperso en 25 ml de metanol.

## **2.5 ACTIVIDAD CATALÍTICA SOBRE n-HEXANO**

Una vez analizados los resultados de los dos tipos de impregnación se procedió a la evaluación de su actividad catalítica utilizando como reacción modelo la transformación de la molécula de n-hexano en donde se analizaron de manera detallada los isómeros obtenidos. Para que la reacción de isomerización se lleve a cabo se requiere el empleo de un catalizador bifuncional, éste es, un catalizador que contenga una función ácida y una función metálica. Para conferirle una función metálica a nuestro soporte con propiedades ácidas fue necesario impregnarle platino.

Mediante el uso de el robot se procedió a impregnar 0.3% p/p de platino utilizando como fuente el ácido cloroplatinico ( $H_2PtCl_6$ ) disuelto en agua destilada.

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se preparó un litro de solución de 1000 ppm de Pt utilizando  $H_2PtCl_6$  (ver anexo 1) como fuente de platino disuelto en agua.
2. Se pesaron 0.3g de soporte ya impregnados con ácido tungstosfórico y se depositaron en unos frascos de vidrio de 5ml.
3. Los frascos se colocaron en una matriz de 6x8 junto con la solución de 1000 ppm de Pt y fueron puestos en la base del brazo robot.
4. El brazo robot fue programado para adicionar 1.67 ml (correspondiente a 0.3% peso/peso de platino) de solución de platino al soporte.
5. Los frascos fueron puestos en agitación durante 30 minutos.
6. Pasado el tiempo la matriz con las muestras se colocaron dentro de una estufa para ser secadas durante 3-4 horas a 100°C.
7. Una vez secadas, las muestras fueron colocadas en crisoles y llevadas a calcinar por 5 hrs 30 min. a 300°C.
8. De las muestras calcinadas y enfriadas a temperatura ambiente se pesaron 0.2g y se mezclaron con 0.1g de carburo de silicio como anti-aglomerante.
9. Las muestras se empaquetan dentro de los microreactores y éstos se colocan en una de las cabezas de los cromatógrafos que contiene el equipo de química combinatoria.

10. Se inició el pretratamiento de las muestras en los microreactores bajo las siguientes condiciones de operación:

- Flujo de Helio (secado) =  $200\text{cm}^3/\text{min}$ . a  $260^\circ\text{C}$  durante 120 min.
- Flujo de Hidrógeno (reducción) =  $260\text{cm}^3/\text{min}$ . a  $350^\circ\text{C}$  durante 60 min.

11. La reacción de isomerización de llevó a cabo durante 80-90 min bajo las siguientes condiciones:

- Presión de evaluación:  $100\text{ lb}/\text{inch}^2$ .
- Flujo de  $\text{H}_2$ :  $100\text{cm}^3/\text{min}$ .
- Flujo de He:  $100\text{cm}^3/\text{min}$ .
- Flujo de n-hexano:  $0.4\text{ cm}^3/\text{min}$ .
- Temperatura de reacción:  $220\text{-}240^\circ\text{C}$ .

12. La detección de productos fue realizada por cromatografía de gases.

*Nota: Cada bloque de reacción (8 microreactores) contiene un microreactor el cual usa un catalizador comercial llamado Isopar usado como referencia en la evaluación de los resultados de la isomerización.*

## **2.6 INSTRUMENTACION Y CARACTERIZACIÓN**

Las muestras obtenidas en la síntesis de FSM-16 fueron caracterizadas utilizando las siguientes técnicas:

*Difracción de rayos X: Para este trabajo fue utilizado el equipo "D-500 SIEMENS diffractometer with CuK $\alpha$  radiation" con un escaneo de 1.5 a 10 grados en  $2\theta$ , el ángulo vario  $0.02^\circ$  cada vez, con una velocidad de giro de  $2^\circ/\text{segundo}$ . La evaluación de los difractogramas se hizo con el paquete DIFRAC/AT.*

*Área superficial BET: Para este trabajo, el área superficial, el volumen y tamaño de poro fueron determinadas por el método de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (BET) en un equipo Quantasorb sorptometer. Antes del análisis las muestras calcinadas fueron puestas a vacío y  $200^\circ\text{C}$  durante toda la noche. Se utilizó una relación  $P/P_0$  en un rango de 0.05-1, y el volumen mesoporoso fue determinado a un valor de  $P/P_0=0.4$ .*

Resonancia magnética nuclear para  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  : *Para este trabajo se utilizó el espectrómetro Bruker 400 MHz con 90 pulsos por segundo.*

Espectrofotometría infrarroja: *Para cuantificar la acidez Brønsted y Lewis en este trabajo se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet 710, la muestra fue colocada dentro de una celda de vidrio Pyrex capaz de mantener vacío y se calentó de 50–400°C.*

Evaluación catalítica: *Para este trabajo se utilizó un brazo robot inyector marca Symyx para 48 muestras. El equipo de reacción de química combinatoria fue “Multichannel Fixed Bed Reactor” marca Symyx y consta de seis cromatógrafos de columna capilar fina “Agilent 6850 series GC system”*

## **2.7 Fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas**

### **2.7.1 Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es una técnica que nos permite conocer la disposición espacial que guardan los átomos en un cristal.

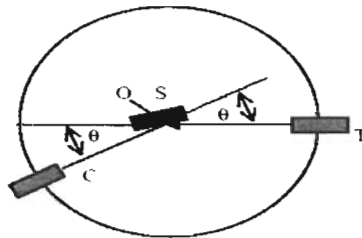
Los rayos-X son un tipo de radiación electromagnética que tiene una alta energía y longitudes de onda cortas ( $\lambda=10^{-5}$  a 100 Å), las longitudes de onda son del orden de espacios atómicos en los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz.

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

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

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

El difractómetro es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales la difracción ocurre en una muestra, sus características se muestran en Figura 7.



**Figura 7.** Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos-X; T= fuente de rayos-X, S= muestra, C = detector y O= eje de rotación alrededor del cual rota el detector y la muestra

Una muestra S, en forma de una placa se coloca de manera que la rotación se lleve a cabo en el eje O. Este eje es perpendicular al plano de la página. El haz de rayos-X monocromático es generado en el punto T, y las intensidades de los haces difractados son detectadas por un contador C. La muestra, la fuente de rayos-X y el contador son todos coplanares.

El contador se encuentra en un dispositivo móvil, el cual también puede ser rotado alrededor del eje O; su posición angular en términos de  $2\theta$  se marca en una regla graduada. El contenedor y la muestra están mecánicamente acoplados, de tal manera que la rotación de la muestra en un ángulo  $\theta$  está acompañada por una rotación del contador n de  $2\theta$ ; esto asegura que los ángulos incidentes y de reflexión se mantengan igual uno con respecto al otro.

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

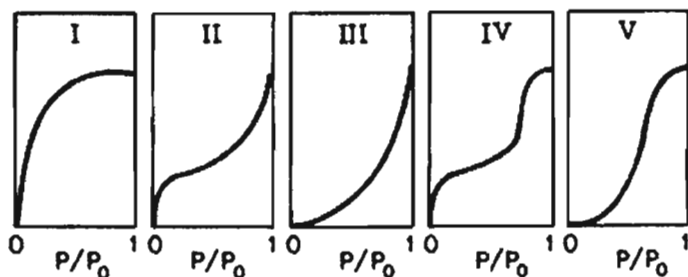
### **2.7.2 Análisis textural.**

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

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

La adsorción de gas es usada rutinariamente en la catálisis heterogénea para caracterizar materiales porosos, con mesoporos de entre 2-50 nm, así como materiales microporosos (diámetro < 2nm).

La adsorción de nitrógeno a temperatura de ebullición (77°K) es la técnica más usada para determinar el área superficial y caracterizar las propiedades del poro. En 1940 Brunauer definió cinco isotermas para adsorción de nitrógeno (figura 8).



**Figura 8.** Tipos de isoterma de adsorción definidas por Brunauer (1940).

Las isothermas tipo I son características de adsorbentes microporosos como las zeolitas. Las isothermas tipo II se presentan cuando hay adsorción en multicapas. En isoterma tipo III existe una fuerte interacción entre la capa adsorbida y el adsórbalo. Las isothermas tipo IV son típicas de productos mesoporosos asociados con microporos y la isoterma tipo V se presenta en sólidos mesoporosos sin microporos.

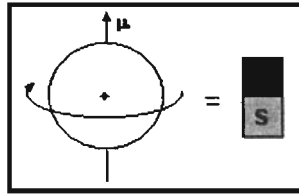
Los cálculos de espesor de pared, el volumen de poro y diámetro fueron determinados por el método propuesto por Galarnau [27].

### 2.7.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

**Este método espectroscópico de análisis no destructivo se basa en la absorción de energía en la zona de radiofrecuencia de 4 a 600 MHz por parte de los núcleos de los átomos.**

La RMN es una técnica de caracterización en la cual una muestra es colocada en un campo magnético y bombardeada con ondas de radio. Estas ondas de radio provocan que los núcleos de la molécula giren (resuenen) mientras los núcleos cargados positivamente giran, esta carga en movimiento crea un momento magnético. Puede imaginarlo como una barra magnética subatómica que gira. Cuando no existe un campo magnético, estos pequeños imanes se encuentran alineados al azar, pero cuando se los coloca dentro de un campo magnético homogéneo, los momentos magnéticos se alinean con el campo magnético.





Aún cuando los momentos magnéticos sean alineados por el campo magnético, el giro nuclear no es tan sencillo ni monótono. El movimiento térmico de la molécula crea un torque que hace que el momento magnético se "bambolea" como un trompo de juguete. Cuando las ondas de radio bombardean los núcleos que giran, éstos se inclinan aún más y a veces hasta se tumban. Cuando el momento magnético es desviado del campo magnético aplicado, algunos de estos momentos magnéticos son detectados en posición perpendicular ( $90^\circ$ ) al campo magnético aplicado. La señal sólo puede ser recibida en un receptor de radio especial. Para analizar la señal se necesita un decodificador. Este decodificador se llama algoritmo de la Transformada de Fourier. Se trata de una compleja ecuación que traduce el lenguaje de los núcleos en algo que sí se pueda comprender como se muestra a continuación.

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{Y} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} dt$$

Núcleos diferentes resuenan a distintas frecuencias, esto quiere decir, que para hacerlo cambiar de posición, se debe bombardear un átomo de carbono con una onda de radio de frecuencia diferente a la de un átomo de hidrógeno. También quiere decir que átomos similares en diferentes entornos, como por ejemplo un hidrógeno unido a un oxígeno y un hidrógeno unido a un carbono, cambian de posición a distintas frecuencias. Observando a qué frecuencia cambian de posición estos núcleos, puede determinarse cómo está compuesta la molécula, como así también otras interesantes propiedades de la misma.

Luego la señal de los núcleos es analizada para determinar muchas cosas distintas de la molécula y su entorno, como por ejemplo, la estructura de la molécula.

Un aparato sencillo de RMN consta de (figura 9):

- Un imán

- Una fuente de radiofrecuencia variable.
- Una antena emisora receptora que rodea al tubo de muestra para detectar la absorción/emisión de energía.
- Un detector unido a un registrador.

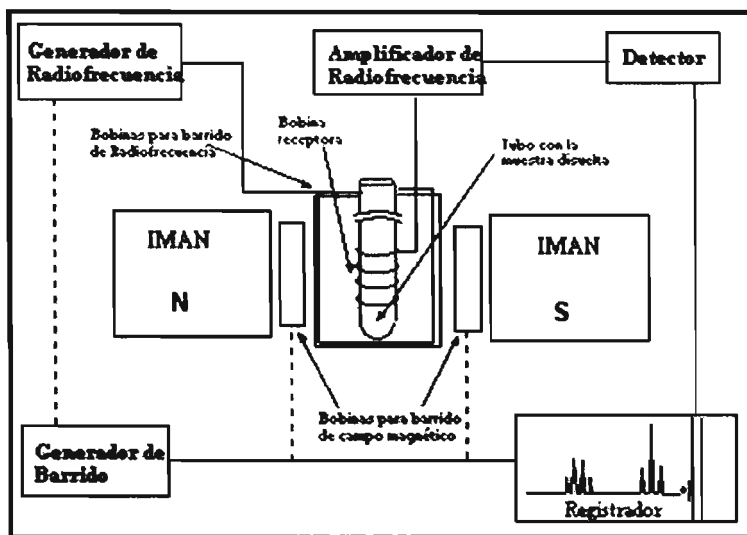
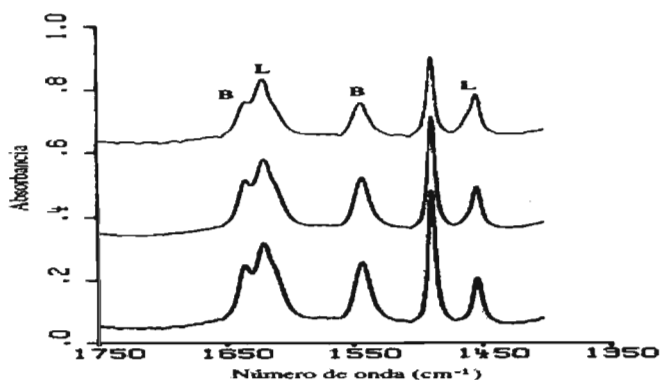


Figura 9. Representación esquemática de un equipo de resonancia magnética nuclear.

#### 2.7.4 Acidez Brønsted y Lewis por espectrofotometría infrarroja.

La naturaleza ácida de varios catalizadores ha sido medida mediante el uso de técnicas como son; el uso de indicadores, medición en la cantidad de amoníaco *quimisorbido* a distintas temperaturas, medición en reacciones de desalquilación. Para este trabajo la acidez fue medida con el uso de piridina adsorbida sobre los materiales a diferentes temperaturas. La piridina es una base débil que puede dar la fuerza de acidez que presenta un sólido ya sea tipo Lewis o Brønsted.

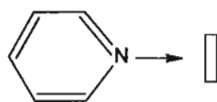
Se ha comprobado experimentalmente que el espectro infrarrojo de la piridina abarca una región de  $1400 - 1700\text{cm}^{-1}$  y que el espectro de piridina enlazada coordinadamente es diferente al espectro de piridina iónica. Este aspecto permite la diferenciación entre la acidez que se presenta en la superficie de los sólidos ácidos.



**Figura 10.** Espectro FT-IR donde aparecen las señales características para acidez Brønsted y Lewis.

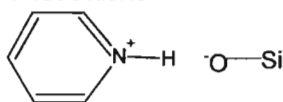
La acidez Lewis (no protónica) se encuentra en  $1450\text{cm}^{-1}$  y se asocia principalmente para el enlace de coordinación que forma la piridina con algún elemento que en general se tratan de elementos como aluminio, hierro, bario, galio, silicio, etc. Mientras la acidez Brønsted (protónica) se da a el enlace iónico que se forma entre el hidrogeno y la piridina como se observa en la figura 10.

Sitio ácido Lewis



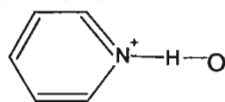
Coordinación

Sitio ácido Brønsted  
acidez fuerte



Protonación (complejo iónico)

Sitio ácido Brønsted  
acidez débil



enlace hidrógeno-oxígeno  
(complejo neutro)

Como se sabe la espectroscopia infrarroja nos da información sobre detalles estructurales de los compuestos, permitiendo la localización e identificación de los grupos funcionales presentes en la molécula o compuesto, ya que nos muestran absorciones características de cada uno

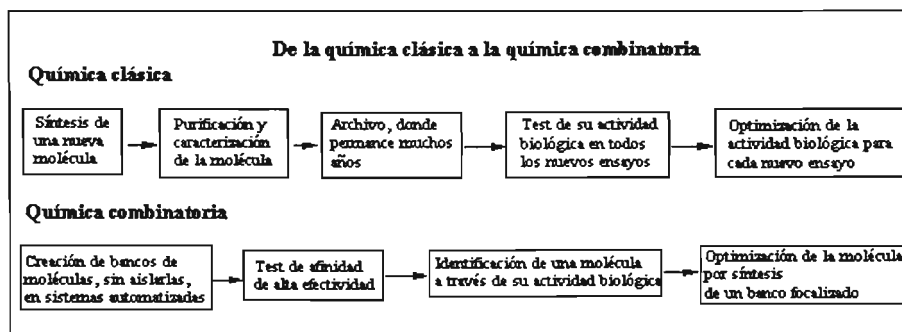
La espectroscopia IR mide los cambios en las vibraciones de estiramiento y flexión que ocurre cuando una molécula absorbe energía electromagnética y los movimientos posibles de una molécula depende de la masa de los átomos, que forman un enlace y de la naturaleza del enlace (energía de enlace).

Sin embargo, no todas las vibraciones y/o rotaciones producen absorción de radiación incidente. Solo las moléculas con momento bipolar diferente de cero son activos al infrarrojo. Por esta razón, las moléculas diatómicas como el N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>, así como las moléculas de los gases nobles, no presentan espectros de absorción en el infrarrojo.

## **2.7.5 Actividad catalítica mediante química combinatoria**

### **Química combinatoria**

La habilidad de crear nuevas estructuras moleculares con diferentes propiedades físicas, químicas o biológicas ha sido de gran impacto para algunos campos de la ciencia, desde la síntesis de antibióticos y genes para estudios de inmunología hasta en catálisis heterogénea [28].



La idea básica de la Química combinatoria es realizar procedimientos o sintetizar una gran variedad de moléculas al mismo tiempo, examinarlas por su actividad, afinidad con el receptor y otras propiedades, y hasta entonces aislar e identificar únicamente las moléculas más prometedoras para el siguiente desarrollo. En los ensayos de Química combinatoria los químicos pueden combinar diversos bloques estructurales, obteniendo un gran número de compuestos distintos y estos se llaman Bibliotecas Químicas = BQ, o Bancos de Moléculas.

Estas BQ consisten en moléculas en solución libre, enlazadas a un soporte (partículas en un lecho sólido). La Química combinatoria no sería posible sin los grandes avances en la Química Computacional, tanto para el proceso analítico de alta velocidad y sensibilidad, así como el software que se emplea para dirigir la síntesis y el análisis automáticos de los compuestos comparando los resultados con bancos de datos.

La química combinatoria proporciona una herramienta para satisfacer estas demandas de reducción de costos y de tiempo.

La idea fundamental de la química combinatoria es *sintetizar, rápidamente y al mismo tiempo, grandes cantidades de diferentes compuestos de manera automatizada*, utilizando un proceso asistido por computadora

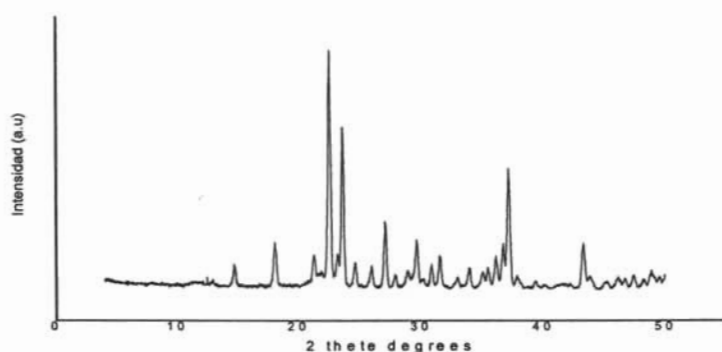
Actualmente la química combinatoria se está extendiendo también a nuevos campos de aplicación como los productos agroquímicos y los materiales avanzados.

## CAPITULO 3

## 3.0 RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 CARACTERIZACION DEL SOPORTE DISILICATO DE SODIO POR DRX.

El sólido obtenido en la preparación del disilicato de sodio fue analizado por difracción de rayos X y los resultados obtenidos concuerdan con los reportados por Willamson y Glasser [29]. El material obtenido es disilicato de sodio compuesto por una mezcla polimórfica de especies que son la  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  y  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Estas tres especies son estables a temperaturas de calcinación de 180 – 700°C y se muestran en la figura 11.



**Figura 11.** Difractograma de rayos X de disilicato de sodio con sus diferentes especies polimórficas.

El difractograma coincide con el encontrado por Willamson, por lo que el material obtenido se trata de distintas especies del  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  que tienen un arreglo muy similar que consiste en capas laminares de tetraedros de fórmula  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ . La diferencia principal entre las tres distintas especies que componen el disilicato radica en las distancias de enlace entre silicio - oxígeno y la distancia entre los oxígenos que rodean al sodio otra diferencia entre estas tres fases tiene que ver con los ángulos de enlace entre Si-O y O-Na. Estas variaciones en las distancias y ángulos de enlace fue explicado en base al método de balanceo de valencia de Paulin-Zachariasen [30]

### **3.2 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL FSM-16**

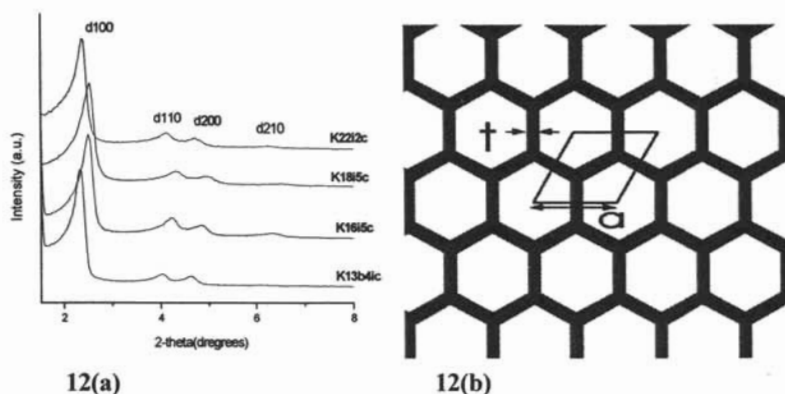
Se sintetizaron diferentes muestras con el objeto de evaluar fisicoquímicamente los materiales FSM-16, se realizaron pruebas de difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (RMN) y área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ). A continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos. Cabe aclarar que no fue posible evaluar cada uno de los sólidos obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, debido a limitaciones económicas y de tiempo.

Los resultados experimentales fueron comparados con una referencia plenamente identificada de FSM-16, en este trabajo se denominó K13bi4c.

- **Difracción de rayos X**

Los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas mostraron la presencia de tres picos o señales atribuidos a las reflexiones hkl [(100), (110), (200)], la reflexión (100) es característica de los materiales mesoporosos con estructura hexagonal mientras que las señales (110) y (200) se relacionan con un alto grado de ordenamiento cristalino para esos materiales.

La intensidad mostrada en  $d_{100}$  y la presencia de los otros dos picos de difracción  $d_{110}$  y  $d_{200}$  implican que se trata de estructuras ordenadas como se muestra en la figura 12, se observa que los índices  $d_{(100)}$ ,  $d_{(110)}$ ,  $d_{(200)}$  aparecen a  $2\theta = 2.3, 4.2$  y  $4.4$  respectivamente y donde la muestra K13b4ic es la referencia de FSM-16 y las demás son muestras sintetizadas a las mismas condiciones.



**Figura 12(a).** Espectro de difracción de rayos X para las muestras analizadas indicando los picos característicos de un arreglo hexagonal. 10(b) representación esquemática de un arreglo hexagonal donde  $t$  es el espesor de pared (nm) y  $a$  es el parámetro de celda hexagonal (nm).

El ensanchamiento que presentan las muestras respecto a la referencia en la señal  $d_{(100)}$ , se debe a la variación de temperatura y pH durante la síntesis, pero en general se puede decir que la estructura de el sólido consiste en un arreglo de poro hexagonal.

En base a los difractogramas de rayos X se pudo calcular los índices de orientación y parámetros de celda hexagonal

Estas distancias son mostradas en la tabla 1 así como el parámetro o tamaño de celda hexagonal. Los resultados mostraron un decrecimiento en la distancia interplanar  $d_{100}$  y parámetro de celda hexagonal como sigue: K22i5 > K13bi4c > K18i2c > K16i5c.

**Tabla 1.** Distancia interplanar y parámetro de celda unitaria de las muestras.

Muestra	$d_{100}$ (nm)	$d_{110}$ (nm)	$d_{200}$ (nm)	Parámetro de celda $a_0$ (nm)
K16i5c	3.53	2.09	1.83	4.07
K18i2c	3.67	2.12	1.83	4.24
K22i5c	3.87	2.21	1.94	4.43
*K13bi4c	3.78	2.19	1.91	4.36

\*Estándar de FSM-16

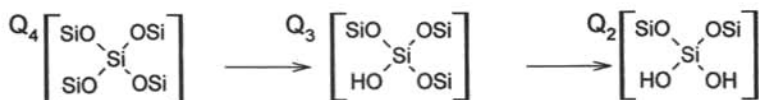


El parámetro de celda hexagonal cuyo cálculo aparece en anexo 2 da la distancia entre dos radios de poro y su valor depende del espesor de pared que tenga el poro, por lo que se estima que las muestras con un mayor parámetro de celda son sólidos que tendrán una mayor estabilidad hidrotérmica, pero una menor área superficial.

### Análisis por Resonancia magnética nuclear.

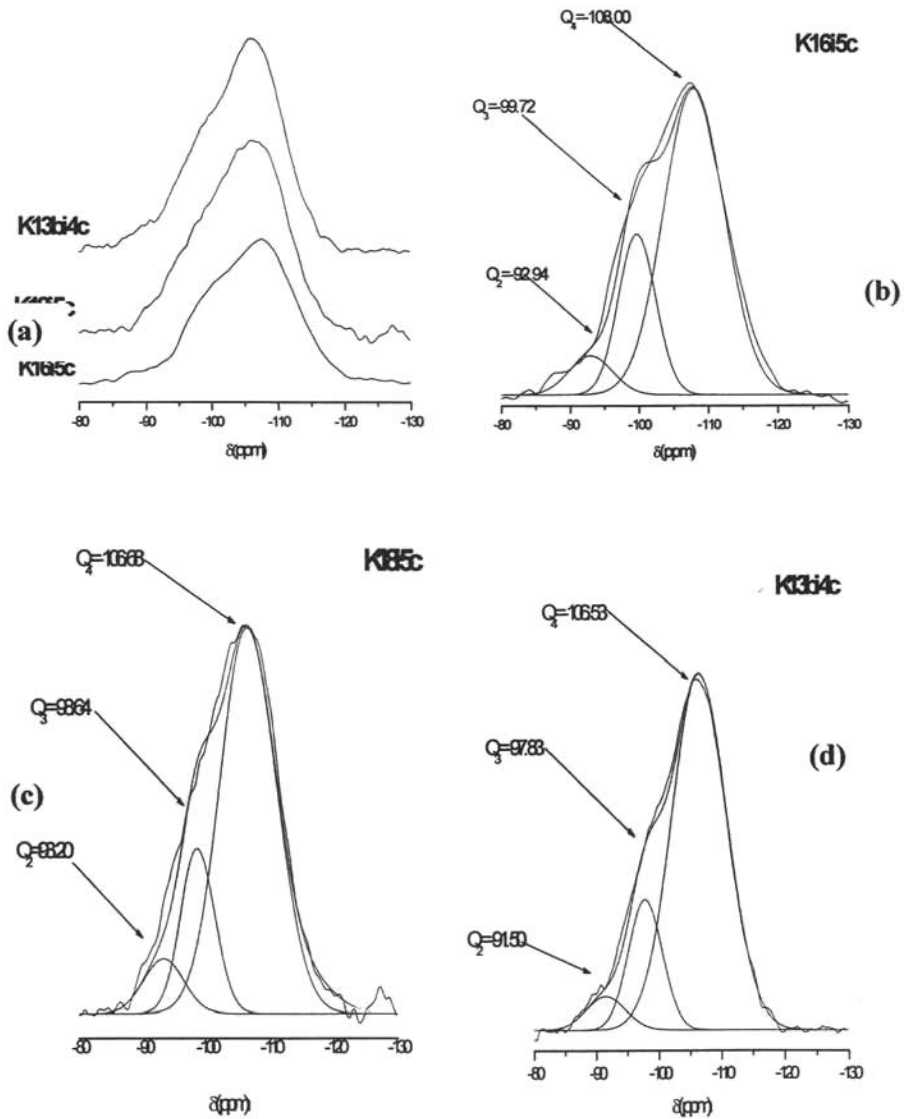
- Resonancia de  $^{29}\text{Si}$ .

Los sólidos analizados y mostrados en la figura 13 presentaron, en todos los casos, una señal amplia (de -80 a -130 ppm) y asimétrica por lo que se deduce que existe una contribución de diferentes especies. La deconvolución realizada reveló que las curvas exhiben bandas características para las diferentes especies reportadas para el silicio como se observa en figura 14. Los picos de las señales están centrados a 92-94 ppm, 97-99 ppm y 107-110 ppm que corresponden a ambientes  $\text{Q}_2$  ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$ ),  $\text{Q}_3$  ( $\text{Si}^*(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ) y  $\text{Q}_4$   $\text{Si}^*(\text{OSi})_4$  respectivamente.



**Figura 14.** Representación esquemática de los ambientes químicos encontrados para el silicio.

Donde los ambientes  $\text{Q}_2$  y  $\text{Q}_3$  son especies que forman grupos silanol que provienen del método de síntesis empleado y no de la hidratación ambiental



**Figura 13.** (a) Espectro  $^{29}\text{Si}$ -NMR para muestras K13bi4, K18i5c y K16i5c. (b-d) Deconvoluciones de las muestras del inciso (a).

A partir de los resultados obtenidos de la *deconvolución* de las curvas se pudo calcular el porcentaje de grupos hidroxilo (OH) presentes en los sólidos de acuerdo a la siguiente fórmula  $(2Q_2+Q_3)/(Q_2+Q_3+Q_4)$ . Se sabe que el sólido con mayor grado de condensación exhibirá el mayor porcentaje de grupos siloxanes o  $Q_4$  por lo que contendrá una menor cantidad de grupos OH's. Los resultados mostrados en la tabla 2 sugieren que el sólido que alcanzó el mayor grado de condensación es la muestra utilizada como referencia (K13b4ic) y por tanto contiene la menor concentración de grupos OH's. Es importante mencionar que a menor concentración de grupos OH's, el material tiende a deshidroxilarse menos (perder grupos OH's) confiriéndole estabilidad térmica e hidrotérmicamente al material, lo que lo hace más estable. Las muestras K18i5c y K16i5c exhiben una mayor concentración de grupos OH's en comparación con la K13bi4c como se observa en la tabla 2.

**Tabla 2.** Resultados de la deconvolución y % mol de grupos silanol calculados a partir de los espectros de  $^{29}\text{Si}$  NMR.

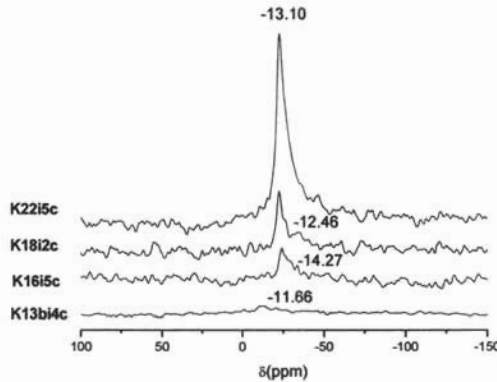
Muestra	% $Q_4$	% $Q_3$	% $Q_2$	SiOHcalc(mol%-Si)
*K13bi4c	77.15	17.55	5.28	28.1156231
K18i5c	73.96	18.67	7.35	33.3766753
K16i5c	70.47	22.87	6.65	36.1736174

\*Estándar de FSM-16

#### • Resonancia de $^{23}\text{Na}$ .

Los resultados de la resonancia de  $^{23}\text{Na}$  mostraron que los espectros presentaron una sola señal que aparece centrada entre 9-13 ppm para las muestras K18i5c y K16i5c. Para el sólido K13bi4c se observó una señal centrada en 11.66 ppm de muy poca intensidad (figura 15).

De acuerdo a la literatura [29] encontramos que el desplazamiento en la posición del pico se debe al diferente grado de hidratación de la muestra. Se ha encontrado además que existe una relación directa entre la intensidad del pico y el contenido de sodio de la muestra, por lo que bajos contenidos de sodio exhibirán una señal poco intensa [30].



**Figura 15.** RMN para  $^{23}\text{Na}$  de tres distintas muestras de FSM-16.

La presencia de sodio es un causante del colapso estructural del sólido a temperaturas de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , por lo que un bajo contenido del este asegura una mayor estabilidad estructural.

#### • Análisis de área superficial BET.

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos del área superficial determinada por el método de adsorción de  $\text{N}_2$ . En ésta se muestra que el área superficial medida en los sólidos varía entre los  $805$  y  $911\text{ m}^2/\text{g}$ , observándose además que existe una relación directa entre el área superficial y el espesor de pared confirmando lo mencionado por Galarneau [31] quién afirma que un espesor de pared delgado provoca una área superficial elevada y que a su vez el grosor de pared dependerá de las condiciones de síntesis y de pretratamiento.

**Tabla 3.** Área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ), Parámetro de celda ( $a_0$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ) y Espesor de pared ( $t$ ).

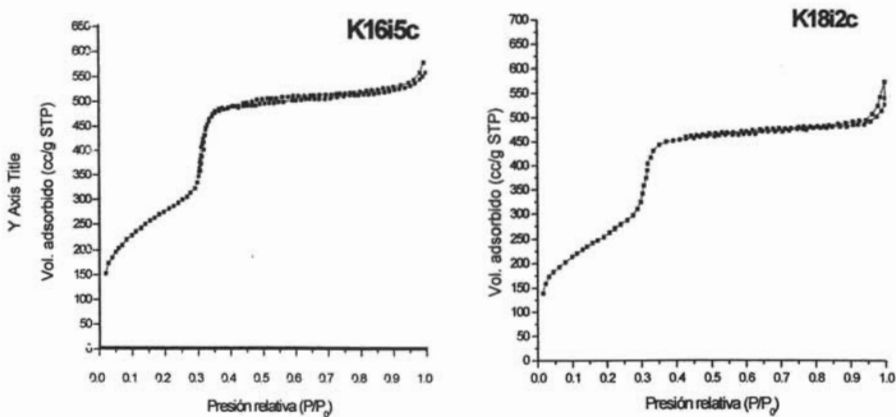
Muestra	$A_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$a_0$ ( $\text{Å}$ )	$V$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D$ ( $\text{Å}$ )	$t$ ( $\text{Å}$ )
K16i5c	<b>911</b>	40.76	0.77	33.94	8.52
K18i2c	<b>866</b>	42.46	0.71	34.81	9.39
<b>*K13bi4c</b>	<b>847</b>	<b>43.60</b>	<b>0.70</b>	<b>37.23</b>	<b>9.60</b>
K22i5c	<b>805</b>	44.30	0.67	35.90	10.2

\* Estándar de FSM-16

Los resultados mostraron que los cuatro sólidos tienen áreas superficiales semejantes, sin embargo la ligera disminución en área superficial que presentan concuerda con el ligero aumento en espesor de pared.

En la figura 16 se muestran las isotermas obtenidas para la adsorción de  $N_2$ , en ellas se observan dos inflexiones en la curva la primera entre  $0.25-0.4 P/P_0$ , este punto también es conocido como de condensación y la segunda inflexión más amplia que la anterior indica que las muestras tienen un buen orden estructural y buena distribución de poro.

Se observó que todas las muestras presentan una isoterma tipo IV según Brunauer [32] y que son características de materiales mesoporosos asociados con pequeñas cantidades de microporos, con estos resultados se comprueba la existencia de un compuesto mesoporoso después del tratamiento.



**Figura 16.** Isotermas de adsorción/desorción para las muestras de FSM-16 K16i5c y K18i2c.

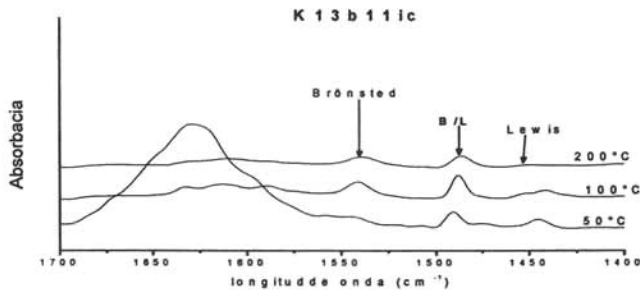
En las isotermas también se notó que éstas no presentan histéresis visibles por lo que el material presenta poros con un alto grado de uniformidad en todo el material ya que se sabe que la histéresis esta dada por el proceso de desorción provocada por la no uniformidad en los poros, es decir existe variación en la forma y tamaño de poros.

• **Espectrofotometría FT-IR para adsorción -desorción de piridina.**

Como ya se describió previamente el material FSM-16 no presenta propiedades ácidas de Brönsted y Lewis debido a que la estructura de esta es de carácter neutro, esto se comprobó realizando espectrofotometría FT-IR de adsorción-desorción de piridina sobre el material.

Los resultados obtenidos mostraron la débil presencia de tres picos característicos de acidez, un primer pico en el rango de  $1440 - 1460\text{cm}^{-1}$  atribuido a acidez tipo Lewis, un segundo pico en un rango de  $1490-1510\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la acidez tipo Lewis y Brönsted y la última señal en un rango de  $1560 - 1530\text{cm}^{-1}$  asignada a acidez tipo Brönsted, como se observa en la figura 17.

Las muestras fueron pre-tratadas a  $400^\circ\text{C}$  en vacío con el objetivo de desorber cualquier impureza en la muestra dejándose enfriar hasta temperatura ambiente. Posteriormente se adsorbió piridina en la muestra K13b11c (referencia de FSM-16) a temperatura ambiente, desorbiéndose a diferentes temperaturas tomándose una serie de 3 espectros a  $50$ ,  $100$  y  $200^\circ\text{C}$  según se muestra en la figura 15. Cabe mencionar que se tomó una lectura más a  $300^\circ\text{C}$  sin embargo ya no se observó señal alguna.



**Figura 17.** Espectro FT-IR de desorción de piridina para la muestra K13b11c a diferentes temperaturas.

**Tabla 4.** Cuantificación de acidez por el método de adsorción de piridina ( $\mu\text{moles/g}$ ) para la muestra K13b11c.

Temperatura $^\circ\text{C}$	50			100			200			300			400		
Acidez ( $\mu\text{moles/g}$ )															
Muestra	B	L	B/L	B	L	B/L	B	L	B/L	B	L	B/L	B	L	B/L
K13bi1c	2	6	0.33	11	5	2.22	7	1	7	0	0	-	0	0	-

Los resultados de acidez para la muestra se presentan en la tabla 4 observándose una baja concentración de sitios ácidos en el material mesoporoso silíceo. Se plantea que la baja acidez que llegaron a presentar estos materiales se debe principalmente a los OH's presentes en los grupos silanol y a algunos defectos estructurales en la red cristalina. Se sabe que los grupos silanoles presentes en la superficie son los responsables de la presencia de acidez tipo Brønsted y que es vista a una longitud de onda de 1540-1560  $\text{cm}^{-1}$ , es decir que para este caso se forma el enlace por puente de hidrógeno de un grupo silanol con la piridina. En cuanto a la acidez tipo Lewis se observó que el pico presente a longitud de onda 1440  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la coordinación del par de electrones de la piridina con algún silicio deficiente de electrones.

### **3.3 Resumen de caracterización de FSM-16**

Los resultados de los cuatro sólidos preparados mostraron características similares, como era de esperarse, puesto que fueron sintetizadas a las mismas condiciones. Los patrones de difracción de rayos X presentan índices  $d_{(100)}$ ,  $d_{(110)}$ ,  $d_{(200)}$  y estos corresponden a materiales con un arreglo de poro hexagonal. También se encontró por difracción de rayos X que el parámetro de celda hexagonal varía levemente de una muestra a otra.

Se aprecia, en cuanto a características texturales se refiere, que el área específica de estos materiales oscila entre los 805 y 911  $\text{m}^2/\text{g}$ , teniendo un diámetro de poro promedio de 35 Å y espesores de pared de aproximadamente 9 Å. Además se comprobó que existe una relación directa entre el espesor de pared de poro y área superficial, ratificando lo mencionado en la literatura donde se menciona que a menor espesor de pared de poro mayor será el área superficiales de los materiales.

Los resultados de resonancia magnética nuclear mostraron, en cuanto al estudio del núcleo de silicio, la presencia de 3 diferentes ambientes químicos para el silicio: Q<sub>2</sub> (Si\*(OSi)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), Q<sub>3</sub> (Si\*(OSi)<sub>3</sub>(OH)) y Q<sub>4</sub> Si\*(OSi)<sub>4</sub>. Se pudo apreciar además que los grupos Q<sub>4</sub> están presentes en porcentajes mayores al 70 % por lo que podemos decir que el grado de condensación alcanzado por la sílice es elevado lo que implica una buena estabilidad térmica. Por resonancia de <sup>23</sup>Na se observó una señal poco intensa lo que indica que la mayor parte de los cationes Na<sup>+</sup> son intercambiados por el HDTA<sup>+</sup> (surfactante) durante el proceso de intercambio iónico. Por FT-IR se pudo poner en evidencia la baja acidez que por sí mismos presentan los materiales silícicos, ya que a 300 °C no se observa señal alguna, por lo que la acidez media y fuerte no está presente en estos materiales y que la poca acidez que presentan se debe esencialmente a la presencia de grupos silanol (acidez Brønsted) y a defectos en red cristalina (acidez Lewis).

### **3.4 MODIFICACIÓN E IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE FSM-16 con aluminio**

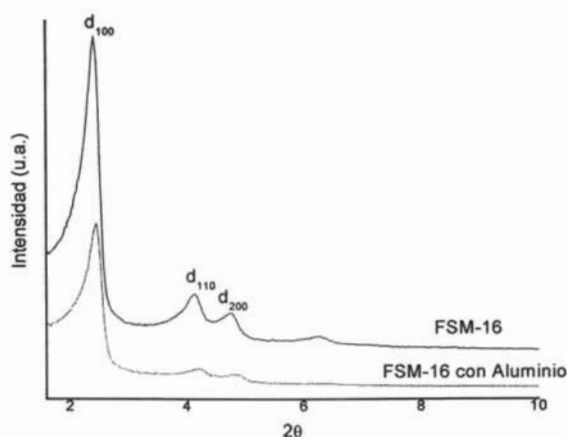
#### **Modificación de FSM-16 con aluminio**

La introducción del aluminio tuvo como finalidad incrementar la estabilidad del material y a su vez proporcionarle acidez.

#### **Caracterización**

Los resultados de caracterización mostraron por DRX que el sólido presentó las tres señales como se observa en la figura 18, que corresponden a un arreglo hexagonal, aunque la banda d<sub>100</sub> ésta es más ancha que la FSM-16 sin modificar. La señal aparece a  $2\theta = 2.42$  para una distancia interplanar de 4.02 nm, lo cual implica que el arreglo hexagonal es menos ordenado que los materiales originales de FSM-16, por otra parte los parámetros de celda de poro y espesor de pared sufrieron un incremento de 4 Å, lo que demuestra que la incorporación de aluminio causa ensanchamiento de la pared de poro dando así una mayor estabilidad, pero disminuyendo el área superficial.

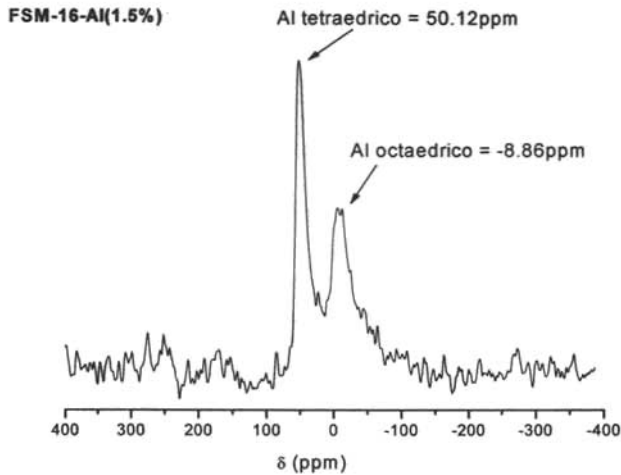




**Figura 18.** Difractograma de FSM-16 modificada con 1.5% Al in-situ.

El análisis de texturas dio como resultado un área superficial de  $682\text{m}^2/\text{g}$ , un diámetro de poro de  $30.89\text{ \AA}$ , un espesor de pared de  $10.93\text{ \AA}$  y un volumen mesoporoso de  $0.52\text{cm}^3/\text{g}$ . Evaluando estos resultados junto con los obtenidos en DRX se puede decir que al aluminio incorporado no altera de una manera notable la estructura hexagonal. La disminución de área superficial es congruente con el aumento en espesor de pared y la disminución del diámetro de poro provocado por la incorporación de aluminio, con lo cual se puede sugerir una estabilidad provocada por el espesor de pared.

Por resonancia magnética nuclear para  $^{27}\text{Al}$  (figura 19) se detectó la presencia de dos especies de aluminio, el pico que aparece centrado a  $50.12\text{ ppm}$  corresponde al aluminio en coordinación tetraédrica y el aluminio octaédrico apareció centrado en  $-8.86\text{ ppm}$ .

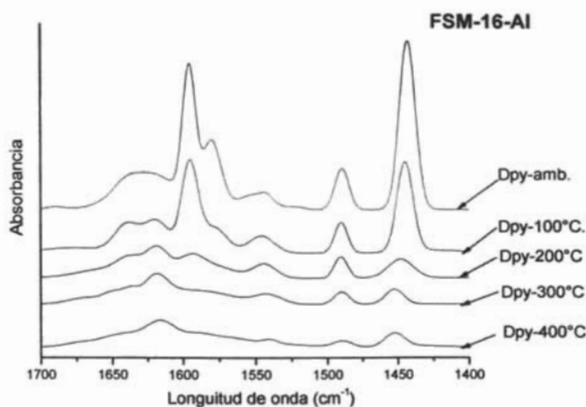


**Figura 19.** RMN de  $^{27}\text{Al}$  para FSM-16 con 1.5% p/p de Al

La introducción del aluminio tiene dos importantes repercusiones en las propiedades de los sólidos. En primer lugar se ha reportado [36] que el aluminio tetraédrico aumenta la estabilidad estructural al sustituirse por un silicio en la red cristalina además de causar un engrosamiento de la pared de poro, ya que el enlace entre el aluminio-oxígeno tiene una mayor longitud, mientras el aluminio octaédrico proporciona acidez tipo Lewis por estar solo sobre la superficie del material.

El aluminio tetraédrico ( $\text{AlO}_4$ ) se forma por sustitución isomórfica entre el silicio y aluminio en el momento de la impregnación y el aluminio octaédrico ( $\text{AlO}_6$ ) se presenta sólo cuando el material modificado con aluminio se lleva a calcinación por arriba de  $400^\circ\text{C}$  provocando la migración del aluminio estructural hacia la superficie.

La adsorción de piridina puso en evidencia (figura20) la presencia de acidez tipo Lewis provocada por el aluminio octaédrico que forma un enlace coordinado con la piridina, así como la presencia de acidez tipo Brønsted causada por la presencia de los grupos silanol de la estructura del FSM-16.



**Figura 20.** Espectro de desorción de piridina para FSM-16 modificada con aluminio 1.5% p/p a diferentes temperaturas.

En resumen se observó que el aluminio incorporado en FSM-16 preserva en gran parte el arreglo hexagonal y el área superficial, adquiriendo principalmente acidez tipo Lewis dada por el aluminio octaédrico e incrementando además el espesor de pared, lo que sugiere un incremento en la estabilidad por el aluminio tetraédrico.

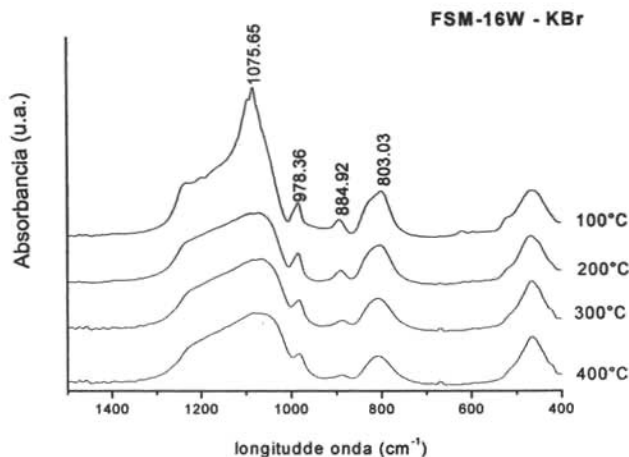
### **3.5 IMPREGNACION DEL W-HPA SOBRE FSM-16**

#### **3.5.1 Consideraciones**

En el capítulo anterior se estudiaron las propiedades de los materiales mesoporosos FSM-16. Se puso en evidencia la poca acidez de estos materiales los cuales solo presentan acidez débil. Como nuestro objetivo es aplicar estos materiales mesoporosos en la reacción de isomerización de n-hexano, necesitamos materiales con acidez, por lo que se procedió a introducir el ácido tungstosfórico (W-HPA) mediante el método de impregnación utilizando dos diferentes disolventes. A continuación se presentan la caracterización de algunos de los materiales obtenidos por el método de impregnación utilizando metanol y agua destilada como disolvente.

En la literatura se encontraron varios trabajos en los cuales el HPA es impregnado sobre diferentes soportes, Marme y colaboradores [34] trabajaron con HPA del 13 al 53 % sobre una arcilla activada encontrando la mayor conversión en la isomerización del n-butano con el catalizador impregnado al 53%. Por otro lado Okuhara [35] obtuvo conversiones superiores al 85 % al utilizar el ácido tungstofosfórico y tungstosilícico másico en la reacción de alquilación del 1,3,5-trimetilbenceno.

Del estudio bibliográfico realizado se observó que el HPA es impregnado en porcentajes elevados por lo que se decidió impregnar 0.068mmol de HPA como primer paso, sin embargo los resultados obtenidos no detectaron acidez Bronsted y Lewis por arriba de 200°C, por lo que se decidió impregnar 0.138 mmol de HPA, esta muestra fue analizada por FT-IR utilizando la técnica de la pastilla (KBr), el objetivo fue el de comprobar que la estructura Keggin característica de los heteropoliácidos se mantuviera ya que ésta es la que genera la acidez. Se elevó la temperatura para determinar hasta donde se podía calentar la muestra para mantener acidez sin descomponer el heteropoliácido impregnado sobre FSM-16.



**Figura 21.** Espectro FT-IR de FSM-16 impregnada con 0.138mmol de W-HPA y diluida con KBr.

Los resultados mostrados en la figura 21 exhiben cuatro señales a 803, 884, 976 y 1075  $\text{cm}^{-1}$  características y coinciden con los espectros reportados en la literatura para la estructura Keggin del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  [33]. La banda ubicada en 1075  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración entre P-O<sub>a</sub>, la banda localizada en 976  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración W-O<sub>d</sub>, la banda detectada en 884  $\text{cm}^{-1}$  responsable de la vibración W-O<sub>b</sub>, la banda 803 es provocada por la vibración W-O<sub>c</sub>-W y la banda presente en 470  $\text{cm}^{-1}$  no esta reportada en la bibliografía.

Estas señales disminuyen de intensidad conforme aumenta la temperatura, pero se observó que aun a 400°C se pueden distinguir las bandas. Esto indica que la estructura Keggin es conservada cuando se impregna sobre FSM-16.

### 3.5.2 IMPREGNACIÓN DEL W-HPA EN METANOL SOBRE FSM-16

Se impregnaron y analizaron cinco diferentes sólidos con ácido tungstofosfórico (tabla 5), dos de ellas modificadas in-situ con fluor y otro con W-HPA, el tercero modificado via impregnación con aluminio y los últimos dos sin modificaciones utilizando metanol como disolvente. Las muestras fueron evaluadas utilizando las técnicas de FT-IR, difracción de rayos X, área superficial BET y resonancia de  $^{31}\text{P}$ . A continuación se presentan los resultados obtenidos.

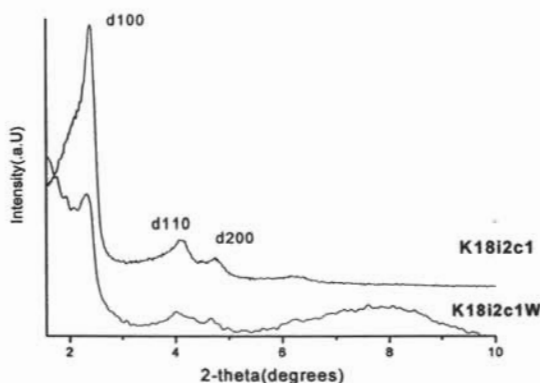
**Tabla 5.** Muestras analizadas

Muestra	Precursor a impregnar	mmol de W-HPA
K18i2c1W	FSM-16	0.138
K20ai1c2W	FSM-16 conteniendo W in-situ	0.138
K18i2c1AlW	FSM-16 conteniendo Al	0.138
K15i1c2W	FSM-16 conteniendo F in-situ	0.138
K18i6cW	FSM-16	0.276

### 3.5.3 Caracterización

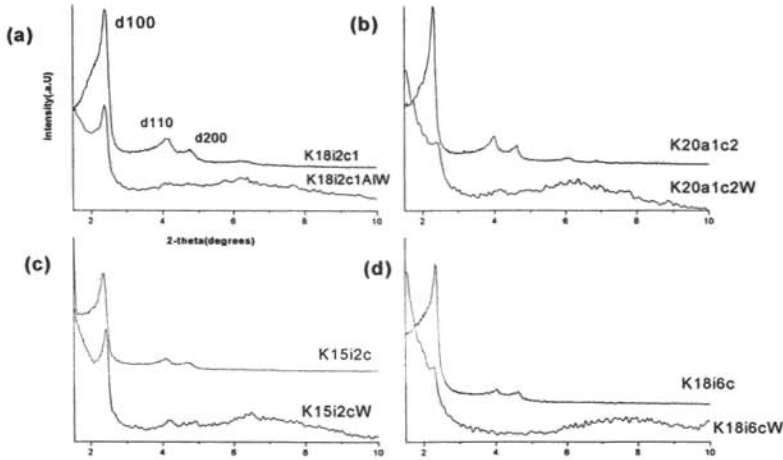
#### • Difracción de rayos X

Los sólidos fueron analizados por difracción de rayos X observándose en todos los casos que la intensidad del pico  $d_{100}$  disminuye drásticamente respecto de las muestras no impregnadas, lo que nos indica un desarreglo parcial de la estructura. En la figura 22 se observa que la muestra FSM-16 impregnada con W-HPA conservó los tres picos de difracción aunque la intensidad y la definición disminuyeron respecto al mismo material sin impregnar. También se observó que el material impregnado presenta una señal amplia que va de  $2\theta = 6 - 9^\circ$  lo cual puede ser indicio de una aglomeración del ácido sobre la superficie del material.



**Figura 22.** Espectro de DRX para FSM-16 impregnado con 0.138mmol W-HPA.

La figura 23 exhibe los resultados de DRX para las otras muestras en donde se observa que los sólidos K151lcW (**fig. 23c**) y K181lcAlW (**fig. 23a**) conservaron los tres picos de difracción con una menor intensidad respecto del mismo material sin impregnar, en tanto que en las muestras K1816cW (**fig. 23d**) y K20ai2cW (**fig.23b**) el pico de difracción  $d_{100}$  presentan una intensidad muy baja y las señales  $d_{110}$  y  $d_{200}$  se traslapan, excepto en el caso de la muestra K1816cw, en la cual desaparecen estas dos reflexiones. Este desvanecimiento se explica por el mayor porcentaje de W-HPA impregnado lo cual repercute en un mayor desarreglo de la estructura, respecto de las otras muestras.



**Figura 23.** Espectros DRX para FSM-16 (a) modificada con Al in-situ, (b) modificado con W-HPA in situ, (c) modificada con fluoruro de amonio, (d) impregnada con 0.276mmol de W-HPA.

Los parámetros de celda (tabla 6) obtenidos a partir de la difracción de rayos X para las diferentes muestras después de impregnar el W-HPA, mostraron un incremento esto muy probablemente debido a que los iones  $[PWO_{40}]^{3-}$  tienden a ocupar los poros del FSM-16 haciendo que la distancia interplanar entre los poros aumente debido al desarreglo provocado por la impregnación.

**Tabla 6.** Comparación del parámetro de red ( $a_0$ ) antes y después de impregnar con HPA los diferentes sólidos ( $a_0$  calculado a partir de los resultados de DRX).

Muestra FSM-16	$a_0$ antes de impregnar (nm)	$a_0$ después de impregnar (nm)
K18i2c1W	4.24	4.31
K18i2c1AlW	4.35	4.53
K20ai2cW	4.09	4.24
K15i2cW	4.11	4.21
K18i6cW	4.29	4.50

### • Área superficial BET

Los resultados obtenidos del área superficial B.E.T (tabla 7) mostraron una disminución del área superficial, volumen mesoporoso y diámetro de poro, mientras el espesor de pared aumento en los sólidos analizados respecto a las muestras antes de la impregnación (tabla 8).

**Tabla 7.** Área superficial ( $A_{BET}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ) y Espesor de pared ( $t$ ) de las muestras impregnadas con HPA.

Muestra	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V$ ( $cc/g$ )	$D$ ( $\text{Å}$ )	$t$ ( $\text{Å}$ )
K18i2c1W	310	0.26	27.3592	17.18
K18i2cAlW	275	0.21	25.49	19.33
K20ai2cW	318	0.24	23.3883	17.38
*K15i1cW	362	0.23	26.52	18.38
*K18i6cW	146	0.054	15.42	30.43

\*El área superficial BET fue calculada a partir de la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) obtenida en DRX y utilizando la ecuación de Di Renzo suponiendo un volumen mesoporoso ver anexo 2.

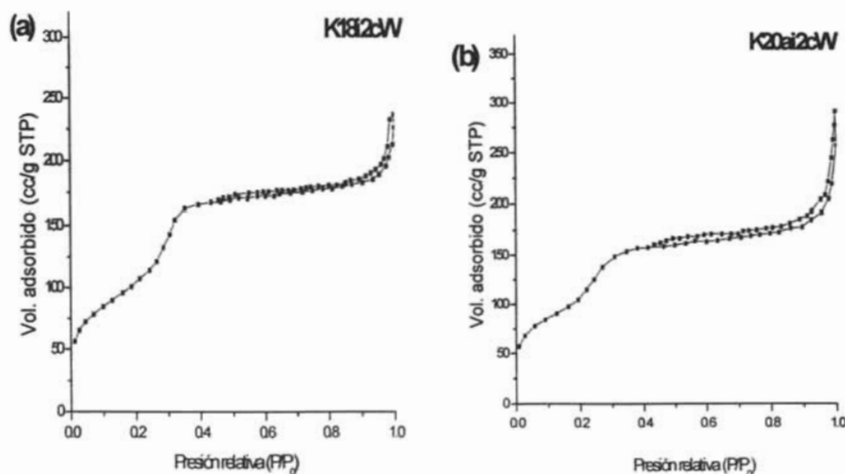
**Tabla 8.** Área superficial ( $A_{BET}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ) y Espesor de pared ( $t$ ) de las muestras FSM-16.

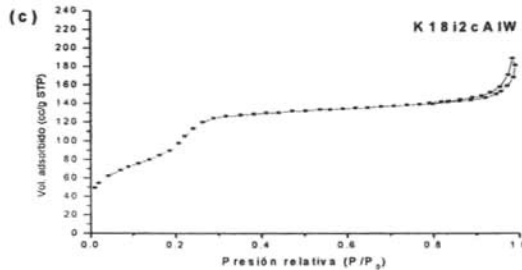
Muestra	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V$ ( $cc/g$ )	$D$ ( $\text{Å}$ )	$t$ ( $\text{Å}$ )
K18i2c	866	0.71	34.37	9.39
K20ai2c	865	0.73	40.17	9.61
K15i1c	604	0.37	29.65	13.80
K18i6c	866	0.73	36.52	9.33



En las tablas 7 y 8 se observó que el espesor tiene una relación directa con el diámetro y el área superficial. Para las muestras impregnadas con 0.138 mmol de W-HPA el espesor de pared aumentó casi el doble en tanto que para la muestra con 0.276 mmol de W-HPA estos parámetros se elevaron al triple. Esta misma tendencia se observó en el diámetro de poro el cual disminuyó en unos 7-12 Å para las muestras con 0.138 mmol de W-HPA y 20 Å para 0.276 mmol de W-HPA. Referente al área superficial los resultados mostraron que los sólidos impregnados solo mantienen entre un 15-35 % del área inicial. Es interesante notar que la introducción de fluor antes de impregnar W-HPA provoca un aumento en el espesor de pared, lo cual se traduce en un aumento en la estabilidad del material, el cual se verifica después de la impregnación mostrando un menor desarreglo estructural.

En lo que a las isotermas se refiere, se observó que la muestra que solo tiene impregnado 0.138mmol W-HPA (**fig. 24a**) y el sólido impregnado con 1% p/p de Al y con W-HPA (**fig. 24c**) presentaron un punto de inflexión más definido y con mayor amplitud que la muestra impregnada con W-HPA in si-tu y posteriormente con W-HPA (**fig.24e**).



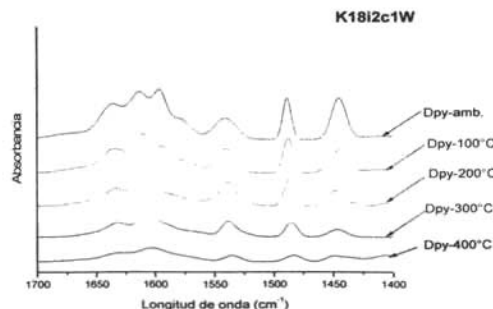


**Figura 24.** Isotermas de adsorción/desorción de  $N_2$  para (a) FSM-16 con 0.138mmol W-HPA, (b) FSM-16 modificada con W-HPA in situ, (c) FSM-16 modificada con aluminio in situ.

#### • Espectrofotometría FT-IR.

A las muestras impregnadas se les adsorbió piridina y se analizaron por FT-IR. Los resultados obtenidos pusieron en evidencia la existencia de sitios ácidos de Brönsted y Lewis, como se muestra en la figura 25 en la cual se observaron varias señales a diferentes longitudes de onda. El pico correspondiente a los sitios ácidos de Brönsted se localizó a  $1545\text{ cm}^{-1}$ , la curva cuya longitud de onda es asociada a los ácidos de Lewis se presentó a  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Y entre  $1475$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$  se observó otra banda asignada a la combinación de sitios Lewis y Brönsted además tres señales a  $1580$ ,  $1595$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  las cuales no se consideran significativas para la cuantificación de acidez Lewis y Brönsted.

En la tabla 1 se presentan los resultados de la cuantificación de los sitios Brönsted y Lewis para las muestras a distintas temperaturas de desorción de piridina.



**Figura 25.** Espectro de desorción de piridina para la muestra K18i2c1W impregnada con 0.138 mmol de W-HPA disuelto en metanol a diferentes temperaturas.

**Tabla 9.** Densidad ( $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ ) de sitios Brönsted y Lewis calculada a partir de las diferentes temperaturas de desorción de piridina para los diferentes materiales mesoporosos FSM-16 impregnados con HPA.

Temperatura	50 °C		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
K18i2c1W	0.49	0.97	0.44	0.52	0.45	0.29	0.28	0.19	0.15	0.10
K20ai1c2W	0.66	2.05	0.66	1.02	0.60	0.48	0.33	0.22	0.13	0.08
K18i2c1AIW	0.16	0.64	0.40	0.27	0.47	0.15	0.32	0.12	0.18	0.10
K15i1c2W	0.57	1.26	1.43	0.92	0.96	0.62	1.04	0.28	0.70	0.13
K18i6cW	2.73	0.90	3.59	0.30	3.78	0	2.98	0	1.52	0

**Tabla 10.** Relación de sitios Brönsted/Lewis a diferentes temperaturas de desorción de piridina.

Muestra	B/ L ( $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ )				
	50 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
K18i2c1W	0.5	0.84	1.54	1.52	1.5
K20ai1c2W	0.32	0.65	1.23	1.51	1.67
K18i2c1AIW	0.26	1.48	3.04	2.78	1.84
K15i1c2W	0.45	1.55	1.56	3.73	5.43
K18i6cW	3.03	11.9	-	-	-

Los resultados en las tablas 9 y 10 muestran que la densidad de sitios tanto Brönsted como Lewis disminuye al aumentar la temperatura de desorción en los sólidos K18i2c1W y K20ai1c2W, mientras en las muestras, K18i2c1AIW y K15i1c2W, la densidad de sitios Lewis también disminuyó con la temperatura mientras que la densidad de sitios Brönsted incrementó al doble de su valor original a temperaturas de 50 a 100 °C para luego disminuir. Se aprecia además que a partir de 200 °C la densidad de sitios Brönsted es superior a la de los Lewis. El fenómeno observado donde el acidez Brönsted se incrementa al aumentar la temperatura de 50° a 100° y de 100° a 200° C es atribuido a la alta concentración de moléculas de piridina que sufren una fisorción con grupos silanoles no ácidos localizados en la vecindad de los sitios Brönsted, esto causa efecto de perturbación modificando la posición e intensidad de la banda en  $1550\text{ cm}^{-1}$  asociada a acidez Brönsted

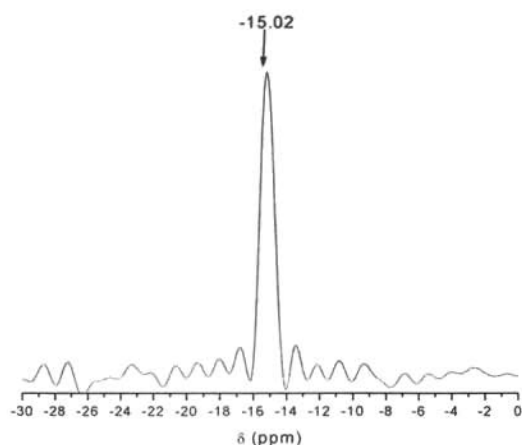
Cabe resaltar que la muestra K18i6cW impregnada con 0.276mmol presentó la mayor concentración de acidez Brönsted y la menor concentración de acidez Lewis de todas las muestras analizadas. Esto se explica debido a que la concentración de ácido tungstofosfórico es mayor a la que presentan las demás muestras por lo que tiene mayor acidez Brönsted que es la acidez característica del ácido. Se sugiere para este caso que una mayor concentración de ácido provoca una menor dispersión sobre el soporte, lo que ocasiona una aglomeración y desarreglo estructural.

Si consideramos que los sitios débiles se presentan a 200 °C, los medios a 300 °C y los fuertes a los 400 °C, podemos entonces afirmar que la densidad de sitios disminuye en el siguiente orden: débiles>medios>fuertes. El sólido K15i1c2W conteniendo F in-situ presentó una de la más alta densidad de sitios Brönsted y Lewis en las 3 regiones, seguido por K18i2c1AlW conteniendo Al in-situ.

La introducción de aluminio y fluor provocaron un aumento en la densidad de sitios Brönsted en tanto que el W-HPA in-situ no causó un cambio perceptible.

- **Resonancia magnética nuclear para  $^{31}\text{P}$ .**

Las muestras analizadas por resonancia magnética nuclear  $^{31}\text{P}$  mostraron señales intensas a un desplazamiento de entre 14.5 -15.7 ppm (figura 26), estos desplazamientos según la literatura corresponden al anión  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  del heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  impregnado sobre sílice. Según Lafevvre [37], este ión tiene una interacción débil con la superficie de la sílice lo que lo hace conservar la estructura Keggin.



**Figura 26.** Espectro de NMR  $^{31}\text{P}$  de la muestra FSM-16 impregnada con 0.138mmol de W-HPA disuelto en metanol.

### **3.6 IMPREGNACIÓN DE W-HPA EN AGUA SOBRE FSM-16**

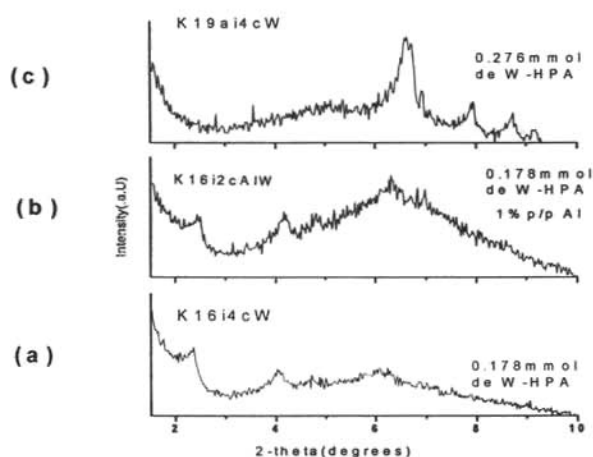
Se impregnaron y analizaron seis diferentes sólidos (para tres de ellos se utilizó 5 ml de agua destilada en la impregnación, mientras los tres restantes se impregnaron utilizando 100 ml agua destilada). Las muestras fueron caracterizadas utilizando las técnicas de FT-IR, difracción de rayos X, área superficial BET y resonancia de  $^{31}\text{P}$ . A continuación se presentan los resultados obtenidos.

<b>Muestra</b>	<b>Precursor a impregnar</b>	<b>ml de agua</b>	<b>mmol de W-HPA</b>
K16i4cw	FSM-16	5	0.138
K16i2cAlW	FSM-16 conteniendo Al impregnado	5	0.138
K19ai4cW	FSM-16 conteniendo Al in-situ	5	0.276
K15i4cW	FSM-16 conteniendo F in-situ	100	0.138
K18i6cW	FSM-16	100	0.138
K16i5c1-3W	FSM-16	100	0.276

### 3.6.1 Caracterización

- Difracción de rayos X

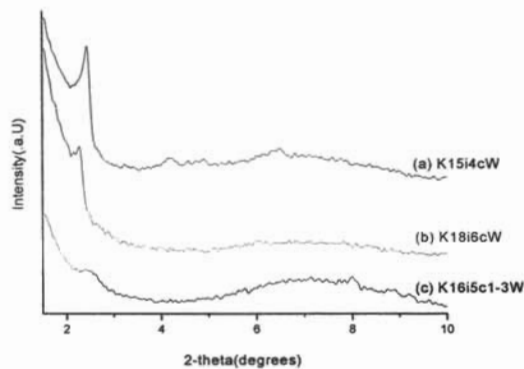
Los difractogramas obtenidos para los distintos sólidos mostraron que aquellas muestras de FSM-16 modificadas con aluminio y las FSM-16 impregnadas utilizando únicamente 5 mililitros de agua destilada presentaron difractogramas en los que existen unas señales que van de  $2\theta = 4-10^\circ$  y que son más intensas que en el método de impregnación con metanol. Para la muestra que contiene 0.276 mmol de W-HPA se tiene la presencia de tres señales más a  $2\theta = 6.65, 7.94$  y  $8.73^\circ$ . Los difractogramas se muestran en la figura 27.



**Figura 27.** Espectros de difracción de rayos X. (a) FSM-16 impregnada con 0.178 mmol de HPA, (b) FSM-16 modificada con aluminio e impregnada con 0.178 mmol de HPA, (c) FSM-16 impregnada con 0.278mmol de W-HPA. Todas impregnadas en 5 mL de agua destilada.

De los resultados de DRX, se observó que la muestras preparadas utilizando 5 ml de agua destilada como disolvente presentaron patrones de difracción que no coinciden en su totalidad con aquellos materiales que tienen arreglo hexagonal; los sólidos que contienen 0.178mmol de ácido y los que contienen aluminio presentaron una señal  $d_{100}$  de poca intensidad comprendida entre  $2\theta = 2.37 - 2.46^\circ$ , lo cual indica que el material aun presentaba una cierta estructura con un alto grado de desorden. Las señales que aparecen

después de 4° lo cual se debe a la formación de una nueva especie del tipo  $\text{Na}_{0.16}\text{Al}_2\text{N}_{4.26}\text{Si}_{60.6}\text{O}_{126.41}$  como así lo demostrará un análisis posterior de DRX y que pudo ser provocado por el volumen de agua utilizado para la impregnación, originando además la aglomeración del ácido en ciertas zonas del sólido resultando en un material no homogéneo. Por lo que se puede decir que los materiales con 0.276mmol de W-HPA causan la pérdida casi total de la estructura, ya que en DRX no se presentó la señal  $d_{100}$ . Por otra parte los sólidos impregnados con 100 ml de agua destilada mostraron difractogramas que presentan sólo una señal  $d_{100}$  débil y sólo el sólido FSM-16 modificado con F in-situ presentó los tres picos de difracción con una baja intensidad (figura 28) correspondientes a un arreglo hexagonal.



**Figura 28.** DRX (a) FSM-16 modificada con F in-situ, (b) FSM-16 sin modificar [(a-b) impregnadas con 0.138mmol W-HPA], (c) FSM-16 impregnada con 0.276mmol de W-HPA. Todas las muestras impregnadas en 100ml agua destilada.

Se observó que el material con 0.276 mmol de W-HPA presentó la señal  $d_{100}$  con muy baja intensidad, mientras el FSM-16 con 0.138 mmol conteniendo flúor in-situ exhibió una mayor definición e intensidad de las señales además de presentar los 3 picos característicos del arreglo hexagonal lo que presumiblemente indica que el ácido fue bien dispersado. La conservación de la estructura la atribuimos a la presencia del flúor.

Se sabe que la destrucción de la estructura se lleva a cabo por la hidroxilación de grupos siloxane ( $\text{SiOSi} + \text{H}^+\text{OH}^- \leftrightarrow \text{SiOH} + \text{HOSi}$ ) por lo que si el flúor ocupa algún lugar en la

estructura (pudiendo reemplazar algún OH<sup>-</sup> de un grupo silanol) no se va a dar la hidroxilación en presencia de agua confiriéndole además de estabilidad, propiedades hidrófobas al material.

En base a los resultados obtenidos por DRX se decidió continuar el análisis solo a los sólidos impregnados utilizando 100mL de agua destilada como disolvente, la razón es el que los sólidos impregnados en 5mL de agua destilada presentan según el análisis de DRX un material mal disperso y con un elevado grado de colapso.

#### • Área superficial BET

Los resultados obtenidos del área superficial B.E.T (tabla 11) mostraron una disminución del área superficial, volumen mesoporoso y diámetro de poro, mientras el espesor de pared aumento en los sólidos analizados respecto a las muestras antes de la impregnación.

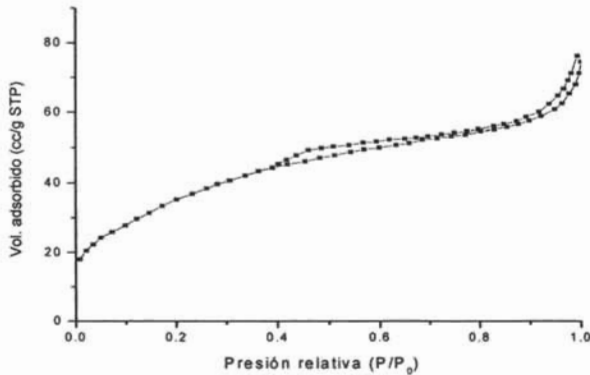
Los resultados mostraron la misma tendencia observada en la impregnación utilizando metanol como disolvente.

**Tabla 11.** Resultados de análisis BET después de la impregnación; Área superficial ( $A_{BET}$ ), Volumen mesoporoso ( $V$ ), Diámetro de poro ( $D$ ), Espesor de pared ( $t$ ) y distancia interplanar  $a_0$ .

Muestra	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V$ (cc/g)	$D$ (Å).	$t$ (Å).	$a_0$ (Å)
*K18i6c1W	340.78	0.22	26.88	19.34	44.88
*K15i4cW	366.35	0.22	25.01	17.99	41.75
K16i5c1-3W	110.57	0.05	27.05	28.02	41.58

\*El área superficial BET fue calculada teóricamente utilizando la distancia interplanar ( $d_{100}$ ) obtenida en DRX empleando la ecuación de Di Renzo. Se plantea un volumen mesoporoso teórico ver anexo 2.





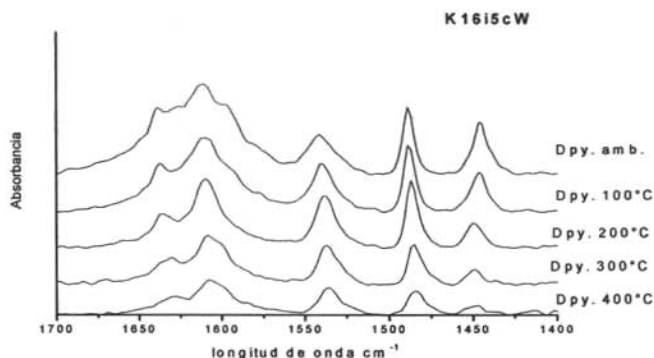
**Figura 29.** Isoterma BET. Para FSM-16 impregnada con W-HPA utilizando agua como disolvente.

En la figura 29 se observa la isoterma para FSM-16 impregnada con W-HPA en agua destilada. Aquí se observó que la forma de la curva es todavía similar a la isoterma tipo IV según Brauner, pero la histeresis que se presenta aquí tiene la forma tipo II según De Boer [38], que corresponde a poros en forma de capilares abiertos donde el radio interno de los poros puede ser de diferente tamaño, presentándose también poros en forma de botella.

Los resultados mostraron que el material después de la impregnación con agua comienza a destruirse convirtiéndose en un material menos ordenado.

#### • Espectrofotometría FT-IR

Los sólidos fueron analizados por desorción de piridina FT-IR bajo las mismas condiciones que se establecieron para las muestras impregnadas utilizando metanol como disolvente. Los espectros resultantes muestran que el material posee acidez Brønsted ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) y Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ), estos picos aparecen a las mismas longitudes reportadas. En la tabla 12 se muestran los resultados obtenidos y en la figura 30 se muestra a manera de ejemplo el espectro de adsorción de piridina para la muestra K16i5cW.



**Figura 30.** Espectro FT-IR de adsorción de piridina para la muestra K16i5cW impregnada con 0.138mmol de W-HPA utilizando agua como disolvente.

**Tabla 12.** Densidad ( $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ ) de sitios Brønsted y Lewis calculada a diferentes temperaturas de desorción de piridina para los diferentes materiales mesoporosos FSM-16 modificados.

Temperatura	50 °C		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C	
	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
<b>K18i6c1W</b>	0.06	1.88	0.14	0.68	0.11	0.15	0.03	0.05	0.03	0
<b>K15i4cW</b>	0.15	1.31	0.28	0.27	0.40	0.07	0.38	0.02	0.28	0
<b>K16i5c1-3W</b>	0.52	0.7	2.39	0	1.64	0	1.53	0	1.23	0

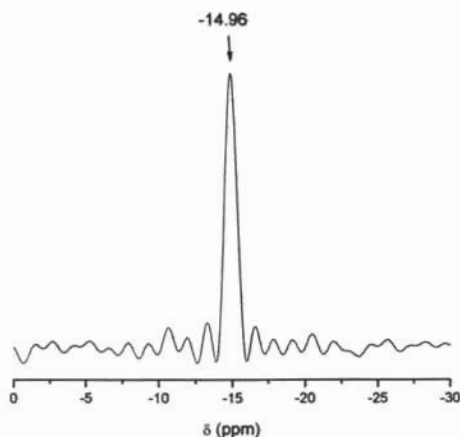
**Tabla 13.** Relación de sitios Brønsted/Lewis a diferentes temperaturas de desorción de piridina

Muestra	B/ L ( $\mu\text{moles}/\text{m}^2$ )				
	50 °C	100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
<b>K18i6c1W</b>	0.03	0.20	0.74	1.05	-
<b>K15i4cW</b>	0.11	1.03	5.71	19	-
<b>K16i5c11-3W</b>	0.71	-	-	-	-

Los resultados mostraron que la densidad de sitios Brønsted tendió a aumentar y al llegar a 200°C disminuyeron gradualmente, no así los sitios Lewis que disminuyeron gradualmente al aumentar la temperatura. Se observó además que la densidad de sitios Brønsted y Lewis es menor a la encontrada en la impregnación utilizando metanol como disolvente. Así mismo los sitios Lewis se perdieron totalmente a 400° C en todos los casos.

#### • Resonancia magnética nuclear para $^{31}\text{P}$

El espectro de resonancia magnética para  $^{31}\text{P}$  en la figura 31 prácticamente es el mismo que el obtenido en impregnación con metanol. El desplazamiento entre -14.8 y -15.0 ppm se asigna al anión  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  del heteropoliácido  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , constatando la presencia del anión en la estructura.



**Figura 31.** Resonancia para  $^{31}\text{P}$  para las muestras impregnadas con W-HPA.

Por otra parte se ha reportado [39] que el desplazamiento en el que se encuentra ubicado el fósforo es característico de una interacción entre sílica soportada con ácido tungstofosfórico del tipo electrostático.

Según la literatura [40] el ácido tungstofosfórico disuelto en agua presentara un pH entre 1.5 – 2 cuando éste es impregnado sobre un soporte silícico ocurrirá que durante el contacto entre la solución y el soporte se dará la formación de grupos silanol (Si-O-H) y éstos tendrán una interacción electrostática con el anión  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ , lo que provoca una interacción electrostática que reducirá la generación de acidez.

Kozhevnikov y colaboradores [41], encontraron que los ácidos tungstofosfórico y tungstosilícico retienen su estructura tipo Keggin cuando éstos son soportados sobre carbón utilizando soluciones concentradas. Cuando se utilizaron bajas concentraciones encontraron que se da una descomposición parcial del ácido tungstofosfórico, la cual probablemente es debida a la depolimerización de las especies  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  en iones del tipo  $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ , los cuales a su vez se pueden descomponer en  $[PW_9O_{34}]^{9-}$  en la solución acuosa utilizada para impregnar el soporte.

La estabilidad de los heteropolianiones de estructura tipo Keggin en solución acuosa está directamente relacionada con el pH [42,43]. La fuerza con la que el ácido tungstofosfórico es adsorbido es mayor que la presente en el ácido tungstosilícico, lo cual se explica mediante la interacción del tipo electrostático debida a la transferencia de protones hacia el soporte. Entonces, la adsorción parece estar relacionada con la basicidad del anión del ácido tungstofosfórico el cual es más ácido que el del ácido tungstosilícico [44].

En algunos otros estudios, se ha establecido que la adición de un solvente orgánico ayuda a estabilizar la estructura Keggin [45,46]. Por otro lado, Pizzio concluyó que las especies  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  y  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  son estables en soluciones etanol-agua durante periodos superiores a 24 hrs. puesto que la reacción de depolimerización es evitada en este tipo de soluciones.

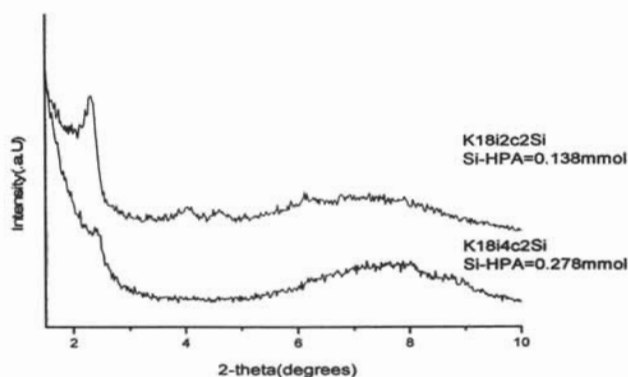
Este argumento puede explicar el porqué existe una disminución de acidez Brønsted y Lewis respecto a la impregnación con metanol como disolvente así como la disminución en el arreglo hexagonal provocado por la hidrólisis de la estructura.

### 3.7 IMPREGNACIÓN UTILIZANDO ÁCIDO TUNGSTOSILÍCICO

Esta sección consta de un estudio muy breve sobre las propiedades del material FSM-16 impregnado con ácido tungstosilícico utilizando metanol y agua como disolvente según el procedimiento utilizado en la sección experimental para el W-HPA sobre FSM-16. Se utilizó ácido tungstosilícico marca Sigma-aldrich.

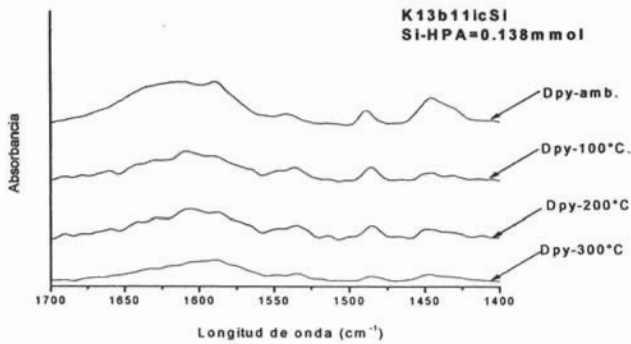
#### **Difracción de rayos X.**

El análisis por difracción de rayos X reveló que la muestra impregnada con 0.138 mmol utilizando metanol exhibió las 3 reflexiones típicas de una estructura con arreglo hexagonal en tanto que la muestra impregnada con 0.278 mmol de ácido presentó solamente la reflexión  $d[100]$  y una banda ancha que va de  $2\theta = 6 - 10^\circ$  por lo que se supuso que el ácido tungstosilícico no fue completamente dispersado sobre la superficie de la FSM-16 (figura 32).



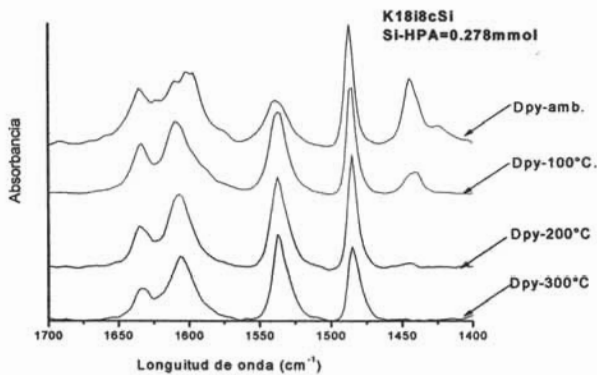
*Figura 32. Difractogramas de FSM-16 impregnadas con ácido tungstosilícico.*

Por **espectrofotometría FT-IR para adsorción de piridina** los resultados obtenidos para las muestras impregnadas con 0.138mmol utilizando 100mL de metanol y 100mL agua se representan en la figura 33 en la cual se aprecia la presencia de acidez Lewis y Brönsted sin embargo, esta acidez desaparece a los 200°C, lo cual indica que la acidez presente es débil.



**Figura 33.** Espectro FT-IR de desorción de piridina para la muestra FSM-16 impregnada con 0.276mmol de ácido tungstosilícico en agua.

Por otro lado las muestras impregnadas con 0.276mmol utilizando 1mL de metanol como disolvente (figura 34) presentó una mayor cantidad de sitios ácidos de Brønsted y Lewis además de exhibir sitios con mayor fuerza los cuales son visibles aún a 300°C.



**Figura 34.** Espectro FT-IR de desorción de piridina para la muestra FSM-16 impregnada con 0.276mmol de ácido tungstosilícico en metanol.

Comparando la acidez presente en estas muestras se observó que aquellas que fueron impregnadas en un volumen de 1 ml de metanol tienen mayor concentración de sitios ácidos que aquellas donde se utilizó agua como disolvente. Esto se observa en la tabla 14 y a partir de estos datos se sugiere que el ácido tungstosilícico al ser impregnado sobre FSM-16 necesita un volumen pequeño de solución para ser incorporado, esto probablemente se debe a que este ácido a diferencia del ácido tungstosilícico presenta una acidez Hammett ( $H_0 = -8.2$ ) inferior y por lo cual necesita estar en una solución concentrada con tiempos de contacto con el FSM-16 superiores al realizado con el W-HPA.

**Tabla 14.** Concentración de acidez ( $\mu\text{moles/g}$ ) para las FSM-16 impregnadas con ácido tungstosilícico.

Temperatura	50 °C		100 °C		200 °C		300 °C		400 °C	
Muestra	B	L	B	L	B	L	B	L	B	L
K18i8cSi	537	457	914	207	964	31	876	0	0	0
K13b11icSi	14	46	22	13	10	10	0	0	0	0

### **3.8 Discusión sobre el efecto del disolvente y HPA sobre el FSM-16**

Los resultados mostraron que el FSM-16 sin modificar y modificado con aluminio, ácido tungstosilícico o fluor in-situ adquirieron propiedades ácidas de Lewis y Brønsted al impregnar el ácido tungstosilícico sobre la superficie del sólido utilizando metanol como disolvente. Además se puso en evidencia que la acidez Brønsted es superior a la de Lewis a temperaturas por arriba de los 200 °C. Al mismo tiempo que el sólido adquiere propiedades ácidas, la estructura hexagonal característica de FSM-16 se desarregla para todos los tipos de FSM-16 impregnada con el ácido tungstosilícico, observándose en casi todos los casos los picos característicos del arreglo hexagonal, sin embargo la señal  $d_{100}$  presenta una baja intensidad y las reflexiones [110] y [200] se traslapan. Es importante remarcar que el FSM-16 impregnado con 0.276mmol de ácido tungstosilícico prácticamente se vuelve un sólido amorfo debido al colapso o desarreglo casi total de la estructura causado por la concentración de ácido impregnado.

Por lo que respecta al análisis textural, los resultados confirmaron lo observado en difracción de rayos X. Todos los tipos de sólidos analizados por área superficial B.E.T mostraron un área superficial inferior, perdiendo alrededor del 65% del área inicial que tenían antes de la impregnación del ácido, esto se atribuyó principalmente al desarreglo y colapso parcial de la estructura engrosándose la pared de poro y disminuyendo el diámetro, además del posible taponamiento de los poros debido a la presencia del ácido tungstofosfórico.

En lo que se refiere a análisis por resonancia magnética nuclear los resultados mostraron que la presencia de la especie  $[PWO_4]^{3-}$  impregnada sobre el FSM-16 corresponde a la estructura tipo Keggin y que a fin de cuentas es la especie que se encarga de dar las propiedades ácidas al material, esto es cierto en parte ya que los protones y el agua de hidratación confieren una parte de la acidez débil.

Concerniente a la acidez de las muestras es difícil hablar del efecto del flúor, tungsteno ó aluminio sobre la acidez presente en la muestra ya que no se realizaron análisis de las muestras sin impregnar. Sin embargo, a partir de los resultados obtenidos en las tablas 9 y 10 se puede decir que las muestras a las que se les impregnó 0.138 mmol de HPA, la que contiene flúor in-situ es la que presentó una mayor densidad de sitios ácidos de Brønsted. Es importante hacer notar que al aumentar la cantidad de HPA impregnado a 0.276 mmol la cantidad de sitios Brønsted aumentó además de que los sitios Lewis desaparecieron a 200°C.

A partir de los resultados obtenidos se puede decir que la impregnación de ácido tungstofosfórico utilizando agua destilada en un volumen de 50-100mL como disolvente resulta ser un proceso más "severo" para el soporte FSM-16 así como para el FSM-16 previamente modificado, puesto que la estructura hexagonal se desarregla en un grado mayor que cuando se utiliza metanol como disolvente.

El área superficial, el diámetro de poro y el espesor de pared tienen un cambio notable manteniendo solo entre el 30-35% del área inicial, aumentando considerablemente el espesor de la pared del poro.

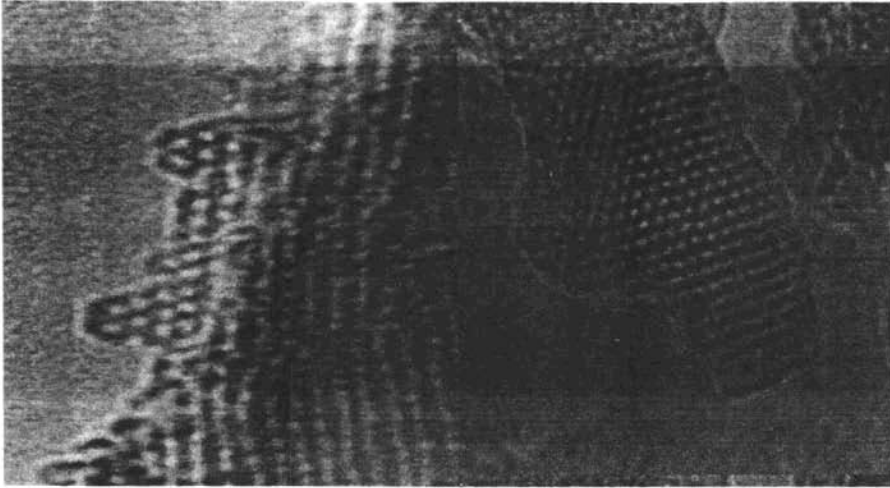


A pesar de la destrucción parcial de la estructura, el material adquiere propiedades ácidas de Brønsted y Lewis. La acidez Lewis se pierde gradualmente hasta desaparecer a 400° C, mientras que la Brønsted disminuye ligeramente al aumentar la temperatura. Se presume que la acidez Brønsted se mantiene debido a que la estructura Keggin  $[PWO_4]^{3-}$  es conservada hasta 400°C sin problema.

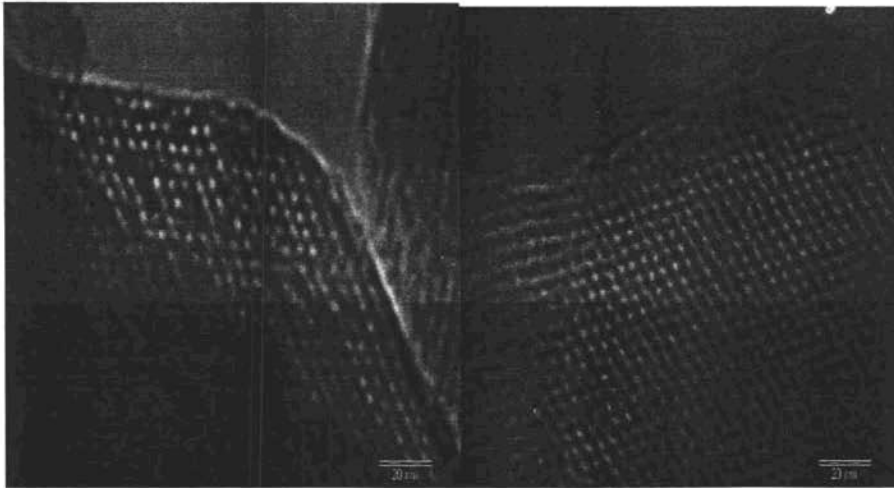
Los resultados de acidez mostraron, al igual que en el caso anterior cuando se utilizó metanol, que la muestra que contiene flúor in-situ presenta mayor acidez Brønsted cuando estas son impregnadas con 0.138 mmol de HPA. Cuando la cantidad de HPA impregnado se duplica, la cantidad de sitios Brønsted aumenta. Es importante notar que cuando la cantidad de HPA impregnado aumenta, la densidad de sitios Lewis disminuye drásticamente.

Aunque solo se realizaron pruebas de DRX para las muestras impregnadas con ácido tungstofosfórico utilizando agua destilada en un volumen de 2, 5 y 100mL como disolvente, se pudo mostrar que este proceso resultó ser el más “destrutivo” para el soporte. Como se muestra en los resultados, los materiales presentan difractogramas que revelan que el material ha perdido la mayor parte de la estructura, e incluso para el material al que se le impregnó 0.276mmol de W-HPA utilizando 5mL de agua destilada presenta un difractograma de un material completamente amorfo.

Como punto a resaltar es el fenómeno que se muestra en la gran mayoría de las muestras y que tiene que ver con la pérdida de estructura del FSM-16 después de la impregnación del heteropoliácido. Como se observó previamente, los análisis de DRX presentaron patrones que mostraron que la muestra de FSM-16 perdía gran parte de la estructura hexagonal al ser impregnada con el heteropoliácido no importando el disolvente usado. Sin embargo en un análisis realizado de microscopía electrónica de alta resolución para una muestra impregnada con 0.276mmol de W-HPA revelaron que la estructura es mantenida en las zonas analizadas después de la impregnación como se muestra en la siguiente serie de fotografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM).



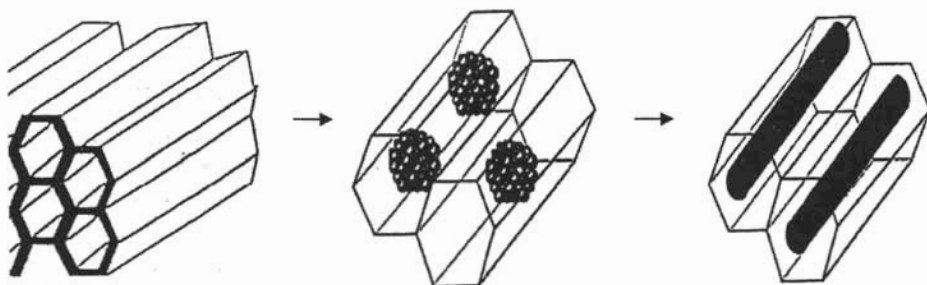
*Figura 35. La fase hexagonal es observada en estas imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de una muestra de FSM-16*



*Figura 36. La fase hexagonal es observada en estas imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de una muestra de FSM-16 después de impregnar 0.276mmol de W-HPA.*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

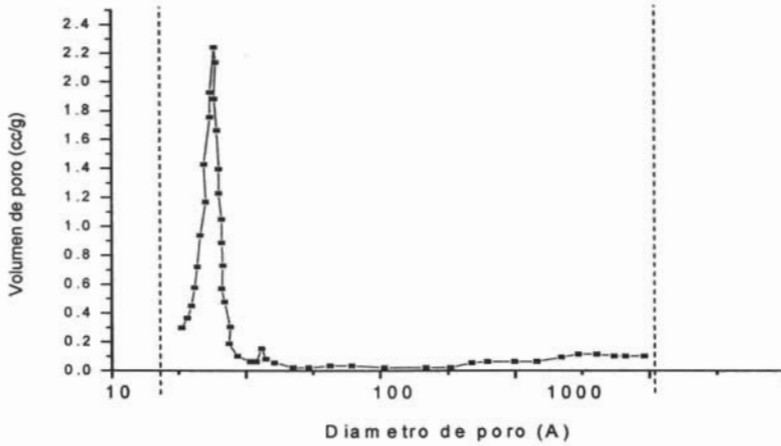
Podemos sugerir entonces que la estructura posiblemente se desarregla y se destruye en una proporción menor a lo que sugieren los DRX, lo que hace suponer que los canales que presentan los mesoporos son bloqueados por el HPA que tiene un diámetro de 1.1nm y al no ser bien dispersado y formar aglomerados sobre la estructura provoca la saturación y bloqueo de los poros y es lo que al fin de cuentas fue mostrado por DRX. La figura 37 esquematiza lo anteriormente dicho.



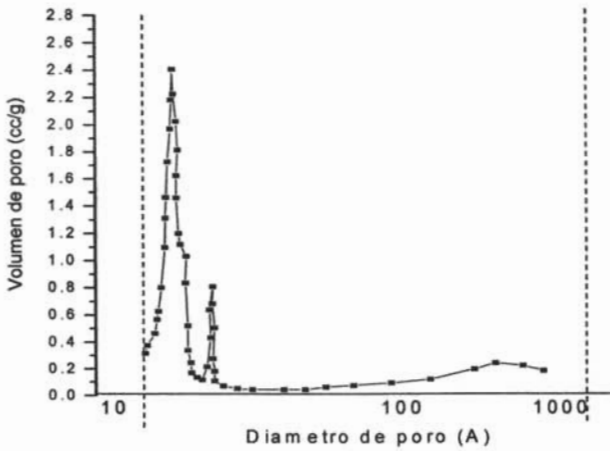
**Figura 37.** Ruta de saturación de los mesoporos durante la impregnación de HPA sobre FSM-16.

Aunque para algunos materiales si se piensa que la estructura se ha perdido en gran parte y en especial en los casos donde el agua es el disolvente.

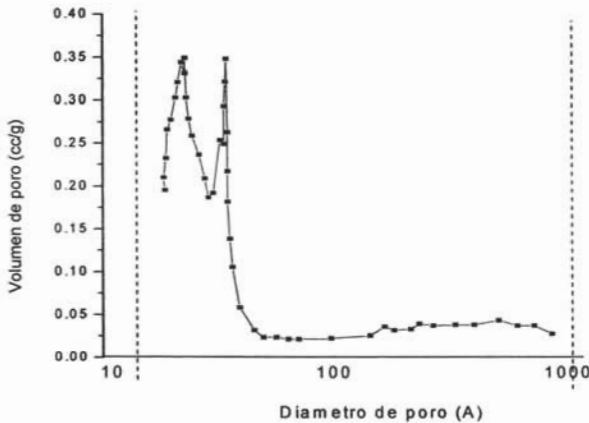
La saturación de los mesoporos es lo que provoca de igual forma la disminución del área superficial al igual que la formación de porosidad amorfa que se ve reflejado en la distribución de poro obtenida por análisis superficial B.E.T. A continuación se muestran tres análisis de distribución de poro para muestras impregnadas en distintos disolventes



**Figura 38.** Distribución de poro para una muestra de FSM-16 no modificada.



**Figura 39.** Distribución de poro para FSM-16 impregnada con 0.138ml de W-HPA utilizando metanol como disolvente.



**Figura 40.** Distribución de poro para FSM-16 impregnada con 0.138ml de W-HPA utilizando agua como disolvente.

Aquí se observó claramente un cambio en la forma de distribución de poro en función del disolvente empleado en la impregnación, se notó que la muestra impregnada con metanol como disolvente mantiene un mayor orden estructural, de distribución, de diámetro de poro y volumen de poro respecto a una muestra sin impregnar, no así para el FSM-16 impregnada con HPA utilizando agua como disolvente. En la distribución se observa que el diámetro y el volumen de poro tendieron a cambiar de manera más drástica por lo que se infiere que la estructura se encuentra con un mayor grado de desorden y colapso respecto a la impregnada con metanol.

Con esta evidencia, se puede sugerir que la estructura de FSM-16 al final de la impregnación del HPA es una mezcla de diversas fases que hacen que la estructura hexagonal de ésta se vea afectada por una parcial destrucción, desarreglo y diversos tamaños de poro y que esto en gran medida será función de la concentración de HPA impregnado y en especial del disolvente empleado.

El metanol como disolvente de HPA mostró mejores resultados de orden estructural, de área superficial y de acidez. Esto se puede deber en gran medida a que al metanol fue capaz de dispersar mejor el HPA sobre el soporte y evitar aglomerados sobre éste. Además de mantener un pH menos ácido durante la fase de impregnación y además metanol evita la polimerización del W-HPA obteniendo así un material más ácido. Los tiempos utilizados para la impregnación en metanol son más cortos que cuando se utilizó agua como disolvente, además se observó que el utilizar agua daña al soporte FSM-16, se da una mayor pérdida de todos los parámetros previamente mencionados debido tal vez a que la naturaleza de la solución agua - HPA es muy ácida (pH = 1.5-2)

## CAPITULO 4.

## 4.0 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA SOBRE n-HEXANO.

La actividad catalítica evaluada en la reacción de transformación del n-hexano se realizó sobre una serie de sólidos los cuales fueron seleccionados principalmente con base a la acidez que presentaban.

En primer lugar se evaluó la actividad de las muestras impregnadas con el HPA (fase ácida). En una segunda etapa, a otra serie de muestras se les impregnó el ácido cloroplatínico obteniendo así un catalizador bifuncional y por consiguiente más activo por la introducción de sitios metálicos catalíticamente activos.

## 4.1 MATERIALES SIN PLATINO

En la tabla 15 se presentan las muestras que fueron evaluadas en reacción, la cantidad de  $\mu\text{mol}$  de HPA impregnado, el tipo de disolvente y porcentaje del elemento integrado durante la modificación in-situ o impregnado antes del heteropoliácido.

*Tabla 15. Preparación de las muestras evaluadas en reacción.*

Clave	* $\mu\text{mol}$ de HPA	F in-situ %	W in-situ %	Al %	mL de disolvente
K20ai2cAIW	30.5		1	1	50 -metanol
K20ai1c2W	30.5		1		50-metanol
K18i2cW	30.5				50-metanol
K18i2cAIW	30.5			1	50-metanol
K15i1cW	30.5	1			100-metanol
K15i4cWA	30.5	1			100-agua
W-HPA	másico				
K18Si	42.3				1-metanol
K13Si	42.3				1-agua
Si-HPA	másico				

\* $\mu\text{mol}$  de HPA masico por cada 0.2g de sólido evaluado en reacción.

**Tabla 16.** Relación de acidez B/L a diferentes temperaturas de desorción de piridina y % de conversión de la reacción de transformación del *n*-hexano.

Clave	Relación de acidez B/L a diferentes temperaturas					Conversión
	50°C	100°C	200°C	300°C	400°C	%
<b>K20ai2cAIW</b>	0.14	0.97	3.43	2.32	-	<b>0.79</b>
<b>K20ai1c2W</b>	0.32	0.65	1.23	1.51	1.67	<b>0.89</b>
<b>K18i2cAIW</b>	0.25	1.48	3.04	2.78	1.84	<b>1.13</b>
<b>K18i2cW</b>	0.50	0.84	1.54	1.51	1.50	<b>1.11</b>
<b>K15i1cW</b>	1.92	2.38	11.15	14.95	12	<b>2.51</b>
<b>K15i4cWA</b>	1.31	2.34	2.41	2.24	1.61	<b>1.87</b>
<b>W-HPA</b>	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	<b>1.51</b>
<b>K18Si</b>	1.175	4.42	31.1	-	0	<b>5.2</b>
<b>K13Si</b>	0.737	4	8.23	8.92	0	<b>3.27</b>
<b>Si-HPA</b>	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	<b>0</b>

n.e.= no evaluada

A partir de los resultados mostrados en la tabla 16 se observa que el ácido tungstosilícico presentó actividad en tanto que el ácido tungstosilícico en las mismas condiciones no fue activo.

Por otro lado las muestras impregnadas con ácido tungstosilícico no presentaron acidez fuerte (400 °C). Se infiere por tanto que los sitios involucrados en la conversión deberán ser entonces los débiles y medios (200°C y 300°C).

Concerniente a las muestras con 30.5  $\mu\text{mol}$  de W-HPA, los sólidos modificados con tungsteno in-situ o aluminio impregnado presentaron la menor actividad en tanto que la muestra modificada in-situ con flúor K15i1cW fue la más activa. Es importante hacer notar que la muestra K15i4cWA conteniendo la misma cantidad de HPA presentó una acidez y una actividad inferior que la misma muestra K15i1cW con 30.5  $\mu\text{mol}$  de HPA, lo cual presumiblemente se debe al tipo de disolvente empleado. Esto comprueba lo sugerido anteriormente y donde se menciona que la impregnación del HPA en medio acuoso es un proceso que por la acidez de la solución provocara que el W-HPA se polimerize produciendo otras especies menos ácidas, además de causar un mayor desarreglo o destrucción de la estructura que de cierto modo harán menos accesibles los sitios catalíticamente activos.

Otro punto interesante a remarcar y que se relaciona con lo dicho, es que las muestras impregnadas con agua tuvieron una acidez inferior debido a la presencia de otras especies



del tipo  $(PW_{11}O_{39})^7$  y por tanto una menor actividad que las muestras impregnadas con metanol.

Al comparar la conversión del HPA soportado en FSM-16 (conteniendo 30.5 y 42.3  $\mu\text{mol}$ ) con la del HPA másico (69.4  $\mu\text{moles}$ ) se observó que sólo las muestras conteniendo flúor in-situ tuvieron una actividad superior al HPA másico.

En lo que a selectividad se refiere, se observó que la actividad catalítica que presentaron los sólidos (tabla 17) condujo principalmente a la obtención de los isómeros del n-hexano: diramificados 2,2-dimetilbutano (2,2-dmc4) + 2,3-dimetilbutano (2,3-dmc4), monoramificados (2-metilpentano (2-mp) y 3-metilpentano (3-mp)) y además se observó la presencia de compuestos ligeros, los cuales por limitaciones del tipo de columna usada en el cromatógrafo no fue posible identificar con precisión. En ningún caso se detectaron productos pesados ver gráfica (1) en anexo 3.

**Tabla 17.** % de los isómeros producidos con fase ácida durante la reacción del n-hexano.

Clave	*%Diramificados (2,2 dmc4 + 2,3 dmc4)	% Ligeros	% 2-mp	%3-mp	2mp/3mp
<b>K20ai2cAIW</b>	9.85	17.37	43.0	29.76	1.44
<b>K20ai1c2W</b>	9.41	18.05	44.06	28.49	1.55
<b>K18i2cAIW</b>	9.6	19.35	43.7	27.35	1.60
<b>K18i2cW</b>	14.43	7.75	46.25	31.57	1.46
<b>K15i1cW</b>	8.90	23.16	44.1	23.84	1.85
<b>K15i4cWA</b>	11.15	11.95	47.97	28.94	1.66
<b>W-HPA</b>	15.19	0	51.34	33.47	1.53
<b>K18Si</b>	12.44	9.18	49.02	29.36	1.67
<b>K13Si</b>	9.71	19.22	45.67	25.4	1.80
<b>SI-HPA</b>	0	0	0	0	0

\*Nota: no fue posible detectar con precisión el % de cada compuesto diramificado debido a que a bajas grados de selectividades se pueden llegar a dar una transposición de los picos en el cromatógrafo debido a que los tiempos de retención son muy semejantes (Anexo 4).

De acuerdo a los resultados de selectividad se observó que existe una mayor formación para el isómero 2-metilpentano, seguido del 3-metilpentano y después en menor proporción y variable para los isómeros diramificados y compuestos ligeros.

Es interesante hacer notar que los sólidos impregnados con ácido tungstosilícico presentaron mayor actividad que los impregnados con ácido tungstosilícico, lo cual se puede deber muy probablemente a la elevada relación B/L presente en estos materiales hasta 300°C. El catalizador que produjo menos ligeros fue el K18i2cW.

En cuanto a la distribución de productos se refiere, los resultados mostraron que el tipo de disolvente presentó una influencia marcada en cuanto al grado de conversión, pero no a la selectividad.

Los resultados presentados en esta sección muestran que los sólidos impregnados con ácido tungstosfórico o tungstosilícico presentaron actividad en la isomerización de n-hexano mediante la generación de sitios ácidos Brønsted y Lewis.

El mecanismo reportado para reacciones catalizadas sobre superficies ácidas consiste en la quimisorción de moléculas de hidrocarburos en los sitios ácidos de la superficie del catalizador formando carbocationes.



El carbocatión que se forma se convierte en su isómero más estable (la estabilidad de carbocationes adsorbidos es carbocatión terciario > carbocatión secundario > carbocatión primario) ya sea por migración o transposición 1,2-hidruro o transposición 1,2-alquilo. Generalmente las reacciones de isomerización que se llevan a cabo sobre sitios ácidos fuertes también conducen a una formación significativa de compuestos ligeros resultado de reacciones de desintegración cracking vía formación de carbocatión. La ruta de formación de compuestos ligeros se da por la ruptura de la parafina unida a un carbocatión que no puede ser liberada por la fuerza del sitio.

## 4.2 MATERIALES CON PLATINO.

### Impregnación del ácido cloroplatinico

Una serie de sólidos impregnados con ácido tungstofosfórico o tungstosilícico se les incorporó, con ayuda del Robot de Química Combinatoria, 1.32  $\mu\text{moles}$  de ácido cloroplatinico (0.3 % peso), esto con la finalidad de obtener un catalizador bifuncional más activo.

Los resultados de la reacción de transformación del n-hexano se presentan en la tabla 18. A estos sólidos se les impregnó el ácido tungstofosfórico utilizando metanol como disolvente y posteriormente se impregnó el ácido cloroplatinico disuelto en agua.

Se observa que el sólido conteniendo 30.5  $\mu\text{mol}$  de Si-HPA (K18i2c2Si) presentó la mayor conversión. Es interesante notar que el sólido conteniendo flúor in-situ (K15i1cW) al igual que el K18i11cW presentaron actividades elevadas y similares, en tanto que los sólidos conteniendo tungsteno in-situ (la serie de K20a) y/o aluminio impregnado no presentaron actividad, solamente cuando el aluminio se introdujo in-situ K26i1cW el catalizador presentó una actividad media.

El sólido conteniendo 42.3  $\mu\text{mol}$  de HPA (K18i6cW) presentó menor actividad que el que contiene 30.5  $\mu\text{mol}$  de HPA (K18i11cW).

**Tabla 18.** % de conversión para los catalizadores bifuncionales y donde la fase ácida fue impregnada en metanol como disolvente.

Clave	$\mu\text{mol}$ de HPA	mL de metanol	Comentario	% conv
K18i2c2Si	30.5	100	Si-HPA impregnado	38.96
K18i11cW	30.5	100	HPA impregnado	31.51
K18i6cW	42.3	100	HPA impregnado	15
K15i1cW	30.5	100	F in-situ, HPA impregnado	30
K26i1cW	42.3	50	Al in-situ, HPA impregnado	15
K20ai1c2W	30.5	100	W in-situ, HPA impregnado	0
K20ai1cAl	30.5	50	Al impregnado	0
K18i4c2Si	42.3	100	Si-HPA impregnado	0
K20ai2cAlW	30.5	50	W in-situ, Al y HPA impregnado	0
K20bi1cAlW	30.5	50	Al y HPA impregnado	0

En lo que a selectividad se refiere, se observó en la tabla 19 que la selectividad que presentaron estos sólidos fue semejante entre sí obteniéndose los isómeros 2,2-dimetilbutano (2,2-dmc4), 2,3-dimetilbutano (2,3-dmc4), 2-metilpentano (2-mp) y 3-metilpentano (3-mp) presentándose estos dos últimos en mayor porcentaje, además se detectaron productos ligeros, ver anexo 3 gráfica (2).

**Tabla 19.** % de isómeros de *n*-hexano.

Clave	% Conv.	% 2,2-dmc4	% 2,3-dmc4	% Ligeros	% 2-mp	% 3-mp	2mp/3mp
<b>K18i11cW</b>	31.51	1.86	11.73	2.72	50.44	33.26	1.52
<b>K18i2c2Si</b>	38.96	2.7	12.36	5.67	47.96	31.3	1.53
<b>K15i1cw</b>	30	2.43	12.22	2.49	50.06	32.8	1.53
<b>K26i1cW</b>	15	2.41	12.82	6.2	45.13	28.4	1.59
<b>K18i6cW</b>	15	2.26	12.43	5.32	48.56	31	1.57

Cuando se utilizó agua como disolvente para impregnar el HPA y después incorporar el ácido cloroplátnico usando agua, se observó que la mayor conversión se obtuvo en la muestra K18i6c1W con 30.5  $\mu\text{mol}$  de HPA en 100 ml de agua, seguido por el sólido K13b10ic2W conteniendo mayor cantidad de HPA disuelto en solamente 5 ml de agua. En este caso el catalizador que contiene flúor in-situ presentó una menor actividad que el impregnado en metanol con igual cantidad de HPA impregnado. Las muestras conteniendo aluminio in-situ o impregnado no presentaron actividad alguna (tabla 20).

**Tabla 20.** %Conversión para los sólidos impregnados en agua como disolvente.

Clave.	$\mu\text{mol}$ de HPA	mL de agua.	Comentario	% conv
<b>K22i4cWA</b>	42.3	100	HPA impregnado	15.25
<b>K18i6c1W</b>	30.5	100	HPA impregnado	29
<b>K13b10ic2W</b>	42.3	5	HPA impregnado	25
<b>K15i4cWA</b>	30.5	100	F in-situ, HPA impregnado	20.45
<b>K19ai4cW</b>	42.3	5	Al in-situ, HPA impregnado	0
<b>K16i2cAIW</b>	30.5	10	Al y HPA impregnado	0

La selectividad (tabla 21) presentada por estos sólidos fue similar a la exhibida por los catalizadores impregnados con metanol ya que se obtuvo como compuestos mayoritarios el

2-metilpentano y 3-metilpentano seguidos de 2,3-dimetilbutano, los compuestos ligeros y el 2,2-dimetilbutano, ver anexo 3 (gráfica 3).

**Tabla 21.** % de los distintos isómeros presentes

Clave	% conv	%2,2 dmc4	%2,3 dmc4	% Ligeros	% 2-mp	%3-mp	2mp/3mp
<b>K22i4cWA</b>	15.25	2.08	11.67	4.15	50.03	32.07	1.56
<b>K18i6c1W</b>	29	2.35	12.32	6.2	47.93	31.1	1.54
<b>K13b10ic2W</b>	25	2.4	12.1	4.32	48.96	32	1.53
<b>K15i4cWA</b>	20.45	2.38	12.53	4.61	48.88	31.6	1.55
<b>K19ai4cW</b>	0	0	0	0	0	0	0
<b>K16i2cAIW</b>	0	0	0	0	0	0	0

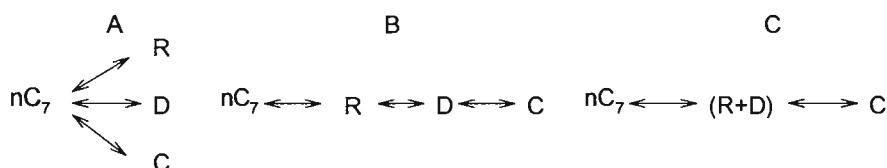
Como se observa en los resultados, la actividad catalítica aumentó considerablemente una vez que se impregnó platino. En este punto el sólido ya con función metálica fue capaz de producir mayor grado de conversión sobre n-hexano debido al incremento de los sitios activos en comparación con los sólidos sin platino. No se debe olvidar que muy probablemente el cloro del precursor de platino está jugando un papel importante en la actividad de estos materiales ya que al ser calcinados a 300°C no se asegura que el cloro haya salido por completo, por lo que muy posiblemente las pocas diferencias en actividad y selectividad vistas en estos catalizadores se deban a la influencia del cloro.

El mecanismo de isomerización se modifica con la incorporación de platino. De acuerdo a la literatura [47] el primer paso que se da en el sitio metálico es la deshidrogenación de n-hexano, en donde se dará el rompimiento del enlace carbono hidrógeno para formar un grupo alqueno (2-hexeno y 3-hexeno), el cual migrará a un sitio ácido donde será isomerizado.

Guisnet y colaboradores [48] definieron tres distintos mecanismos para reacciones de isomerización sobre catalizadores bifuncionales en función de la relación  $n_{pt}/n_A$  (# de sitios metálicos/# sitios ácidos). Este mecanismo trata de explicar la distribución de los distintos productos en las reacciones de isomerización de n-heptano como se muestra en la siguiente tabla.

**Tabla 22.** Influencia de la relación  $n_p/n_A$  en la actividad y estabilidad de catalizadores bifuncionales.

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



R: ramificados

D: diramificados

C: compuestos generados por desintegración

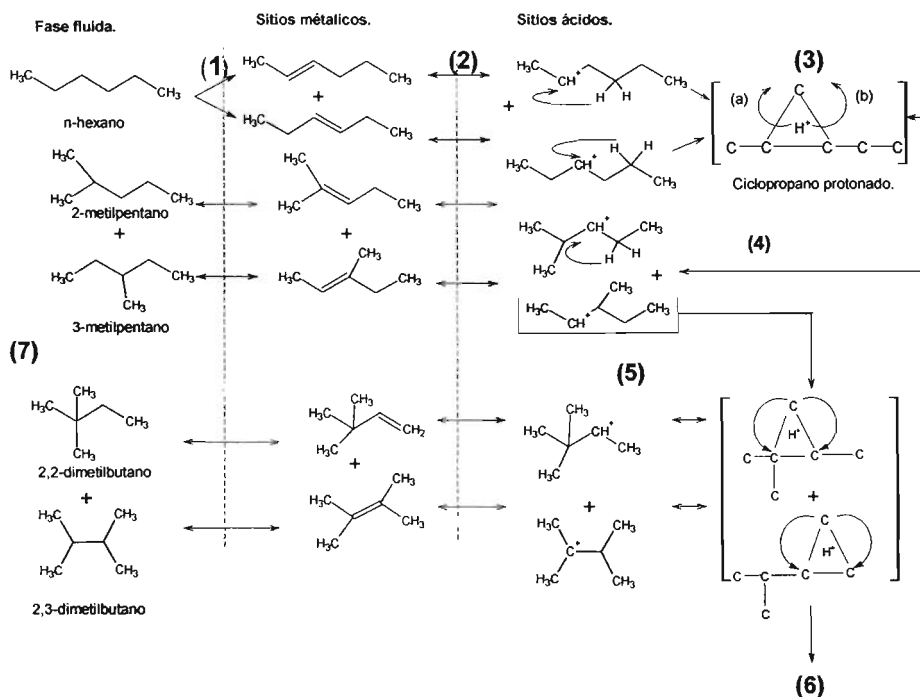
Y aunque en este trabajo no se obtuvo la relación  $n_p/n_A$ , si se consideró el mecanismo planteado por Guisnet para explicar la distribución de los productos sugiriendo que la distribución de éstos depende sólo de la velocidad de transformación de los carbocationes formados mediante el siguiente mecanismo:

1. Deshidrogenación del alcano sobre el metal.
2. Transporte de intermediarios olefinicos del sitio metálico al sitio ácido.
3. Formación del intermediario ciclopropano protonado.
4. Ruptura o apertura del ciclopropano protonada dando como productos primarios los compuestos monoramificados.
5. Formación de un nuevo ciclopropano protonado para la obtención de segundo orden que son los compuestos diramificados
6. Formación de compuestos ligeros generados por desintegración y que surgirán a partir de la transformación de los compuestos diramificados.
7. Transporte de los productos hacia la fase fluida.

En el paso 4 Guisnet menciona que los carbocationes forman con mucha mayor velocidad los monoramificados que los diramificados y los compuestos generados por desintegración.

Guisnet sugiere que la ramificación se da vía formación de un ciclopropano protonado y que el orden de distribución de los productos ramificados estará determinado por la velocidad de formación y ruptura del ciclopropano protonado.

En el caso del n-hexano las transformaciones ocurren como se ilustra en la figura 41.



**Figura 41.** Mecanismo planteado tomando como base el propuesto por Guisnet para explicar la distribución de productos en la isomerización del n-heptano y aplicado en la distribución de productos en la reacción de isomerización de n-hexano.

De acuerdo a los resultados obtenidos se sugiere que la apertura o ruptura del ciclopropano protonado hacia la formación del compuesto 2-metilpentano se ve favorecida sobre la ruptura hacia el compuesto 3-metilpentano, según Guisnet se debe a que la formación del primer compuesto tiene una mayor velocidad de formación.

Una vez dado este paso el carbocatión ramificado retorna al sitio metálico para hidrogenar el doble enlace. Algunos autores proponen que el sitio metálico adsorbe hidrógeno entonces el metal proporciona electrones al hidrógeno y forma enlaces metal-hidrógeno, lo que provoca que el hidrógeno se disocie, por lo que a medida que se acerca el alqueno a las superficie de la fase metálica, se encuentra a los átomos de hidrógeno adsorbidos que se adicionan al doble enlace.

Un esquema general se muestra a en la figura 42.

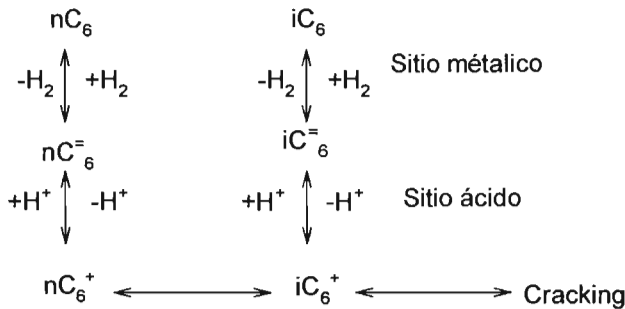


Figura 42. Mecanismo general del funcionamiento de un catalizador bifuncional.

De acuerdo al autor se sugiere que la parte metálica y ácida están dispersadas sobre el soporte FSM-16 como se ilustra en la figura 43.

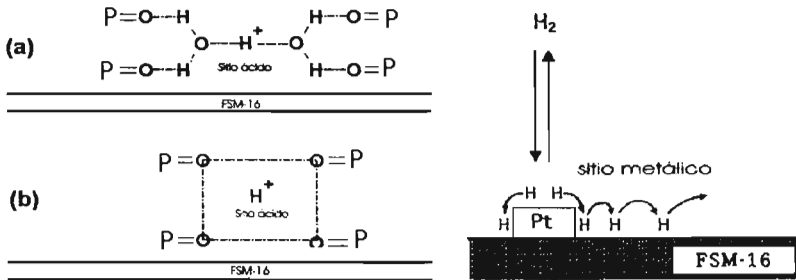


Figura 43. Fase metálica y ácida dispersa sobre FSM-16

La parte ácida proporcionada por el heteropoliácido se puede representar de dos maneras: (a) cuando la molécula del heteropoliácido se encuentra hexahidratada y (b) cuando la molécula de heteropoliácido está deshidratada.



El orden de obtención de los distintos isómeros está de acuerdo con lo reportado en la literatura para la actividad de n-hexano sobre una zeolita y en donde el orden de obtención de los isómeros decrece de acuerdo a la ramificación que éstos presenten como se ilustra la figura 44. [49].

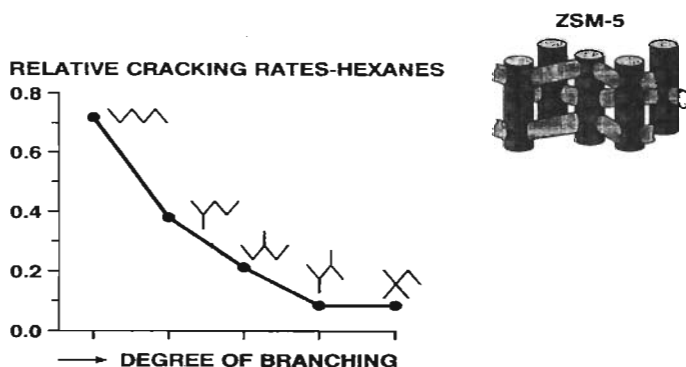


Figura 44. Orden de selectividad en la isomerización de n-hexano sobre ZSM-5 [49].

### 4.3 Discusión acerca de la distribución de isómeros.

De acuerdo a la distribución de productos obtenidos y al esquema mostrado en la figura 35 se deduce que para la isomerización del n-hexano vía un ciclopropano protonado se debería de obtener una relación teórica de  $2mp/3mp=1$ . Sin embargo en nuestro caso la relación siempre fue mayor a 1.4, lo que indica que el mecanismo de isomerización vía un ciclopropano protonado se favorece a la formación del 2-metilpentano, lo cual permitiría llegar a obtener relaciones  $2mp/3mp$  superiores a 1.

Se alcanza una mayor selectividad de los compuestos monoramificados por ser productos primarios, en tanto que los diramificados se obtienen como productos de segundo orden ya que para su formación es necesaria la generación de un segundo ciclopropano protonado a partir de un carbocatión ramificado.

Este comportamiento que favorece la formación del isómero 2-metilpentano sobre el 3-metilpentano y la formación del 2,3-dimetilbutano sobre el 2,2-dimetilbutano puede ser

explicada también mediante la regla de Saytzeff [50]: *“los dobles enlaces más sustituidos generalmente son los más estables”*.

Los resultados de las tablas 19 y 20 muestran que las mayores actividades se observaron en los sólidos impregnados con 0.138 mmoles de W-HPA, en tanto que al impregnar una mayor cantidad de HPA la conversión disminuyó, independientemente del disolvente utilizado, este comportamiento lo atribuimos a que al incrementar la cantidad de HPA impregnado se alcanzó una menor dispersión y una mayor destrucción del soporte provocando que los sitios activos no estén accesibles.

Por lo que respecta a las muestras que contienen W-HPA in-situ y aluminio impregnado, éstas presentaron actividad media, cuando se les impregnó el platino se esperaba que la actividad aumentara como en los casos anteriores sin embargo no mostraron actividad alguna.

Este tipo de materiales con una cristalinidad baja al ser impregnados con una solución ácida pierden estructura y orden, sin embargo por microscopía electrónica de transmisión se observó que a pesar de presentar un solo pico de difracción poco intenso, se observó que el material presenta estructura y orden en las regiones analizadas.

Por lo que respecta al tipo de disolvente utilizado se notó conforme a los resultados que no existe una diferencia marcada en el grado de selectividad. Para todas las muestras se mantiene un rango de selectividad del 2 al 5% de 2,2-dimetilbutano, 11-15% para 2,3-dimetilbutano, del 30-35% para 3-metilpentano, 47-52% para 2-metilpentano y de 1-5% de compuestos ligeros, sin embargo se observó que el grado de conversión no mantiene una tendencia predecible en ninguno de los casos, lo cual se puede explicar por la presencia del cloro proveniente del precursor del platino impregnado que no fue eliminado durante la calcinación y que seguramente está ejerciendo una influencia considerable en la actividad y selectividad de los materiales, además de que el sólido resultante es un catalizador que como lo muestran los análisis (difracción de rayos X y análisis superficial) presenta una superficie irregular con la existencia de mesoporos de estructura hexagonal de diverso tamaño y diámetro. Esto hace que los sitios catalíticos no sean de igual naturaleza, accesibilidad y efectividad en todos los sólidos analizados.

## **5. DISCUSIÓN GENERAL**

En base a todos los resultados presentados se puede decir que:

El efecto de la incorporación de W-HPA in-situ en el FSM -16 no alteró de manera significativa las propiedades estructurales físicas y químicas, esto posiblemente se debe a que el W-HPA soportado en bajas concentraciones es vulnerable a ser degradado como es reportado en la literatura [14], no así con el aluminio impregnado, éste mostró que adiciona propiedades estructurales y ácidas al FSM - 16. Se encontró aquí que el aluminio impregnado se integra en dos distintas formas, en aluminio octaédrico que aportó propiedades ácidas de Lewis como así fue demostrado en análisis de espectrofotometría FT-IR para desorción de piridina y el aluminio tetraédrico que aumentó la estabilidad térmica del FSM-16 al sustituirse isomórficamente por el átomo de silicio.

Por otro lado al incorporar Fluor al FSM-16, se obtiene un arreglo hexagonal ordenado, mostrando además que la molécula de flúor tendió a mejorar notablemente las propiedades ácidas del FSM-16, mientras las propiedades texturales de todas las FSM -16 se modificaron ligeramente, el área superficial y el volumen de poro disminuyeron a razón de un 5 -7 %, presumiblemente debido al engrosamiento de las paredes de poro.

Los resultados en impregnación de FSM-16 con W-HPA mostraron que existe un efecto con los disolventes empleados. Se encontró que el agua como disolvente del W-HPA formó una solución agresiva que al ser impregnada sobre FSM-16, modificó las propiedades notablemente. Se encontró que la estructura hexagonal se desordenó, mientras que las propiedades texturales como el área superficial y el volumen de poro disminuyeron entre un 60-70% y 70-80% respectivamente. Esto fue causado por dos factores: el pH de la solución y la concentración del W-HPA, el primer factor originó la hidrólisis de la estructura y por tanto el desarreglo, mientras que la alta concentración de W-HPA (0.276mmol) originó que éste formara aglomerados causando una baja dispersión del W-HPA sobre la superficie del FSM-16 y el posible bloqueo de los mesoporos.

Por lo que a las propiedades ácidas se refiere, encontramos que todos los materiales adquieren propiedades ácidas de Brönsted y Lewis, pero en la mayoría de los casos la acidez Lewis se perdió entre 200° – 300°C y la acidez Brönsted predominó sobre la acidez Lewis. La estructura tipo Keggin característica de los heteropoliácidos y causante de la

acidez fue detectada por RMN para  $^{31}\text{P}$ . Ha sido reportado que el heteropoliácido presenta una interacción del tipo electrostática con soportes silícicos, lo que de cierto modo disminuye la movilidad del protón ácido y por tanto el carácter ácido de la muestra, además de que el heteropoliácido en medio acuoso a pH ácidos sufre una depolimerización, formando especies del tipo  $(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})^{7-}$  menos ácidas, las cuales presumiblemente se formaron otorgando una menor acidez al material.

En esta parte destacó nuevamente la muestra FSM-16 modificada con Flúor in-situ e impregnada con W-HPA, ya que este material mostró las mejores propiedades ácidas y superficiales.

Cuando fue utilizado metanol como disolvente los resultados mostraron que las propiedades de FSM-16 no se pierden de igual manera que lo mostrado con agua, aquí se observó que la estructura hexagonal, el área superficial y el volumen mesoporoso son mejor conservados y que las propiedades ácidas de Brönsted y Lewis se igualan e incluso superan los valores encontrados en la impregnación con agua. Por lo que se sugiere que el metanol es capaz de dispersar mucho mejor el W-HPA y el FSM-16 al momento de estar en contacto entre sí, con esto se evitan aglomeraciones por parte del W-HPA y así se obtiene un material más homogéneo, además de que el pH de la solución se mantiene en un rango de 5-7 y con esto posiblemente se evita en gran medida la hidrólisis del soporte y la depolimerización del heteropoliácido.

Cuando los materiales fueron probados en la reacción de isomerización de n-hexano, se encontró que estos sólidos presentaron la acidez necesaria para llevar a cabo la transformación, se encontró que los materiales que contenían W-HPA in-situ y aluminio impregnado fueron los materiales que menos grado de conversión tuvieron. Se observó además que estos materiales produjeron un porcentaje significativo de compuestos generados por desintegración, esto probablemente debido a la formación de carbocationes unidos a sitios ácidos de fuerza alta que no permitieron la liberación de las moléculas y por tanto se produjo el rompimiento de éstas, pese a esto es de resaltar que los materiales tan solo con la fase ácida fueron capaces de generar isómeros diramificados a bajas conversiones.

Cuando se añadió platino a las muestras ya conteniendo el heteropoliácido se obtuvieron grados de conversión mucho mayores, se observa la presencia de los isómeros monoramificados, diramificados y una menor proporción de compuestos ligeros. Este cambio tan radical de conversiones y selectividades se debe a la introducción de fase metálica sobre FSM-16 modificado e impregnado con W-HPA. Las muestras que fueron modificadas con aluminio y W-HPA in-situ al impregnárseles el platino no presentaron actividad catalítica.

Nuevamente las muestras impregnadas con flúor in-situ mostraron resultados sobresalientes ya que fueron las únicas muestras de FSM-16 con un elemento in-situ que mostraron actividad catalítica, esto ratifica que el elemento flúor actúa de cierta forma que aún no se ha comprendido de forma detallada aumentando la acidez y estabilidad de la muestra y con ello posiblemente la accesibilidad a los sitios catalíticamente activos.

También se observó que aquellas muestras con mayor concentración de W-HPA (0.276mmol) presentaron un menor grado de conversión que aquellas con 0.138mmol de W-HPA, lo que sugiere que existe un límite de concentración de W-HPA sobre FSM-16 y donde se tengan cierta área superficial, diámetro y distribución de poro para alcanzar un máximo de de conversión.

El mecanismo de isomerización y distribución de productos fue planteado vía un mecanismo bifuncional donde primeramente se dio la deshidrogenación del n-hexano sobre la fase metálica y la isomerización se efectuó sobre el sitio ácido.

Si bien es cierto que las muestras no presentan una tendencia predecible en el orden de conversión en función de la concentración de W-HPA y elementos in-situ sobre FSM-16, esto se debe muy probablemente a la influencia del cloro, además de la naturaleza de los sitios catalíticamente activos, pues éstos aunque se encuentran presentes sobre los materiales no son de igual accesibilidad a las moléculas del n-hexano y la accesibilidad se debe en gran medida al grado de ordenamiento del material, a la distribución de poro y posiblemente a las transformaciones o rearrreglos que el material pueda presentar bajo las condiciones de reacción sometidas y todas estas variables cambian de una muestra a otra.

## **6. CONCLUSIONES:**

El material mesoporoso FSM-16 usado como soporte es lo bastante viable en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas para resistir la incorporación de nuevos elementos que adicione nuevas propiedades ácidas.

Por otra parte la modificación de FSM-16 dio resultados promisorios cuando el FSM-16 fue modificado con Fluoruro de amonio, ya que al parecer este nuevo material tiene estructura y propiedades ácidas mejores que aquellas muestras que fueron modificadas con aluminio y W-HPA in-situ. Estos dos últimos elementos y en especial el W-HPA in-situ no proporcionaron algún cambio significativo estructural y de acidez sobre FSM-16, no así el aluminio que aportó una ligera mejora en propiedades estructurales y ácidas.

Se obtuvieron materiales con propiedades ácidas Brønsted y Lewis, una vez que fue impregnado el W-HPA y los mejores resultados encontrados fueron para aquellas muestras donde se utilizaron concentraciones de 0.138mmol de W-HPA. Por otro lado el efecto del disolvente fue observado y evaluado, por lo que se puede afirmar que la utilización de metanol como disolvente de W-HPA arroja mejores propiedades estructurales y ácidas del material en comparación con aquellas donde fue utilizada agua destilada como disolvente y además se comprobó que la estructura Keggin, responsable de la acidez, es estable en metanol.

Se obtuvieron materiales capaces de soportar al platino y así obtener un catalizador bifuncional capaz de llevar a cabo la transformación de n-hexano a sus isómeros.

Con esto se propone una nueva alternativa en la producción de catalizadores bifuncionales en la isomerización de n-hexano utilizando un material silícico mesoporoso como lo es el FSM-16 y la incorporación del heteropoliácido ácido tungstofosfórico como fase ácida y platino como fase metálica.

## **7. PERSPECTIVAS:**

Este trabajo propone una metodología viable para la síntesis del soporte FSM-16 y la generación de sitios ácidos mediante la incorporación de ácido tungstofosfórico utilizando dos distintos disolventes y así obtener un nuevo material útil en la isomerización de n-hexano, sin embargo durante el desarrollo de dicho trabajo fueron encontradas variables experimentales que no fueron estudiadas y analizadas muy a fondo, por lo que se sugiere una investigación y experimentación más detallada en cuanto a algunos aspectos como lo son:

- La incorporación de ácido tungstosilícico sobre FSM-16, ya que este heteropoliácido arrojó buenos resultados a pesar de ser un heteropoliácido de fuerza ácida menor al ácido tungstofosfórico y no tener buena estabilidad según la literatura.
- La incorporación de Flúor in-situ utilizando como fuente el fluoruro de amonio mostró que tiene un efecto benéfico a las propiedades estructurales y ácidas del soporte aunque en este trabajo faltó una mayor caracterización para entender de una manera más adecuada el efecto del flúor.
- Una caracterización más detallada del material después de impregnar platino y con esto conocer la estructura y el grado de acidez presente en esta etapa.
- El estudio de otras fuentes de platino para la incorporación sobre el soporte.

**ANEXOS.****Anexo 1 Preparación de soluciones.**

Solución 0.1 N de BHDTA.

$$BHDTA_{-0.1 \text{ eq/L}} \left( \frac{1 \text{ mol BHDTA}}{1 \text{ eq}} \right) \left( \frac{364.46 \text{ g BHDTA}}{1 \text{ mol CTAB}} \right) 1 \text{ L} = 36.446 \text{ g BHDTA}$$

Solución de 1000 ppm de Pt a partir de  $H_2PtCl_6$ .

$$1000 \text{ mg/L Pt} \left( \frac{1 \text{ mol Pt}}{195080 \text{ mg Pt}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } H_2PtCl_6}{1 \text{ mol Pt}} \right) \left( \frac{409.7827 \text{ g}}{1 \text{ mol } H_2PtCl_6} \right) 1 \text{ L} = 2.1 \text{ g } H_2PtCl_6.$$



**Anexo 2. Ecuaciones.**

Ecuación de Di Renzo para determinar área superficial teórica con un porcentaje de error de 10%.

$$S = 4 \times 10^4 \left( \frac{1 - \left(\frac{t}{a}\right)}{t \rho_{\text{psi}} \left(2 - \left(\frac{t}{a}\right)\right)} \right)$$

Ecuación de Galareau para determinar el espesor de pared ( $t$ ) en nm y el diámetro de poro ( $D$ ) en nm.

$$t = a - 0.95D \quad \text{con} \quad D = 1.05 * a * \sqrt{\frac{Vm}{Vm * \left(\frac{1}{\rho_{\text{psi}}}\right)}}$$

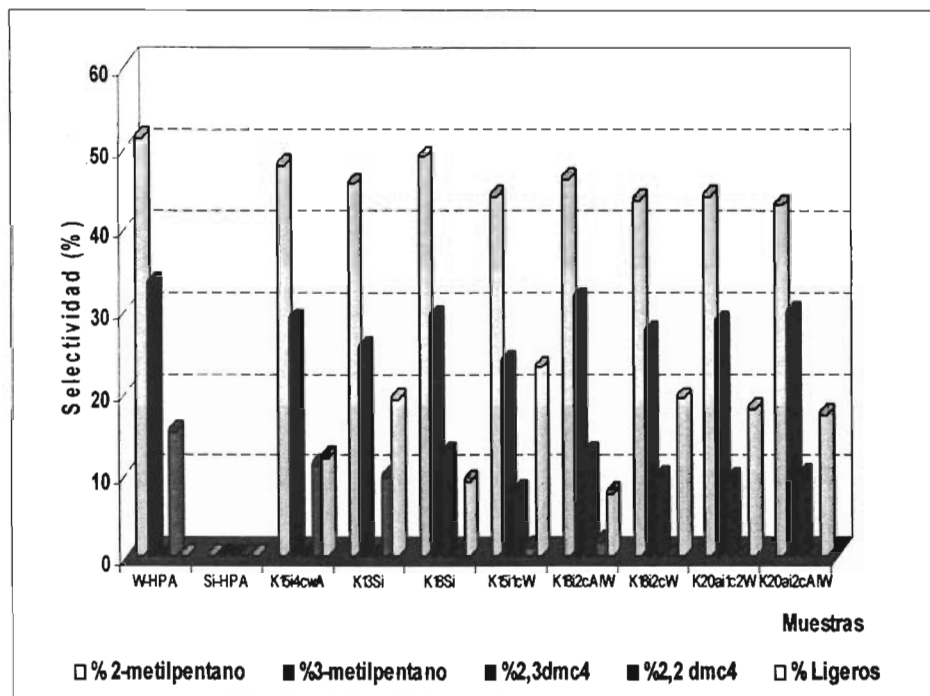
$\rho_{\text{psi}}$  = densidad de las paredes de silica igual a 2.2

Ecuación para determinar el parámetro e celda ( $a$ ) en nm.

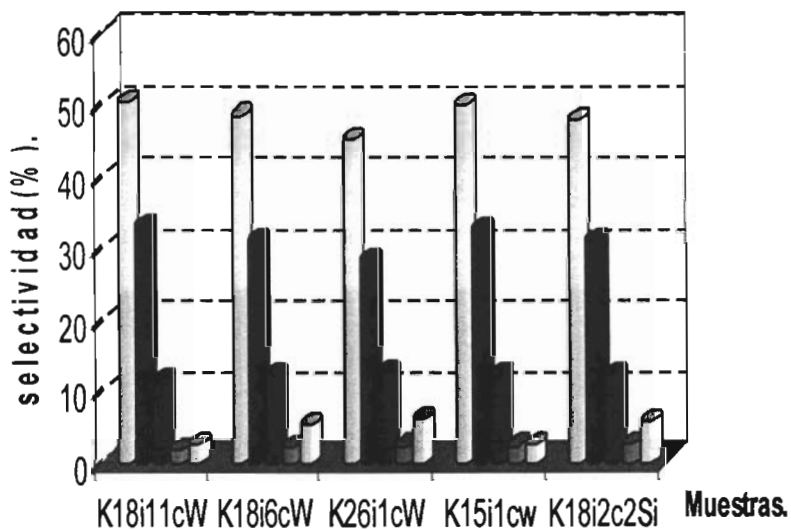
$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

$d_{100}$  = distancia interplanar.

**Anexo 3. Graficas de distribución de selectividades de n-hexano.**

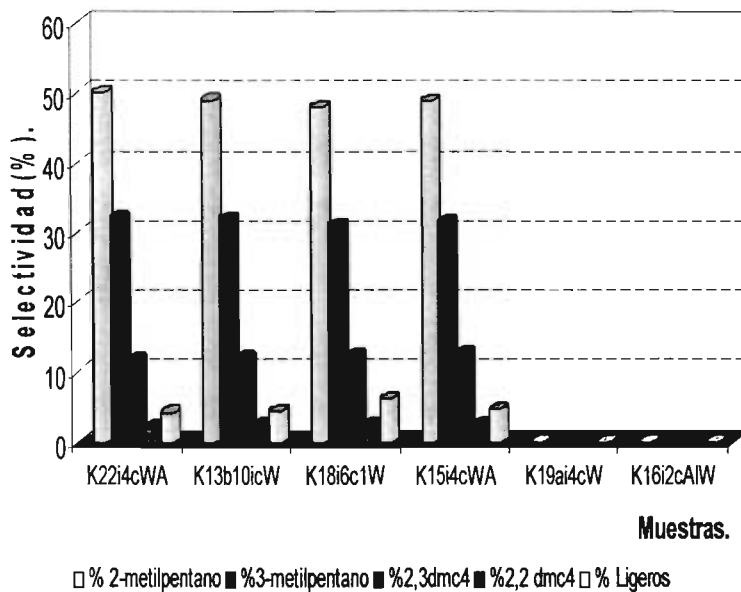


**Grafica 1. Selectividad de los productos obtenidos en la reacción de transformación de n-hexano para los materiales sin platino.**



□ % 2-metilpentano ■ %3-metilpentano ■ %2,3-dmc4 ■ %2,2-dmc4 □ % Ligeros

**Grafica 2. Selectividad de los productos obtenidos de la reacción de transformación de n-hexano utilizando metanol como disolvente de HPA y con platino incorporado.**



**Grafica 3. Selectividad de los productos obtenidos de la reacción de transformación de n-hexano utilizando agua como disolvente de HPA y con platino incorporado.**

**Anexo 4. Tiempos de retención para los isomero de n-hexano sobre la columna del cromatógrafo.**

Nombre	Tiempo de retención	Index	Respuesta	PM	Densidad	P.Ebull	Índice de octanaje
propylene	0.00	496.84	1.03	42.081	0.5053	-47.72	122
propane	0.00	300.00	1.027	44.097	0.5005	-42.04	122
i-butane	0.00	365.47	1.015	58.124	0.5572	-11.72	122
i-butene	5.85	393.95	0.98	56.108	0.5951	-6.9	122
n-butane	6.49	400.00	1.015	58.124	0.5788	-0.5	113
<b>2,2-dimethylbutane</b>	<b>7.28</b>	533.39	1.004	86.178	0.6491	49.73	91.8
<b>2,3-dimethylbutane</b>	<b>7.38</b>	566.26	1.004	86.178	0.6616	57.98	101
2-metilpentano	8.00	568.87	1.004	86.178	0.6531	60.26	73.4
3metilpentano	8.36	581.84	1.004	86.178	0.6643	63.27	84
n-hexane	8.94	600.00	1.004	86.178	0.6594	68.73	24.8

**Bibliografia.**

- <sup>1</sup> Parasuraman S, Bhatia S, G Sonwane Ch., **Ind. Eng. Chem. Res.** 40 (2001) 3237-3261.
- <sup>2</sup> Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. t.; W. Olson, D. H.; Spheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Schlennker, J. L. **J. Am. Chem. Soc.** 114 (1992) 10834.
- <sup>3</sup> Linsen T., Cassiers K., Cool P., Vansant E. F., **Advances in colloid and interface science**, 103 (2003) 147.
- <sup>4</sup> Vartuli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Rpth, W.J., Leonowicz, M. E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, **Chem Matter.** 6(1994) 2517-2526.
- <sup>5</sup> Galarnau A., Desplandier, Dutartre D. R, F. Di Renzo, **Micropor. Mesopor. Mater.** 27 (1999)297.
- <sup>6</sup> Johan Z and Maglione G.F, **Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr.**, 95 (1972) 371
- <sup>7</sup> Beneke K and Lagaly G, **Am. Mineral.**, 62 (1977) 763.
- <sup>8</sup> Yanagisawa T., Shimizu T., Kuroda K., and Kato C., **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 63 (1990) 988
- <sup>9</sup> Inagaki S.; Fukushima Y. And Kuroda K., **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** (1993) 680
- <sup>10</sup> Inagaki S., Fukushima Y., and K. Kuroda, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 84 (1994) 125
- <sup>11</sup> Chen, C. Y.; Xia, S.-Q.; Davis, M. E. **Microporus Mater.** 4 (1995) 1.
- <sup>12</sup> Inagaki, S. Fukoshima, Y. Kuroda, K. **J. Chem. Soc., Chem. Comun.** (1993) 680.
- <sup>13</sup> Corma, A., **Chem. Rev.** 97(1997) 2373-2419.
- <sup>14</sup> Pope M T., **Heteropoly and Isopoly Oxometallates**, Berlin, Springer, 1983, p. 395.
- <sup>15</sup> Timofeeva M. N. **Applied Catálisis A: General**, 256 (2003) 19-35.
- <sup>16</sup> Kyle J. H, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.** (1983) 2609.
- <sup>17</sup> Bao S, Moffat J.B, **Applied Catálisis A: General.** 229 (2002) 245-250
- <sup>18</sup> Kozhevnikov I. V, Hanhasaeva S. Z, Kulikov M., **Kinet. Katal.** 29 (1998) 76.
- <sup>19</sup> Timofeeva M. N, Maksimov G.M, Likholobov A, **Kinet. Katal.** 42 (2001) 37
- <sup>20</sup> Kapustin G. I, Brueva T.R, Klyachko A.L, Timofeeva M. N, Kulikov S.M, Kozhevnikov I.V, **Kinetic. Katal.** 31 (1990) 1017.
- <sup>21</sup> Fricke R, Öholmman G, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 82 (1986) 263.

- 
- <sup>22</sup> Kozhevnikov I.V, Sinnema A, Jansen J.J, Van Bekkum H, **Catal. Lett.** 27 (1994) 187.
- <sup>23</sup> Kozhevnikov I V., **Chemical Technology**. Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry. p.p 96-102.
- <sup>24</sup> [http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec\\_9.htm](http://lectura.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/sec_9.htm)
- <sup>25</sup> Revista IMIQ año XLI Vol. 7-8 Julio -Agosto 2000.
- <sup>26</sup> Chakraborty B, Viswanathan B, **Catálisis Today**, 49 (1999) 253-260.
- <sup>27</sup> Galarnau A, Desplanteir D, Di Renzo F, Fajula F, **Micropor. Mesopor. Mater.** 68 (2001) 191-200.
- <sup>28</sup> Schultz P. G., **Applied Catalysis A: General**, 254 (2003) 3-4
- <sup>29</sup> Laperche V, Lambert J.F. Prost, and J-J. Fripiat, **J. Phys. Chem.** 4 (1990) 8821
- <sup>30</sup> P. Pérez-Romo, M. de L. Guzmán-Castillo, H. Armendáriz-Herrera, J. Navarrete, C. López, J. A. Montoya y J. Fripiat, **submitted**
- <sup>31</sup> Galarnau A, Desplanteir D., Dutartre R., Di Renzo F, **Micropor. Mesopor. Mater.** 27 (1999) 297.
- <sup>32</sup> Leofanti G, Padovan M, Tozzola G., Venturelli B., **Catálisis Today**. 41 (1998) 207-219
- <sup>36</sup> Emeis C.A. **J. Catal.** 141 (1993) 347
- <sup>34</sup> Marme F., Coudurier G. and Védrine J.C., **Microporous and Mesoporous Materials** 11, (1998), 151
- <sup>35</sup> Okuhara T., Kamiya Y. and Mao J., **Applied Catal.**, 255 (2003) 337
- <sup>33</sup> Pizzio L.R, Cáceres C.V, Blanco M.N., **Journal of colloid and interface science.** 190(1997)318-326
- <sup>37</sup> Lefebvre F, **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, (1992) 756.
- <sup>38</sup> Lippens B.C, DeBoer J.H, **J. Catal.** 4 (1965) 319.
- <sup>39</sup> Pizzio L.R, Cáceres C.V, Blanco M.N, **Applied Catálisis A**, 167 (1998) 283-294
- <sup>40</sup> Vázquez P, Pizzio L, Romanelli G, Autino J, Cáceres C, Blanco M, **Applied Catalysis A**. 235(2002)233-240.
- <sup>42</sup> Kepert D.L. and Kle J.H., **J. Chem.Soc. Dalton Trans.**, (1978), 137
- <sup>43</sup> Kepert D.L. and Kle J.H., **J. Chem.Soc. Dalton Trans.**, (1978), 1781
- <sup>44</sup> Pizzio L. R., Cáceres C.V., and Blanco N.M., **J. Colloid and Interf. Sci.**, 190, (1997) 318
- <sup>45</sup> Massart R., and Souchay P., **Comptes Rendues** 257, (1963), 1297

- <sup>46</sup> Souchay P., and Contant R., *C.R. Acad. Sc. Paris C* 265, (1967) 723
- <sup>47</sup> E.G. Derouane and Z. Gabelica, *J. Catal.*, 65(1980) 486.
- <sup>48</sup> M. Guisnet, F. Alvarez, G Giannetto, G. Perot, *Catalysis Today*. 1 (1987) 415
- <sup>49</sup> I. Kozhevniko, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2 (1995) 311
- <sup>50</sup> L. G. Wade, Jr. *Química Orgánica* seg. Edición, Pearson Educación