



**INSTITUTO TECNOLÓGICO  
DE CD. MADERO**

Sistema Nacional de Educación Superior Tecnológica  
Dirección General de Educación Superior Tecnológica

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN**



**“SISTESIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES MESOPOROSOS  
TIPO SBA 15 Y 16 MODIFICADOS CON TIO<sub>2</sub>: EFECTO DE LA ADICION  
DE TFA Y HPA.”**

Para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN  
INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

**Ing. Christian Jocelyn Padrón Garza**

Directores de Proyecto:

**Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván  
Dr. Ricardo García Alamilla**

CD. MADERO, TAM., Mayo 2013

## INDICE GENERAL

	<b>Pag.</b>
<b>Resumen</b>	
<b>Abstract</b>	
<b>Introducción</b>	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
1. ANTECEDENTES	
1.1 El petróleo	4
1.2 Producción de gasolina	6
1.3 Biogasolina	10
1.4 Aceites vegetales	12
1.5 Material mesoporoso SBA-15	15
1.6 Carburos de metales	21
1.7 Platino	26
1.8 Influencia del Fósforo en los catalizadores metálicos	28
1.9 Ácido trifluorometansulfónico	30
1.10 Hidrodesintegración catalítica	31
<b>CAPITULO II</b>	
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
2.1 Síntesis del soporte	36
2.2 Síntesis de carburos	37
2.2.1 Impregnación del soporte	37
2.2.2 Adición del fosforo	38
2.2.3 Obtención de los óxidos precursores	38
2.2.4 Carburación de los óxidos	39
2.3 Síntesis de los catalizadores de Pt soportado	39
2.4 Síntesis de los catalizadores de TFA soportado	40
2.5 Caracterización de los materiales	42
2.5.1 Difracción de Rayos X	42
2.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido	43
2.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	43
2.5.4 Fisisorción de Nitrógeno	43
2.5.5 Infrarrojo de Piridina	44
2.6 Evaluación Catalítica	44
2.6.1 Activación del catalizador	44
2.6.2 Condiciones experimentales de la reacción	44
2.6.3 Procedimiento de operación	45
2.6.4 Análisis cromatográfico	47
2.7 Propiedades de los productos	50

### **CAPITULO III**

3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	52
3.1	Difracción de rayos X	52
3.2	Microscopía electrónica de barrido	57
3.3	Microscopía electrónica de transmisión	58
3.4	Adsorción física de N <sub>2</sub>	61
3.5	Infrarrojo de piridina	69
3.6	Evaluación catalítica	76
3.7	Propiedades de los productos	84

### **CAPITULO IV**

4.	CONCLUSIONES	85
----	--------------	----

## INTRODUCCIÓN

La industria química trabaja para transformar las materias primas comunes de forma barata y eficaz en productos químicos que puedan usarse en la manufactura de muy diferentes objetos. En una planta química, los reactivos se combinan bajo condiciones apropiadas para producir los productos deseados. Pero usar simplemente reacciones químicas para convertir unos productos en otros no es suficiente; es importante descubrir maneras de hacer que las reacciones tengan lugar de un modo más eficaz y sustentable; esto puede conseguirse a veces llevando a cabo las reacciones a temperaturas o presiones mayores, aumentando la concentración de los reactivos, o usando catalizadores que hagan más fácil la reacción de los reactivos unos con otros a temperaturas más bajas.<sup>1</sup>

Multitud de procesos de interés en la química industrial siguen un mecanismo de catálisis ácida (alquilación, eterificación, esterificación, acilación, isomerización, desintegración catalítica, etc.). La mayoría de los procesos actualmente implantados utilizan para ello catalizadores homogéneos (ácido fluorhídrico, sulfúrico, tricloruro de aluminio, etc.) y por tanto presentan los riesgos potenciales y los inconvenientes medioambientales derivados del uso de sistemas corrosivos no recuperables.<sup>2</sup> La aplicación de catalizadores heterogéneos ácidos permite superar dichos inconvenientes, aunque para ello han de presentar niveles de actividad catalítica al menos similares a los sistemas homogéneos.

Los sólidos ácidos y básicos son ampliamente utilizados como catalizadores “per se” o bien participan como soportes en una variedad de sistemas catalíticos, que promueven a su vez una gran variedad de reacciones catalíticas heterogéneas sólido-gas y líquido-sólido.<sup>3</sup>

El uso de nuevos materiales mesoporosos tipo SBA-15 y 16 ha resultado de gran interés en la catálisis debido a su arreglo poroso uniforme, al tamaño de sus poros, y además, a sus áreas específicas de 900 a 1100 m<sup>2</sup>/gr, lo que ha permitido la incorporación de óxidos metálicos dentro de su estructura, justificando así el uso de este tipo de materiales como soportes catalíticos<sup>4</sup>.

De todo lo anterior descrito, el objetivo de esta investigación es el desarrollo de materiales ácidos mesoporosos tipo SBA-15 y 16 modificados con TiO<sub>2</sub> y acidificados con HPA

y TFA, evaluado su actividad catalítica y propiedades comocatalizadores sólidos con centros activos ácidos.

# **CAPÍTULO I**

# **ANTECEDENTES**

## 1. Antecedentes

### 1.1 Catalizadores Ácidos Inorgánicos

Un ácido inorgánico es un compuesto de hidrógeno y uno o más elementos (a excepción del carbono) que, cuando se disuelve en agua u otro disolvente, se rompe o disocia, produciendo iones hidrógeno. La solución resultante tiene ciertas características, como la capacidad de neutralizar bases, tornar de color rojo el papel tornasol y producir determinados cambios de color cuando se combina con otros indicadores. A los ácidos inorgánicos se les denomina a menudo ácidos minerales.

Los ácidos inorgánicos se utilizan como sustancias químicas intermedias y catalizadores en reacciones químicas, como por ejemplo la reacción de alquilación, emplea catalizadores en fase homogénea para la alquilación de isobutanos con isobutenos.

Los ácidos  $H_2SO_4$  y HF son problemáticos, tanto desde un punto de vista medio-ambiental, como de manejo y corrosión de equipos, representando además un riesgo potencial por la alta toxicidad del HF y costos adicionales derivados del consumo y separación de ácidos inorgánicos<sup>5</sup>.

Actualmente, debido a regulaciones ambientales, la tendencia de la catálisis ácida es el remplazamiento de los catalizadores ácidos líquidos altamente corrosivos ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$ , HF,  $H_3PO_4$ ,  $AlCl_3$ ) por catalizadores sólidos ácidos, los cuales son más fáciles de manejar y provocan un menor impacto ambiental.

### 1.2 Catalizadores heterogéneos

Un catalizador es una sustancia que acelera la velocidad de reacción y es recuperado al final del proceso, su función es el disminuir la energía de activación, y si es posible con una cadena de energía menor.<sup>6</sup>

La catálisis heterogénea involucra una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto de la reacción química y el paso de productos a la fase gaseosa, la etapa más lenta impone la su rapidez al conjunto de etapas.

En la preparación de los catalizadores, el soporte aumenta el área específica del catalizador y por consiguiente aumenta la actividad específica, ya que a mayor área de contacto de la parte activa, mayor la conversión a productos de reacción<sup>7</sup>.

Los soportes de los catalizadores son originalmente empleados para dispersar el material catalíticamente activo. Se suponía que el soporte era inerte y que sus funciones se limitaban solamente a soportar el catalizador, la mayoría de los soportes retardan o evitan la cristalización (sinterización) del catalizador y por lo tanto alargan su vida útil.

Algunos soportes no son inertes, aunque aparentemente son solo soportes en realidad forman parte vital del catalizador ya que estos proporcionan mayor estabilidad, mayor, efectividad en el contacto de los componentes activos y la fase gaseosa.<sup>8</sup> Los soportes más utilizados son: Arcillas naturales (benonita y bauxita), geles sintéticos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.) y las zeolitas (silicoaluminatos)

### 1.3 Catalizadores sólidos ácidos

Los materiales ácidos tienen propiedades fundamentales como la habilidad para donar protones y/o aceptar electrones de las especies químicas con las que interaccionan, pudiendo actuar como sitios ácidos de Bronsted y/o Lewis.

Los sólidos ácidos se usan ampliamente como soportes y catalizadores en diversos sistemas catalíticos de la industria química y, en particular, para la transformación de fracciones del petróleo<sup>9</sup>.

La descripción detallada de las propiedades ácidas requiere determinar la fuerza, naturaleza y distribución de los sitios ácidos. La fuerza del ácido del sólido puede ser definida como la habilidad de la superficie del material para convertir una base neutra absorbida en su correspondiente ácido conjugado<sup>10</sup>. Esta definición es indistinta si la reacción se lleva a cabo por medio de la transferencia de protones (acidez tipo Brønsted) desde la superficie del adsorbente al adsorbato, o bien por la coordinación de pares de electrones de la base hacia el sólido (sitios tipo Lewis).

La preparación sobre los sitios ácidos y uso de sólidos ácidos fuertes ha sido el objeto de investigación en catálisis con incidencia en las reacciones de isomerización, desintegración, deshidratación, alquilación, acilación, desproporción, polimerización, conversión de metanol a gasolina, etc., en ellas se involucra principalmente a la activación y transformación de hidrocarburos ligeros y estructurales del carbón a través de mecanismo que involucran iones carbonio, formados y estabilizados sobre los sitios ácidos superficiales del catalizador y tipo ácidos fuertes de Brønsted<sup>11</sup>.

Los materiales sólidos ácidos representan a una clase importante de catalizadores, cuya habilidad es llevar a cabo reacciones a baja temperatura ( $T > 100^{\circ}\text{C}$ ) así como reacciones intermedias, las cuales no se promueven mediante catalizadores ácidos convencionales. Los sólidos ácidos presentan una ventaja sobre los ácidos inorgánicos líquidos, por ejemplo la separación de la mezcla de reacción, una operación continua, regeneración y reutilización del catalizador, así mismo una actividad y selectividad comparable con los catalizadores homogéneos<sup>12</sup>.

La exploración de los posibles catalizadores sólidos ácidos útiles para las reacciones anteriores, empezó en la década de los años 60<sup>13</sup>. De acuerdo con Tanabe, et. Al<sup>14</sup>, la acidez es generada por un exceso de carga positiva o negativa en el modelo estructural, Tanabe también consideró que la acidez intrínseca del material se caracteriza por la fuerza de los sitios ácidos. Esta última es medida mediante el método de Hammett, establecido por Tamele<sup>15</sup>, conociéndose como índice de Hammett ( $H_o$ ).

#### **1.4 Desarrollo de materiales mesoporosos**

Desde hace algunos años, ha existido una especial atención (referente a aplicaciones catalíticas) a un tipo de materiales sólidos con características cristalinas a los que se ha denominado zeolitas.

Estos materiales se encuentran en la corteza terrestre dentro del grupo denominado silicatos (sales de ácidos silícicos), los cuales constituyen el grupo de especies mineralógicas más

abundantes y difundidas, poseen un gran valor industrial (minerales de arcilla, micas, granates, etc.) y de otras se obtienen piedras preciosas de considerable valor (topacio, circón, etc.)

Los silicatos contienen esencialmente Si y O asociados a otros elementos (Ca, Al, Fe, Na, etc.). En los silicatos cada átomo de silicio se encuentra rodeado por cuatro átomos de oxígeno, dando lugar a un grupo tetraédrico  $\text{SiO}_4$  que constituyen la pieza estructural básica de todos los minerales de esa clase.

Los grupos tetraédricos aparecen entrelazados de diversas maneras, lo que da lugar a la clasificación de los silicatos en ortosilicatos, neosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos.

Los materiales mesoestructurados representan una nueva generación de sólidos poroso, cuya síntesis y caracterización inicial se llevaron a cabo en 1992 por investigadores de la compañía Mobil Oil. Esta familia de materiales, genéricamente denominadas M41S se caracterizan por poseer tamaños de poro uniformes en el intervalo de los mesoporos con una distribución especial regular, con la posibilidad de variar entre 2 y 10 nm su tamaño a través de las diferentes variables de síntesis<sup>16</sup>.

Asimismo, los materiales mesoporosos estructurados presentan una elevada superficie y volumen de poros, lo que les confiere propiedades de gran interés con vistas a su utilización como catalizadores, adsorbentes y soportes.

Aunque inicialmente los materiales mesoestructurados se prepararon en forma de silicatos o aluminosilicatos, con posterioridad se ha conseguido la síntesis de sólidos porosos con este tipo de estructura y una amplia variedad de composiciones químicas.

Uno de los factores clave en la síntesis de materiales mesoestructurados es la presencia de moléculas surfactantes durante la preparación de los mismos, que dan lugar a la formación de estructuras micelares, siendo responsable de la unión y polimerización de las estructuras inorgánicas alrededor de dichas micelas (Fig.1).

La posterior eliminación del surfactante por calcinación o extracción con disolventes provoca la aparición de mesoporos uniformes en el material. Durante la última década el número de grupos de investigación que desarrollan líneas de trabajo sobre materiales mesoestructurados, así como el número de artículos científicos publicados en relación con este tipo de materiales, ha crecido exponencialmente<sup>17</sup>.

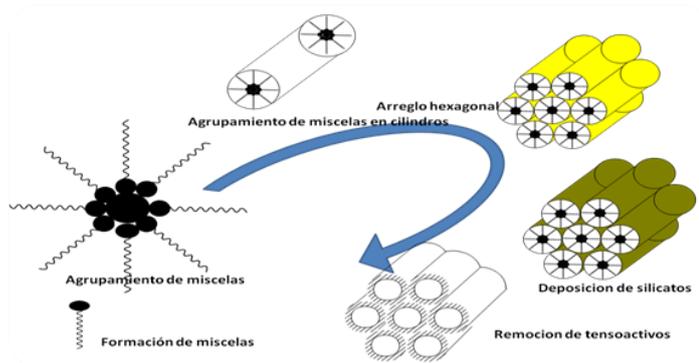


Fig. 1

Desde su descubrimiento, se han desarrollado diferentes métodos de síntesis que han originado una amplia variedad de estructuras, los materiales mesoporosos más antiguos y, por lo tanto más estudiados son los denominados HMS (Highly Microporous Silicate), AIHMS (Aluminum substituted Highly Microporous Silicate) y los silicatos y aluminosilicatos MCM (Mobil) y SBA (Santa Barbara Amorfous).<sup>18</sup>

La familia de materiales MCM, se caracterizan por ser muy atractivos al emplearse como soportes para fases activas, como ácidos, bases, metales y óxidos metálicos, los más empleados son MCM-41 y MCM-48, estos materiales tienen un ordenamiento poroso hexagonal en dos dimensiones y cúbico tridimensional, respectivamente.<sup>19</sup>

La desventaja que presentan estos materiales es que usualmente poseen paredes delgadas resultando en una pobre estabilidad en presencia de agua.

El empleo de un tipo u otro tensoactivo tiene gran importancia en la síntesis de materiales mesoporosos, ya que la naturaleza de la fase que se obtiene está condicionada en buena medida por la interacción que se establece entre las especies químicas en disolución y el tensoactivo.

En la Tabla 1 se relacionan diversas estructuras mesoporosas obtenidas con diferentes tensoactivos.

Tabla 1 *Características de las estructuras mesoporosas*

<i>Material</i>	<i>Estructura</i>	<i>Mecanismo</i>	<i>Tipo de poro</i>
SBA-1	cúbica	$S^+ X^- I^+$	2 cavidades
SBA-2	hexagonal 3D	$S^+ I^-$ geminal	cavidades/canales
SBA-3	hexagonal plana	$S^+ X^- I^+$	canales
SBA-6	hexagonal 3D	$S^+ I^-$	2 cavidades
SBA-8	rómbica	$S^+ I^-$ geminal	?
SBA-11	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$	?
SBA-12	hexagonal 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales
SBA-14	cúbica	$N^0 H^+ X^- I^+$	?
SBA-15	hexagonal plana	$N^0 H^+ X^- I^+$	canales
SBA-16	cúbica 3D	$N^0 H^+ X^- I^+$	cavidades/canales

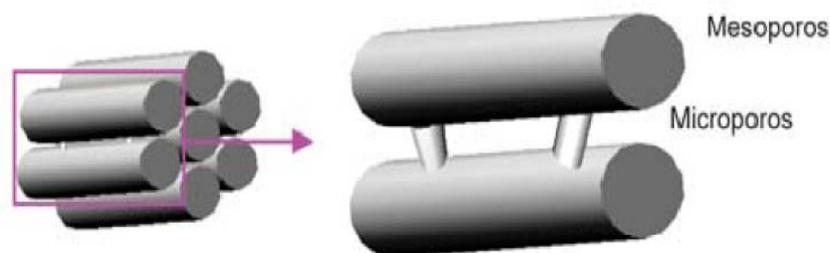
En 1998, Zhao y col.<sup>20</sup> sintetizaron materiales mesoporosos con tamaño de poro más grandes y mejor estabilidad comparados con los materiales M41S, mediante un templante de copolímeros en bloque no iónico: poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-(óxido de etileno) (Pluronic  $OE_y-OP_x-OE_y$ ). Estas sílicas mesoporosas llamadas  $SBA_n$ , exhiben una estructura de poro hexagonal (SBA-2,3,12,15) y cúbico (SBA-1,6,16) en 2 y 3 dimensiones, respectivamente.

Las siguientes propiedades describen las propiedades más importantes que caracterizan a los materiales mesoporosos tipo SBA:

1. Pueden ser reproducibles y fácilmente preparados con un gran rango de temperatura (35-130°C) empleándose como fuente de silicio TEOS (Tetraetil otrosilicato).
2. Presentan rangos de tamaño de poro controlables de 5 a 30 nm.
3. Tienen un espesor de pared de poro de 2 a 6 nm, este rango mejora la estabilidad térmica e hidrotérmica de los materiales.
4. Pueden exhibir una gran variedad de morfologías dependiendo de las condiciones de síntesis.<sup>21,22</sup>

### 1.5 Material mesoporoso tipo SBA15

El material mesoporoso de fase hexagonal 2-D SBA-15 de simetría 6mm está formado por arreglos de poros cilíndricos individuales e independientes de diámetros entre 4 y 8 nm, aunque en ocasiones pueden estar interconectados mediante puentes de microporos de diámetro <1 nm, estos cilindros están arreglados como sets de 6 elementos colaterales en empaque hexagonal (tipo panal de abeja). En la figura 2 se observa la principal morfología de la SBA-15, que consta de un conjunto de fibras de micrómetros de longitud, compuestos de partículas tipo varillas o partículas de varillas individuales bien definidas <sup>(23)</sup>.



**Figura 1.2 Morfología clásica de la SBA – 15**

Los sólidos mesoporosos SBA-15, pueden ser fácilmente preparado dentro de una amplia gama de temperaturas (35-130°C) exhibiendo tamaños controlables de poro que se extienden de 2.5 a 30 nm, tienen paredes de poro gruesas (2-6 nm) permitiendo mejorar la estabilidad del material con respecto a otros materiales mesoporosos, además de exhibir una variedad grande de morfologías dependiendo de las condiciones de la síntesis.<sup>24</sup>

La preparación de la SBA-15 incluye 4 pasos principales:

- 1) Síntesis del nanocompuesto de polímero orgánico-sílice empleando una fuente de sílice y co-polímero tribloque como agente estructurante directo (templante).
- 2) Añejamiento del compuesto a temperatura elevada en reposo.
- 3) Filtración (opcionalmente con agua) del sólido obtenido.
- 4) Remoción del agente templante por extracción y/o calcinación <sup>25,26</sup>

Muchos estudios indican que la relación de micro a mesoporos depende de estos parámetros de síntesis de la SBA-15:

- Fuente de Silicio y la longitud del bloque Eon
- Relación Silicio agente estructurante
- Periodo de añejamiento y nivel de temperatura
- pH de la mezcla
- Presencia de sales inorgánicas

Para la síntesis de este material, se empleó un copolímeros tribloque, óxido de etileno y óxido de propileno, como agente director de la estructura que da como resultado la preparación de sílice mesoporosa con un ordenamiento hexagonal definido y con tamaños de poros uniformes. El copolímero tribloque más adecuado para su síntesis es el Pluronic 123 (Figura 19) por la proporción relativa de especies de óxido de etileno y óxido de propileno, que favorece la formación de una estructura hexagonal (fig. 1.3.).

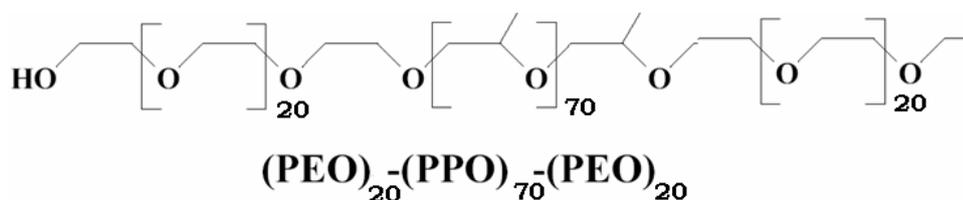


Fig. 1.3 Copolímero tribloque Pluronic P123

Este silicato mesoporoso se sintetiza en medio ácido para originar mesofases hexagonales planas altamente ordenadas conformadas por el sistema copolímero bloque-sílice. La calcinación del material preparado da lugar a estructuras porosas con espaciados inusualmente grandes, desde 74.5 a 320 Å entre los planos (100), es decir, el espaciado  $d_{100}$ , tamaños de poro comprendidos entre 46 y 300 Å, volúmenes de poro que pueden llegar hasta los 2,5 cm<sup>3</sup>/g y, espesores de pared de entre 30 y 60 Å.

El silicato mesoporoso SBA-15 se puede preparar sin dificultad a bajas temperaturas, entre 35 y 80 °C, en un amplio intervalo de tamaños de poro y espesores de pared uniformes, utilizando una variedad de copolímeros tribloque del tipo poli (óxido de alquenido), siendo el más apropiado el Pluronic 123, comentado anteriormente.

Aunque la estructura SBA-15 es equivalente en simetría a la MCM-41, se distinguen importantes diferencias entre ambas que se detallan a continuación:

- El material SBA-15 tiene mayor estabilidad térmica e hidrotérmica, debido a que el espesor de la pared es mayor que la del silicato MCM-41.
- El tamaño de poro del material SBA-15 puede aumentarse hasta los 300 Å siendo muy superior al tamaño de los materiales MCM-41.
- No obstante, la principal diferencia entre las dos estructuras radica en la presencia de microporos que conectan los canales mesoporosos entre sí de forma aleatoria en el material SBA-15. La presencia de estos microporos se debe al carácter hidrofílico de las cadenas de grupos óxido de etileno que quedan atrapadas en las paredes silíceas durante el proceso de condensación de las especies de silíceo, generándose una microporosidad adicional tras su eliminación en el proceso de calcinación. La presencia de esta microporosidad puede tener interesantes implicaciones en la difusión de reactivos y productos en procesos catalíticos. En la Figura 1.4 se esquematiza la dualidad porosa de este tipo de materiales.

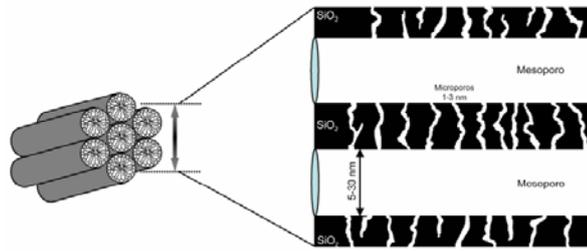
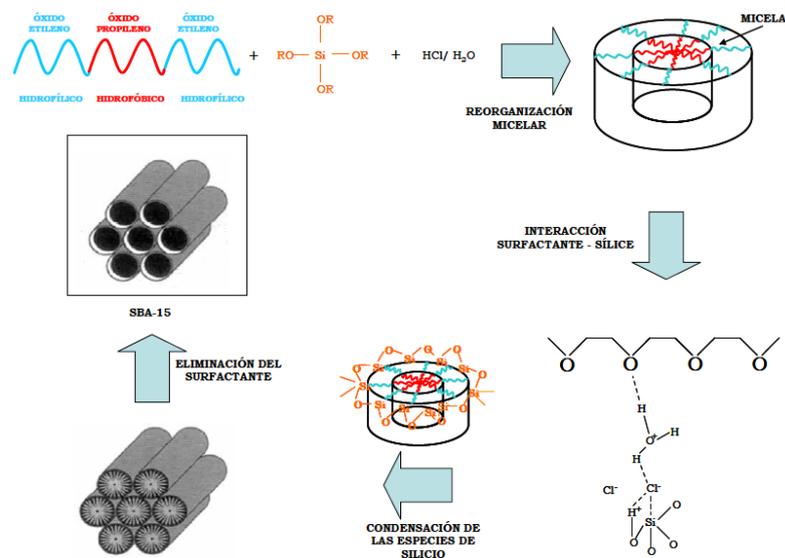


Figura 1.4 Canales meso y microporosos que conforman el material SBA-15.

Estas diferencias estructurales del material SBA-15 con respecto al material MCM-41 han hecho que desde su descubrimiento haya sido objeto de estudio en numerosos trabajos de investigación.

En la Figura 1.5 se esquematizan las etapas en la síntesis del material SBA-15. En primer lugar, se produce la organización de las moléculas de surfactante para formar micelas. Posteriormente, las micelas se agrupan formando cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar la formación de las diferentes capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Seguidamente se producen una serie de reacciones de condensación y polimerización de las especies de silicio sobre la interfase de los rodillos, dando lugar a la formación de una estructura de iones silicato-surfactante hexagonal.



1.5 Mecanismo de síntesis del silicato mesoporoso SBA-15.

Debido a la ausencia de interacciones electrostáticas entre las especies de copolímeros de bloque y la estructura silícea, que si se producen cuando se emplean surfactantes iónicos, es posible eliminar el surfactante mediante extracción con disolventes a temperaturas moderadas, o bien, puede ser eliminado mediante tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (que no permiten la recuperación del surfactante) y que no pueden llevarse a cabo en materiales funcionalizados orgánicamente.<sup>(27)</sup>

Van Der Voort y col. (2002)<sup>(28)</sup> demostraron al estudiar la SBA-15 que el volumen total de poro, diámetro de poro y la relación micro-/mesoporo puede ser controlada eficientemente por cambios en el tiempo de síntesis, temperatura y la relación TEOS/surfactante. Ellos obtuvieron una contribución de 65% de microporos en el volumen total de poro y un espesor de pared de 5-6 nm considerando que una alta relación TEOS/surfactante contribuye a la adición de microporosidad en los materiales.

Yamada T. y col. (2002)<sup>(29)</sup> encontraron que el tamaño de poros de la SBA-15 es bien controlado por el método de control micelar, el cual está directamente relacionado con la condición de ensamblado de la temperatura de solución ( $T_s$ ) de 30 a 60° C y que el tamaño de poro del silicato mesoporoso es dependiente de la temperatura de solución en  $\sim (T_s - T_c)^{0.2}$  (ver figura 1.6).

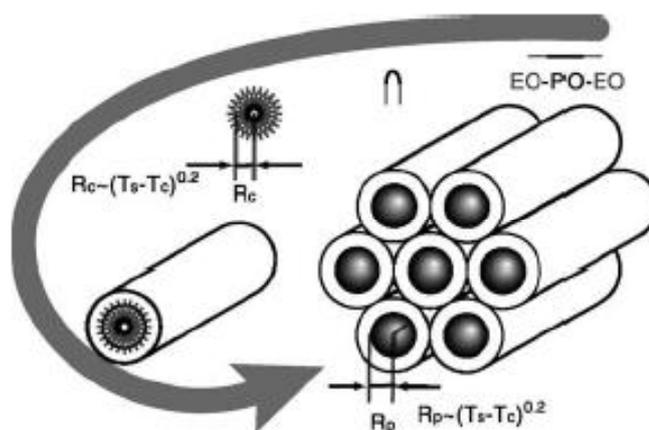


Figura 1.6 Esquema del método de control micelar

Kleitz F. y col. (2003) <sup>(30)</sup> estudiaron el comportamiento de calcinación de diferentes materiales de sílice mesoestructurados, entre ellos la SBA-15, encontraron que la remoción del templante se lleva a cabo en un paso principal simple ocurrido a temperaturas relativamente bajas (280 °C) seguido por una eliminación a temperatura más alta (280-400° C) de las especies carbonosas.

Klimova T. y col. (2006) <sup>(31)</sup> estudiaron el efecto de las condiciones de temperatura de síntesis, y temperatura y tiempo de añejamiento de los materiales SBA-15 mediante el empleo de un modelo estadístico de diseño factorial encontrando que un incremento en la temperatura de síntesis y añejamiento afecta de manera positiva el área específica, el volumen total de poro y diámetro de poro y simultáneamente disminuyendo el área microporosa y el espesor de pared. La síntesis de SBA-15 con temperatura de síntesis de 60° C, temperatura de añejamiento de 80° C durante 48 h obtuvo el área específica y el volumen de poro más alto (906 m<sup>2</sup>/g y 1.3 cm<sup>3</sup>/g respectivamente) pero el espesor de pared más bajo (3.8 nm).

Flodström K., y Alfredsson V. (2006)<sup>(32)</sup> estudiaron los efectos de las longitudes del bloque de los surfactantes Pluronic en la formación de sílicas mesoporosas, descubrieron que la longitud del bloque hidrofílico OE determina la mesoestructura de sílice y tiene influencia en el espesor de pared de la SBA-15. El bloque hidrofóbico OP afecta el diámetro de poro e influye en la habilidad templante, cuanto más grande el bloque OP resultan campos más altamente ordenados y partículas mejor definidas. Por otro lado la temperatura de síntesis tiene influencia en el diámetro de poro, espesor de pared y mesoestructura.

### **1.6 Material mesoporoso tipo SBA 16**

La SBA-16 es una sílica porosa con canales mesoporosos de 5 a 15 nm con arreglo tridimensional centrado en un cuerpo cúbico<sup>(33,34)</sup>. La estructura de SBA-16 puede ser descrita por una superficie mínima periódica triple de I-WP (cuerpo centrado). La mesofase también puede ser una superficie mínima periódica triple. Cada mesoporo está conectado a 8 mesoporos colindantes para la SBA-16 que se puede representar mediante la figura 1.7.

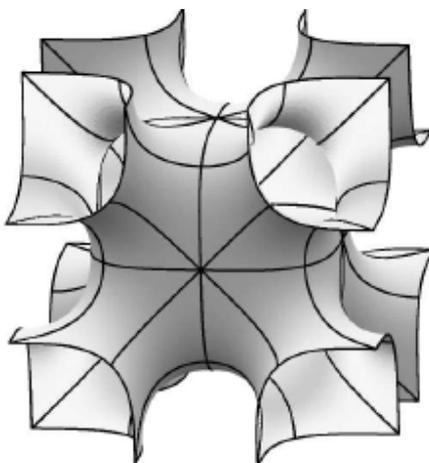


Figura 1.7 Representación básica del material mesoporoso SBA-16

El camino principal para obtener una estructura bien definida del material SBA-16 es usar una polimerización con plantilla surfactante en vez de una reacción no controlada (figura 1). El autoensamble de moléculas orgánica-inorgánica es impulsado por enlaces débiles no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals y enlaces electrovalentes entre el tensioactivo de copolímero tribloque y especies inorgánicas. En lugar de una simple superposición de la interacción débil, una reacción sinérgica integrado y complejo facilita el proceso. Generalmente se utilizan enlaces cooperativos entre el poli (óxido de etileno)-poli (óxido de propileno)-poli (óxido de etileno), (EO106PO70EO106, Pluronic F127), tensioactivo orgánico y precursores inorgánicos para formar compuestos mesoestructurados inorgánicos/orgánicos. En general, las moléculas tensioactivas anfifílicas formar un cristal líquido por agregación en solución acuosa<sup>(35,36)</sup>. La formación de la matriz de cristal líquido depende fuertemente de las condiciones de la solución. La estructura del cristal líquido es lo que se conoce como mesoestructura. Parámetros importantes para la formación de mesofase son por ejemplo la temperatura, la concentración o el valor de pH de la solución.

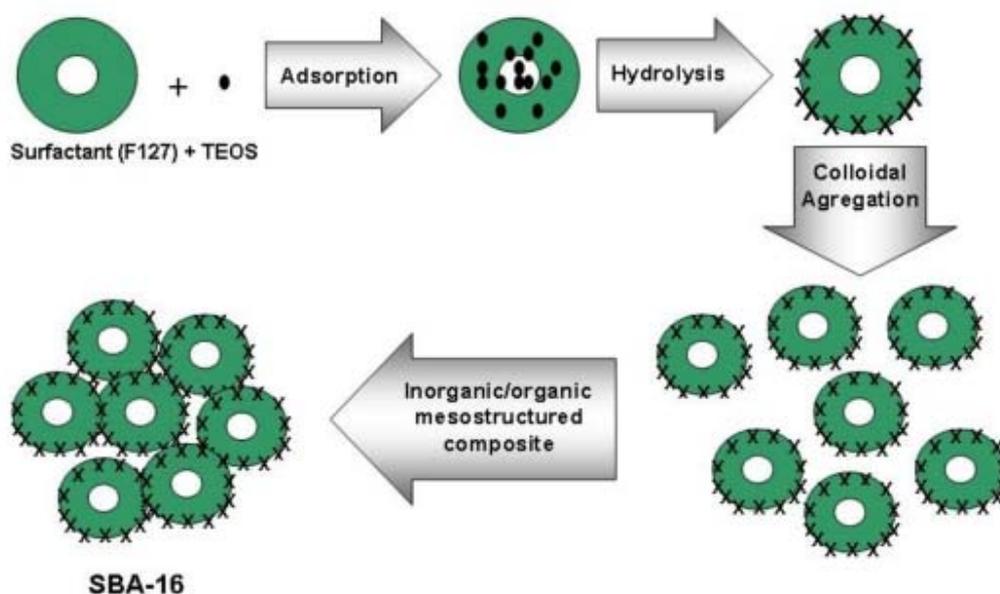


Fig. 1.8 Representación esquemática del método de síntesis de SBA-16

La porosidad se puede obtener solamente después de la eliminación del templante. Diferentes métodos de eliminación ciertamente influyen en las características de la SBA-16 materiales mesoporosos.

El método más común para eliminar el templante es calcinación debido a la operación fácil y completa eliminación. Surfactantes orgánicos pueden descomponerse totalmente u oxidarse bajo atmósferas de oxígeno o aire <sup>(37)</sup>. La velocidad de programación de la temperatura debe ser suficientemente baja para evitar el colapso estructural causado por el sobrecalentamiento local. La calcinación de dos pasos fue adoptado por científicos de Mobil, la calcinación inicia con 1 h en atmósfera de nitrógeno para descomponer los surfactantes y las siguientes 5 h en aire u oxígeno para quemar.

Este complicado procedimiento se ha simplificado, la primera etapa de calcinación en atmósfera de nitrógeno puede estar sustituido por calentamiento bajo una atmósfera de aire, con una velocidad de 1-2° C/min a 550 ° C y manteniendo esta temperatura durante 4-6 h puede eliminar completamente el templante del copolímero tribloque. La temperatura de calcinación debe ser menor que la temperatura estable de los materiales mesoporosos y superior a 350 ° C

para eliminar totalmente el surfactante. Mayores temperaturas de calcinación darían lugar a áreas superficiales más bajas, volúmenes de poros, los grupos hidroxilo de la superficie y mayores grados de reticulación de materiales mesoporosos. Los inconvenientes de calcinación es la pérdida del surfactante y el sacrificio de los grupos hidroxilo superficiales.<sup>(37)</sup>

La extracción es un método fácil y eficiente para eliminar el surfactante y sin porosidades para obtener distintos efectos sobre la estructura<sup>(38,39)</sup>. El Etanol puede ser utilizado como un agente orgánico de extracción. Una pequeña cantidad de ácido clorhídrico se añade en el agente de extracción para mejorar la recirculación en la estructura y para minimizar los efectos sobre mesoestructuras. Con la ayuda de ácido sulfúrico<sup>(40,41)</sup>, digestión por microondas<sup>(42,43)</sup> foto-calcinación<sup>(44)</sup>, así como la extracción de fluido supercrítico<sup>(45)</sup> pueden eliminar copolímeros tribloques, y así obtener materiales ordenados en mesoestructuras de SBA-16.

Rafal y col 2005 diseñaron un método efectivo para remover el templante en el cual combinaron extracciones y luego calcinaciones a diferentes temperaturas y por otro lado solamente calcinaciones las calcinaciones oscilaron entre 200°C hasta 700°C encontrando que con solo las calcinaciones la temperatura optima para obtener un área grande fue de 300 °C y la temperatura optima de calcinación con extracción fue de 350 °C en estos dos casos para remover el templante las distribuciones de poro fueron bimodales (Fig. 1.7)<sup>(46)</sup>

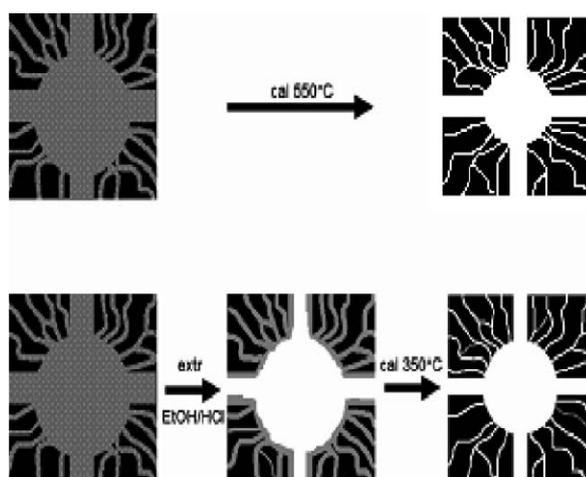


Figura 1.9 Remoción del templante en la síntesis de la SBA-16

Hwang y col. en 2003 sintetizaron por reacciones microondas silicatos mesoporosos SBA-16 con arreglo rombododecaedro o decaoctaedro usando silicatos de sodio como fuente de sílice y copolímero tribloque F127 como agente estructurante direccional. Los parámetros de síntesis tales como el tiempo de agitación después de la reacción de microondas, el tiempo de reacción de microondas y la temperatura fueron sistemáticamente variadas y sus influencias sobre la estructura y morfología las evaluaron.

El tiempo de agitación y la temperatura de reacción gobernaron la estructura del producto y el tiempo de reacción el tamaño de partícula y morfología a través de este estudio establecieron las condiciones óptimas para la alta cristalinidad de la SBA-16 con forma rombododecaedro con un tiempo de agitación de 30 min y una irradiación de 120 min a 373 °K<sup>(47)</sup>.

### **1.5 Incorporación de metales: Titania**

La síntesis de materiales mesoporosos tipo SBA con injerto de metales ha atraído considerable interés para posibles aplicaciones principalmente en el campo de la catálisis. Silices mesoporosas con injeroto de metales como Al-SBA, Ti-SBA, V-SBA, Fe-SBA y SBA-16 con una estructura cúbica Im3m se han sintetizado con éxito utilizando precursores de sílice y un copolímero de tres bloques en condiciones ácidas<sup>(48,49,50)</sup>.

En el caso de Ti, la síntesis se realiza a través de la hidrólisis previa de un precursor de sílice en presencia de un copolímero tribloque bajo condiciones ácidas<sup>(51)</sup> o por una evaporación inducida por un método de auto-ensamblaje utilizando un copolímero como templante. En ambos casos la carga de Ti se ha aumentado hasta valores altos (~ 15% en peso) y especies de titanio fueron muy dispersas en la estructura de sílice con coordinación tetraédrica y octaédrica. Estos materiales poseen una alta estabilidad térmica, gruesas paredes de los poros, y alta área superficial.<sup>(52)</sup>

J.C Amezcua y col en el 2005 concluyeron que altas cargas Ti sobre la estructura del soporte SBA-16 no tuvieron una degradación considerable en la estructura inicial de a además se

puede sintetizar por varios métodos (injertado químico e impregnación por humedad incipiente). Lo cual hace que las características de los soportes cambien dependiendo del método de preparación que se utilice<sup>(53)</sup>.

S. Perathoner y col en el 2006 sintetizaron SBA-15 con distintas cargas de Titania y diferentes tipos de síntesis de Ti-SBA-15 encontraron que a una carga alta de TiO<sub>2</sub> esta obstruye los canales de la SBA y por consiguiente reduce el área específica además de que realmente el TiO<sub>2</sub> a dentro del poro se ayudaron de un XPS y de IR de difracción difusa ya que os se basan sobre lo que hay dentro de la estructura<sup>(54)</sup>.

Ergun y col en el 2007 sintetizaron Ti-SBA-15 mediante el método de sol-gel encontrando que a cargas bajas Ti observadas a bajo ángulo observaron la formación de la fase rutilo que fue más abundante y que a altas cargas de Ti (0.20) encontraron la fase anatasa más abundante y que a su vez ya sea altas cargas o bajas cargas de TiO<sub>2</sub> el área superficial de la SAB-15 causaron un decremento ligero<sup>(55)</sup>.

La modificación de soportes de SBA-15 con especies oxidadas de Ti o Zr mediante el injertado químico resulta en materiales con atractivas características texturales y notable estabilidad térmica. La aplicación de nuevos materiales SBA-15 modificados con TiO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub> como soportes catalíticos proporcionan una buena dispersión de Ni y Mo en su estado oxidado y sulfurado, lo que resulta en catalizadores de HDS con alto desempeño para la remoción de azufre de compuestos dibenzotiofenicos refractarios (Gutiérrez-Tinoco 2006)<sup>(56)</sup>.

## 1.6 Polioxometalatos

Los polioxometalatos (POMs), son compuestos polinucleares formados por un heteropolianión que está constituido por oxígeno y un metal de transición. Presentan una gran variedad de tamaño, composición y forma.

Los POMs pueden clasificarse en dos categorías: isopolioxometalatos (también denominados homopolioxometalatos), constituidos por oxígeno y un solo metal, como los de estructura Lindqvist [Nb<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>(57)</sup>; y heteropolioxometalatos, como aquellos basados en la

estructura primaria de Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ , que contienen un átomo diferente. En lo referente a los POMs con estructura Keggin, puede decirse que el primer heteropolianión fue preparado por Berzelius en 1826, quien obtuvo un precipitado cristalino amarillo, mediante acidificación de una solución de molibdato y fosfato<sup>(58)</sup>. Un siglo más tarde, en 1933, Keggin<sup>(59)</sup> determinó mediante difracción de rayos X la estructura de un compuesto similar al reportado por Berzelius.

Se trataba del anión politungstato de fórmula  $[PW_{12}O_{40}]^{-3}$ , de este modo se denominan como Keggin a los compuestos de fórmula general  $[XM_{12}O_{40}]^{-m}$ , que son los POMs de mayor aplicación, especialmente como catalizadores en reacciones ácidas y redox. En la fórmula general del heteropolianión Keggin, X representa al heteroátomo, generalmente un elemento de un grupo principal ( $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{5+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ) o un metal de transición (Cu, Fe, Co, etc. con diferentes estados de oxidación). M son los átomos periféricos, principalmente son usados  $Mo^{6+}$  y  $W^{6+}$  y el factor  $m=8-n$ , siendo n la valencia de X. La estructura básica de este heteropolianión, que está representada en la Fig. 1.10, consiste en un tetraedro  $XO_4$  rodeado por una red compacta de doce octaedros  $MO_6$ . Estos octaedros están organizados en cuatro grupos  $M_3O_{13}$ , formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central<sup>(60)</sup>.

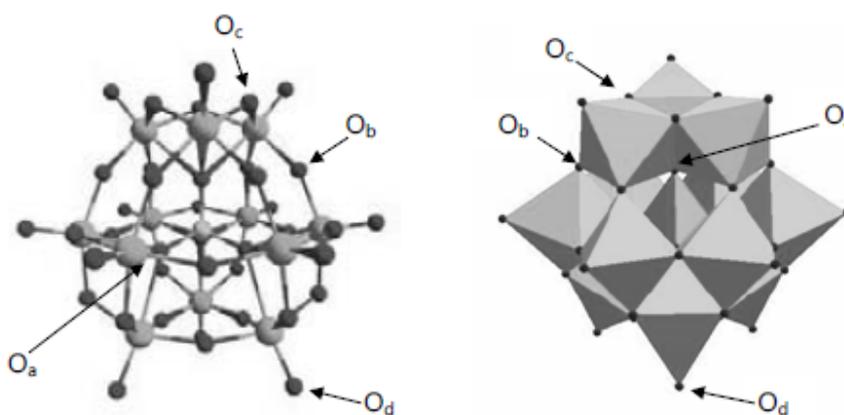


Fig. 1.10 Estructura del heteropolianión Keggin

Entre las propiedades de los POMs de estructura Keggin se destacan su gran tamaño (con valores que varían entre 10 y 12 Å, dependiendo del método de medición, peso molecular alto (1.000 - 10.000) y carga iónica elevada. Son electrolitos fuertes, térmicamente estables en aire y poseen volatilidad baja, en determinadas condiciones de reacción. Otra característica de los POMs es que presentan una estructura molecular similar tanto en fase sólida como líquida y sus formas ácidas se disuelven con facilidad en agua y solventes polares. Por otro lado, su síntesis es sencilla y de bajo costo<sup>(61)</sup>.

### 1.7 Heteropoliácidos

Los heteropoliácidos (HPAs) son los ácidos que forman los heteropolianiones cuando se conjugan con protones. Los HPAs presentan una baja densidad de carga sobre la superficie de las moléculas esféricas, debido a que la carga negativa del heteropolianión se encuentra distribuida sobre la gran cantidad de átomos que lo constituyen.

De esta manera, la carga negativa no se encuentra completamente sobre la superficie externa del anión, debido a la presencia de los dobles enlaces M=O que polarizan la carga negativa de los O hacia los átomos metálicos positivos del interior de la estructura.

A causa de esta deslocalización de la carga, el heteropolianión presenta una acidez Brønsted relativamente alta, cien veces mayor que el ácido sulfúrico cuando se aplica sólido o en medio no acuoso y mayor que la de los sólidos ácidos clásicos, como alúminas, sílices y zeolitas<sup>(62)</sup>. Por otro lado, los HPAs tienen una alta conductividad protónica a temperatura ambiente, comparable a la de los ácidos minerales comunes, ya sea cuando se encuentra en solución o en estado cristalino (esta conductividad protónica depende del número de moléculas de agua de la estructura).

En solución acuosa los HPAs están completamente disociados presentando una fuerza ácida que depende débilmente de su composición. De este modo, el ácido más fuerte en la serie de Keggin resulta ser el ácido dodecatungstofosfórico. Las constantes de disociación ( $pK_1$ ) para  $H_3PW_{12}O_{40}$  y  $H_3PMO_{12}O_{40}$  son 1,6 y 2,0, respectivamente<sup>(63)</sup>.

Los heteropoliácidos (HPAs) tienen un atractivo interés que continúa creciendo en catálisis, esto se debe a su habilidad para catalizar tanto reacciones de oxidación como de reducción.

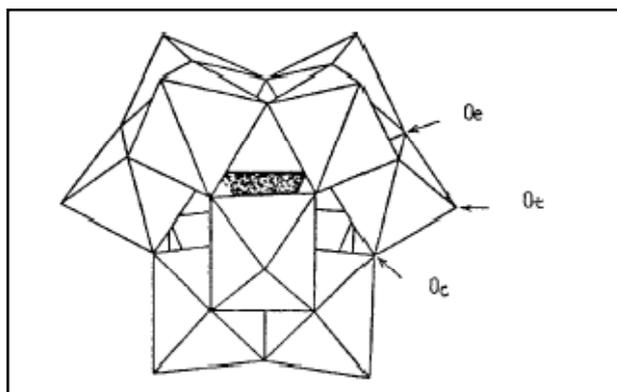


Figura 1.11 Estructura primaria de HPAs con estructura Keggin <sup>(64)</sup>

La razón más importante de utilizar HPAs como catalizadores resulta de su baja densidad de electrones en la superficie del heteropolianión esférico. Los HPAs tienen una acidez Bronsted muy fuerte, esto se debe a que el electrón es nonlocalizado, y el protón exhibe movilidad extremadamente alta. Por el otro lado, su acidez es 100 veces mayor que la acidez del ácido sulfúrico cuando estos son usados en sólidos o en solución. Cabe mencionar algunas ventajas que presentan los HPAs, tales como su baja volatilidad y corrosión, alta selectividad sobre algunos otros ácidos minerales en muchas reacciones. <sup>(65)</sup>

Estas propiedades hacen de los HPAs catalizadores potencialmente prometedores para reemplazar a los ácidos ordinarios, como el  $H_2SO_4$ . Pero en la práctica, si los HPAs son usados directamente en reacciones, existe aun la dificultad de separar el producto del catalizador. A pesar de sus complejas propiedades fisicoquímicas, aunado a su precio relativamente alto, los HPAs no pueden ser descartados tan precipitadamente, por lo tanto, a nivel mundial se han estado investigando las aplicaciones adecuadas para el uso de estos sólidos y su desarrollo para ser usados repetidamente en soluciones concentradas. <sup>(66)</sup>

## 1.8 Ácido Trifluorometanosulfónico

El ácido trifluorometanosulfónico, también conocido como ácido triflico, es un ácido sulfónico con fórmula  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Suele ser considerado uno de los ácidos más fuertes, y es uno de los denominados "superácidos". El ácido triflico es usado ampliamente, especialmente como catalizador y un precursor en química orgánica. El ácido triflico debe muchas de sus propiedades útiles a su alta estabilidad térmica y química. Tanto el ácido y su base conjugada  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , conocida como triflato, resisten reacciones redox, mientras que muchos ácidos fuertes son oxidantes, como el  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . El anión triflato es inmune al ataque por, incluso, los nucleófilos más potentes. Debido a su resistencia a la oxidación y reducción, el ácido triflico no sulfona sustratos, lo que puede ser un problema con el ácido sulfúrico, ácido fluorosulfónico, y el ácido clorosulfónico.<sup>(67)</sup>

El ácido trifluorometanosulfónico es el primer miembro de la familia de los ácidos perfluoroalcanosulfónicos y sus excelentes propiedades físicas y químicas fueron publicadas por Howells<sup>(68)</sup> y Stang<sup>(69)</sup>. Comúnmente denominado ácido triflico ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ), es considerado como un Nafión, el cual pertenece a la extensa variedad de catalizadores sólidos superácidos, los cuales presentan una fuerza ácida mayor que el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 100%. El  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  es un líquido higroscópico que emana vapores en aire húmedo formando triflato hidrónico, el cual es un sólido a temperatura ambiente.

En su estructura polimérica (Fig.1.12) ese ácido tiene una región hidrofóbica, debido a la presencia del grupo  $-\text{CF}_3$ , mientras que la segunda región es hidrofílica ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ), mostrando la longitud de cada uno de los enlaces así como su protón ácido (H). Se observa que la longitud de enlace OH es corto, pero probablemente ello es reflejo de las dificultades experimentales de los métodos de rayos X para localizar con precisión la posición del hidrógeno. Este nafiión es capaz de catalizar varias reacciones que proceden mediante la transferencia de protones, tales como la alquilación, polimerización, dispropiación, esterificación, y algunas derivadas de química organometálica. Su acidez es atribuida a la reacción de la cadena del perfluorocarbono sobre el grupo ácido sulfónico.

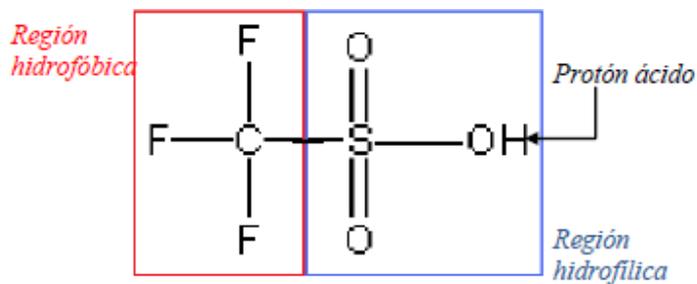


Fig. 1.12 Unidad asimétrica de la estructura del cristal del  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$

En 2011 A. Barrón y Col. Sintetizaron catalizadores de TFA soportados sobre SBA-15 para la producción de gasolina, se obtuvieron grandes resultados en la formación de productos de gasolina de alrededor de 32 %, 0% productos ligeros, 13% kerosina y 28% gasoleo. La impregnación fue de acuerdo al método reportador por Ramos G

Por lo anterior el objetivo de esta investigación es...

# **CAPÍTULO II**

## **Metodología Experimental**

## 2. Metodología Experimental

Se prepararon ocho diferentes tipos de catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos tipo SBA 15 y 16, modificados con TiO<sub>2</sub> y acidificados con TFA y HPA, se varió la fase activa utilizando dos diferentes ácidos: TFA (ácido triflico) y HPA (ácido tungstenosforfórico), estos ácidos fueron impregnados tanto a los soportes modificados como a los soportes puros con 19% en peso TiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET); siendo evaluados catalíticamente en la reacción de deshidratación de 2-propanol. En la tabla 2.1 se muestra la serie de soportes y catalizadores sintetizados con su nomenclatura.

Tabla 2.1 Nomenclatura de los soportes y catalizadores sintetizados

<b>Muestra</b>	<b>Descripción</b>
S15	Soporte SBA 15
S15T	Soporte SBA 15 modificado con Ti
S15TH	Soporte SBA 15 modificado con Ti y acidificado con HPA
S15TF	Soporte SBA 15 modificado con Ti y acidificado con TFA
S16	Soporte SBA 16
S16T	Soporte SBA 16 modificado con Ti
S16TH	Soporte SBA 16 modificado con Ti y acidificado con HPA
S16TF	Soporte SBA 16 modificado con Ti y acidificado con TFA

## 2.1 Síntesis de soportes mesoporosos tipo SBA

### 2.1.1 Síntesis soporte SBA 15

La síntesis del material mesoporoso SBA-15 se realizó en medio ácido, a partir de soluciones (TEOS/H<sub>2</sub>O) y Pluronic123 ([OE]20-[OP]70-[OE]20) según el siguiente procedimiento reportado por Yamada y col <sup>(70)</sup>:

1. Se pesó 4 g de Pluronic P123 y se disolvió en 140 ml de H<sub>2</sub>O. Posteriormente se agregó 7.5 mL de HCl. La solución se calentó a 45° C y se agitó de 2 a 3 h.
2. Se adicionó 9.6 mL de TEOS gota a gota sin agitación luego se dejó reposar con agitación durante un periodo de 24 horas.
3. Se colocó en la estufa a una temperatura a 90° C durante 24 horas. Al término de esto el sólido formado se filtró y lavó, luego se colocó en la estufa para un secado completo durante 12 h.
4. El soporte se calcinó a 120°C durante 1 h y después a 550° C durante 6 h en flujo de aire

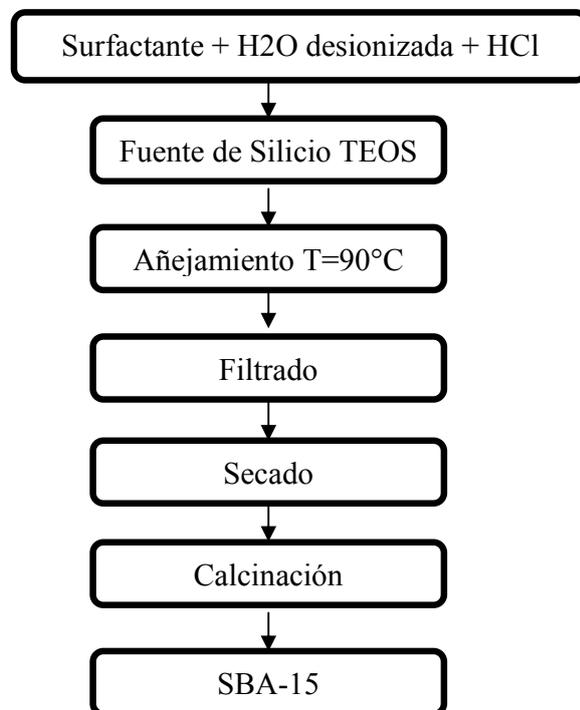


Figura 2.1 Proceso de formación de la SBA-15

### 2.1.2 Síntesis de la SBA-16

La síntesis del soporte mesoporoso SBA-16 se realizó en medio ácido a partir de soluciones de Pluronic P127/NaCl y H<sub>2</sub>O, según el siguiente procedimiento reportado por Zhao D. y col<sup>(71)</sup>:

1. Se pesó 2 g de pluronic F127 y se pesó 7.05 g de NaCl y se disolvió en 80 mL de HCl 0.5 molar a 40°C en agitación constante hasta la disolución total.
2. Se agregaron 8.4 gr de TEOS gota a gota sin agitar.
3. Se agitó la solución por 2 h a 40°C.
4. Se secó a 90°C durante 24 h
5. Se lavó y filtró la suspensión con H<sub>2</sub>O desionizada.
6. Se dejó secar a 80°C por un lapso de 12 h
7. En un equipo Soxhlet se llevó a cabo la remoción del templante utilizando 200 mL de ETOH y 4 mL de HCL al 36% por cada gramo de SBA-16 a una temperatura de 60°C por un lapso de 24 h
8. Luego se secó la muestra a 80°C por un lapso de 24 h
9. Finalmente se calcinó a 120°C durante 1 h y después a 550° C durante 6 h en flujo de aire

### 2.2 Modificación de los soportes SBA 15 y 16 con Ti

La modificación de los soportes SBA 15 y 16 fue de 19% en peso de TiO<sub>2</sub>, se siguió la metodología reportada por Gutierrez y col<sup>(72)</sup>.

1. Se pesó 0.676 g isopropóxido de Titanio IV (Ti(i-PrO)<sub>3</sub>)
2. Se pesó 0.81 g de SBA 15 o SBA 16 según el caso
3. Se disolvió el (Ti(i-PrO)<sub>3</sub>) con la cantidad requerida de SBA en 60 ml de etanol (La SBA se seco antes de disolverse a 80°C por 3 h o a 120°C por una h).
4. Se agitó por 15 h a T=ambiente. (todo esto se hace en una cámara inerte).

5. Luego se hicieron lavados con el mismo solvente para remover el exceso e inmediatamente después de hacer los lavados se filtro vigorosamente con el mismo solvente esto para que no queda residuos del material en el embudo.

6. El sólido obtenido se paso a la estufa a 90°C por 24 h

7. Luego se calcinó a 550°C por 360 min con una rampa de 4°C/min

### **2.3 Impregnación de la fase activa ácida utilizando HPA**

Se impregnó el heteropoliácido de tungsteno,  $H_3PW_{12}O_{40}$  en todos los soportes sintetizados con una concentración inicial de 30% peso, según lo reportado por Gómez Ruiz M y col. <sup>(73)</sup> la metodología se describe a continuación:

1. Se disolvió 1 gr de soporte en 20 ml de etanol resultando una solución acuosa.

2. Se agregó 0.428 gr del ácido a la solución, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente por 14 hr.

3. La muestra se seca a 60°C en atmósfera de vacío por 10 horas con el fin de evaporar el solvente orgánico.

4. Finalmente, se calcinó a 130°C durante 14 horas para proporcionar estabilidad al HPA en el interior del soporte.

### **2.4 Impregnación de la fase activa ácida utilizando TFA**

Se impregnó el ácido trifluorometansulfónico (TFA,  $CF_3SO_3H$ ) en todos los soportes sintetizados con una concentración inicial de 7 mmol TFA/gr. de soporte, de acuerdo al método reportado por Ramos G. <sup>(74)</sup>:

1. Los soportes mesoporosos se suspendieron a razón de 1.5 g/20 mL. de acetona, agitándose durante 1 h y 30 min respectivamente.

2. Cuando el silicato se encontró completamente disperso se agregó a cada solución el ácido TFA, agitando durante 8 h

3. Por último se secó la solución a temperatura ambiente.

## 2.3 Caracterización de los materiales

Las técnicas de caracterización que se utilizaron en la evaluación de las propiedades de estos sólidos catalíticos son las siguientes:

- Espectroscopia de Infrarojo por transformada de Fourier (FTIR)
- Análisis Termogravimétrico (TGA)
- Difracción de Rayos X (DRX)
- Fisisorción de Nitrógeno (BET)
- Titulación con n-butilamina

Posteriormente, los materiales que mostraron mejor desempeño en los resultados se sometieron a la evaluación catalítica en la reacción de deshidratación de alcoholes

### 2.3.1 Espectroscopia de Infrarojo por transformada de Fourier (FTIR)

La **espectrometría de infrarrojos** es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe someterse a un cambio en su momento dipolar durante la vibración. En particular, una aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas; es decir, cuando el hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico estándar puede ser aproximado por un oscilador armónico cuántico en las cercanías de la geometría molecular de

equilibrio, las frecuencias vibracionales de resonancia son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico estándar. No obstante, las frecuencias de resonancia pueden estar, en una primera aproximación, en relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo. Los enlaces pueden vibrar de seis maneras: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y wag. Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repetiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas *complejas*.

### 2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Este análisis proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a variaciones de temperatura, es decir registra directamente la pérdida de peso como una función de la temperatura o del tiempo (cuando se opera a condiciones isotérmicas) para las transiciones que involucran deshidratación o descomposición.

Las curvas termogravimétricas son características de un compuesto o material debido a la secuencia única de las transiciones físicas y las reacciones químicas que ocurren sobre intervalos definidos de temperatura. Los cambios de peso resultan de la formación de productos volátiles que originan un cambio en el peso de la muestra.

Estas curvas se emplean para cálculos cuantitativos de la composición de un compuesto en un rango de temperatura, sólo si estos presentan en sus curvas una parte horizontal correspondientes a compuestos de composición constante y bien definida. Para extender este uso

e incluir también compuestos cuyas curvas de TGA no tiene parte horizontal, se va a leer esta curva mediante las curvas diferenciales.

TGA es un medio poderoso por sí mismo, es quizá más útil cuando completa los estudios realizados por DTA. Virtualmente todos los procesos con cambios de peso absorben y liberan energía y, por tanto, pueden ser medidos por DTA o DSC, pero no todos los procesos que implican cambios de energía están acompañados por un cambio de peso. Esta diferencia en las dos técnicas permite establecer una clara diferencia entre los cambios físicos y químicos cuando las muestras están sujetas tanto a DTA, DSC y pruebas de TGA.

El TGA emplea básicamente una termobalanza, modelo SDT 2960 DSC-TGA marca EQUIPAR que opera en la siguiente forma:

La muestra se coloca en un crisol o platillo y se introduce en un soporte de cuarzo horizontal, se mantiene en la posición de cero, mediante la corriente que circula a través de la bobina donde cualquier cambio de peso de la muestra causa una desviación del soporte, la cual es percibida y registrada. El brazo regresa a su posición nula original por medio de una corriente de retroalimentación enviada de los fotodiodos (sensores de posición) a la bobina de la balanza. La corriente es proporcional al cambio de peso de la muestra, las velocidades de calentamiento son de 5 hasta 10 °C/min, los tamaños de las muestras varían desde 1 hasta 300 mg.

### **2.3.3 Difracción de rayos X (DRX)**

**Esta técnica permite caracterizar la homogeneidad de la fase cristalina de las partículas metálicas, así como el ordenamiento en los arreglos porosos de los catalizadores y soportes. A través de dicha técnica, también es posible identificar los compuestos químicos cristalinos que constituyen a un material.**

Las técnicas de difracción de Rayos X permiten determinar parámetros tan importantes como el grado de cristalinidad (en materiales porosos el ordenamiento a largo alcance de los poros), las fases cristalinas (u ordenamiento estructural, en el caso de un material poroso), el estado de agregación y el tamaño de las partículas metálicas, entre otras características. En la

difracción de rayos X, la longitud de onda  $\lambda$  del haz de rayos X es del orden de la distancia entre planos de átomos en la estructura cristalina. Esto permite que los electrones de los átomos ordenados en los cristales desvíen los rayos X, originando patrones de difracción, a partir de los cuales se calculan los parámetros deseados.

Con el fin de explicar los ángulos observados para los haces difractados por un cristal (experimento de Laue), Bragg propuso una explicación sencilla. Supongamos que cada uno de los planos de átomos actúa como un espejo casi transparente que sólo refleja una parte de la intensidad incidente; no se obtienen rayos difractados más que cuando las reflexiones debidas a los planos paralelos interfieren de manera constructiva.

Considérese que:

1. La dispersión es elástica, o sea que la longitud de onda del fotón no se modifica con la reflexión (dispersión coherente).
2. Los planos son equidistantes.
3. La distancia interplanar es  $d$ .

La diferencia de camino óptico entre los haces difractados por dos planos adyacentes, es  $2d \sin \theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente (Fig. 2.2). Por otro lado, una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de la longitud de onda  $\lambda$ . Así, la condición de interferencia constructiva para un haz incidente queda condensada en la relación:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg. Hay que resaltar lo siguiente:

1. Aunque cada plano actúa como un espejo, sólo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos, para dar un haz reflejado (difractado) intenso.
2. Que la Ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de los planos y requiere de longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ . Si  $\lambda / 2d$  fuese muy pequeño, los ángulos de difracción serían

igualmente pequeños y, por lo tanto, el haz difractado sería difícilmente observable. Esto ocurre con cristales cuyas distancias interplanares son grandes.

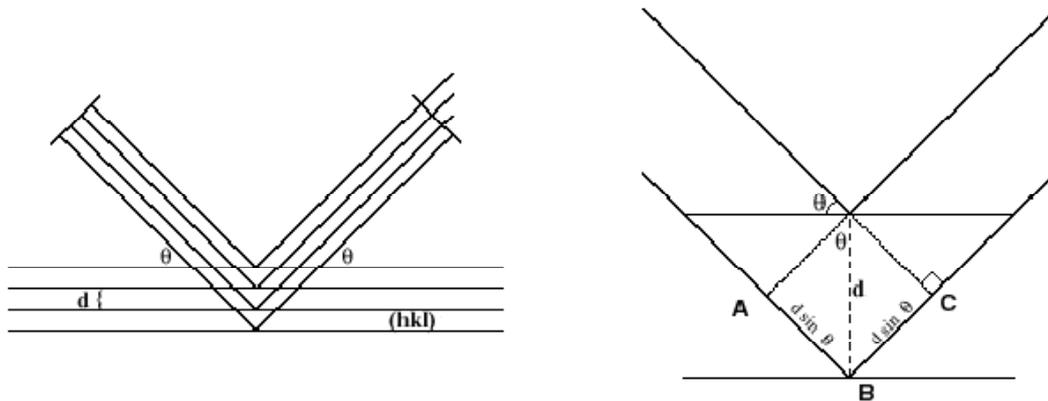


Figura 2.2: Demostración de la ley de Bragg.

Bragg se dio cuenta de que los rayos dispersados por todos los puntos de la red en un plano (hkl) deben estar en fase para que las ecuaciones de Laue se satisficieran y aún más, la dispersión a partir de los sucesivos planos (hkl) debían así mismo estar en fase. En la Figura 38 se ve como un haz incidente es difractado por dos planos sucesivos hkl, con un espaciado interplanar dhkl.

Los patrones de difracción de Rayos X obtenidos en los materiales nanoporosos son el resultado del arreglo periódico a largo alcance del sistema de poros, lo que permite identificar, de manera similar a los materiales cristalinos, la fase y tipo de material nanoporoso obtenido. Patrón de difracción en los materiales nanoporosos ordenados es una primera aproximación para conocer el tamaño de sus poros.

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica de polvos en un difractómetro de rayos X marca Siemens, modelo D-500. El tamaño del material fue reducido mediante molienda, posteriormente fueron colocados aproximadamente 0.3 gr del material en un portamuestras, para ser expuestos al haz monocromado de rayos X Cu K $\alpha$ 1 de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , obtenida a 35 KV y 25 mA, con una velocidad de barrido de  $1.2^\circ$  por minuto y un intervalo de 0.5-10 y 10-70 grados en la escala  $2\theta$ .

### **2.3.4 Fisisorción de Nitrógeno (BET)**

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa se realizan generalmente mediante la impregnación de un sólido con una sustancia líquida o sólida que no reaccione con el material. La utilización de un gas para estas mediciones se basa en el fenómeno de adsorción y ha dado lugar al método ideado por Brunauer, Emmet y Teller (BET).

La técnica se basa en la propiedad que tienen algunas moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido o líquido, esto produce una concentración elevada de moléculas en la cercanía del sólido y que esta sea mayor a la concentración de la fase gaseosa, este fenómeno universal y espontáneo recibe el nombre de adsorción, ya que en este último las moléculas del gas no permanecen sobre la superficie del sólido, sino que penetran en un tiempo largo dentro del sólido.

La técnica de adsorción física de N<sub>2</sub> a temperatura constante, es actualmente la técnica de caracterización más utilizada para la determinación de las propiedades texturales de catalizadores y materiales sólidos.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. La adsorción, se define como la acumulación de material (denominado adsorbato) en una superficie, es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

La IUPAC reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño:

- Macroporos > 50 nm
- Mesoporos 2 - 50 nm
- Microporos < 2 nm

### 2.3.4.1 Isotermas de adsorción

El hecho de que la energía potencial de una molécula de un gas disminuya en las cercanías de una superficie, implica que la concentración será mayor en ella que en el propio gas, es decir que se habrá adsorbido. Con ello, la cantidad adsorbida no se limitará a una sola capa, en la que se produce un mínimo de potencial de adsorción, sino que irá aumentando conforme lo haga la presión del sistema y, si existen mesoporos en el sólido, se acabará produciendo condensación capilar.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción.

Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente.

Sí un determinado sólido es mesoporoso, la condensación capilar se producirá a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Esta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase sólido-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción<sup>(75,76)</sup>, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT)<sup>(77)</sup>, que distingue 5 tipos de isotermas, si bien se incluye, además, un sexto tipo que ha sido identificado en los últimos años.

A continuación se describen los seis tipos de isothermas de adsorción<sup>(78)</sup>:

Tipo I o tipo Langmuir.- Es característico de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. Como se verá extensamente, es el caso típico de los carbones activos. Su interpretación se contempla fundamentalmente desde el punto de vista de la teoría potencial de Polanyi-Dubinin.

Tipo II.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en mono-multicapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo B.E.T. Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos carbones negros.

Tipo III.- Es característico de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos.

Tipo IV.- Se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. A partir de la rama de desorción de estas isothermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

Tipo V.- Son poco comunes y las de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la ambiente.

Tipo VI.- Es característico de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de

presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas. Son poco comunes, entre otras razones, porque la gran mayoría de los adsorbentes utilizados suelen ser heterogéneos; no obstante, la adsorción de Kr sobre “papyex” o “graphoil” (dos grafitos exfoliados) constituyen ejemplos típicos.

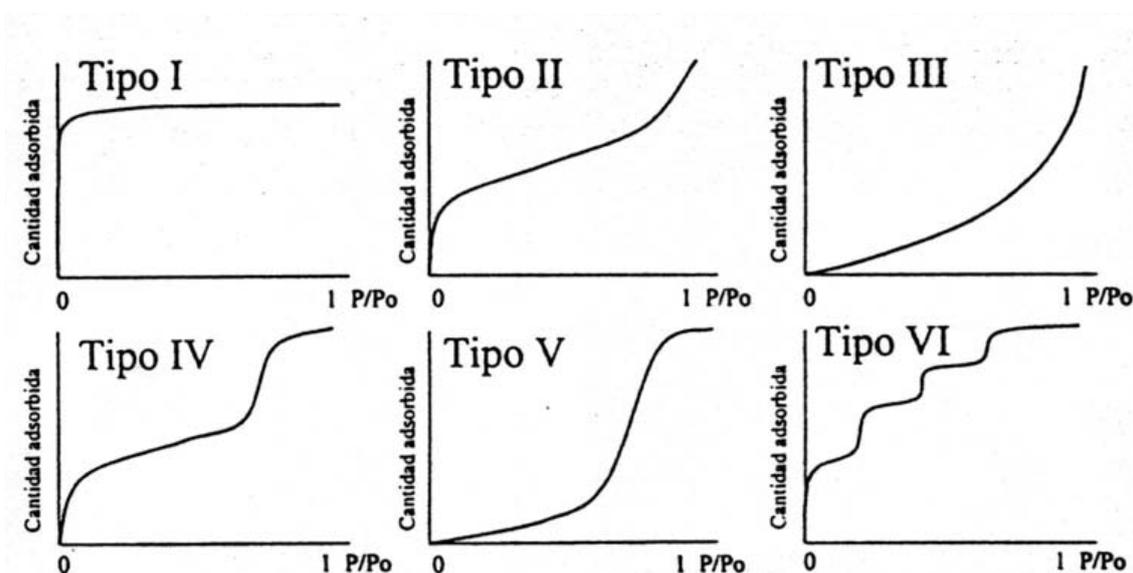


Figura 2.3 Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

Además de determinar la isoterma de adsorción, esta técnica se utilizó para determinar las propiedades texturales de los sólidos catalíticos como el volumen total de poro, diámetro promedio de poro y distribución de diámetro de poro.

Los análisis fueron realizados en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. Los materiales a analizar fueron previamente sometidos a un tratamiento de secado a 300 °C por 3 horas. Se utilizaron 0.200 mg de catalizador sometiéndose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg. El análisis se efectuó adsorbiendo y desorbiendo en la superficie del sólido, N<sub>2</sub> a diferentes presiones y temperatura constante de -196 °C.

### 2.3.5 Titulación con n-butilamina

La acidez superficial es una de las características más importantes en materiales sólidos empleados como soporte de catalizadores heterogéneos. Esta técnica es una herramienta útil para la cuantificación de sitios ácidos así como su distribución de fuerza ácida en sólidos heterogéneos, permite conocer de una forma rápida y con bajo costo, además de manipular muestras oscuras en las cuales las técnicas espectroscópicas no son fácilmente aplicables, la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales presentes en un catalizador así como la concentración total de sitios ácidos<sup>(79)</sup>; la técnica tiene sus desventajas, entre ellas que la prueba se lleva a cabo en un medio distinto al medio de reacción en la cual se aplicará finalmente el catalizador; sin embargo, es una guía importante para comparar como afectan los tratamientos térmicos o químicos a los que será sometido un catalizador.

En la técnica de titulación potenciométrica con n-butilamina, el potencial (E) del electrodo indica la máxima fuerza de los sitios ácidos superficiales (MFA), y el rango donde una meseta es observada indica el número total de sitios ácidos (NTSA en meq de n-bta/g de sólido). La fuerza de los sitios ácidos en el sólido se asigna de acuerdo con los siguientes rangos:  $E > 100$  mV corresponde a sitio muy fuerte,  $0 < E < 100$  mV a sitio fuerte;  $-100 < E < 0$  mV a sitio débil y  $E < -100$  mV a sitio muy débil<sup>(80)</sup>.

### 2.3.5 Reacción de deshidratación de alcoholes

La descomposición de alcoholes por deshidratación o deshidrogenación es un proceso muy interesante que genera productos importantes para las industrias farmacéutica y de química<sup>(81,82)</sup>. La actividad y selectividad de esta reacción está gobernada por efectos superficiales y por las propiedades ácido/base y electrónicas del catalizador. Esto hace que esta reacción se emplee como test para la evaluación de las propiedades ácido-base/redox de los catalizadores<sup>(83)</sup>.

Los productos de deshidrogenación (aldehídos y cetonas) se forman preferentemente sobre catalizadores básicos, mientras que los productos de deshidratación (olefinas y éteres) se favorecen cuando hay presentes sitios ácidos<sup>(84)</sup>. La descomposición de diferentes alcoholes,

como metanol<sup>(85,86)</sup>, 2-propanol<sup>(87)</sup> y 2-butanol<sup>(88,89)</sup> entre otros, se ha utilizado como reacción tipo test para caracterizar las propiedades ácido-base de diversos catalizadores. En líneas generales, el 2-propanol se deshidrata a propileno sobre sitios ácidos y se deshidrogena a acetona sobre sitios básicos.

### **2.3.5.1 2-propanol**

La deshidratación de 2-propanol es una de las reacciones modelo más ampliamente utilizada para determinar la naturaleza ácido-básica de la superficie de los materiales catalíticos, sin embargo, también funge como técnica de caracterización para evaluar la acidez relativa de los catalizadores. La mayoría de los autores aceptan que el 2-propanol se deshidrata sobre sitios ácidos generando propileno o diisopropil éter y se deshidrogena sobre sitios básicos produciendo acetona.

Sin embargo otros autores han establecido interesantes correlaciones entre las velocidades iniciales de reacción de la deshidratación y la deshidrogenación y la basicidad total de los catalizadores empleados<sup>(90)</sup>.

Para la reacción de deshidratación de alcohol isopropílico; se empleó una microplanta de laboratorio cuya disposición física principal consiste en una derivación o “bypass”, un reactor en forma de “U” inmerso en un horno con control de temperatura, un saturador de vidrio dentro de un baño de enfriamiento, un cromatógrafo de fases de la marca varian modelo 3400, acoplada a una columna de porapak QS, con detector de conductividad térmica y un registrador; antes de iniciar las corridas, cada una de las muestras fue sometida a un tratamiento de secado para eliminar el contenido de humedad que consistió en calentar la muestra a 80 °C por una hora utilizando un flujo de aire de 40 ml/min como gas de arrastre.

El esquema de la planta descrita se muestra en la fig. 2.3

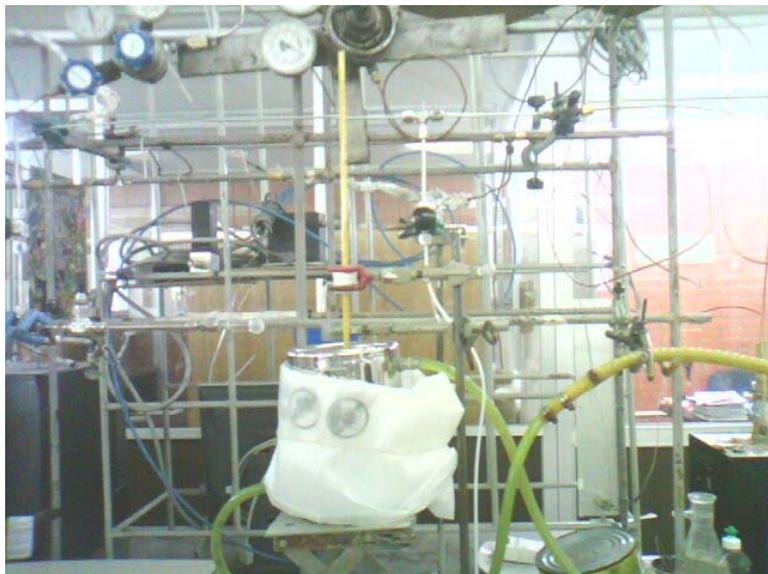


Fig. 2.3 Planta a nivel laboratorio de deshidratación de alcoholes.

Después del tratamiento, los 45 mg de catalizador colocados en el reactor se probaron en reacción; la temperatura fue de 80 °C y presión atmosférica, el alcohol se alimentó por medio de arrastre de nitrógeno a un flujo de 40 mL/min en el saturador a 10 °C de temperatura, el tiempo de corrida fue de 1h.

Posteriormente se llevo a cabo un estudio sobre el efecto de la temperatura, utilizando 80, 85, 90, 95, 100, 105 °C, a las mismas condiciones de presión, flujo y misma temperatura del saturador. Y por último se realizo una corrida a las temperaturas de 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240 y 260 °C, a las mismas condiciones de presión, flujo y misma temperatura del saturador.

# **CAPÍTULO III**

## **Resultados y discusiones**

### 3. Resultados y discusiones

#### 3.1 Espectroscopia de Infrarojo por transformada de Fourier (FTIR)

Mediante esta técnica se identificaron los grupos funcionales de las especies absorbidas. En la figura 3.1 se presenta el espectro de la muestra S15 correspondiente al soporte SBA-15 puro, en el cual se observó un pico en la longitud de onda de  $1150\text{cm}^{-1}$  característico del enlace de silicato Si-O.

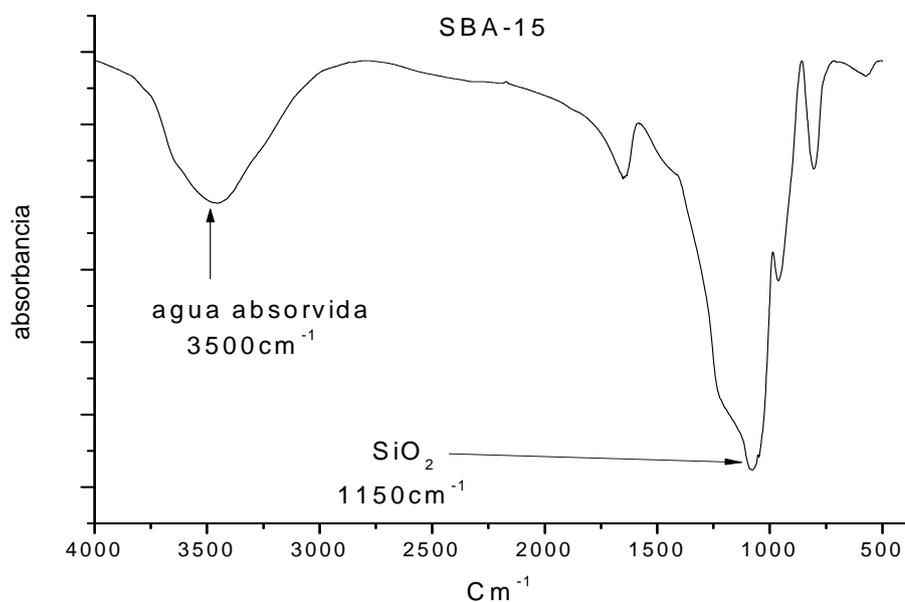


Figura 3.1 Espectro de IR del soporte S15

En la figura 3.2 corresponde al espectros de la muestras S16(soporte SBA-16 puro) en él también se observó una banda en  $1150\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica de los enlaces Si-O (silicatos).

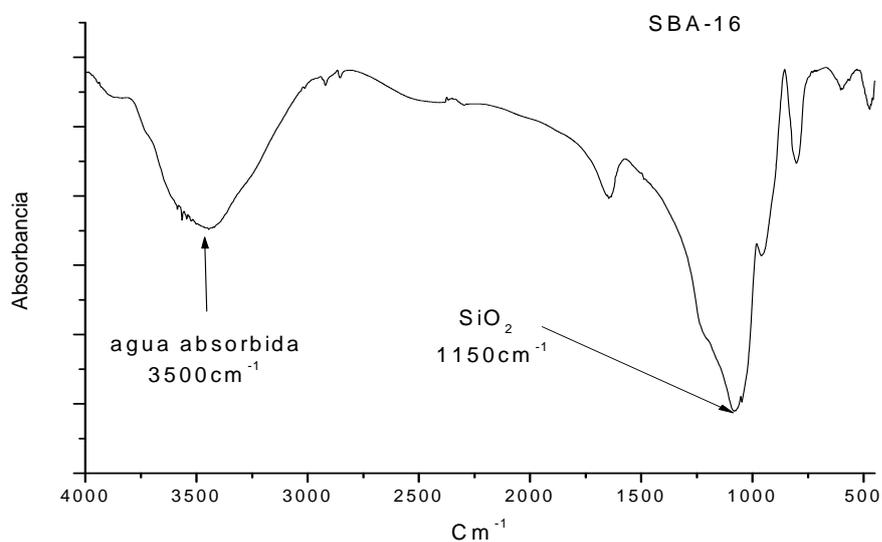


Figura 3.2 Espectro de IR del soporte S16

En las figuras 3.3 y 3.4 se presentan los espectros de las muestras S15T y S16T correspondientes a los soportes SBA15 y 16 modificados con  $\text{TiO}_2$ , en los espectros se observó la banda característica de los grupos Titiantos entre  $400$  y  $500\text{ cm}^{-1}$

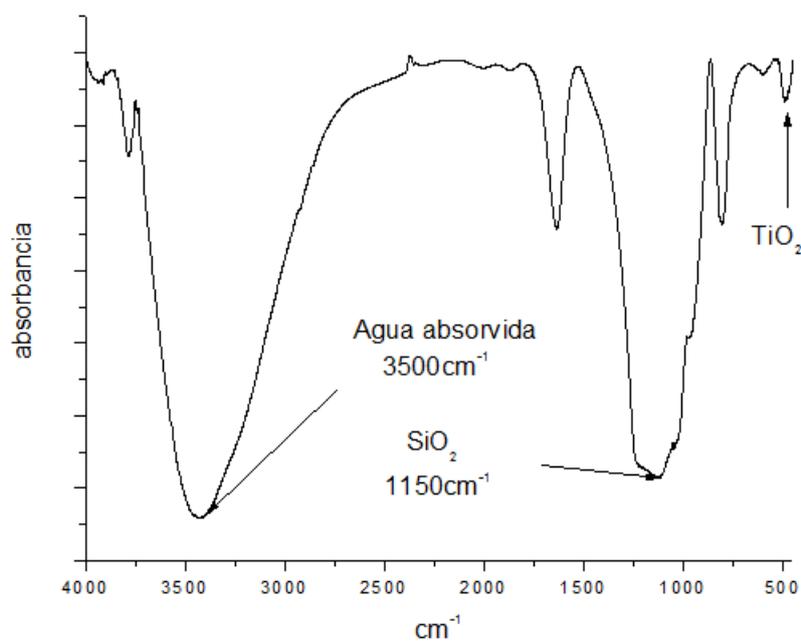


Fig. 3.3 Espectro IR de la muestra S15T

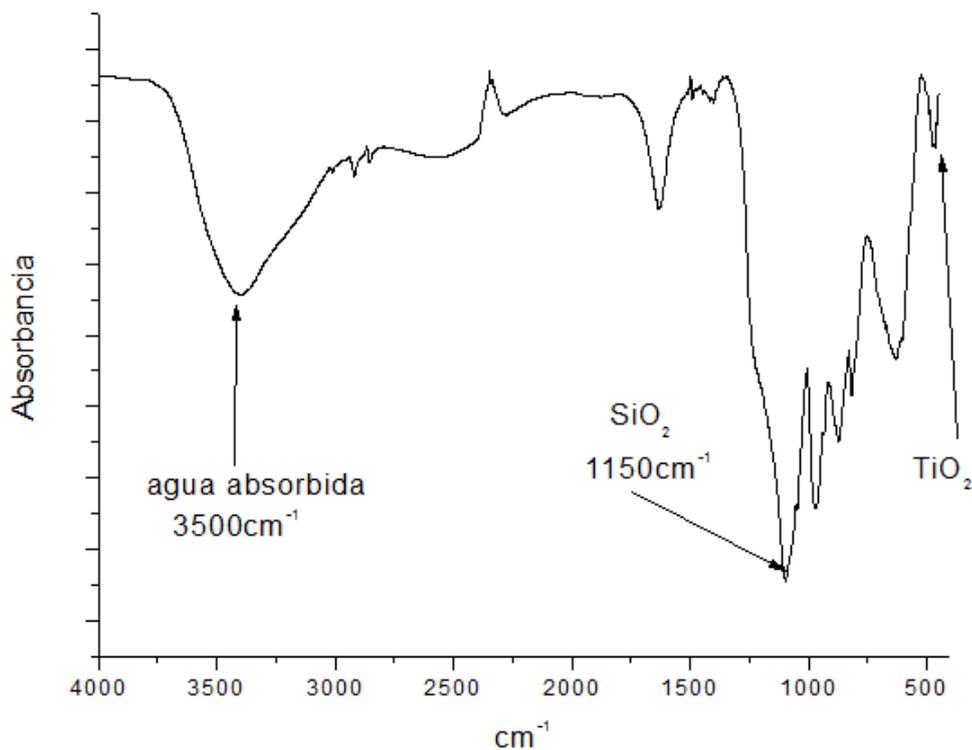


Fig. 3.4 Espectro IR de la muestra S16T

### 3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Por medio del análisis termogravimétrico TGA, se determinó la estabilidad térmica de los materiales, se obtuvo la pérdida de peso de éstos al ser sometidos a un calentamiento de 25 a 1000°C en atmósfera inerte utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis se realizó en un analizador termogravimétrico TGA, *modelo SDT 2960 simultaneous DSC-TGA, marca TA instrument.*

En la figura 3.5 se muestra el termograma de la muestra S15 correspondiente al soporte SBA-15 (puro) sin modificar, la curva TGA presenta una pérdida total de peso de 60%.

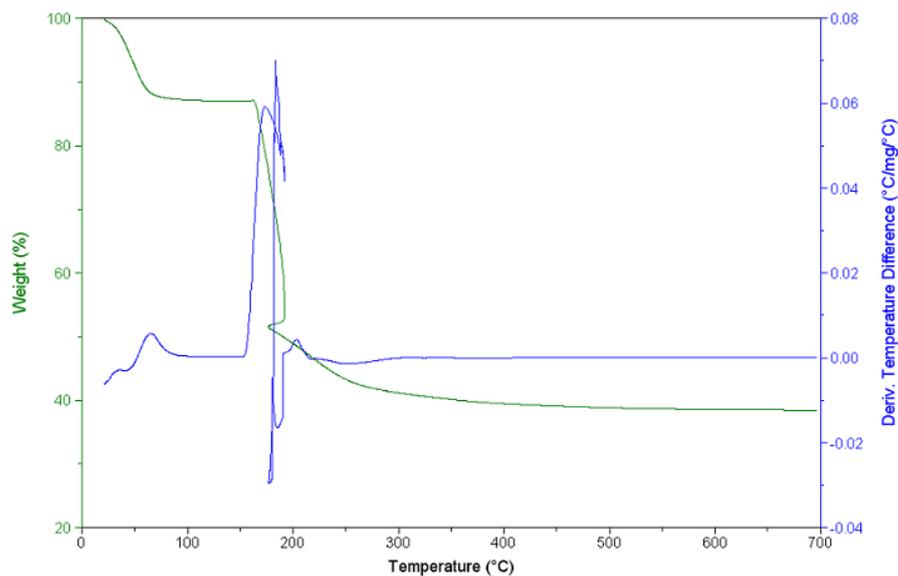


Fig. 3.5 Termograma de la muestra S15

En la figura 3.6 se muestra el termograma de la muestra S16 en donde la pérdida de peso no tan significativa como en el material S15, en esta muestra la pérdida de peso fue de un 20% entre 200 y 300°C.

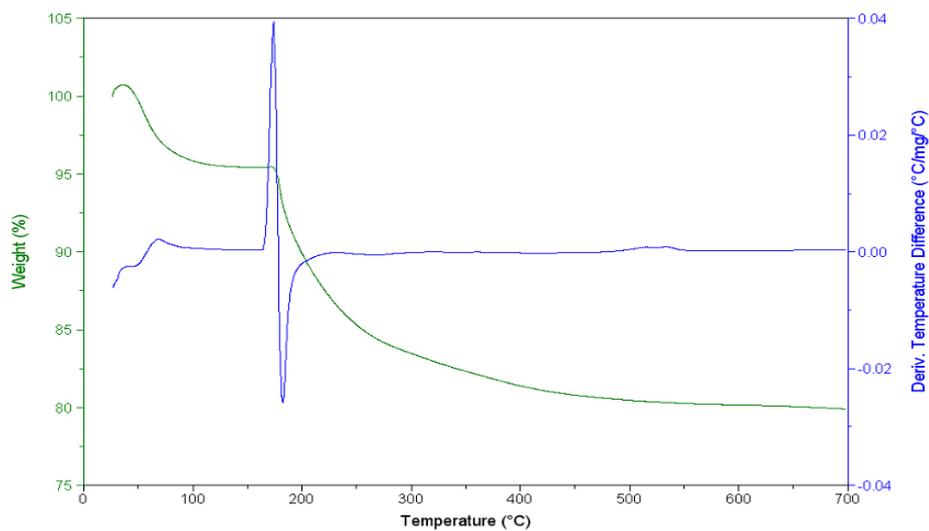


Fig. 3.6 Termograma de la muestra S16

En la figura 3.7 y figura 3.8 se observa la muestra S15T y S16T en donde la pérdida de peso no varió mucho con respecto a sus soportes puros con una pérdida de peso de 16% entre 400 y 500°C

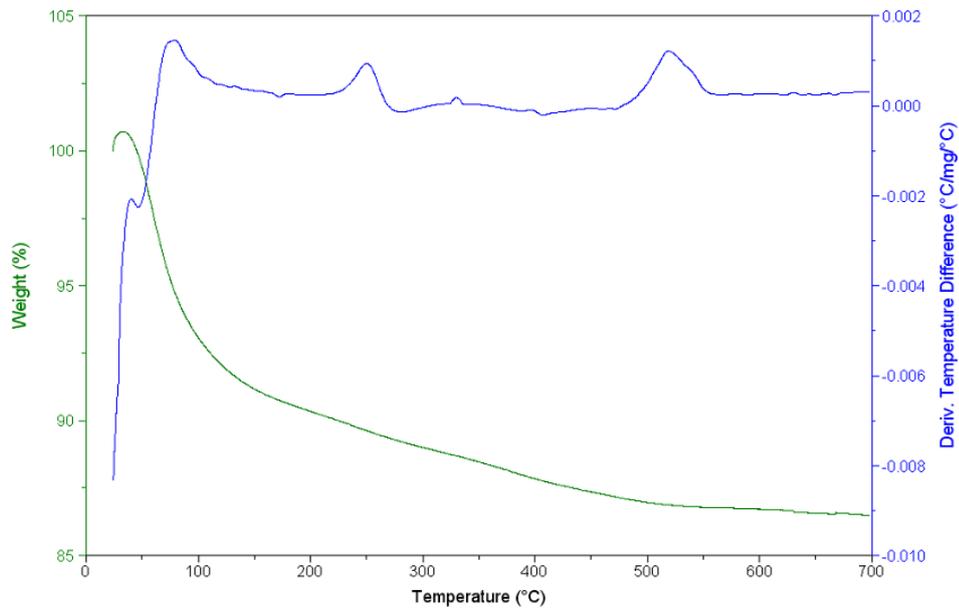


Fig. 3.7 Termograma de la muestra S15T

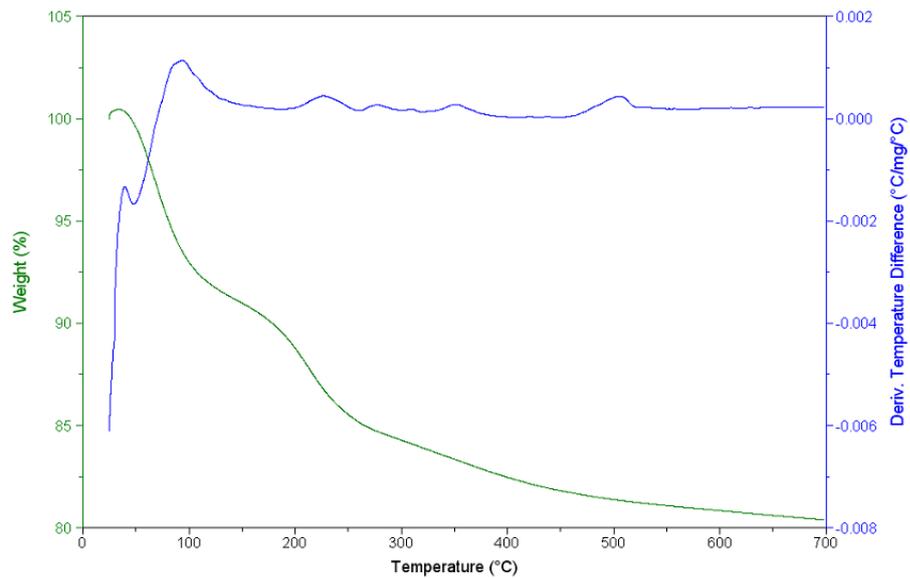


Fig. 3.8 Termograma de la muestra S16T

### 3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se identificaron las fases cristalinas de los sólidos sintetizados. En la figura 3.9 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra, en ella se observan los 3 picos principales que corresponden a los planos (100), (110) y (200) correspondientes a una simetría hexagonal. La reflexión intensa en el plano (100) es característico de las estructuras mesoporosas hexagonales de alta simetría, el pico en el plano (110) indica el ordenamiento de poros 2-D y el plano (200) muestra la periodicidad del ordenamiento de los poros.

En términos generales, el patrón de difracción muestra un material con una estructura bien definida de arreglo hexagonal 2-D, con un arreglo ordenado y canales largos uniformes en una dimensión, típico del material SBA-15. la distancia interplanar con una longitud de 9.8 nm, también corresponde a los valores típicos de este tipo de soporte.

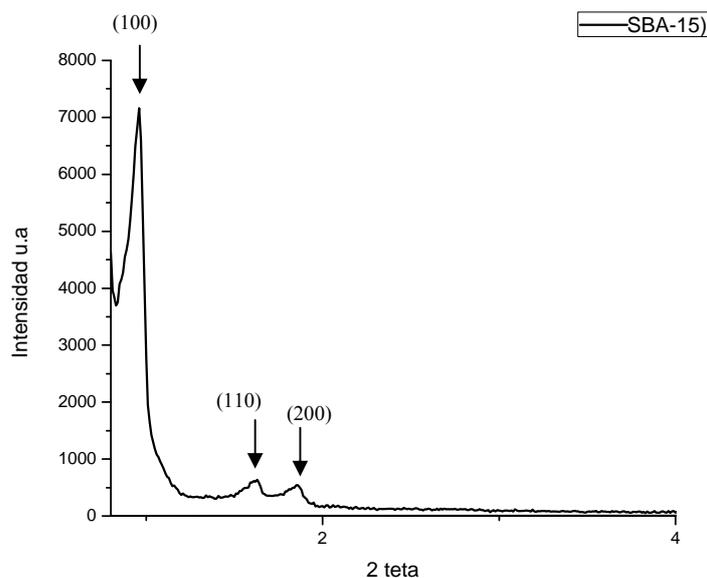


Figura 3.9 Patrón de DRX de la muestra S15

En la figura 3.10 se observa la muestra S16 correspondiente al soporte SBA16 puro con un pico intenso en  $0.6^\circ$  en la escala  $2\theta$ , el cual representa el plano d(110) representativo de la fase cubica de este soporte.

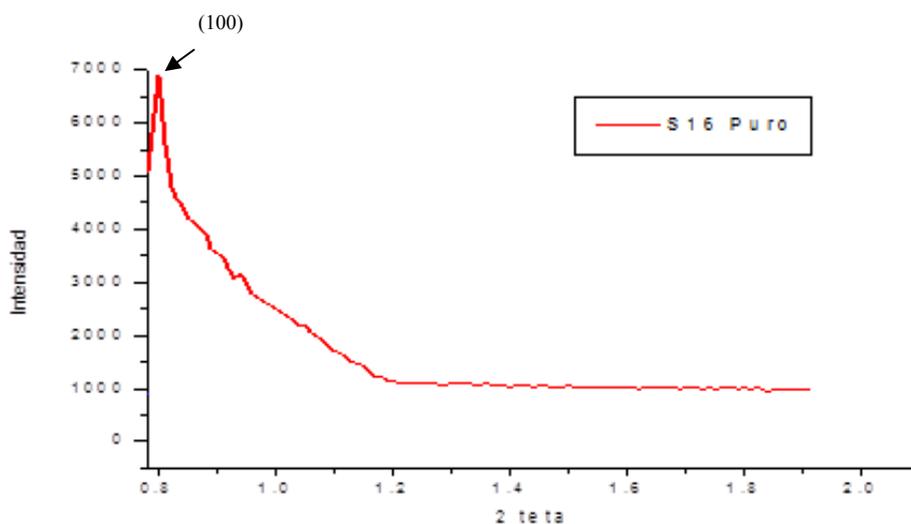


Figura 3.10 Patrón de DRX de la muestra S15

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestra los difractogramas de los soportes S15 y S16 puros, modificados con TiO<sub>2</sub> y acidificados con HPA o TFA. Después de la modificación con TiO<sub>2</sub> e impregnación de ácidos en los soportes, se observa una significativa disminución del ordenamiento poroso hexagonal o cubico. Esto se debe probablemente a la elevada concentración de metales dentro de los poros del material que destruyen así el arreglo hexagonal o cubico del soporte.

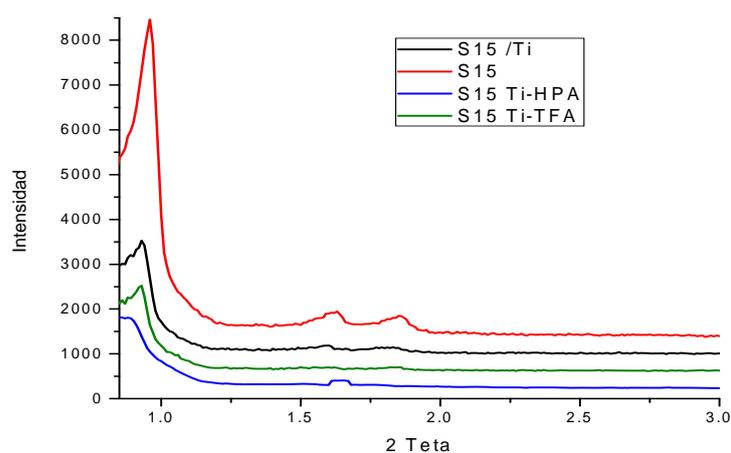


Fig. 3.11 Patrón de DRX de los catalizadores soportados sobre SBA15

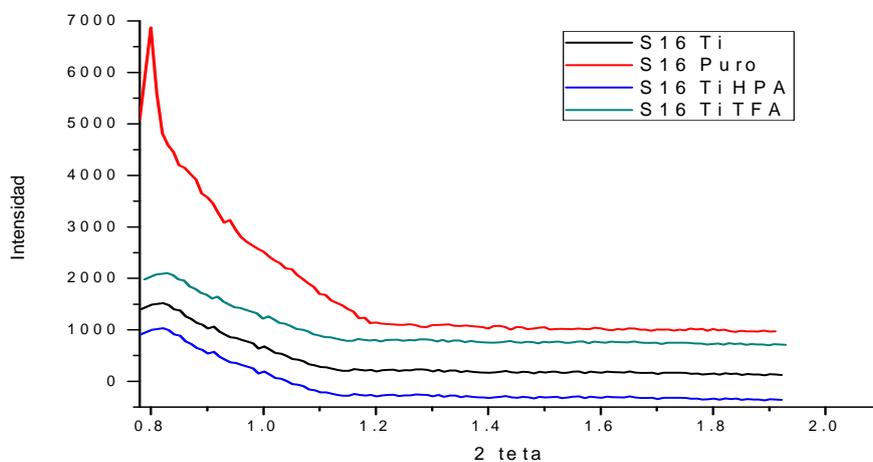


Fig. 3.12 Patrón de DRX de los catalizadores soportados sobre SBA16

En los soportes SBA 15 y 16 modificados con TiO<sub>2</sub> se observó la formación de fase anatasa, la cual continuó presente pero con picos de menor intensidad una vez acidificados los soportes. (Fig. 3.13 y 3.14)

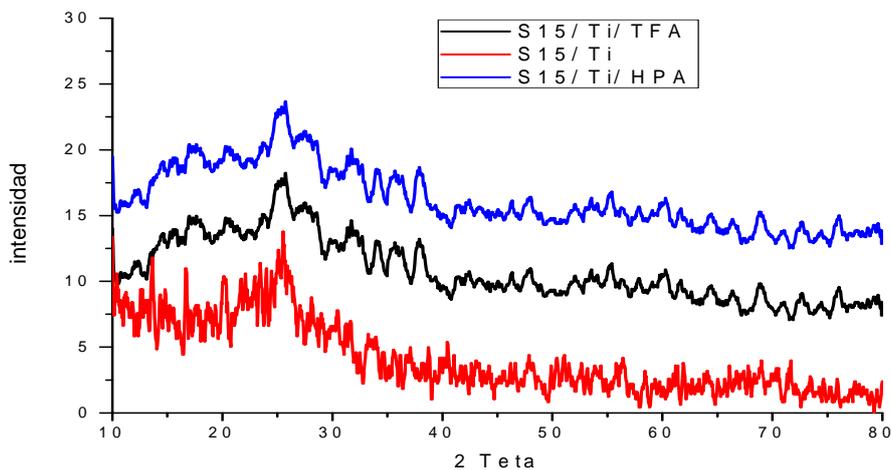


Fig. 3.13 Difractograma del soporte SBA 15 modificado con TiO<sub>2</sub> y acidificado con TFA y HPA

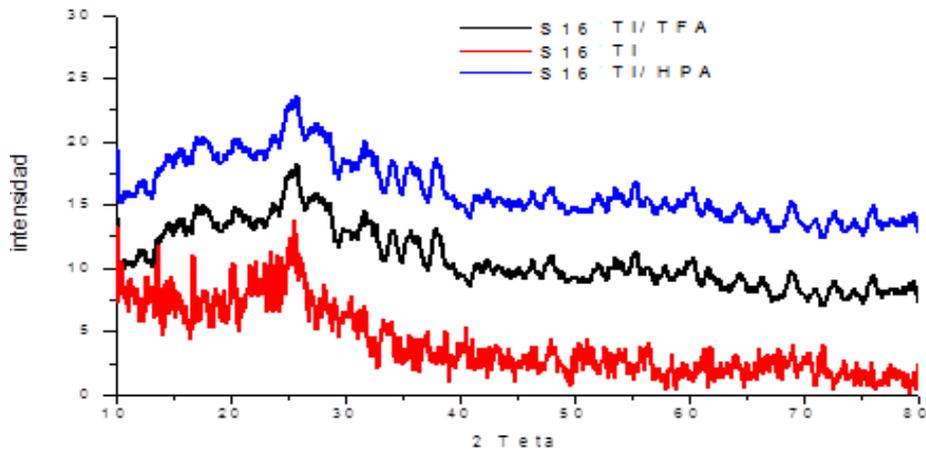


Fig. 3.14 Difractograma del soporte SBA 16 modificado con  $\text{TiO}_2$  y TFA y HPA

### 3.3 Fisisorción de Nitrógeno (BET)

En la tabla 3.1 se muestran las propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados. Se puede observar que los soportes puros presentan áreas superficiales ( $730 \text{ m}^2/\text{g}$  -  $850 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que se encuentra dentro de la clasificación de los materiales mesoporosos.

Tabla 3.1 Propiedades estructurales obtenidas mediante la técnica de BET

Muestra	Diámetro de poro (Å)	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen total de poro ( $\text{cc}/\text{g}$ )
S15	40	850	0.5
S16	36	730	0.9
S15T	30	695	0.3
S16T	64	585	0.44
S15TH	78	610	0.38
S16TH	75	530	0.57
S15TF	83	590	0.24
S16TF	89	475	0.30

Los soportes SBA 15 y SBA16 presentan una disminución en su área superficial de alrededor del 20% cuando se modificaron con  $\text{TiO}_2$ , aproximadamente un 28% al ser acidificados con HPA y en promedio un 38% con TFA. Este decremento está relacionado con la pérdida de ordenamiento poroso en los materiales. En todos los catalizadores acidificados como en los soportes modificados se observa una disminución en el volumen de poro comparado con las muestras puras S15 y S16.

En la figura 3.15 se observan las curvas de adsorción – desorción del soporte puro y modificado (SBA-15), estas curvas representan una isoterma de adsorción tipo IV con histéresis del tipo H2, lo cual es característico en partículas sólidas mesoporosas atravesadas por canales cilíndricos de forma y tamaño uniforme.

Se puede observar que la isoterma de la muestra S15T presenta una isoterma tipo IV, el primer paso que presenta es parecida a la desorción de la muestra pura S15, segundo paso de desorción puede ser atribuido a la dispersión de las partículas TiO<sub>2</sub> dentro de los poros de la estructura porosa S15.

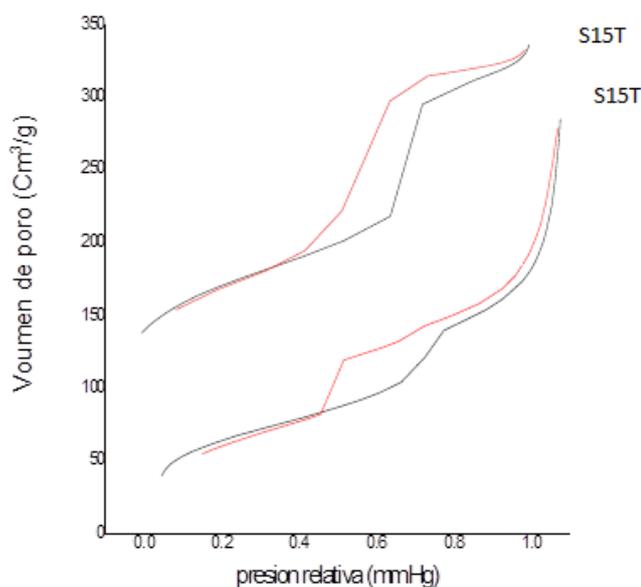


Fig. 3.15 Isotherma de soporte puro y modificado SBA-15

En las figuras 3.16 y 3.17 se presentan la distribución de poros de las muestras S15 y S15T, existe una ligera diferencia de diámetro de poro entre ellas y en ambas curvas se observa una distribución unimodal con un diámetro de poro predominante de aproximadamente 30-40 Å.

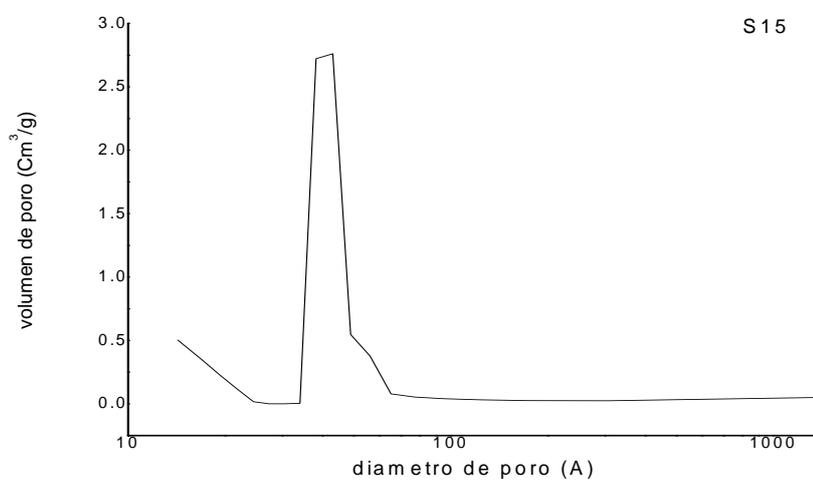


Fig. 3.16 Distribución de tamaño de poro del soporte S15

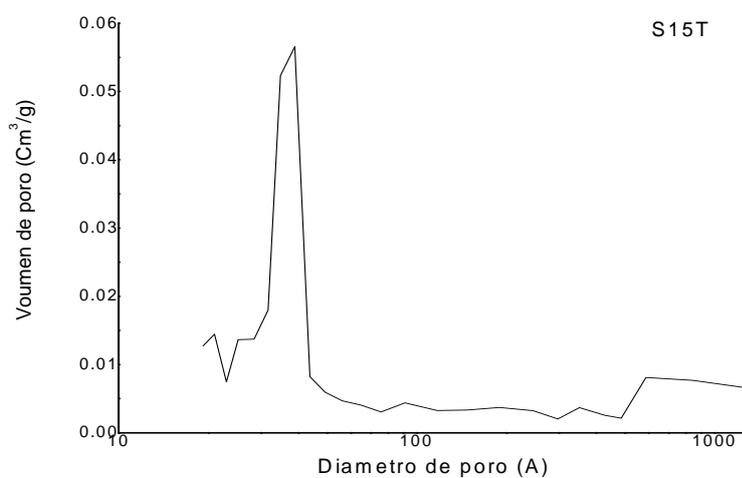


Fig. 3.17 Distribución de tamaño de poro del soporte S15T

En las figura 3.18 se observa que después de la acidificación de los soportes modificados con Ti y se incrementó el diámetro de poro, obteniéndose una distribución unimodal de aproximadamente 73-83 Å.

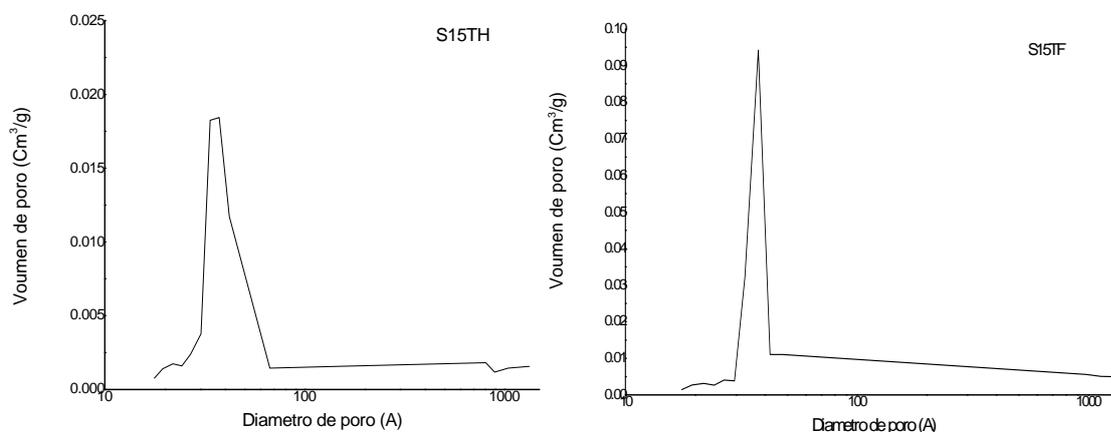


Figura 3.18 Distribución de tamaño de poro del soporte S15TF

En la figura 3.19 se muestran los soportes S16 y S16T, los cuales presentan una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC presentando una histéresis tipo H2.

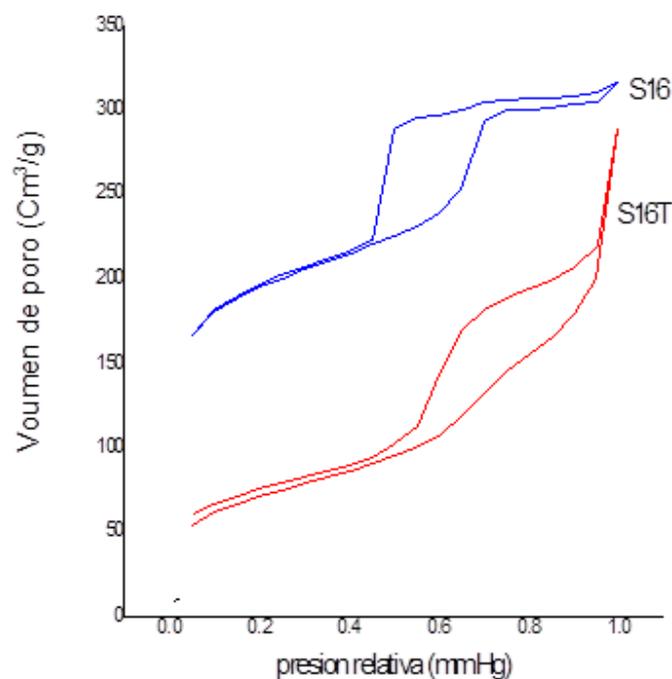


Fig. 3.19 Isotherma de soporte y catalizadores SBA-16

En la figura 3.20 se observa la distribución de tamaño de poro de los soportes S16 y S16T, el soporte modificado presenta un diámetro de poro mayor que el soporte puro, esto debido a la estructura de la S16 que es cúbica.

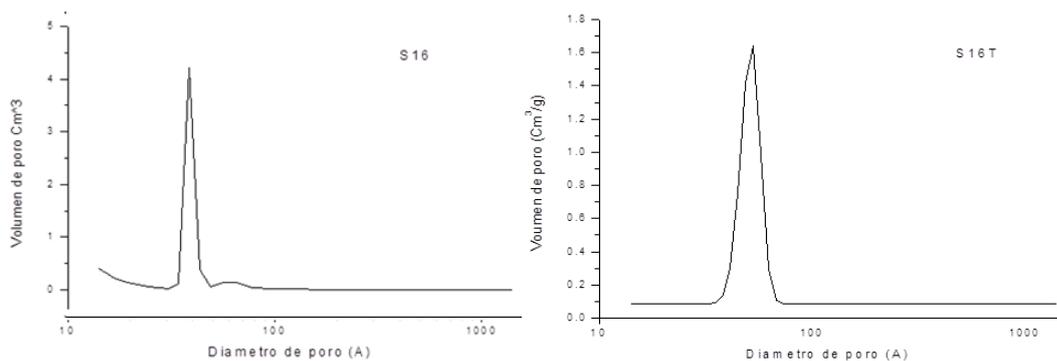


Figura 3.20 Distribución de tamaño de poro del soporte S16

En la figura 3.21 se presentan los catalizadores correspondientes a los soportes modificados y acidificados en los cuales se aumentó su diámetro de poro a comparación de su soporte respectivo.

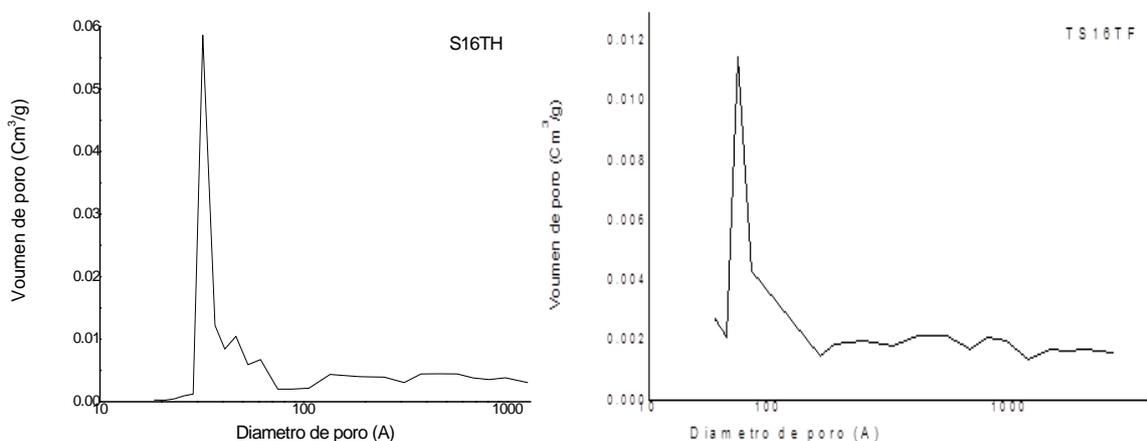


Figura 3.21 Distribución de tamaño de poro de los soportes modificados y acidificados

### 3.4 Reacción catalítica de deshidratación de 2-propanol

Para el estudio de la actividad catalítica de los materiales, se realizó la reacción de descomposición de 2-propanol, los catalizadores utilizados se mencionan en la tabla 3.2, se probó cada uno de ellos en la conversión de 2-propanol y la selectividad del propileno y éter diisopropílico. Como testigos o blancos en la reacción se decidió probar un soporte modificado con TiO<sub>2</sub> pero sin acidificar SBA16-TiO<sub>2</sub> y otro acidificado pero no modificado con TiO<sub>2</sub>SBA 15 HPA.

El tiempo de reacción fue de 90 minutos a una temperatura de 80 °C en el reactor y con una temperatura de 10 °C en el saturador, tomando 45mg de cada material. Según los resultados obtenidos el soporte sin acidificar presentó la menor conversión, atribuyéndose la mayor actividad catalítica a los ácidos impregnados. Se observó que el soporte S16T impregnado con HPA presenta la conversión más alta, logrando hasta un 95 % para el SBA 16.

Tabla 3.2 Descomposición de 2-propanol durante 90 minutos a 80 °C

Material	Conversión, (%)	Selectividad, (%)	
		Propileno	Éter diisopropílico
SBA 16 TiO <sub>2</sub>	3.15	100	-----
SBA 16 TFA	89.8	69.5	30.4
SBA 16 TiO <sub>2</sub> HPA	95.7	77.7	22.2
SBA 15 HPA	93.5	75.1	24.8
SBA 15 TiO <sub>2</sub> TFA	87.3	60.9	25.8
SBA 15 TiO <sub>2</sub> HPA	92.5	79.3	20.6

La temperatura de reacción (80 °C) produjo alta conversión del alcohol (figuras 4.6-4.10), mostrando el índice de capacidad del material para obtener la olefina a través de la descomposición del 2-propanol. Se pudo observar que los valores de conversión se mantuvieron estables. Con un análisis más riguroso se determinó que la conversión varía entre 1-4% comparando el estado inicial y final de la reacción para los materiales modificados.

En relación a la selectividad en la reacción, los soportes modificados con titanía y acidificados convierten al alcohol en propileno y éter diisopropílico indicando que solo poseen sitios ácidos,

confirmando el efecto que tuvo la introducción de los iones mejorando la acidez del SBA (figura 3.22 -3.26)

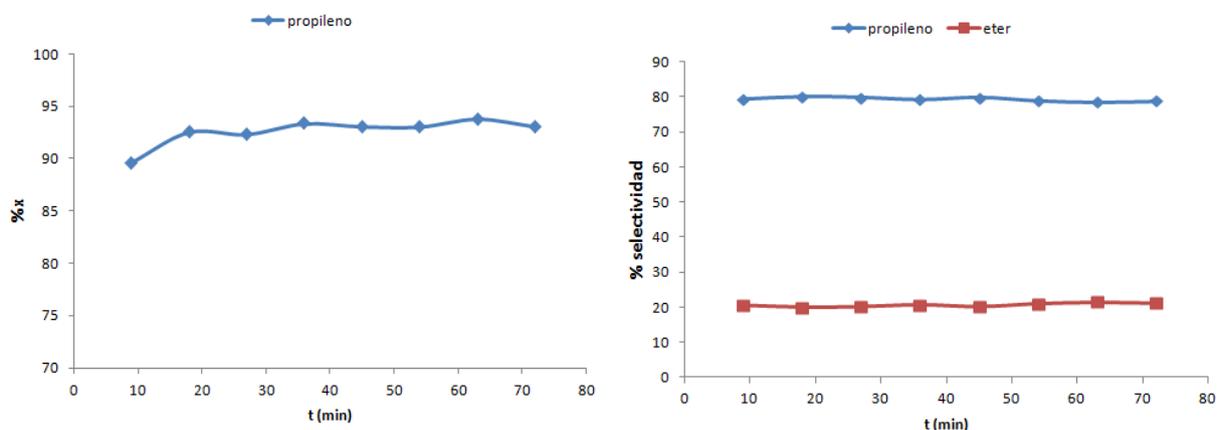


Figura 3.22 Conversión del SBA 15 TiO<sub>2</sub> HPA y selectividad del SBA 15 TiO<sub>2</sub> HPA

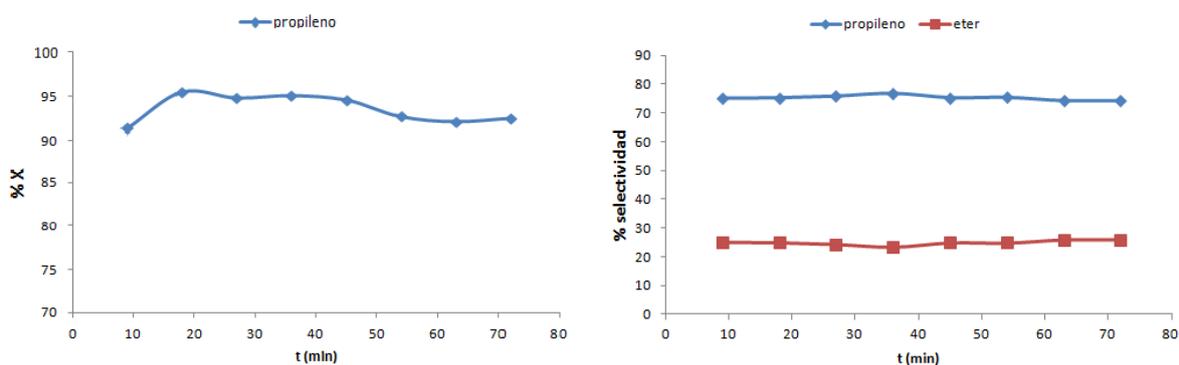


Figura 3.23 Conversión del SBA 15 HPA y selectividad del SBA 15 HPA

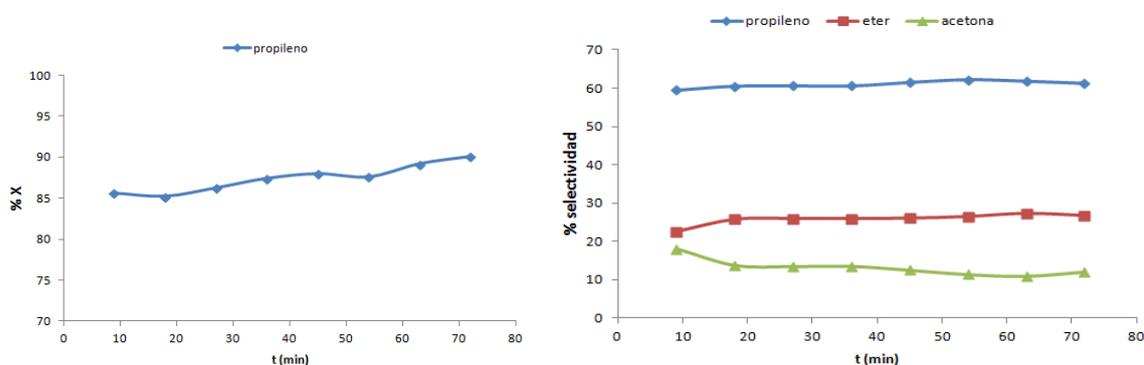


Figura 3.24 Conversión del SBA 15 TiO<sub>2</sub> TFA y selectividad del SBA 15 TiO<sub>2</sub> TFA

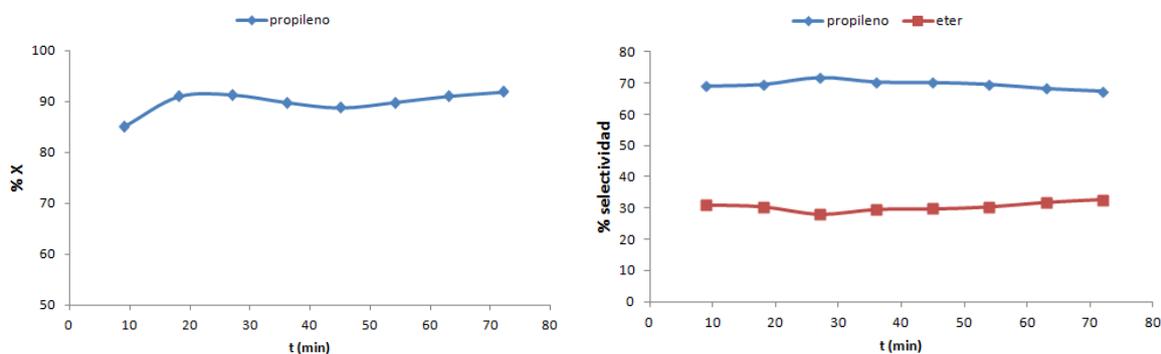


Figura 3.25 Conversión del SBA 16 TFA y selectividad del SBA 16 TFA

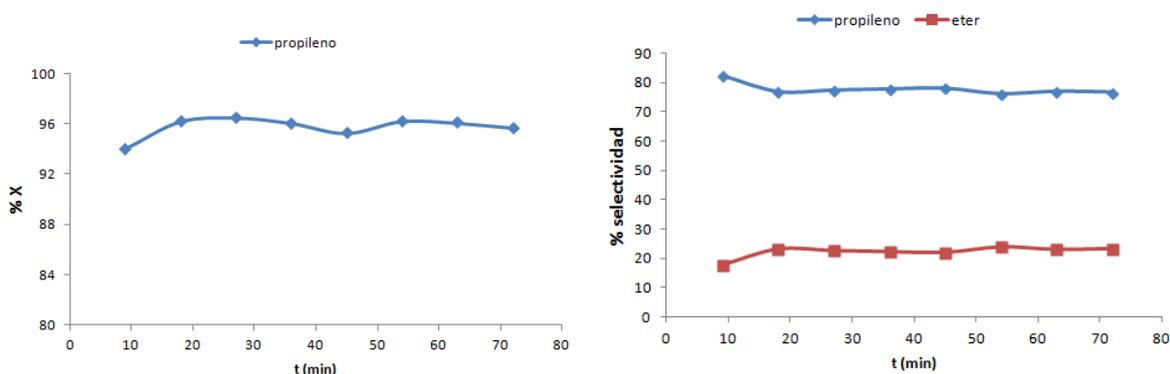


Figura 3.26 Conversión del SBA16 TiO<sub>2</sub> HPA y selectividad del SBA16TiO<sub>2</sub> HPA

El material SBA 16 TiO<sub>2</sub>(figura 3.27) presentó un actividad catalitica casi nula, ya que se obtuvo un 3% de conversión solamente, cabe mencionar que este comportamiento es debido a que este catalizador no estaba impregnado con ácido. A pesar de presentar baja actividad, su selectividad fue dirigida al propileno al 100%.

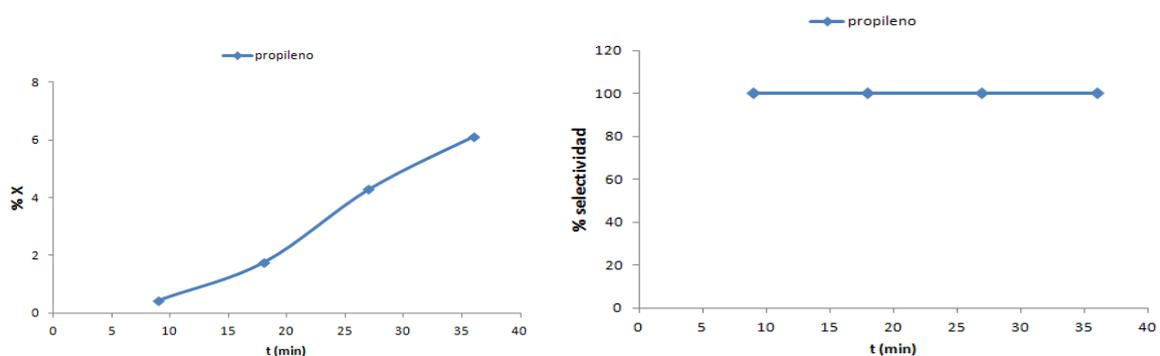


Figura 3.27 Conversión del SBA 16 TiO<sub>2</sub> y selectividad del SBA 16 TiO<sub>2</sub>

Se estudió el efecto de la temperatura con un flujo de 70 ml/min y una temperatura de 10 °C en el saturador usando el catalizador que dio la más alta conversión SBA 16 TiO<sub>2</sub>HPA (figura 3.28), con el aumento la temperatura se observa el aumento de la conversión. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4.

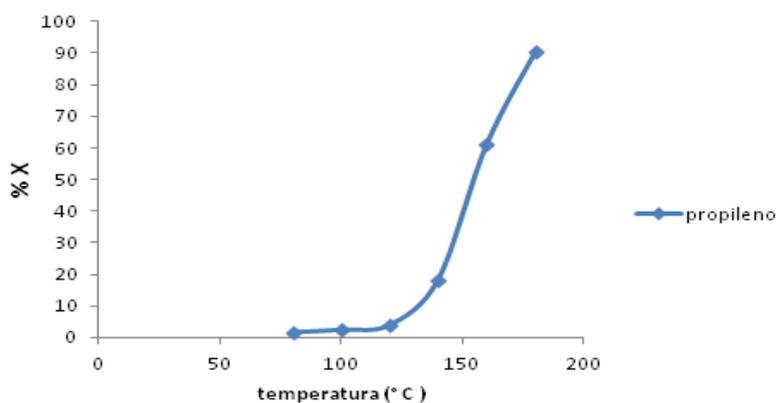


Figura 3.28 Comportamiento del aumento de la temperatura en el SBA 16 TiO<sub>2</sub>HPA

Tabla 3.3 Cambio de temperaturas en el catalizador y conversión obtenida

Temperaturas ( °C )	Conversión (%)
80	1.75
100	2.53
120	4.02
140	18.32
160	61.24
180	90.38

# **CAPÍTULO IV**

## **Conclusiones**

#### 4. Conclusiones

Se prepararon 8 diferentes tipos de catalizadores soportados sobre materiales mesoporosos tipo SBA 15 y 16, modificados con TiO<sub>2</sub> y acidificados con TFA y HPA, se varió la fase activa utilizando dos diferentes ácidos: TFA (ácido triflico) y HPA (ácido tungtenosforfórico), estos ácidos fueron impregnados tanto a los soportes modificados como a los soportes puros con 19% en peso TiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como: análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), fisisorción de N<sub>2</sub> (método BET); siendo evaluados catalíticamente en la reacción de deshidratación de 2-propanol.

Los patrones de difracción de cada una de los soportes de SBA15 exhibieron un pico intenso en 0.5° en la escala 2θ y corresponde al plano (1 0 0) y otros dos picos de menor intensidad en 0.75° y 1° correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. Los patrones de difracción del soporte SBA16 exhibieron un pico intenso en 0.6° en la escala 2θ y corresponde al plano (1 0 0) y otros dos picos de menor intensidad en 0.8° y 1.1° correspondientes a los planos (1 1 0) y (2 0 0) respectivamente. Los tres picos que caracterizan a los materiales mesoestructurados corresponden a una estructura hexagonal o cubica de poros 2D bien definida.

Después de la modificación con TiO<sub>2</sub> e impregnación de ácidos en los soportes, se observa una significativa disminución del ordenamiento poroso hexagonal o cubico. Esto se le atribuyó a la elevada concentración de metales dentro de los poros del material que destruyen así el arreglo hexagonal o cubico del soporte.

Los análisis texturales mostraron un área específica de aproximadamente 900 m<sup>2</sup>/g en el soporte catalítico. La impregnación de las diferentes fases activas en el soporte provocó decrementos en el área del mismo, arrojando valores que van desde aproximadamente 200 hasta los 700 m<sup>2</sup>/g para las diferentes series de catalizadores.

Los diámetros promedios de poro en catalizadores y soporte mostraron valores entre 4 y 7 nm, lo que los ubica dentro del rango de los mesoporos.

En la reacción de descomposición de 2-propanol se observó que los materiales impregnados con HPA presentan las mejores conversiones, alcanzando hasta un 95 % para el catalizador SBA 16 impregnado con titanio. Sin embargo estos resultados no concuerdan con los obtenidos mediante la técnica de titulación potenciométrica, este efecto se le puede atribuir a que los materiales impregnados con TFA que la concentración de los sitios ácidos muy fuertes que poseen estos catalizadores, es muy baja, la mayoría de los sitios ácidos neutralizados con n-BTA son débiles y muy débiles.

En la reacción de descomposición de 2-propanol realizada se observó que debido al carácter ácido de los catalizadores reaccionaban a una temperatura baja (80° C), ya que se obtuvieron mayores niveles de conversión, se corrobora que a mayor temperatura la conversión hacia el propileno es mayor y se confirma que este tipo de catalizadores tienen una buena selectividad.

Se observó una ligera disminución en la actividad catalítica a las 3 h de reacción, esto debido a la formación de depósitos carbonosos en la superficie del catalizador.

El descenso de la conversión en la reacción puede estar asociado con la materia orgánica ocluida en la superficie del catalizador. Por lo que se sugiere realizar un tratamiento térmico para la regeneración de los materiales sin afectar las propiedades estructurales, a una temperatura menor que la temperatura de calcinación.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Diego Juan Gracia, “La Industria Química y el Ingeniero Químico”, Universidad de Murcia, 1998 pag. 17.
2. Diseño de Nuevos Catalizadores Heterogéneos en Procesos Químicos de Interés Industrial. Universidad Rey Juan Carlos.  
<http://www.escet.urjc.es/giqa/index.php?Section=research&IdLinInv=7>
3. Navarrete Bolaños J. (1996) Tesis Doctoral, “Propiedades acidas de óxidos mixtos ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ) preparados por el método de sol-gel”
4. Dr. Ludwing Mayer, Métodos de la Industria Química-Orgánica, ed. Reverté, S.A, Barcelona, 1987, pg. 12-13.
5. Jorge Alcazar- Cienfuegos, et. al, (2005), Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ), 20(1), 30-39
6. J. Blanco, R. Linarte, Catálisis: fundamentos y aplicaciones industriales. 1ra Ed. Trillas, México, 1976
7. F.J: Tzompantzin M. Tesis de Licenciatura Universidad Autónoma de Puebla (1989)
8. Aguilar R.G.G Salomones B.J. Fundamentos de Catálisis, Editorial Alfahomega. Primera edición, 2002, 27-29.
9. Tanabe K., Misono M., Ono Y. and Hattori H., (1989), New Solid Acids and Bases. Their catalytic properties. Elsevier Kodansha, Tokio.
10. Olah G.A. Surya Prakash G. K. and Sommer J., (1985) Super Acids, New York.
11. Benesi, H. A., (1957), “Acidity of Catalyst Surfaces (II) Amine titration using Hammett Indicators”, J. Phys. Chem., 61, 970-973.
12. Guillermo Calleja, Rafael Van Grieken y Juan Antonio Melero, (2003), Anales de la Real Sociedad Española de Química, 31-42.
13. O. Guitierrez Tinoco, K. Romero Moreno, et. al, (2006) *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 5, número 003, 179-187.
14. M. Misono and N. Nojiri (1990), Applied Catalysis, 64, 1.
15. Yinyoung Sun, Stéphane Walspurger, et. al, (2006) *Applied Catalysis A: General*, **300**, 1-7.
16. Patricia Flores-Sánchez, Rosario Moreno, J.M Domínguez, (2005) III Encuentro, Participación de la Mujer en la Ciencia, IMP, 1-3.

17. checar
18. J. M. Dominguez et al. *Micr Mesop Mater*, 66, 341 (2003)
19. E. Kim, *Adv Mater* 8, 245 (1996)
20. Zhenbo Zhao, Wendog Sun, et. al, (2000), *Catalysis Letter*, **65**, 115-121
21. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B. F., Stucky, G. D., J., *Am. Chem. Soc.*, 120, 6024-6036 (1998).
22. Sayari A., Han B. H., Yang Y. J. *Am Chem. Soc.*, 126, 14248, (2004)
23. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
24. M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, *Chem. Mater.* 12 (2000)
25. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
26. D. Zhao, J. Sun Q. Li, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* 12 (2000) 275.
27. Van Grieken R., Calleja G., Stucky G. D., Melero J. A., García R. A., Iglesias J., "Supercritical Fluid Extraction of a Nonionic Surfactant Template from SBA-15 Materials and Consequences on the Porous Structure", *Langmuir*, 2003, 19 (9), 3966-3973.
28. Van Der Voort P., Ravikovitch P. I., De Jong K. P., Benjelloun M., Van Bavel E., Janssen A. H., Neimark A. V., Weckhuysen B. M., and Vansant E. F., *J. Phys. Chem. B.*, 106, 35, 5873-5877, 2002.
29. Yamada T., Zhou H., Asai K., Honma I., *Materials Letters*, 56, 93-96, 2002.
30. Kleitz Freddy, Schmidt Wolfgang, Schüth Ferdi, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 65, 1-29, 2003.
31. Klimova T, Esquivel A., Reyes J., Rubio M., Bokhimi X., Aracil J., *Microporous and Mesoporous Materials*, 93, 331-343, 2006.
32. Flodström Katarina y Alfredsson Viveka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 167-176, 59, 2003.
33. D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279(5350):548–552, 1998.

- 
34. Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky, H. J. Shim, and R. Ryoo. Direct imaging of the pores and cages of three-dimensional mesoporous materials. *Nature*, 408(6811):449–453, 2000.
  35. 1. Wang Y, Zhao D. On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.* 2007;107:2821–2860.
  36. 2. Beck JS, Vartul JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CT-W, Olsen DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JL. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114:10834–10843.
  37. Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuil JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*. 1992;359:710–712.
  38. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998;120:6024–6036.
  39. Kruk M, Jaroniec M, Ko CH, Ryoo R. Characterization of the porous structure of SBA-15. *Chem. Mater.* 2000;12:1961–1968.
  40. Yang CM, Zibrowius B, Schmidt W, Schuth F. Consecutive generation of mesopores and micropores in SBA-15. *Chem. Mater.* 2003;15:3739–3741.
  41. Grudzien RM, Grabicka BE, Jaroniec M. Effective method to removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcinations. *J. Mater. Chem.* 2006;16:819–823
  42. Gallis KW, Landry CC. Rapid calcination of nanostructured silicate composites by microwave irradiation. *Adv. Mater.* 2001;13:23–26.
  43. 21. Tian B, Liu X, Yu C, Gao F, Luo Q, Xie S, Tu B, Zhao D. Microwave assisted template removal of siliceous porous materials. *Chem. Commun.* 2002:1186–1187.
  44. 22. Hozumi A, Yokogawa Y, Kameyama T, Hiraku K, Sugimura H, Takai O, Okido M. Photocalcination of mesoporous silica films using vacuum ultraviolet light. *Adv. Mater.* 2000;12:985–987.

- 
45. 23. Huang L, Poh C, Ng SC, Hidajat K, Kawi S. Preparation of supported mesoporous thin films concerning template removal by supercritical fluid extraction. *Langmuir*. 2005;21:1171–1174. [PubMed]
  46. Rafal M. Grudzien, Bogna E. Grabicka and Mietek Jaroniec Effective method for removal of polymeric template from SBA-16 silica combining extraction and temperature-controlled calcination *Journal of Materials Chemistry* 819-823 19th December 2005
  47. Young Kyu Hwang a, Jong-San Chang a, Young-Uk Kwon b,\* , Sang-Eon Park Microwave synthesis of cubic mesoporous silica SBA-16 *Microporous and Mesoporous Materials* 68 (2004) 21–27.
  48. Klimova T, Lizama L, Amezcua JC, Roquero P, Terrés E, Navarrete J, Domínguez JM. New NiMo catalysts supported on Al-containing SBA-16 for 4,6-DMDBT hydrodesulfurization Effect of the alumination method. *Catal. Today*. 2004;98:141–150.
  49. Lee S-C, Han D-S, Jiang N, Park S-E. Self pH-Controlled Al-incorporation for Mesoporous Aluminosilicate as Lewis Acid Catalys. Vol. 53. ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc; New York, NY, USA: 2008. pp. 187–189.
  50. Feliczak-Guzik A, Wawrzynczak A, Nowak I. Studies on mesoporous niobosilicates synthesized using F127 triblock copolymer. *Adsorption*. 2009;15:247–253.
  51. Shen S, Deng Y, Zhu G, Mao D, Wang Y, Wu G, Li J, Liu X, Lu G, Zhao D. Synthesis and characterization of Ti-SBA-16 ordered mesoporous silica composite. *J. Mater. Sci*. 2007;42:7057–7061.
  52. Shah AT, Li B, Abdalla ZEA. Direct synthesis of Ti-containing SBA-16-type mesoporous material by the evaporation-induced self assembly method and its catalytic performance for oxidative desulfurization. *J. Colloid Interface. Sci*. 2009;336:707–711.
  53. Juan Carlos Amezcua, Lilia Lizama, Cecilia Salcedo, Ivan Puente, Jose Manuel Domínguez, Tatiana Klimova *Catalysis Today* 107–108 (2005) 578–588
  54. S. Perathoner, P. Lanzafame, R Passalacqua, G. Centi R. Schlögl, D.S. Su *Microporous and mesoporous materials* 90, 347-361 (2006).

- 
55. Or, cun ERG<sup>UN1</sup>, Osman KARSLIO<sup>GLU1</sup>, Ay, sen YILMAZ<sup>2</sup>, Deniz 31 (2007) 501 – 508.
  56. O. Gutiérrez-Tinoco, K. Romero-Moreno, E. Leocadio-Cerón, G. Fuentes-Zurita y T. Klimova-Berestneva REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA Vol. 5, No.3 (2006) 179-187
  57. Sathicq, Á.G., Síntesis de dihidropirimidinonas, mediante tecnologías limpias, Tesis Doctoral. 2008, UNLP, La Plata, Argentina.
  58. Park, D.R., S. Park, Y. Bang y I.K. Song, Redox properties and oxidation catalysis of group 5 metal (V, Nb, Ta)-containing Keggin and Wells-Dawson heteropolyacid (HPA) catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373 (1-2), 201-207
  59. Barteau, K., J. Lyons y M. Barteau, UV-visible spectroscopy as a probe of heteropolyacid redox properties: application to liquid phase oxidations. *Topics in Catalysis*, 2006, 41, 55-62.
  60. Howell, R.C., F.G. Perez, S. Jain, J.W. DeW. Horrocks, A.L. Rheingold y L.C. Francesconi, A new type of heteropolyoxometalates formed from lacunary polyoxotungstate ions and europium or yttrium cations. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40 (21), 4031-4034.
  61. Wang, J. y Q. Hao, Thin films of silica particles covered with lanthanide substituted Keggin polyoxometalates and their optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 482 (1-2), 235-239.
  62. McLain, S.J. y N.E. Drysdale, Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization, U.S. Patent, 1992, U.S. 5028667.
  63. A. Mantilla-Ramírez, G. Ferrat-Torres, J.M. Domínguez, *Applied Catalysis A: General* 143 (1996) 203-214.
  64. Venturello, C., E. Alneri y M. Ricci, A new, effective catalytic system for epoxidation of olefins by hydrogen peroxide under phase-transfer conditions. *The Journal of Organic Chemistry*, 1983, 48 (21), 3831-3833.
  65. Zhenbo Zhao, Wendog Sun, et. al, (2000), *Catalysis Letter*, 65, 115-121
  66. M. Misono and N. Nojiri (1990), *Applied Catalysis*, 64, 1.
  67. N. F. Hall; J. B. Conant; *J. Am. Chem. Soc.* 49, 3047, 1972.

- 
68. Stang P. J.; Chem. Rev., en Super Acids, 36-39, 1985
  69. Hollels R. D.; Chem. Rev., en Super Acids, 36-39, 1985
  70. Yamada T, Zhou H, Materials Letter, 56, 93– 96, 2002.
  71. Zhao D, Huo Q, Feng J, Chmelka BF, Stucky GD. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant synthesis of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. J. Am. Chem. Soc. 1998;120:6024–6036.
  72. O. Gutierrez Tinoco, K. Romero Moreno, E. Leocandio Cerón, G. Fuentes Zurita, T. Klimova Berestneva, Revista Mexicana de Ingenieria Química, 179-187, 2006
  73. Gómez-Ruiz M. y col. Advanced Material Research Vol. 132, 192-204, 2010.
  74. Ramos Galván C., (2000), Tesis Doctoral, “Estudio de las propiedades fisicoquímicas y catalíticas de sólidos ácidos (arcillas modificadas) para la reacción de alquilación de isoparafinas”, ITCM.
  75. Cid Ruby and Ginna Pechi. (1985). Applied Catalysts A., 14., 15-20
  76. DOLLIMORE, D., SPOONER, P. y TURNER, A.; Surf. Technol., 4, 121 (1976).
  77. SUTHERLAND, J.; «Porous Carbon Solids», p. 1. Academic Press, Londres (1967).
  78. BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E y TELLER, E.; J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
  79. Consuelo Jiménez, Química Física Para Ingenieros Químicos, Ed. Univ. Politéc. Valencia, 2006 pág. 174.
  80. Vázquez, P., Concepción, P., Thomas, H., López Nieto, J. M., (2002). 4th Internacional Symposium on Group five Compounds, Book of Abstracts, p 111-112
  81. 1 RM Rioux, MA Vannice. Hydrogenation/dehydrogenation reactions: isopropanol dehydrogenation over copper catalyst J Catal 2003, 216, 362-376.
  82. 2 UK Singh, MA Vannice. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts-a review. Appl Catal A: Gen 2001, 213, 1-24.
  83. S Yashima, H Suzuki, N Hara. Decomposition of 2-propanol over alkali cation exchanged zeolites. J Catal 1974, 33, 486-492.
  84. 4 JB Nagy, JP Lange, A Gourgue, P Bodart, Z Gabelita. Catalysis by acid and bases. Elsevier, Amsterdam, Holanda, 1985, p.127.

85. C Moreno-Castilla, F Carrasco-Martín, C Parejo-Pérez, MV López Ramón. Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character. *Carbon* 2001,39, 869-875.
86. CD Baertsch, KT Komala, YH Chua, E Iglesia. Genesis of Brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts. *J Catal* 2002, 205, 44-57.
87. JM Campelo, A Garcia, JF Herencia, D Luna, JM Marinas, AA Romero. Conversion of alcohols ( $\alpha$ -methylated series) on AlPO<sub>4</sub> catalysts. *J Catal* 1995, 151, 307-314.
88. CD Baertsch, KT Komala, YH Chua, E Iglesia. Genesis of Brønsted acid sites during dehydration of 2-butanol on tungsten oxide catalysts. *J Catal* 2002, 205, 44-57.
89. J Match, CD Baertsch, M May-Lozano, SL Soled, Y Wang, E Iglesia. Support effects on Brønsted acid site densities and alcohol dehydration turnover rates on tungsten oxide domains. *J Catal* 2004, 227, 479-491
90. P Mars, W van Krevelen. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. *Spec Suppl Chem Eng Sci* 1954, 3, 41-59.