

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SUPERACIDOS DEL TIPO  
HETEROPOLIACIDO SOPORTADOS PARA EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE  
ALQUILACIÓN DE TOLUENO CON 1-DODECENO**

HENRIQUEZ, Miguelangel.

SILVA, Manuel.

Tutores:

MELO, Luis. (U.C.V)

LLANOS, Aura (I.U.T.R.C)

AVENDAÑO, Felix (I.U.T.R.C)

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
para optar por el Título de  
Ingeniero Químico

CARACAS, DICIEMBRE de 2003

## **INDICE GENERAL**

|                                 |   |
|---------------------------------|---|
| 1.- INTRODUCCIÓN.....           | 1 |
| 2.- OBJETIVOS.....              | 3 |
| 2.1. Objetivo general.....      | 3 |
| 2.2. Objetivos específicos..... | 3 |

### **CAPITULO I**

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 3.- REVISION BIBLIOGRAFICA.....                                    | 4  |
| 3.1.- Definición de Tamices Moleculares.....                       | 4  |
| 3.2.- Generalidades sobre las Zeolitas.....                        | 5  |
| 3.2.1.- Definición y Características.....                          | 5  |
| 3.3.- Clasificación de las Zeolitas.....                           | 8  |
| 3.3.1.- Clasificación Estructural.....                             | 8  |
| 3.3.2.- Clasificación Respecto al Tamaño de Poro.....              | 9  |
| 3.3.3.- Clasificación de acuerdo a la relación Si/Al.....          | 10 |
| 3.4.- Aplicación industrial de las Zeolitas.....                   | 10 |
| 3.5.- Propiedades catalíticas de las Zeolitas.....                 | 12 |
| 3.5.1.- Actividad.....                                             | 12 |
| 3.5.2.- Selectividad.....                                          | 12 |
| 3.5.2.1.- Selectividad Geométrica o de Forma.....                  | 13 |
| 3.5.2.1.1.- Selectividad hacia los Reactivos.....                  | 13 |
| 3.5.2.1.2.- Selectividad hacia los Productos.....                  | 14 |
| 3.5.2.1.3.- Selectividad hacia los Estados de Transición           | 14 |
| 3.5.2.2.- Selectividad de Naturaleza Energética o Electrostática   | 15 |
| 3.6.- Descripción de otros tipos de Sólidos.....                   | 15 |
| 3.6.1.- Estructura de los Aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ )..... | 15 |
| 3.6.1.1.- Estructura del $\text{AlPO}_4$ -5.....                   | 18 |
| 3.6.1.2.- Conceptos Estructurales.....                             | 19 |
| 3.6.1.2.1.- Distancia T-O.....                                     | 19 |
| 3.6.1.2.2.- El Concepto $\text{TO}_2$ .....                        | 20 |

|                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.6.2.- Estructura Silicoaluminofosfato (SAPO).....                                                        | 22 |
| 3.6.2.1.- Mecanismo de incorporación de Si en la estructura<br>$\text{AlPO}_4$ .....                       | 23 |
| 3.7.- Generalidades sobre el MCM-41.....                                                                   | 26 |
| 3.7.1.- Definición y características.....                                                                  | 26 |
| 3.8.- Síntesis del tamiz molecular mesoporoso (MCM-41).....                                                | 28 |
| 3.8.1.- Efectos en la variación de parámetros en la síntesis del Tamiz<br>Molecular Mesoporoso MCM-41..... | 29 |
| 3.8.1.1.-Fuente de Silicio y Aluminio.....                                                                 | 30 |
| 3.8.1.2.- Tamaño de la Cadena de Surfactante.....                                                          | 32 |
| 3.8.1.3.- Concentración del Surfactante y control del PH en la<br>mezcla de Síntesis.....                  | 34 |
| 3.8.1.4.- Uso de Reactivos Auxiliares.....                                                                 | 37 |
| 3.8.1.5.- Tiempo de Síntesis, Temperatura y Agitación.....                                                 | 38 |
| 3.9.- Mecanismo Propuesto para Explicar la Formación de la Estructura<br>Hexagonal en el (MCM-41).....     | 39 |
| 3.9.1.- Modificación del MCM-41 con Metales.....                                                           | 40 |
| 3.10.- Los Heteropoliácidos.....                                                                           | 43 |
| 3.10.1.- Soportes para los Heteropoliácidos.....                                                           | 46 |
| 3.10.2.- MCM-41 como Soporte para los Heteropoliácidos.....                                                | 50 |
| 3.11.- Generalidades sobre la Reacción de Alquilación.....                                                 | 53 |
| 3.11.1.- Reacción de Alquilación de Tolueno.....                                                           | 55 |
| 3.12.- Técnicas de Caracterización.....                                                                    | 57 |
| 3.12.1.- Difracción de Rayos X.....                                                                        | 58 |
| 3.12.2.- Área Superficial.....                                                                             | 59 |
| 3.12.3.- Análisis Térmico Diferencial (ATD).....                                                           | 60 |
| 3.12.4.- Análisis Químico por Absorción Atómica.....                                                       | 61 |
| 3.12.5.- Análisis Termogravimétrico (ATG).....                                                             | 62 |
| 3.13.- Técnicas de Análisis de la Reacción a Estudiar.....                                                 | 63 |
| 3.13.1.- Cromatografía.....                                                                                | 63 |

## CAPITULO II

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| 4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....                             | 65 |
| 4.1.- Síntesis de los soportes mesoporosos del tipo MCM-41..... | 65 |

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.1.- Preparación de las mezclas de síntesis.....                                                                                                  | 65 |
| 4.1.2.- Tratamiento hidrotérmico.....                                                                                                                | 67 |
| 4.1.3.- Lavado y filtrado de los productos de síntesis.....                                                                                          | 68 |
| 4.1.4.- Extracción continua con etanol.....                                                                                                          | 69 |
| 4.1.5.- Calcinación de los sólidos.....                                                                                                              | 70 |
| 4.2.- Síntesis de los catalizadores heteropoliácidos (HPW/MCM-41).....                                                                               | 73 |
| 4.3.- Caracterización físico-química de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) y de los catalizadores heteropoliácidos soportados (HPW/MCM-41)..... | 73 |
| 4.3.1.- Análisis químico por absorción atómica.....                                                                                                  | 73 |
| 4.3.2.- Difracción de rayos X.....                                                                                                                   | 74 |
| 4.3.3.- Análisis del Área Superficial por BET.....                                                                                                   | 74 |
| 4.3.4.- Análisis térmico diferencial y Análisis Termogravimétrico.....                                                                               | 76 |
| 4.3.5.- Test Catalítico.....                                                                                                                         | 77 |
| 4.3.5.1.- Análisis Cromatográfico.....                                                                                                               | 80 |

### **CAPITULO III**

|                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                                                                                                                          | 82  |
| 5.1.- Caracterización Físico-química de los soporte MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) y de los catalizadores heteropoliácidos soportados (HPW/MCM-41).....     | 82  |
| 5.1.1.- Análisis Químico.....                                                                                                                           | 82  |
| 5.1.2.- Difracción de rayos X.....                                                                                                                      | 82  |
| 5.1.3.- Determinación del área superficial por BET.....                                                                                                 | 85  |
| 5.1.4.- Análisis térmico diferencial y análisis Termogravimétrico.....                                                                                  | 89  |
| 5.1.5.- Caracterización catalítica de los soportes MCM-41 y catalizadores HPW/MCM-41 mediante la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno..... | 94  |
| 5.1.5.1.- Conversión total.....                                                                                                                         | 94  |
| 5.1.5.2.- Selectividad.....                                                                                                                             | 98  |
| 6.- CONCLUSIONES.....                                                                                                                                   | 101 |

|                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------|-----|
| 7.- RECOMENDACIONES.....                                                  | 103 |
| 8.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                       | 104 |
| 9. ANEXOS.....                                                            | 106 |
| 9.1.- Tratamientos de datos provenientes del análisis cromatográfico..... | 107 |
| 9.2.- Determinación del diámetro de poro intermedio ( $a_0$ ).....        | 108 |

## INDICE DE FIGURAS

|                     | <b>PAG</b>                                                                                                                  |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>FIGURA N° 1</b>  | Unidad de construcción primaria de una zeolita..... 6                                                                       |
| <b>FIGURA N° 2</b>  | Estructura de los aluminosilicatos..... 6                                                                                   |
| <b>FIGURA N° 3</b>  | Unidades secundarias de construcción de las zeolitas..... 9                                                                 |
| <b>FIGURA N° 4</b>  | Selectividad hacia los Reactivos..... 13                                                                                    |
| <b>FIGURA N° 5</b>  | Selectividad hacia los productos..... 14                                                                                    |
| <b>FIGURA N° 6</b>  | Selectividad hacia los Estados de Transición..... 14                                                                        |
| <b>FIGURA N° 7</b>  | Estructuras esquemáticas del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ..... 18                                                              |
| <b>FIGURA N° 8</b>  | Islas de Silicio Formadas dentro de la Estructura de los SAPOS..... 25                                                      |
| <b>FIGURA N° 9</b>  | Poros hexagonales del tamiz molecular mesoporoso MCM-41..... 27                                                             |
| <b>FIGURA N° 10</b> | Ruta de síntesis básica para MCM-41..... 29                                                                                 |
| <b>FIGURA N° 11</b> | RMN de Al de los sólidos obtenidos con diferentes fuentes de aluminio..... 31                                               |
| <b>FIGURA N° 12</b> | Isotermas de adsorción de benceno para MCM-41 a 25°C, sintetizados variando la longitud de la cadena de surfactante..... 33 |
| <b>FIGURA N° 13</b> | Formación de las fases en función de la concentración del surfactante..... 35                                               |
| <b>FIGURA N° 14</b> | Esquema de formación para la fase laminar y hexagonal en función del pH..... 36                                             |
| <b>FIGURA N° 15</b> | Degradación de la estructura MCM-41 por tratamiento hidrotérmico a pH básico, con pérdida de arreglo hexagonal..... 37      |
| <b>FIGURA N° 16</b> | Uso de un reactivo auxiliar para aumentar el tamaño de la micela de surfactante..... 38                                     |
| <b>FIGURA N° 17</b> | Relación entre el tamaño del poro y tiempo de síntesis para una fase hexagonal..... 39                                      |
| <b>FIGURA N° 18</b> | Posibles mecanismos para la formación del MCM-41..... 40                                                                    |
| <b>FIGURA N° 19</b> | Esquema de formación de sitios Brönsted a partir de un sitio Lewis..... 41                                                  |
| <b>FIGURA N° 20</b> | Estructura de un heteropolianión. $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{x-8}})$ ..... 43                                     |

|                     |                                                                                                                                                                                    |    |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA N° 21</b> | Diferencial de calor de absorción de amoniaco a 150°C.....                                                                                                                         | 48 |
| <b>FIGURA N° 22</b> | Desorción térmica de amoniaco para catalizadores HPW soportados.....                                                                                                               | 49 |
| <b>FIGURA N° 23</b> | Espectrometría de Masas, (1) HPW, (2) HPW/MCM-41 50%p, (3) HPW/MCM-41 40%p, (4) HPW/MCM-41 30%p, (5) HPW/MCM-41 20%p.....                                                          | 51 |
| <b>FIGURA N° 24</b> | Difracción de rayos X :(1) MCM-41 (2) HPW/MCM-41 10%p (3) HPW/MCM-41 20%p (4) HPW/MCM-41 30%p (5) HPW/MCM-41 40%p (6) HPW/MCM-41 50%p (7) HPW/MCM-41 70%p (8) HPW+MCM-41 1:9p..... | 52 |
| <b>FIGURA N° 25</b> | Mecanismo de formación del ion carbonio.....                                                                                                                                       | 55 |
| <b>FIGURA N° 26</b> | Mecanismo de isomerización de posición por saltos de hidruro.....                                                                                                                  | 56 |
| <b>FIGURA N° 27</b> | Mecanismo de la reacción de alquilación del tolueno .....                                                                                                                          | 56 |
| <b>FIGURA N° 28</b> | Mecanismo de formación de productos de condensación del 1-dodeceno.....                                                                                                            | 57 |
| <b>FIGURA N° 29</b> | Difractograma de un heteropoliácido soportado sobre un mesoporoso MCM-41.....                                                                                                      | 59 |
| <b>FIGURA N° 30</b> | ATD de un tamiz mesoporoso MCM-41 sin calcinar.....                                                                                                                                | 61 |
| <b>FIGURA N° 31</b> | ATG de un catalizador heteropoliácido soportado sobre un mesoporoso MCM-41.....                                                                                                    | 62 |
| <b>FIGURA N° 32</b> | Cromatograma de la alquilación de tolueno con 1-dodeceno.....                                                                                                                      | 64 |
| <b>FIGURA N° 33</b> | Reactores hidrotérmicos.....                                                                                                                                                       | 67 |
| <b>FIGURA N° 34</b> | Filtro secador.....                                                                                                                                                                | 68 |
| <b>FIGURA N° 35</b> | Equipo de extracción continua con etanol.....                                                                                                                                      | 69 |
| <b>FIGURA N° 36</b> | Protocolo de calcinación.....                                                                                                                                                      | 70 |
| <b>FIGURA N° 37</b> | Horno de calcinación.....                                                                                                                                                          | 72 |
| <b>FIGURA N° 38</b> | Analizador del área superficial.....                                                                                                                                               | 75 |
| <b>FIGURA N° 39</b> | Analizador térmico.....                                                                                                                                                            | 76 |
| <b>FIGURA N° 40</b> | Reactor catalítico.....                                                                                                                                                            | 79 |
| <b>FIGURA N° 41</b> | Cromatógrafo.....                                                                                                                                                                  | 80 |
| <b>FIGURA N° 42</b> | Patrón de difracción de rayos X del soporte MCM-41(Si) calcinado a 500°C obtenido a bajo ángulo (1-5°) a una velocidad de 0,02°/s.....                                             | 83 |

|                     |                                                                                                                                                            |    |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>FIGURA N° 43</b> | Difracción de rayos X de los catalizadores superácidos soportados sobre MCM-41(Si).....                                                                    | 84 |
| <b>FIGURA N° 44</b> | Determinación del área superficial por BET del soporte MCM-41 (Si) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este.....                           | 86 |
| <b>FIGURA N° 45</b> | Determinación del área superficial por BET del soporte MCM-41 (Si/Al=25) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este.....                     | 86 |
| <b>FIGURA N° 46</b> | Análisis térmico diferencial del soporte mesoporoso MCM-41(Si) sin calcinar.....                                                                           | 89 |
| <b>FIGURA N° 47</b> | Análisis térmico diferencial del soporte MCM-41 (Si/Al=25) sin calcinar.....                                                                               | 90 |
| <b>FIGURA N° 48</b> | Análisis Térmico del soporte mesoporoso MCM-41 (Si) calcinado.....                                                                                         | 91 |
| <b>FIGURA N° 49</b> | Análisis Térmico del catalizador HPW/MCM-41(Si) al 40%.....                                                                                                | 92 |
| <b>FIGURA N° 50</b> | Análisis Térmico del catalizador HPW/MCM-41(Si/Al=25) al 60%.....                                                                                          | 93 |
| <b>FIGURA N° 51</b> | Conversiones totales en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno sobre los catalizadores heteropoliácidos soportados sobre MCM-41 (Si).....    | 94 |
| <b>FIGURA N° 52</b> | Conversiones totales en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno de los catalizadores heteropoliácidos soportados sobre MCM-41 (Si/Al=25)..... | 96 |

## INDICE DE TABLAS

|                    | <b>PAG</b>                                                                                                                              |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Tabla N° 1</b>  | Clasificación de los Tamices Moleculares de acuerdo a su diámetro de poro..... 4                                                        |
| <b>Tabla N° 2</b>  | Características principales de las Zeolitas..... 7                                                                                      |
| <b>Tabla N° 3</b>  | Clasificación de las Zeolitas Respecto al Tamaño de sus poros..... 9                                                                    |
| <b>Tabla N° 4</b>  | Aplicaciones Industriales de las Zeolitas..... 11                                                                                       |
| <b>Tabla N° 5</b>  | Estructuras típicas moleculares $\text{AlPO}_4$ y sus derivados..... 17                                                                 |
| <b>Tabla N° 6</b>  | Relaciones de Radio Respecto al Oxígeno y Distancias T-O.... 19                                                                         |
| <b>Tabla N° 7</b>  | Conceptos de Enlace en Tamices Moleculares Basados en $\text{AlPO}_4$ ..... 20                                                          |
| <b>Tabla N° 8</b>  | Información a partir de la Estequiometría $\text{TO}_2$ ..... 21                                                                        |
| <b>Tabla N° 9</b>  | Agentes Orientadores Usados en la Formación de las Estructuras SAPO's..... 23                                                           |
| <b>Tabla N° 10</b> | Efectos de la longitud de cadena del surfactante sobre el MCM-41 de sílice puro y aluminosilicato..... 34                               |
| <b>Tabla N° 11</b> | Constante de disociación de Heteropoliácidos y algunos ácidos minerales en acetona a $25^\circ\text{C}$ ..... 44                        |
| <b>Tabla N° 12</b> | Temperatura de descomposición de HPAs..... 45                                                                                           |
| <b>Tabla N° 13</b> | Superficie y porosidad de catalizadores HPW/MCM-41..... 53                                                                              |
| <b>Tabla N° 14</b> | Relaciones molares entre los reactivos, empleadas en la mezcla de síntesis de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al)..... 66           |
| <b>Tabla N° 15</b> | Reactivos usados en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno..... 77                                                        |
| <b>Tabla N° 16</b> | Condiciones a las cuales se llevo a cabo la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno..... 78                                   |
| <b>Tabla N° 17</b> | Porcentaje de perdida de área superficial del soporte MCM-41 (Si) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este. 87          |
| <b>Tabla N° 18</b> | Porcentaje de perdida de área superficial del soporte MCM-41(Si/Al=25) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este..... 88 |
| <b>Tabla N° 19</b> | Conversión total de tolueno a la tercer hora de reacción, al emplear los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) y HPW/MCM-41(Si)..... 97    |

|                    |                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla N° 20</b> | Distribución de productos en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno a las 6 horas de reacción. Para los catalizadores heteropoliácidos sintetizados..... | 99 |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## **RESUMEN**

Los alquilbencenos lineales (LABS) constituyen una materia prima importante en la obtención y manufactura de los detergentes en polvo biodegradables, en la actualidad se emplean como catalizadores en estas reacciones en fase acuosa de alquilación de benceno ácidos minerales comunes tales como: ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), HF,  $\text{AlCl}_3$ , los cuales son muy agresivos al medio ambiente principalmente por su carácter corrosivo, por lo que a imperado la necesidad de sustituir estos ácidos minerales comunes por otros catalizadores. En este trabajo se plantea como objetivo principal la síntesis y el empleo de catalizadores heteropoliácidos del tipo superácidos soportados sobre sólidos mesoporosos MCM-41 para el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

En primera instancia se preparó la mezcla de síntesis de los soportes siguiendo el procedimiento de Xucan Hu y colaboradores, luego se les aplicó un tratamiento hidrotérmico, para posteriormente ser sometidos a diferentes procesos tales como: filtrado, lavado, extracción continua con etanol y finalmente un protocolo de calcinación con la finalidad de desprender todo el surfactante ocluido en la estructura de los soportes; de esta manera se obtuvieron los soportes del tipo MCM-41 (Si) y los soportes del tipo MCM-41 (Si/Al=25), los cuales se impregnaron a cargas de heteropoliácido ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) de 20%p/p, 40%p/p y 60%p/p para así obtener los catalizadores superácidos del tipo Brönsted, y probarlos catalíticamente en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

Una vez que se sintetizaron los sólidos y los catalizadores estos fueron caracterizados a través de diversas técnicas tales como: Análisis Térmico Diferencial, Análisis Termogravimétrico, adsorción física de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ , difracción de rayos-X, absorción química en el caso de los catalizadores soportados sobre MCM-41 (Si/Al) y posteriormente se aplicó el test catalítico para así obtener los resultados del estudio de la reacción.

La técnica de Difracción de Rayos-X, nos permitió conocer el diámetro de poro de los soportes sintetizados el cual fue de  $70\text{\AA}$  entrando en el rango esperado para

estos soportes mesoporosos MCM-41, además se conoció a través del difractograma aplicado al soporte MCM-41(Si) una vez calcinado, que este tuvo la estructura hexagonal de estos sólidos. También a partir de los difractogramas aplicados a los catalizadores MCM-41 (Si) a cargas de 20%, 40% y 60% de heteropoliácido se pudo conocer que no hubo formación de fase cristalina, es decir, que la fase soportada se encuentra dispersa uniformemente por toda la superficie del soporte.

A través de la adsorción física de  $N_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  logramos conocer el área superficial de los sólidos y de los catalizadores, la cual disminuye considerablemente a medida que aumentamos la carga de heteropoliácido en los mismos.

Los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos nos permitieron establecer el protocolo de calcinación que se aplicó a los sólidos, además nos permitieron corroborar el aumento de la estabilidad térmica del heteropoliácido cuando este se encuentra soportado sobre sólidos del tipo MCM-41.

Luego de aplicar estas caracterizaciones a los sólidos y catalizadores, se aplicó el test catalítico a la reacción a estudiar, donde obtuvimos que los sólidos MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al=25) no poseen la fuerza ácida necesaria para catalizar la reacción por lo que es necesaria la carga de heteropoliácido. Con los catalizadores obtuvimos una mayor conversión en el caso del MCM-41(Si), que en el catalizador MCM-41 (Si/Al=25), aumentando esta conversión a medida que aumentamos la carga de heteropoliácido y a su vez a medida que aumentamos esta carga podemos obtener mayor selectividad en la reacción, es decir, tenemos mayor producto deseado que en nuestro caso son los monoalquilados. Esto nos lleva a concluir que el catalizador MCM-41(Si) beneficia la catálisis de la reacción estudiada, y en el caso del catalizador MCM-41(Si/Al=25) no favorecemos la catálisis de la reacción por la presencia del  $Al^{+3}$ , ya que este interactúa con el heteropoliácido formando sales de aluminio, y además su presencia disminuye el área superficial del catalizador lo que también desfavorece la catálisis de la reacción.

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por habernos iluminado en los momentos más difíciles y permitirnos solventarlos para cumplir con este objetivo.

A todas aquellas personas que colaboraron con nuestro trabajo de alguna u otra manera, en especial a los técnicos quienes nos facilitaron el trabajo en los laboratorios y nos ayudaron en el manejo de los equipos, en especial a Jesús, Juan, Yovaris y Moira del Instituto Universitario “Federico Rivero Palacios”.

A todas aquellas personas y amigos que siempre nos motivaron a cumplir con nuestra obligación.

Al profesor Luis Melo por habernos tomado en cuenta para la ejecución de tan importante trabajo.

De manera muy especial a la profesora Aura Llanos, quien fue nuestra madre durante todo este largo tiempo de trabajo y nos aportó toda su amplia sabiduría para sobrepasar cualquier obstáculo, mil gracias profesora por aportarnos toda su calidad humana y estar con nosotros en todo momento.

Gracias a nuestras familias por apoyarnos y confiar siempre en nosotros.

## INTRODUCCION

Los alquilbencenos lineales (LABS) son muy importantes como materia prima para la manufactura y elaboración de detergentes. Estos se obtienen mediante la alquilación de benceno con olefinas lineales de cadenas largas, las cuales se forman a partir de la deshidrogenación de los alcanos correspondientes. La alquilación de bencenos lineales se efectúa principalmente en fase acuosa con ácidos minerales como catalizadores, entre los cuales podemos citar el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y el ácido fluorhídrico (HF); pero la naturaleza corrosiva de estos ácidos y sus dificultades de recuperación y disposición ha llevado a pensar en otros catalizadores u otros sistemas de obtención de los LABS.

De esta manera los ácidos minerales antes mencionados se han tratado de reemplazar por catalizadores en fase heterogénea para reacciones de Friedel-Crafts tales como en  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ , soportados sobre mesoporosos y gel de sílice, basados en el hecho de que se obtiene mayor selectividad en la reacción de alquilación hacia los productos monoalquilados pero dado que presentan una mayor naturaleza corrosiva que los ácidos minerales y un proceso más costoso para su obtención no sustituyen por completo a dichos ácidos.

Por otra parte, los Heteropoliácidos constituyen una nueva alternativa a emplear en estas reacciones, pues poseen propiedades muy favorables en catálisis. Se caracterizan por presentar una acidez fuerte y fundamentalmente del tipo Brönsted, comparable con muchos de los ácidos minerales y sólidos ácidos convencionales, tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{AlCl}_3$  etc. A demás ostentan un alto rendimiento tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos, operan eficientemente bajo condiciones de reacciones moderadas o suaves y prácticamente no presentan reacciones colaterales tales como sulfonación, cloración, nitración, etc, que toman lugar al emplear ácidos minerales en fase líquida. Los heteropoliácidos necesitan de una estructura que contenga una amplia área superficial que les sirva como soporte, la cual les va a permitir actuar como catalizadores en la reacción. Entre los sólidos que se han empleado como soporte tenemos: sílicas, carbono activado, resinas y mesoporosos.

A partir de la década de los 90 se amplia el campo de investigación en busca de tamices moleculares con estructuras porosas ordenadas y densamente distribuidas que posean gran área superficial, dando como resultado que en 1992 se reporte el descubrimiento de una nueva familia de tamices moleculares de sílice llamados M41S, por parte de los científicos de Mobil, los cuales identificaron tres fases diferentes de cristalización. La primera de ellas es una fase hexagonal llamada MCM-41, la segunda es una fase cúbica denominada MCM-48 y una tercera fase de tipo laminar inestable llamada MCM-50.

Los sólidos tipo MCM-41 de sílice puro no poseen acidez por su estructura eléctricamente neutra, sin embargo, al incorporar otros heteroátomos a la estructura base de silicio se le confieren propiedades ácidas importantes en catálisis ácida, como lo muestran los aluminosilicatos formados por la incorporación de aluminio a la estructura del MCM-41. A pesar del carácter ácido que les concede la adición de ciertos heteroátomos a los tamices moleculares, su fuerza ácida no les permite sustituir a los ácidos minerales convencionales en su uso como catalizadores ácidos, y es por esta razón que estos tamices moleculares pueden ser utilizados como soportes de ácidos fuertes como el tricloruro de aluminio ( $\text{AlCl}_3$ ) y Heteropoliácidos (HPW, HSiW, HPMo, HSiMo, etc), convirtiéndose en una buena opción para la obtención de los alquilbencenos lineales.

En este trabajo se propone llevar a cabo el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno, usando como catalizador el ácido tungstofosfórico (PW) ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ), por ser el más fuerte de los heteropoliácidos, e inerte ante los tamices moleculares que se emplearán como soporte (MCM-41 y MCM-41 Aluminosilicato).

## **OBJETIVOS**

### **Objetivos General**

Preparación de catalizadores superácidos del tipo heteropoliácidos soportados sobre sólidos mesoporosos, para el estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

### **Objetivos Específicos**

- 1.- Síntesis de los sólidos mesoporosos a utilizar como soportes ( en un caso con Si y un segundo caso con Si y Al).
- 2.- Caracterización de los sólidos sintetizados con:
  - a.- Análisis Térmico Diferencial.
  - b.- Difracción de Rayos-X.
  - c.- Análisis Químico.
  - d.- Adsorción Física de N<sub>2</sub>.
- 3.- Impregnación de los sólidos sintetizados con cantidades variables del ácido Tungstofosfórico (20%, 40%, 60%), para obtener los catalizadores superácidos
- 4.- Caracterización de los catalizadores superácidos con:
  - a.- Análisis Térmico Diferencial.
  - b.- Difracción de Rayos-X.
  - c.- Análisis Químico.
  - d.- Adsorción Física de N<sub>2</sub>.
- 5.- Estudio de la reacción de alquilación de tolueno con 1- Dodeceno sobre los catalizadores preparados.

# CAPITULO I

## 3.- REVISION BIBLIOGRAFICA

### 3.1.- Definición de Tamices Moleculares

El término tamices moleculares, fue introducido en el año 1932, para definir sólidos microporosos que presentaban la propiedad de separar sustancias químicas de acuerdo a su forma y tamaño. Dichos sólidos poseen una estructura cristalina ordenada, que les confiere uniformidad a las dimensiones de sus poros. Razón por la cual, son capaces de seleccionar (tamizar) las moléculas que por su forma y tamaño pueden tener acceso al interior de su sistema poroso. Estos materiales porosos pueden ser clasificados de acuerdo a su diámetro de poro, tal como se muestra en la tabla N° 1.<sup>(1)</sup>

Tabla N° 1: Clasificación de los Tamices Moleculares de acuerdo a su diámetro de poro.  
(1)

|              |                                |
|--------------|--------------------------------|
| Microporosos | ( $d < 20 \text{ \AA}$ )       |
| Mesoporosos  | ( $20 < d < 500 \text{ \AA}$ ) |
| Macroporosos | ( $d > 500 \text{ \AA}$ )      |

Entre los tamices moleculares microporosos, se encuentran las zeolitas y la familia de los silicoaluminofosfatos, estos últimos se han desarrollado, por incorporación de silicio en los aluminofosfatos, presentando propiedades similares a los aluminofosfatos de partida y a las zeolitas. Estos sólidos exhiben una diversidad de estructuras cristalinas tridimensionales dotadas de microporos, y que han sido sintetizados con diferentes tamaños de poros: grandes, medianos y pequeños, definidos por anillos de 12, 10 y 8 átomos de oxígeno respectivamente. Un ejemplo de esta

diversidad es el SAPO-5 de poro grande con una estructura cristalográfica similar a la encontrada en el  $\text{AlPO}_4$ -5 con un tamaño de poro de 8Å.

Entre los tamices moleculares mesoporosos se encuentra la familia M41S, constituida por varios miembros, entre los cuales podemos citar, el MCM-48 que muestra un arreglo cúbico, el MCM-50 que exhibe un arreglo laminar y por ultimo el miembro más importante desde el punto de vista de sus aplicaciones en catálisis, el MCM-41. Este sólido está constituido por un conjunto de canales hexagonales regulares, los cuales forman mesoporos uniformes, con diámetros de poros que pueden variar de 15 a 100 Å,

### **3.2.- Generalidades sobre las Zeolitas**

#### **3.2.1.- Definición y Características**

La familia más antigua y conocida de tamices moleculares es la de las zeolitas. Este término fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales, que presentaban como propiedades particulares el intercambio de iones y la desorción reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas; ZEO: que ebulle y LITHOS: piedra<sup>(1)</sup>.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos constituidos por una red tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}, \dots$ ) donde los átomos metálicos denominados sitios T, se unen entre sí a través de átomos de oxígeno, (Figura N°1). Esta combinación genera espacios vacíos (canales y cavidades), que incrementan de manera considerable la superficie de contacto entre el sólido cristalino y cualquier adsorbato huésped que pudiera entrar al interior de la zeolita<sup>(1)</sup>.



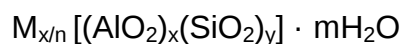
Silício ó  
aluminio

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 | \\
 \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\
 | \\
 \text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}- \\
 | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O}
 \end{array}$$

La microporosidad de estos sólidos, conlleva a una estructura que permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino y el medio que lo rodea, esta transferencia es limitada por el diámetro de los poros de las zeolitas, ya que sólo podrá

ingresar o salir del espacio intracristalino aquellas moléculas cuyas dimensiones sean inferiores a un cierto valor crítico, el cual varía de una zeolita a otra.

La fórmula química por celda unitaria puede escribirse:



La expresión entre corchetes representa la composición de la red cristalina, M es un catión de carga n, m es el número de moléculas de agua y la suma de x e y, indica el número de tetraedros por celda unitaria<sup>(1)</sup>.

En la tabla N° 2 se muestran algunas de las características principales de las zeolitas:

Tabla N° 2: Características principales de las Zeolitas

|                                           |                                     |
|-------------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>Diámetro de poro</b>                   | 2 a 12 Å                            |
| <b>Diámetro de cavidades</b>              | 6 a 12 Å                            |
| <b>Superficie interna</b>                 | Varios cientos de m <sup>2</sup> /g |
| <b>Capacidad de intercambio catiónico</b> | 0 a 650 meq/ 100g                   |
| <b>Capacidad de adsorción</b>             | <0.35 cm <sup>3</sup> /g            |
| <b>Estabilidad térmica</b>                | Desde 200°C hasta más de 1000°C     |

Las características de las zeolitas dependen básicamente de la estructura y de la composición química de cada sólido.

### **3.3.- Clasificación de las Zeolitas**

Inicialmente las zeolitas fueron clasificadas en función de su apariencia externa, en el presente se hace en base a las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, aunque puede decirse que la clasificación y nomenclatura todavía están en proceso de cambio y refinamiento<sup>(1)</sup>.

#### **3.3.1.- Clasificación Estructural**

En las zeolitas la unidad estructural básica o “unidad primaria de construcción”, es la configuración tetraédrica de cuatro átomos de oxígeno alrededor de un átomo central, generalmente de Si ó Al. La formación de las zeolitas puede visualizarse más fácilmente, a través de la existencia en el gel de síntesis, de unidades estructurales comunes o “unidades secundarias de construcción”, las cuales son originadas por la unión de tetraedros. La combinación sencilla de estas unidades finitas, conducirá a las diferentes unidades de construcción secundaria (SBU). Estas unidades, que pueden presentar hasta 16 átomos T, se pueden derivar asumiendo, que la estructura total de la zeolita se obtiene a partir de un solo tipo de SBU. Estas unidades son no quirales y las celdas unitarias de las zeolitas deben contener un número entero de SBU. A partir de las unidades secundarias de construcción se ha propuesto una clasificación estructural para las zeolitas. Cada grupo de zeolita viene caracterizado por una SBU particular.

W.M. Meier, en 1968, apoyándose en estudios cristalográficos propuso una clasificación estructural de las zeolitas, la cual se fundamenta en la presencia de 8 unidades secundarias de construcción, como se muestra en la figura N° 3<sup>(1)</sup>.

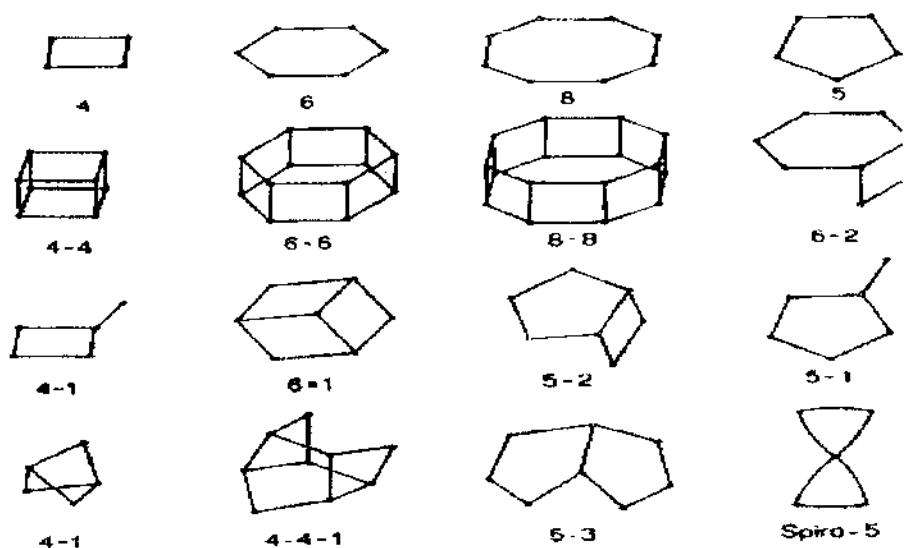


Figura N° 3: Unidades secundarias de construcción de las zeolitas.<sup>(1)</sup>

### 3.3.2.- Clasificación Respecto al Tamaño de los Poros

Si se considera el número de átomos de oxígeno que forman los anillos o poros por los cuales se penetra al espacio intracristalino, las zeolitas pueden clasificarse en zeolitas de poro extragrande, de poro grande, de poro mediano y de poro pequeño, tal como se muestra en la tabla N° 3; esto depende de que el acceso al interior de los mismos se realice a través de anillos de 24,12, 10 u 8 átomos de oxígeno respectivamente<sup>(1)</sup>.

Tabla N° 3: Clasificación de las Zeolitas Respecto al Tamaño de sus poros.

| Zeolita          | Átomos de oxígeno que forman la estructura | Diámetro de poro (Å) | Ejemplos              |
|------------------|--------------------------------------------|----------------------|-----------------------|
| Poro extragrande | 18                                         | $\theta > 12$        | MCM-12,VPI-5          |
| Poro grande      | 12                                         | $6 < \theta < 12$    | Y, $\beta$ , $\Omega$ |
| Poro mediano     | 10                                         | $5 < \theta < 6$     | ZSM-s, ZSM-11         |
| Poro pequeño     | 8                                          | $3 < \theta < 5$     | Erionita, A           |

Cuando una zeolita presenta 2 ó más poros de diferentes tamaños, se clasificará tomando en consideración la abertura con mayor número de átomos de oxígeno (i.e., la ofretita y la mordenita presentan dos sistemas de poros formados por 12 y 8 átomos de oxígeno; ambas son consideradas zeolitas de poro grande).

### **3.3.3.- Clasificación de Acuerdo a su Relación Si/Al**

Las zeolitas pueden también clasificarse de acuerdo a su relación Si/Al como:

- Zeolitas ricas en aluminio cuando su relación Si/Al está entre ( $1 < \text{Si/Al} < 2$ ).
- Zeolitas con relaciones intermedias cuando su relación Si/Al está entre ( $2 < \text{Si/Al} < 10$ ).
- Zeolitas ricas en silicio cuando su relación Si/Al está entre ( $\text{Si/Al} > 10$ ).
- Zeolitas silícicas cuando su relación Si/Al tiende a infinito.

### **3.4.- Aplicación Industrial de las Zeolitas**

La gran superficie interna, la selectividad geométrica, la selectividad electrostática y la capacidad de intercambio catiónico determinan la aplicación de las zeolitas en procesos industriales. En ese sentido, se anexa en la tabla N° 4 una serie de aplicaciones que tienen estos sólidos<sup>(1)</sup>.

Tabla Nº 4: Aplicaciones Industriales de las Zeolitas<sup>(1)</sup>.

| <b>ADSORCION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Purificación.<br>Endulzamiento de gases (remoción de azufre del gas natural).<br>Purificación de gases industriales (adsorción de CO <sub>2</sub> y agua).<br>Anticontaminantes ambientales (adsorción de NO <sub>x</sub> y SO <sub>x</sub> proveniente de la combustión de la gasolina.                         |
| <b>INTERCAMBIO IONICO</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Ablandamiento de aguas industriales y domésticas (remoción de Ca <sup>+2</sup> y Mg <sup>+2</sup> ).<br>Eliminación de iones NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> de aguas servidas.<br>Soporte de fertilizantes y drogas medicinales.<br>Almacenamiento de desechos radioactivos (Cs <sup>+</sup> y Sr <sup>+2</sup> ). |
| <b>MALLAS TAMICES MOLECULARES</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Separación parafinas lineales de ramificación.<br>Separación de xilenos (o,m,p).<br>Separación de olefinas.                                                                                                                                                                                                      |
| <b>CATALIZADORES Y SOPORTE PARA CATALIZADORES</b>                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Craqueo catalítico.<br>Hidrocraqueo.<br>Hidroisomerización.<br>Transformación de metanol en gasolina.<br>Alquilación.<br>Isomerización de aromáticos C <sub>8</sub> .<br>Polimerización.<br>Síntesis orgánica.<br>Química fina.                                                                                  |

### **3.5.- Propiedades Catalíticas de las Zeolitas**

Los sitios ácidos de estos sólidos, se encuentran básicamente dentro de la estructura microporosa de los mismos, tal y como fue explicado anteriormente. La estructura cristalina de estos sólidos, está formada por una combinación tridimensional de tetraedros  $TO_4$ , esta combinación genera espacios vacíos (cavidades o canales) dentro de la estructura, los cuales son accesibles a través de los poros, éstos son de forma y tamaños diferentes, lo cual limita el ingreso, formación y salida de moléculas grandes. Por todo esto, se evidencia la relación entre la actividad determinada por la fuerza de los sitios ácidos y la selectividad, determinada por la dificultad de acceso a los mismos.

#### **3.5.1.- Actividad**

La gran actividad de las zeolitas, es atribuida tanto a sus propiedades ácidas como a sus propiedades de tamices moleculares, lo que explica su gran utilidad como catalizadores. En ese sentido, esa elevada actividad pudiera explicarse en gran parte a:

- a) Una densidad mucho mayor de sitios ácidos (10 a 100 veces mayor que los sílices-alúmina amorfas).
- b) Una concentración mucho mayor de reactivos en la cercanía de los centros activos, debido a la condensación capilar del reactivo en la microporosidad de las zeolitas.
- c) Campos eléctricos importantes dentro de los canales y cavidades, lo cual conduce a la polimerización de los enlaces interatómicos de las moléculas<sup>(1)</sup>.

#### **3.5.2.- Selectividad**

La estructura microporosa de las zeolitas les confiere una Selectividad muy particular, ya que le permite seleccionar el tipo de molécula que pueden acceder al interior del espacio intracrystalino, donde se encuentran los sitios activos, o según sea el

caso, la difusión hacia el exterior de la zeolita. La selectividad presenta dos aspectos fundamentales:

### 3.5.2.1.- Selectividad Geométrica o de Forma

Viene determinada por las dimensiones de los poros y de las moléculas que intenten penetrar al espacio intracristalino; es decir, debido a que el diámetro de los poros y canales son de un tamaño cercano al de las moléculas más comúnmente utilizadas (Tabla N° 5), las zeolitas pueden comportarse como tamices moleculares.

La selectividad geométrica, se puede clasificar como sigue:

#### 3.5.2.1.1.- Selectividad hacia los Reactivos

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de ciertas moléculas de reactivos para alcanzar los sitios activos de las zeolitas. Para que una molécula pueda penetrar al interior del espacio intracristalino debe poseer un diámetro molecular menor que el diámetro del poro; de no ser así la molécula no sufrirá ninguna transformación, (Figura N° 4).

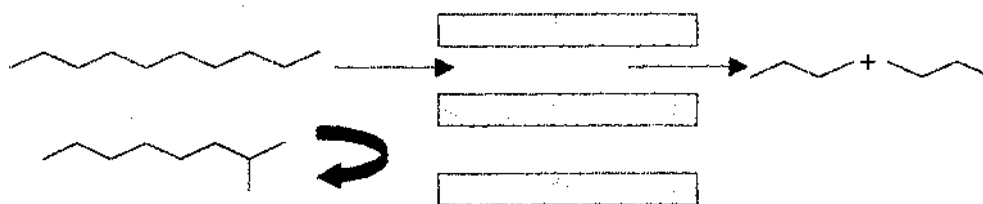


Figura N° 4: Selectividad hacia los Reactivos.

### 3.5.2.1.2.- Selectividad hacia los productos.

Está relacionada con la dificultad o imposibilidad de que ciertas moléculas de productos puedan difundir hacia el exterior de la superficie interna de la zeolita. Esta propiedad conduce a la formación preferencial de ciertas moléculas de un producto determinado, el cual deberá poseer un diámetro cinético menor que el diámetro de los poros del sólido, (Figura N° 5).

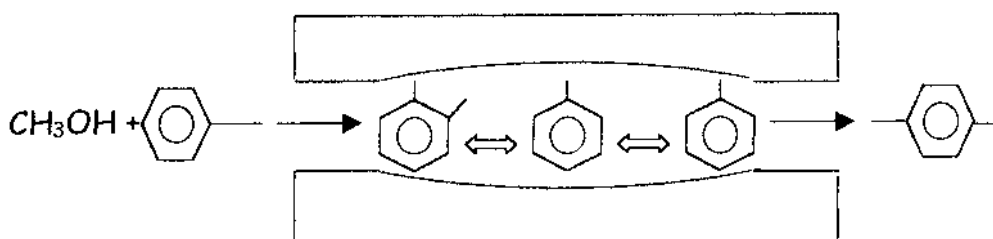


Figura N° 5: Selectividad hacia los productos.

### 3.5.2.1.3.- Selectividad hacia los Estados de Transición.

Está ligada a la dificultad o imposibilidad de formación de ciertos estados de transición voluminosos, debido a que los impedimentos estéticos ocasionados por el limitado espacio existente en las cercanías de los centros activos, (Figura N°6).

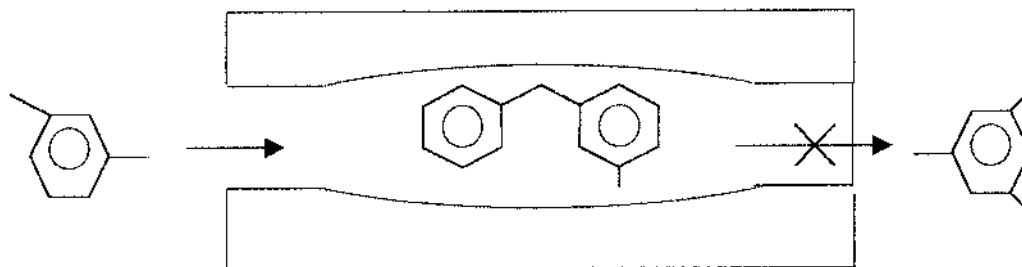


Figura N° 6: Selectividad hacia los Estados de Transición.

### **3.5.2.2.- Selectividad de Naturaleza Energética o Electroestática**

Tiene su origen en las fuerzas de tipo electrostáticas que imperan en los canales y cavidades de la estructura zeolítica, las cuales interaccionan con las moléculas que penetran al espacio intracristalino. La selectividad energética, viene determinada fundamentalmente por la composición química del sólido, la cual viene dada por la relación Si/Al y la naturaleza del catión de compensación<sup>(1)</sup>.

## **3.6.- Descripción de otros tipos de Sólidos**

### **3.6.1.- Estructura de los Aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ )**

Similarmente a las zeolitas, los tamices moleculares del tipo aluminofosfatos, están compuestos de tetraedros  $\text{TO}_4$  a partir de óxidos de aluminio y fósforo, los cuales están entrelazados por átomos de oxígeno que conforman la red estructural.

La composición de los productos es expresada en términos de la relación de óxidos:  $x\text{R}:\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\pm 0.2 \text{ P}_2\text{O}_5:$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , donde R es una amina o ión de amonio cuaternario. El tamiz molecular  $\text{ALPO}_4$ , luego de sintetizado, debe ser calcinado, a 400-600°C, para remover el agente orgánico R, y el agua, produciendo un tamiz molecular aluminofosfato microporoso.

Las características del  $\text{AlPO}_4$ , incluyen una composición estructural invariable con una relación  $\text{Al/P}=1$ , y un alto grado de diversidad estructural y tamaños de poros. En contraste, a las zeolitas, la estructura de los  $\text{AlPO}_4$  es electrostáticamente neutra, por lo tanto no poseen propiedades de intercambio iónico. Los átomos de Al, en los aluminofosfatos 1:1, pueden tener cuatro, cinco o seis oxígenos vecinos, en contraste a la estricta coordinación tetraédrica del Al en la estructura de las zeolitas sintetizadas. La coordinación cinco o seis para el Al, genera una flexibilidad geométrica y electrostática, la cual favorece la adopción de nuevos tipos de estructuras no presentes en las

zeolitas. Sin embargo, a pesar de que las estructuras de los aluminofosfatos son neutras, estos son moderadamente hidrofílicos debido a la diferencia de electronegatividad entre el Al (1.5) y el P (2.1). Estos sólidos, dadas las propiedades antes descritas, presentan sitios de baja fuerza ácida.

Independientemente de la coordinación del aluminio, existe una estricta alternación de átomos de Al y P en la estructura, lo cual restringe el orden de un anillo a un número par de átomos T. Los tamices moleculares  $\text{AlPO}_4$  poseen una superficie ligeramente hidrofílica, y una buena estabilidad térmica (hasta  $1000^\circ\text{C}$ ) e hidrotérmica (hasta  $600^\circ\text{C}$ , en presencia de vapor).

El tipo de estructura de los aluminofosfatos y sus derivados, es indicado normalmente por un número entero antecedido de un acrónimo composicional. Por ejemplo el SAPO-5 es un tamiz molecular que contiene Si, Al y P, que presenta una estructura tipo 5. La numeración de la estructura es arbitraria y está relacionada con los tamices moleculares basados en  $\text{AlPO}_4$ . Así,  $\text{AlPO}_4$ -5, SAPO-5, CoAPO-5, GaAPSO-5, presentan la misma, estructura cristalina.

Las estructuras de los aluminofosfatos y sus derivados incluyen materiales con poros extragrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ), poros grandes ( $7 - 8 \text{ \AA}$ ), poros medios ( $6 \text{ \AA}$ ), poros pequeños ( $4 \text{ \AA}$ ) y poros muy pequeños ( $< 3 \text{ \AA}$ ). Los volúmenes porosos obtenidos por saturación con agua, varían de 0.16 a 0.35 cc/gr, como se muestra en la tabla N° 5<sup>(1)</sup>.

Tabla N° 5: Estructuras típicas moleculares  $\text{AlPO}_4$  y sus derivados.

| ESPECIES           | TIPO ESTRUCTURA    | TAMAÑO DE PORO (Å) | VOLUMEN DE PORO (Å) |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Poros extra grande |                    |                    |                     |
| VPI-5              | Nueva, determinada | 12.5               | 0.35                |
| MCM-12             | Nueva              | 12.5               | 0.35                |
| Poros grandes      |                    |                    |                     |
| 5                  | Nueva, determinada | 8                  | 0.31                |
| 36                 | Nueva              | 8                  | 0.31                |
| 37                 | Faujasita          | 8                  | 0.35                |
| 40                 | Nueva              | 7                  | 0.33                |
| 46                 | Nueva, determinada | 7                  | 0.28                |
| Poros medios       |                    |                    |                     |
| 11                 | Nueva, determinada | 6                  | 0.16                |
| 31                 | Nueva              | 6.5                | 0.17                |
| 41                 | Nueva              | 6                  | 0.22                |
| Poros pequeños     |                    |                    |                     |
| 14                 | Nueva, determinada | 4                  | 0.112               |
| 17                 | Erionita           | 4.3                | 0.28                |
| 18                 | Nueva              | 4.3                | 0.35                |
| 26                 | Nueva              | 4.3                | 0.23                |
| 33                 | Nueva              | 4.3                | 0.23                |
| 34,44,47           | Chabazita          | 4.3                | 0.34-0.3            |
| 35                 | Levinita           | 4.3                | 0.3                 |
| 312                | Nueva              | 4                  | 0.23                |
| 42                 | Linde tipo A       | 4.3                | 0.3                 |
| 43                 | Gismondina         | 4.3                | 0.3                 |
| Poros muy pequeños |                    |                    |                     |
| 16                 | Nueva              | 3                  | 0.3                 |
| 20                 | Sodalita           | 3                  | 0.24                |
| 25                 | Nueva              | 3                  | 0.17                |
| 28                 | Nueva              | 3                  | 0.21                |

### 3.6.1.1 Estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$

Un anillo simple de 4 ó 6 unidades puede ser la SBU de este sólido. La estructura puede ser claramente descrita a través de cadenas de 4 anillos UDUD, (Figura N° 7), en los cuales los tetraedros de Al y P están en forma alterna apuntando hacia arriba (U) y hacia abajo (D). La combinación de esas cadenas, produce las láminas características del tamiz molecular  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  y sus homólogos estructurales SAPO-5, SSZ-54, CoAPO-5, GaAPSO-5. La estructura presenta canales unidimensionales a los cuales se penetra por poros de 12 átomos de oxígeno, cuyo diámetro es de aproximadamente 7.3 Å.

La simetría de la estructura  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  es hexagonal y sus parámetros de celda son:

$$a = 13.47\text{\AA} \qquad c = 8.4\text{\AA}$$

La fórmula química por celda unitaria del  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  es  $[\text{Al}_{12} \text{P}_{12} \text{O}_{48}]$ , sólido que no presenta capacidad de intercambio ni propiedades catalíticas. Sin embargo, sus homólogos estructurales SAPO-5 y MAPO-5 presentan propiedades catalíticas muy interesantes en reacciones de catálisis ácida.

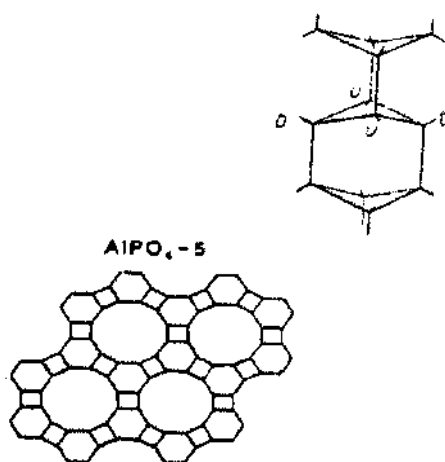


Figura N° 7: Estructuras esquemáticas del  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ .

### 3.6.1.2.- Conceptos Estructurales

#### 3.6.1.2.1.- Distancias T-O

Para la mayoría de los elementos incorporados en las estructuras  $\text{AlPO}_4$ , las relaciones de los radios atómicos con el oxígeno y las distancias T-O, son inconsistentes con los conceptos de la química cristalina para coordinación tetraédrica. La tabla N° 6, muestra los valores de la relación de radio con respecto al oxígeno y las distancias T-O, para los 15 elementos incorporados en los sitios tetraédricos de los  $\text{AlPO}_4$ . La incorporación en las posiciones tetraédricas de los elementos con relaciones de radio no adecuadas, es debida a la flexibilidad de las estructuras microporosas de los  $\text{AlPO}_4$  y a las interacciones específicas con el agente orgánico usado en la síntesis.

Tabla N° 6: Relaciones de Radio Respecto al Oxígeno y Distancias T-O.

| ATOMO<br>T       | RELACION<br>DE RADIO (*) | T-O<br>(Å) | ATOMO<br>T       | RELACION<br>DE RADIO (*) | T-O<br>(Å) |
|------------------|--------------------------|------------|------------------|--------------------------|------------|
| $\text{B}^{+3}$  | 0.20                     | 1.47       | $\text{Ga}^{+3}$ | 0.50                     | 1.78       |
| $\text{P}^{+5}$  | 0.25                     | 1.53       | $\text{Fe}^{+3}$ | 0.51                     | 1.85       |
| $\text{Si}^{+4}$ | 0.33                     | 1.62       | $\text{Mg}^{+2}$ | 0.58                     | 1.93       |
| $\text{Be}^{+2}$ | 0.34                     | 1.63       | $\text{CO}^{+2}$ | 0.59                     | 1.94       |
| $\text{As}^{+5}$ | 0.40                     | 1.70       | $\text{Li}^{+1}$ | 0.60                     | 1.95       |
| $\text{Al}^{+3}$ | 0.43                     | 1.75       | $\text{Zn}^{+2}$ | 0.60                     | 1.96       |
| $\text{Ge}^{+4}$ | 0.43                     | 1.75       | $\text{Fe}^{+2}$ | 0.63                     | 1.99       |
| $\text{Ti}^{+4}$ | 0.46                     | 1.75       | $\text{Mn}^{+2}$ | 0.66                     | 2.02       |

(\*)El intervalo ideal para la coordinación tetraédrica está entre 0,225 y 0,414

Se han desarrollado un número de principios estructurales o reglas químicas de los cristales, presentadas en la tabla N° 7, las cuales son todas consistentes con evidencias estructurales y composicionales, obtenidas experimentalmente.

Tabla N° 7: Conceptos de Enlace en Tamices Moleculares Basados en  $\text{AlPO}_4$ .

| OBSERVADO                                    | NO OBSERVADO                       |
|----------------------------------------------|------------------------------------|
| Al-O-P                                       | P-O-P                              |
| Si-O-Si                                      | P-O-Si                             |
| Si-O-Al                                      | Al-O-Al                            |
| ME-O-P                                       | Me-O-Al                            |
| Me-O-P-O-Me                                  | Me-O-Me                            |
| Estructuras neutras o cargadas negativamente | Estructuras cargadas positivamente |

Para la incorporación de los cationes Me y de silicio, en una estructura hipotética de  $\text{AlPO}_4$ , se han propuesto los siguientes mecanismos<sup>(1)</sup>.

1. La incorporación de Me, se realiza en sitios ocupados hipotéticamente por los átomos de Al.
2. La incorporación de Si, puede realizarse por dos vías:
  - a) En sitios ocupados hipotéticamente por átomos de fósforo.
  - b) La sustitución de un átomo de Al y un átomo de P, por dos átomos de Si.

Para evitar enlaces Si-O-P, es necesario al menos una pequeña proporción del mecanismo<sup>(1)</sup>.

## B.- El Concepto $\text{TO}_2$

El concepto  $\text{TO}_2$ , fue introducido como una forma de expresar la complejidad composicional en los aluminofosfatos, además de mostrar de una manera simplificada, la composición estructural y el mecanismo de incorporación de los elementos en los sitios tetraédricos. Una fórmula  $\text{TO}_2$  normalizada, representa la concentración relativa de elementos estructurales en la composición  $(\text{El}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ , donde El es el elemento incorporado, y x, y, z, son las fracciones molares de los respectivos elementos. La

composición  $\text{TO}_2$  es derivada del análisis elemental y la carga teórica de la estructura, la cual puede ser calculada a partir de ella. El uso de la composición  $\text{TO}_2$  y la estequiometría para obtener información estructural y composicional detallada requiere datos analíticos exactos y completos, y el establecimiento de la homogeneidad y pureza del sólido mediante caracterización por Difracción de Rayos X y pruebas de adsorción. Un ejemplo de la información que puede extraerse a partir de la composición  $\text{TO}_2$ , es ilustrado en la tabla N° 8<sup>(1)</sup>.

Tabla N° 8: Información a partir de la Estequiometría  $\text{TO}_2$ .

|                   | Me   | Si   | Al   | P    | CARGA | INFORMACION                                                    |
|-------------------|------|------|------|------|-------|----------------------------------------------------------------|
| AlPO <sub>4</sub> | -    | -    | 0.50 | 0.50 | 0.00  | Al y P alternados, sólo haya enlaces Al-O                      |
|                   | -    | -    | 0.60 | 0.40 | -0.20 | Muestra impura Al extraestructural                             |
|                   | -    | -    | 0.40 | 0.60 | +0.20 | Muestra impura P extraestructural                              |
| SAPO              | -    | 33   | 0.33 | 0.33 | 0.00  | Si por (Al+P) solamente islas de silicio, enlaces Si-O-Si -    |
|                   | -    | 0.15 | 0.50 | 0.35 | -0.15 | Si por P solamente                                             |
|                   | -    | 0.14 | 0.45 | 0.41 | -0.04 | Sí por (Al+P) y Si por P                                       |
|                   | -    | 0.10 | 0.40 | 0.50 | +0.10 | Estructura +, enlaces P-O poco probables => P extraestructural |
| MeAPO             | 0.08 | -    | 0.42 | 0.50 | -0.08 | Me por Al. Me-O-P                                              |
|                   | 0.20 | -    | 0.30 | 0.50 | 0.20  | Me poi- Al, Me-O-P-O-me                                        |
|                   | 0.12 | -    | 0.40 | 0.48 | -0.16 | Algo de Me extraestructural                                    |

### 3.6.2- Estructura de los Silicoaluminofosfatos (SAPO).

La incorporación de silicio en la estructura de los aluminofosfatos, origina los denominados silicoaluminofosfatos (SAPO). Su organización estructural está constituida por unidades tetraédricas de  $\text{AlO}_2$ ,  $\text{PO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ . Estas unidades, poseen cargas netas negativas, cargas positivas o son eléctricamente neutras. En caso de existir catión intercambiable en estos materiales, su relación con los elementos de la red, se le considera más complicado que en el caso de las zeolitas, en las cuales existe una relación estequiométrica entre tetraedros de  $\text{AlO}_2$  y los cationes que balancean sus cargas<sup>(1)</sup>.

La determinación de la estructura de los SAPO's por NMR de Si, indica que este elemento puede estar presente en varias formas en la estructura, dependiendo del número de Al vecinos<sup>(1)</sup>.

Los silicoaluminofosfatos son materiales que exhiben un intervalo moderado de hidrofílicidad en la superficie, a cambio que los aluminofosfatos y las zeolitas de baja relación Si/Al, manifiestan una mayor afinidad por el agua lo cual es debido a la presencia de cationes y grupos OH y a la diferencia de electronegatividad localizada entre los tetraedros de Al, P y Si.

Los silicoaluminofosfatos, son preparados hidrotérmicamente formando un gel que contiene fuentes de aluminio, silicio, fósforo y un agente moldeante orgánico, el cual funciona en parte para determinar el curso de la cristalización y en consecuencia la estructura cristalina. La tabla N° 9, muestra los diferentes agentes orientadores usados para determinar la estructura en particular de SAPO'S.

Tabla N° 9: Agentes Orientadores Usados en la Formación de las Estructuras SAPO's.

| TIPO DE ESTRUCTURA | AGENTES ORIENTADO       |
|--------------------|-------------------------|
| 5                  | Tri-n-propilamina, TEOH |
| 11                 | di-n-propilamina        |
| 11                 | di-iso-propilamina      |
| 16                 | Quínolidina             |
| 17                 | Quínolidina             |
| 20                 | Tetrametilamonio+       |
| 31                 | di-n-propilamina        |
| 34                 | Tetrametilamonio+       |
| 35                 | Quínolidina             |
| 37                 | Tetrametilamonio+       |
| 37                 | Tetrametilamonio        |
| 40                 | Tetrapropilamonio       |
| 41                 | Tetrabutilamonio        |
| 42                 | Tetrametilamonio+ Na    |
| 44                 | Ciclohexalamina         |

Los silicoaluminofosfatos tienen cierto grado de estabilidad térmica e hidrotérmica, algunos son interesantes debido a que pueden funcionar como tamices moleculares, adsorbentes, catalizadores o soportes catalíticos<sup>(1)</sup>.

#### 3.6.2.1. -Mecanismos de Incorporación de Si en la Estructura $\text{AlPO}_4$

La incorporación de átomos con valencias diferentes en la estructura de los  $\text{AlPO}_4$ , genera un desbalance de carga que conlleva a una estructura con exceso de carga negativa, siempre y cuando el átomo de silicio se incorpore en sitios ocupados

hipotéticamente por átomos de fósforo (Figura N° 6a). En este primer caso se requiere la presencia de cationes de compensación. De esta manera, el sólido adquiere la capacidad de intercambio canónico y, consecuentemente, se generaría una acidez tipo Brönsted. Esta manera de incorporar silicio, ha sido llamado mecanismo SM2. Por el contrario, cuando los átomos de silicio se introducen en la estructura  $\text{AlPO}_4$  por pares, sustituyendo un par Al-P, el sólido resultante será, como el  $\text{AlPO}_4$  original, de carácter neutro. Este tipo de sustitución, es conocido como mecanismo SM3, lo que origina enlaces Si-O-P, los cuales son poco probables. Este tipo de enlaces (Si-O-P) con coordinación tetraédrica no es observado, ya que la sustitución de Al por Si en la red tridimensional de los  $\text{AlPO}_4$  no es probable. Esto se explica por la regla del enlace de Pauling, la cual indica que la fuerza de enlace de los aniones de oxígeno no puede exceder a la valencia 2. Sin embargo, en coordinación octaédrica el silicio pudiera formar enlaces con el fósforo, ya que cumple con la regla de Pauling<sup>(1)</sup>.

Cuando la incorporación de Si se realiza mediante los mecanismos combinados SM2 y SM3, se originan las llamadas islas de silicio (Figuras N° 8b, c y d). Estas islas pueden consistir de sólo tetraedros  $\text{SiO}_4$  (Figuras N° 8a y c), y en casos limitados incluir algunos tetraedros  $\text{AlO}_4$  formando localmente una fase Si-Al (Figura N° 8d). El tamaño de la isla de silicio, depende de la topología de la estructura; y en ella, el silicio en los bordes debe tener Al y no P como primer vecino<sup>(1)</sup>.

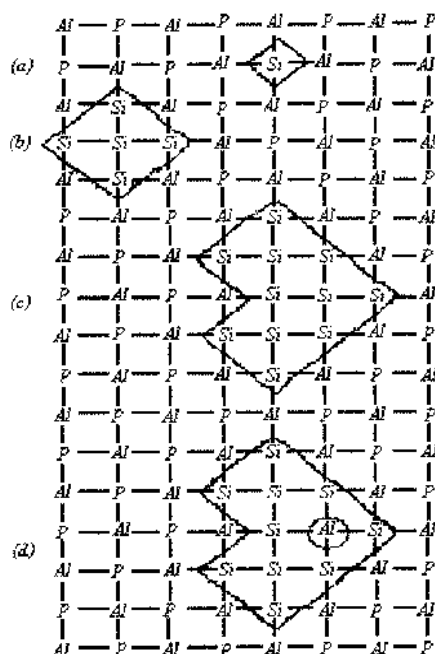


Figura N° 8: Islas de Silicio Formadas dentro de la Estructura de los SAPOS a) Silicio aislado (SM2); b) Isla de silicio más pequeña, formada por 5 átomos de Si (SM2 + SM3); c) Islas de silicio formada por 11 átomos de silicio; d) Isla de silicio formada por 10 átomos de Si y 1 átomo de Al. <sup>(1)</sup>

En general, la formación de islas de Si puede ser una manera de limitar la carga estructural a altos contenidos de Si y hacerla compatible con el máximo número de moléculas de moldeante que pueden entrar en las cavidades y compensar las cargas<sup>(1)</sup>.

La presencia de solamente Si aislado (especies Si(Al)), originaría acidez de fuerza media. La fuerza ácida de islas de Si conteniendo Al, depende de la relación local Si/Al y no es predecible en términos generales. En el caso de las islas con puro silicio, la formación de especies Si (nAl,4-n Si) en los bordes de las mismas, incrementarán la fuerza ácida al aumentar el número de Si vecinos<sup>(1)</sup>.

Los segundos vecinos de Al ó Si juegan un rol importante en los aluminosilicatos, dado que influyen en la fuerza ácida de las especies Si-OH-Al. Se podría esperar un efecto similar en los SAPO's, con Si ó P como segundos vecinos. El incremento en

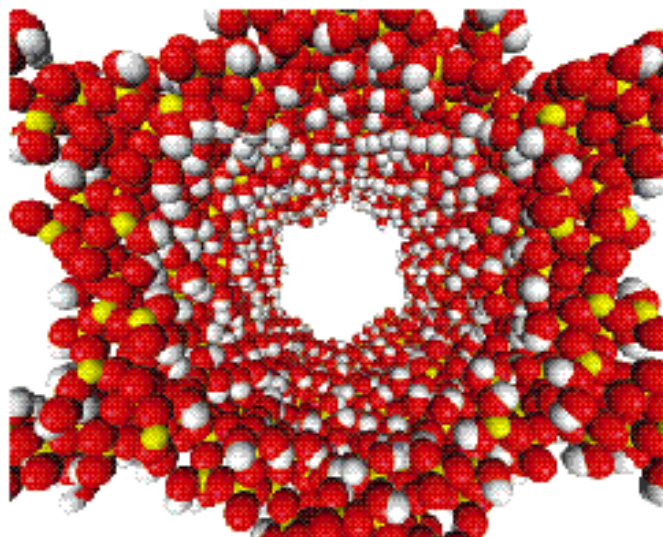
electronegatividad del Si al P, sugiere que la fuerza más baja se obtendrá con Si como segundo vecino, y la más alta con P como tal, si la fuerza ácida es comparada para los mismos primeros vecinos. En general, se puede proponer que la primera capa de tetraedros alrededor de un  $\text{SiO}_4$  dado, ejerce un efecto primario aumentando el número de Si en esta capa, produciéndose una acidez más fuerte. Un efecto secundario es el incremento en la fuerza ácida cuando la segunda capa contiene una mayor proporción de P que de Si.<sup>(1)</sup>

### **3.7 Generalidades sobre el MCM-41**

#### **3.7.1.- Definición y Características**

Uno de los descubrimientos más importantes en el área de síntesis de materiales en los últimos años es la formación de tamices moleculares mesoporosos de silicato y aluminosilicato sobre estructuras micelares formadas por surfactantes en medio acuoso. A esta familia de tamices moleculares mesoporosos sintetizados y patentados por la compañía "Mobil Oil Corporation" se les denomina genéricamente como M41S. Dependiendo del arreglo geométrico alcanzado en su síntesis reciben diferentes denominaciones, así tenemos que el arreglo cúbico es llamado MCM-48, el laminar MCM-50 y el arreglo hexagonal, es llamado MCM-41.<sup>(2,4)</sup>

En el año 1992 fue reportado el sólido MCM-41 por los científicos de la Mobil Oil Corporation. Este tamiz molecular mesoporoso de sílice pura, posee un arreglo hexagonal de mesoporos uniformes, tal como se muestra en la Figura N°9, cuyo diámetro de poro puede variar entre los 14 a 100 Å, dependiendo de las condiciones de síntesis. El material MCM-41 posee típicamente un área superficial alrededor de 700  $\text{m}^2/\text{g}$  y volúmenes porosos de 0.7  $\text{cm}^3/\text{g}$  o mayores.<sup>(2,4)</sup>



Rojo: Oxígeno

Blanco: Sílice

Amarillo: Hidrógeno

Figura N° 9: Poro hexagonal del tamiz molecular mesoporoso MCM-41.<sup>(5)</sup>

Debido a estas propiedades el MCM-41 se presenta como candidato potencial para múltiples aplicaciones, una de las cuales podría ser su uso como soporte para catalizadores heteropoliácidos como el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  o  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Además al incorporar en su estructura ciertos metales como Aluminio, Galio, Titanio, Cromo y Manganeso, el tamiz molecular adquiere propiedades específicas para catálisis. Así por ejemplo, al anexar aluminio a la estructura del MCM-41, este le confiere propiedades ácidas que permiten su aplicación como catalizador en procesos de isomerización y craqueo de hidrocarburos. Asimismo incorporaciones de titanio se emplean como catalizadores en procesos de oxidación de hidrocarburos, y modificaciones con Cromo y Manganeso para oxidación de benceno, fenol y 1-naftol, mientras que modificaciones con galio se emplean para aromatización de ciclohexano.<sup>(2,7)</sup>

### 3.8.- Síntesis del Tamiz Molecular Mesoporoso (MCM-41)

El método de síntesis del MCM-41 es igual al de las zeolitas. Son obtenidos por una reacción hidrotérmica de un gel de sílice, y una fuente metálica en el caso de síntesis de MCM-41 modificado con metales, en presencia de un agente orientador o moldeante de la estructura. Las moléculas del agente moldeante que en este caso es un agente tensoactivo o surfactante, se organizan en el interior de los cristales líquidos micelares y sirven de soporte a la condensación del gel. Los surfactantes comúnmente utilizados son cloruros, o bromuros de alquil-trimetil-amonio con cadenas de ocho carbonos ( $C_8$ ) hasta 16 carbonos ( $C_{16}$ ), lo cual permite obtener tamices moleculares del tipo MCM-41 con diámetros de poro de 18 a 38 Å. <sup>(2,3,4)</sup>

La figura N° 10 nos permite visualizar la ruta general de síntesis del tamiz molecular MCM-41.

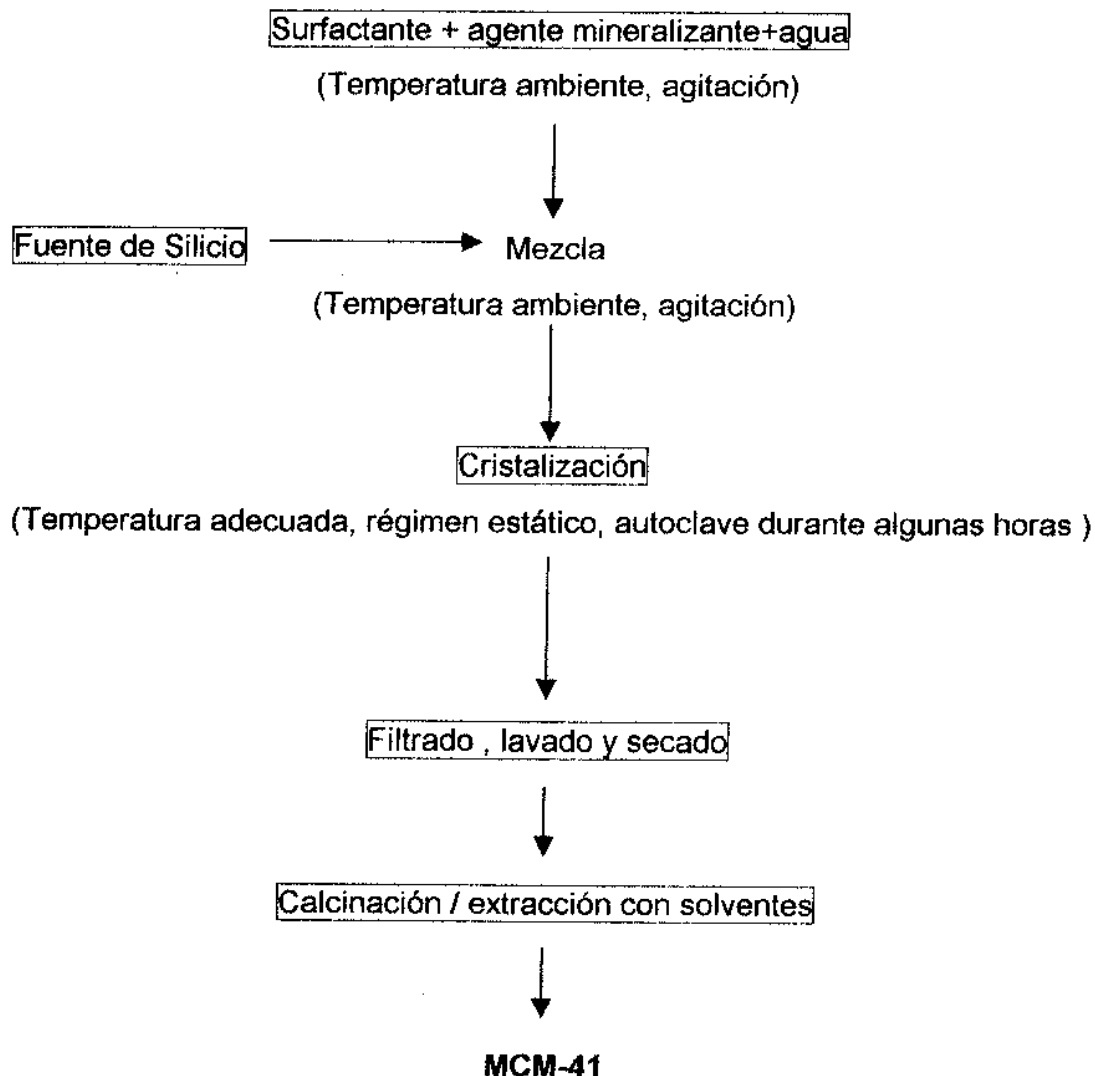


Figura N° 10: Ruta de síntesis básica para MCM-41.

### 3.8.1.- Efectos de la Variación de Parámetros en la Síntesis del Tamiz Molecular Mesoporoso (MCM-41)

En la síntesis de los sólidos mesoporosos del tipo MCM-41, se deben tener en cuenta variables como la fuente de silicio y aluminio, el tamaño de la cadena de surfactante, la concentración del surfactante y control del pH en la mezcla de síntesis, la utilización de reactivos auxiliares, además del control de factores como la temperatura, agitación y tiempo de síntesis.

### 3.8.1.1.- Fuentes de silicio y aluminio

Se han utilizado diferentes fuentes de silicio en las mezclas de síntesis de MCM-41 de sílice puro. Siendo el silicato de sodio, HiSil, UltraSil, Silicato de tetrametilamonio, Tetraetil ortosilicato, gel de sílice, los más comúnmente empleados. En general no se reportan alteraciones importantes de la estructura del sólido cuando se varía la fuente de silicio. <sup>(3,4)</sup>

La fuente de aluminio, por el contrario, parece influir de forma significativa en la estructura y propiedades del aluminosilicato resultante. Para la síntesis de tamices moleculares aluminosilicatos del tipo MCM-41 se han utilizado las siguientes fuentes: aluminato de sodio, sulfato de aluminio, alumina, isopropóxido de aluminio, ortofosfato de aluminio, acetil acetonato de aluminio, isopropilato de aluminio e hidróxido de aluminio entre otros. <sup>(3,4)</sup>

Para obtener un MCM-41 aluminosilicato que contenga todo el aluminio en forma tetraédrica dentro de la red, la fuente de aluminio, como ya se mencionó, juega un rol muy importante. En ese sentido, Luan y colaboradores han encontrado muy buenos resultados utilizando sulfato de aluminio, aunque la mayoría de los autores, han sintetizado el MCM-41 siguiendo el método de la Mobil, que utiliza aluminato de sodio como fuente de aluminio, pero generándose pequeñas cantidades de aluminio fuera de la red. <sup>(4)</sup>

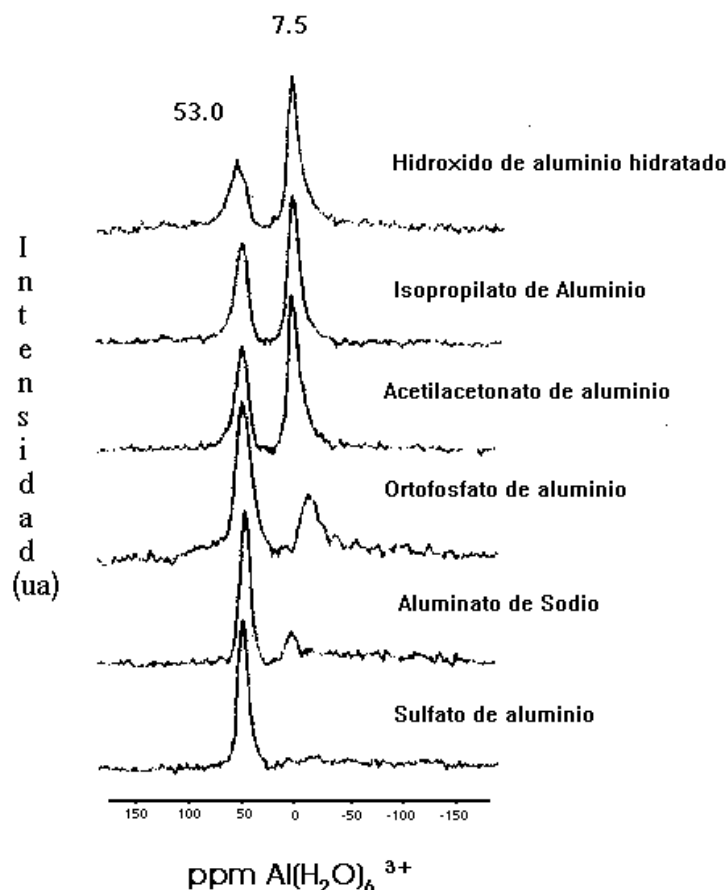


Figura N° 11: RMN de Al de los sólidos obtenidos con diferentes fuentes de aluminio<sup>(4)</sup>.

En la Figura N° 11, se muestra la comparación que Luan y colaboradores hicieron para algunos sólidos obtenidos con diferentes fuentes de aluminio. En la gráfica el aluminio a 7.5 ppm es el aluminio hexacoordinado o fuera de la estructura y el de 53.0 ppm es el tetracoordinado, dentro de la estructura. Se observa que si la fuente de aluminio es el sulfato de aluminio, todo el aluminio está dentro de la estructura.<sup>(4)</sup>

En el estudio de los parámetros de síntesis del aluminosilicato MCM-41, se ha encontrado que algunas de sus propiedades fisicoquímicas dependen de la relación Si/Al y de la naturaleza de los compuestos orgánicos presentes en el gel de síntesis, además se conoce que a una relación Si/Al > 14 todo el aluminio se encuentra en coordinación tetraédrica en el material final, esta sustitución isomorfica del Si por el Al

ocasiona que el material resultante posea una fuerza ácida la cual varía con la relación Si/Al y va de medio a débil.<sup>(4)</sup>

### **3.8.1.2.- Tamaño de la Cadena de Surfactante**

El tamaño de la cadena carbonada del surfactante es uno de los parámetros que determina el tamaño de los poros del sólido mesoporoso resultante, ya que mientras más larga es la cadena carbonada, mayor será el tamaño de la micela formada, por lo tanto más grande la estructura que soportará el depósito inorgánico o aluminosilícico.

J.S. Beck <sup>(3)</sup> y colaboradores estudiaron el efecto del tamaño de la cadena carbonada del surfactante sobre la estructura del MCM-41, para ello sintetizaron distintos tamices moleculares MCM-41 tanto de sílice pura como de aluminosilicato, empleando surfactantes  $(C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr)$  con longitud de cadena carbonada que variaban de  $n=8$  hasta  $n=16$ , para cuantificar y analizar los cambios en la estructura del sólido se emplearon diferentes técnicas como, adsorción de  $N_2$ , adsorción de benceno, difracción de rayos X y microscopía electrónica, con ellas se determinaron el volumen de poro, el área superficial, el diámetro y la distribución de poros.

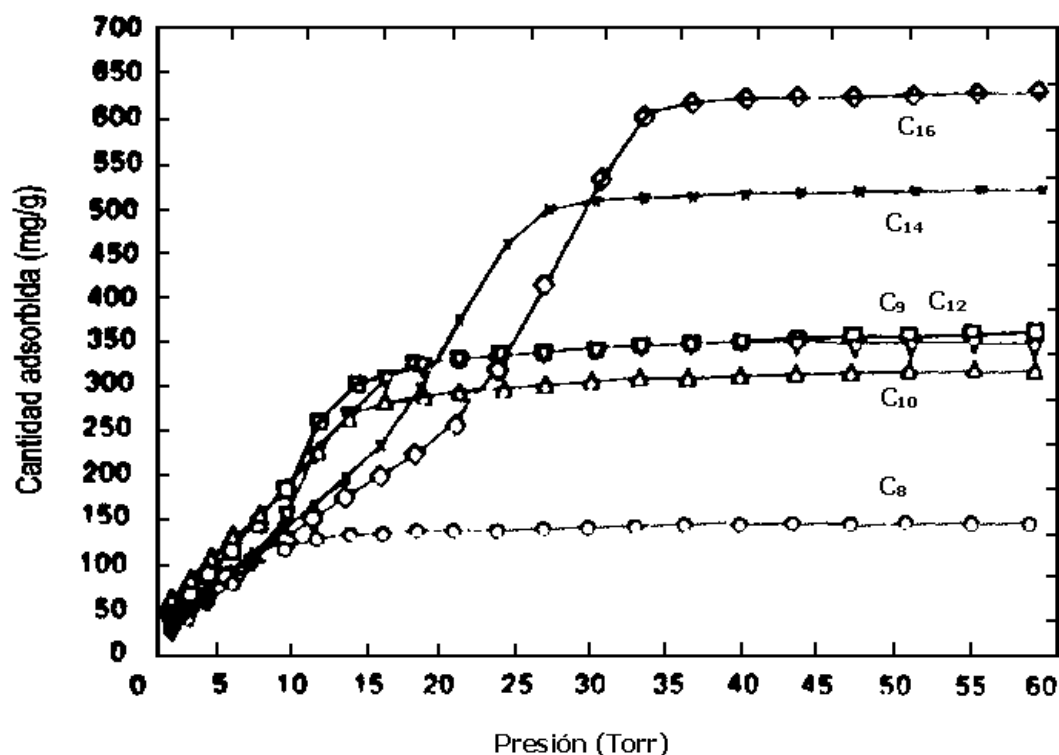


Figura N° 12: Isotermas de adsorción de benceno para MCM-41 a 25°C, sintetizados variando la longitud de la cadena de surfactante. <sup>(3)</sup>

En la figura N° 12, podemos ver que al aumentar la longitud de la cadena del surfactante, empleada en la síntesis del sólido mesoporoso MCM-41,  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$  de  $n=8$  hasta  $n=16$ , se produce un aumento en la cantidad de benceno adsorbido, lo cual implica un aumento en el tamaño de poro del tamiz molecular sintetizado. En la tabla N° 10 se muestran parámetros que indican el aumento del tamaño del poro con la longitud de la cadena del surfactante.

Tabla N° 10: Efectos de la longitud de cadena del surfactante sobre el MCM-41 de sílice puro y aluminosilicato. <sup>(3)</sup>

| Longitud de cadena del surfactante<br>$C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$<br>n= | DRX $d_{100}$<br>(Å) | $a_0$<br>Parámetro de celda unitaria hexagonal<br>(Å) | Tamaño de poro | Total de Benceno adsorbido a 50 Torr<br>(%p) |
|----------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------|
| Productos de sílice                                                  |                      |                                                       |                |                                              |
| 8                                                                    | 27                   | 31                                                    | 18             | 16                                           |
| 9                                                                    | 28                   | 32                                                    | 21             | 37                                           |
| 10                                                                   | 29                   | 33                                                    | 22             | 32                                           |
| 12                                                                   | 29                   | 33                                                    | 22             | 36                                           |
| 14                                                                   | 33                   | 38                                                    | 30             | 54                                           |
| 16                                                                   | 35                   | 40                                                    | 37             | 64                                           |
| Productos aluminosilicatos                                           |                      |                                                       |                |                                              |
| 12                                                                   | 31                   | 36                                                    | -              | 43                                           |
| 14                                                                   | 34                   | 39                                                    | 34             | 40                                           |
| 16                                                                   | 39                   | 45                                                    | 38             | 61                                           |

### 3.8.1.3.- Concentración del Surfactante y Control del pH en la Mezcla de Síntesis.

La concentración del surfactante y el pH de la solución que lo contiene son parámetros importantes para la formación de la estructura final del sólido. En la figura N° 13 se muestra que a medida que aumenta la concentración del surfactante en la mezcla de síntesis, la estructura de los sólidos resultantes pasa de hexagonal a cúbica y finalmente a laminar.<sup>(4)</sup>

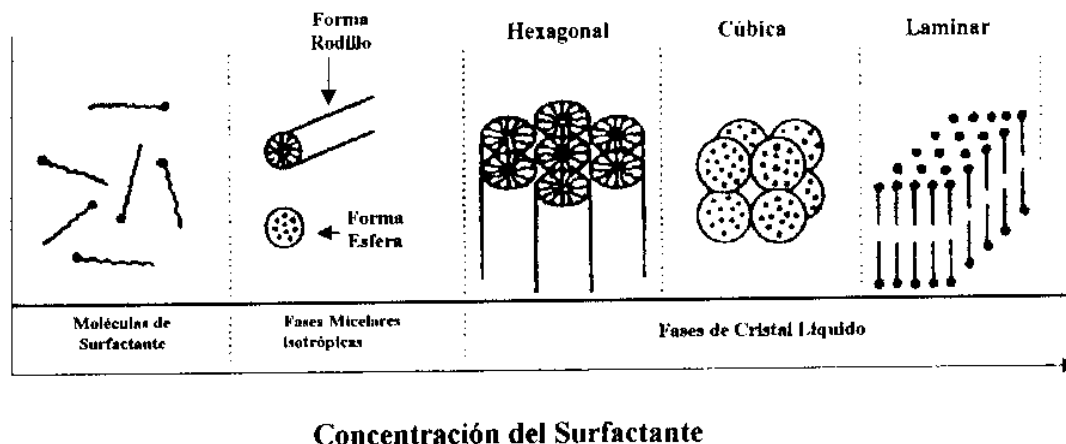


Figura N° 13: Formación de las fases en función de la concentración del surfactante<sup>(4)</sup>.

La adición de sales en el gel de síntesis para obtener un medio aniónico o catiónico y la relación de concentraciones entre el surfactante y la fuente de silicio ( $[Si]/[Surfactante]$ ), son factores que pueden utilizarse para modificar el medio de síntesis, estos influyen sobre todo en la formación y estabilidad de la interfase inorgánica-orgánica que al final es la responsable de la fase sólida que se desea sintetizar.<sup>(4)</sup>

Monnier y colaboradores realizaron un estudio variando el pH del sistema silicato-surfactante para dos fuentes de silicio cuya diferencia más resaltante entre ellas era el grado de polimerización. Es así que para el silicato de sodio, esencialmente monomérico, la fase laminar se encuentra favorecida a un pH más bajo que para el Cab-O-Sil más polimerizado. Es importante diferenciar la fase sintetizada, dado que es posible pasar de una fase a otra mediante la variación de algún parámetro de síntesis, tal como el pH y la concentración del surfactante en el gel, además recordar que existe un compromiso entre el largo de la cadena y el tipo de surfactante utilizado. El esquema de formación propuesto por estos autores para las fases laminar y hexagonal se ilustra en la figura N° 14.<sup>(4)</sup>

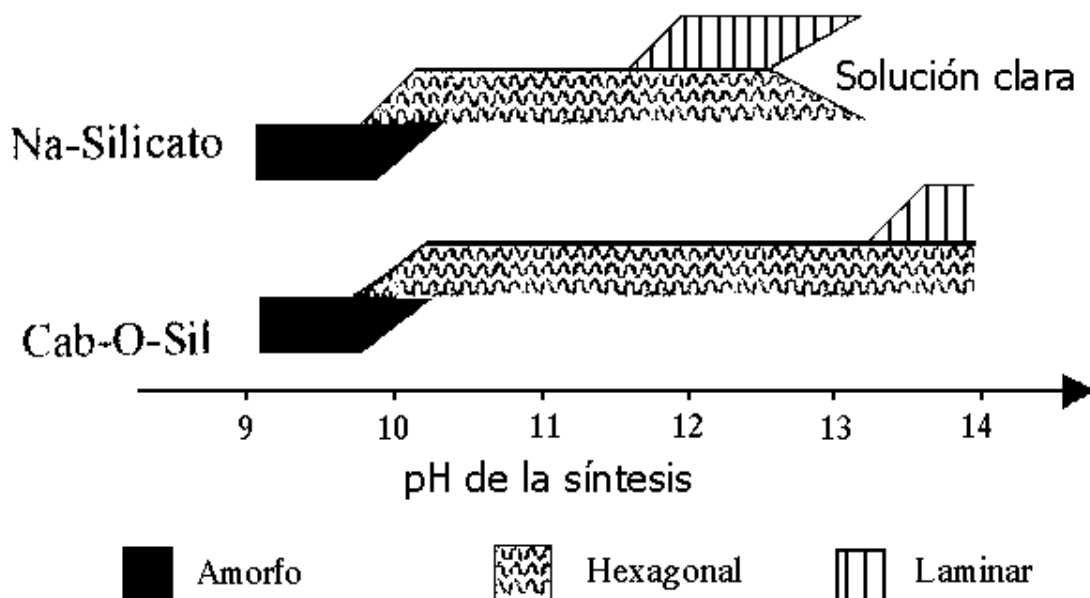


Figura N° 14: Esquema de formación para la fase laminar y hexagonal en función del pH.<sup>(4)</sup>

Se han obtenido buenos resultados por ajustes sucesivos del pH con ayuda de la adición de la sal de amina, obteniéndose sólidos térmicamente estables hasta 800 °C. Recientemente, W. Lin describió un método para la obtención de silicatos y aluminosilicatos de MCM-41 con alta estabilidad térmica e hidrotérmica mediante el control del pH en la mezcla de síntesis por acción buffer de la metilamina utilizada como agente orientador.<sup>(2)</sup>

El método de ajuste de pH para incrementar la estabilidad térmica de los sólidos mesoporosos, busca engrosar las paredes de los cilindros que lo forman, pero estudios recientes de simulación de dinámica molecular, muestran que el rango de espesor de pared de poro energéticamente estable está entre 8 y 15 Å, por lo que es recomendable concentrar la atención en la obtención de materiales con espesores de pared entre el rango anteriormente mencionado.<sup>(2)</sup>

Una causa de la degradación de la estructura de la MCM-41 durante el tratamiento hidrotérmico a pH básico, podría ser la hidratación de los siloxanos seguida por hidrólisis-deshidroxilación, generando tensión en la pared de los poros y el posterior

rearrreglo del  $\text{Si}(\text{-O-Si-})_4$  durante la calcinación (Figura N° 15). Para sintetizar tamices moleculares del tipo MCM-41 de sílice y modificados con metales como Al y Ti con estabilidad hidrotérmica y térmica a temperaturas entre 800 y 850 °C, se ha propuesto incrementar la hidrofobicidad de la estructura mesoporosa por funcionalización de la superficie expuesta (con grupos trimetil, dodecil y feníl etoxisilano) protegiendo los grupos Si-O-Si de la hidrólisis y haciéndolos más eficientes como catalizadores para oxidación y epoxidación.<sup>(2)</sup>

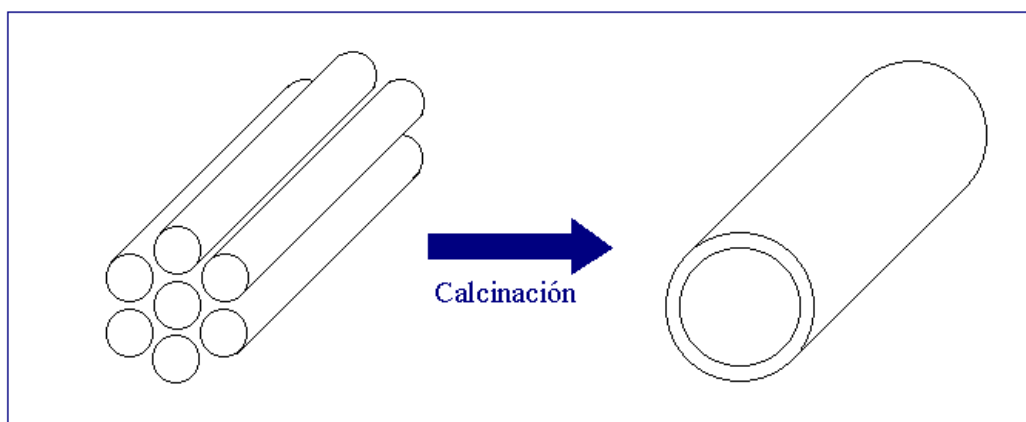
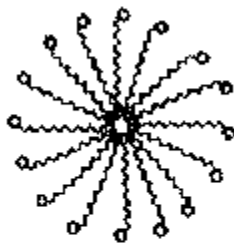


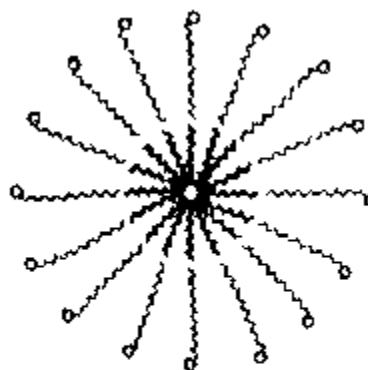
Figura N° 15: Degradación de la estructura MCM-41 por tratamiento hidrotérmico a pH básico, con pérdida de arreglo hexagonal.<sup>(2)</sup>

#### 3.8.1.4.- Uso de Reactivos Auxiliares

De acuerdo a resultados publicados, cuando se aumenta la cadena del surfactante a un valor superior a  $C_{16}$  ( $n > 16$ ), comienzan entre otros los problemas de solubilidad, es por esto que en algunos casos en lugar de aumentar la longitud de la cadena del surfactante se han utilizado agentes o reactivos que se introducen en el interior de la micela para aumentar el diámetro de la misma y de alguna manera el tamaño del poro del sólido a sintetizar. A estos reactivos se les denomina “agentes solubilizantes”. En la figura N° 16 se ilustra el efecto de la utilización de un n-alcano para aumentar el tamaño de la micela de surfactante.<sup>(4)</sup>



Micela de surfactante



Micela con n-alcenos como  
agentes solubilizantes

Figura N° 16: Uso de un reactivo auxiliar para aumentar el tamaño de la micela de surfactante. <sup>(4)</sup>

#### 3.8.1.5.- Tiempo de Síntesis, Temperatura y Agitación

Aunque estos parámetros no coinciden exactamente en todos los trabajos en los que se obtiene la fase hexagonal, la mayoría utilizan un tiempo de síntesis igual o superior a tres días, trabajando entre temperatura ambiente y 100°C, con agitación y presión autógena. <sup>(4)</sup>

La Figura N° 17 ilustra el efecto del tiempo de síntesis en el tamaño del poro para una fase hexagonal. Las condiciones de esta síntesis fueron: 100°C, pH=13 y añadido gradual de sílice amorfa hasta alcanzar los 7 días. <sup>(4)</sup>

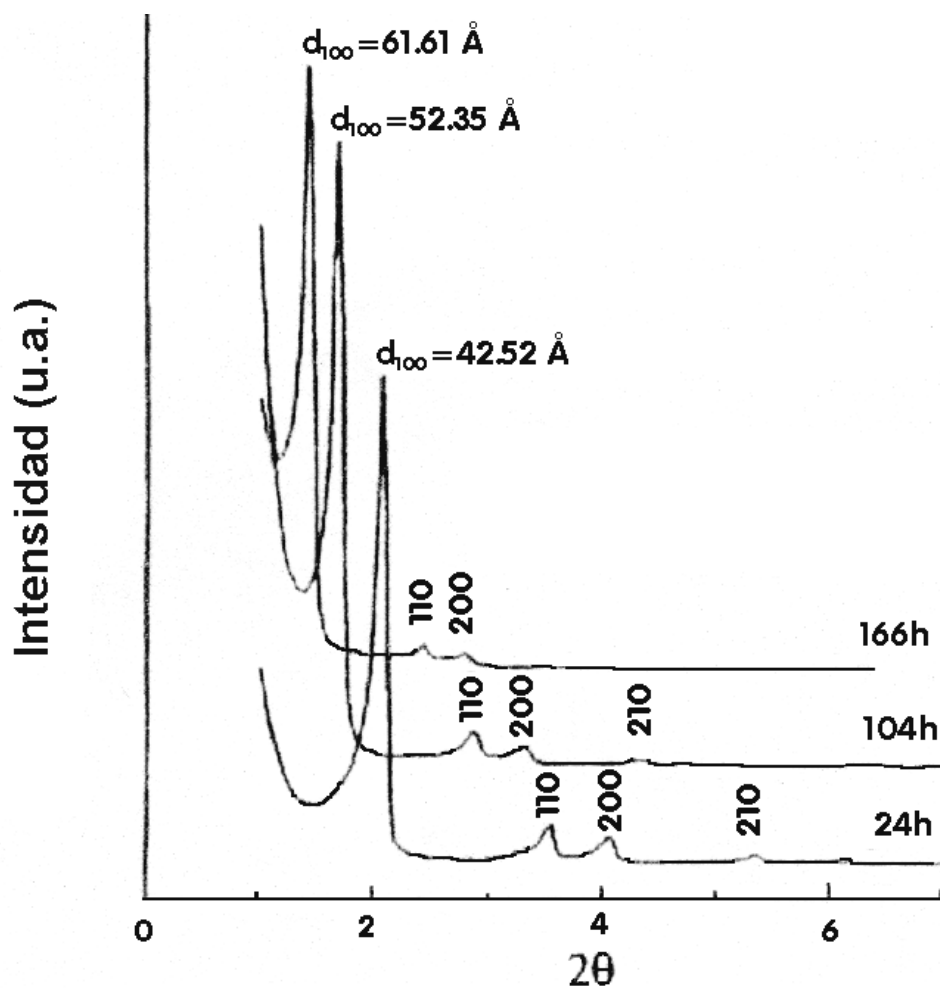


Figura N° 17: Relación entre el tamaño del poro y tiempo de síntesis para una fase hexagonal. <sup>(4)</sup>

Como puede observarse en la Figura N° 17 a medida que el tiempo de síntesis aumenta, también aumenta el tamaño de poro del sólido mesoporoso MCM-41.

### 3.9.- Mecanismos Propuestos para Explicar la Formación de la Estructura Hexagonal en el (MCM-41)

Se proponen dos mecanismos: El primer mecanismo o modelado por cristal líquido. Las moléculas del surfactante forman las micelas, estas micelas se arreglan en forma de cilindros y por aglomeración estos cilindros se arreglan de forma hexagonal (Figura N° 18). Las especies aniónicas presentes entran para balancear la superficie

hidrofílica de las micelas y quedan encapsuladas, así los aniones se moldean alrededor de los arreglos hexagonales para formar la estructura inorgánica. <sup>(3,4,8)</sup>

Por otro lado se plantea un segundo mecanismo llamado anion silicato en el cual el silicato induce directamente a la formación de los arreglos hexagonales que dan lugar a la estructura inorgánica. En cualquier caso se alcanza la formación de la estructura hexagonal que dará lugar, al tamiz molecular mesoporoso MCM-41 después de ser calcinado. <sup>(3,4,8)</sup>

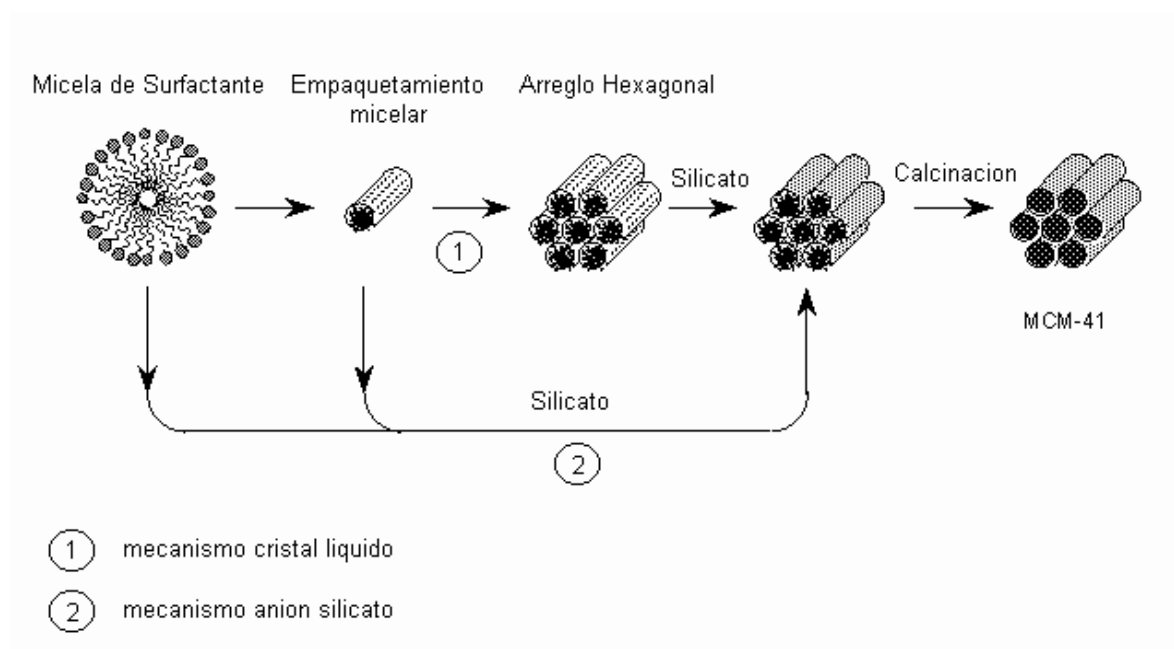


Figura N° 18: Posibles mecanismos para la formación del MCM-41. <sup>(3)</sup>

### 3.9.1.- Modificación del MCM-41 con Metales

Los sólidos MCM-41 originalmente no poseen acidez por su estructura eléctricamente neutra, sin embargo, al incorporar aluminio u otros heteroátomos a la estructura base de silicio, estos le confieren propiedades ácidas potencialmente útiles en catálisis ácida.

En el MCM-41, las paredes de los poros son semejantes a una sílice amorfa, resultando en una estructura flexible donde el Al se incorpora en sitios aislados y bien repartidos a lo largo del sólido. <sup>(2)</sup>

Las modificaciones con aluminio son particularmente importante, porque se sabe que en los aluminosilicatos MCM-41, los sitios Lewis pueden generar dos sitios Brönsted  $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$  y  $\text{Si}-\text{Al}(\text{OH})-\text{Si}$ , asociados a la red en coordinación tetraédrica, al sustituir isomórficamente al silicio. <sup>(2)</sup> (Figura N° 19)

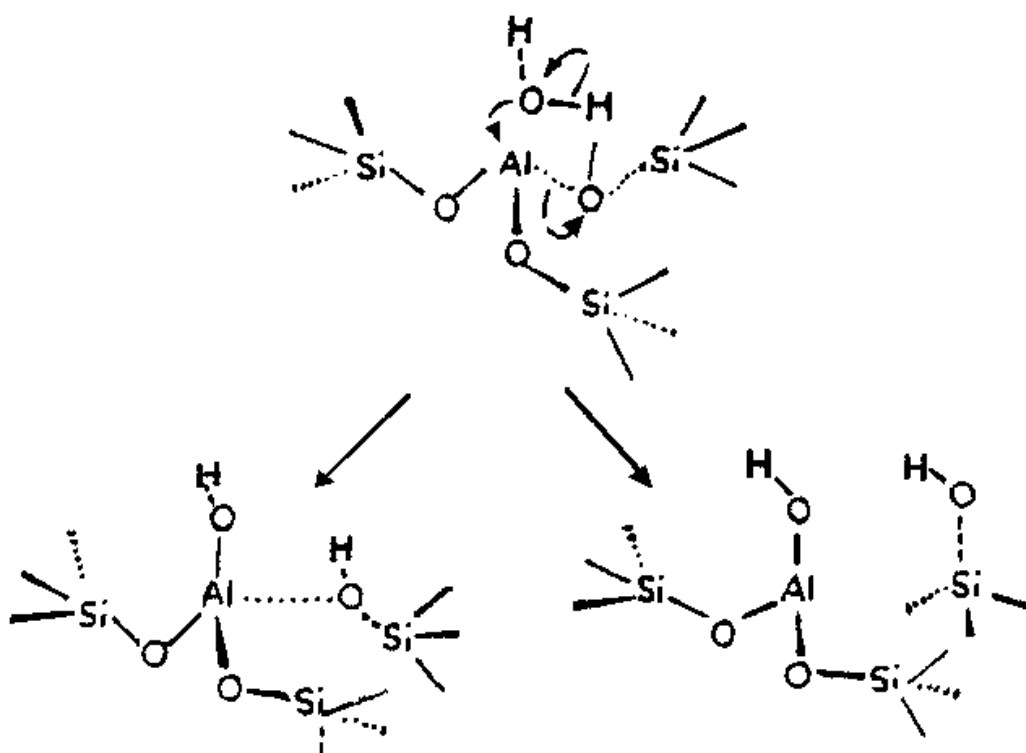


Figura N° 19: Esquema de formación de sitios Brönsted a partir de un sitio Lewis. <sup>(2)</sup>

Los métodos de síntesis tienden a mejorar la incorporación de Al a la estructura en base a silicio, mejorando a su vez la acidez y evitando la pérdida de aluminio tetraédrico por distorsión del ambiente químico del Al incorporado.

La actividad catalítica del Al-MCM-41 para craqueo de hidrocarburos de cadenas largas, es comparable a la de una zeolita Y; por otro lado, también se compara en

actividad con una zeolita H-USY para hidrocrackeo de gasóleo de vacío, dándonos una idea de la fuerza de los sitios ácidos generados por el Al en estas estructuras.<sup>(2)</sup>

Comparando con las paredes rígidas de una zeolita, los materiales MCM-41 ofrecen muchas vías para la incorporación de metales redox. Uno de los metales más utilizados para catálisis de oxidación es el titanio. La incorporación de Ti(IV) genera acidez débil comparada con la generada por el Al y puede incorporarse efectivamente por tratamientos en síntesis y post-síntesis. Se estima que un MCM-41 puede incorporar tetraédricamente un 3% de Ti lo cual es significativamente mayor que el estimado para una silicalita (1.8%). En trabajos recientes se han estudiado los efectos de distorsión de los enlaces Si-O-Si de la matriz por la incorporación de metales como Co, Fe y Ti.<sup>(2)</sup>

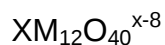
El interés industrial en preparar intermediarios y productos en química fina, ha conducido al estudio de la oxidación selectiva, y al mejoramiento de los catalizadores de oxidación, diseñándolos de manera que los sitios metálicos sean más accesibles al sustrato. Las exploraciones en cuanto a las aplicaciones de este tipo de materiales en catálisis son muy amplias, en particular, se han utilizado MCM-41 modificados con iones de Cr y Mn para oxidar benceno, fenol y 1-naftol. Ti, V, Cr, Mn, Fe y Co incorporados a la estructura MCM-41 para oxidar ciclohexano, Ga y Pt/Ga-MCM-41 para aromatización de ciclohexano. Todas estas reacciones con muy buenas selectividades.<sup>(2)</sup>

La utilización de MCM-41 silícicos o modificados con metales, en reacciones de química fina, permiten reducir las posibilidades de reacciones secundarias, favoreciendo la selectividad hacia productos de alto valor agregado.<sup>(6)</sup>

### 3.10.- Los Heteropoliácidos

Los HPAs son polioxometales constituidos por heteropolianiones, que presentan una estructura bien conocida denominada Keggin, en la que un átomo central tal como el fósforo es rodeado por átomos de oxígeno dispuestos tetraédricamente ( $\text{XO}_4$ ), esta estructura central esta rodeada por 12 estructuras octaédricas metal-oxígeno ( $\text{MO}_6$ ) en las que un átomo metálico como el tungsteno se ubica en el centro del octaedro mientras que átomos de oxígeno en sus vértices.<sup>(9)</sup> (figura N° 20)

Presentan la siguiente formula:



Siendo: X : el átomo central (Si, P, ..)

x: el estado de oxidación.

M: el ion metálico (Mo, W, V, ..)

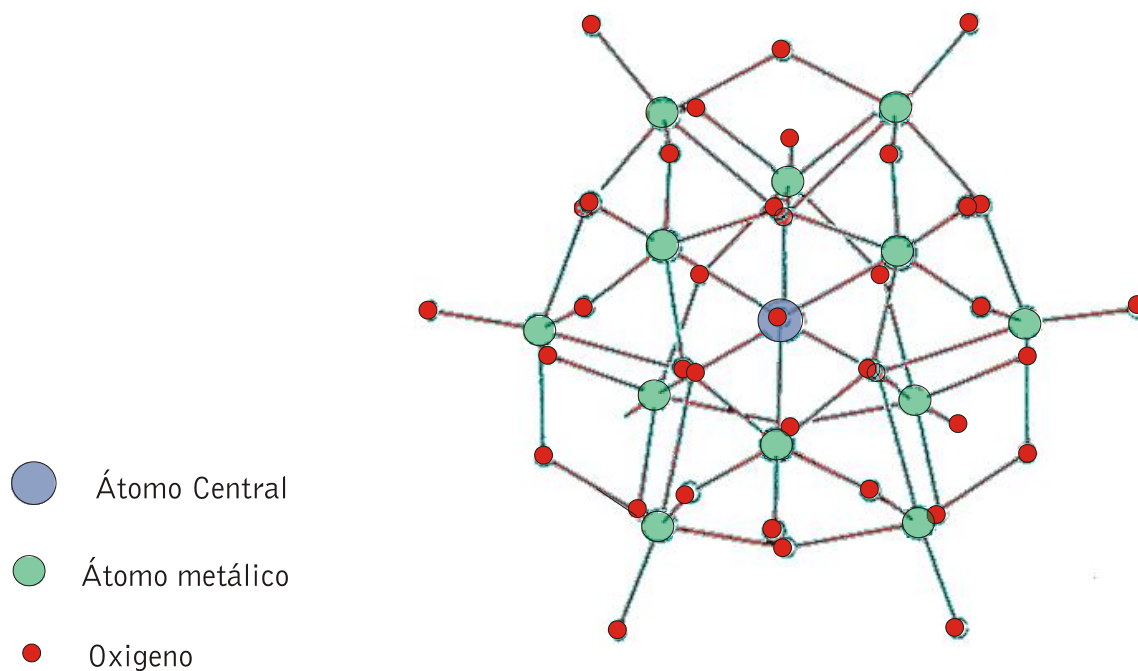


Figura N° 20: Estructura de un heteropolianión.  $(\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8})$  <sup>(9)</sup>

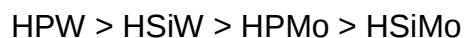
Generalmente las formulas de los heteropoliácidos (HPAs) son abreviadas como HXM, por ejemplo, HPW y HSiW para el  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  respectivamente.

Los HPAs sólidos poseen únicamente acidez Brösnted y son mas fuertes que mucho de los ácidos minerales tales como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  (Tabla N° 11).

Tabla N° 11: Constante de disociación de Heteropoliácidos y algunos ácidos minerales en acetona a 25°C.<sup>(6)</sup>

| Ácido                   | $\text{pK}_1$ | $\text{pK}_2$ | $\text{pK}_3$ |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|
| HPW                     | 1,6           | 3,0           | 4,0           |
| HSiW                    | 2,0           | 3,6           | 5,3           |
| HPMo                    | 2,0           | 3,6           | 5,3           |
| HSiMo                   | 2,1           | 3,9           | 5,9           |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 6,6           | —             | —             |
| $\text{HCl}$            | 4,3           | —             | —             |
| $\text{HNO}_3$          | 9,4           | —             | —             |

Como puede observarse en la Tabla N° 11 la fuerza ácida de los HPAs en solución decrece según la siguiente serie:



La cual es idéntica a la de los cristales de HPAs.<sup>(6)</sup>

Usualmente la actividad catalítica relativa de los HPAs es consistente con este orden, tanto en sistemas homogéneos como en sistemas heterogéneos.

En la tabla N° 12 se muestra la estabilidad térmica de los HPAs del tipo Keggin, indicando sus temperaturas de descomposición.<sup>(6)</sup>

Tabla N° 12: Temperatura de descomposición de HPAs. <sup>(6)</sup>

| Heteropoliacido | Temperatura de descomposición (°C) |
|-----------------|------------------------------------|
| HPW             | 465                                |
| HSiW            | 445                                |
| HPMo            | 375                                |
| HSiMo           | 350                                |

La descomposición térmica causa la pérdida de su actividad catalítica. Además se sabe que la descomposición térmica del HPMo puede revertirse bajo la exposición al vapor de agua. <sup>(6)</sup>

En condiciones húmedas los HPAs pueden ser empleados como catalizadores sólidos ácidos en reacciones en fase vapor operando a relativamente altas temperaturas. <sup>(6)</sup>

Adicionalmente a la propiedades ya mencionadas de los HPAs se pueden mencionar las siguientes:

- Buen desempeño catalítico en sistemas homogéneos, un buen ejemplo es la hidratación de isobuteno, en la que se emplea como catalizador una solución acuosa concentrada de HPAs, y al comparar el rendimiento de la solución de HPAs con ácidos minerales como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , y  $\text{HClO}_4$ , este es mas activo por igual concentración de  $\text{H}^+$ , además la solución de HPA mostró alta selectividad, minimizando las reacciones colaterales tales como la oligomerización del isobuteno. Las cuales toman lugar al emplear ácidos minerales en fase líquida.

- En sistemas catalíticos heterogéneos al igual que en homogéneos. Los HPAs son generalmente más eficientes que catalizadores convencionales como,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , zeolitas HX y HY. Lo cual esta en completa concordancia con la fuerza ácida. Al igual que en otros ácidos sólidos fuertes, los HPAs son capaces de generar iones carbonio capaces de adsorber olefinas y arenos tales como el estireno, naftaleno y antraceno entre otros. También poseen la habilidad de adsorber una gran cantidad de moléculas polares como, alcoholes, éteres, aminas, etc. Además la reacción catalítica puede llevarse acabo no sólo sobre la superficie sino también en toda la masa del HPA cristalino.
- Presentan alta solubilidad en agua y en solventes orgánicos oxigenados.

Estas propiedades le confieren a los HPAs características excepcionales para su utilidad en la catálisis ácida, redox y también en sistemas homogéneos o heterogéneos. Razón por la cual en las ultimas dos décadas, se han desarrollado y comercializado nuevos procesos industriales basados en la catálisis de los HPAs tales como la oxidación de metacreolina, hidratación de olefinas y polimerización de tetrahidrofurano. Al mismo tiempo se han desarrollado nuevos campos para el uso de catalizadores HPAs a bajas temperaturas en reacciones orgánicas, en fase liquida, en particular para la síntesis de química fina (antioxidantes, vitaminas y medicinas).<sup>(6)</sup>

### **3.10.1.- Soportes para los Heteropoliácidos**

El uso de un soporte en el cual se dispersen los HPAs sobre una gran área superficial, podría resultar en un incremento en la actividad catalítica con respecto a los HPAs sin soporte, ya que los HPA sin soporte poseen baja superficie especificas ( $1\text{-}5\text{ m}^2/\text{gr}$ ).

Entre los sólidos utilizados como soporte para los HPAs podemos citar sustancias neutras o ácidas tales como  $\text{SiO}_2$ , carbón activado,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , resinas ácidas de

intercambio iónico, siendo el  $\text{SiO}_2$  el más usado, mientras que sólidos básicos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MgO}$  rara vez se emplean pues tienden a descomponer a los HPAs.

La actividad catalítica de los HPAs soportados dependen del tipo de soporte, de las condiciones de pretratamiento y la cantidad de HPA, entre otros factores. A manera de ejemplo para ilustrar como el soporte influye en la actividad catalítica de estos catalizadores soportados, podemos mencionar que la actividad del catalizador HPMo soportado, en la síntesis en fase vapor del metil-terbutil-eter a partir del isobutano y metanol, decrece según los soportes usados de la siguiente manera <sup>(6)</sup>



En algunos casos el soporte inhibe la formación de ciertos productos no deseados. Así el HSiW soportado por bauxita muestra menos formación de coque que el HSiW no soportado en la oligomerización del propeno. Además al diluir el catalizador HSiW con arena ácida lavada (una parte de catalizador por diez partes de arena) se incrementa considerablemente el rendimiento del producto líquido y el tiempo de vida del catalizador en la reacción, manteniendo la acidez en el mismo orden que la del HSiW sin soporte. <sup>(6)</sup>

Una de las razones, por la cual los soportes de  $\text{SiO}_2$  son los más empleados, es que son relativamente inertes hacia los HPAs, al menos a cargas superiores a 20%p, manteniendo su estructura Keggin a altas cargas de HPAs aunque a muy bajas cargas se descomponen, a causa de sus fuertes interacciones con los grupos silanos presentes en la superficie del soporte. Otro factor que favorece el uso de soporte a base de sílice es, que la descomposición térmica de las estructuras Keggin en los HPAs soportados sobre estos sólidos, se puede revertir por su exposición al vapor de agua. <sup>(6)</sup>

Para medir el efecto ocasionado por la interacción química entre el HPW y el  $\text{SiO}_2$ , sobre la acidez del catalizador. Kozhevnikov, <sup>(6)</sup> realizó un estudio en el que se

empleó un microcalorímetro, para comparar el diferencial de calor de adsorción de amoníaco entre un HPW al 20%p/p soportado sobre  $\text{SiO}_2$  y el HPW sin soporte.

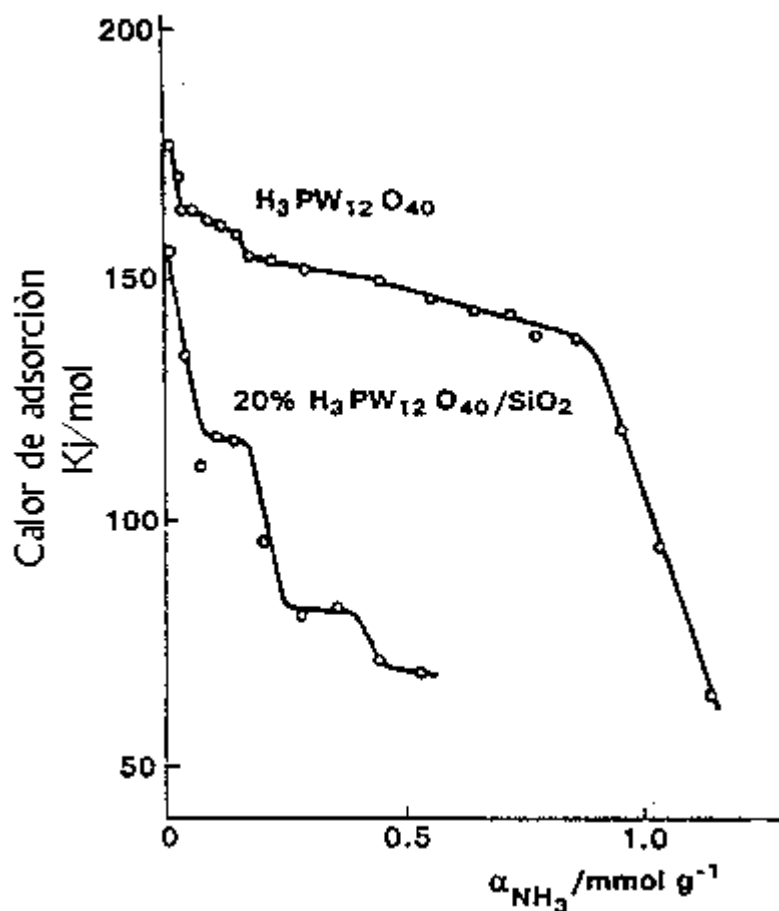


Figura N° 21: Diferencial de calor de absorción de amoníaco a 150°C. <sup>(6)</sup>

Como se muestra en la Figura N° 21, cuando se carga HPW al 20% sobre  $\text{SiO}_2$ , los sitios ácidos se vuelven más débiles y menos uniformes.

Kozhevnikov<sup>(6)</sup>, con la finalidad de comparar la fuerza ácida de tres catalizadores de HPW al (20%p/p) sobre los soportes siguientes :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Carbón activado, sometió a cada uno de los catalizadores a una desorción térmica de amoníaco, obteniendo los valores mostrados en la Figura N° 22.

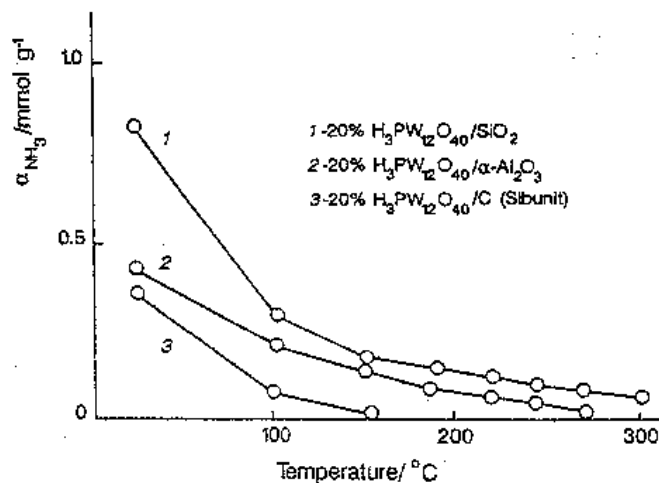


Figura N° 22: Desorción térmica de amoníaco para catalizadores HPW soportados. <sup>(6)</sup>

De acuerdo con los valores obtenidos por la desorción térmica de amoníaco, la fuerza ácida de los HPW soportados decrece según el soporte empleado de la siguiente manera: <sup>(6)</sup>



A pesar de los resultados obtenidos en el estudio anterior, HPAs soportados sobre ciertos carbones activados son considerados como catalizadores ácidos prometedores para lechos fijos en reacciones en fase líquida, por ejemplo, en la esterificación, debido a su extraordinaria estabilidad hacia la avería del soporte. Además los HPW y HSiW soportados sobre carbón activado químicamente con  $H_3PO_4$  forman especies finamente dispersas sobre la superficie del carbón, manteniendo la estructura de Keggin a cargas de HPA >5%, pero descomponiéndose a cargas menores. A diferencia de los HPAs sobre superficie de sílice que comienza a cristalizar a cargas cercanas al 20% p/p. La fase cristalina de los HPAs soportados por carbón activado no se desarrolla a cargas superiores al 45% p/p. <sup>(6)</sup>

Además de los trabajos mencionados anteriormente, se cree conveniente mencionar el estudio realizado por Blasco et al. <sup>(10)</sup> en el que se estudiaron las

propiedades catalíticas del ácido 12-Tungstofosfórico (HPW) soportado sobre tres diferentes soportes: sílice comercial, un aluminosilicato amorfo de gran área superficial (MSA) y MCM-41 de sílice puro, para la alquilación de 2-butenos con isobutano a 33°C y 2.5 MPa. Obteniéndose un máximo en actividad, estabilidad y selectividad hacia los trimetil-pentanos (producto deseado) al emplear el catalizador con sílice como soporte a una carga del 40%p/p de HPW, esto a pesar de las altas dispersiones del ácido obtenidas con los soportes MCM-41 y MSA de gran área superficial. La poca actividad catalítica del HPW/MSA se debió a la fuerte interacción del HPW con la superficie del aluminosilicato, lo cual provocó la disminución en el número y fuerza ácida de los sitios ácidos de Brönsted en el heteropoliácido. Mientras que en el catalizador soportado sobre MCM-41 se presentó una continua disminución en la actividad catalítica al aumentar la carga de HPW. Este efecto sugirió un bloqueo parcial de los poros superficiales del MCM-41, lo cual provocaba una disminución del acceso de los reactantes a los sitios ácidos Brönsted localizados dentro de los poros del heteropoliácido.

### **3.10.2.- MCM-41 como Soporte para los Heteropoliácidos**

I.V. Kozhevnikov et al. <sup>(7)</sup> han caracterizado los heteropoliácidos con soporte mesoporoso MCM-41 mediante distintos métodos como espectroscopia RNM de <sup>31</sup>P, difracción de rayos X, determinación del área superficial ( $S_{BET}$ ) por fisisorción de N<sub>2</sub>, además probó el rendimiento catalítico del HPW sobre MCM-41 a distintas cargas de heteropoliácido mediante la alquilación del 4-terbutil-fenol con isobutano y estireno en fase líquida a 90°C.

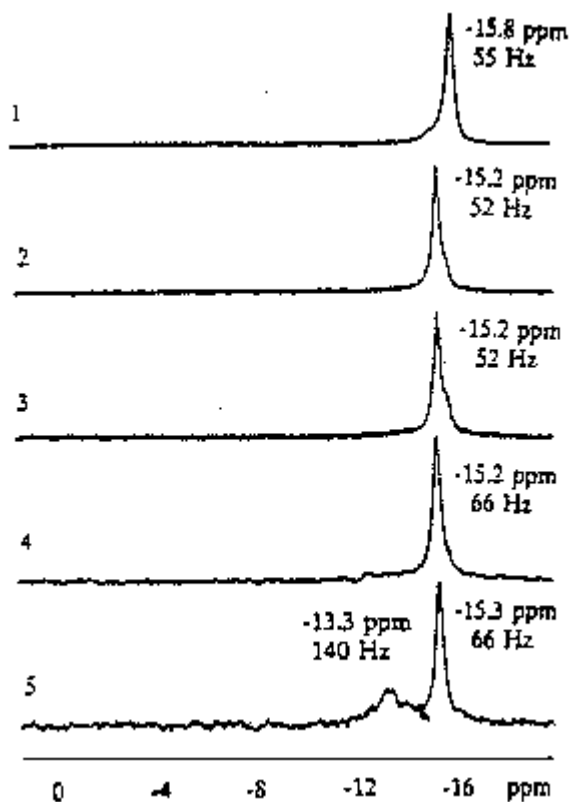


Figura N° 23: Espectro  $P^{31}$  MAS NMR, (1) HPW, (2) HPW/MCM-41 50%p, (3) HPW/MCM-41 40%p, (4) HPW/MCM-41 30%p, (5) HPW/MCM-41 20%p (ref. externa  $D_2O$  al 1% en  $H_3PO_4$ )<sup>(7)</sup>

Como se muestra en la Figura N° 23, los catalizadores HPW/MCM-41 con altas cargas de heteropoliácido (30-50%p/p) exhiben prácticamente el mismo espectro que el HPW puro. Lo cual indica que la estructura Keggin de los HPW en estos catalizadores se mantiene. Por el contrario, el espectro para el HPW/MCM-41 al 20%p/p muestra una descomposición parcial de la estructura de Keggin en el heteropoliácido, ocasionado probablemente por la destrucción del HPW en la solución acuosa de impregnación. Es conocido que el HPW se descompone en soluciones acuosas con  $pH \geq 2$ , por lo que al sintetizar HPW/MCM-41 con cargas cercanas al 20%p/p o menores se emplean soluciones de impregnación acuosas muy diluidas ( $\approx 1\%$  HPW) que presentan  $pH \approx 2$ .<sup>(7)</sup>

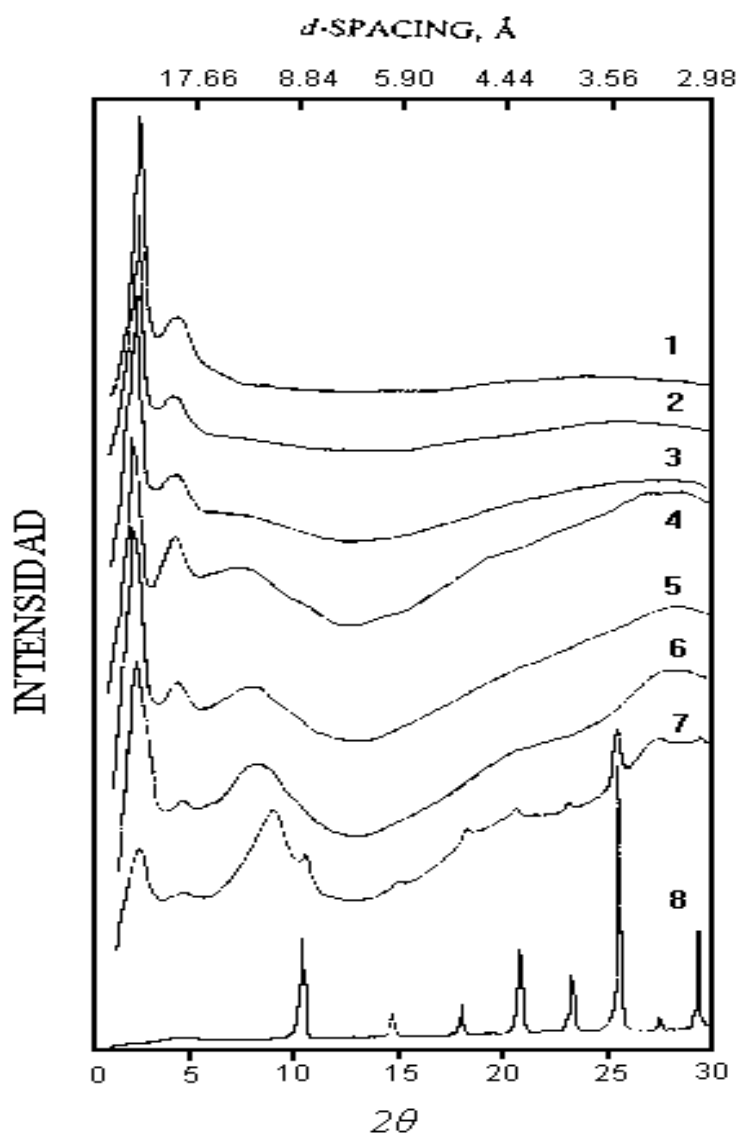


Figura N° 24:  
Difracción de rayos X para los  
siguientes sólidos:<sup>(7)</sup>

- (1) MCM-41
- (2) HPW/MCM-41 10%p
- (3) HPW/MCM-41 20%p
- (4) HPW/MCM-41 30%p
- (5) HPW/MCM-41 40%p
- (6) HPW/MCM-41 50%p
- (7) HPW/MCM-41 70%p
- (8) HPW+MCM-41 1:9p

La Figura N° 24 muestra la difracción de rayos X para patrones de MCM-41 y catalizadores HPW/MCM-41 a diferentes cargas de heteropoliácido. Los datos obtenidos en este análisis, indican que el HPW está disperso uniformemente sobre la superficie del MCM-41, y que fases no cristalinas están presentes a cargas de HPW tan altas como 50%p. Este resultado puede explicar el porque del fácil acceso de las moléculas de HPAs a los mesoporos del MCM-41 y la enorme área superficial de estos sólidos (1200 m<sup>2</sup>/g). En contraste, con los HPAs soportados sobre sílice amorfa ( $S_{\text{BET}}$  200-300 m<sup>2</sup>/g), donde los HPA comienzan a cristalizar a cargas cercanas al 20%.<sup>(7)</sup>

Por otro lado, si se supone que el área de sección transversal de una molécula de HPA es igual a  $100\text{\AA}$ , uno puede calcular que, en el catalizador HPW/MCM-41 50%p, el HPA ocupa a lo sumo sólo 1/6 del área total superficial del MCM-41.

Tabla N° 13: Superficie y porosidad de catalizadores HPW/MCM-41. <sup>(7)</sup>

| Patrón          | $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $d$ ( $\text{\AA}$ ) | $V_p$ ( $\text{ml/g}$ ) |
|-----------------|--------------------------------------------|----------------------|-------------------------|
| MCM-41          | 1200                                       | 32                   | 0.95                    |
| HPW/MCM-41 20%p | 970                                        | 30                   | 0.65                    |
| HPW/MCM-41 40%p | 580                                        | 30                   | 0.38                    |

Como se muestra en la tabla N° 13, los HPW/MCM-41 presentan un tamaño de mesoporo aproximado de  $30\text{\AA}$ , a cargas de HPW del 20 al 40%p.

El HPW/MCM-41 mostró gran actividad catalítica en la reacción de alquilación del 4-terbutil-fenol con isobutano y estireno en fase líquida, tanto como el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o el HPW sin soporte, además muestra una selectividad por tamaño similar a la del HPW puro y el HPW/ $\text{SiO}_2$  del 90% y claramente superior a la presentada por el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que es del 46%<sup>(7)</sup>.

### 3.11.- Generalidades sobre la Reacción de Alquilación

Los alquilbencenos lineales (LABs) son una materia prima importante para la elaboración de detergentes. El paso clave para su elaboración es la alquilación del benceno con olefinas lineales de cadena larga ( $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ ), las cuales se obtienen a partir de la deshidrogenación de los correspondientes alcanos.

Debido a que normalmente el proceso utilizado para la síntesis de alquilbencenos lineales (LABs) implica el uso de catalizadores ácidos como; el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), los cuales poseen un alto poder corrosivo además de representar un riesgo potencial para el medio ambiente, se realizan actualmente numerosas investigaciones, con la finalidad de elaborar nuevos catalizadores sólidos ácidos que presenten una acidez similar a la de los ácidos minerales comúnmente usados, sin que estos impliquen los problemas que conlleva el uso de los catalizadores ácidos convencionales.<sup>(11)</sup>

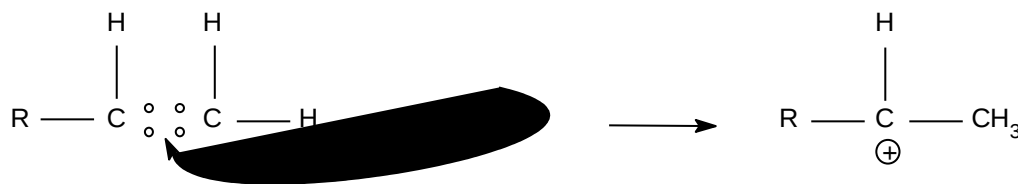
Por lo que catalizadores heterogéneos de Friedel-Crafts basado en  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{ZnCl}_2$ , soportados sobre gel de sílice y tamices mesoporosos (MCM-41), han sido estudiados como posibles reemplazos de los catalizadores ácidos como el ácido fluorhídrico (HF) o el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Trabajando bajo estas premisas, Hu et al.<sup>(12)</sup> estudiaron la actividad del  $\text{AlCl}_3$  puro y soportado sobre MCM-41 empleando la alquilación de benceno con diferentes alquenos como prueba de actividad catalítica. Encontrando que los catalizadores de  $\text{AlCl}_3$  soportados sobre MCM-41 presentan una alta actividad en esta reacción. Comparable a la del  $\text{AlCl}_3$  puro. Además al ser las condiciones de reacción suaves, no se observa ningún rearrreglo estructural en el alqueno, como tampoco se detectan la formación de oligómeros de las olefinas. Por lo tanto los alquilos lineales deseados son obtenidos con alto rendimiento. El catalizador  $\text{AlCl}_3$  soportado es significativamente más selectivo hacia el monoalquilbenceno que el  $\text{AlCl}_3$  puro en la reacción homogénea. De esta manera, solo una pequeña cantidad de productos disustituidos se forman con el  $\text{AlCl}_3$  soportados sobre MCM-41, mientras que cantidad sustanciales de bencenos di y trisustituidos se forman con el  $\text{AlCl}_3$  sin soporte. La selectividad hacia el producto monoalquilado incrementó con el aumento de la longitud de la cadena del alqueno, alcanzando un 99% para la alquilación con 1-hexadeceno.

Siguiendo el mismo perfil de investigación Sebuisky y colaboradores<sup>(13)</sup>, estudiaron la reacción de alquilación de benceno con el 1-dodeceno empleando ácido

### 3.11.1.- Reacción de Alquilación de Tolueno

-La primera etapa de la reacción consiste en una protonación del doble enlace del 1-dodeceno para formar un ion carbonio (Figura N° 25), los carbocationes obtenidos lentamente se transforman en diferentes formas:



55

a) isomerización de posición por saltos de hidruro: Se observa de este modo la presencia de los alquenos: 1- dodeceno, 2-dodeceno, 3-dodeceno, 4-dodeceno y 5-dodeceno, en el medio de reacción.

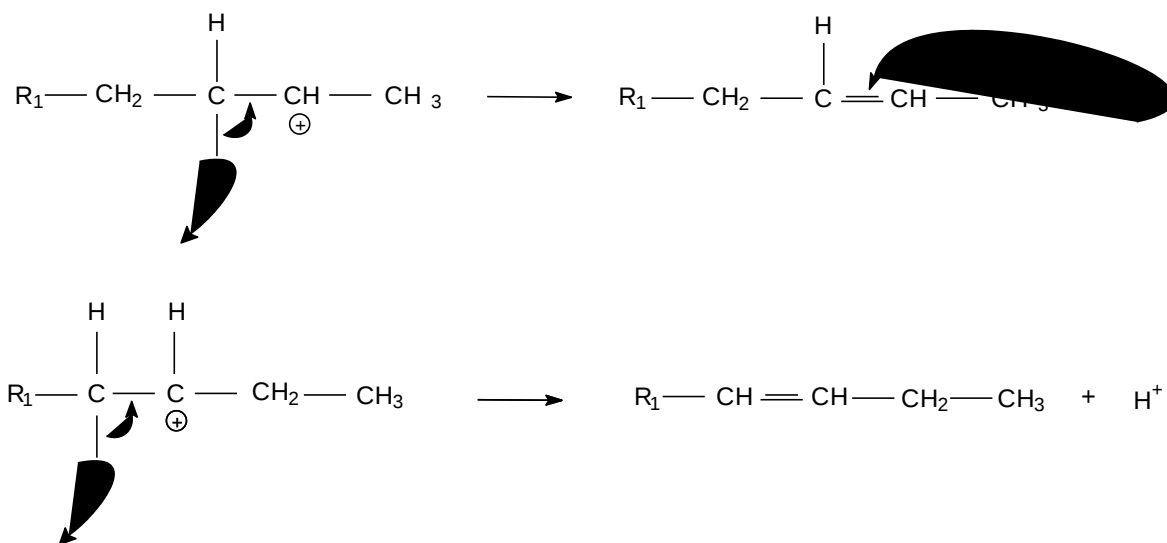


Figura N° 26: Mecanismo de isomerización de posición por saltos de hidruro.

b) Se efectúa un ataque eletrofílico sobre el anillo aromático para conducir los productos de alquilación. Los monododeciltoluenos resultan de la alquilación de tolueno por el mecanismo (Figura N° 27) donde el ion  $\text{R}^+$  representa al ion carbonio de la olefina, bien sea 1-dodeceno, 2- dodeceno, 3-dodeceno, 4-dodeceno, 5-dodeceno.<sup>(11)</sup>

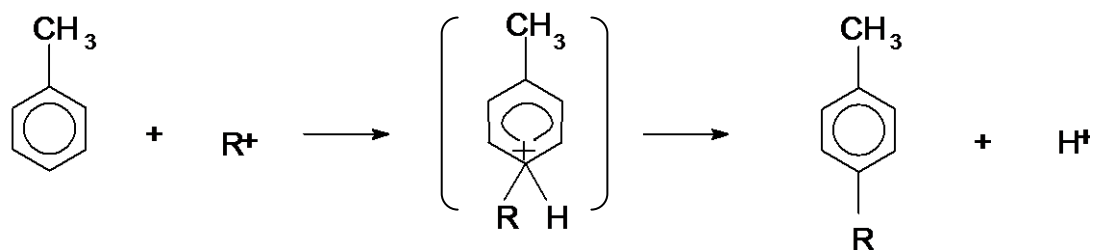


Figura N° 27: Mecanismo de la reacción de alquilación del tolueno.<sup>(11)</sup>

c) Igualmente hay un ataque electrofílico sobre otra olefina para dar los productos de condensación del 1-dodeceno (dímeros, trímeros ... ) (Figura N°28).

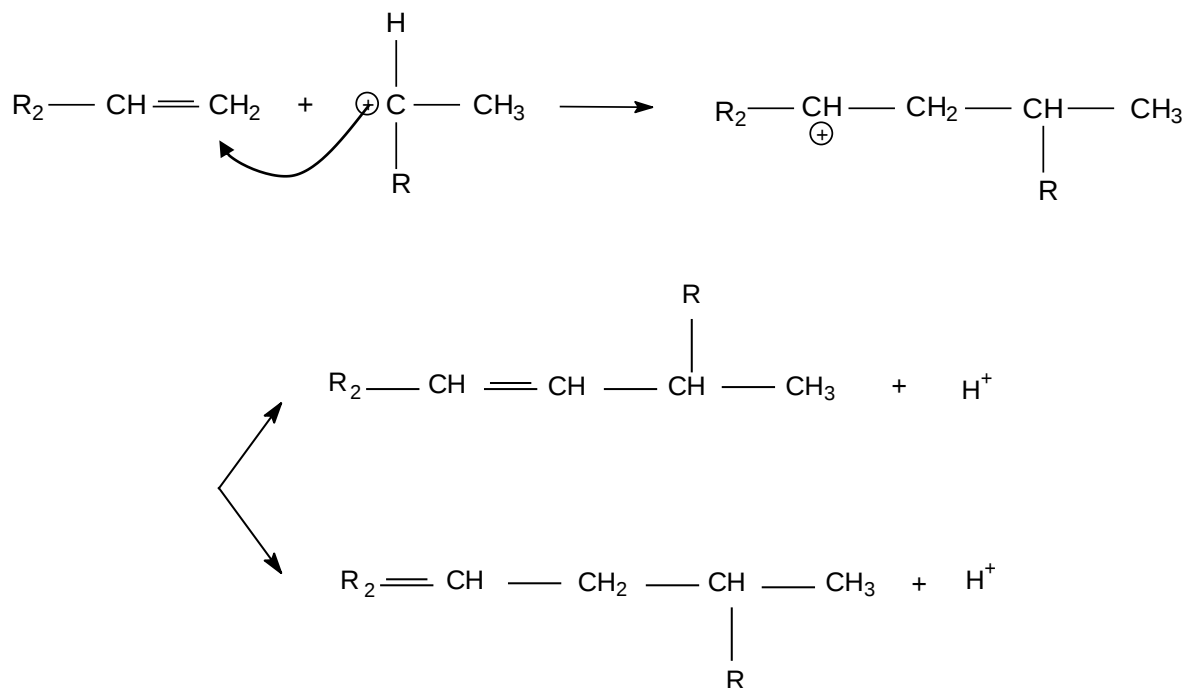


Figura N° 28: Mecanismo de formación de productos de condensación del 1-dodeceno.

### 3.12 Técnicas de Caracterización

Entre las técnicas convencionales de análisis a utilizar en la caracterización de los sólidos empleados podemos citar: Difracción de rayos X, Análisis Térmico Diferencial (ATD), Determinación del área superficial por adsorción de N<sub>2</sub> a –196 °C, Análisis Termogravimétrico (ATG), Absorción atómica. La caracterización de los sólidos es necesaria hacerla para saber que el material es efectivamente el que se desea emplear, que presenta la pureza esperada, que es un material poroso y estable, a fin de que pueda utilizarse para su objetivo en este caso, es decir, como catalizadores de la reacción química de alquilación.

Debido a las limitaciones inherentes a cada uno de estos métodos se hace necesario el uso de las técnicas en conjunto para tener una buena caracterización tanto cualitativa como cuantitativa del sólido. A través de ellas y como se mencionó puede obtenerse información tan importante como el grado de pureza y/o cristalinidad, la estabilidad térmica, la acidez, y la estructura porosa.

### **3.12.1.- Difracción de Rayos X**

Los sólidos cristalinos presentan patrones de difracción característicos que pueden ser utilizados:

- Cualitativamente: para identificar el sólido y detectar la existencia de otras formas cristalinas.

- Cuantitativamente: para determinar el grado de pureza y/o cristalinidad y los parámetros de la celda unitaria de la zeolita.

La Difracción de Rayos X se basa en la Ley de Bragg, la cual puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d (h,k,l) \sin \theta$$

donde:

n: Orden de difracción.

$\lambda$ : Longitud de onda.

$\theta$ : Ángulo de difracción

d: Distancia interplanar.

h,k,l: Índices de Miller.

Utilizando la intensidad de los picos de la muestra se puede determinar el porcentaje de cada una de las fases cristalinas. Por otra parte, una determinación exacta de la posición de los picos (utilizando un estándar interno) hace posible la determinación de los parámetros de la celda unitaria de la zeolita.

La difracción de Rayos X en un cristal tiene como condición que el espaciamiento entre las capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la

radiación y que los centros de dispersión deben estar distribuidos especialmente en una forma periódica.<sup>(12)</sup>

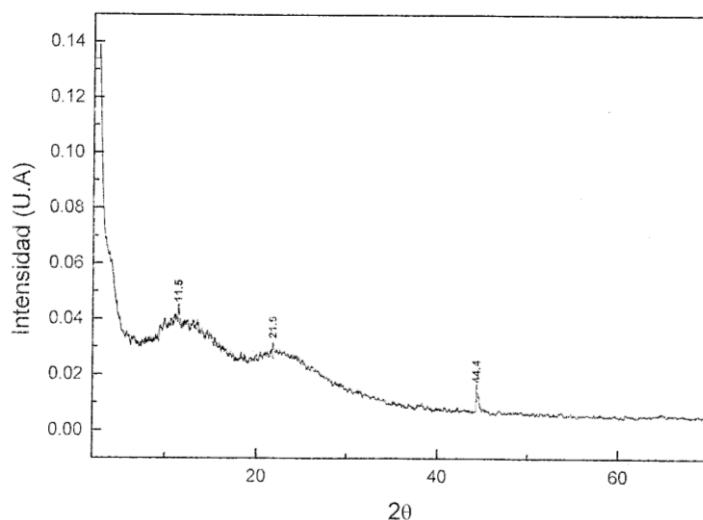


Figura N° 29: Difractograma de un heteropoliácido soportado sobre un mesoporoso MCM-41.

### 3.12.2.- ÁREA SUPERFICIAL

Este tipo de análisis se emplea para obtener el área específica que posee una muestra por medio de la determinación de la cantidad de gas necesario para formar una monocapa de moléculas sobre la muestra.

El método gravimétrico es el que se empleará para la determinación de la masa de gas adsorbida por la muestra, esto mediante una microbalanza, y los cálculos se realizan a partir de la ecuación BET:

$$S = (V \cdot A \cdot N \cdot (1 - (P/P_0))) / M$$

Donde:

S: área superficial (m<sup>2</sup>).

V: Volumen del gas adsorbido por la muestra a condiciones estándar (m<sup>3</sup>).

A: Número de Avogadro (6,02\*10<sup>23</sup> moléculas/gramo mol).

N: Área de la molécula del gas adsorbido (m<sup>2</sup>).

P: Presión del gas adsorbido a la temperatura de operación (atm).

$P_0$ : Presión parcial del gas adsorbido a condiciones estándar (atm).

M: Volumen molar del gas adsorbido a condiciones estándar ( $m^3$ ).

El gas adsorbido por la muestra es conocido como adsorbato y aunque pueden utilizarse diferentes adsorbatos, el más utilizado es el nitrógeno, ya que el uso de temperaturas bajas incrementa las débiles fuerzas de adsorción, lo cual facilita las medidas experimentales. <sup>(12)</sup>

### **3.12.3.- ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD)**

El análisis térmico diferencial cubre una serie de técnicas, mediante las cuales es posible determinar los cambios físicos y químicos de un material o de una mezcla de materiales, como una función de la temperatura y/o el tiempo.

Las muestras son calentadas mediante un programa de temperaturas, el cual logra controlarla dentro del rango de temperatura, entre la ambiente y la máxima temperatura que permite el equipo, pudiendo seleccionarse calentamientos, enfriamientos y etapas de temperatura constante.

Las señales obtenidas a través de estos procesos térmicos, revelan el comportamiento de estos materiales; es así como el ATD registra una diferencia de temperatura entre las muestras y un patrón de referencia totalmente conocido y nos orienta sobre la estabilidad térmica de la muestra.

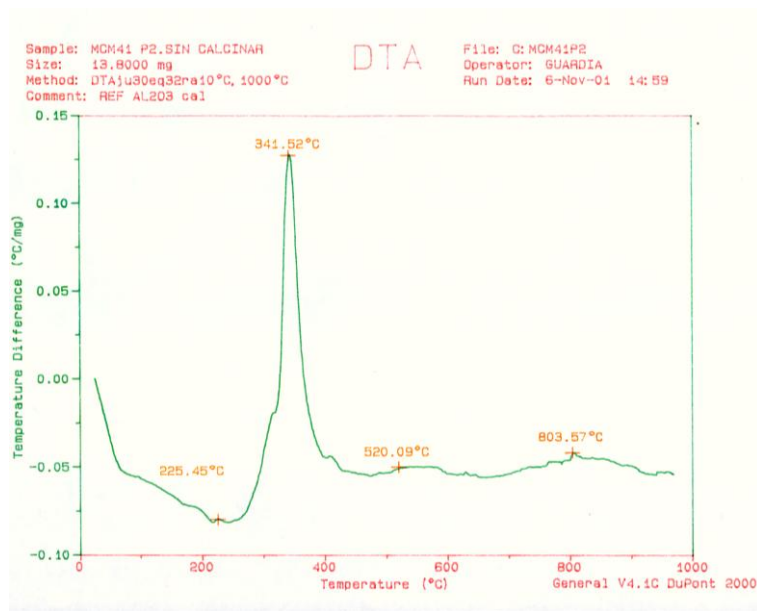


Figura N° 30: ATD de un tamiz mesoporoso MCM-41 sin calcinar.

#### 3.12.4.- ANALISIS QUIMICO POR ABSORCION ATOMICA

A través de esta técnica, se puede determinar la composición elemental del sólido. Es decir, podemos determinar la fórmula de malla del sólido utilizado.

El análisis químico por absorción atómica, se fundamenta en la aplicación de la Ley de Lambert-Beer, la cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Donde:

A: absorbancia.

b: espesor de la celda (cm).

c: concentración (g/l).

a: coeficiente de absortividad

### 3.12.5.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO (ATG)

El análisis termogravimétrico es el estudio de toda reacción que hace variar el peso de cualquier cuerpo, dentro de unas condiciones de presión donde la temperatura va subiendo proporcionalmente al tiempo.

La termogravimetría real es la asociación de la pesada continua de sustancias, que participan en una reacción dada, con una variación lineal de la temperatura de dicha sustancia en función del tiempo; cuando la temperatura de esta sustancia se mantiene constante obtenemos un caso particular de la termogravimetría real llamado termogravimetría isoterma.

Para la realización de un estudio termogravimétrico se debe tener presente que las sustancias sometidas a una pesada continua deben sufrir una variación de masa que permiten obtener una evolución termogravimétrica.

Las muestras son calentadas gradualmente lo que va generando una pérdida de peso en función de la temperatura, formándose una curva llamada termograma o curva de descomposición de la muestra que nos permite indagar sobre las temperaturas donde se presentan las pérdidas de masa. <sup>(16)</sup>

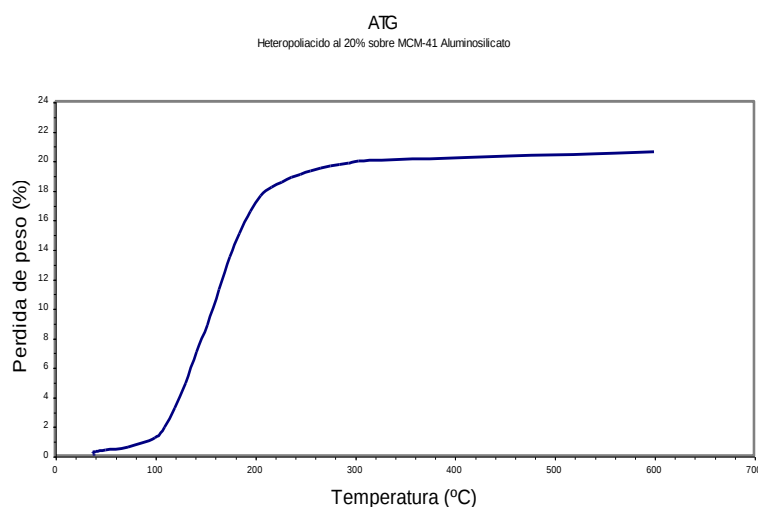


Figura N° 31: ATG de un catalizador heteropoliácido soportado sobre un mesoporoso MCM-41.

### **3.13.- TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE LA REACCION A ESTUDIAR**

#### **3.13.1.- CROMATOGRAFIA**

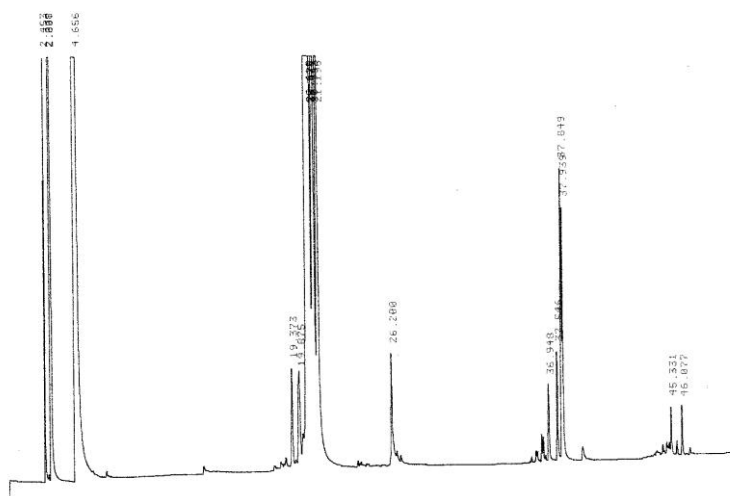
La cromatografía es un poderoso método de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia para el análisis químico, esta agrupa un conjunto importante y diverso de métodos, que permiten separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible de hacer por otros medios.

En las separaciones cromatograficas la muestra se desplaza con una fase móvil que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.<sup>(13)</sup>

La cromatografía se clasifica fundamentalmente de acuerdo al tipo de fase móvil y estacionaria, y por la clase de equilibrios implicados en la transferencia de los solutos entre las fases; por esto tenemos tres clases generales de cromatografía: Cromatografía de sólidos, Cromatografía de gases y Cromatografía de fluidos supercríticos.

La cromatografía de gases consiste en volatilizar la muestra e inyectarla en la cabeza de una columna cromatografía. La elusión se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de

La cromatografía de gas-líquido (GLC) será la que emplearemos en nuestro trabajo experimental, y esta se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte o una columna. <sup>(13)</sup>



64

## **CAPITULO II**

### **4.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En esta parte del trabajo se describen los diferentes procedimientos que se efectuaron para lograr la síntesis de los sólidos MCM-41(Si), MCM-41(Si/Al=25) y catalizadores heteropoliácidos soportados (HPW/MCM-41). Además se hablará sobre los diferentes análisis y pruebas a las que fueron sometidos dichos sólidos para su caracterización tanto química como física. De igual manera, se describirán los diferentes equipos empleados en cada una de las etapas de síntesis y caracterización de dichos sólidos.

#### **4.1.- Síntesis de los soportes mesoporosos del tipo MCM-41.**

##### **4.1.1.- Preparación de las mezclas de síntesis.**

La primera etapa para la obtención de los soportes del tipo MCM-41, es la preparación de la mezcla de síntesis. Para ello se siguió el procedimiento reportado por Hu Xucan y colaboradores<sup>(12)</sup>, ya que el mismo permite obtener sólidos del tipo MCM-41 con un diámetro de poro superior a los 60Å.

En la preparación de la mezcla de síntesis de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) se emplearon las relaciones molares entre los reactivos, mostrados en la tabla N° 14.

Tabla N° 14: Relaciones molares entre los reactivos, empleadas en la mezcla de síntesis de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al).

|                            | Reactivos utilizados                                                                                                                                                           | Relación molar |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>Fuente de silicio</b>   | Aerosil 200                                                                                                                                                                    | 1              |
| <b>Surfactante</b>         | Bromuro de cetiltrimetilamonio.<br>C <sub>16</sub> TAB (CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Br)<br>Peso molecular: 364,46 gr/mol | 0,28           |
| <b>Agente orientador</b>   | Hidróxido de tetraetilamonio.<br>TEAOH (C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> NO)<br>Densidad: 1.02 gr/ml<br>Pureza: solución al 25% en agua                                          | 0,21           |
| <b>Fuente de aluminio*</b> | Sulfato de aluminio<br>(Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O).                                                                                  | 25             |

\*Empleado únicamente para la síntesis del soporte MCM-41(Si/Al)

Los pasos seguidos para la preparación de las mezclas de síntesis del MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al), fueron los siguientes:

- Se pesaron 14 g de C<sub>16</sub>TAB, que fueron añadidos a 60 g de agua destilada.
- La solución resultante se mezcló con el TEAOH.
- Mientras las mezclas de síntesis eran calentadas y agitadas. A la mezcla correspondiente al MCM-41(Si) se le agregó gradualmente pequeñas porciones de Aerosil 200, mientras que a la mezcla de síntesis del MCM-41(Si/Al) se le agregó una mezcla de Aerosil 200 y sulfato de aluminio. Luego de haber añadido todo el agente mineralizante se continuo con la agitación y calentamiento, hasta que la mezcla se homogenizó lo cual se logro una vez que la solución inicialmente turbia se aclaró completamente.

#### 4.1.2.- Tratamiento hidrotérmico.

Las mezclas de síntesis resultantes se sometieron a tratamiento hidrotérmico, en autoclaves autógenos de acero inoxidable a temperatura de 150 °C por un periodo de 48 horas.

En la figura N° 33 se muestran los reactores autógenos en los cuales se llevaron a cabo el tratamiento hidrotérmico de las mezcla de síntesis. Estos reactores constan de una camisa interna de teflón con tapa del mismo material, en cuyo interior se colocó la mezcla de síntesis. La camisa interna con su tapa se colocó en el interior del cilindro de acero inoxidable que posee una tapa atornillada del mismo material, la cual sella herméticamente al reactor.



Figura N° 33: Reactores hidrotérmicos.

#### 4.1.3.- Lavado y filtrado de los productos de síntesis.

Una vez finalizado el tratamiento hidrotérmico, se removieron de los autoclaves, los productos de síntesis. Para su posterior filtrado y lavado con agua destilada, lo cual se realizó en el filtro secador mostrado en la figura N° 34. La finalidad de este procedimiento es la de eliminar la mayor cantidad de surfactante presente en el producto.



Figura N° 34: Filtro secador.

El equipo empleado para el lavado y filtrado de los productos de síntesis esta compuesto por un embudo Buchner, el cual se encuentra conectado a un kitasato, al que se le añadieron unas gotas de nitrato de plata, que se emplea como indicador de la presencia del surfactante (Bromuro de cetiltrimetilamonio) en la solución recolectada, ya que el nitrato de plata reacciona con el bromuro presente en el surfactante formando AgBr, que es un sólido blanco que causa la turbidez a dicha solución.

El proceso de lavado y filtrado de los productos se repitió hasta que se obtuvo una solución traslúcida en presencia del indicador, lo cual implica que la muestra no contenía bromuro libre que pudiera ser eliminado mediante este procedimiento.

#### **4.1.4.- Extracción continua con etanol.**

Los sólidos anteriormente filtrados y lavados, se sometieron al proceso de extracción continua con etanol, esto con la finalidad de eliminar cualquier traza de surfactante que pudiera permanecer en ellos. El equipo empleado para tal propósito es el mostrado en la figura N° 35.



Figura N° 35: Equipo de extracción continua con etanol.

El equipo para la extracción continua con etanol, consta de un balón dentro del cual se carga el etanol. El etanol presente en el balón es calentado por una plancha hasta que llega a ebullición, el vapor producido pasa a un condensador, donde el etanol condensado cae a un filtro que contiene al sólido, llevándose a cabo la extracción del surfactante presente en la misma. El etanol con surfactante disuelto cae al balón donde comenzará de nuevo el proceso.

El ciclo de extracción se considera finalizado en el momento que la coloración amarillenta de la solución de surfactante en etanol, no varía. En los casos donde la coloración de la solución fue de un amarillo intenso, se volvió a cargar el balón con etanol fresco para repetir el proceso, previendo el hecho de haber alcanzado la saturación del etanol con surfactante.

Los sólidos resultantes del proceso de extracción continua con etanol, se secaron en la estufa a una temperatura de 80°C.

#### 4.1.5- Calcinación de los sólidos.

Una vez extraído la mayor cantidad del surfactante en los sólidos, estos se sometieron a un proceso de calcinación, con el propósito de eliminar cualquier residuo de surfactante y/o agente orientador presente en ellas. Para prevenir algún posible daño en la estructura de los sólidos al momento de su calcinación, se siguió el protocolo de calcinación mostrado en la figura N° 36.

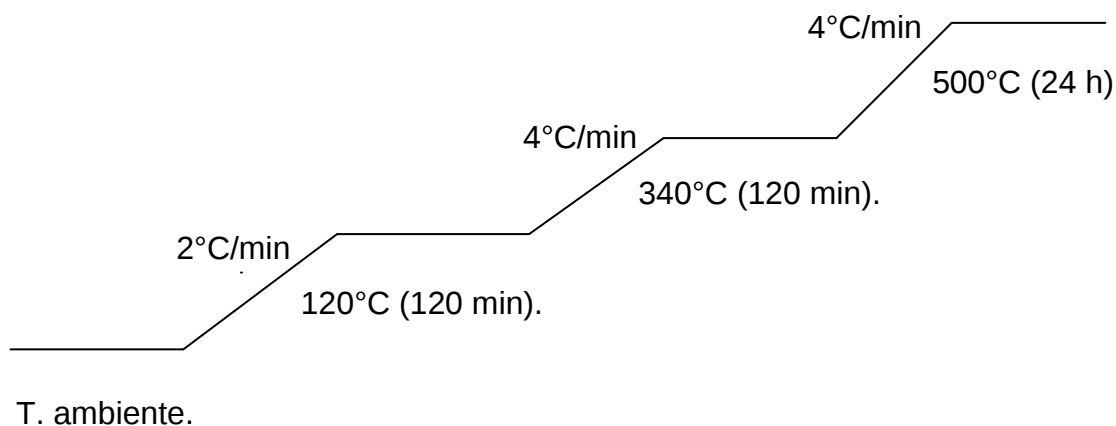


Figura N° 36: Protocolo de calcinación.

En la figura N° 37 se presenta las etapas de las cuales consta el proceso de calcinación, y las mismas se explican a continuación:

- Inicialmente se cargó el reactor de calcinación con la muestra. Luego el reactor cargado se instaló en el horno de calcinación.
- Posteriormente al reactor se le instalaron en ambos extremos, las mangueras de circulación de gas. El gas empleado inicialmente fue  $N_2$ , ya que al ser un gas inerte, la salida del surfactante presente en el sólido ocurre paulatinamente, esto debido a la descomposición por etapas del surfactante<sup>(4)</sup>. Mientras que al emplear aire como gas circulante, se producen reacciones exotérmicas que vienen acompañadas por pérdidas de peso, atribuidas a la salida abrupta de moléculas de surfactante en la estructura del sólido, provocando daños en la misma.
- El flujo de  $N_2$  al reactor de calcinación se reguló mediante un rotámetro, a un flujo de 110 ml/min.
- Luego siguiendo los pasos del protocolo de calcinación se calentó la muestra hasta 120°C, empleando una rata de calentamiento de 2°C/min, manteniéndose a esta temperatura por un periodo de 2 horas.
- Posteriormente se siguió calentando la muestra a una rata de calentamiento de 4°C/min hasta que alcanzó los 340°C, a esta temperatura se mantuvo durante 2 horas.
- Seguidamente se cambió el gas de circulación, inicialmente  $N_2$  por aire, ya que a esta temperatura se ha eliminado la mayoría del surfactante presente en el sólido. Reduciéndose al mínimo las posibilidades de daños en la estructura del sólido, debido a la eliminación de los restos de surfactante.

- Se mantiene el flujo de aire a 110 ml/min.
- Finalmente se calentó la muestra hasta 500°C con una rata de calentamiento de 4°C/min , manteniéndose a esta temperatura por 24h.

En la figura N° 37 se muestra el horno de calcinación, el cual consta de un controlador de temperatura, que nos permitió programar las rampas de calentamiento de los sólidos. Además posee una termocupla que indica la temperatura del sólido dentro del reactor.

Los gases empleados en el proceso de calcinación fueron provistos por un compresor de aire, y por una bombona de Nitrógeno ( $N_2$ ), estas corrientes de gases se hacen pasar a través de filtros secadores antes de entrar a reactor.

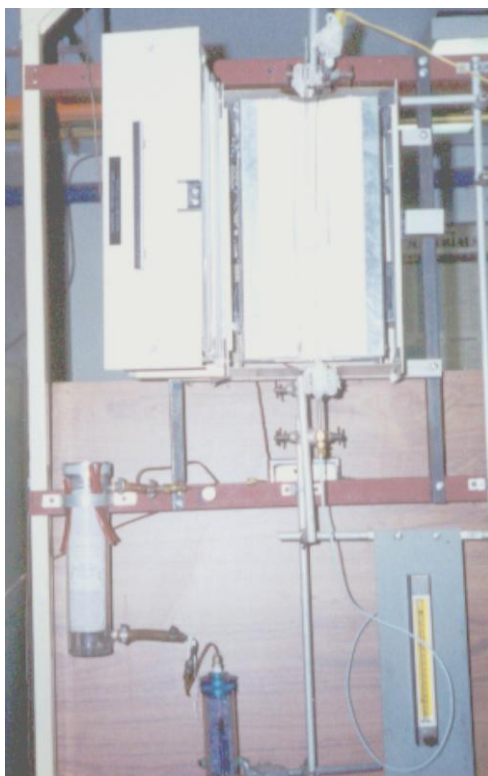


Figura N° 37: Horno de calcinación.

#### **4.2.- Síntesis de los catalizadores heteropoliácidos (HPW/MCM-41).**

Para la preparación de catalizadores heteropoliácidos con cargas del 20%, 40% y 60% de (HPW), se siguió el protocolo de impregnación publicado por Blasco T. y colaboradores<sup>(10)</sup>. Por lo que se prepararon soluciones de HPW a distintas concentraciones, las cuales se añadieron a las correspondientes porciones de soporte, empleándose una relación de 10ml de solución de HPW por cada gramo de soporte.

- Las mezclas resultantes se colocaron en una plancha de calentamiento a 60°C con agitación continua hasta sequedad total de los sólidos.
- Luego se colocaron en la estufa a 100°C durante 24 horas, para así eliminar cualquier resto de humedad presente en ellos.

#### **4.3.- Caracterización Físico-química de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) y de los catalizadores heteropoliácidos soportados (HPW/MCM-41).**

##### **4.3.1.- Análisis químico por absorción atómica.**

El análisis químico por absorción atómica, nos permitió determinar la relación Si/Al en el soporte MCM-41(Si/Al). El análisis de Al se hizo por la técnica de absorción atómica empleando una lámpara de cátodo hueco de Al, con llama de óxido nítrico y acetileno. Marca Elmer. Modelo 3100. Bajo las siguientes condiciones:

- Rendija: 0,7 nm.
- Longitud de onda: 396,2 nm.
- Sensibilidad: 1,1 mg/l.
- Rango lineal: 150 mg/l

#### **4.3.2.- Difracción de rayos X.**

Una vez sintetizados los soportes, se les practicó la técnica de difracción de rayos X, con el objeto de comprobar, la obtención de tamices mesoporosos con estructura MCM-41, mediante la comparación de los difractogramas obtenidos con patrones publicados en estudios anteriores. Por otro lado, a través de esta técnica se pudo determinar un valor aproximado del tamaño de poro de los soportes.

A cada uno de los catalizadores sintetizados, también se les aplicó la técnica de difracción con rayos X, para determinar si la fase soportada (HPW), se había distribuido uniforme a lo largo de la superficie del soporte ó por el contrario se había aglomerado dando lugar a la aparición de una fase cristalina, lo cual implicaría el bloqueo total de los poros del soporte.

Para la obtención de los difractogramas se empleó un difractómetro marca Phillips, modelo 1730, equipado de un tubo de cobre con  $\lambda_{\text{K}\alpha}=1.5405 \text{ \AA}$  y filtro de níquel. Bajo las siguientes condiciones de operación.

- Voltaje: 40Kv.
- Intensidad de corriente: 22.5mA.
- Velocidad del Goniometro:  $0,02^\circ \text{ } 2\theta/\text{seg.}$
- Ventana: 0,2 mm.
- Angulo de inicio:  $1^\circ$
- Angulo final:  $5^\circ$

#### **4.3.3.- Análisis del Área Superficial por BET.**

Con la finalidad de evaluar la capacidad de adsorción y superficie disponible para fines catalíticos se determinó el área superficial específica de los soportes y catalizadores sintetizados.

Para realizarles dicho análisis a los sólidos, estos fueron previamente calentados a 200 °C haciéndoles pasar una mezcla de gases ( $\text{He}+\text{N}_2$ ), para asegurar su desgasificación y la desorción del agua. Posteriormente los sólidos se dejaron enfriando a temperatura ambiente.

Luego la temperatura de los sólidos se hizo descender hasta  $-196^\circ\text{C}$  con nitrógeno líquido. A esta temperatura se realizó la inyección de nitrógeno al sólido, el cual se distribuye dentro de su estructura, formando una monocapa en la superficie de este, a partir de la cual el equipo determina el área superficial, siguiendo el método de un solo punto (ecuación BET).

El equipo empleado para la determinación del área superficial específica de las muestras, es el indicado en la figura N° 38. Manufacturado por la casa Micromeritics, modelo FlowSorb II 2300.



Figura N° 38: Analizador del área superficial

#### 4.3.4.- Análisis térmico diferencial y Análisis Termogravimétrico.

El análisis térmico diferencial (ATD) y el análisis termogravimétrico (ATG) se les practicó a cada uno de los soportes sintetizados antes y después de su calcinación, y también a todos los catalizadores (HPW/MCM-41) sintetizados.

Los análisis térmicos practicados a los soportes antes de su calcinación se realizaron con la finalidad de determinar las temperaturas a la cuales se producían cambios en la estructura del soporte debido a la salida de humedad y de agentes orgánicos como surfactante o agente orientador. Y de esta manera comprobar la conveniencia de la aplicación del protocolo de calcinación, que permitirá la eliminación completa de estos agentes, conservando de la mejor manera la estructura del soporte.

Por otra parte, los análisis térmicos realizados a los soportes calcinados y catalizadores (HPW/MCM-41) nos permitieron conocer la estabilidad térmica de dichos sólidos.

Para la obtención de los análisis térmicos se empleó el equipo marca TA instruments, modelo DSC 910 (Differential Scanning Calorimeter 1600 DTA), el cual se muestra en la figura N° 39.



Figura N° 39: Analizador térmico.

#### 4.3.5.- Test Catalítico.

Para probar la actividad catalítica de los catalizadores heteropoliácidos HPW/MCM-41(Si) y HPW/MCM-41(Si/Al=25) se empleó la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno. En la que la fuerza ácida del HPW promueve la protonación del doble enlace del 1-dodeceno, dando lugar al ion carbonio. El cual al efectuar un ataque electrofílico sobre el anillo aromático conduce a la formación de los productos monoalquilados, por otro lado si el ataque electrofílico del ion carbonio ocurre sobre otra olefina dará lugar a los productos de condensación del 1-dodeceno (dimeros, trimeros, etc.)

Justamente antes de la corrida de la reacción, se deben activar los catalizadores a una temperatura de 100 °C durante 24 horas. Esto con la finalidad de eliminar cualquier traza de humedad presente en ellos. Ya que la presencia de humedad en ellos podría causar una disminución en su actividad catalítica, debido a que moléculas de agua podrían ocupar sitios ácidos que deberían ser aprovechados por las moléculas de reactivo.

En la tabla N° 15 se muestran las cantidades de reactivos utilizados para la corrida de la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

Tabla N° 15: Reactivos usados en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

| Reactivos                                                 | Propiedades                                                          | Cantidad empleada |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Tolueno (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ): | Pureza:99,5%<br>Densidad:0,866 gr/ml<br>Peso molecular:92,13 gr/mol. | 14,5ml            |
| 1-Dodeceno (C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> ):            | Pureza: 95%<br>Densidad: 0,758 gr/ml<br>Peso molecular: 168 gr/mol.  | 10ml              |

Las condiciones a las cuales fue llevada a cabo la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno se muestran a continuación en la Tabla N° 16.

Tabla N° 16: Condiciones a las cuales se llevo a cabo la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

|                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| <b>Temperatura</b> | 90°C               |
| <b>Presión</b>     | Atmosférica        |
| <b>Agitación</b>   | Continua a 125 rpm |
| <b>Duración</b>    | 6 horas            |

El sistema del reactor catalítico mostrado en la figura N° 40, esta conformado por una plancha de calentamiento, la cual le suministra calor a un recipiente de aceite (baño termostatado), en el que se sumerge un balón de dos bocas de 125 ml, el cual se cargaron los 14,5 ml de benceno, 10 ml de 1-dodeceno, 0.5gr de catalizador previamente activado, agitador magnético y 5 perlas de ebullición.

En la boca superior del balón se conecto un condensador para evitar la pérdida de productos y reactivos por evaporación.

La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo constante a 90 °C, empleando para ello un termómetro de contacto que manipula a un relays de thyristor que acciona a la plancha de calentamiento, si la temperatura aumenta o disminuye ligeramente.

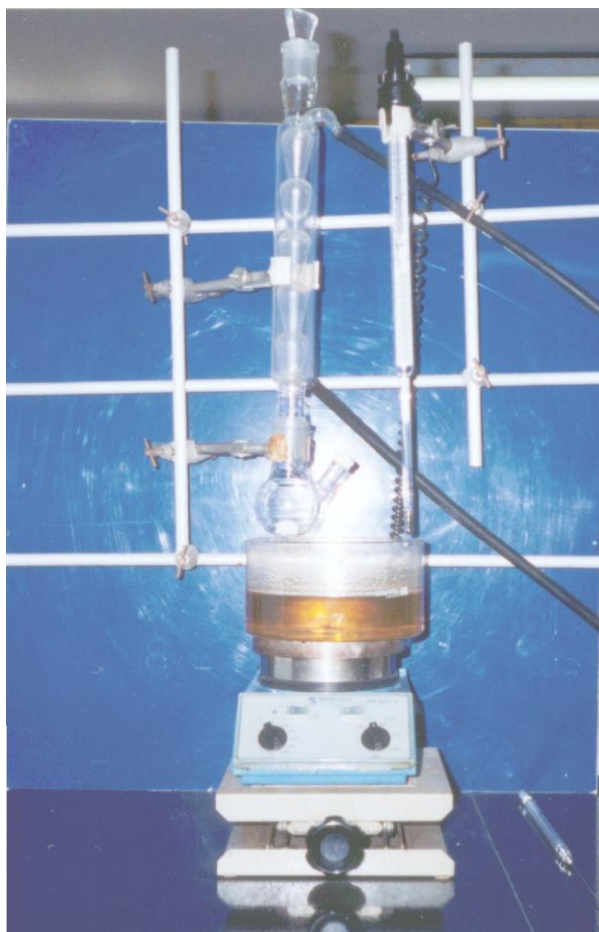


Figura N° 40: Reactor catalítico.

Durante la corrida de la reacción, se tomaron con una jeringa muestras de 0.5 ml de la mezcla de reacción. Durante la primera hora de reacción se tomaron muestras a intervalos de 10 minutos, luego durante la segunda hora de reacción se tomaron cada 30 minutos y posteriormente cada hora hasta alcanzar las 6 horas de reacción.

Las muestras se colocaron en portamuestras que contenían 0.5 ml de triclorometano que posteriormente se colocaron en el refrigerador, todo esto para evitar la pérdida de muestra por evaporación, ya que estas eran muy volátiles.

#### 4.3.5.1.- Análisis Cromatográfico.

Con la finalidad de separar los productos y reactivos y conocer los porcentajes en peso de los mismos en la muestras tomadas a lo largo de la corrida de la reacción, se les practicó un análisis cromatográfico que se llevó a cabo en un cromatógrafo marca Hewlett Packard (HP), modelo 5890, serie II, provisto de un detector de ionización a la llama y una columna capilar de CPSIL-5CB de 50 metros de longitud. El cromatógrafo tiene un integrador HP 3395 acoplado que nos permite obtener el cromatograma, es decir el registro de cada pico correspondiente a los componentes de la mezcla inyectada al cromatógrafo, de productos y reactivos no convertidos y al mismo tiempo permite obtener la composición de esta mezcla. Figura N° 41.



Figura N° 41: Cromatógrafo.

Las condiciones a las cuales se realizaron los análisis cromatográfico de las muestras, fueron las siguientes:

- Temperatura del inyector: 280 °C.
- Programa de temperatura del horno: Inicialmente se mantuvo a 35 °C durante 6 min, luego se incremento a una rata de 5 °C/min hasta llegar a 280 °C, en donde permaneció por espacio de 10 min.
- Temperatura del detector: 280 °C.
- Tiempo de equilibrio: 0,5 min.
- Presión de la columna capilar: 10 psi.
- Relación de división de flujo: 1 a 100.

## **CAPITULO III**

### **5. RESULTADOS Y DISCUSION**

#### **5.1.- Caracterización Físico-química de los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) y de los catalizadores heteropoliácidos soportados (HPW/MCM-41).**

Una vez sintetizados los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al) y los catalizadores heteropoliácidos soportados del tipo (HPW/MCM-41), fueron caracterizados por las técnicas descritas en el capítulo anterior. Los resultados de esta caracterización físico-química se muestran a continuación.

##### **5.1.1.- Análisis Químico.**

El análisis químico realizado para el soporte MCM-41(Si/Al) por absorción atómica nos arrojó un contenido de Al de 2,3%, lo cual nos permitió determinar que el soporte MCM-41(Si/Al) tiene una relación de Si/Al =25, tal como se deseaba preparar.

##### **5.1.2.- Difracción de rayos X.**

En la figura N°42 se muestra el difractograma correspondiente al soporte MCM-41(Si) después de calcinado, el cual exhibe las bandas características de este tipo de sólido, adjudicadas a los planos 100, 110 y 200 de la estructura hexagonal del mismo. La ausencia de otros picos en el difractograma nos indica que se ha obtenido un sólido puro.

La banda correspondiente a la reflexión 100 no se ve bien definida ya que a ángulos  $2\theta$  tan bajos (entre  $1^\circ$  y  $2^\circ$ ) se ve enmascarada por la caída de línea de base inherente al aparato usado, sin embargo en el difractograma se ha trazado con una

línea punteada, la apariencia posible de esa banda, si se hubiera tomado el difractograma con otro aparato, especializado en R-X de bajos ángulos.

A partir de la banda 100 se pudo determinar un diámetro de poro promedio  $a_0=70,8 \text{ \AA}$  (ver anexo2). Con este diámetro de poro se espera un área superficial cercana a  $800 \text{ m}^2/\text{g}^{(4)}$ . Las bandas que presenta el difractograma son de baja intensidad y un tanto ensanchadas lo que nos hace pensar en una pérdida del ordenamiento inicial, provocado por la calcinación a la cual fue sometido el sólido. Es bien sabido que estos sólidos al ser calcinados pueden sufrir una destrucción parcial de su estructura y ordenamiento, por la salida brusca de vapores de surfactante y agua que se encuentran ocluidas en los poros del soporte, lo que conlleva a la pérdida del ordenamiento presentado antes de la calcinación.<sup>(4)</sup>

Para el sólido MCM-41(Si/Al=25), la destrucción parcial de la estructura es evidenciada con mayor claridad dado que su difractograma después de la calcinación no presenta las bandas características.

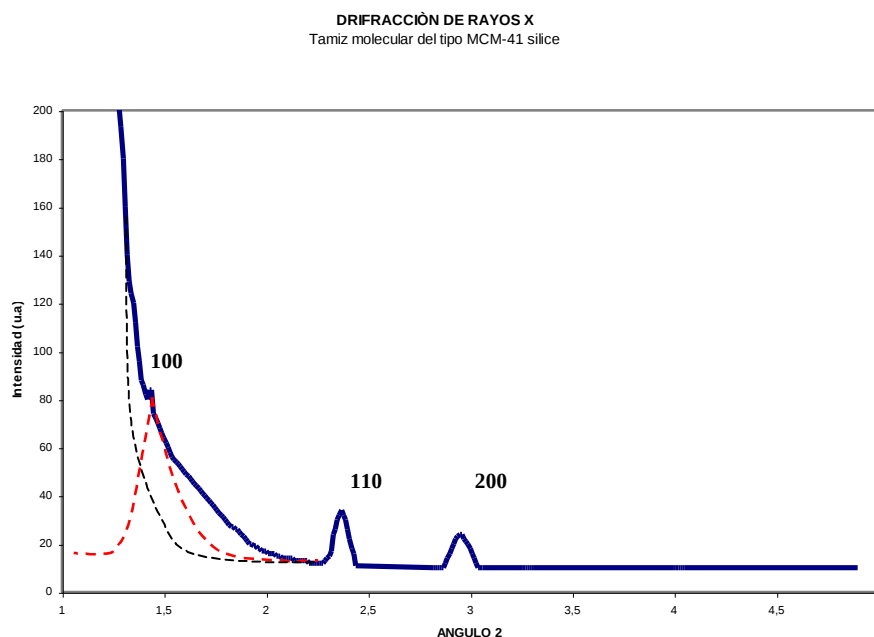


Figura N° 42: Patrón de difracción de rayos X del soporte MCM-41(Si) calcinado a  $500^{\circ}\text{C}$  obtenido a bajo ángulo ( $1-5^{\circ}$ ) a una velocidad de  $0,02^{\circ}/\text{s}$ .

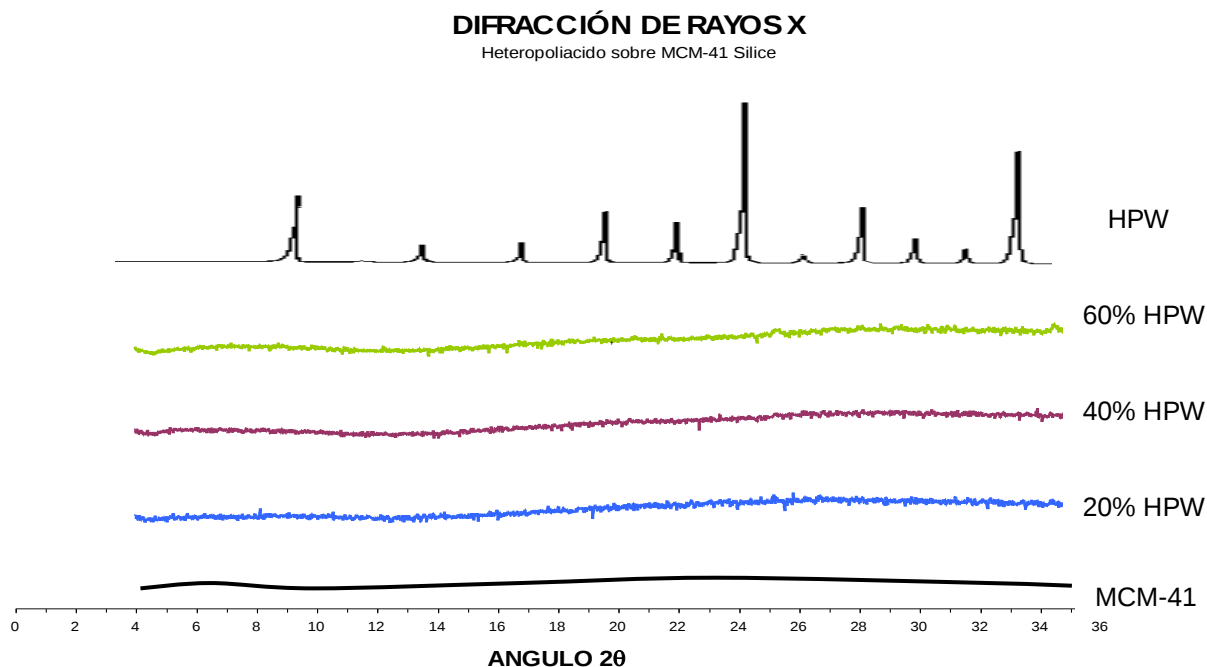


Figura N° 43: Difracción de rayos X de los catalizadores superácidos soportados sobre MCM-41(Si).

En la figura N° 43 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los catalizadores HPW/MCM-41(Si) a cargas del 20%, 40% y 60% de HPW, para el soporte MCM-41(Si) y para el HPW. Si se comparan los patrones de difracción de los catalizadores con el del heteropoliácido cristalino, se observa que en ninguno de ellos aparecen las bandas o picos que indique la aparición de una fase cristalina, lo que demuestra que la fase soportada se encuentra totalmente dispersa a lo largo de la superficie del soporte MCM-41(Si), aún en catalizadores con cargas tan altas como el 60% de HPW.

Resultados obtenidos por I.V. Kozhevnikov et al<sup>(7)</sup>, al sintetizar y caracterizar catalizadores heteropoliácidos soportados sobre MCM-41(Si) con cargas del 10%, 20%, 30%, 40%, 50% y 70%p/p de HPW, muestran la aparición de abultamientos en los patrones de difracción de los catalizadores con cargas tan bajas como el 20% de HPW, esto como consecuencia de aglomeración de HPW en la superficie del soporte, estos

abultamientos al aumentar la carga a 30%, 40% y 50%p/p se van haciendo cada vez más definidos y para el catalizador con cargas del 70%p/p de HPW se observaron las bandas correspondientes a la fase cristalina del heteropoliácido.

La diferencia entre los resultados reportados por I.V. Kozhevnikov et al<sup>(7)</sup>, y los obtenidos en nuestro trabajo se deben principalmente al método de síntesis del soporte MCM-41(Si), ya que ellos empleando el procedimiento de síntesis publicado por Beck y colaboradores<sup>(3)</sup>, obtuvieron soportes del tipo MCM-41(Si) con diámetro de poro de 32 Å y área superficial específica de 1200 m<sup>2</sup>/g, mientras que en este trabajo se ha usado el procedimiento reportado por Xucan Hu y colaboradores<sup>(12)</sup>, con el que se obtuvo un soporte MCM-41(Si) con diámetro de poro probable de 70 Å. Esta diferencia en el diámetro de poro permitió la incorporación uniforme del HPW al soporte MCM-41, sin que se llegaran a dar aglomeraciones de HPW que dieran lugar a la formación de una fase cristalina.

Al igual que en los patrones de difracción de los catalizadores HPW/MCM-41(Si), en los patrones de los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) no se observa la aparición de fase cristalina, lo que indica también, una distribución uniforme del HPW en el soporte MCM-41(Si/Al=25).

### **5.1.3.- Determinación del área superficial por BET.**

A continuación se muestran los resultados obtenidos por la determinación del área superficial de los soportes MCM-41(Si), MCM-41(Si/Al=25) y de los catalizadores heteropoliácidos soportados sobre estos.

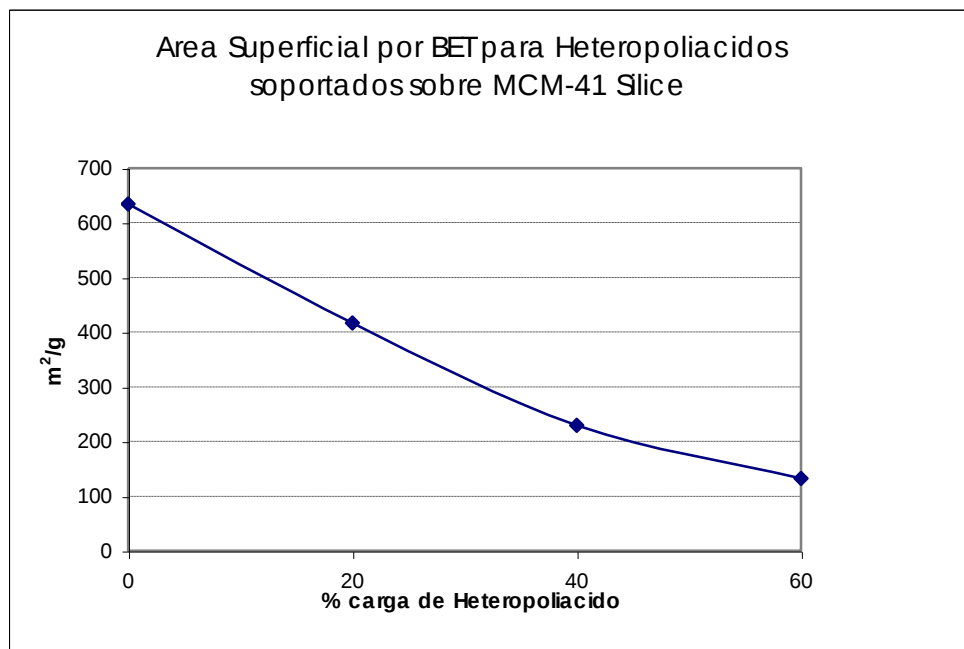


Figura N° 44: Determinación del área superficial por BET del soporte MCM-41(Si) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este.

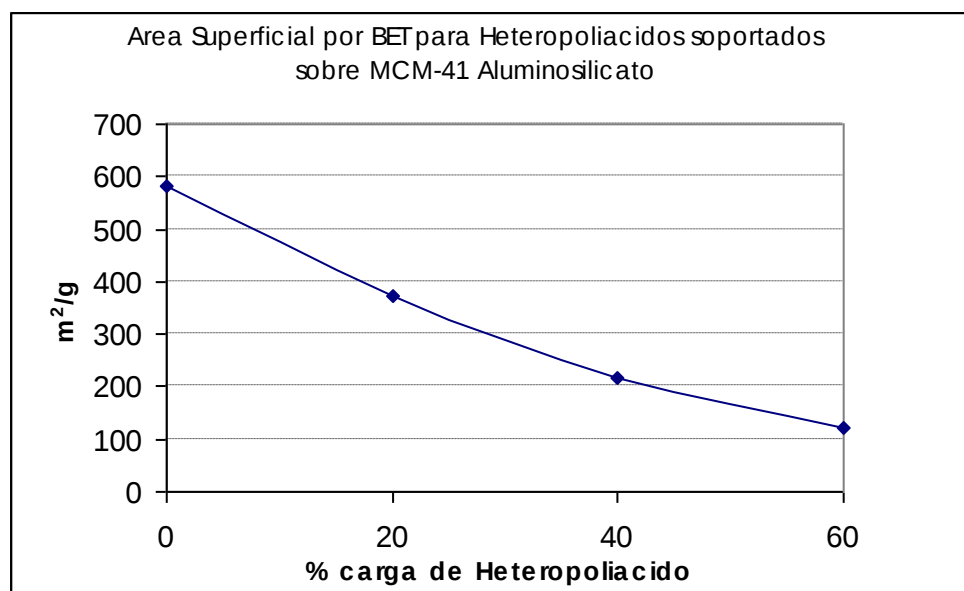


Figura N° 45: Determinación del área superficial por BET del soporte MCM-41 (Si/Al=25) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este.

En las figuras N° 44 y 45 se pueden ver las variaciones en el área superficial en función de la carga de HPW en los catalizadores. Como era de esperarse al aumentar la carga de heteropoliácido el área superficial de los catalizadores disminuye, desde un valor de 635 m<sup>2</sup>/g para el soporte MCM-41(Si) hasta 132 m<sup>2</sup>/g para el catalizador con carga de 60%p/p de HPW, y de 583 m<sup>2</sup>/g para el soporte MCM-41(Si/Al=25) hasta 123 m<sup>2</sup>/g para el catalizador con 60%p/p de HPW soportado, tal como se reporta en las tablas N° 17 y 18 respectivamente. Esta disminución en el área superficial de los catalizadores puede atribuirse a que el HPW se distribuye sobre la superficie original del soporte y a medida que aumenta la cantidad de HPW, este se coloca sobre el soporte en capas consecutivas ocasionándoles una disminución en el diámetro de poro y por ende del área superficial específica. En las gráficas puede verse una tendencia del área superficial a hacerse constante a medida que aumenta la cantidad de HPW en el catalizador, lo cual apoya la hipótesis de que los poros del soporte están siendo bloqueados por capas sucesivas de HPW que se depositan sobre la superficie del mismo, lo que parece indicar que el área superficial externa del soporte tiende hacia valores cercanos a los 120-130 m<sup>2</sup>/g.

Tabla N° 17: Porcentaje de pérdida de área superficial del soporte MCM-41 (Si) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este.

| <b>% Carga</b> | <b>Área Superficial<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>% Pérdida de<br/>Área</b> |
|----------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| 0              | 635                                           |                              |
| 20             | 417                                           | 34                           |
| 40             | 230                                           | 45                           |
| 60             | 132                                           | 43                           |

Tabla N° 18: Porcentaje de pérdida de área superficial del soporte MCM-41 (Si/Al=25) y de los catalizadores superácidos soportados sobre este

| <b>% Carga</b> | <b>Área Superficial<br/>(m<sup>2</sup>/g)</b> | <b>% Pérdida de<br/>Área</b> |
|----------------|-----------------------------------------------|------------------------------|
| 0              | 583                                           |                              |
| 20             | 373                                           | 36                           |
| 40             | 218                                           | 42                           |
| 60             | 123                                           | 44                           |

Por otra parte al comparar los valores mostrados en las tablas N° 17 y 18 se observa que el área superficial de los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si/Al=25) es siempre menor a la de los catalizadores soportados sobre MCM-41 (Si), para cargas iguales de HPW. Esto se debe a los efectos provocados por la sustitución isomórfica del silicio por aluminio en la estructura del soporte MCM-41, lo cual produce una disminución en su diámetro de poro y un aumento en la fragilidad de su estructura, causando que el arreglo hexagonal, se pierda en gran medida<sup>(16)</sup>, lo cual se pudo corroborar por DRX, como se mencionó en la sección anterior.

De los valores reportados en las tablas 17 y 18, observamos que a medida que se les incorpora cantidades iguales de HPW a ambos soportes, los porcentajes de pérdida de área superficial específica en ambos sólidos son muy similares. Esto apoya aun más la tesis de que la distribución del HPW se va haciendo en capas uniformes sobre la superficie de los soportes y que los mismos soportes mantienen en gran medida una estructura regular ordenada.

#### 5.1.4.- Análisis térmico diferencial y análisis Termogravimétrico.

Los análisis térmicos diferenciales practicados a los sólidos MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al=25) sin calcinar, se muestran en las figuras N° 46 y 47. Dichos análisis nos permitieron seleccionar un protocolo de calcinación que ayudaría a conservar la mayor parte del ordenamiento hexagonal característico de este tipo de sólidos.

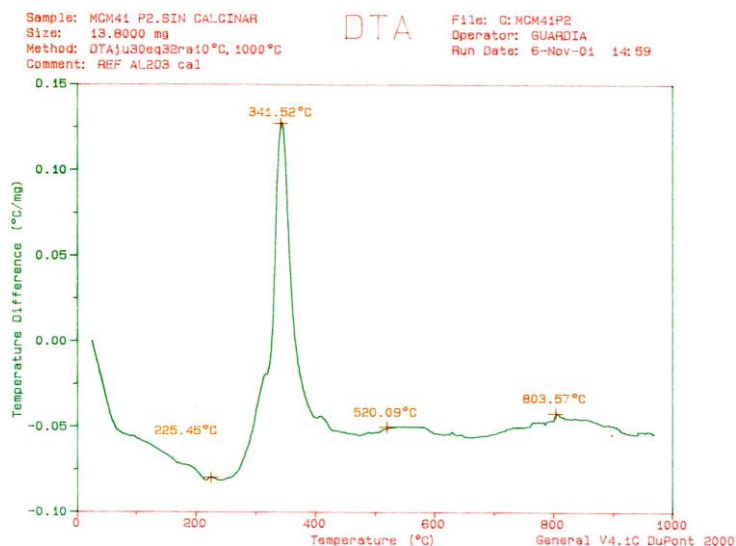


Figura N° 46: Análisis térmico diferencial del soporte mesoporoso MCM-41(Si) sin calcinar.

En la figura N° 46 se muestra el análisis térmico diferencial practicado al soporte mesoporoso MCM-41(Si) sin calcinar, donde resalta un pico exotérmico correspondiente a una temperatura de 341 °C, que se atribuye a la salida abrupta del surfactante y/o agente orientador ocluido dentro de la estructura del soporte, provocando posibles daños a esta.

Por tal razón, los soportes sintetizados además de ser sometidos a procesos de filtrado, lavado con agua destilada y de extracción continua con etanol, se les somete a un proceso de calcinación, con la finalidad de eliminar completamente la presencia de agente orientador y/o surfactante en su estructura. Sin embargo si estos sólidos son expuestos a incrementos de temperatura sin control, pueden sufrir

cambios en su estructura, por lo que se debe aplicar un protocolo de calcinación que tome en cuenta el resultado del análisis térmico diferencial, y de esa manera evitar la pérdida del arreglo hexagonal en la estructura del soporte. Es así como los sólidos primero se calentaron lentamente bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>, para evitar la formación de productos de oxidación de los compuestos orgánicos, y de esta forma se fueron desalojando poco a poco estos compuestos por el barrido del gas y el calentamiento lento hasta 340 °C. Luego de haber eliminado la mayor parte de ellos, se hizo el cambio a una atmósfera de aire con lo cual se completó la oxidación y salida de los compuestos orgánicos remanentes de la estructura de los sólidos, hasta alcanzar una temperatura de 500°C, causando de esta manera el menor daño a la estructura y preservando el arreglo hexagonal de la misma.

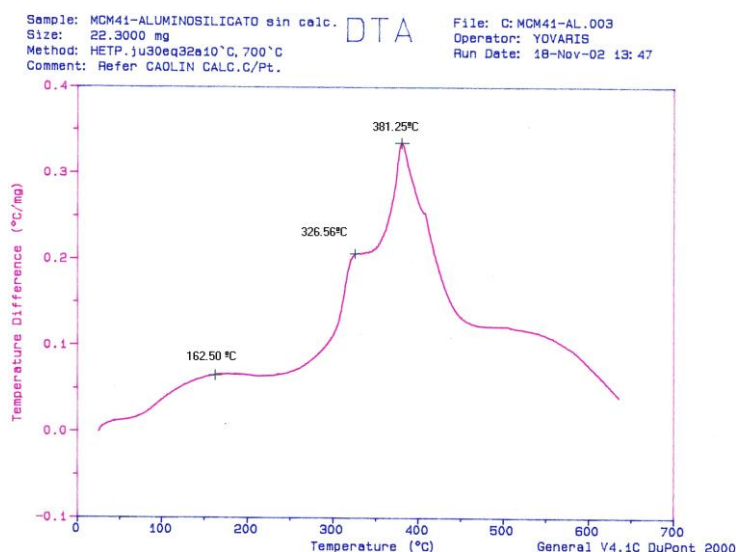


Figura N° 47: Análisis térmico diferencial del soporte MCM-41 (Si/Al=25) sin calcinar.

En la figura N° 47 se muestra el análisis térmico diferencial del soporte MCM-41(Si/Al=25) sin calcinar. Este análisis muestra la salida de surfactante y/o agente orientador de la estructura del soporte, con un gran pico exotérmico que alcanza su máximo a 381°C. Se observan diferencias en cuanto a la salida del surfactante con respecto al soporte MCM-41(Si), lo cual puede indicar que la

presencia del aluminio en el soporte cambia el patrón de comportamiento, ya que es sabido que los átomos de aluminio afectan la fuerza de los enlaces entre la superficie hidrofílica de la micela y las especies aniónicas presentes en el producto de síntesis del soporte.<sup>(2)</sup>

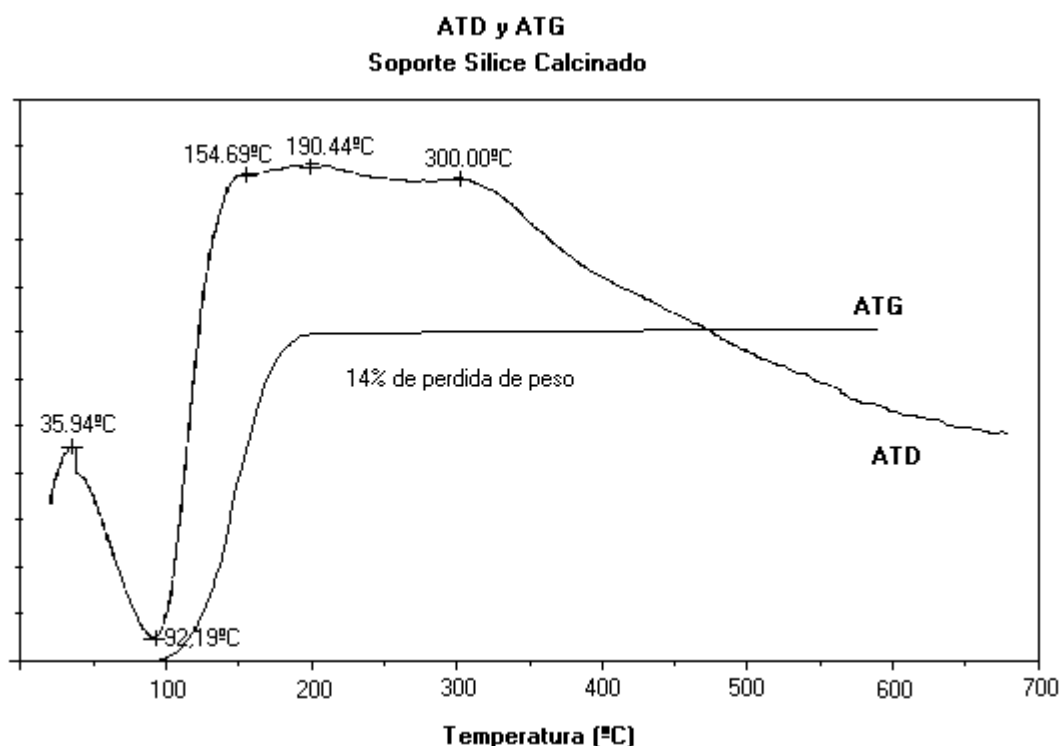


Figura N° 48: Análisis Térmico del soporte mesoporoso MCM-41 (Si) calcinado.

En la figura N° 48 se presenta el análisis térmico del soporte MCM-41(Si) calcinado, donde se pueden observar las variaciones en el diferencial de temperatura y la pérdida del 14% de peso, a temperaturas cercanas a los 100°C, lo cual manifiesta la presencia de humedad en los soportes, que fue desapareciendo a medida que aumentaba la temperatura del soporte, hasta alcanzar los 130°C aproximadamente.

En los análisis térmico diferencial y termogravimétrico realizados al soporte MCM-41(Si/Al=25) calcinado, se observó el mismo comportamiento mostrado en los

análisis del soporte MCM-41(Si) calcinado. Lo que confirma también la presencia de humedad, en el soporte MCM-41(Si/Al=25) calcinado.

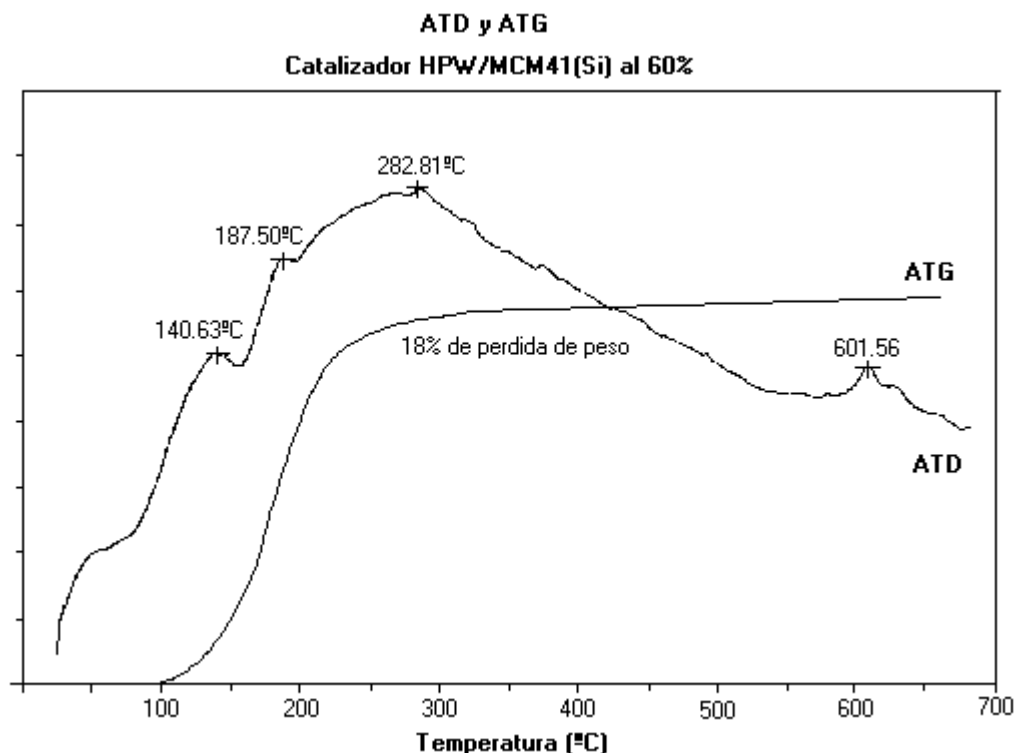


Figura N° 49: Análisis Térmico del catalizador HPW /MCM-41(Si) al 60%.

En la figura N° 49 se muestra el análisis térmico del catalizador heteropoliácido soportado sobre MCM-41(Si) con carga del 60% de HPW. En dicho análisis se puede observar un pico exotérmico tenue a una temperatura de 601°C, provocado por la descomposición térmica de la fase soportada. Este mismo comportamiento se observa en el catalizador HPW/MCM-41(Si) al 40%, donde el pico exotérmico es menos pronunciado. Mientras que en el catalizador HPW/MCM-41(Si) al 20% no se aprecia dicho pico, lo cual sin duda debe estar asociado a la menor proporción de HPW en este último catalizador. En los análisis térmicos realizados a los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) se observa que la descomposición del heteropoliácido se presenta a temperaturas más bajas indicando una menor estabilidad térmica sobre estos soportes. Tal como puede observarse en el análisis térmico del catalizador HPW/MCM-

41(Si/Al=25) al 60% mostrado en la figura N° 50, en el que aparece un pico exotérmico correspondiente a la descomposición del HPW a 540°C, mientras que en el análisis térmico del catalizador HPW/MCM-41(Si) al 40% se observa a 601°C.

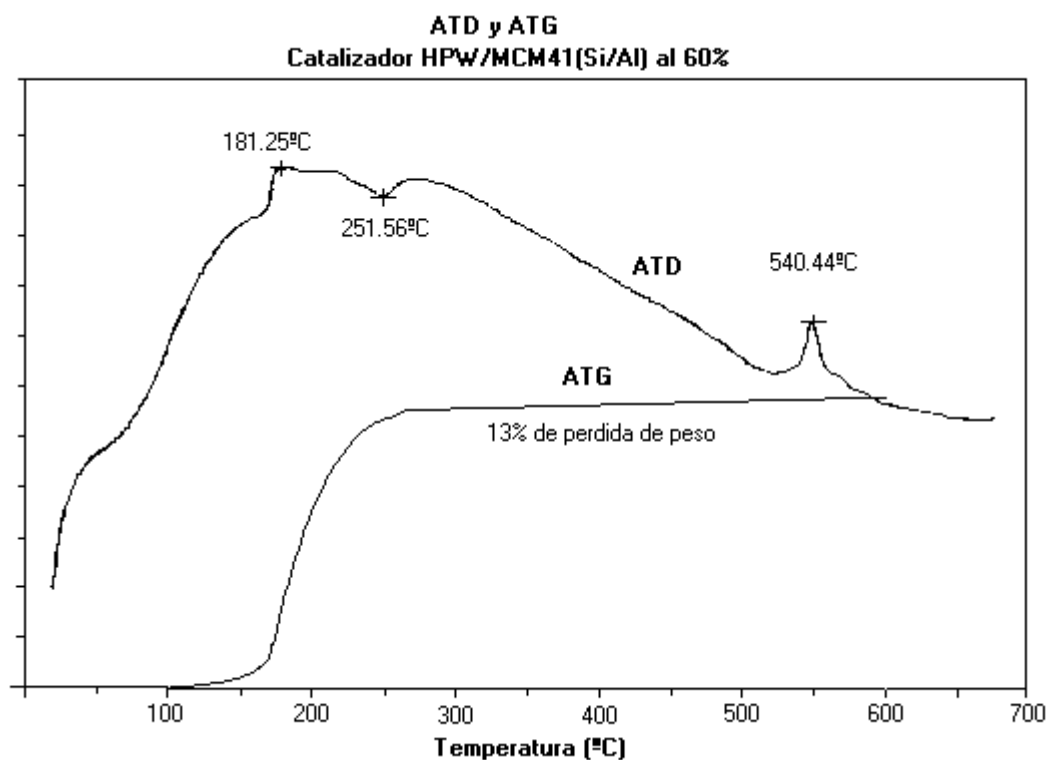


Figura N° 50 : Análisis Térmico del catalizador HPW/MCM-41(Si/Al=25) al 60%.

Estos resultados evidencian sin duda una fuerte interacción del  $\text{Al}^{3+}$  estructural (grupos  $\text{SiOHAl}$ ) presente en la superficie del soporte MCM-41(Si/Al=25) con el HPW, la cual posibilita la formación de sales de aluminio<sup>(10)</sup>, ocasionando una disminución en la estabilidad térmica de los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) con respecto a los HPW/MCM-41(Si), donde solo están presentes los silanoles en la superficie del soporte.

Sin embargo es notable el aumento en la estabilidad térmica del HPW al ser soportado sobre cualquiera de los sólidos sintetizados MCM-41(Si/Al=25) o MCM-41(Si), ya que el HPW puro se descompone a 465°C mientras que al estar soportado

por estos sólidos mesoporoso se descompone a temperaturas superiores: a los 540°C y 600°C respectivamente.

#### 5.1.5.- Caracterización catalítica de los soportes MCM-41 y catalizadores HPW/MCM-41 mediante la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno.

##### 5.1.5.1.- Conversión total.

Tanto los soportes como los catalizadores sintetizados, se evaluaron catalíticamente mediante la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno, reacción que se efectuó a las condiciones mostradas en la tabla N° 16. Inicialmente se realizó sobre los soportes MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al=25), para lo cual se activaron los mismos en la estufa a 100°C durante 24 horas. Ambos sólidos se mostraron inactivos en la reacción en estudio, razón por la cual podemos concluir que no poseen la fuerza ácida necesaria para catalizar esta reacción.

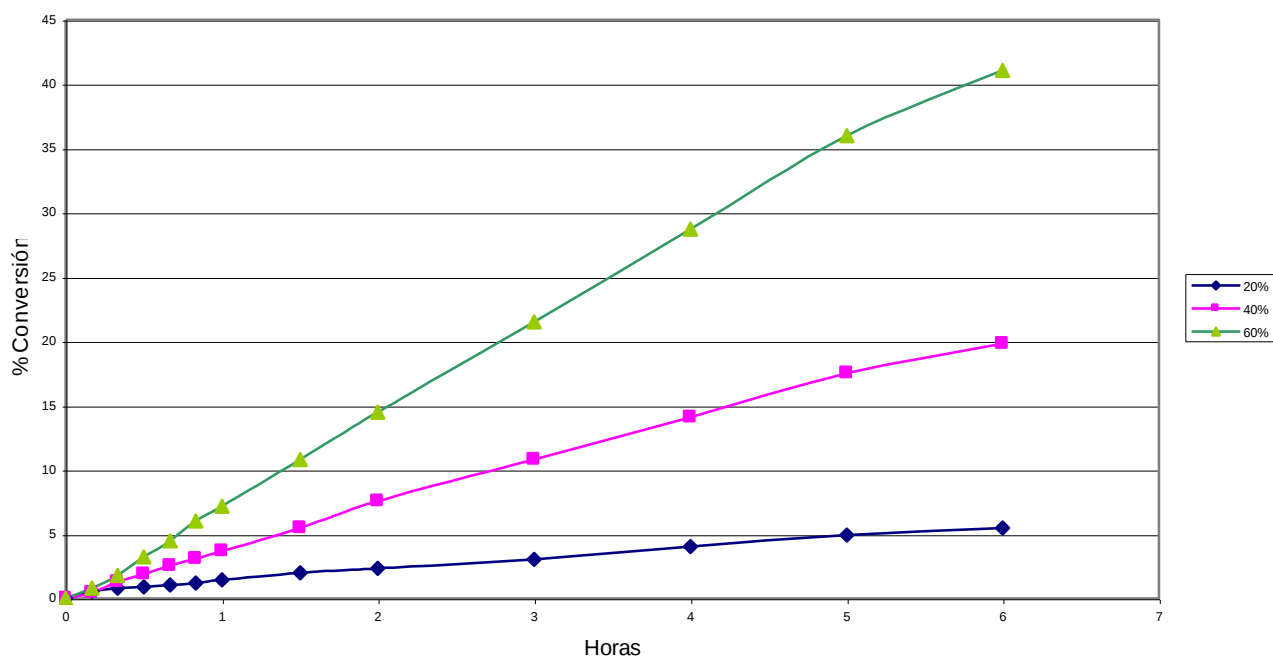


Figura N° 51: Conversiones totales en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno sobre los catalizadores heteropoliácidos soportados sobre MCM-41 (Si).

Posteriormente la reacción se llevo a cabo sobre los catalizadores HPW soportados, los cuales se activaron exactamente igual que los soportes.

En la figura N° 51 se muestran la evolución de los porcentajes de conversión total de tolueno en el tiempo para cada uno de los catalizadores heteropoliácidos con cargas del 20, 40 y 60%p/p de HPW soportados sobre MCM-41(Si). Observamos claramente en la figura N° 51, lo siguiente: i) que los sólidos presentan actividad y ii) que a mayor carga de heteropoliácido en el catalizador, más activos son los catalizadores, lo que indica que los sitios activos necesarios para catalizar esta reacción son generados por la presencia del HPW soportado, fenómeno que es reconfirmado por el aumento de actividad a medida que aumenta la carga de HPW. Sin embargo esta relación no es lineal, por lo que se puede decir, que la disminución en su área superficial al aumentar la carga de HPW, afecta su actividad catalítica.

El efecto provocado por la disminución del área superficial a medida que aumentamos la carga de HPW en los catalizadores, parece tener profundo efecto en el numero total de sitios ácidos, dado que los mismos deberían aumentar linealmente con el incremento en la carga de HPW en los catalizadores, sin embargo el acceso a estos sitios parece restringirse a medida que aumenta la carga de HPW y es así como podemos observar que los catalizadores preparados presentan tanto a las 3h como a las 6h de reacción las mismas proporciones de actividad, es decir, la actividad del catalizador con carga del 60%p/p de HPW duplica la actividad mostrada por el catalizador con carga del 40%p/p, mientras que este ultimo cuadruplica la actividad del catalizador con carga del 20%p/p, lo que evidencia la no existencia de linealidad en la formación de los sitios activos por la carga de HPW soportado; ello sugiere entonces que algunos sitios ácidos formados pudieran ser inaccesibles al reactivo como consecuencia de la superposición de capas de HPW y/o por bloqueo de los poros del soporte.

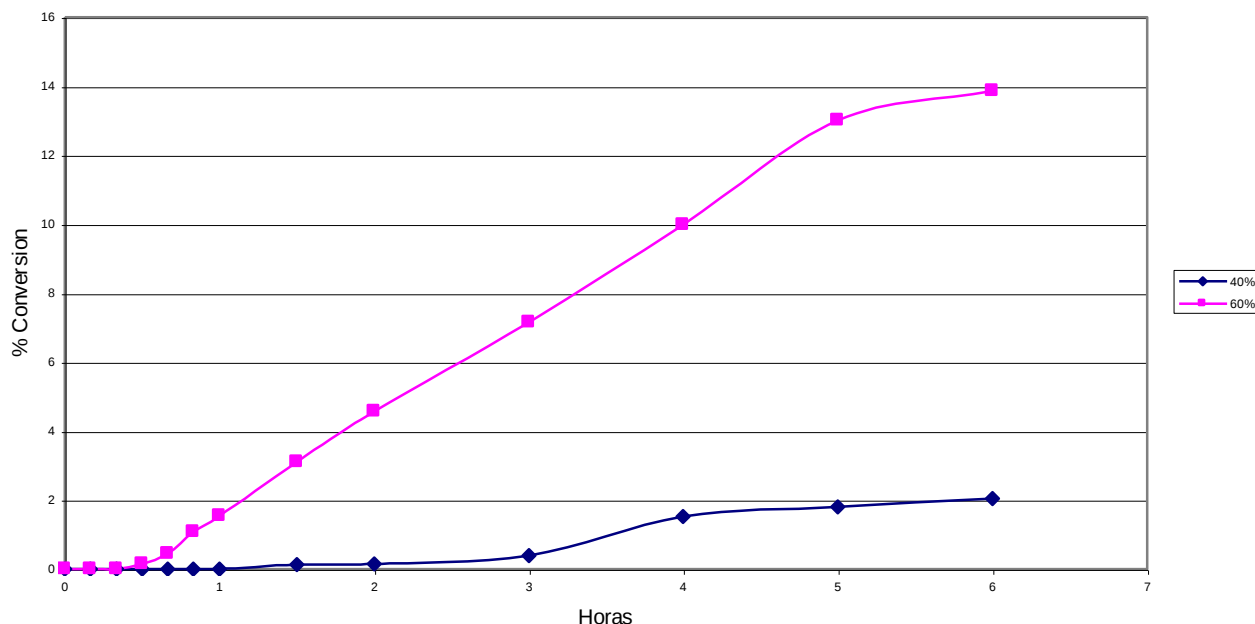


Figura N° 52: Conversiones totales en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno de los catalizadores heteropoliácidos soportados sobre MCM-41 (Si/Al=25).

En la Figura N° 52 se muestran las conversiones totales que se obtuvieron en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno al emplear el soporte MCM-41(Si/Al=25), con cargas del 20%, 40% y 60% de HPW. Podemos ver que para los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) se observa un comportamiento diferente respecto al HPW/MCM-41(Si). Por otra parte se observó que el catalizador con carga del 20% de HPW presentó una conducta similar al soporte, es decir, no mostró actividad catalítica para la reacción. Además puede apreciarse en la figura N° 52, que para los catalizadores con 40% y 60% de HPW la actividad inicialmente es apenas apreciable, pero lo más curioso es que el catalizador con 40% de HPW, presenta actividad a partir de las tres horas de reacción, mientras que para el catalizador con 60% de HPW, su actividad aumenta aun más a partir de los 40 minutos de reacción.

También se puede notar que las conversiones obtenidas al emplear el catalizador al 60% son mayores que las del catalizador al 40%. Reflejando un comportamiento similar a los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) (aunque las conversiones son

mucho menores), lo que implica que a medida que aumenta la carga de heteropoliácido en el catalizador, incrementa su actividad catalítica.

Sin embargo, si se comparan las conversiones alcanzadas al emplear los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) con las obtenidas por los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si/Al=25), a tres horas de reacción como se muestra en la tabla N° 19, las primeras son superiores en cualquiera de los casos estudiados. Esto sin duda debería estar asociado a las interacciones existentes entre el HPW soportado y el aluminio ( $Al^{+3}$  presente en el soporte), provocando de esta manera la disminución de la densidad de sitios ácidos activos, necesarios para catalizar la reacción bajo estudio.

Tabla N° 19: Conversión total de tolueno a la tercer hora de reacción, al emplear los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25) y HPW/MCM-41(Si).

|        | Conversión total (3h) |            |
|--------|-----------------------|------------|
|        | (Si)                  | (Si/Al=25) |
| 20%HPW | 3                     | 0          |
| 40%HPW | 11                    | 0,5        |
| 60%HPW | 22                    | 7          |

En vista de lo anteriormente expuesto, se puede decir que el posible aumento del número de sitios ácidos del soporte debido a la sustitución isomórfica del silicio por el aluminio, no produjo ningún efecto positivo en la catálisis de la reacción estudiada, por el contrario la presencia de aluminio disminuye significativamente la actividad de los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25), siendo nula la actividad del catalizador al 20% p/p de HPW en todo el tiempo de reacción y para los de 40% p/p y 60% p/p; casi nula al inicio de la reacción para luego dar un salto de actividad a las 3 horas y a los 40 minutos respectivamente, pero permaneciendo baja.

Una posible explicación del comportamiento observado para los catalizadores HPW/MCM-41(Si/Al=25), podría basarse en la desactivación y la posterior regeneración parcial de los sitios ácidos de Brönsted, necesarios para catalizar la reacción.

La siguiente secuencia describe esta explicación:

- La mayoría de los sitios ácidos de Brönsted provenientes del heteropoliácido interaccionan con el  $\text{Al}^{3+}$  presente en el soporte<sup>(16)</sup>.
- En el soporte existe tanto aluminio tetraédrico proveniente de la sustitución isomórfica del silicio por el aluminio como octaédrico por la formación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el proceso de calcinación<sup>(17)</sup>, la presencia de aluminio en el mismo trae como consecuencia la existencia de sitios ácidos de Lewis.
- Los sitios ácidos de Lewis pueden promover la formación del complejo  $\pi$  con la olefina ( $\text{C}_{12}=\text{}$ ), produciéndose un intermediario por interacción directa de la olefina con el  $\text{Al}^{3+}$ , lo cual deja libre el heteropoliácido que se encontraba unido al aluminio, regenerándose el sitio ácido de Brönsted con protones del mismo soporte.
- Los sitios ácidos de Brönsted así regenerados catalizan la reacción pero, la actividad es baja dado que el número de estos sitios activos también es bajo porque no todos son regenerados.

Finalmente se puede agregar que todos los resultados obtenidos mediante la caracterización catalítica de los soportes y catalizadores sintetizados, demostraron que los sólidos mesoporosos del tipo MCM-41 no poseen la fuerza ácida necesaria para catalizar la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno, aun cuando se empleara el soporte modificado con aluminio, el cual debería aumentar la fuerza ácida del sólido. Por lo que los sitios ácidos necesarios para catalizar esta reacción son generados exclusivamente por la presencia del HPW soportado.

#### **5.1.5.2.- Selectividad.**

En la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno se pueden promover diferentes productos, los productos monoalquilados, dimeros y bialquilados. Siendo los productos deseados de la reacción los monoalquilados, debido a que son materia prima para importantes procesos de elaboración de detergentes biodegradables.

Tabla N° 20: Distribución de productos en la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno a las 6 horas de reacción. Para los catalizadores heteropoliácidos sintetizados.

| <b>Catalizadores</b>        | <b>Porcentaje de monoalquilados</b> | <b>Porcentaje de dímeros</b> |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| MCM-41 (Si)<br>20%HPW       | 95                                  | 5                            |
| MCM-41 (Si)<br>40%HPW       | 100                                 | 0                            |
| MCM-41 (Si)<br>60%HPW       | 100                                 | 0                            |
| MCM-41 (Si/Al=25)<br>40%HPW | 87                                  | 13                           |
| MCM-41 (Si/Al=25)<br>60%HPW | 96                                  | 4                            |

Como se muestra en la tabla N° 20, en ninguno de los casos estudiados aparece como producto de la reacción los bialquilados, debido al efecto estérico producido por la presencia de dos grupos alquilo en la molécula de tolueno, lo cual dificulta la aparición de este tipo de productos.

En este sentido como consecuencia de la presencia de porcentajes crecientes de HPW seguramente se presenta una reducción del espacio disponible cerca de los sitios activos, lo que dificulta la formación de dímeros. Además es sabido que los sitios ácidos generados por la incorporación del HPW a los soporte MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al=25), son del tipo Brönsted, los cuales promueven principalmente la monoalquilación del tolueno. Por lo que al aumentar la carga de HPW en el catalizador

disminuye la producción de dímeros, mejorando la selectividad hacia los productos monoalquilados.

Por otro lado, al comparar los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) con los MCM-41 (Si/Al=25) con igual carga de heteropoliácido, estos últimos exhiben mayor producción de dímeros, ya que los sitios ácidos generados por la sustitución isomórfica del silicio por aluminio son del tipo Lewis, como también lo son los generados por la interacción del Al presente en el soporte con el heteropoliácido en la formación de sales. Estos sitios ácidos de Lewis promueven primordialmente la dimerización del 1-dodeceno. Inclusive puede observarse que para el catalizador con carga de 20% de HPW hay dimerización y no en los otros catalizadores soportados sobre MCM-41(Si), lo que corrobora el hecho de que el aumento de sitios ácidos de Brönsted favorecen la formación del tolueno monoalquilado sobre la formación de dímeros

## 6.- CONCLUSIONES

Después de haber sintetizado y caracterizado los tamices moleculares del tipo MCM-41 tanto de sílice como de aluminosilicato y los catalizadores superácidos del tipo heteropoliácido soportados sobre estos tamices, se llegaron a las siguientes conclusiones:

- Los soportes sintetizados del tipo MCM-41(Si), conservan el arreglo hexagonal característico de este tipo de sólidos, mientras que los soportes MCM-41(Si/Al=25) presentan una estructura mucho mas frágil que los anteriores, debido a la sustitución isomórfica del silicio por aluminio, por lo que al ser calcinados su estructura hexagonal se desmorona en mayor medida, lo cual fue corroborado por DRX.
- Los soportes sintetizados del tipo MCM-41(Si) presenta mayor área superficial que los soportes MCM-41(Si/Al=25). Por lo que los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) poseen mayor área superficial que los catalizadores soportado sobre MCM-41(Si/Al=25) para la misma carga de heteropoliácido.
- El heteropoliácido (HPW) se dispersa uniformemente a lo largo de los tamices moleculares MCM-41(Si) y MCM-41(Si/Al=25), comportamiento que se observa aun en catalizadores con cargas tan altas como el 60%p de HPW, lo cual se comprobó por DRX.
- Ambos soportes sintetizados tanto el MCM-41(Si) como el MCM-41(Si/Al=25) no poseen la fuerza ácida necesaria para catalizar la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno. Por lo que se puede concluir que la fuerza ácida necesaria para catalizar dicha reacción se debe exclusivamente a la incorporación del HPW al catalizador, y mientras mayor sea esta mayor será

la actividad del mismo, limitado únicamente por el bloqueo de los poros del catalizador y la inaccesibilidad a los sitios activos por parte del reactivo.

- Al comparar los catalizadores HPW/MCM-41(Si) con los HPW/MCM-41(Si/Al=25), a igual carga de heteropoliácido, se observa que son más activos para la reacción de alquilación de tolueno con 1-dodeceno los catalizadores soportados sobre el soporte MCM-41(Si).
- La conversión total obtenida por el uso catalizadores heteropoliácidos en la reacción de alquilación de tolueno con 1-Dodeceno, aumenta al incrementar la carga de heteropoliácidos tanto en los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) como en soportados sobre MCM-41 (Si/Al=25).
- El único catalizador que no reportó conversión en la reacción fue el catalizador con carga de 20%p/p de HPW soportado sobre el soporte MCM-41(Si/Al=25).
- Al aumentar la carga de heteropoliácido en los catalizadores soportados sobre MCM-41(Si) y MCM-41 (Si/Al=25) mejora la selectividad de estos hacia los productos monoalquilados.
- Todos los catalizadores sintetizados presentan una selectividad superior al 86% en peso hacia los productos monoalquilados.

## 7.- RECOMENDACIONES

- Se recomienda controlar el pH en la mezcla de síntesis, tanto para soporte MCM-41(Si) como del MCM-41(Si/Al=25), ya que controlando este factor se puede sintetizar soportes mas estables térmicamente.
- En la síntesis del MCM-41(Si/Al=25), se debió emplear un tratamiento hidrotérmico con agitación continua, ya que este nos hubiera permitido la síntesis de un soporte con arreglo hexagonal y con mejor estabilidad térmica.
- Se recomienda resguardar de la humedad los soportes ya que la misma degrada la estructura o el arreglo de los sólidos MCM-41.

## 8.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) CARIELLO, C. y CORRRALES, G. Estudio de la transformación de n-Decano sobre catalizadores bifuncionales de fuerza ácida moderada. Trabajo especial de grado. Facultad de ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. UCV. Caracas, Junio de 2000.
- (2) SAZO, V. Preparación, caracterización y estudio del potencial catalítico de tamices moleculares mesoporosos del tipo M41S. Proyecto de tesis doctoral. Facultad de ciencias. UCV. Caracas ,2000.
- (3) BECK, J.S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K.D.; CHU, C.T-W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B. y SCHIENKER, J.L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. J. Am. Chem. Soc. 114, 10834-10843, (1992).
- (4) CONSENZA, E. Síntesis y caracterización de sólidos mesoporosos del tipo M41S. Tesis de maestría. Facultad de Ciencia. UCV. 2001.
- (5) SHEPHARD D.S.; SANKAR G.; THOMAS J.M.; OZKAYA D.; JOHNSON B.F.G.; RAJA R.; OLDROYD R.D. y BELL R.G. Chem. Eur. J., 1998, 4, 1214 y cubierta.
- (6) KOZHEVNIKOV, I.V. Heteropoly acids and related compounds as catalysts for fine chemical synthesis. Catal. Rev. Sci. Eng., 37(2), 311-352 (1995).
- (7) KOZHEVNIKOV, I.V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R.J.J.; PAMIN K. y VAN BEKKUM, H. New acid catalyst comprising heteropoly acid on a a mesoporous meolecular sieve MCM-41. Catalysis Letters 30, 241-252, (1995).
- (8) KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W.J.; VARTULI, J.C. y BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-cristal template mechanism. Nature 359, 710-712, (1992).

(9) MOFFAT, J.B. Implicit and explicit microporosity in heteropoly oxometalates. Journal of Molecular Catalysis, 52 (1989),169-191.

(10) BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. y MARTÍNEZ-ESCOLANO, P. Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-Butene: The benefit of using MCM-41 with large pore diameters. Journal of Catalysis 177, 306-313. (1998).

(11) RODRIGUEZ VELAZQUEZ, E.M. Alquilación de tolueno con 1-Dodeceno sobre zeolitas "Mordenitas" e "Y". Influencia de la estructura porosa y la densidad de sitios ácidos sobre la actividad y selectividad. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de ciencias. Escuela de química. Diciembre 1999.

(12) HU, X.; FOO, M. L.; CHUAH, G. K. y JAENICKE, S. Pore size engineering on MCM-41: Selectivity tuning of heterogenized  $\text{AlCl}_3$  for the synthesis of linear alkyl Benzenes. Journal of Catalysis 195, 412-415. (2000).

(13) SEBULSKY, R. T. y HENKE, A. M. Alkylation of benzene with dodecene-1 catalyzed by supported silicotungstic acid. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol 10, No. 2, (1971).

(14) MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. Instruction manual FLOWSORB II 2300. For determining single point and multipoint surface area, total pore volume, and pore area and volume distribution.1987.

(15) SKOOC, HOLLER, NEMAN. Principios de Análisis instrumental. Quinta edición editorial Mc Graw Hill 2001.

(16) BELLUSSI, G.; PEREGO, C.; CARATI, A.; PERATELLO, S.; PREVIDE MASSARA, E.; PEREGO, G. Stud. Surf. Sci. Catal. 84-85 (1994).

(17) ZHAO, X.S.; AUDSLEY, F.; LU, G.Q. Irreversible change of pore structure of MCM-41 upon hydration at room temperature. J. Phys. Chem. B. 4143-4146. (1998).

## 9.- ANEXOS.

### 9.1.- Tratamientos de datos provenientes del análisis cromatográfico.

A partir de los porcentaje de áreas obtenidos en los cromatogramas de la corrida catalítica a un tiempo de reacción determinado, se pueden conocer:

Porcentaje en peso de olefinas transformadas:

$$\%A_p = \sum \%A_t$$

$\%A_t$ : porcentaje de área correspondiente a productos (Monoalquilados, dímeros y bialquilados).

Cantidad de olefinas transformadas en productos

$$O_{trans} = \%A_p \cdot \frac{PM_{c_{12}}}{PM_p}$$

$PM_p$  = Peso molecular promedio.

Selectividad

$$S_i = \frac{\text{Cantidad de producto (i)}}{\text{Cantidad total de productos de la reaccion}}$$

## 9.2.- Determinación del diámetro de poro intermedio ( $a_0$ ).

- Primero se obtiene el valor  $d_{100}$  empleando la ley de Bragg:

$$2 \cdot d_{100} \cdot \text{Sen}(\theta) = \lambda$$

empleando la difracción de rayos X obtenemos el valor de ( $\theta$ )

$$\Theta = 0,72$$

Y sabiendo que el difractómetro esta equipado con un tubo de cobre con:

$$\lambda_{K\alpha} = 1.5405 \text{ \AA}$$

determinamos que:

$$d_{100} = 61,3 \text{ \AA}$$

- Y finalmente empleamos la formula para el calculo del parámetro de celda  $a_0$  a la cual se puede considerar como el diámetro promedio de poro.

$$a_0 = 2 \cdot d_{100} / \sqrt{3}$$

Obteniendo un valor de

$$a_0 = 70.8 \text{ \AA}$$