

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DE GRADO

“Obtención de silicoaluminatos mesoporosos por la ruta de los atranos evaluando sus propiedades ácido/base y redox para identificar su potencial aplicación como matrices en procesos catalíticos”

***Tesis de grado para optar al título de Magister Scientiarum
en Ciencias Químicas***

Postulante: Lic. Mauricio Claire Zeballos

Tutores: Dr. Saúl Cabrera Medina

Dr. Heriberto Castañeta M.

Asesor Científico: Dr. Luis G. Lopez N.

Tribunales: Dr. Waldo Yapu Machicado

Dr. Rigoberto Choque Aspiazu

M.Sc. Juan Carlos Santelices Gómez

La Paz-Bolivia

2017

Dedicatoria

El presente Trabajo realizado en la carrera de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales-UMSA se la dedico con mucho cariño a mis padres, que con mucho cariño me apoyaron en todo momento y a mis hermanos.

Agradecimientos

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a todas las personas que en su momento me colaboraron y han hecho posible que este trabajo sea posible.

A la carrera de Ciencias Químicas de la Facultad de Ciencias Puras de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) por darme la oportunidad de estudiar y ser un profesional.

Al Dr. Saúl Cabrera M. quien, con su confianza, exigencia, visión crítica y motivación logre realizar este trabajo (mi Tutor).

Al Dr. Heriberto Castañeta M. mi Co tutor quien fue parte importante en el proceso de la Tesis.

A Luis López N. quien con su experiencia, conocimiento, confianza y apoyo he logrado desarrollar este trabajo (mi asesor científico).

A Fátima Pardo, quien con su conocimiento, confianza y motivación impulso el inicio de este trabajo, y su colaboración en todo momento fue artífice de este logro.

También me gustaría agradecer a mis profesores durante toda mi carrera profesional, porque todos han aportado con un granito de arena a mi formación.

A la Agencia Sueca de Desarrollo Internacional (ASDI), por haberme financiado la conclusión de la Maestría.

A todos los compañeros de la carrera, en especial a los compañeros de la del área de Ciencia de materiales, Catálisis y Petroquímica.

Al Lic. Morales y Lic. Santelices quienes apoyaron incondicionalmente al grupo de maestrantes de la carrera de Ciencias Químicas.

A los administrativos y secretarias de la Carrera de Ciencias Químicas en especial a la señora Elena y señora Gloria.

Resumen

En las últimas décadas, la industria petroquímica se ha desarrollado a pasos agigantados, y son de vital importancia para la economía mundial. Para la industria petroquímica el desarrollo de nuevos materiales catalíticos es muy importante, para optimizar la conversión, selectividad y abaratamiento de costos en los procesos involucrados. Por ejemplo, a través de procesos petroquímicos es posible obtener combustibles líquidos a partir del gas natural, esto gracias al proceso denominado GTL (Gas To Liquids). Otro ejemplo es la producción de combustibles a partir de petróleo crudo residual de las torres de destilación de petróleo en el proceso denominado Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).

La mayor parte de los procesos catalíticos se basan en el uso de catalizadores heterogéneos, los cuales son materiales sólidos compuestos por una fase activa y un soporte inerte. Usualmente, las fases activas son metales nobles o metales de transición. Los soportes tradicionalmente son óxidos de aluminio, silicio, titanio o mezclas entre ellos. En los últimos años, se estudia el uso de nuevos materiales como soportes catalíticos, entre ellos: sílicas mesoporosas, nanotubos de carbono, carburos de silicio, nuevas zeolitas y otros. Estos soportes catalíticos tienen propiedades particulares, como ser: i) estructura de poro ordenado, ii) altas áreas superficiales, iii) morfología homogénea y otras. Estas propiedades generan atractivas relaciones en el binomio estructura-propiedad, pudiendo favorecer el rendimiento catalítico en términos de conversión, selectividad y/o estabilidad de los nuevos catalizadores.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nuevos soportes mesoporosos en base a silicoaluminatos, preparados por la ruta de los atranos, donde mediante el uso de surfactantes y control del pH se obtuvieron los siguientes materiales mesoporosos: MCM-41Al (Mobil Composition of Matter No. 41, con 10% de Al_2O_3), SBA-15Al (Santa Bárbara Amorphous No. 15, con 10% de Al_2O_3) y MCFAl (MesoCellular Foam, con 10% de Al_2O_3). Por otro lado, se realizó otra de soportes mesoporosos de MCF con variación del contenido de Al_2O_3 de 5% (MCF5Al), 10% (MCF10Al) y 15% (MCF15Al). Para cada uno de estos nuevos soportes mesoporosos se realizó la adición de cobalto al 12% por el método de impregnación húmeda incipiente, obteniendo los siguientes catalizadores: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al, Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al. Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de fisisorción con N_2 (BET-BJH), difracción de rayos X (DRX), microscopio electrónico de barrido (SEM), desorción a temperatura programada (TPD) y reducción a temperatura programada (TPR). Finalmente, los catalizadores fueron evaluados como catalizadores en la reacción de Fischer-Tropsch (en el contexto de la tecnología GTL) en un micro-reactor catalítico a escala laboratorio.

Como resultado del presente trabajo se obtuvo efectivamente soportes mesoporosos con la incorporación de aluminio (MCM-41Al, SBA-15Al y MCFAl), por la ruta de los atranos, siendo un aporte en el desarrollo de materiales ya que no ha sido reportado previamente en la bibliografía. Asimismo, la obtención del soportes tipo MCF con diferente contenido de aluminio (MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al) y con ello diferente acidez, no ha sido reportada en bibliografía. A partir de la adición de cobalto en estos nuevos soportes mesoporosos se pudo relacionar la acidez de los soportes con el grado de reducibilidad del cobalto (propiedad redox). Estas interacciones de propiedades (acidez y grado de reducibilidad) así como la estructura de poro son determinantes en el rendimiento catalítico en la reacción de Fischer-Tropsch. En conclusión, los catalizadores mesoporosos Co/MCF5Al y Co/MCF10Al mostraron los mejores rendimientos catalíticos en cuanto al grado de conversión y selectividad, debido a la interacción sinérgica entre el tamaño de poro y el contenido de acidez tipo Lewis, los cuales favorecen el grado de reducibilidad del cobalto. Los resultados obtenidos con estos catalizadores son superiores a los resultados reportados en bibliografía con los catalizadores tradicionales en la reacción de Fischer-Tropsch.

El trabajo fue realizado en el Instituto de Investigaciones Químicas de la carrera de Ciencias Químicas (IIQ-UMSA), con el apoyo del Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IIGEMA-UMSA), Instituto del Gas Natural (IGN-UMSA), la división de Chemical Technology- KTH de Suecia, la Dirección de Investigaciones, Formación y Desarrollo Tecnológico (DIFDT-YPFB) y los proyectos de investigación “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible (ASDI-UMSA)”, “New catalysts for catalytic cracking that favor the production of Diesel Oil in Bolivia (IDH-UMSA)” y “Development of Science and Technology for the Generation of Petro and Gas Chemicals in Bolivia (IDH-UMSA)”.

Summary

In last decades, the petrochemical technology has been continuously developed and is of vital importance for the world economy. In the petrochemical industry the development of new catalytic materials is very important, to optimize the conversion and selectivity which reduce the cost of the whole process. For example, through petrochemical processes it is possible to obtain liquid fuels from natural gas, through to the process called GTL (Gas To Liquids). Another example is the production of fuels from residual crude oil from the oil distillation towers in the process called Fluidized Catalytic Cracking (FCC).

Most catalytic processes are based on the use of heterogeneous catalysts, which are solid materials composed of an active phase and an inert support. Usually, the active phases are noble metals or transition metals. The supports are traditionally oxides of aluminum, silicon, titanium or mixtures between them. In recent years, the use of new materials as catalytic supports has been studied, among them: mesoporous silica, carbon nanotubes, silicon carbides, new zeolites and others. These catalytic supports have particular properties, such as: i) ordered pore structure, ii) high surface areas, iii) homogeneous morphology and others. These properties generate attractive relationships in the structure-property binomial, being able to favor the catalytic performance in terms of conversion, selectivity and/or stability of the new catalysts.

In the present work, the synthesis of new mesoporous supports based on silicoaluminates was carried out, prepared by the atrane route, where by means of the use of surfactants and pH control the following mesoporous materials were obtained: MCM-41Al (Mobil Composition of Matter No. 41, with 10% Al₂O₃), SBA-15Al (Santa Bárbara Amorphous No. 15, with 10% Al₂O₃) and MCFAl (MesoCellular Foam, with 10% Al₂O₃). On the other hand, based on the mesoporous material MCF it was made mesoporous supports with a variation of the Al₂O₃ content of 5% (MCF5Al), 10% (MCF10Al) and 15% (MCF15Al). For each of these new mesoporous supports, 12% cobalt was added by the incipient wetness impregnation method, obtaining the following catalysts: Co / MCM-41Al, Co / SBA-15Al, Co / MCF5Al, Co / MCF10Al and Co / MCF15Al. The supports and catalysts were characterized by the techniques of physisorption with N₂ (BET-BJH), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), programmed temperature desorption (TPD) and programmed temperature reduction (TPR). Finally, the catalysts were evaluated in the Fischer-Tropsch reaction (in the context of GTL technology) in a laboratory-scale catalytic micro-reactor.

As a result of the present work, mesoporous supports were effectively obtained with the incorporation of aluminum (MCM-41Al, SBA-15Al and MCFAl), by the atrane route, being a

contribution in the development of materials since it has not been previously reported in the bibliography. Likewise, the obtaining of the MCF type supports with different aluminum content (MCF5Al, MCF10Al and MCF15Al), and thus different acidity, has not been reported in the literature. From the addition of cobalt in these new mesoporous supports it was possible to relate the acidity of the supports with the degree of cobalt reducibility (redox property). These interactions of properties (acidity and degree of reducibility) as well as the pore structure are determinants in the catalytic performance in the Fischer-Tropsch reaction. In conclusion, the mesoporous catalysts Co/MCF5Al and Co/MCF10Al showed the best catalytic performances in terms of the degree of conversion and selectivity, due to the synergistic interaction between the pore size and the Lewis acidity content, which favor the degree of cobalt reducibility. The results obtained with these catalysts are superior to the results reported in the literature with the traditional catalysts in the Fischer-Tropsch reaction.

This degree project was carried out at the Chemical Research Institute of the Chemical Sciences Career (IIQ-UMSA), with the support of the Institute of Geological and Environmental Research (IIGEMA), the Natural Gas Institute (IGN-UMSA), the Chemical Technology Division- KTH of Sweden, Direction of Research, Training and Technological Development (DIFDT-YPFB) and the research Projects "Energy and Hydrocarbons for Sustainable Development (SIDA-UMSA)", and "Development of Science and Technology for the Generation of Petrochemical and Chemical Products in Bolivia "(IDH-UMSA).

Índice general

Dedicatoria	1
Agradecimientos	2
Resumen	3
Índice general	7
Índice de Figuras	9
Índice de Tablas	12
1. CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
2. CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	16
3. CAPÍTULO 3. OBJETIVOS	19
3.1 Problema	20
3.2 Hipótesis	20
3.3 Objetivos	20
3.3.1 Objetivo general	20
3.3.2 Objetivos específicos	20
4. CAPÍTULO 4. FUNDAMENTO TEÓRICO	22
4.1 Fisisicoquímica de los surfactantes	23
4.2 Métodos de química sol-gel	28
4.3 Formación de los atranos de silicio y aluminio	32
4.4 Mecanismos de formación de materiales mesoporosos	34
4.4.1 Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41)	35
4.4.2 Santa Bárbara “Amorphous” (SBA-15)	37
4.4.3 MesoCellular Foam (MCF)	40
4.5 Propiedades ácido/base de los soportes en base a silicoaluminatos	41
4.6 Catálisis heterogénea y catalizadores de cobalto	45
4.7 Propiedades de los catalizadores de cobalto	45
4.8 Métodos de caracterización de materiales porosos y catalizadores	48
4.8.1 Análisis por Fisisorción de N ₂ (BET-BJH)	48
4.8.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	52
4.8.3 Desorción a Temperatura Programada (TPD)	52
4.8.4 Difracción de rayos X (DRX)	53
4.8.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)	54
5. CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA	56
5.1 Síntesis de silicoalúminas mesoporosas	57
5.1.1 MCM-41Al con 10% de aluminio estructural	57
5.1.2 Síntesis del complejo atrano de silicoaluminato para soportes tipo SBA-15 Y MCF	58
5.1.3 SBA-15Al con 10% de aluminio estructural	58
5.1.4 MCF con 10% de aluminio estructural	59
5.1.5 MCF con variación del contenido de aluminio estructural: 5%Al, 10%Al y 15%Al	60
5.2 Impregnación de cobalto en silicoalúminatos mesoporosos	60
5.3 Caracterización de silicoaluminatos mesoporos y catalizadores de cobalto: BET-BJH, SEM, TPD, DRX y TPR	61
5.4 Evaluación catalítica en micro-reactor de lecho fijo a escala laboratorio	63
6. CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE LA SÍNTESIS DE SILICOALUMINATOS MESOPOROSOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS	65
6.1 Etapas de síntesis	66

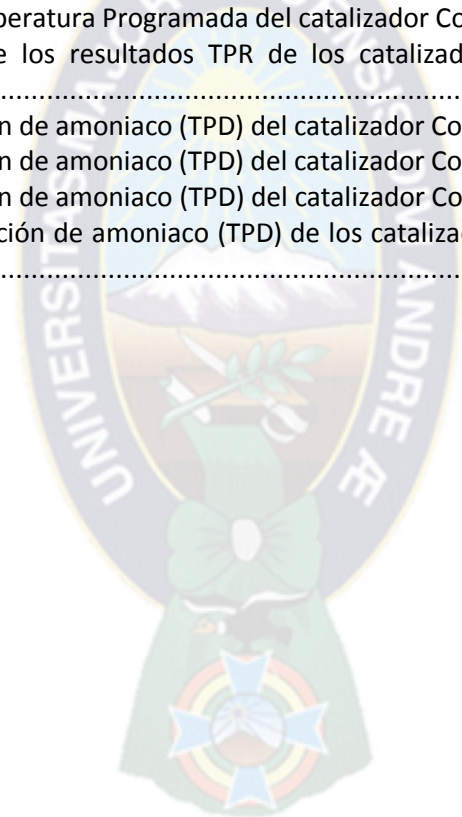
6.2	ETAPA I: Obtención de los precursores Atranos: Silatrano y Alumatrano.....	68
6.3	ETAPA II. Adición del surfactante	75
6.4	ETAPA III: Hidrólisis y condensación de los atranos: formación de los materiales mesoestructurados	76
6.5	ETAPA IV: Proceso de envejecimiento y calcinado de los materiales mesoestructurados	81
7.	CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	83
7.1	Silicoaluminatos mesoporosos: MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al	84
7.1.1	Área superficial y distribución de tamaño de poro (BET- BJH).....	84
7.1.2	Morfología superficial (SEM)	90
7.1.3	Cristalinidad y amorficidad (DRX)	92
7.1.4	Tipos de acidez (TPD)	92
7.2	Silicoaluminatos mesoporosos tipo MCF con variación del contenido de aluminio: MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al.....	98
7.2.1	Área superficial y distribución de tamaño (BET-BJH).....	98
7.2.2	Morfología superficial (SEM)	104
7.2.3	Cristalinidad y amorficidad (DRX)	105
7.2.4	Tipos de acidez (TPD)	105
7.3	Catalizadores de Cobalto soportados en silicoaluminatos meosporosos: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	111
7.3.1	Área superficial y distribución de tamaño de poro (BET-BJH).....	111
7.3.2	Cristalinidad y amorficidad (DRX)	118
7.3.3	Reducibilidad de los sitios activos de cobalto (TPR)	119
7.3.4	Tipos de acidez (TPD)	125
7.4	Catalizadores de cobalto soportados en silicoalúminas tipo MCF con variación de aluminio: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	130
7.4.1	Área superficial y distribución de poro (BET-BJH)	130
7.4.2	Cristalinidad y amorficidad (DRX)	137
7.4.3	Reducibilidad de los sitios activos de cobalto (TPR)	138
7.4.4	Tipos de acidez (TPD)	145
7.5	Evaluación preliminar de los catalizadores en la reacción de Fisher-Tropsch	149
7.5.1	Catalizadores de cobalto soportados en silicoalúminas mesoporosos: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	150
7.5.2	Catalizadores de cobalto soportados en silicoaluminatos mesoporosos tipo MCF con variación de aluminio: Co/MCF5Al , Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	150
7.1	Correlación entre las propiedades de los catalizadores y su actividad catalítica	151
8.	CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	154
9.	BIBLIOGRAFÍA.....	157

Índice de Figuras

Figura 4.1 Modelo del surfactante Cloruro de cetil-trimetilamonio. (Elaboración propia)	23
Figura 4.2 Formación de fases ordenadas de surfactante (2)	24
Figura 4.3 diagrama de fases del sistema $\text{CTA}^+/\text{H}_2\text{O}$ (1)	26
Figura 4.4 Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	26
Figura 4.5 Surfactante Pluronic P-123 (Izquierda); Trimetilbenceno (derecha).....	27
Figura 4.6 Diagrama de fase del sistema P123/Agua (4)	28
Figura 4.7 Mecanismo de hidrólisis a partir de precursores organometálicos	29
Figura 4.8 Mecanismo de condensación por Alcoxolación	30
Figura 4.9 Mecanismo de condensación por Oxolación	30
Figura 4.10 Mecanismo de condensación por Olación	30
Figura 4.11 Modelo estructural de la trietanolamina $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$ (Elaboración propia).....	32
Figura 4.12 Alumatrano (a) monómero y (b) dímero.	33
Figura 4.13 Esquema estructural del silatrano. (14).....	34
Figura 4.14 Esquema de canales 1D, 2D y 3D (15).....	35
Figura 4.15 Mecanismo propuesto para el soporte MCM-41. a) LCT y b) camino alternativo. (16).....	36
Figura 4.16 Transformación de laminar a hexagonal. (17).....	37
Figura 4.17 Arreglo hexagonal del soporte SBA-15. (6)	39
Figura 4.18 Modelo de la estructura MCF (15).....	40
Figura 4.19 Generación de sitios ácidos en soportes de aluminio	42
Figura 4.20 Acidez del silicoaluminato	42
Figura 4.21 Esquema que representa los diferentes tipos de grupos hidroxil y sitios ácidos en una silicoalúmina.....	43
Figura 4.22 Mecanismo de dehidroxilación de zeolitas y la formación de sitios ácidos de Lewis.	44
Figura 4.23 Clasificación de las isotermas de adsorción. (6).....	48
Figura 4.24 Adsorción y desorción de una isoterma de un material mesoporoso (izquierda) y su distribución de tamaño de poro en el rango de mesoporo (derecha) (6)	50
Figura 4.25 Clasificación IUPAC de los ciclos de histéresis.....	50
Figura 4.26 Acidez del silicoaluminato (15).....	53
Figura 5.1 Síntesis de silicoaluminato mesoporoso MCM-41Al	57
Figura 5.2 Síntesis del precursor silicoalumatrano	58
Figura 5.3 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-15Al	59
Figura 5.4 Síntesis del silicoaluminato mesoporoso MCFAl	60
Figura 5.5 Adición de Cobalto a los soportes de silicoaluminato, por el método de impregnación húmeda incipiente	61
Figura 5.6 Esquema del micro-reactor de Fisher- Tropsch.....	64
Figura 8.1 Obtención de materiales mesoestructurados de silicoalúmina, por la ruta de los atranos .	67
Figura 8.2 Reacciones de sustitución nucleofílica para la obtención de Atranos (1).....	68
Figura 8.3 Especies oligoméricas de los alcóxidos de aluminio (a) dímero (R = But), (b) y (c) trímero (R = Bus o Pri), (d) tetrámero (R = Et).	69
Figura 8.4 Estructuras moleculares más probables obtenidas por cálculos moleculares (100) para los complejos oligomeros de Alumatrano, (a) dímero, (b) trímero, y (c) tetrámero. (1).....	71
Figura 8.5 Modelo de la estructura molecular del complejo $\text{NaAl}(\text{TEA})_2\text{H}_2$. (1).....	72
Figura 8.6 Estructuras moleculares propuestas para los diferentes oligómeros de silatrano: (a) monómero $[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2]$, (b) dímero $[\text{Si}_2(\text{TEA})_3\text{H}]$, y (c) trímero $[\text{Si}_3(\text{TEA})_4]$. Para una visualización mejor de las estructuras se han eliminado los protones. (1)	73

Figura 8.7 Modelo estructural del complejo $\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2$ obtenido por cálculos moleculares. No se incluyen los protones para una mejor visualización. (3).....	74
Figura 8.8 Representación esquemática de los diferentes posibilidades del primer paso en los diferentes tipos de mecanismos de reacción del silatrano (34).....	80
Figura 9.1 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCM-41Al.....	85
Figura 9.2 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso SBA-15Al	86
Figura 9.3 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF10Al	87
Figura 9.4 Isotermas de adsorción de soportes tipo MCM-41Al, SBA-15Al Y MCF10Al	88
Figura 9.5 Distribución de tamaño de poro de soportes mesoporosos: a)MCM-41Al, b)SBA-15Al y c)MCF10Al	90
Figura 9.6 Imágenes SEM de soportes mesoporosos de silicoalúmina: 1) y 2) MCM-41Al; 3) y 4) SBA-15Al y 5) y 6) MCF10Al	91
Figura 9.7 Difractogramas DRX de soportes mesoporosos con 2θ de 10-70: MCM-41Al, SBA15Al y MCF10Al	92
Figura 9.8 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCM-41Al ...	93
Figura 9.9 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso SBA-15Al.....	95
Figura 9.10 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF10Al	96
Figura 9.11 Comparación de los resultados TPD para los soportes MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al..	97
Figura 9.12 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF5Al	98
Figura 9.13 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF10Al	99
Figura 9.14 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF15Al	100
Figura 9.15 Isotermas de Adsorción de soportes MCF (5%, 10%, 15% de Al)	101
Figura 9.16 Distribución de tamaño de poro de soportes mesoporosos: a) MCF5Al, b) MCF10Al y c) MCF15Al	103
Figura 9.17 Imágenes SEM de soportes mesoporosos de silicoalúmina tipo MCF con distintas proporciones de aluminio: 1) y 2) MCF5Al; 3) y 4) MCF10Al y 5) y 6) MCF15Al	104
Figura 9.18 Difractogramas DRX de soportes mesoporosos tipo MCF con distintas proporciones de Aluminio con 2θ de 10-70: MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al	105
Figura 9.19 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF5Al. ...	106
Figura 9.20 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF10Al. .	108
Figura 9.21 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF15Al ..	109
Figura 9.22 Comparación de los resultados TPD para los soportes MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al. ...	110
Figura 9.23 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCM-41Al	111
Figura 9.24 Isotermas de desorción del catalizador Co/SBA-15Al.....	112
Figura 9.25 Isotermas de desorción del catalizador Co/MCF10Al.....	113
Figura 9.26 Comparación de isotermas de adsorción y desorción de catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al	114
Figura 9.27 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto: a) Co/MCM-41Al, b) Co/SBA-15Al y c) Co/MCF10Al.....	117
Figura 9.28 Difractogramas DRX de catalizadores de cobalto con 2θ de 10-70: Co/MCM-41Al, CoSBA15Al y Co/MCF10Al	118
Figura 9.29 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCM-41Al	120
Figura 9.30 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/SBA-15Al.....	122
Figura 9.31 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF10Al	123
Figura 7.32 Comparación de los resultados TPR de los catalizadores CoMCM-41, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	124
Figura 7.33 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCM-41Al	126
Figura 7.34 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/SBA-15Al.....	127

Figura 7.35 Perfil de desorción de amoniaco (TPD) del catalizador Co/MCF10Al.....	128
Figura 7.36 Perfiles de desorción de amoniaco (TPD) de los catalizadores: Co/MCM-41Al; Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	129
Figura 7.37 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF5Al.....	130
Figura 7.38 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF10Al.....	131
Figura 7.39 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF15Al.....	132
Figura 7.40 Comparación de isotermas de adsorción y desorción de catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	133
Figura 7.41 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto: a) Co/MCF5Al, b) Co/MCF10Al y c) Co/MCF15Al.....	136
Figura 7.42 Difractogramas DRX de catalizadores de cobalto con 2θ de 3-70: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	137
Figura 7.43 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF5Al.....	140
Figura 7.44 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF10Al.....	141
Figura 7.45 Reducción a Temperatura Programada del catalizador Co/MCF15Al.....	143
Figura 9.46 Comparación de los resultados TPR de los catalizadores CoMCM-41, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	144
Figura 7.47 Perfil de desorción de amoniaco (TPD) del catalizador Co/MCF5Al.....	145
Figura 7.48 Perfil de desorción de amoniaco (TPD) del catalizador Co/MCF10Al.....	146
Figura 7.49 Perfil de desorción de amoniaco (TPD) del catalizador Co/MCF15Al.....	147
Figura 7.50 Perfiles de desorción de amoniaco (TPD) de los catalizadores: Co/MCF5Al; Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	148



Índice de Tablas

Tabla 4.1 Relación entre el valor del parámetro g , la simetría de las micelas y de las mesofases formadas	25
Tabla 6.1 Iones más abundantes observados por FAB, para las composiciones $2Al:7TEAH3:xNaOH$ con $x=0, 1$ y 3 (1)	70
Tabla 6.2 Se muestran los datos obtenidos por FAB del Silatrano	72
Tabla 6.3 Asignación de los picos más importantes de los espectros de masas del sistema $Al/TEAH3/H_2O$, obtenidos sobre soluciones con la relación molar $2Al:7TEAH3:xNaOH:yH_2O$, para $x=0$ y 1 e $y=0$ y 180	77
Tabla 6.4 Asignación de las señales más importantes observadas en el espectro de masas (FAB) de las muestras obtenidas a partir de una relación molar $2:Si:7TEAH3:xNaOH:yH_2O$, con $x=0$ y 1 , e $y=0, 180$. (1).....	78
Tabla 6.5 Clasificación de los mecanismos de hidrólisis según el orden de ruptura de sus enlaces (34)	80
Tabla 7.1 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de MCM-41, SBA-15Al y MCF10Al	88
Tabla 7.2 Capacidad de adsorción de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al. ...	97
Tabla 7.3 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, en función a la cantidad de Al.....	102
Tabla 7.4 Capacidad de adsorción de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al.	110
Tabla 7.5 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, de los catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	115
Tabla 7.6 Microdominio cristalino de partículas de Cobalto de los catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.	119
Tabla 7.7 Consumo de Hidrogeno de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	125
Tabla 7.8 Capacidad de adsorción de los catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.....	129
Tabla 7.9 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, de los catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	134
Tabla 7.10 Microdominio Cristalino de las partículas de cobalto en los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	138
Tabla 7.11 Consumo de Hidrogeno de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	145
Tabla 7.12 Capacidad de adsorción de los catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.....	148
Tabla 7.13 Actividad y Selectividad en FT de catalizadores: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.	150
Tabla 7.14 Actividad y Selectividad en FT de catalizadores: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.	151



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La baja producción Nacional de los principales combustibles comercializados, gasolina y el Diesel Oil, han generado la necesidad de su importación, representando un alto costo al tesoro general de la Nación. Por otro lado, en base a la política de estabilización de precios de los hidrocarburos en el País (D.S. 27992 DEL 28 DE ENERO DE 2005), este déficit genera un subsidio al gobierno en Diesel Oil de 676 millones de dólares para el 2013. En este marco, en el sector de hidrocarburos se están buscando alternativas que permitan disminuir los montos subvencionados, para ello se han propuesto proyectos como la transformación de Gas a Líquidos GTL (Gas To Liquids), la implementación de una Nueva Refinería, producción de Biodiesel, la conversión de motores diesel a Gas Natural Vehicular (GNV) entre otras alternativas.

En este sentido, la tecnología GTL puede ser una excelente propuesta para la producción de hidrocarburos con un alto octanaje para la gasolina y alto índice de cetano para el diesel, con una producción ambientalmente más limpia que otras tecnologías. Esta tecnología está conformada por tres principales procesos: Steam Reforming, Fisher-Tropsch e hidrocrqueo Catalítico. Donde el primer proceso transforma el gas metano a gas de síntesis; el proceso de Fisher-Trosch polimeriza los carbonos de CO en hidrocarburos parafínicos, donde las cadenas de carbono pueden llegar a alcanzar moléculas hasta de aproximadamente 60 carbonos; y el proceso de Hidrocrqueo realiza una ruptura de las cadenas más largas para obtener productos con mayor valor agregado (diesel o gasolina).

Así el desarrollo de nuevos catalizadores para procesos catalíticos como el proceso Fischer-Tropsch, es de interés nacional a través de la empresa estatal Yacimientos Petrolíferos Fiscales Bolivianos (YPFB) y también de interés académico de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA). Cabe mencionar que el desarrollo de la investigación demanda bastantes recursos económicos y discusión con expertos en la temática. Es por ello que el presente trabajo forma de los proyectos de investigación “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo sostenible” (EDHS), “Desarrollo de ciencia y tecnología para la generación de Productos petro y gas químicos en Bolivia”, “Investigación de nuevos catalizadores para craqueo catalítico que favorezca la producción de diésel en Bolivia” y fue desarrollado en el Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la carrera de Ciencias Químicas, con el apoyo del Instituto de investigaciones Geológicas (IIGEMA), Instituto de del Gas Natural-UMSA (IGN), la división de Chemical Technology-KTH de Suecia, Dirección de Investigación, Formación y Desarrollo Tecnológico (DIFDT-YPFB).

En el presente trabajo se centra en el desarrollo de nuevos soportes mesoporosos en base a silicoaluminatos, preparados por una nueva ruta de síntesis (ruta de los atranos). Los soportes catalíticos son materiales mesoporos tipo: MCM-41Al (Mobil Composition of Matter No. 41, con 10% de Al_2O_3), SBA-15Al (Santa Bárbara Amorphous No. 15, con 10% de Al_2O_3) y MCFAl (MesoCellular Foam, con 10% de Al_2O_3). Por otro lado, el trabajo se enfoca también en la síntesis de soportes mesoporosos de MCF con variación del contenido de Al_2O_3 de 5% (MCF5Al), 10% (MCF10Al) y 15% (MCF15Al). El trabajo incluye la caracterización por técnicas como fisorción con N_2 (BET-BJH), difracción de rayos X (DRX), microscopio electrónico de barrido (SEM), desorción a temperatura programada (TPD) y reducción a temperatura programada (TPR). Asimismo, se evalúa los

catalizadores obtenidos en la reacción de Fischer-Tropsch (en el contexto de la tecnología GTL) en un micro-reactor catalítico a escala laboratorio.





CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Los materiales porosos creados por la naturaleza o por procesos sintéticos han tenido gran utilidad en muchos aspectos de la actividad humana, debido a sus múltiples aplicaciones en el campo de la industria y procesos específicos de química aplicada en donde estos materiales denominados comúnmente “catalizadores” o “adsorbentes” juegan un rol muy importante. El estudio de los materiales de óxidos mixtos de Silicio y Aluminio se ha profundizado mucho en los últimos años, aportando al conocimiento de la ciencia de los materiales, con fuerte énfasis en catálisis por sus características estructurales y propiedades particulares como: altas superficies, propiedades ácido base, resistencia a condiciones hidroquímicas extremas, etc., que favorecen su utilización como adsorbentes o matrices de catalizadores. Las diversas aplicaciones que poseen estos materiales de óxidos mixtos de Silicio y Aluminio han hecho que su estudio en el área de ciencia de Materiales se haya profundizado bastante.

La sílica mesoporosa ordenada (OMS, ordered mesoporous silica) es considerada un tipo de material de mayor interés debido a sus propiedades únicas tales como un alto ordenamiento de su estructura de poro, una alta área superficial, variable volumen y distribución de tamaño de poro. Debido a sus peculiares características, estos materiales pueden ser aplicados en tecnologías de separación, administración de fármacos, adsorción, catálisis y electrólisis. Las OMS usados como soportes de catalizadores es considerado para reacciones que involucran moléculas de todo tipo y su estructura es conveniente para evitar la aglomeración y coalescencia de los depósitos en partículas de catalizadores, resultando finalmente en una alta dispersión de los sitios activos del catalizador.

Las OMS son comúnmente preparados usando alcóxidos de metales como precursores (i.e. tetra etil ortosilano), un surfactante como templante en el proceso de síntesis basado en varios agentes templantes para formar las diferentes estructuras de estas matrices. La sílica mesoporosa ha sido obtenido con varias estructuras tales como: matriz hexagonal 1D, (MCM-41) el cual consiste en canales paralelos que son solamente accesibles en una dirección; matrices 2D con interconexiones paralelos y canales perpendiculares (SBA-15); y 3D estructuras tipo “caja” con la formación de una matriz cúbica formado por un sistema de interconexiones de poro (MCM-48 y MCF).

Los OMS son formados por una red de óxido de silicio a través de reacciones de policondensación de moléculas del precursor en un medio líquido; esto es la convencional síntesis del método sol-gel. Sin embargo, una versión modificada de esta técnica es el desarrollo del método de la ruta de los atranos por Cabrera et al (1). Este método es basado en el uso de un agente direccional de estructura simple, i.e. bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) y un acomplejante polialcohol trietanolamina (TEAH). Estos reactivos forman

complejos quelantes llamados atranos (i.e. complejos que incluyen trietanolamina como especie ligante) con una amplia variedad de metales (M). Los complejos atrano son menos reactivos que el precursor organometálico normal, que se usa en soluciones acuosas tal como el Tetra etil ortosilano (TEOS). Por tanto, las reacciones de hidrólisis y condensación de los componentes inorgánicos son más lentas cuando un complejo metal-atrano es usado.

Los OMS pueden incrementar su estabilidad con el dopaje de Alúmina, además que dependiendo a la concentración de la alúmina, el material tiene una variabilidad en cuanto a su acidez y basicidad, el área superficial y la distribución de tamaño de poro. Además, que para el posterior dopado de metales (M) para su uso en catálisis, la concentración de alúmina en la matriz, tiene un efecto en propiedades del metal, tales como propiedades Red/Ox, dispersión, reducibilidad, características ácido/base de los sitios activos.

En la literatura se observa que se han realizado varios estudios de silicoaluminatos mesoporosos aplicados a procesos catalíticos, especialmente los tipos MCM-41 y SBA-15 que fueron investigados como soportes de catalizadores, en varias reacciones. Lo que no ocurre con los silicoaluminatos del tipo MCF, y más aún tampoco se realizó el estudio del efecto que tienen estos materiales en sus propiedades cuando son sintetizados por la ruta de los atranos, y su posterior dopado de un metal que condicione sus propiedades redox.

Entonces, los objetivos de este trabajo es obtener soportes mesoporosos de silica-alumina tipo MCM-41, SBA-15 y MCF con un 10% de Al_2O_3 con una distribución de tamaño de poro estrecha y regulable, a través de la ruta de los atranos. Así mismo, evaluar el efecto de la variación de Aluminio en el soporte tipo MCF (con 5%, 10% y 15% de Al_2O_3) en propiedades como el diámetro de poro, acidez total, los tipos de ácidos presentes, la accesibilidad y dispersión de los sitios ácidos. Una vez obtenido los soportes mesoporosos, se realizará el dopado de cobalto (catalizadores Co/silico-aluminas mesoporosas) y evaluar sus propiedades Red/Ox, reducibilidad, dispersión y características ácido/base. Finalmente, se evaluará en forma preliminar el desempeño catalítico de estos catalizadores mesoporosos en la reacción de Fisher-Tropsch (FT).



CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

3.1 Problema

Tomando en cuenta la literatura de la síntesis de materiales mesoporosos de silicoalúmina como matrices de procesos catalíticos, se identificó que no se han desarrollado investigaciones específicas del procesos de obtención, por la ruta de los atranos, de silicas mesoporosas con diferente tamaño de poro (Tipo MCM-41, SBA-15 y MCF) modificadas con aluminio que modifiquen sus propiedades acido/base, y un metal, que condicione sus propiedades redox. De igual manera no se identificó la aplicación de este tipo de soportes mesoporosos en reacciones tipo Fisher-Tropsch (FT).

3.2 Hipótesis

La ruta de los atranos permite obtener varios tipos silicoaluminatos mesoporosos con diferente tamaño de poro (Tipo MCM-41, SBA-15 y MCF) con alta homogeneidad del aluminio disperso controlando la acidez/basicidad, estas propiedades podrían resultar ventajosos para preparar catalizadores de cobalto con propiedades redox adecuadas para su aplicación en reacciones tipo Fisher - Tropsch.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Obtener silicoaluminatos mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y MCF por la ruta de los atranos y evaluar sus propiedades como soportes de catalizador de cobalto para su potencial aplicación en la reacción de Fischer-Tropsch.

3.3.2 Objetivos específicos

3.3.2.1 Desarrollar el proceso de síntesis de silicaluminatos tipo MCM-41, SBA-15 y MCF obtenidos por la ruta de los atranos.

3.3.2.2 Obtener silicoaluminatos mesoporosos tipo MCM-41, SBA-15 y MCF con cobalto por el método de impregnación húmeda incipiente.

3.3.2.3 Evaluar estructuralmente los materiales sintetizados por DRX, adsorción de nitrógeno BET, SEM.

3.3.2.4 Evaluar las propiedades ácido/base y redox de las matrices de silicoaluminatos mesoporosos y de las dopados con cobalto por técnicas de Temperatura Programada de Desorción TPD y Temperatura Programada de Reducción TPR.

3.3.2.5 Identificar su potencial aplicación como matrices ácido/base y/o redox de las silicoaluminas mesoporosas tipo MCM-41, SBA-15 y MCF y con Cobalto en procesos catalíticos en base a la caracterización de sus propiedades.





CAPÍTULO 4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1 Físicoquímica de los surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que presentan dos regiones de diferentes características: una zona polar (es decir un dipolo o grupo cargado), denominada cabeza, con un marcado carácter hidrófilo, y otra zona no polar (usualmente un hidrocarburo o cadena halocarbonada), denominada cola de carácter hidrófobo (ver Figura 4.1). Estas características favorecen la organización de los surfactantes en interfases, manteniéndose cada una de las dos diferentes zonas del surfactante lo más cerca posible de fases o medios semejantes, es decir, la cabeza cerca de fases polares (por ejemplo en medio acuoso) y la cola cerca de fases apolares (como por ejemplo disolventes orgánicos apolares).

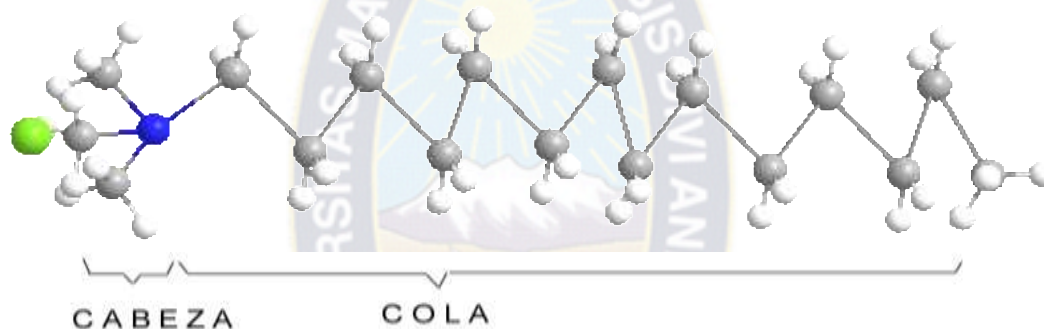


Figura 4.1 Modelo del surfactante Cloruro de cetil-trimetilamonio. (Elaboración propia)

A partir de este carácter anfifílico de los surfactantes, han surgido durante los últimos años un gran número de aplicaciones, siendo usados en diversos campos científicos y técnicos con importantes aplicaciones prácticas (como ejemplo: jabones, detergentes, emulsiones estabilizadas, alimentos y otros.).

En sistemas binarios típicos agua-surfactante, se observa que la variación de la concentración de surfactante da lugar a diferentes formas de asociación entre las mismas, pudiendo llegar incluso a la formación de fases ordenadas de surfactante como son los cristales líquidos (Figura 4.2). Este comportamiento es causado por la necesidad de minimizar las repulsiones que establecen las moléculas del medio acuoso, eminentemente polar, sobre todo con las colas hidrófobas de las moléculas de surfactante, que son apolares. Las colas hidrófobas en medio acuoso tienden a agruparse y a apantallarse respecto a la disolución, lo que, favorece la formación de agregados supramoleculares denominados micelas.

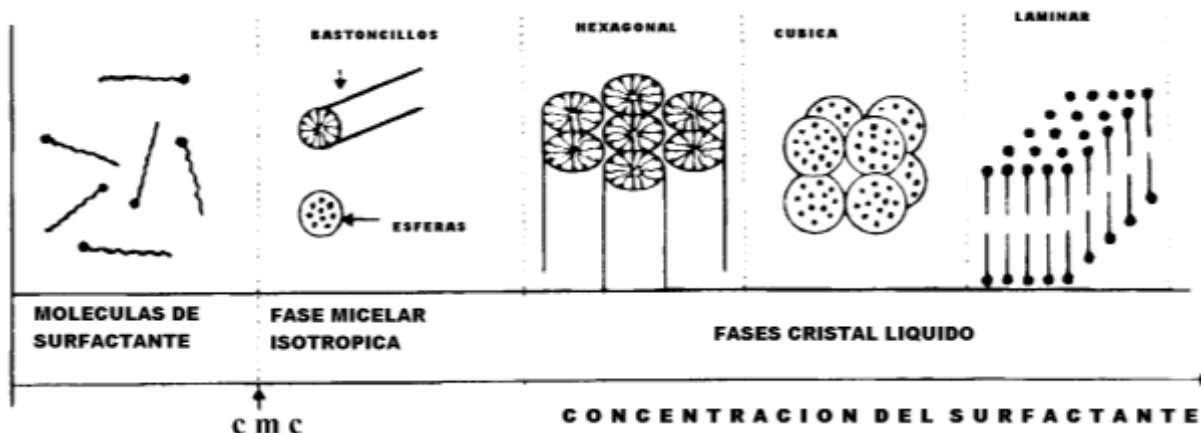


Figura 4.2 Formación de fases ordenadas de surfactante (2)

En concentraciones pequeñas, las moléculas de surfactante pueden permanecer aisladas, pero al aumentar ligeramente la concentración, las moléculas de surfactante se organizan en monoláminas gracias a las interacciones laterales (cabeza-cabeza y cola-cola) que minimizan ligeramente las interacciones desfavorables con las moléculas polares de disolvente. Esta situación no es excesivamente favorable y representa una organización transitoria. Así, con el fin de minimizar aún más las interacciones repulsivas de las colas hidrófobas del surfactante con el agua, un nuevo proceso es inmediato: las moléculas en la disolución comienzan a agregarse en esferas isotrópicas denominadas micelas, las cuales contienen entre 50 y 100 unidades moleculares. Se trata de un proceso cooperativo que comienza a una concentración determinada, que se conoce como concentración micelar crítica 1 (de forma abreviada, CMC1). El incremento de la concentración de surfactante permite alcanzar un nuevo valor límite, denominado concentración micelar crítica 2 (CMC2), donde las micelas esféricas se transforman en micelas tipo bastón o cilíndricas. Cuando el proceso de concentración continúa se alcanza la región de cristal líquido, en la cual los cilindros de moléculas de surfactante se asocian entre sí siguiendo un patrón de empaquetamiento hexagonal compacto de cilindros, formando la fase "hexagonal". Al incrementar la proporción de surfactante, el siguiente paso supone la coalescencia de estos cilindros para dar lugar a una mesofase con simetría laminar en la que las colas de surfactante se agrupan para protegerse del medio polar en organizaciones interdigitalizadas o no. En algunos casos también se observa, previamente a la formación de la fase laminar, una fase con simetría cúbica y en ocasiones particulares pueden aparecer fases tipo cristal líquido con simetría tetragonal, rómbica y/o monoclinica. (3)

La detección de un mayor o menor número de fases diferentes en los diagramas de fases de los surfactantes no sólo es función de la concentración del mismo, sino que, como parece razonable, va a depender en gran medida de la naturaleza del surfactante (la longitud de la

cadena hidrófoba, el tamaño del grupo hidrófilo y los contraiones). Estas características están englobadas en el parámetro efectivo de empaquetamiento local (g), que se define como $g=V/A_0l_c$, donde V es el volumen de la cola hidrófoba del surfactante, A_0 es el área efectiva del grupo hidrófilo (la cabeza) y l_c es la longitud efectiva (característica) de la cola del surfactante. De acuerdo con la química micelar clásica, es posible establecer una relación inicial entre la mesofase con mayor probabilidad de formación y el valor del parámetro g . Como se muestra en la Tabla 4.1, el incremento del valor de g produce una disminución de la curvatura de la mesofase. En este modelo no se tiene en cuenta la naturaleza del contraión. Para determinar con precisión, no sólo la geometría de la mesofase, sino también su grado de organización, se deben considerar otros parámetros del medio de reacción como el pH, temperatura, fuerza iónica y posibles aditivos y/o cosolventes.

Tabla 4.1 Relación entre el valor del parámetro g , la simetría de las micelas y de las mesofases formadas

Factor “ g ”	Agregado	Mesofase
$<1/3$	micelas esféricas	cúbica (Pm3n) hexagonal (P6 ₃ /mmc)
$1/3 - 1/2$	micelas cilíndricas	hexagonal (p6m)
$1/2 - 1$	vesículas o biláminas	cúbica (Ia3d) laminar

Los surfactantes empleados como templates supramoleculares en los materiales mesoestructurados obtenidos en este trabajo han sido: el CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) y pluronic tribloque P-123.

Surfactante CTAB

El CTAB es un surfactante de tipo catiónico (Figura 4.4), con un valor de $A_0 = 64 \text{ \AA}^2$, $l_c = 21,74 \text{ \AA}$ y $V = 460,1 \text{ \AA}^3$, lo que nos da un valor de $g = 0.33$, es decir, que este surfactante tiene la geometría adecuada para formar mesofases de tipo hexagonal. De hecho, en el diagrama de fases del sistema $\text{CTA}^+/\text{H}_2\text{O}$ (Ver Figura 4.3) la zona de existencia de la fase hexagonal es bastante amplia (1), sin embargo, para obtener este tipo de organización micelar, se debe preparar a temperaturas mayores iguales a 50°C según este diagrama.

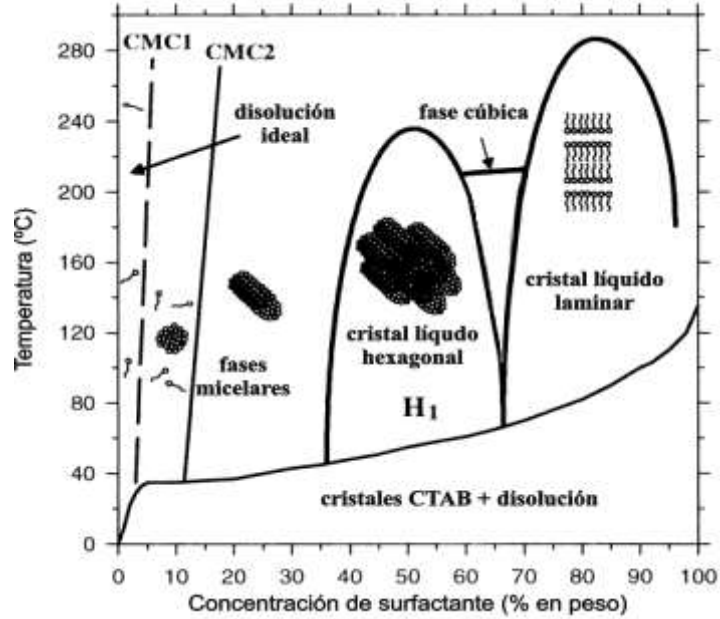


Figura 4.3 diagrama de fases del sistema $\text{CTA}^+/\text{H}_2\text{O}$ (1)

A partir de este diagrama, la CMC1 se alcanza para una concentración de surfactante del 0,03% en peso (0.9-1.0 mM), y que aproximadamente a un 10% en peso se alcanza la transformación de micelas esféricas a micelas cilíndricas (cmc2). Estos valores de cmc pueden ser alterados por otros factores del medio. Así, a pH básico de 13,2 la CMC1 se desplaza hacia valores de concentración superiores, 1.3 mM, y en presencia, por ejemplo de metanol como cosolvente (60% en peso) la CMC1 es desplazada hasta 55 mM. Este desplazamiento tan importante de la CMC es un efecto del cambio de la constante dieléctrica del medio. Resultados similares se observan cuando se mezcla el surfactante con disolventes polares distintos del agua, como la formamida o el glicerol, observándose en ambos sistemas CTAB/formamida y CTAB/glicerol la misma secuencia de transformación de fases que en el sistema CTAB/agua (es decir: micelas isotropas, fases hexagonal, cúbica y laminar), pero desplazadas respecto al eje de abscisas del diagrama de fases y con zonas de predominio diferentes en tamaño y forma. (3)

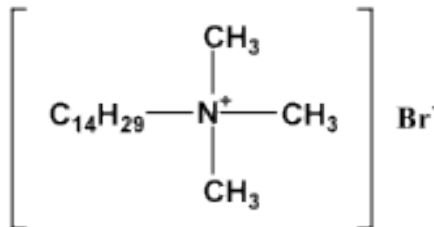


Figura 4.4 Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)

Aunque en general las alquilaminas de cadena larga pueden considerarse surfactantes de tipo neutro (sin carga en las cabezas de micela), esto sólo se cumple a valores de pH elevados, mientras que, cuando el medio de reacción es ácido, se produce un desplazamiento del equilibrio ácido-base de la amina hacia la formación del ácido conjugado, el n-alquil amonio, que debemos considerar como un surfactante catiónico.

Surfactante pluronic P-123

El surfactante P-123 es una mezcla de un copolímero tribloque: óxido de polietileno, óxido de polipropileno y óxido de polipropileno (EO-PO-EO) (ver Figura 4.5 Izq.). El bloque EO es hidrofílico y el bloque PO es hidrofóbico. La micelización de los copolímeros de tribloque es llevada por los bloques óxido de polietileno hidrofóbico (PO) con una estructura interna de bloques PO y una corona de bloques EO.

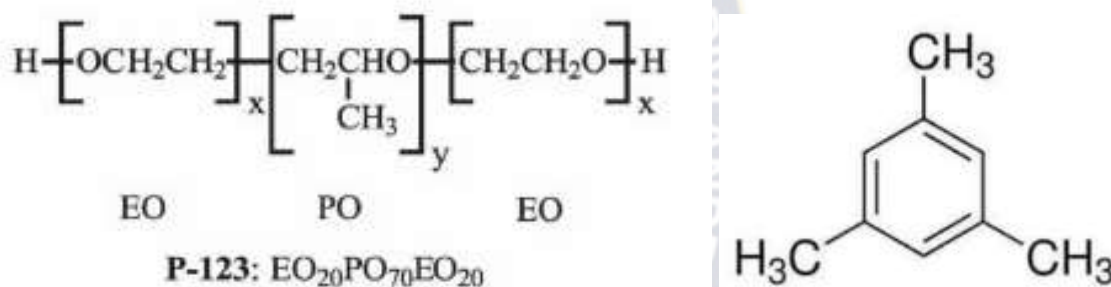


Figura 4.5 Surfactante Pluronic P-123 (Izquierda); Trimetilbenceno (derecha)

Como se observa en la Figura 4.6 en el diagrama de fases Pluronic P-123/agua, a temperatura ambiente, la solución micelar inicialmente pasa por una fase cúbica, luego es seguida de una fase hexagonal cuando la concentración incrementa. (4) La región donde se presenta la fase hexagonal es bastante amplia. Sin embargo, la curvatura de esta conformación micelar puede ser afectada por la adición de un co-surfactante, como el Trimetil benceno (TMB) (ver Figura 4.5 Der.), esta molécula prefiere ser auto-ensamblado en la parte hidrofóbica de la estructura del P-123 (PO), alcanzando de esta manera la “hinchazón” de las micelas, creando así conformaciones micelares esféricas. Este comportamiento peculiar está causado por la necesidad de minimizar las repulsiones que establecen las moléculas del medio acuoso, eminentemente polar. Estas conformaciones son llevados a cabo generalmente en medio fuertemente ácido.

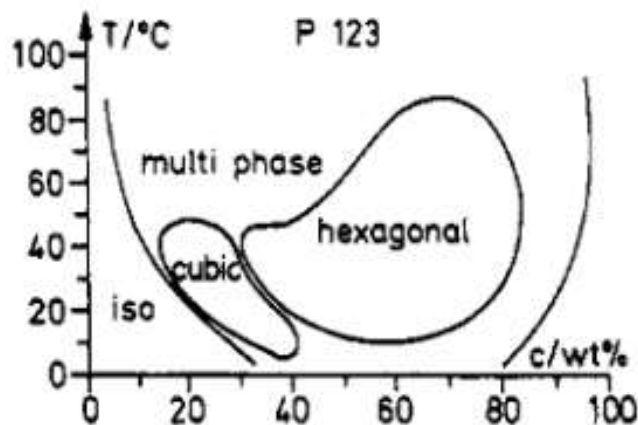


Figura 4.6 Diagrama de fase del sistema P123/Agua (4)

4.2 Métodos de química sol-gel

La principal ventaja del método sol-gel a diferencia del método cerámico clásico es el elevado grado de homogeneidad de los elementos que componen la mezcla de partida que se transmite también al material final. Esto permite, en primer lugar, una gran versatilidad para la obtención tanto de materiales simples como multicomponentes o incluso composiciones nuevas. Pero además, y lo que es más importante, la mezcla íntima de los reactivos de partida y su elevada reactividad permite la utilización de temperaturas mucho más bajas comparadas con las empleadas en el método cerámico. Estas peculiaridades se traducen en un mayor grado de control del proceso de síntesis, permitiendo la obtención de materiales con características específicas, tanto respecto a su composición como a su morfología (fibras, polvos finos, sólidos porosos, recubrimientos, etc.). (1)

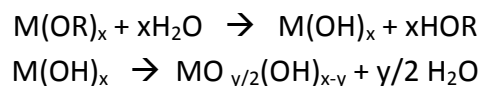
Procesos sol gel a partir de precursores moleculares organo-metálicos

Los precursores moleculares organo-metálicos más utilizados y versátiles son los alcóxidos metálicos ($M(OR)_x$). Los más ampliamente estudiados han sido los alcóxidos de silicio, de fórmula general $Si(OR)_4$. Otros, como los alcóxidos de metales de transición y de aluminio, más reactivos que los de silicio, también han sido estudiados y empleados en procesos sol-gel. En general la mayor reactividad está asociada a dos factores:

- Baja electronegatividad del metal M, que le proporciona un fuerte carácter electrofílico.
- La existencia de diferentes índices de coordinación del metal M, que no suelen estar saturados en el precursor molecular, permite una expansión de su esfera de coordinación, lo que favorece los procesos de hidrólisis y condensación.

Hidrólisis y condensación con precursores organometálicos

La elevada electronegatividad de los grupos (OR) en los alcóxidos favorece que los átomos metálicos sean muy susceptibles de sufrir ataques nucleofílicos. Los alcóxidos $M(OR)_x$ son extremadamente reactivos y en presencia de H_2O hidrolizan y condensan con suma facilidad formando hidróxidos y/o oxo-hidróxidos. La reacción general con el agua es del tipo (3):



Al igual que para las sales inorgánicas, en las reacciones en medio acuoso de los precursores organo-metálicos se distinguen nuevamente los dos procesos, la hidrólisis y la condensación, aunque con algunas diferencias:

Hidrólisis a partir de precursores organometálicos

Esta reacción puede ser descrita mediante un mecanismo de sustitución nucleofílica.

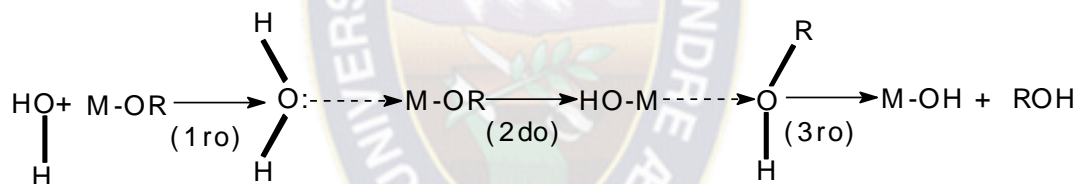


Figura 4.7 Mecanismo de hidrólisis a partir de precursores organometálicos

El primer paso consiste en una adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico, el cual está cargado positivamente, incrementando su número de coordinación. El segundo paso es una transferencia protónica y el tercero y último, es la eliminación del grupo ROH. (1)

Según Livage (5), las distribuciones de carga parcial son las que van a gobernar estas reacciones, pudiendo ser favorecidas por:

- Un carácter nucleófilo fuerte en la molécula entrante y un carácter electrófilo fuerte del catión metálico: $\delta_O \ll 0$ y $\delta_M \gg 0$.
- El carácter nucleofugal (lábil) de la molécula saliente sea alto: $\delta_{ROH} \gg 0$.
- Valores elevados de $(N-z)$, favorecen una disminución de la energía de activación asociada a la adición nucleofílica en el primer paso del mecanismo de reacción.

-Un fuerte carácter ácido del protón que supondrá una disminución de la energía de activación asociada al segundo paso. (6)

Condensación a partir de precursores organometálicos

La condensación depende de las características del precursor organo-metálico y de las condiciones experimentales. Se pueden plantear tres mecanismos competitivos como son la alcoxlación, la oxolación y la olación.

i) Alcoxlación. Mecanismo por el cual se forma un grupo puente oxo- con la eliminación de una molécula de alcohol según la reacción general en tres etapas que se muestra a continuación:

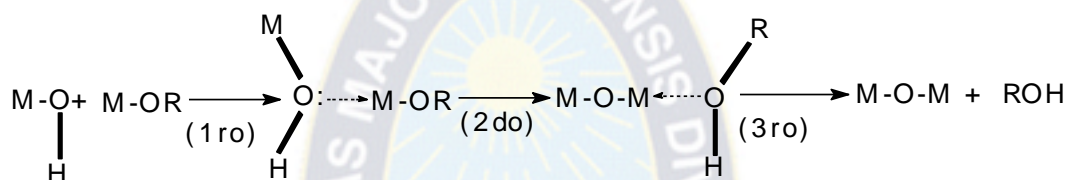


Figura 4.8 Mecanismo de condensación por Alcoxlación

ii) Oxolación. Mecanismo por el cual se establece un puente oxo- con la eliminación de una molécula de agua a través de una reacción en tres etapas:

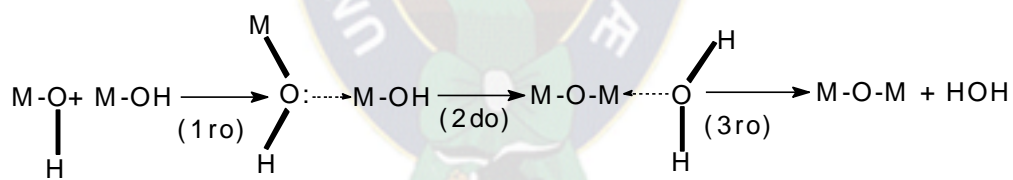


Figura 4.9 Mecanismo de condensación por Oxolación

iii) Olación. Ocurre si $(M-z) \neq 0$, en este mecanismo el grupo puente formado es de tipo hidroxilo y supone la eliminación de una molécula de agua o alcohol:

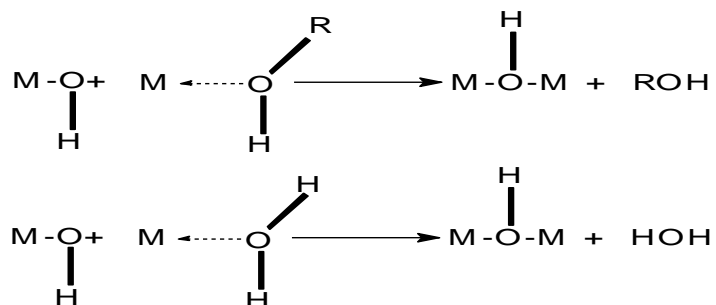


Figura 4.10 Mecanismo de condensación por Olación

Livage (5) proponen que los mecanismos de alcoxlación y oxolación están regidos termodinámica y cinéticamente por los mismos parámetros considerados en la hidrólisis. Así pues el mecanismo de olación está controlado termodinámicamente por la redistribución de cargas, mientras que su cinética se verá favorecida cuando el carácter nucleófilo del grupo entrante sea menor que cero ($\delta_O < 0$) y el carácter electrófilo del metal sea mayor que cero ($\delta_M > 0$). (1)

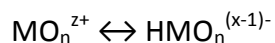
En la síntesis de óxidos o oxo-hidróxidos metálicos a partir de precursores alcóxidos, las cuatro reacciones (hidrólisis, alcoxlación, oxolación y olación) pueden estar implicadas en la transformación del precursor organometálico. La estructura y morfología del producto resultante depende fuertemente de la participación de cada tipo de reacción en el proceso global, y estas contribuciones pueden ser optimizadas mediante un ajuste de las condiciones experimentales, tanto mediante la modulación de los parámetros intrínsecos del precursor (naturaleza del átomo metálico, grupo alquílico y estructura del precursor molecular), como a través de parámetros externos típicos del medio de reacción (proporción agua/alcóxidos, catalizadores, concentraciones, cosolventes, temperatura).

La principal diferencia entre la síntesis de los materiales es el pH del medio. El MCM-41Al es sintetizado en condiciones alcalinas, a este pH las reacciones de hidrólisis y condensación de los oligómeros silatrano y el óxo-hidróxo de silatrano son retardados. En contraste, el SBA-15Al y MCF son preparados en un medio ácido ($\text{pH} < 2$). En estas condiciones las reacciones de hidrólisis del silatrano son más lentas que el proceso de condensación de los oligómeros óxo-hidróxo; como consecuencia, hay mayor proporción de complejos silatrano y alumatrano en medio ácido que a pH básico. Sin embargo el proceso en general es retardado.

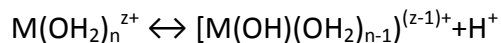
La temperatura y el pH como variables

Este procesado se lleva a bajas temperaturas lo que conlleva a ciertas ventajas: el ahorro de la energía; minimiza pérdidas por evaporación; Minimiza la contaminación del aire; se obtiene nuevos sólidos cristalinos y no cristalinos, debido a la posibilidad de controlar y modificar cada etapa del proceso; y mejores características de los óxidos obtenidos (área superficial más alta, mayor homogeneidad y pureza, mejor control microestructural de las partículas metálicas, y distribuciones más estrechas de tamaños de partículas y de poros) si se comparan con los obtenidos por los métodos tradicionales de preparación.

El efecto del pH se presenta en la hidroxilación de la sal inorgánica se lleva a cabo modificando el pH de la disolución acuosa, lo que conduce a la protonación de oxoaniones:



O a la desprotonación de acuocatinos:



4.3 Formación de los atranos de silicio y aluminio

La *ruta de los atranos* constituye una técnica muy versátil para obtener materiales mesoporosos ordenados. Una amplia diversidad de sílice y materiales de sílice dopado se pueden preparar poniendo en juego parámetros fundamentales de síntesis (como temperatura, concentración y pH) que, a su vez, permitir la modulación de la topología del material resultante. (7) (8)

Según estudios de la ruta de los atranos (7) (8), esta nueva técnica es simple y versátil para obtener óxidos mesoporosos. Esto implica formación de intermediarios mesoestructurados asistida con tensioactivo. La contribución química reside en el uso de complejos atrano como precursores. Sin perjuicio de su inestabilidad inherente en solución acuosa, los atranos muestran una marcada inercia frente a la hidrólisis. También están presentes factores cinéticos, para controlar los procesos implicados en la formación de las micelas compuestas, fase de tensioactivo-inorgánicos, que constituyen con la construcción de bloques elementales de la mesoestructuras. Independientemente de la complejidad de la composición de partida, tanto los intermedios mesoestructurados y los materiales mesoporosos finales son químicamente homogéneos.

La 2,2',2''-nitilotrietanol conocida como trietanolamina (TEAH₃), es una amina terciaria con tres cadenas -CH₂-CH₂-OH cuya estructura se muestra en la Figura 4.11.

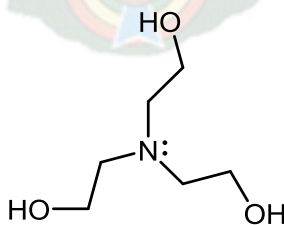


Figura 4.11 Modelo estructural de la trietanolamina (N(CH₂CH₂OH)₃)(Elaboración propia)

En 1952 apareció un estudio de Hein y Albert (9), describiendo la síntesis del correspondiente complejo de aluminio, el alumatrano. Estos autores en concordancia con los atranos

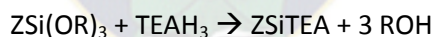
existentes en su momento, proponen una estructura monomérica para estos complejos (Figura 4.12.a).



Figura 4.12 Alumatrano (a) monómero y (b) dímero.

Estudios posteriores sobre este atrano, mostraron que bajo ciertas condiciones, en fase gas y en disolución de benceno, predominan los complejos dimerizados (Figura 4.12.b) (10). En 1992, Pinkas y Verkade (11), estudiaron del comportamiento oligomérico del alumatrano y a partir de estudios espectroscópicos, confirmaron que en fase gas existe el dímero y plantean la probable presencia del tetrámero. Sus estudios de ^{27}Al -RMN, ^1H - ^1H DQF COSY, ^{13}C -RMN confirmaron también la presencia del oligómero tetrámero en disolución, y proponen una estructura tetramérica con tres aluminios pentacoordinados y uno hexacoordinado. Finalmente sus estudios de ^{27}Al -RMN masas, ^{13}C -RMN-MAS, $\text{Al}2\text{p}$, $\text{N}1\text{s}$ y $\text{O}1\text{s}$ XPS, confirman la estructura tetramérica en estado sólido.

El silatrano fue sintetizado por vez primera en 1961 por Tryer, Vogel y Hall (12), obteniéndolo a partir de reactivos alcóxido mediante la reacción directa:



Donde Z=H, 5-metil, 5- etil, 5-fenil.

Estos autores, observaron una reactividad para el silatrano muy similar a la del boratrano, por lo que concluyeron que el único producto de reacción es el monómero, donde el silicio está pentacoordinado con la presencia de un enlace dativo transanular del N: $\rightarrow \text{Si}$ (Figura 4.13) **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Posteriormente, Turley and Boer (13) confirmaron el entorno de coordinación pentacoordinado del silicio al resolver, por difracción de rayos X, la estructura cristalina del complejo $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiTEA}$.

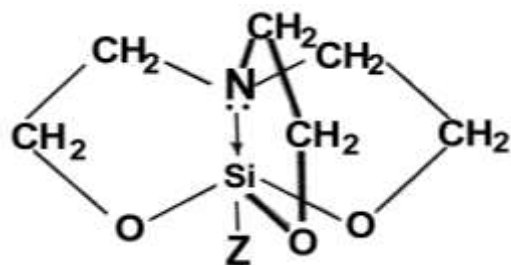


Figura 4.13 Esquema estructural del silatrano. (13)

4.4 Mecanismos de formación de materiales mesoporosos

Materiales mesoestructurados

Muchos catalizadores usan óxidos refractarios como matrices, por su bajo costo, además que el catalizador en si necesita ser disperso en matrices para incrementar el área activa del catalizador. Además, el tamaño de partícula del catalizador tiene una importante influencia en la conversión y selectividad de los productos en catálisis.

Los materiales mesoporosos de silicio y aluminio han sido usados en los últimos tiempos como soportes de catalizadores entre otras aplicaciones. La importancia de estos sólidos, radica en sus propiedades especiales, tales como (14):

- a) Una elevada porosidad, constituida por mesoporos de tamaño uniforme y modulable, típicamente entre los 2 y 30nm.
- b) Ordenamiento poroso bien definido o mesoestructurado (simetría hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar).
- c) Fácil control de la morfología y el tamaño de las partículas.
- d) Propiedades químicas superficiales modulables mediante la incorporación de una amplia variedad de heteroátomos y grupos funcionales.

A diferencia de los materiales porosos con canales de poros 1D y 2D (nanotubos de carbono y SBA-15, respectivamente), los soportes con canales 3D de poros tienen distribuciones de tamaño de poro y múltiples interconexiones de redes de poros (ver Figura 4.14).

Dos son las rutas conocidas de procesamiento a óxidos de mesoporos ordenados, para la formación de materiales mesoestructurados. Estos pueden ser la ruta del Cristal Líquido “liquid Crystal” (LCT) y otra ruta es envase a la organización cooperativa (auto-ensamblaje) de las respectivas fases orgánica e inorgánica de las fracciones supramoleculares.

La alúmina tiene dos características fundamentales en el silicoaluminato; primeramente incrementa la acidez y aumenta la estabilidad del material.

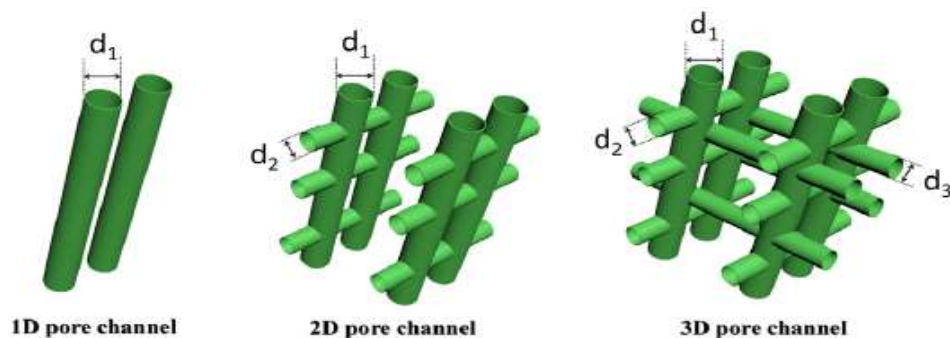


Figura 4.14 Esquema de canales 1D, 2D y 3D (14)

Una de las ventajas de este tipo de estructura de poro es la aplicación en catalizadores, ya que reduce la limitación de transferencia de masa de los reactivos durante la preparación del catalizador y en la reacción catalítica, lo que mejora la dispersión de metal y la frecuencia de contacto entre los reactivos y los sitios activos, e incrementa el rendimiento catalítico. La transferencia de masa es un factor importante que afecta el rendimiento del catalizador. De esta manera otros autores encontraron que los poros con canales 3D mejoran la actividad catalítica. Y la adición de aluminio, además de incrementar la acidez del soporte incrementa la estabilidad del catalizador, evitando el sintering de los sitios activos. (14)

Síntesis de formación de silicatos mesoporosos

La preparación de silicatos mesoporosos requiere por lo menos de tres "ingredientes" en proporciones adecuadas: (i) una fuente de sílica (la cual puede ser muy variada, desde alcóxidos como TEOS, TMOS, a sales como el silicato de sodio); (ii) un surfactante (catiónico, aniónico o neutro) y (iii) un disolvente (usualmente agua). Otros reactivos adicionales tales como ácidos, bases, sales, expansores moleculares y cosolventes son utilizados con frecuencia. La duración del proceso depende de las condiciones de síntesis de modo que el producto puede ser obtenido en pocos minutos a temperatura ambiente o mediante un tratamiento hidrotermal suave a temperaturas comprendidas en el rango de 100°C a 200°C durante varios días. (1)

4.4.1 Mobil Composition of Matter No. 41 (MCM-41)

Por la similitud de las diferentes fases M41S y las fases micelares o cristales líquidos del sistema H₂O/surfactante, el primer mecanismo, propuesto por los investigadores de la Mobil, fue el mecanismo de "liquid crystal template" (LCT) (moldeo por cristal líquido) (Figura 4.15). (1) (6)

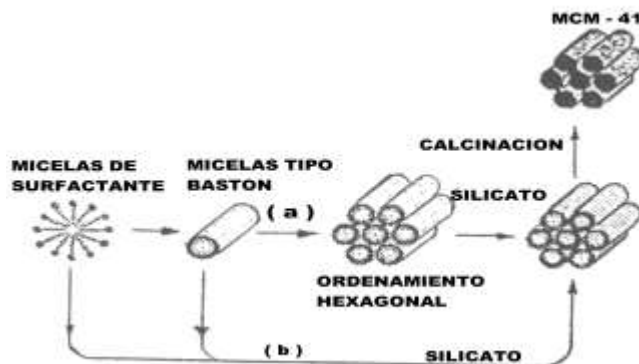


Figura 4.15 Mecanismo propuesto para el soporte MCM-41. a) LCT y b) camino alternativo. (15)

El mecanismo LCT presenta dos posibles rutas de formación, la primera (Figura 4.15. a), propuesta inicialmente por los investigadores de la Mobil, planteaba que la estructura final del sólido es definida exclusivamente por autorganización de las moléculas de surfactante. Según este mecanismo, el surfactante, previa o preponderantemente a su interacción con las especies inorgánicas, se organiza formando una mesofase cristal líquido, que es la que juega el papel de template para que las moléculas de sílica polimericen generando una capa rígida inorgánica en torno a la parte hidrófila de las micelas de surfactante. En la segunda ruta (Figura 4.15. b), los autores consideran que la estructura cristal líquido formada en la disolución del surfactante es altamente dependiente de las características de la solución, por lo que proponen que las especies de silicio participan en la formación de la mesofase ordenada orgánica–inorgánica a través de un balance de cargas con los iones de surfactante. (1) (6)

Estudios del mismo grupo de la Mobil sobre la síntesis de la fase MCM-41 a partir de surfactantes con diferentes longitudes en la cadena alquílica ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$ desde $n = 6$ a 16) y a diferentes temperaturas de síntesis, mostraron que la longitud de la cadena alquílica del surfactante define no sólo la naturaleza del producto final y el tamaño de su sistema de poros, sino también el rango de condiciones de obtención de mesoestructuras estables. Así pues, solo puede obtenerse la fase MCM-41 cuando el tipo de surfactante y las condiciones de síntesis permitan la formación de una fase tipo cristal líquido hexagonal. (15)

Para la síntesis de materiales mesoporosos por medio de surfactantes como asistentes, se considera que el mecanismo es de tipo cristal líquido (LCT) cuando se utilizan concentraciones suficientemente elevadas de surfactante como para garantizar la existencia previa de una fase cristal líquido. Por el contrario, a concentraciones menores se considera

efectivo el mecanismo cooperativo (CM). Por otro lado, como ocurre con las alquilaminas (fácilmente protonables) dependerá en gran medida de las condiciones de síntesis (pH).

Otros estudios como de Stucky et al. (16) observaron la transformación de la fase laminar (MCM-50) a la fase hexagonal (MCM-41) al incrementar el tiempo de reacción durante el tratamiento hidrotermal (Figura 4.16).

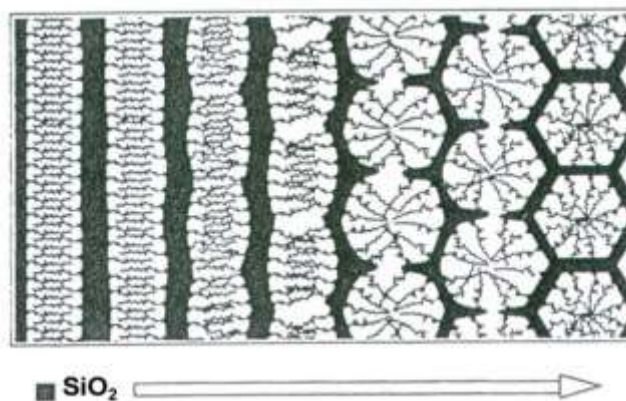


Figura 4.16 Transformación de laminar a hexagonal. (16)

Explican este hecho apoyándose en el mecanismo cooperativo. Sugieren, que al inicio del tratamiento hidrotermal, las especies de sílica en forma de pequeños oligómeros, tienen una densidad de carga muy elevada que favorece la configuración laminar de la mesofase. Al proseguir el tratamiento, la polimerización de la sílica progresa, disminuyendo su densidad de carga y permitiendo la transformación a la fase hexagonal. Este proceso ha sido sustentado por estudios de microscopía electrónica de transmisión y ^{29}Si -RMN. (16)

El soporte tipo MCM-41 muestra periodicidad de largo alcance en dos direcciones. El acomodamiento normal de los poros puede ser considerado como un tipo de superestructura con ordenamiento de largo alcance. Este ordenamiento puede ser observado a bajos ángulos en DRX. Las reflexiones observadas son debidas al conjunto hexagonal ordenado de paredes paralelas del poro y pueden ser indexadas como una estructura hexagonal del grupo espacial $p6mm$. A mayores ángulos en DRX no se observan ninguna reflexión. (6)

4.4.2 Santa Bárbara “Amorphous” (SBA-15)

Un material hexagonal como el SBA-15 (Santa Bárbara No. 15) de mesoporos de dos dimensiones (2-D) se forma también por surfactantes. La sílice SBA-15 muestra paredes de 3 a 7 nm y con tamaño de poro regulable entre 6 a 15 nm. El surfactante usado es el P-123 el

tribloque del copolímero anfílico $(EO)_{20}-(PO)_{70}-(EO)_{20}$ (óxido de etileno EO; PO el óxido de propileno) que es mezclado en un medio fuertemente ácido. (6)

El mecanismo más popular para la formación de sólidos mesoporosos es conocido como el mecanismo de formación cooperativa que fue propuesto por primera vez por Stucky y compañeros de trabajo.

El mecanismo de formación cooperativa es razonable para la mayoría de los casos de síntesis, especialmente para la preparación de una mesoestructura que no existe en el diagrama de fases del surfactante como la mesoestructura tipo SBA-2. Además, múltiples tipos de mesoestructuras puede ser obtenidos por un surfactante, ya que la mesoestructura final se determina por la densidad de carga correspondiente a la interfase del par surfactante/especies inorgánicas. (6)

Recientemente, este mecanismo ha sido investigado mediante el uso de técnicas in situ. Goldfarb y colaboradores (17) investigaron el mecanismo de formación de SBA-15 mediante el uso de la espectroscopía EPR de banda X in situ en combinación con un spin electrónico-de eco, e imágenes directas TEM con técnicas criogénicas. Estos experimentos muestran micrografías de micelas esféricas de SBA-15 sintetizadas en solución de HCl a 35°C después de un corto tiempo de 5 min. Después de 14h se observan 5 minutos de micelas similares a hilos, lo que sugiere una transformación continua de micelas esféricas en micelas como hilos. Las conformaciones micelares se encuentran dispuestas en forma hexagonal. La mayoría de las cadenas de PEO se insertan en estructuras de silicato, que generan microporos después de la eliminación del tribloque-copolímeros. Además, la extensión de las cadenas de PEO ubicadas dentro de la sílice los microporos dependen de la temperatura hidrotérmica y de la relación molar Si/P123. (6)

Flodstrom et al. (18) empleando ^1H NMR y TEM, investigó la dinámica de formación de SBA-15. Se observaron cuatro etapas durante el conjunto cooperativo: (i) adsorción de silicato sobre micelas globulares; (ii) asociación de las micelas globulares en flóculos; (iii) precipitación de flóculos; y (iv) coalescencia micela-micela.

Khodakov et al. (19) también propuso la formación estructural de un núcleo hidrofóbico PPO con una corona de PEO-agua-silicato en la primera etapa. Posteriormente, observó un empaquetamiento cilíndrico de las micelas fuertemente dominado con el solvente siendo reemplazado por especies de silicato condensado (Figura 4.17). (6)

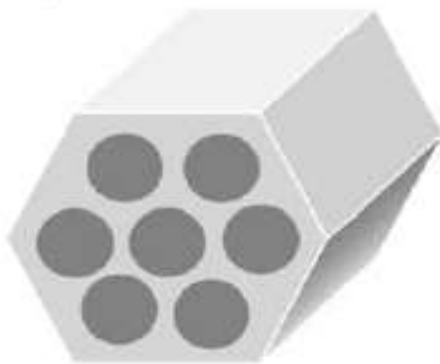


Figura 4.17 Arreglo hexagonal del soporte SBA-15. (6)

Che et al. (20) utilizó la técnica SEM in situ combinada con las técnicas de TEM, SAXS y análisis de adsorción de nitrógeno, y sistemáticamente investigó los efectos de los tratamientos post-hidrotermales y el proceso de formación de SBA-15 en la etapa de crecimiento final. Propusieron un mecanismo novedoso de “reparación de defectos de barra” y de crecimiento “capa por capa”. Primero obtuvieron datos de muestras de SBA-15 en diferentes tiempos de reacción después de la adición de una fuente de sílice (TEOS) mediante enfriamiento con nitrógeno líquido. Descubrieron que después de la separación de la fase coloidal, los flóculos bien dispersados con morfología esferoidal y morfología alargado tipo varilla hecho compuestos de “Pluronic P123 / sílice” son progresivamente formados en la superficie de las barras de SBA-15 donde hay defectos superficiales “similares a un agujero”. Con un proceso de reticulación adicional de especies de sílice y reorganización de la mesoestructura, las barras “Pluronic P123/sílice” sirven como subunidades para reparar los defectos y reorganizar mesoestructuras altamente ordenadas y depositar en la superficie de SBA-15, estos cristales mesoestructurados puede crecer aún más con un modelo “capa por capa”. La evidencia directa de imágenes SEM y TEM criogénicas confirman que los tamaños de las unidades de reparación evolucionan de varios nanómetros a varias decenas de nanómetros.

Un tratamiento post-hidrotermal a 100°C confirma que el “Pluronic P123 /sílice” son unidades de reparación de sílice, que se suministran a partir de la solución original, lo que sugiere que las unidades de reparación desempeñan un papel crítico en la reorganización y el crecimiento de las mesoestructuras. Estos hallazgos pueden dar una idea de la comprensión de ambos efectos del tratamiento post-hidrotermal en la reorganización estructural de SBA-15 y del proceso de crecimiento de nanoestructuras. (6)

4.4.3 MesoCellular Foam (MCF)

Una estrategia para obtener la expansión de poros de materiales ordenados, que actúa sobre las micelas de surfactante, consiste en la adición de aditivos orgánicos como el 1,3,5 tri-metil-benceno (TMB) (15), o triisopropil benceno (TIPB), que se disuelven en la región hidrófoba de las micelas de surfactante incrementando el tamaño de las mismas. Este procedimiento ha permitido incrementar el tamaño de poro más allá de lo que permiten los surfactantes de cadena larga comerciales. Adicionalmente, se consiguen ligeras modulaciones del orden de unos pocos angstroms empleando mezclas de surfactantes similares entre sí, o bien de cosolventes (21). En ocasiones, los intentos de modular el tamaño de poro mencionados conllevan una pérdida significativa del orden hexagonal de la mesoestructura.

Otros estudios (6) (14), muestran que el diámetro de poro cilíndrico, mesoporoso de SBA-15 puede ser incrementado arriba de 12 nm por el incremento de la cantidad de cosurfactante trimetil benceno (TMB). Así por esta razón, al incrementar la cantidad de cosurfactante se consigue la formación de diferentes estructuras, llamadas en su sigla en inglés “Mesocellular foam” (MCF) (Figura 4.18), con un bajo ordenamiento y características de mesoporos esféricos de diámetro de poro entre 10-40nm.

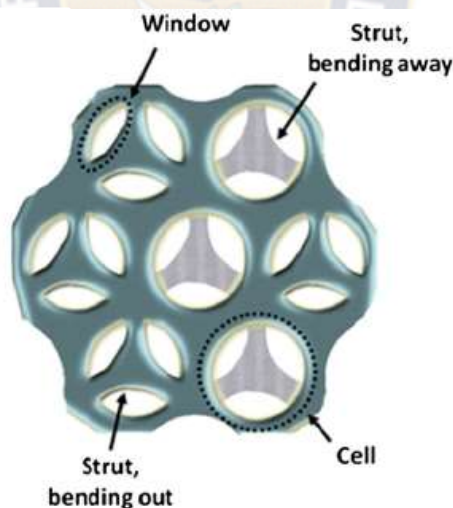


Figura 4.18 Modelo de la estructura MCF (14)

El mecanismo de formación cooperativa podría conducir el ensamblaje a arreglos ordenados para el MCF en 3D (Figura 4.14 y Figura 4.18). (6) El modelo propuesto por Che et al. (20) de “reparación de defectos de barra” visto para el soporte SBA-15, puede ser aplicado en este caso. Sin embargo, se debe considerar la curvatura de las micelas de P123 y el entorno esférico de estas.

En la etapa de hidrólisis y condensación de la síntesis MCF, la parte hidrofílica EO atrae los iones óxido-hidróxido-Si-Al oligómeros formando de esta forma la condensación de los silicios y aluminos inorgánicos sobre las superficies de las micelas del surfactante. Ya en una estructura de tipo cristal líquido de forma esférica, esta conformación es dada por el TMB (co-surfactante). (14)

Estas estructuras (MCF) tienen canales de poros 3D, uniformemente esférica de células grandes y poros interconectados entre “ventanas” uniformemente pequeñas (Figura 4.18). El tamaño medio de poro de MCF se puede ajustar en el intervalo de 5 a 30 nm, y el área de superficie específica de MCF es de hasta a 1000 m². Además, los materiales exhiben una alta estabilidad hidrotérmica. (14)

4.5 Propiedades ácido/base de los soportes en base a silicoaluminatos

La “acidez” y “basicidad” de los catalizadores se distingue por tres significados o aspectos de acidez y basicidad: por su naturaleza, su densidad (o concentración) y por la fuerza de los respectivos sitios ácidos o básicos. (22)

Además, existe tres conceptos de acidez y basicidad y sus aplicaciones en zeolitas y catalizadores de óxidos de metales: (i) El concepto de ácidos fuertes y débiles (con sus siglas en inglés HSAB), que no es muy estudiado frecuentemente para catalizadores heterogéneos ácido-base; (ii) el concepto de ácidos y bases de Brønsted; y (iii) el concepto de ácidos y bases de Lewis. Para este tipo de materiales, durante estas últimas décadas, el rol de la acidez de Brønsted y Lewis es todavía un tema en discusión y no está aun satisfactoriamente claro. (22)

El concepto de ácido fuerte y débil (HSAB) es definido de la siguiente manera: los ácidos fuertes prefieren coordinarse con bases fuertes y los ácidos débiles se coordinan preferentemente con bases débiles. Además, los ácidos y bases fuertes están controlados por interacciones de carga, mientras que los ácidos y bases débiles pueden ser controlados por las interacciones de los orbitales. (22)

Para entender mejor el concepto de propiedades ácido base, estos se dividen en dos tipos:

1) Teoría de Lewis

-*Ácido de Lewis*.- Sustancia que acepta un par de electrones y se llama electrófilo.

-*Base de Lewis*.- Sustancia que cede un par de electrones y se llama nucleófilo.

2) Teoría de Brønsted - Lowry.

Establecieron que en una reacción redox hay transferencia de protones (Teoría del intercambio protónico).

-Ácido de Brønsted. Es un ion que cede un protón.

-Base de Brønsted. Es un ion que acepta un protón.

Esquemática de estos tipos de acidez, podemos observar la Figura 4.19.

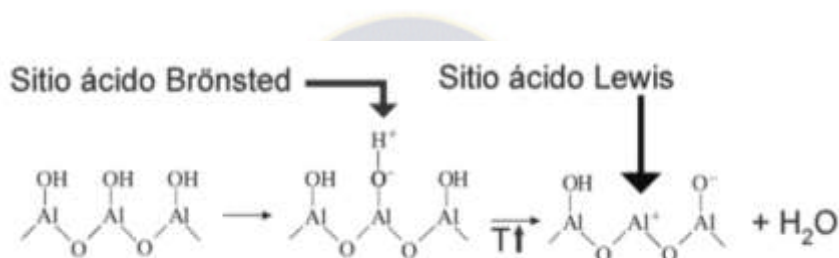


Figura 4.19 Generación de sitios ácidos en soportes de aluminio

La acidez en estos compuestos se logra con la sustitución de algunos átomos de Si por Al.

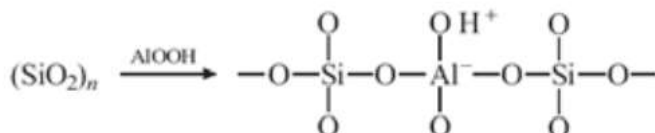


Figura 4.20 Acidez del silicoaluminato

Dado que el Al^{+3} presenta una menor carga que el Si^{+4} , se requiere un catión adicional para balancear la carga, este catión es el protón.

Los sitios ácidos de Brønsted son formados frecuentemente por la destrucción de los templantes o surfactantes usados en la síntesis y luego removidos en la calcinación. (22) Los sitios ácidos de Brønsted ocurren en la superficie de la zeolita haciendo de estos materiales microporosos interesantes para catálisis heterogénea. En una estructura de aluminosilicato donde la carga del silicio es +4 y de los átomos de oxígeno es de -2 y se forma una coordinación en una estructura tetraédrica neutra ($\text{SiO}_{4/2}$). Sin embargo, si el catión de silicio es reemplazado en la estructura por uno con carga de +3 como el aluminio, entonces la carga del tetraedro cambia de neutro a (-1) ($\text{AlO}_{4/2}^-$). Esta carga negativa es balanceada por un metal de un catión o un protón hidroxil formando un sitio ácido débil de Lewis o un sitio ácido fuerte de Brønsted, respectivamente. Los protones de hidroxil actúan como sitios

ácidos de Brønsted, por ejemplo, como un donador de un proton, es localizado sobre el oxígeno que se encuentra como un puente conector entre un silicio coordinado tetraédricamente y un catión de aluminio en una posición sobre la estructura (ver Figura 4.21(a)). Este grupo OH es comúnmente referido a la estructura de puentes de grupos OH (Si-OH-Al). (23)

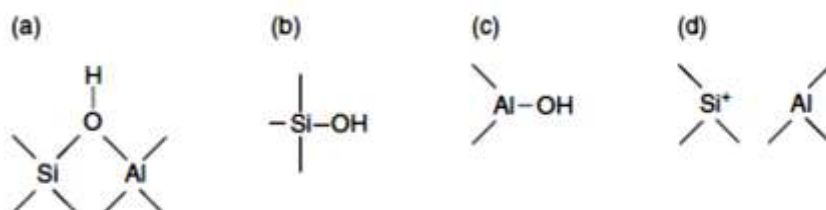


Figura 4.21 Esquema que representa los diferentes tipos de grupos hidroxil y sitios ácidos en una silicoalúmina.

La mejor descripción de los sitios ácidos de Brønsted en la zeolita es un proton débilmente enlazado de un grupo hidroxil entre dos átomos coordinados tetraédricamente, estos son típicamente el Si y el Al. Por otro lado, los sitios ácidos de Brønsted en materiales amorfos son grupos silanol que están involucrados en una interacción débil con átomos vecinos que actúan como sitios ácidos de Lewis, como por ejemplo, un aceptor de par de electrones, tal como los átomos de Aluminio. (23)

Ademas, el impacto del ángulo de enlace sobre la carga parcial y la fuerza del ácido de un proton de un hidroxil debe ser considerado. En las zeolitas, los ángulos de enlace Si-O-Al varían de 137° a 177° para la zeolita ZSM-5, de 143° a 180° para la mordenita y de 138° a 147° para la Zeolita Y. Estudios teóricos indican que a determinados ángulos de enlace entre Si-O-Al en la estructura local de grupos Si-OH-Al, corresponden a cargas parciales y, por tanto, corresponden a la ocurrencia de la fuerza ácida en el material. (23)

La superficie externa de las partículas de zeolitas o defectos en la estructura son determinados por grupos de silanol (ver Figura 4.21 (b)), la fuerza de acidez de estos es baja. La eliminación de átomos de aluminio de la estructura de la zeolita, por ejemplo, por calcinación, tratamiento hidrotermal o tratamiento con ácidos fuertes son el origen más importante para la ocurrencia de defectos en la estructura. Dependiendo de las condiciones de dealuminación, el calentamiento de los defectos en la estructura por la migración de silicio, formación de grupos de silanol o formación de grupos hidroxil en las especies extra-estructurales de las especies de aluminio que pueden ocurrir (Ver Figura 4.21 (c)). Además, hay evidencia para la formación de sitios ácidos de Lewis en especies de aluminio extra-estructurales y defectos en la estructura (ver Figura 4.21 (d)).

Hasta ahora, la naturaleza química exacta de sitios ácidos Lewis en zeolitas es materia de investigación. Los sitios ácidos de Lewis pueden ser atribuidos a las especies de aluminio extra-estructurales (EFAL) de coordinación octaédrica o tetraédrica tales como el átomo de aluminio tri-coordinado parcialmente desalojado en la estructura. Otras especies como AlO^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y $\text{AlO}(\text{OH})$ son sugeridas como especies EFAL en posiciones extra-estructurales en dealuminación de zeolitas. También estudios por espectroscopía de rayos X que especies de $(\text{AlO})^+$ eliminados de la estructura de la zeolita son transformados en especies catiónicas extra-estructurales, los cuales actúan como sitios ácidos de Lewis. Los sitios ácidos de Lewis han sido sugeridos para consistir como posible carga de iones silicio en una vecindad de átomos de aluminio tricoordinados. La formación de los sitios de Lewis vía dehidroxilación (a) y (b) en la Figura 4.22. La ruta (b), que contiene defectos de grupos SiOH en la vecindad de los enlaces de los grupos OH , es significativamente menor endotérmicamente que en (a) y, por lo tanto, la ruta de preferencia es (a), que inicia con dos enlaces vecinos de grupos OH . (23)

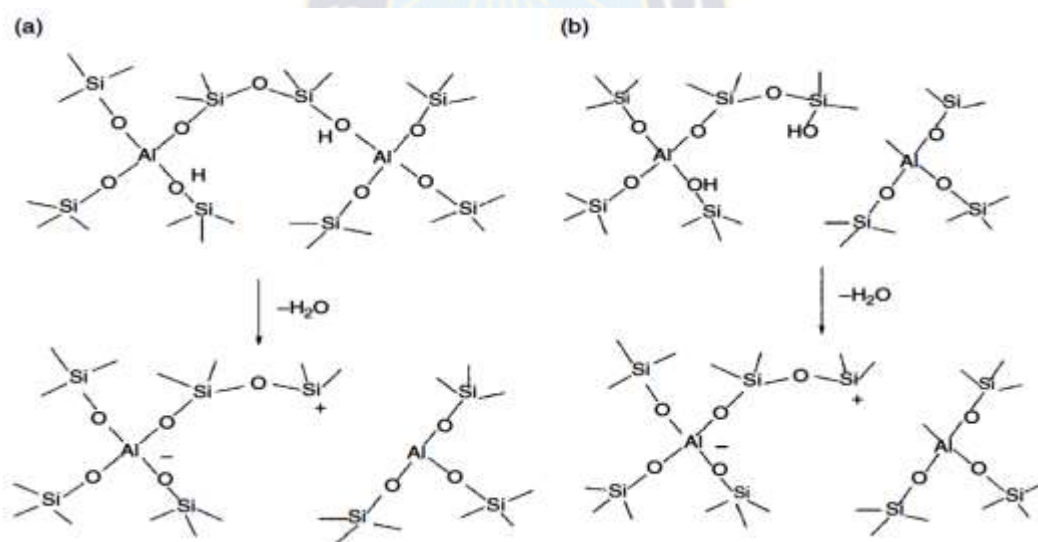


Figura 4.22 Mecanismo de dehidroxilación de zeolitas y la formación de sitios ácidos de Lewis.

Las propiedades ácido/base son estudiadas en catalizadores en donde el soporte se ve involucrado en reacciones catalíticas, por ejemplo el craqueo catalítico. (24) (25)

Dado todo lo anterior mencionado, los tipos de sitios ácidos influye la catálisis y las propiedades de adsorción de las zeolitas y óxidos de metales, su profunda investigación es un prerrequisito para un éxito es su aplicación industrial de estos materiales como catalizadores sólidos. (23)

4.6 Catálisis heterogénea y catalizadores de cobalto

Catálisis heterogénea

La aplicación de la catálisis heterogénea es de vital importancia en los procesos industriales ya que permite convertir materias primas en productos químicos y/o combustibles valiosos de una manera económica, eficiente y ambientalmente benigna. Por ejemplo, los catalizadores heterogéneos tienen numerosas aplicaciones industriales en la industria química, alimentaria, farmacéutica, automovilística y las industrias petroquímicas, y se ha estimado que el 90% de todos los procesos químicos utilizan catalizadores heterogéneos. La catálisis heterogénea también se encuentra en nuevas aplicaciones en áreas emergentes tales como las celdas de combustible, química verde, nanotecnología, y biorrefinería/biotecnología.

Catalizadores de Cobalto

Uno de los metales más utilizados en catálisis heterogénea es el cobalto. Los catalizadores de cobalto tienen actividad en reacciones de hidrogenación tales como en la reacciones de hidrogenación de nitrilos para la obtención de aminas primarias y secundarias. El catalizador de cobalto se encuentra presente en la síntesis de alcoholes superiores. También, este catalizador es usado en la producción de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor. Asimismo, se utiliza en la reacción de Fisher-Tropsch (FT). Para estas reacciones catalíticas, el cobalto es soportado en distintas matrices porosas como ser sílicas, alúminas, silicoalúminas, óxido de titanio, zeolita, grafito, y otros. (22) (26)

Para las reacciones de Fisher-Tropsch el cobalto es soportado sobre silicas, aluminas y silicoaluminatos. Estos soportes deben cumplir ciertos parámetros, tales como la estabilidad, alta área superficial específica, además de una apropiada distribución de tamaño de poro. Como catalizador el cobalto debe tener una moderada dispersión de partículas de cobalto y reducibilidad (27) (28) (29). En esta reacción, es deseable obtener productos con alto contenido de fracciones de hidrocarburos pesados con cadenas de carbono mayores a 5 ($>C_{5+}$), el cual posteriormente es tratado (craqueo e hidrocraqueo catalítico) para obtener productos con mayor valor agregado, como por ejemplo el diesel.

4.7 Propiedades de los catalizadores de cobalto

Área superficial y distribución de tamaño de poro de soporte de los catalizadores de cobalto

El área de la superficie específica del catalizador debe ser considerado para este tipo de material. Los silicatos mesoporosos ordenados, tienen una alta área superficial que puede ser más de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que aumenta la probabilidad de que una molécula de reactivo entre en contacto con la superficie del catalizador y se adsorba. La distribución de tamaño de poro de los soportes controla de alguna manera la distribución de tamaño de partícula de una fracción de cobalto metálico.

Uniformidad de la morfología de los catalizadores de cobalto

Al igual que la mayoría de los catalizadores heterogéneos, el tamaño de partícula del catalizador de cobalto debe ser homogéneo y uniforme, además deben presentar una distribución de tamaño de partícula estrecha. (22)

Acidez y basicidad de los catalizadores de cobalto

La presencia de aluminio en los soportes y catalizadores de cobalto, genera un carácter ácido en la superficie de los materiales. Una moderada proporción de la acidez en la matriz podría mejorar algunas características importantes del catalizador como la estabilidad, distribución del tamaño de partícula de los sitios activos de cobalto y las interacciones metal-soporte.

Grado de reducibilidad de los catalizadores de cobalto

El grado de reducibilidad (GR) se define como:

$$\text{Grado de Reducibilidad (GR)} = \frac{\text{Número de átomos de Co reducidos}}{\text{Número total de átomos de Co}} * 100$$

Donde a mayor grado de reducibilidad de las partículas de óxido de cobalto (Co_2O_3), se obtendrá mayor reactividad en reacciones como la de Fisher-Tropsch (FT). Ya que la actividad del catalizador está en función de la densidad de sitios de la fase activa de cobalto metálico (Co^0). (30)

Dispersión y tamaño de partícula de Cobalto de los catalizadores de cobalto

El porcentaje de la dispersión de metal (fracción de metal expuesto) se define como:

$$\% \text{Dispersión}_{(\text{corregido})} = \frac{N_s}{N_T} = \frac{\text{Número de átomos de Co}^0 \text{ en la superficie del catalizador}}{\text{Número total de átomos de Co}^0 \text{ (fracción reducida de Co)}} * 100$$

Esta propiedad es medida para optimizar el área superficial de los sitios activos del metal y estimar el grado de desactivación del catalizador (31).

Existe una relación entre la dispersión y el diámetro promedio de las partículas de metal de cobalto. Esto se realiza mediante la aproximación del diámetro de sección transversal de un átomo de metal de superficie en base a un supuesto geométrico esférico, donde se puede calcular el área de superficie y tamaño de partícula promedio.

$$N_s = \frac{\text{Área de la partícula } (\pi d^2)}{\text{Área del átomo del metal}}$$

Donde N_s es el número de átomos del metal en la superficie de las partículas. El número total de átomos en una partícula de metal (N_T) de diámetro d , en términos de densidad sólida y peso molecular se obtiene como:

$$N_T = (\pi/6) d^3 \rho_s N_{Av} / M * W_o$$

Donde ρ_s es la densidad del metal, M el peso molecular y W_o es el peso total del metal. Sustituyendo los valores en referencia al cobalto y la división de N_T y N_s de la página anterior se obtiene la relación entre el diámetro de la partícula y la dispersión:

$$d_{(Co^0)} = 108 / (\% D)$$

Esta relación puede usarse para estimar el diámetro promedio de partícula (d_{Co^0}) en nm a una dada dispersión (D).

Para las reacciones de Fisher-Tropsch (FT), debe existir un moderado porcentaje de dispersión, para obtener una alta cantidad de los átomos de Co^0 en la superficie del catalizador. Se debe tener cuidado en aumentar el valor de dispersión ya que conlleva la disminución del tamaño de partícula de cobalto y éste a su vez afecta la actividad del catalizador. (32) (33)

4.8 Métodos de caracterización de materiales porosos y catalizadores

4.8.1 Análisis por Fisorción de N₂ (BET-BJH)

Las isothermas de adsorción física pueden ser categorizadas en 6 tipos (Figura 4.23) de acuerdo a la definición IUPAC. El tipo I muestra un incremento marcado en el volumen de poro a bajas presiones relativas, y alcanza adsorción saturada desde entonces. Se cree que esta isoterma es generalmente una adsorción de una monocapa (multicapa). Esto se puede observar cuando los microporos (>2nm de tamaño) han sido llenados por las moléculas de gas. Las isothermas tipo II y III pertenecen a la adsorción de multicapas de materiales no porosos y macroporosos (>50nm de tamaño). Las isothermas tipo IV y V presentan una adsorción multicapa seguida de una condensación capilar, es también un proceso acompañado con un aumento fuerte del volumen de adsorción. Para el tipo IV y V se observa una curva pronunciada debido a la condensación capilar que indica una distribución estrecha de tamaño de poro. La diferencia entre las isothermas tipo IV y V son principalmente la región de la adsorción de multicapas que es atribuido a diferentes propiedades de superficie de los materiales. La isoterma tipo IV es originada por la adsorción de multicapas continuas sobre una superficie uniforme no porosa. (6)

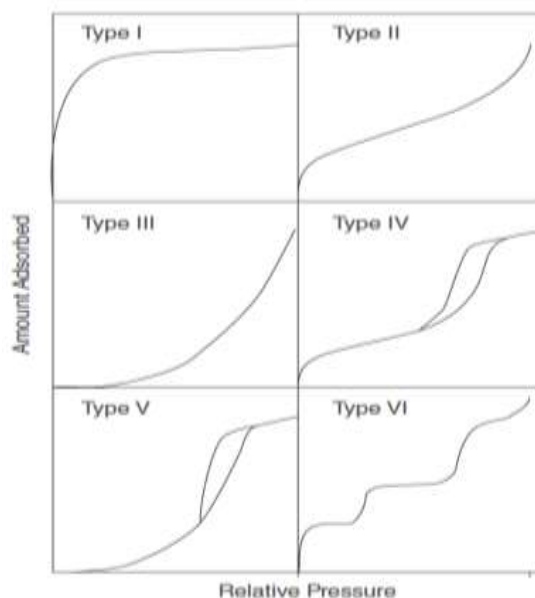


Figura 4.23 Clasificación de las isothermas de adsorción. (6)

De entre estos seis tipos de isothermas, la de tipo IV es particularmente importante para el estudio de los materiales OMS's, pues es característica de los sólidos mesoporosos. En la

Figura 4.24 se representa una isoterma de adsorción-desorción de N_2 típica de un material mesoporoso, en el que se distinguen claramente cuatro zonas o regiones. Éstas son las siguientes:

I. Corresponde a la zona de bajas presiones relativas en la que se produce el llenado de la microporosidad con moléculas de adsorbato. Tiene lugar la formación de una monocapa.

II. Se trata de una zona en la que la relación entre espesor y volumen adsorbido es lineal. Dicha región se debe a la formación de multicapas de gas adsorbido sobre la monocapa inicial.

III. Consiste en una zona en la que el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa. En esta zona de presiones intermedias se observa el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos. El valor de la presión relativa al que se produce el salto va a determinar el tamaño de poro medio. Asimismo, cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente) más estrecha será la distribución de tamaños de poro.

IV. La cuarta y última región se trata de una zona lineal en cuanto a la relación espesor de multicapa-volumen adsorbido. Dicha región se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material, dando finalmente lugar a la condensación por llenado del espacio entre partículas.

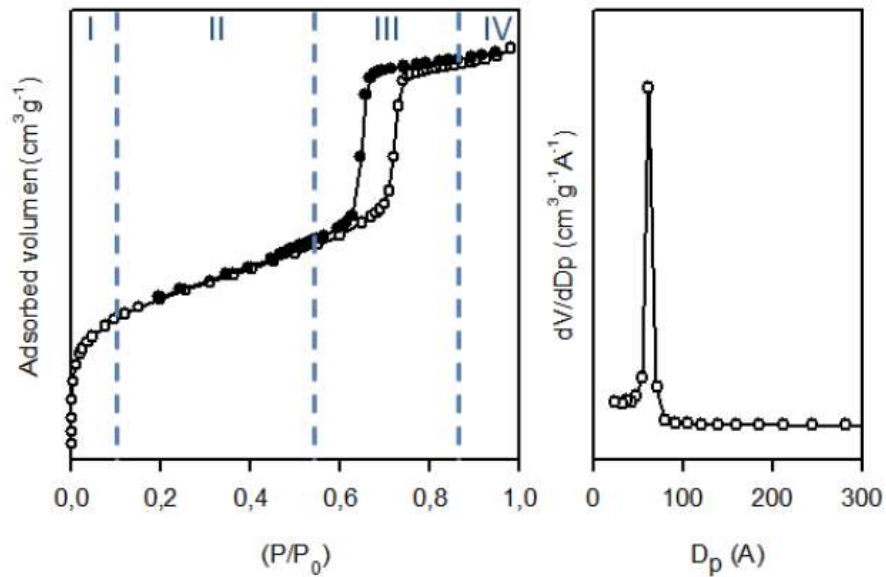


Figura 4.24 Adsorción y desorción de una isoterma de un material mesoporosos (izquierda) y su distribución de tamaño de poro en el rango de mesoporo (derecha) (6)

Los mesoporos debido a la condensación capilar, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una histéresis. Éstas han sido clasificadas de acuerdo con la IUPAC en cuatro tipos (Figura 4.25).

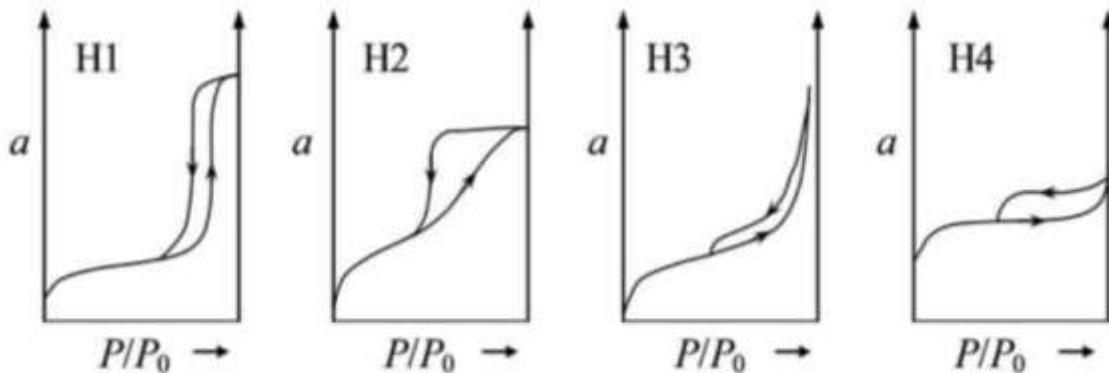


Figura 4.25 Clasificación IUPAC de los ciclos de histéresis

De acuerdo a IUPAC, los ciclos de la histéresis son clasificados en 4 tipos (Figura 4.25). El ciclo de isoterma tipo H1 muestra las curvas de adsorción y desorción paralelos y cercanos, y en la región de la condensación capilar se encuentran verticalmente hasta la adsorción saturada. El tipo H1 es una característica de materiales con alto grado de uniformidad de tamaño de poro. El ciclo de histéresis tipo H2 tiene una forma triangular. La isoterma de desorción tiene una curva empinada, mientras que la isoterma de adsorción aumenta suavemente en la

región de condensación capilar. Estos resultados se observan a menudo en mesoporos con estrecha distribución de tamaño de ventana. Los ciclos de isothermas tipo H3 que no se nivelan a presiones relativas cercanas a la presión de vapor de saturación son a menudo reportados en materiales con agregados (con pérdida de estructuración) de partículas tipo “placas” que forman mesoporoso tipo ranuras. Los ciclos de isothermas tipo H4 se caracterizan por tener isothermas de adsorción y desorción con unas formas paralelas y casi horizontales. Esta ocurrencia es atribuida por tener una distribución de tamaño de poro estrecha tipo ranuras. Los materiales mesoporosos con defectos y pérdidas estructurales también pueden dejar ciclos tipo H4. (22) (6)

Así de esta manera, los ciclos de las histéresis también pueden proporcionar información importante acerca de la estructura, tales como los tipos de conexiones de los poros. Las histéresis son incluidas en la mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos, de los cuales la exacta razón no es muy clara, pero generalmente es atribuido a factores termodinámicos y los efectos del sistema de poro. (6)

El factor termodinámico está relacionado con la metaestabilidad de las curvas de adsorción y desorción. En otras palabras, la condensación capilar y la evaporación se desplazan hacia altas y bajas presiones respectivamente, relativa en la que el líquido y el gas coexisten. Por ejemplo, para poros grandes conectados a otros varios poros pequeños, los adsorbentes líquidos no pueden desorber a la presión correspondiente a su tamaño de poro, porque las conexiones pequeñas de poro han sido llenadas con adsorbentes líquidos. De hecho, los efectos de la red de la estructura son considerados la causa principal de los ciclos de la histéresis. (6)

El tamaño de poro de los materiales mesoporosos es obtenido de ambas isothermas. La isoterma de desorción puede ser usada para calcular el tamaño de ventana de poro. Pero existen efectos de redes de poro por las cuales hay una histéresis en las isothermas de adsorción y desorción. Por tanto el tamaño de poro interno se puede calcular a partir de las isothermas de adsorción. (22) (6)

Los poros tipo esfera o “jaulas” de materiales mesoporosas tales como el modelo de “botella de tintero”, para tales tamaños de poro interno pueden ser calculadas las isothermas de adsorción y la estimación de tamaño de ventana puede ser obtenida a partir de las isothermas de desorción. (22) (6)

4.8.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La técnica SEM es bastante útil para caracterizar el tamaño y la morfología de las muestras. Cuando un pequeño rayo de electrones impacta en la superficie de la muestra, se obtendrá como resultado la recolección de electrones retrodispersados y/o electrones secundarios emitidos desde cada punto de superficie, así de esta manera los patrones de contraste de imagen que reflejan las estructuras superficiales pueden ser producidos. La resolución de las imágenes SEM depende del tamaño del haz de electrones. Teóricamente el tamaño mínimo de la mancha detectable (d_{\min}) es una función del coeficiente de “aberración” esférica del lente objetivo (C_s) y de la longitud de onda del haz de electrones. (6)

$$d_{\min} = AC_s^{1/4} \lambda^{3/4}$$

Donde A es una constante, y C_s es un valor fijo para una determinada pieza polar de EM. Por lo tanto, la resolución de SEM se decide principalmente por la longitud de onda del haz de electrones, es decir, la aceleración del voltaje. Para un equipo SEM normal, la tensión de funcionamiento puede ajustarse de 0 a 30 kV. Además del voltaje, muchos otros factores tales como la apertura de los lentes del objetivo, la distancia de trabajo y el tamaño del punto del haz de electrones, también puede afectar la resolución de una imagen SEM. (6)

La intensidad de los electrones emitidos desde la superficie de la muestra (I_R) recibida por un detector se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$I_R = I_S \Sigma(R_{so} \times E \times R_{or}) + N$$

Donde I_S es la intensidad del haz de electrones incidente; R_{so} es un factor que refleja la relación geométrica entre el haz de electrones incidente y la zona de la muestra detectada; E es un factor relacionado con la característica del material donde los electrones emitidos son producidos; R_{or} es un factor que describe la relación geométrica entre el punto de detección y el detector; y N es ruido. (6)

4.8.3 Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Mediante la técnica de Desorción a Temperatura Programada (TPD) de amoniaco se puede identificar la acidez total de los soportes y catalizadores de cobalto. Además, y por medio de la bibliografía se puede identificar los distintos tipos de ácidos de Lewis y ácidos de Brønsted.

Las propiedades ácido/base son estudiadas en matrices y sitios activos de catalizadores en donde el soporte se ve involucrado en reacciones catalíticas, por ejemplo en procesos como craqueo catalítico FCC (24) (25). Sin embargo, estas propiedades ácido/base no son discutidos en catalizadores donde los soportes no intervienen en las reacciones catalíticas, i.e. catalizadores donde los sitios activos son Cobalto, Níquel, Molibdeno, y otros. Aunque el efecto en el proceso de reacción catalítica sea casi nulo, las propiedades de acidez y basicidad de los soportes tienen una influencia durante el proceso de síntesis del catalizador donde afectan parámetros como la dispersión y reducibilidad de los sitios activos. (14) (28)

Por otro lado se tiene la acidez en soportes catalíticos donde se tiene átomos de Si por Al:

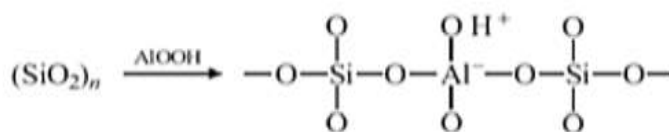


Figura 4.26 Acidez del silicoaluminato (15)

En un entorno tetraédrico, dado que el Al^{+3} presenta una menor carga que el Si^{+4} , genera deficiencia de carga por lo que requiere un catión adicional para balancear la carga generada, este catión puede ser un protón (H^+). Sin embargo, gracias a estos defectos de carga y por las condiciones de síntesis de estos soportes catalíticos, se pueden observar varias especies de aluminio que modifican la fuerza de la acidez en la superficie de estos soportes. (22) (23)

4.8.4 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se basa en el análisis de la radiación difractada por un sólido sobre el cual se incide con un haz monocromático de rayos X con un ángulo variable. La longitud de onda de los rayos X es de aproximadamente 1 \AA que es del orden de magnitud del espaciado interplanar de la mayoría de las estructuras cristalinas, lo que provoca fenómenos de dispersión. La difracción se produce como consecuencia de las interferencias constructivas debidas a la periodicidad cristalina en la muestra. Para cada línea de difracción, el ángulo de incidencia de la radiación se relaciona con el espaciado interplanar de la periodicidad cristalina de acuerdo a la ecuación de Bragg:

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

Donde n es un número entero ($n=1,2,3,\dots$), d_{hkl} es el espaciado interplanar de los planos cristalinos con índices de Miller ($h k l$) y λ y θ son la longitud de onda y el ángulo de incidencia del haz de rayos X, respectivamente. (6)

La anchura que adquieren las señales de difracción de rayos X es debida a imperfecciones en la estructura cristalina de la fase estudiada. El nivel de imperfección de la estructura está relacionado, principalmente, con el tamaño de cristal, de modo que los cristales de menor tamaño dan lugar a señales de difracción más anchas. La aplicación de este concepto para el estudio del tamaño de cristal se llevó a cabo a través de la ecuación de Scherrer que relaciona la anchura del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima (FWHM, acrónimo del término en inglés Full Width at Half Maximum) con el tamaño medio de cristal, según la siguiente ecuación:

$$d_{\text{cristal}} = \frac{k * \lambda}{FMHM * \cos(\theta)}$$

Donde k es un factor geométrico interpretable como la esfericidad supuesta a los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1,54 Å para las líneas de $K\alpha$ -Cu) y FWHM y θ son la anchura a la mitad de la intensidad máxima (corregida por la anchura de pico instrumental) y la posición de la señal de difracción analizada, respectivamente.

Esta técnica se ha empleado en el presente trabajo para identificar fases cristalinas en los soportes catalíticos y los catalizadores con sitios de óxido de cobalto doble, así también se calculó el tamaño de cristal medio de los sitios de óxido de cobalto. (27)

4.8.5 Temperatura Programada de Reducción (TPR)

Esta técnica permite identificar las especies reducibles (óxidos metálicos) del catalizador por medio de la adsorción química del hidrógeno en función de la temperatura. Este estudio permite establecer la inserción de los metales dentro de las estructuras del silicoaluminato. También, debido a los perfiles de reducción se puede identificar los tipos de interacción entre las especies superficiales metálicas y el soporte de silicoalúmina (14) (29).

El estudio del comportamiento de reducción de estas especies en los catalizadores soportados de cobalto, es importante, ya que esta propiedad influye en el desempeño catalítico en la reacción de Fisher-Tropsch (FT), donde, la especie activa en la reacción es el cobalto metálico (Co^0), por lo tanto es de importancia conocer a qué temperatura y bajo qué concentración de H_2 se reducen las especies Co_3O_4 y CoO en los distintos soportes de silicoalúmina, para determinar, por ejemplo, la temperatura de reducción para activar estos sitios metálicos de cobalto para el proceso de reacción de FT. Además, el TPR muestra a temperaturas altas especies con interacciones muy fuertes con el soporte, estas especies se

encuentran como silicoaluminatos de cobalto y/o especies de tamaño de partículas pequeñas que se encuentran en sectores del soporte donde son difíciles de reducir.

Por medio de esta técnica también se espera obtener el porcentaje de cobalto reducido, y partir de este dato se puede calcular la reducibilidad del cobalto en el soporte de estudio.



CAPÍTULO 5. METODOLOGÍA

5.1 Síntesis de silicoalúminas mesoporosas

5.1.1 MCM-41Al con 10% de aluminio estructural

Inicialmente se calentó la trietil amina TEAH₃ hasta 140°C, luego se añadió una solución 1 M de NaOH. Después se agitó manteniendo constante la temperatura a 140°C, luego se añadió tetraetil ortosilano (TEOS) e isopropóxido de aluminio (Al(C₃H₆OH)₃), luego se calentó hasta 140°C manteniendo a esta temperatura durante 30 minutos. Luego se bajó la temperatura hasta 80°C para añadir CTAB. Luego se redujo la temperatura a 50°C, se agregó agua y se agitó durante 2 horas. Después se sometió a tratamiento hidrotérmal a 100°C durante 24 horas. La composición molar de la mezcla reactiva fue de SiO₂ : Al₂O₃ : TEAH : CTaB : NaOH : H₂O igual a 0,89 : 0,054 : 3,46 : 0,27 : 0,23 : 82,34.

Posteriormente se filtró a temperatura ambiente, se lavó con metanol y agua, se dejó secando durante una noche. Finalmente se calcinó con una rampa de 2°C/min hasta 80°C manteniendo a esta temperatura durante 4 horas, luego se calentó con la misma rampa hasta 120°C durante 3 horas, luego se calentó con la misma rampa hasta 220°C por 4 horas, después se elevó la temperatura hasta 350°C durante 4 horas, finalmente se subió la temperatura hasta 600°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas.

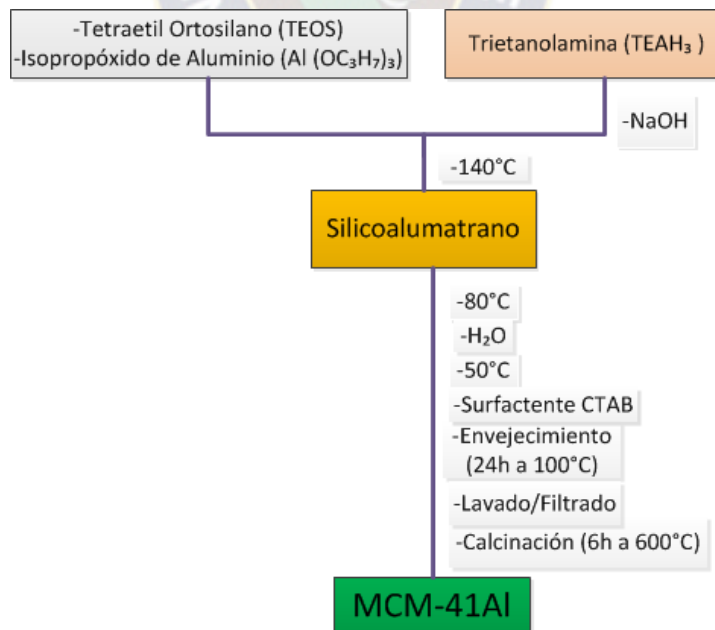


Figura 5.1 Síntesis de silicoaluminato mesoporoso MCM-41Al

5.1.2 Síntesis del complejo atrano de silicoaluminato para soportes tipo SBA-15 Y MCF

Antes de la síntesis de soportes mesoporosos SBA-15 y MCF, se preparó el complejo atrano de silicoalumatrano. Inicialmente se calentó la trietil amina TEAH₃ hasta 140°C, luego se añadió tetraetil ortosilano (TEOS) e isopropóxido de aluminio (Al(C₃H₆OH)₃), luego se calentó hasta 140°C manteniendo a esta temperatura durante 30 minutos.

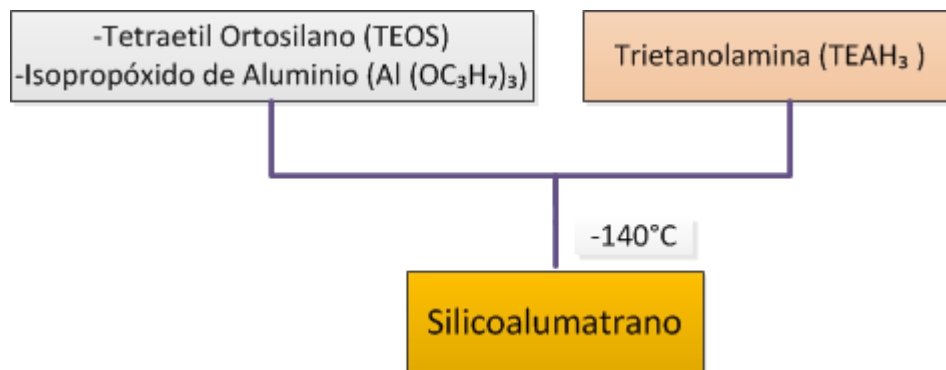


Figura 5.2 Síntesis del precursor silicoalumatrano

5.1.3 SBA-15Al con 10% de aluminio estructural

Inicialmente se disolvió 9,38g de P123 y 40ml de HCl concentrado en 270ml de H₂O destilada. Luego se agitó por 3 horas a temperatura ambiente. Después, se añadió 0,89g de NH₄F agitando después por 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se añadió 5,6 ml de trimetil benceno (TMB) y se agitó durante 1 hora a 40°C. Luego se añadió el silicoalumatrano. Posteriormente se envejeció a 100°C por 24 horas. La composición molar de la mezcla reactiva fue de SiO₂ : Al₂O₃ : TEAH : P-123 : TMB : NH₄F : HCl : H₂O igual a 0,89 : 0,054 : 3,43 : 0,019 : 0,58 : 0,11 : 5,74 : 178,39.

Después se enfrió a temperatura ambiente, luego se lavó con agua destilada, luego se lavó con una mezcla 50/50 V/V de agua destilada y etanol, y luego se lavó con etanol. Después se filtró, posteriormente se secó por una noche a 60 °C. Finalmente se calcinó con una rampa de 2°C/min hasta 80°C manteniendo a esta temperatura durante 4 horas, luego se calentó con la misma rampa hasta 120°C durante 3 horas, luego se calentó con la misma rampa hasta 220°C por 4 horas, después se elevó la temperatura hasta 350°C durante 4 horas, y por último se calentó hasta 550°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas.

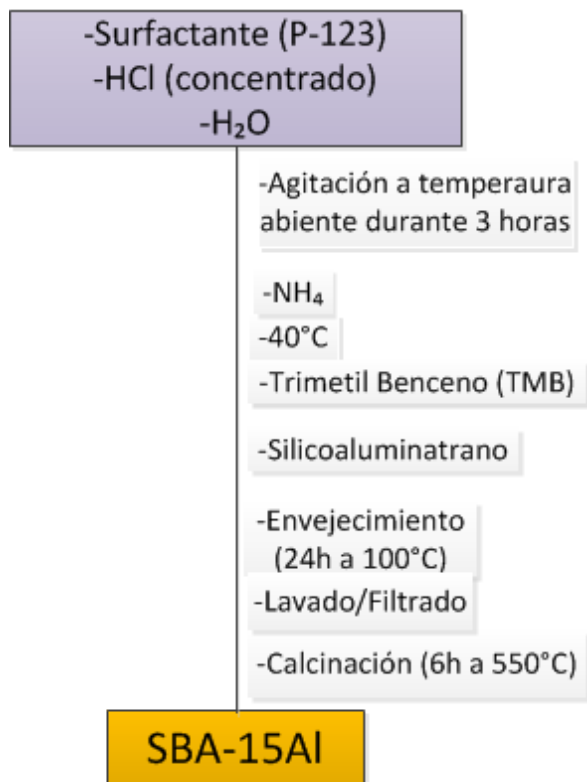


Figura 5.3 Síntesis del soporte mesoporoso SBA-15Al

5.1.4 MCF con 10% de aluminio estructural

Inicialmente, se disolvió 9,38g de P123 y 40ml de HCl concentrado en 270ml de H₂O destilada. Luego se agitó por 3 horas a temperatura ambiente. Después se añadió 0,89g de NH₄F agitando después por 30 minutos a temperatura ambiente. Luego se añadió 16,8ml de trimetil benceno (TMB) y se dejó agitando por 1 hora a 40°C. Luego se añadió el silicoaluminatrano. Posteriormente se envejeció a 100°C por 24 horas. La composición molar de la mezcla reactiva fue de SiO₂ : Al₂O₃ : TEAH : P-123 : TMB : NH₄F : HCl : H₂O igual a 0,89 : 0,054 : 3,44 : 0,019 : 1,46 : 0,29 : 5,76 : 178,90.

Luego se enfrió a temperatura ambiente, después se lavó con agua destilada, luego se lavó con una mezcla 50/50 V/V de agua destilada y etanol, y luego se lavó con etanol. Después se filtró, posteriormente se secó por una noche a 60 °C. Finalmente se calcinó con una rampa de 2°C/min hasta 80°C manteniendo a esta temperatura durante 4 horas, luego se calentó el horno con una rampa de 2°C/min hasta 120°C durante 3 horas, luego se calentó con la misma rampa hasta 220°C por 4 horas, después se elevó la temperatura hasta 350°C durante 4 horas, luego se calentó con una rampa de 2 °C/min, hasta 550°C y se mantuvo durante 5 horas.

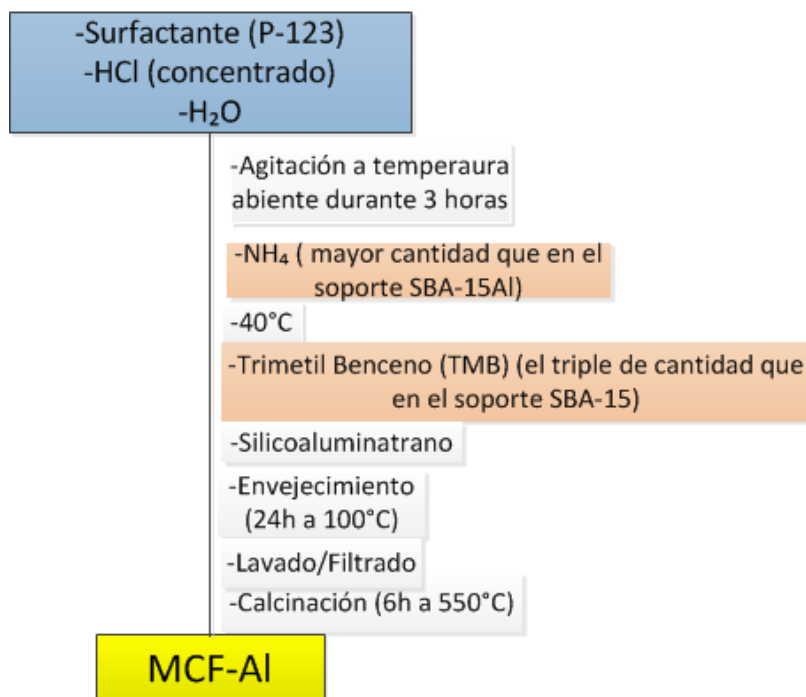


Figura 5.4 Síntesis del silicoaluminato mesoporoso MCF-AI

5.1.5 MCF con variación del contenido de aluminio estructural: 5%Al, 10%Al y 15%Al

Para la serie de silicoaluminatos tipo MCF con distintas proporciones de Al₂O₃ se realizó la síntesis de manera similar que la síntesis de MCF mencionado anteriormente. Sin embargo, para el soporte MCF con 5% de Al₂O₃ la composición molar fue de SiO₂ : Al₂O₃ : TEAH : P-123 : TMB : NH₄F : HCl : H₂O de 0,94 : 0,030 : 3,44 : 0,019 : 1,46 : 0,29 : 5,76 : 178,90 respectivamente. La composición molar de la mezcla reactiva fue de SiO₂ : Al₂O₃ : TEAH : P-123 : TMB : NH₄F : HCl : H₂O igual a 0,83 : 0,087 : 3,44 : 0,019 : 1,46 : 0,29 : 5,76 : 178,90.

5.2 Impregnación de cobalto en silicoaluminatos mesoporosos

Para cada uno de los soportes sintetizados se calculó el volumen de la solución de nitrato de cobalto en función del volumen de poro del soporte, y de la masa del soporte a impregnar. La cantidad de nitrato de cobalto es calculada para obtener una concentración nominal de Co⁰ al 12 % en el catalizador. La adición de la solución al soporte se realizó lentamente, gota a gota, para luego mezclar homogéneamente. Posteriormente, se secaron las muestras a una temperatura de 70°C durante una noche. Luego se calcinó con una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta 120°C manteniendo a esta temperatura durante 4 horas, luego se elevó la temperatura hasta 220°C durante 4 horas, y finalmente se elevó la temperatura hasta 350°C durante 6 horas.

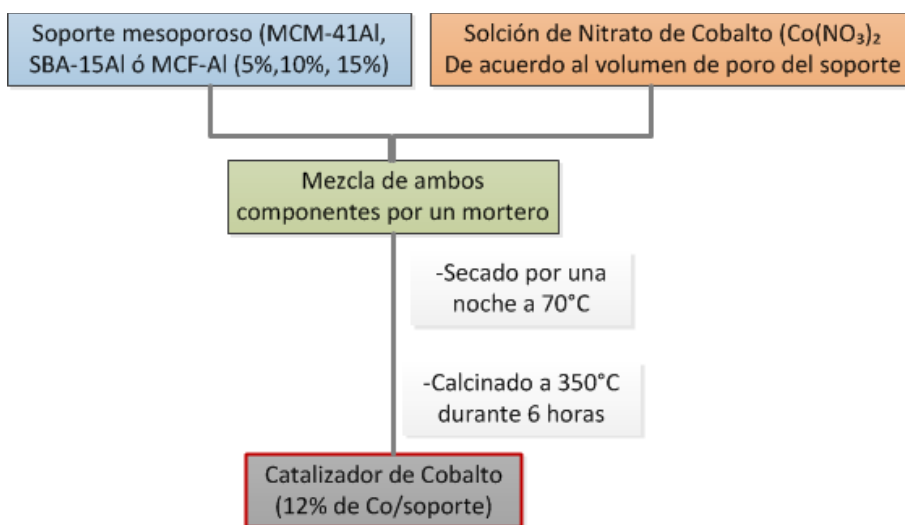


Figura 5.5 Adición de Cobalto a los soportes de silicoaluminato, por el método de impregnación húmeda incipiente

5.3 Caracterización de silicoaluminatos mesoporos y catalizadores de cobalto: BET-BJH, SEM, TPD, DRX y TPR

Análisis por Fisorción de N₂ (BET-BJH)

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se han determinado a temperatura constante, 77 K, en un analizador de superficies Autosorb iQ, Quantachrome. Para ello, se introdujo una cantidad conocida de N₂ en un recipiente que contiene el adsorbente. El volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio vacío a la presión de equilibrio. La isoterma de adsorción se construye punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de gas y dejando tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio en cada punto. Previo al ensayo de adsorción, se debe limpiar la superficie del sólido eliminando los gases que pueda tener adsorbidos. Esto se hace mediante la ayuda de bombas de vacío y un aumento de temperatura (200°C durante 1-2 horas). Los pesos de las muestras fueron de 0,1g.

La superficie específica ha sido obtenida mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), en el intervalo de presiones entre $0 < P/P_0 < 0.3$, el volumen y distribución de tamaño de poro han sido calculados de acuerdo al método BJH, en el intervalo de presiones entre $0.42 < P/P_0 < 0.98$. Los valores han sido obtenidos directamente con el software del instrumento.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico Philips XL-30 SEM que opera a un voltaje de 15 KV con resolución última de 1 μm y un rango de ampliación de 200X hasta 5000X.

Por medio de este método se obtuvo la morfología de las estructuras de las partículas de silicoalúminas y catalizadores de cobalto sobre silicoalúminas mesoporosas, la distribución de tamaño de partícula y la homogeneidad.

Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de difracción de rayos X (XRD) se realizó en un equipo de marca Panalytical, equipado de un goniómetro y una lámpara de Cu (línea $K\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El programa de análisis incluye un ángulo de barrido: $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Esta característica nos permite identificar los picos característicos de cobalto en la matriz de silicoaluminato, además a través del pico en 36,4 y con la ecuación de Scherrer se puede calcular el tamaño de dominio cristalino de Co_3O_4 .

Desorción a Temperatura Programada TPD

TPD soportes mesoporosos de silicoalúmina

El análisis de desorción a temperatura programada TPD de amoníaco, se llevó a cabo en un equipo *ChemBET TPR/TPD Quantachrome Instruments*. Se utilizó alrededor de 0,1g de muestra en un tubo de cuarzo en U, la muestra se degasifica con flujo de Nitrógeno (N_2 5.0 ultra High Purity) de 70 ml/min a 250°C por aproximadamente 1 hora. Luego esta muestra se activa con un flujo de Helio (N_2 5.0 ultra High Purity) de 70 ml/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 500°C, manteniendo esta temperatura por 30 minutos. Posteriormente, se baja la temperatura hasta 100°C y se hace pasar un flujo de amoníaco (5% V/V de NH_3/He) de 50 ml/min, dejando adsorber el amoníaco en la muestra por 1 hora. Luego se remueve el amoníaco adsorbido físicamente por 1 hora a 100°C con flujo de He. Finalmente se realiza el análisis TPD con flujo de helio de 70 ml/min, incrementando la temperatura 10°C/min hasta 800°C y manteniéndolo a esta temperatura por aproximadamente 60 min.

TPD de catalizadores de Cobalto soportados en soportes meosoporosos

El análisis de desorción a temperatura programada TPD de amoníaco, se llevó a cabo en un equipo *ChemBET TPR/TPD Quantachrome Instruments*. Se utilizó alrededor de 0,1g de muestra en un tubo de cuarzo en U, la muestra se degasifica con flujo de Nitrógeno (N_2 5.0

ultra High Purity) de 70 ml/min a 250°C por aproximadamente 1 hora. Después, se baja la temperatura hasta 20°C y luego el catalizador se activa con flujo de Hidrógeno diluido (5% V/V H₂/N₂) de 70 ml/min con una rampa de temperatura de 10°C/min hasta 500°C y se mantiene a esta temperatura durante 20min. Luego esta muestra se activa con un flujo de Helio (N₂ 5.0 ultra High Purity) de 70 ml/min con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 500°C, manteniendo esta temperatura por 30 minutos. Posteriormente se baja la temperatura hasta 100°C y se hace pasar un flujo de amoniaco (5% V/V de NH₃/He) de 50 ml/min, dejando adsorber el amoniaco en la muestra por 1 hora. Luego se remueve el amoniaco adsorbido físicamente por 1 hora a 100°C con flujo de He. Finalmente se realiza el análisis TPD con flujo de helio de 70 ml/min, incrementando la temperatura 10°C/min hasta 800°C y manteniéndolo a esta temperatura por aproximadamente 60 min.

Reducción a temperatura programada (TPR)

El análisis de reducción a temperatura programada TPR, se llevó a cabo en un equipo *ChemBET TPR/TPD Quantachrome Instruments*. Se utilizó alrededor de 0,1g de muestra en un tubo de cuarzo en U, la muestra se degasifica con flujo de nitrógeno (N₂ 5.0 ultra High Purity) de 70 ml/min a 250°C por aproximadamente 1 hora. Después, se baja la temperatura hasta 20°C y luego se realizó el análisis de TPR de los catalizadores de cobalto con flujo de hidrógeno diluido (5% V/V H₂/N₂) de 70 ml/min con una rampa de temperatura de 10°C/min hasta 900°C y se mantiene a esta temperatura durante 20min.

5.4 Evaluación catalítica en micro-reactor de lecho fijo a escala laboratorio

La reacción de Fisher-Tropsch se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de flujo descendente (diámetro interno 9 mm). El tubo del reactor se calentó mediante un horno, regulado por un controlador de temperatura en cascada con un termopar deslizante en el lecho de catalizador y otro colocado en el horno. Este sistema, junto con una camisa de aluminio colocada fuera del reactor, permitió un perfil de temperatura uniforme a lo largo del lecho del catalizador ($\pm 1^\circ\text{C}$). Los gases se purificaron a partir de contaminantes residuales que podrían envenenar los catalizadores por medio de trampas aguas arriba del reactor. Los productos de reacción se separaron por medio de dos trampas consecutivas. Los hidrocarburos pesados y la mayor parte del agua se condensaron en el primero mantenido a 393 K, mientras que los HC más ligeros se recogieron en el segundo a temperatura ambiente. Los gases producidos que salen de las trampas se despresurizaron y se analizaron en línea por medio de un cromatógrafo de gases (GC) Agilent 6890. En la Figura 5.6 se proporciona una descripción detallada de la plataforma experimental. Usualmente se usó una carga de

catalizador entre 0.7-2 g (tamaño de partícula: 53-90 μm) diluida con SiC (tamaño medio de partícula: 75 μm). La relación en peso entre el catalizador y el SiC fue de 1: 5.

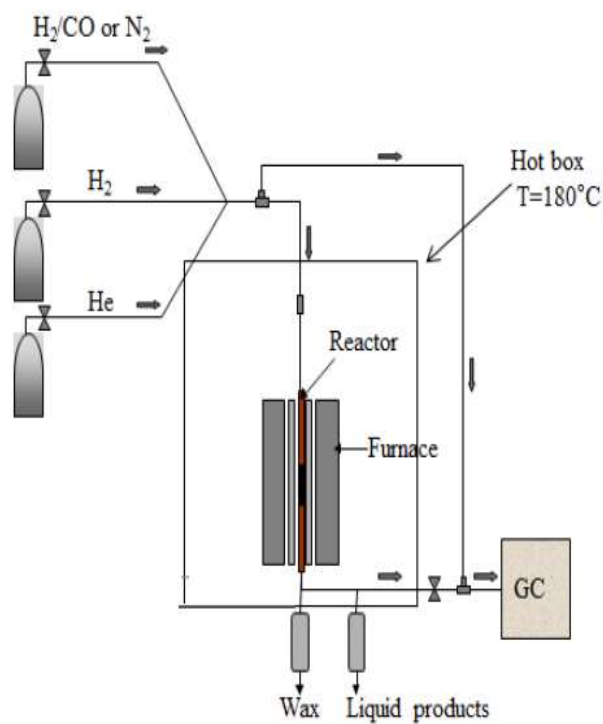
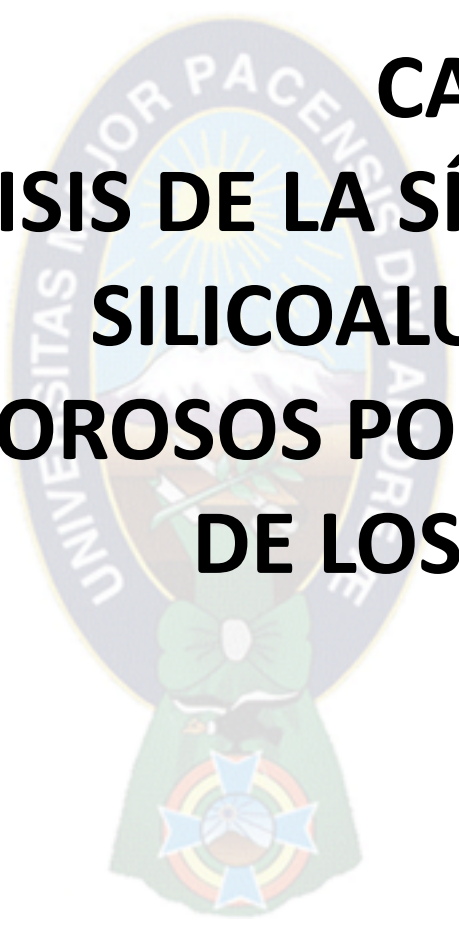


Figura 5.6 Esquema del micro-reactor de Fisher- Tropsch



CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE LA SÍNTESIS DE SILICOALUMINATOS MESOPOROSOS POR LA RUTA DE LOS ATRANOS

6.1 Etapas de síntesis

Las síntesis de OMS para su mejor entendimiento se encuentra dividida en cuatro etapas: **Etapa I:** Obtención de los precursores (complejos atrano de silicio y aluminio); **Etapa II:** adición del agente direccional (surfactante); **Etapa III:** hidrólisis y condensación (adición de los precursores); y **Etapa IV** envejecimiento (para favorecer la condensación y la formación de la interfase entre la fase inorgánica y las micelas de surfactante) y calcinación (para eliminar el agua, el surfactante y el cosurfactante) (ver Figura 6.1).

La Ruta de los atranos como mecanismo propuesto para la obtención de sólidos mesoporosos

Esta estrategia de síntesis se basa en la facilidad de la TEAH_3 para formar con una gran variedad de iones metálicos los correspondientes complejos atrano y en el uso de estos como precursores moleculares para la formación de óxidos de silicio y aluminio capaces de organizarse alrededor de las micelas de surfactante para generar una estructura mesoporosa. El control que ejerce la TEAH_3 como medio de reacción y modificador en procesos sol-gel, y la comprensión de los procesos de hidrólisis y condensación de los atranos nos permitirá la utilización de estos complejos como precursores óptimos para la formación de materiales mesoestructurados, los cuales por eliminación del agente director (surfactante) conducirán a la obtención de nuevos óxidos mesoporosos heterometálicos.

El objetivo del presente capítulo ha sido de comprender los mecanismos de formación de los soportes de silicoalúmina, y para ello, se hizo una revisión de trabajos donde a través de diversas técnicas espectroscópicas se estudió la reactividad de cada uno de los sistemas, desde la formación de los precursores hasta la formación de los materiales porosos finales. Dado que, como indica la bibliografía, el control de las reacciones de hidrólisis y condensación de las especies organometálicas parecía una etapa clave, parte de nuestro enfoque está dirigido al estudio en disolución de las etapas previas a la precipitación de los materiales mesoestructurados (Etapas I, II y III). Luego se relaciona con los resultados de caracterización de la síntesis de soportes mesoporosos de silicoalúmina tipo MCM-41, SBA-15Al y MCF.

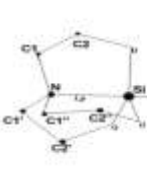
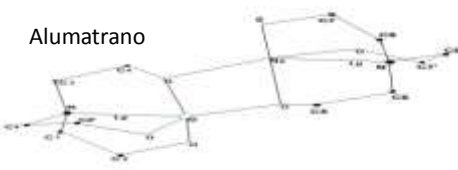

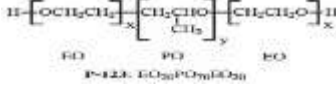





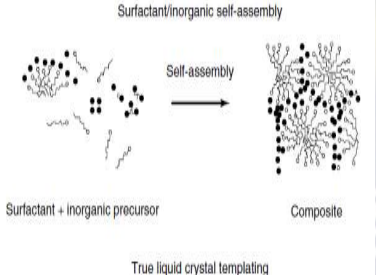
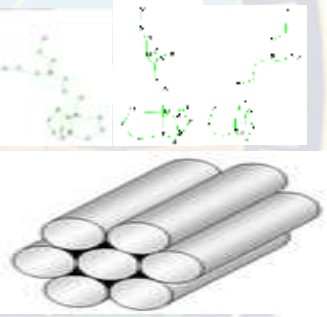
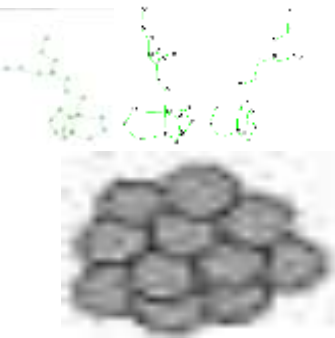

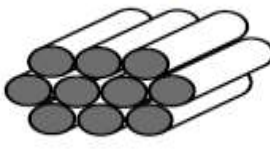
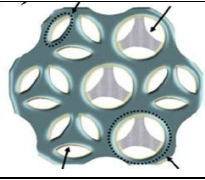
Etapa	MCM-41	SBA-15	MCF
Etapa 1. Obtención de los precursores (atranos)(medio acuso, ácido y básico)	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Silatrano</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Alumatrano</p> </div> </div> <p>Atranos.- Precursores organometálicos de silicio y aluminio (silatrano y alumatrano).</p>		
Etapa 2. Adición del agente direccional (surfactante)	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>CTAB para MCM-41</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>P-123: EO₂₀PO₇₀EO₂₀</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;">  <p>MICELAS DE SURFACTANTE</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>MICELAS TIPO BASTON (a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	<div style="text-align: center;">  <p>+ TMB →</p>  </div>	<p>Al igual que en el SBA-15 el pH de preparación de MCF es altamente ácido. Sin embargo la diferencia entre estos dos soportes consiste en el aumento de la concentración de TMB y NH₄F, este cosurfactante aumenta “incha” el tamaño de las micelas formadas por los surfactantes. Dando finalmente micelas esféricas.</p>
Etapa 3. Hidrólisis y condensación (adición de los precursores)	<div style="text-align: center;">  <p>Surfactant/inorganic self-assembly</p> <p>Surfactant + inorganic precursor → Composite</p> <p>True liquid crystal templating</p> </div>	<div style="text-align: center;">  </div>	<div style="text-align: center;">  </div>
Etapa 4. Envejecimiento y Calcinación (para eliminar el agente direccional)	<p>El tratamiento hidrotermal es esencial para la conformación y consolidación de enlaces óxido, hidróxido entre Si-O-Si, Al-O-Al y Si-O-Al.</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<p>Mediante el tratamiento hidrotermal en un medio ácido, se espera un mayor control de la condensación de los precursores de Silicio y Aluminio.</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<p>El tratamiento es similar, sin embargo el medio ácido y la forma del cristal líquido esférico son una variable que influirá en el tiempo y la forma de los condensados de los precursores.</p> <div style="text-align: center;">  </div>
	<p>Los MCM-41 tienen una estructura hexagonal de poros cilíndricos. Con algunas deformaciones debido a la adición de alumina en la matriz.</p>	<p>Estos materiales tienen un incremento considerable del tamaño de poro interno, ya que se le adicione una cantidad del cosurfactante TMB.</p>	<p>Después de la calcinación estos materiales tienen una variación de poros bimodal, que tiene los poros conectados entre si, por ventanas de poro.</p>

Figura 6.1 Obtención de materiales mesoestructurados de silicoalúmina, por la ruta de los atranos

6.2 ETAPA I: Obtención de los precursores Atranos: Silatrano y Alumatrano

Como se ha comentado en los antecedentes bibliográficos, la reacción de obtención de los atranos puede ser entendida mediante un mecanismo constituido por tres reacciones de sustitución nucleofílica sucesivas, donde la primera reacción sería:

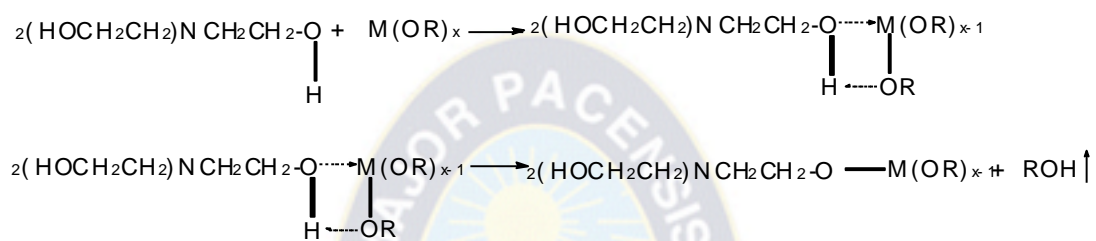


Figura 6.2 Reacciones de sustitución nucleofílica para la obtención de Atranos (1)

Para el silicio, el hecho de que su esfera de coordinación habitual sea cuatro (hibridación sp^3) condiciona a que sus alcóxidos sean monomoleculares. En cambio, los alcóxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OR})_3$) presenta una alta complejidad molecular debido a que el catión metálico puede expandir su esfera de coordinación desde IV hasta VI mediante la utilización de orbitales d vacíos (Figura 6.3). De esta forma, el tamaño del oligómero formado depende principalmente del grupo alquílico del alcóxido: cuanto menor es el tamaño del grupo OR mayor es el grado de agregación.

La baja electronegatividad y el alto carácter electrofílico del aluminio, así como su capacidad de adoptar varios entornos de coordinación, conducen a que las constantes de hidrólisis y condensación para sus alcóxidos sean mucho más elevadas que las correspondientes del alcóxido de silicio. Esta diferencia en las velocidades de hidrólisis y condensación es un problema importante para la obtención de óxidos heterometálicos mediante procesos sol-gel, obteniéndose normalmente mezclas de fases o inhomogeneidad en la distribución de los metales.

Además, puesto que el aluminio, al contrario de lo que ocurre para el silicio, puede presentar índices de coordinación distintos de IV, como V y VI, este catión pueden incorporarse a la estructura de tetraedros de la sílica de dos formas: como formadores de la red continua junto a los tetraedros de sílica (incorporados en la red continua (I.C. = IV)) y/o como modificadores de la red de sílica (I. C. \neq IV).

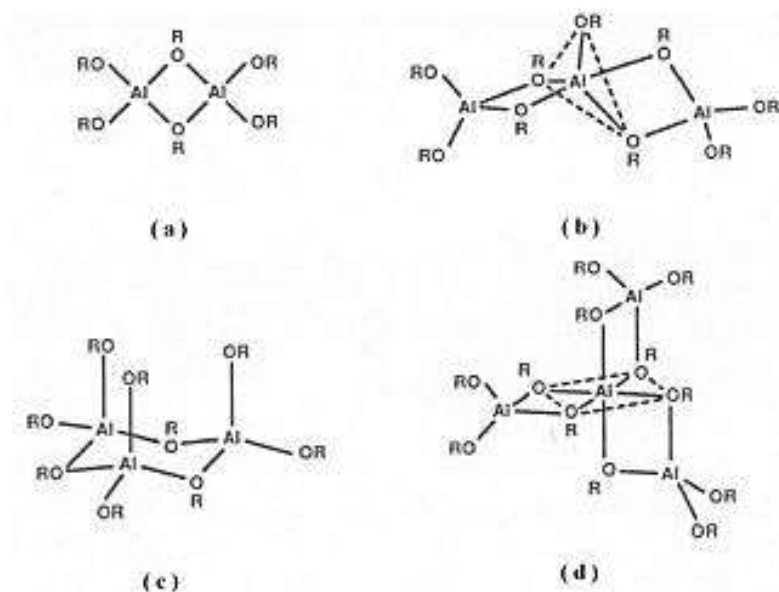


Figura 6.3 Especies oligoméricas de los alcóxidos de aluminio (a) dímero (R = But), (b) y (c) trímero (R = Bus o Pri), (d) tetrámero (R = Et).

Estudio del Alumatrano

Alumatrano en medio básico

El complejo alumatrano se puede obtener por reacción estequiométrica de Al con TEAH₃. En el estudio de Cabrera (1) se ha usado un exceso de TEAH₃ como disolvente. La relación molar utilizada ha sido: 2Al(Isopropano)3:7TEAH₃:xNaOH donde x = 0,1 y 3. En la síntesis primero se ha añadido el NaOH sólido sobre la TEAH₃, calentando la solución a 150°C durante 10 minutos. Luego se ha adicionado el alcóxido de aluminio y se ha calentado a 150°C durante 15 minutos más. El producto obtenido es un líquido denso de color amarillento.

La caracterización de los complejos se ha llevado a cabo mediante las técnicas de FAB, 1H-RMN, 13C-RMN y HETCOR. En la Tabla 6.1 se muestran un resumen de las especies obtenidas en FAB.

Tabla 6.1 Iones más abundantes observados por FAB, para las composiciones 2Al:7TEAH3:xNaOH con x=0, 1 y 3 (1)

m/e	Formulación abreviada	Formulación desarrollada	%Rel. x = 0	%Rel. x = 1	%Rel. x = 3
172	MAI - 1 MNa	$[\text{Al}(\text{TEA})-1]^+$ $[\text{Na}(\text{TEA})]^+$		100	100
196	MAI + Na	$[\text{AlNa}(\text{TEA})]^+$		20	20
323	MAI + M1 + 1	$[\text{Al}(\text{TEA})_2\text{H}_4]^+$	18	10	
345	MAI + MNa + 3 2MAI - 1	$[\text{AlNa}(\text{TEA})_2\text{H}_3]^+$ $[\text{Al}_2(\text{TEA})_2-1]^+$		60	45
347	2MAI + 1	$[\text{Al}_2(\text{TEA})_2\text{H}]^+$	100	15	5
367	MAI + MNa + Na	$[\text{AlNa}_2(\text{TEA})_2\text{H}_2]^+$		55	50
369	2MAI + Na	$[\text{NaAl}_2(\text{TEA})_2]^+$		28	
520	3MAI + 1	$[\text{Al}_3(\text{TEA})_3\text{H}]^+$	25	6	
540	2MAI + 2MNa + 2	$[\text{Al}_2\text{Na}_2(\text{TEA})_3\text{H}_2]^+$		23	10
542	3MAI + Na	$[\text{Al}_3\text{Na}(\text{TEA})_3\text{H}]^+$		3	
562	2MAI + MNa + Na + 1	$[\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{TEA})_3\text{H}]^+$		12	
693	4MAI + 1	$[\text{Al}_4(\text{TEA})_4\text{H}]^+$	23	3	
711	2MAI + 2MNa + Na + 3	$[\text{Al}_2\text{Na}_3(\text{TEA})_4\text{H}_3]^+$		10	3

A partir de estos resultados de FAB se propuso que para x=0 las especies mayoritarias en disolución son: el dímero $[\text{Al}(\text{TEA})]_2$, el trímero $[\text{Al}(\text{TEA})]_3$ y el tetrámero $[\text{Al}(\text{TEA})]_4$, cuyas estructuras moleculares posibles se han determinado por cálculos de dinámica molecular y se muestran en la Figura 6.4.

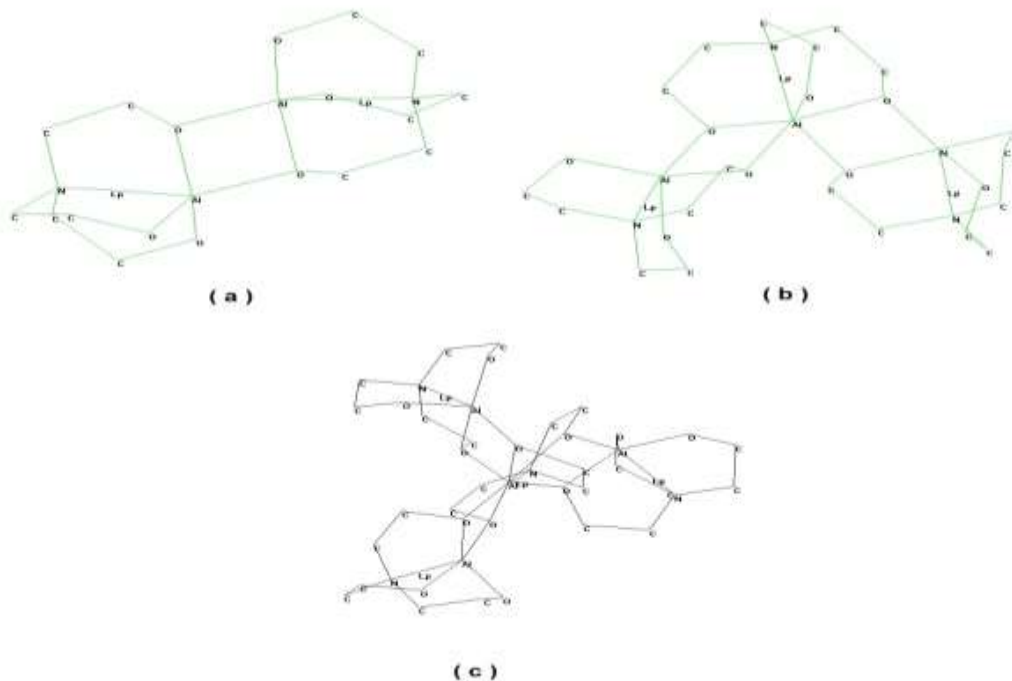


Figura 6.4 Estructuras moleculares más probables obtenidas por cálculos moleculares (100) para los complejos oligomeros de Alumatrano, (a) dímero, (b) trímero, y (c) tetrámero. (1)

Cuando se añade NaOH a la mezcla ($x = 1$ y 3), la especie mayoritaria en disolución es, probablemente, el complejo heterometálico de sodio y aluminio $[AlNa(TEA)_2H_2]$. Para $x=1$, también se detecta la presencia de otras unidades oligómeras. Hay que destacar que en ambos casos ($x=1$ y 3), si bien en el FAB se observa como señal más intensa la de relación $m/e=172$, ésta debe corresponder principalmente al sodatrano, dado que si esta señal correspondiera al alumatrano monomérico, también debería observarse en el espectro de masas de la mezcla a la que no se ha añadido NaOH ($x=0$).

En los espectro 1H -RMN, ^{13}C -RMN y relacionado con los resultados FAB de la muestra con $x=1$, se observó que la especie mayoritaria es el complejo heterometálico de alumatrano con sodio $[AlNa(TEA)_2H_3]$. La estructura de este complejo mixto, se presentan en la Figura 6.5, se ha modelado a partir de cálculos de dinámica molecular.

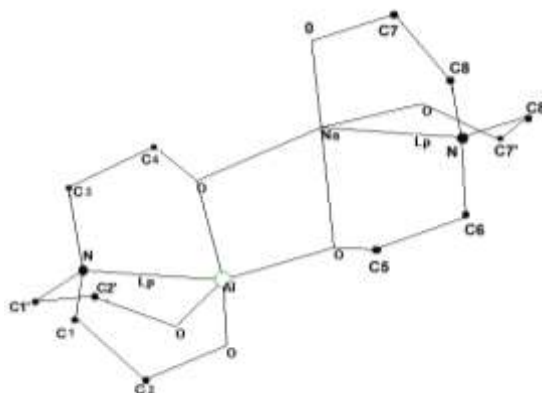


Figura 6.5 Modelo de la estructura molecular del complejo $\text{NaAl}(\text{TEA})_2\text{H}_2$. (1)

Aluminio en medio ácido

El alumatrano obtenido en este caso se encuentra en un medio fuertemente ácido, el cual es utilizado para la preparación de los soportes mesoporosos SBA-15Al y MCF. Los estudios de caracterización de estos complejos son escasos, sin embargo para este tipo de síntesis se espera especies mayoritarias del monómero $[\text{Al}(\text{TEA})_2\text{H}_4]^+$ y el dímeros $[\text{Al}_2(\text{TEA})_2\text{H}]^+$, ya que además de que el medio es muy distinto al del medio básico, existe también la ausencia de sodio para la formación de sodatrano, durante la síntesis de SBA-15 y MCF.

Estudio del Silatrano

Como en los casos del aluminio, en los estudios hechos por Cabreara (1) se ha utilizado un procedimiento, donde el TEAH_3 está en exceso en relación al alcóxido de silicio (TEOS), actuando simultáneamente como reactivo y como medio de reacción. La relación molar utilizada es: $2\text{Si}(\text{OR})_4:7\text{TEAH}_3:x\text{NaOH}$ donde $x = 0, 1$ y 3 .

La caracterización de los complejos formados ha sido llevada a cabo mediante las técnicas de FAB, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HETCOR. En la Tabla 6.2 se muestran los datos obtenidos por FAB.

Tabla 6.2 Se muestran los datos obtenidos por FAB del Silatrano

m/e	Formulación abreviada	Formulación desarrollada	%Rel. $x = 0$	%Rel. $x = 1$	%Rel. $x = 3$
174	MSi	$[\text{Si}(\text{TEA})]^+$	55	28	12
291	MSi + M3	$[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_3\text{-32}]^+$	30	15	5
321	MSi + M1-2	$[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}]^+$	100		
323	MSi + M1	$[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_3]^+$	20	30	25
345	MSi + MNa + 2	$[\text{SiNa}(\text{TEA})_2\text{H}_2]^+$		100	100

494	2MSi+M	$[\text{Si}_2(\text{TEA})_3]^+$	25		
496	2MSi + M +2	$[\text{Si}_2(\text{TEA})_3\text{H}_2]^+$	12	3	
518	2MSi + MNa+2	$[\text{SiNa}(\text{TEA})_3\text{H}_2]^+$		30	29
667	3MSi + M+H	$[\text{Si}_3(\text{TEA})_4\text{H}]^+$	15	4	
691	3MSi + MNa	$[\text{Si}_3\text{Na}(\text{TEA})_4]^+$		18	10

A partir de estos datos se propuso que, en ausencia de NaOH ($x=0$), la especie mayoritaria en disolución es el monómero $[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2]$, y como especies minoritarias probables, también descritas en la bibliografía para el sistema Si-TEAH₃, se encuentran el dímero $\text{Si}_2(\text{TEA})_3\text{H}$ y el trímero $\text{Si}_3(\text{TEA})_4$ (Figura 6.6).

Para $x=1$ y 3, la especie mayoritaria en disolución es el complejo heterometálico $[\text{SiNa}(\text{TEA})_2\text{H}_2]^+$. No obstante en ambos casos ($x=1, 3$), también se detecta la presencia de entidades oligoméricas de forma similar a lo que ocurre en ausencia de NaOH, pero en este caso las especies también contienen sodio. (3)

En la Figura 6.6 se muestran las propuestas estructurales para los diferentes oligómeros de silatrano.

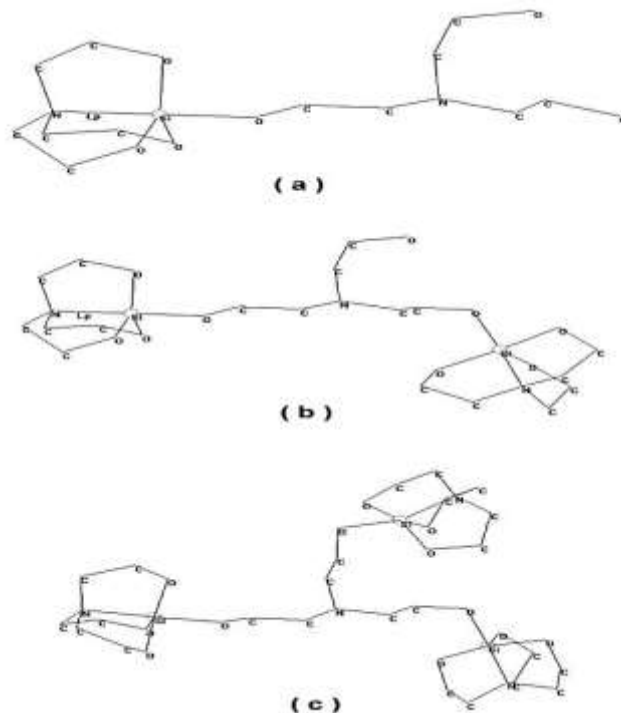


Figura 6.6 Estructuras moleculares propuestas para los diferentes oligómeros de silatrano: (a) monómero $[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2]$, (b) dímero $[\text{Si}_2(\text{TEA})_3\text{H}]$, y (c) trímero $[\text{Si}_3(\text{TEA})_4]$. Para una visualización mejor de las estructuras se han eliminado los protones. (1)

A partir de estos datos espectroscópicos, y de acuerdo con los resultados de FAB, que indican la existencia como especie mayoritaria del monómero $\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2$, proponemos a partir de cálculos de dinámica molecular, el modelo estructural para el complejo $\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2$ que mostramos en la Figura 6.7.

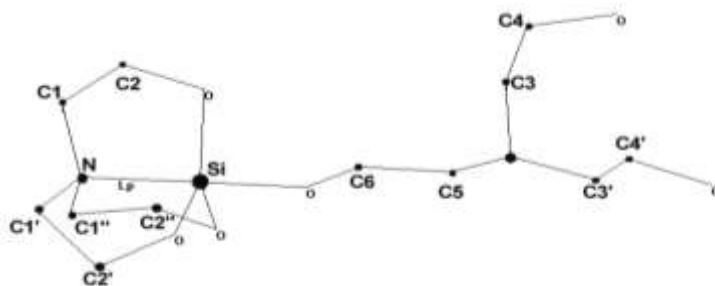


Figura 6.7 Modelo estructural del complejo $\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2$ obtenido por cálculos moleculares. No se incluyen los protones para una mejor visualización. (3)

Sistema mixto de silicio y aluminio

También se realizó un estudio de sistemas mixtos binarios de Silicio y Aluminio con la siguiente composición $1.0\text{Si}:1.0\text{Al}:7\text{TEAH}_3:1\text{NaOH}$ (1). Para este estudio se puede considerar como una superposición de los espectros de los sistemas individuales Si/TEAH_3 y Al/TEAH_3 . De esta forma, se puede proponer como especies mayoritarias los complejos monoméricos $[\text{AlNa}(\text{TEA})_2\text{H}_3]^+$ y $[\text{SiNa}(\text{TEA})_2\text{H}_2]^+$ que presentan el mismo valor de relación m/e (100%).

Para ampliar el estudio realizado en el sistema Al-Si se ha desarrollado un estudio de los posibles productos obtenidos a partir de la misma relación molar: $\text{Si}:\text{Al}:\text{TEAH}_3=1:1:7$, pero en ausencia de NaOH.

Para los estudios realizados a $\text{NaOH}=0$ con espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C RMN respectivamente, obtenidos para las mezclas: $2\text{Si}:7\text{TEAH}_3:0\text{NaOH}$, $1\text{Si}:1\text{Al}:7\text{TEAH}_3:0\text{NaOH}$ y $1\text{Si}:1\text{Al}:7\text{TEAH}_3:1\text{NaOH}$. Las señales relacionadas con especies de aluminio ya no corresponden al complejo sódico identificado en la muestra con relación molar de $1\text{Al}:1\text{Si}:7\text{TEAH}_3:1\text{NaOH}$, si no a las especies oligoméricas ($[\text{Al}(\text{TEA})_n$, $n=2, 3$ y 4), identificadas en las mezclas simples $2\text{Al}:7\text{TEAH}_3:0\text{NaOH}$. En cuanto a las señales relacionadas con especies de silicio no se observa ningún cambio, por lo que las especies correspondientes siguen siendo del tipo $[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_2]$.

6.3 ETAPA II. Adición del surfactante

Los surfactantes que se han utilizado en la preparación de los materiales mesoestructurados son el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y el pluronic P-123.

Adición de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en el soporte MCM-41A1

Para la preparación de este soporte, el surfactante se añade a una disolución que contiene los atranos previamente preparados y la TEAH₃ en exceso. Así que las disoluciones así preparadas son estables y no evolucionan ni segregan precipitados con el tiempo.

El valor notablemente inferior de la constante dieléctrica de la trietanolamina ((TEAH₃)=28) en comparación con la del agua debe dar lugar al aumento de la solubilidad del CTAB en trietanolamina y al incremento de las interacciones coulombianas entre especies cargadas. Es pues de esperar que la CMC en este disolvente sea mayor. En cualquier caso, no se debe olvidar que en el proceso de preparación, la etapa siguiente implica la dilución en agua de la disolución. En condiciones normales el valor de la CMC1 del CTAB en agua es de $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$, y en esta situación tiene lugar la formación de micelas esféricas constituidas por un centenar de moléculas. La condición general que define el tipo de mecanismo cooperativo, se ha elegido como metodología global.

Por otra parte la presencia de un cosolvente puede afectar la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación de la fase inorgánica y la naturaleza de las especies que se formen. Así, la trietanolamina en medio básico solvatará por puentes de hidrógeno los grupos oxhidrilo y retardará las reacciones solvolíticas catalizadas por éstos. El efecto de la TEA en este sentido es, obviamente, muy importante como ligando, pero es posible que variaciones significativas de concentración respecto del agua pudieran también manifestar efectos de la categoría asociada habitualmente a los cosolventes (en función de su polarizabilidad, constante dieléctrica, momento dipolar y presencia de protones lábiles(62). Por supuesto, cabe esperar que la trietanolamina presente tenga una función de cosolvente y modifique las propiedades del sistema CTAB-agua. El disolvente mezcla tendrá una constante dieléctrica menor y por ello la CMC de estos sistemas mixtos sea mayor cuanto mayor sea la concentración de TEA.

En los sistemas sílica-CTAB-agua-alcohol, en general, el radio hidrodinámico de las micelas y las constantes de celda de los sistemas mesoestructurados hexagonales decrecen conforme aumenta la concentración de metanol. Este tipo de efectos se utilizan en la práctica para

modelar el grado de agregación y el diámetro de los agregados. Otros efectos que se manifiestan sistemáticamente en el caso de las sílicas mesoestructuradas son, por una parte una tendencia al desorden de empaquetamiento, que crece con la proporción de cosolvente, y un efecto de expansión o contracción de las micelas en los sistemas agua-cosolvente polar en función de la ausencia o presencia de protones lábiles.

Para los soportes mesoporosos SBA-15Al y MCF, la adición de otro cosolvente que sería el TMB, puede afectar la cinética de las reacciones de hidrólisis y condensación de la fase inorgánica y la naturaleza de las especies que se formen. Así, la trietanolamina en medio ácido solvatará por puentes de hidrógeno los grupos oxhidrilo y retardará las reacciones solvolíticas catalizadas por éstos. El efecto del TMB Y de la TEA serán importante como ligando, pero es posible que algunas variaciones significativas de concentración respecto del agua pudieran también manifestar efectos asociados habitualmente a los cosolventes (en función de su polarizabilidad, constante dieléctrica, momento dipolar y presencia de protones lábiles (62). Por supuesto, cabe esperar que la trietanolamina presente tenga una función de cosolvente y modifique las propiedades del sistema CTAB-agua. El disolvente mezcla tendrá una constante dieléctrica menor y por ello la CMC de estos sistemas mixtos sea mayor cuanto mayor sea la concentración de TEA.

6.4 ETAPA III: Hidrólisis y condensación de los atranos: formación de los materiales mesoestructurados

La etapa III puede ser considerada como la etapa crucial para la formación de los materiales mesoestructurados ya que en este momento tendrá lugar la formación del entramado orgánico-inorgánico. Ya visto una introducción de las dos anteriores etapas: 1) el atrano obtenido en la etapa I que es el precursor inorgánico, 2) el surfactante CTAB añadido en la etapa II para el MCM-41Al; y el P-123 para la obtención de SBA-15Al y MCFAl, que tiene el papel de director estructural y podemos mencionar que 3) el exceso de TEAH₃ adicionado en la etapa I que, juntamente con el H₂O añadida en esta etapa, formaran el solvente. Estos tres componentes forman la solución III. A partir de esta solución y con un cuidadoso control de parámetros de síntesis como el pH, Temperatura, relación H₂O/TEAH₃, se ha conseguido la obtención de los materiales mesoestructurados siguiendo la ruta de oxo-hidróxidos heterometálicos mesoestructurados. A partir de estos materiales mesoestructurados se obtienen los materiales mesoporosos por calcinación.

Estudio del Alumatrano en Medio Acuoso

Se ha realizado el estudio de complejos de Alumatrano en Cabrera (1) con composiciones molares de $2Al:7TEAH_3:xNaOH:180H_2O$ ($x=0$ y 1). Las técnicas de caracterización que se utilizaron en este estudio fueron espectroscopía de masas (FAB) y las espectroscopías de 1H , ^{13}C , ^{27}Al - RMN. En la Tabla 6.3 se muestran asignaciones de los picos de los espectros FAB.

Tabla 6.3 Asignación de los picos más importantes de los espectros de masas del sistema $Al/TEAH_3/H_2O$, obtenidos sobre soluciones con la relación molar $2Al:7TEAH_3:xNaOH:yH_2O$, para $x=0$ y 1 e $y=0$ y 180 .

m/e	Muestra: $2Al:7TEAH_3:xNaOH:yH_2O$ Especies probables	%Rel. $x = 0$ $y = 0$	%Rel. $x = 0$ $y = 180$	%Rel. $x = 1$ $y = 0$	%Rel. $x = 1$ $y = 180$
172	$[Al(TEA)-1]^+$ $[Na(TEA)]^+$			100	100
174	$[Al(TEA)H]^+$		32	7	15
196	$[AlNa(TEA)]^+$			20	12
321	$[Al(TEA)_2H_2]^+$		25		19
323	$[Al(TEA)_2H_4]^+$	18	100	10	48
345	$[AlNa(TEA)_2H_3]^+$			60	60
347	$[Al_2(TEA)_2H]^+$	100	70	15	5
367	$[AlNa_2(TEA)_2H_2]^+$			55	15
369	$[NaAl_2(TEA)_2]^+$			28	
496	$[Al(TEA)_3H_4]^+$		20		
520	$[Al_3(TEA)_3H]^+$	25	15		
540	$[Al_2Na_2(TEA)_3H_2]^+$			23	5
562	$[Al_2Na_3(TEA)_3H]^+$			12	
693	$[Al_4(TEA)_4H]^+$	23	3		
711	$[Al_2Na_3(TEA)_4H_5]^+$			10	

A partir de los resultados de espectroscopía (FAB y RMN) y de cálculos de estabilidad energética de mecánica molecular (programa hiperchem⁽¹⁰⁰⁾), se puede propuso que la ruptura de las especies oligómeras por la adición del agua conducirá a la formación de la especie dímera, a partir de la cual se producirá la siguiente reacción:



Según esta reacción, la hidrólisis de la especie $[Al_2(TEA)_2]$ debe dar lugar a la aparición del complejo $[Al(OH)(TEA)]^-$. Sin embargo, la observación directa de esta especie no es posible puesto que la espectroscopía FAB solo permite la identificación de especies cargadas positivamente. A pesar de esto, se propuso que el pico que aparece a un valor de $m/e=174$, asignado a especies del tipo $[Al(TEA)H]^+$, después de la adición de agua podría ser originado por fragmentación de la especie $[Al(OH)(TEA)]^-$.

A partir de la caracterización de los complejos alumatranos presentes en medio acuoso y de la reacción de hidrólisis de las especies oligómeras propuestas en este trabajo se tienen los monómeros $[Al(TEA)OH]^-$ y $[Al(TEA)_2H_3]$ y el dímero $[Al_2(TEA)_2]$, como especies mayoritarias.

Estudio del silatrano en medio acuoso

Se ha realizado el estudio de complejos de Silatrano en Cabrera (1) con composiciones molares de $2Si:7TEAH_3: xNaOH:180 H_2O$ ($x=0$ y 1). Las técnicas de caracterización que se utilizaron en este estudio fueron espectroscopía de masas (FAB) y las espectroscopías de 1H , ^{13}C , ^{27}Al - RMN. En la Tabla 6.3 se muestran asignaciones de los picos de los espectros FAB.

Tabla 6.4 Asignación de las señales más importantes observadas en el espectro de masas (FAB) de las muestras obtenidas a partir de una relación molar $2:Si:7TEAH_3:xNaOH:yH_2O$, con $x=0$ y 1 , e $y=0$, 180 . (1)

m/e	Muestra: $2:Si:7TEAH_3:xNaOH:yH_2O$ Especies probables	%Rel. $x = 0$ $y = 0.$	%Rel. $x = 0$ $y = 180$	%Rel. $x = 1$ $y = 0.$	%Rel. $x = 1$ $y = 180.$
172	$[Si(TEA)H_3]^+$			20	100
174	$[Si(TEA)]^+$	55	20	28	5
192	$[Si(TEA)OH_2]^+$		8		3
291	$[Si(TEA)_2H_3-32]^+$	30		15	
321	$[Si(TEA)H_6]^+$				60
323	$[Si(TEA)_2H_3]^+$	100	18	30	
341	$[Si(TEA)_2(H_3O)H_2]^+$		100		8
343	$[Si_2(TEA)_2H_5]^+$				75
345	$[SiNa(TEA)_2H_2]^+$			100	
496	$[Si_2(TEA)_3H_2]^+$	15		3	
518	$[SiNa(TEA)_2H_2]^+$			30	
667	$[Si_3(TEA)_4H]^+$	12		4	
691	$[Si_3Na(TEA)_4]^+$			18	

De acuerdo a estos resultados se obtuvo para el silatrano en medio neutro se obtuvo el monómero $[\text{Si}(\text{TEA})_2\text{H}_3]$ como especie mayoritaria y en medio básico se obtuvo el mon el monómero $[\text{Si}(\text{TEA})\text{H}_3]$ como especie mayoritaria. (3)

Para el silatrano estos estudios en ausencia y presencia de NaOH, propone que en ambos casos el camino que sigue el proceso de hidrólisis y condensación es muy similar, comenzando por la sustitución de la TEAH_3 apical con formación de la especie $[\text{Si}(\text{TEA})\text{OH}]$. A partir de aquí, la reacción debe proseguir con la ruptura del enlace dativo $\text{N} \rightarrow \text{Si}$ y la rápida sustitución de los grupos alcoxídicos de la TEA quelada. Y en el caso del silicio y a diferencia de lo que ocurre con el aluminio, el NaOH se comporta únicamente como catalizador del proceso de hidrólisis y condensación.

De acuerdo a los resultados teóricos reportados por los métodos ZINDO/1 y MM+ (34) que permiten proponer el primer paso de reacción en los procesos de hidrólisis del silatrano. Se propuso a partir del análisis de la variación de parámetros como carga estereoquímica y energía para el primer paso de la reacción de hidrólisis del silatrano, que los mecanismos tipo I y tipo III (Figura 4.7) son los más probables, siendo los mecanismos de este último tipo los más favorecidos termodinámicamente, pero el estudio desarrollado en solución, permite sugerir que si bien el primer paso de los mecanismos Tipo III son los más favorecidos termodinámicamente, los del tipo I son los más favorecidos cinéticamente, dado que los resultados experimentales permite proponer que la estructura quelada es resistente al proceso de hidrólisis, esto permite plantear que el primer enlace en ser hidrolizado es el de la posición apical (enlace 1), que corresponde a la trietanolamina en posición apical (TEAH^{2-}). Los posteriores análisis en base a la carga del Silicio, permite sugerir que los mecanismos tipo I_3 y I_4 , como los III_9 y III_{10} son los más favorecidos, retomando el estudio experimental, se puede concluir que los mecanismos I_3 y I_4 serán los más probables.

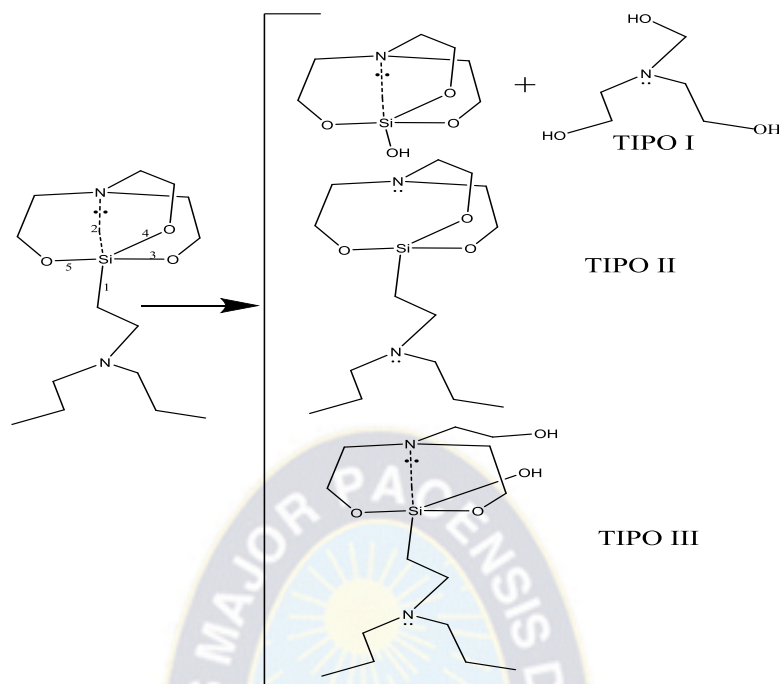


Figura 6.8 Representación esquemática de los diferentes posibilidades del primer paso en los diferentes tipos de mecanismos de reacción del silatrano (34)

Tabla 6.5 Clasificación de los mecanismos de hidrólisis según el orden de ruptura de sus enlaces (34)

Clasificación	Mecanismo	Secuencia de ruptura de enlace
Tipo I	1	1 – 2 – 3 – 4 – 5
	2	1 – 4 – 2 – 3 – 5
	3	1 - 4 - 3 - 2 - 5
	4	1 – 3 – 4 – 5 – 2
Tipo II	5	2 – 1 – 3 – 4 – 5
	6	2 – 4 – 1 – 3 – 5
	7	2 – 4 – 3 – 1 – 5
	8	2 – 4 – 3 – 5 – 1
Tipo III	9	3 – 4 – 5 – 1 – 2
	10	3 – 4 – 5 – 2 – 1

De acuerdo a estos estudios se espera que la ruptura, se espere que para la hidrólisis del silatrano y alumatrano, inicialmente exista una ruptura del enlace apical del radical TEAH_2^- , posteriormente la ruptura de cualquiera de los enlaces alcóxidos con el metal. De esta manera se espera una velocidad de hidrólisis y condensación similar para los dos metales.

6.5 ETAPA IV: Proceso de envejecimiento y calcinado de los materiales mesoestructurados

El proceso de envejecimiento de los materiales mesoestructurados, tiene como principal objetivo favorecer las reacciones de condensación, sea de grupos parcialmente hidrolizados (M-OR) o/y grupos oxhidrilo (M-OH). Así, en el caso de los silicatos, estudios basados en espectroscopía de RMN, indican que la condensación en geles de sílica continúa mucho tiempo después del proceso de gelación. De hecho, en el punto de gelificación se ha identificado una cantidad substancial de especies tipo Q^2 , es decir, especies con el silicio enlazado a 2 átomos de silicio por medio de oxígeno, y las otras dos posiciones del tetraedro ocupadas por grupos oxhidrilo o alcóxido. La proporción de Q^3 y Q^4 incrementa con el tiempo de envejecimiento, por lo cual, los procesos de envejecimiento incrementan la conectividad en la red continua del material inorgánico. Este proceso es muy importante en materiales mesoestructurados porque una mayor polimerización del material inorgánico favorece la estabilidad térmica del material, permitiendo la eliminación del surfactante sin desmoronamiento de la mesoestructura.

En nuestro caso los procesos de envejecimiento, se han desarrollado sobre el producto mesoestructurado obtenido en la etapa III, y los tiempos y temperaturas han sido dependientes del sistema de estudio. Así, para estos óxidos heterometálicos se han desarrollado envejecimientos a temperatura de 100°C , y tiempos de 24 horas.

El proceso de calcinación tiene como objetivo la eliminación del surfactante. En nuestro caso, el proceso de calcinación es dependiente de cada sistema concreto. Así, en los sistemas Si-O-Al, la calcinación habitualmente se ha llevado a cabo a una temperatura de 600°C para el soporte tipo MCM-41Al y 550°C para los soportes tipo SBA-15Al y MCFAl durante 6 horas.

Conclusiones: mecanismo de formación

Considerando que la concentración de surfactante en la solución III es del orden de la cmc, proponemos que para la formación de sólidos mesoporosos tipo MCM-41Al mediante el procedimiento de síntesis descrito debe tener lugar a través de un mecanismo de tipo cooperativo. Ya que el surfactante es añadido donde el silicoaluminato. Pero para los soportes mesoporosos tipo SBA-15Al y MCF10Al se propone el mecanismo de hidrólisis y condensación luego de haberse formado el cristal líquido del surfactante P-123.

Los materiales sintetizados por la ruta de los atranos presentan una gran inercia a la reacción de sustitución nucleofílica. Esta inercia puede estar justificada en base a dos factores, el primero, el factor electrónico y el segundo, el impedimento estérico. Desde un punto de vista electrónico se plantea plantear que la inercia de los atranos está relacionada con la existencia de una densidad de carga residual negativa sobre los centros metálicos debido a que la TEA quelada ya les cede una densidad de carga bastante elevada (tres enlaces alcóxido y un enlace dativo de $N:\rightarrow M$) pero todavía deben completar la esfera de coordinación mediante al menos un enlace adicional. Esto hace que las reacciones que involucren el ataque de un nucleófilo sobre el centro metálico sean ralentizadas. En cuanto al factor estérico, considerando una estructura típica para los atranos $(TEA)M(TEAH_2)$, se puede observar que el átomo metálico está muy bien protegido del exterior. Así, la TEA que está formando la entidad atrana actúa como un ligante quelante tetradentado que bloquea una parte del centro metálico a posibles ataques nucleofílicos. Los ataques más efectivos serán, por tanto, por la parte opuesta donde se encuentra la $TEAH_2^-$ en posición apical. Sin embargo, este grupo apical es muy voluminoso y también va a plantear dificultades de aproximación al nucleófilo.

El anión $TEAH^{2-}$ contiene un nitrógeno con características básicas que, en medio acuoso, puede reaccionar con el agua formando un grupo amonio. Esta protonación del nitrógeno de la $TEAH^{2-}$ apical puede disminuir la densidad de carga negativa sobre el centro metálico de la unidad atrana pero, al mismo tiempo, dará lugar a un debilitamiento del enlace apical Si-O-C. De esta forma, se favorecerá la sustitución nucleofílica del ligando apical por ataque nucleofílico de grupos hidroxilo. Esta característica beneficiaría de alguna manera a los soportes donde se usa un medio altamente ácido como el SBA-15Al y el MCF10Al, ya que la velocidad de hidrólisis y condensación se controlaría con este parámetro.

Dado estos planteamientos, en nuestra síntesis donde se requiere soportes mesoestructurados con una cantidad definida de Aluminio en la matriz, que a la vez la distribución de aluminio debe ser homogénea. Se utilizó la ruta de los atranos para controlar la etapa crítica de proceso sol (hidrólisis y condensación) donde se espera que las velocidades de hidrólisis y condensación sean similares para ambos metales (Si y Al). Adicionalmente se jugara con la proporción de aluminio inserto en la matriz tipo MCF, para evaluar sus características como soporte catalítico sintetizado por este método.

Caracterización estructural

CAPÍTULO 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES



7.1 Silicoaluminatos mesoporosos: MCM-41Al, SBA-15Al Y MCF10Al

7.1.1 Área superficial y distribución de tamaño de poro (BET- BJH)

Isoterma de adsorción/desorción de MCM-41Al

La técnica de adsorción de nitrógeno aplicada a soportes de silicoalúmina, vista en la sección 4.8.1, nos sirve para identificar el área superficial específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de dichos soportes. Así, en la isoterma de adsorción de nitrógeno del soporte mesoporoso MCM-41Al que se muestra en la Figura 7.1 se observa una isoterma tipo IV, que sugiere una distribución de tamaño de poro media a estrecha. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma es la formación de la monocapa de N_2 en la superficie del material que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,05, el punto de inflexión a 0,05 representa la completación de la monocapa por adsorción de N_2 . La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma, se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,05 a 0,15, que corresponde a la formación de las multicapas en los poros y a la condensación de N_2 sin tomar en cuenta el ordenamiento de los poros. La tercera parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,15 y 0,35, corresponde al empinamiento de la adsorción, relacionado con la condensación del N_2 en los mesoporos (6). Asimismo, se observa una histéresis de adsorción entre 0,15 y 0,35. Por otro lado, las isotermas de adsorción y desorción MCM-41Al muestran distorsiones comparadas a las isotermas del material MCM-41Al como consecuencia de la presencia de Aluminio (6). La cuarta región que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,4 y 0,9, está bien definida indicando la formación uniforme y el espesor multicapa-volumen sobre la superficie externa del material. En la última parte de esta región (P°/P) 0,9 y 1 se identifica la formación de Pseudo-macroporos formados entre las partículas del mesoporo.

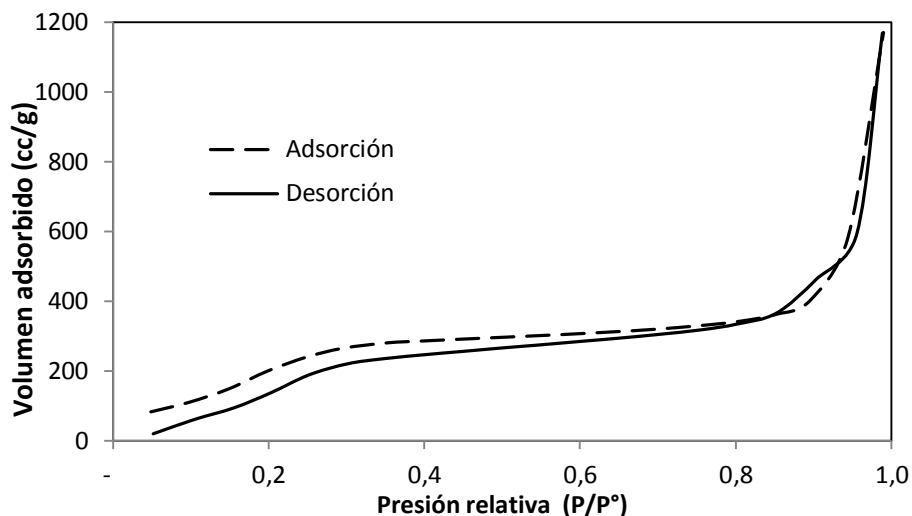


Figura 7.1 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCM-41Al

Isoterma de adsorción/desorción de SBA-15Al

En la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno del soporte mesoporoso SBA-15Al que se muestra en la Figura 7.2 se observa una isoterma tipo IV. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma de este material se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,2. La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,2 a 0,4, debido a la pendiente que se muestra en esta región se puede esperar una alta área superficial, por el cálculo de cualquier método matemático, por ejemplo BET. La tercera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,4 y 0,9, el tipo de bucle de histéresis que se observa en este material está entre los tipos H1 y H3, esta deformación de las isotermas del soporte SBA-15Al comparada al material SBA-15Al podría deberse a la presencia de Aluminio. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa entre 0,9 y 1, esta terminación es similar a las terminaciones de los bucles tipo H1 y H2. (6)

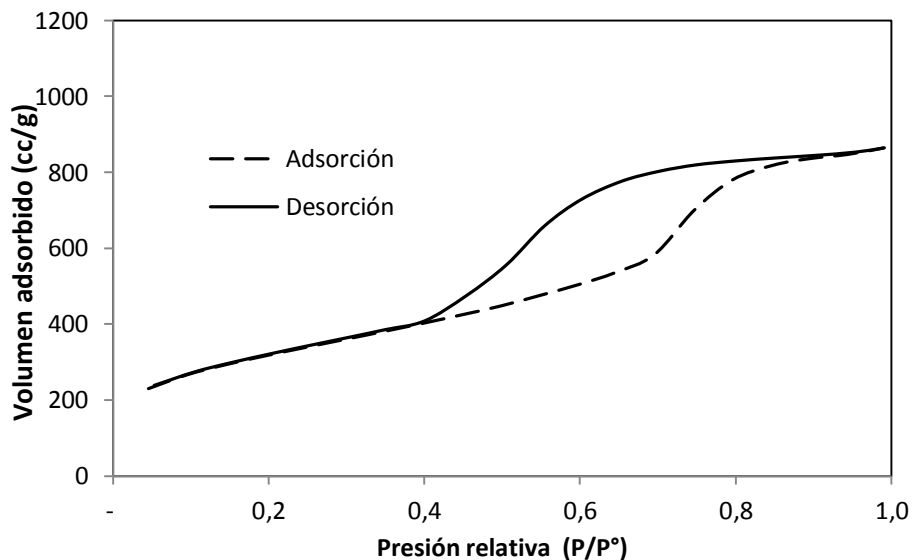


Figura 7.2 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso SBA-15Al

Isoterma de adsorción/desorción de MCF10Al

En la isoterma de adsorción de nitrógeno del soporte mesoporoso MCF10Al que se muestra en la Figura 7.3 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro estrecha. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es tiene una pendiente baja, por lo que se espera tener un área superficial menor al soporte SBA-15Al. La tercera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,94, el tipo de bucle de histéresis es del tipo H1, esta isoterma tiende ligeramente al tipo H3, generando una deformación de la isoterma comparada a la isoterma del soporte MCF que podría deberse a la presencia de Aluminio. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,94 y 1, esta terminación es similar a las terminaciones de los bucles tipo H1. (6)

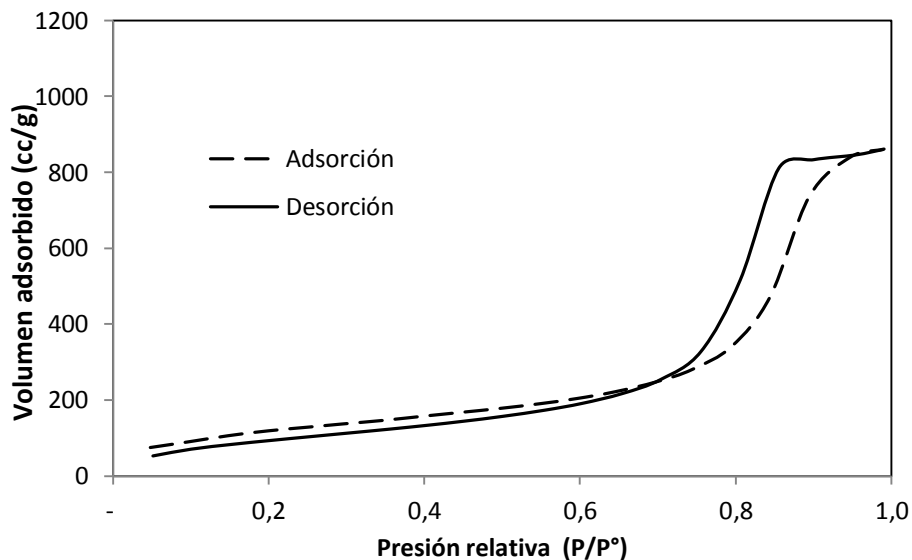


Figura 7.3 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF10Al

Comparación de los resultados de Fisisorción con N_2 de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al

En la Figura 7.4 se observa las isotermas de adsorción y desorción de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al. Donde se observa las 4 partes de las isotermas de cada uno de los soportes mesoporosos. Para la etapa 2 de las isotermas el soporte mesoporoso MCM-41Al tiene una mayor pendiente que el SBA-15Al, el soporte MCF10Al es el de menor pendiente en esta serie, por esto se espera un orden de área superficial específica de mayor a menor de la siguiente manera: MCM-41Al > SBA-15Al > MCF10Al. Para la etapa 3 de las isotermas se observa los desplazamientos de los bucles de las isotermas, y de acuerdo a esto se tiene un orden de distribución de tamaño de poro con un orden de mayor a menor de: MCF10Al > SBA-15Al > MCM-41Al. Para la etapa 4 se observa una terminación de la isoterma tipo H1 para los soportes MCF10Al y tipo H1 a H2 para el soporte SBA-15Al. Sin embargo, para el MCM-41Al se tiene una terminación en 0,9 y 1 con una pendiente pronunciada, esto podría deberse a la adsorción de N_2 para la formación de Pseudo-macroporos formados entre las partículas del mesoporo.

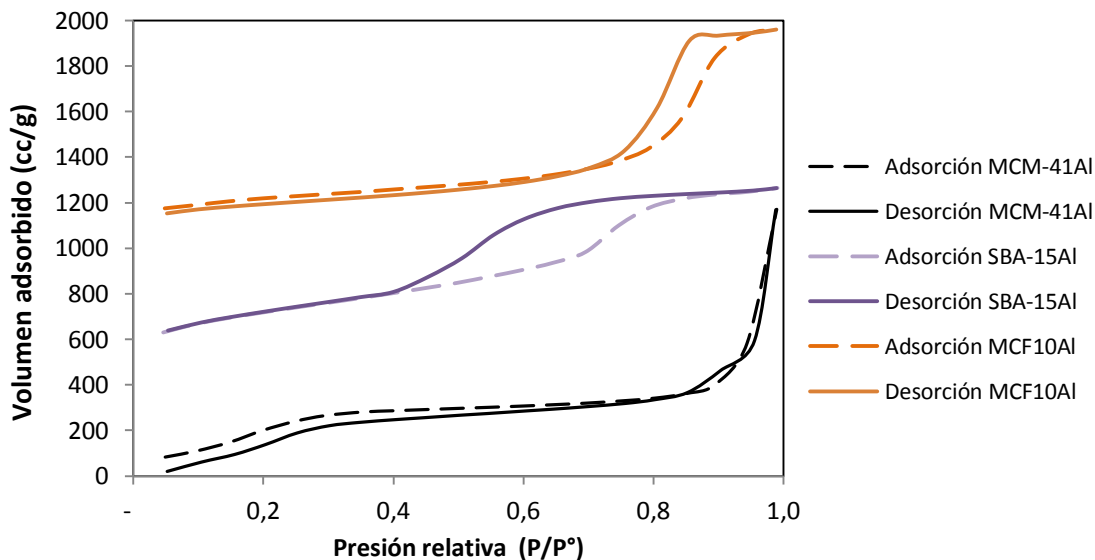


Figura 7.4 Isotermas de adsorción de soportes tipo MCM-41Al, SBA-15Al Y MCF10Al

En la Tabla 7.1 y de acuerdo a la Figura 7.4, se puede observar un resumen de los resultados del análisis de adsorción de nitrógeno de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al. Donde se muestra el área superficial, el volumen de poro, la distribución de tamaño de ventana de poro y la distribución de tamaño de poro interno. Los tamaños promedios de poro de MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al es 3,0; 7,4 y 15,9 respectivamente. Los resultados de distribución de tamaño de poro se encuentran de acuerdo al desplazamiento y el tipo de bucle de la histéresis. El área superficial va disminuyendo de 1045; 974 y 408 m²/g para estos soportes. Estos resultados de área superficial se encuentran en concordancia con la pendiente en la etapa 2 de cada una de las isotermas de los soportes mesoporosos.

Tabla 7.1 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro de MCM-41, SBA-15Al y MCF10Al

Material	Área superficial (g/m ²)	Volumen de poro (cc/g)	Distribución de tamaño de poro (ventana) (nm)	Distribución de tamaño de poro (interno) (nm)
MCM-41 10%Al	1045,1	3,29	3,0	3,0
SBA-15 10%Al	974,9	1,34	4,4	7,4
MCF10%Al	408,5	1,60	12,1	15,9

Comparación de los resultados de distribución de tamaño de poro de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al

En la Figura 7.5 y según la Figura 7.4 y la Tabla 7.1 se puede observar la distribución de tamaño de poro interno y de ventana de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al. La distribución de tamaño de poro de ventana incrementa según $MCF10Al > SBA-15Al > MCM-41Al$ de $12,1nm > 4,37nm > 3,41nm$ respectivamente. La distribución de tamaño de poro interno incrementa según $MCF10Al > SBA-15Al > MCM-41Al$ de $16,6nm > 7,69nm > 3,41nm$ respectivamente. Sin embargo, el área superficial va disminuyendo $MCF10Al < SBA-15Al < MCM-41Al$ de $408,5m^2/g < 974,9m^2/g < 1045,1 m^2/g$ respectivamente. El soporte MCM-41Al es el soporte con menor distribución de tamaño de poro, y consta de un solo pico de distribución de tamaño de poro, ya que la forma de estos poros es del tipo hexagonal 1D (6) (14), donde el tamaño de poro interno es muy parecido al tamaño de poro de ventana. El soporte SBA-15Al tiene los poros del tipo hexagonal 2D (6) (14), la formación de una histéresis considerable o diferencia de tamaño de poro interno o de ventana puede ser debido a la adición de cosurfactante TMB. El soporte MCF10Al tiene los poros del tipo esférico 3D (6) (14), este tipo de poros puede haber sido formado por la adición de TMB mayor cantidad que en el soporte SBA-15Al.

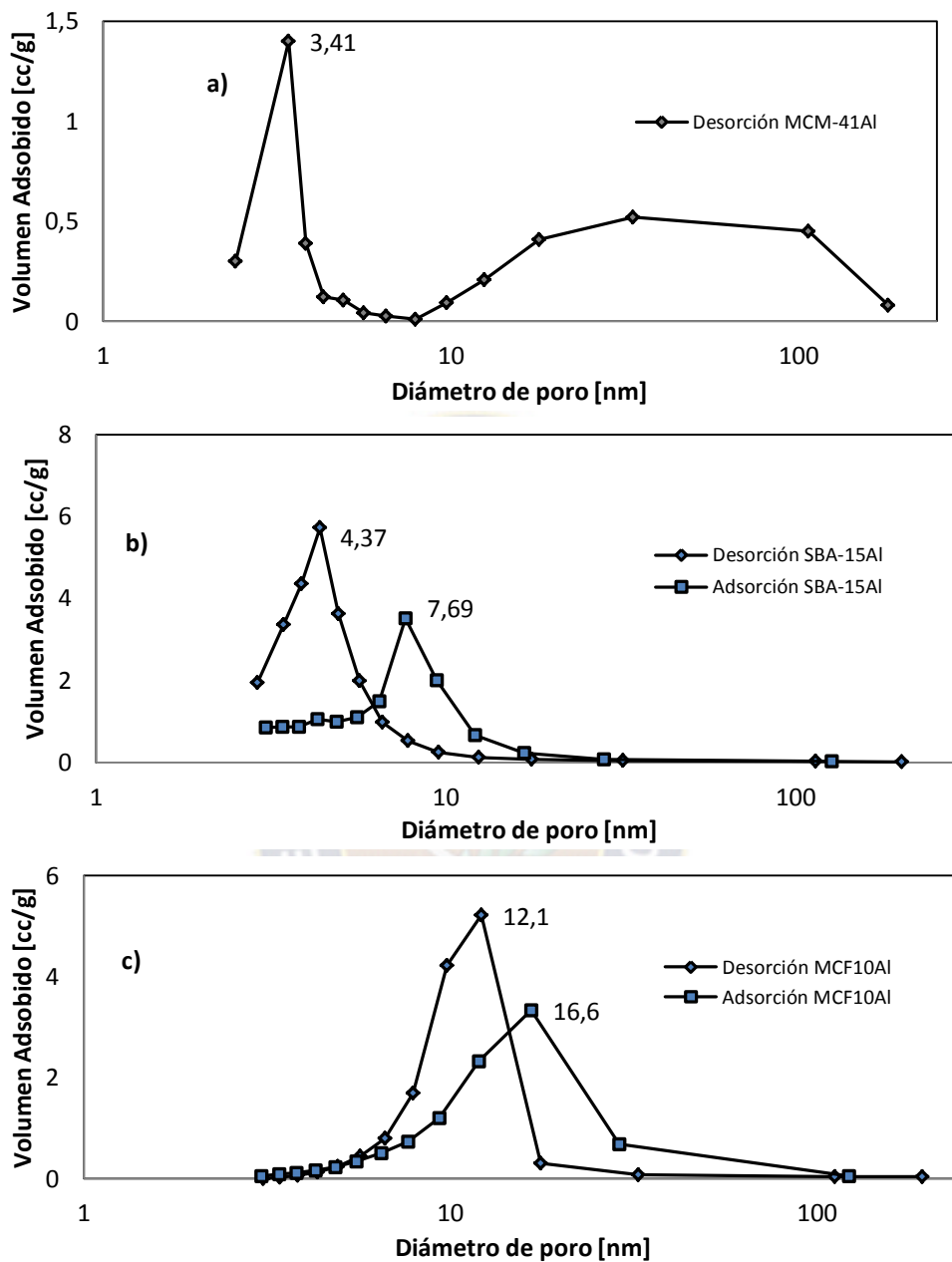


Figura 7.5 Distribución de tamaño de poro de soportes mesoporosos: a)MCM-41Al, b)SBA-15Al y c)MCF10Al

7.1.2 Morfología superficial (SEM)

Las imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido SEM (Figura 7.6) muestran las partículas amorfas, estas partículas varían en tamaño de 5 a 11 μ m. En estas micrografías se observa una regularidad en ciertas regiones donde se observan cristales bien definidos.

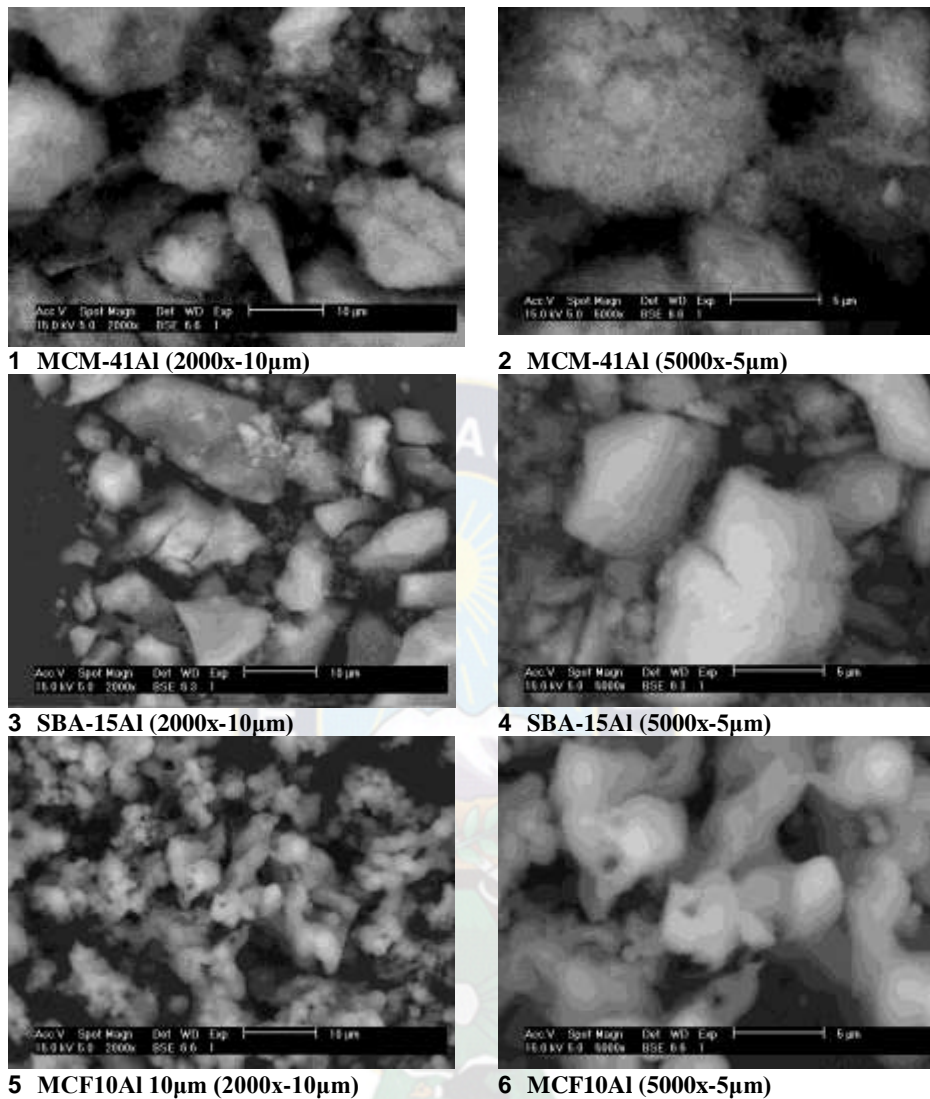


Figura 7.6 Imágenes SEM de soportes mesoporosos de silicoalúmina: 1) y 2) MCM-41Al; 3) y 4) SBA-15Al y 5) y 6) MCF10Al

Para el soporte mesoporoso MCM-41Al con magnificaciones de 2000x y 5000x se observa el tamaño de partícula promedio de 10 µm. Estos soportes tienen una estructura macro irregular amorfa.

El soporte mesoporoso SBA- 15Al, tienen una estructura amorfa, pero con mayor definición en los bordes de las partículas que el soporte MCM-41Al. El tamaño de partícula promedio es de 8µm. Y el soporte MCF10Al tiene una morfología esférica con tamaño de partícula promedio de 6µm.

7.1.3 Cristalinidad y amorficidad (DRX)

La técnica de Difracción de Rayos X (DRX) nos permite identificar las fases cristalinas presentes en los materiales y/o si este es de tipo amorfo, vista en la sección 4.8.4. En la Figura 7.7 se observa los difractogramas a ángulos altos (DRX) de los soportes de silicoalúmina MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al. Estos difractogramas corresponden a materiales de tipo amorfo y muestran solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos a largo alcance. Se observa una protuberancia difusa en el rango de 10° a 40° en 2θ , indicando un ordenamiento cristalino a corto alcance en todos los soportes. En estos gráficos tampoco se observa algún o algunas señales de fases cristalinas de aluminio.

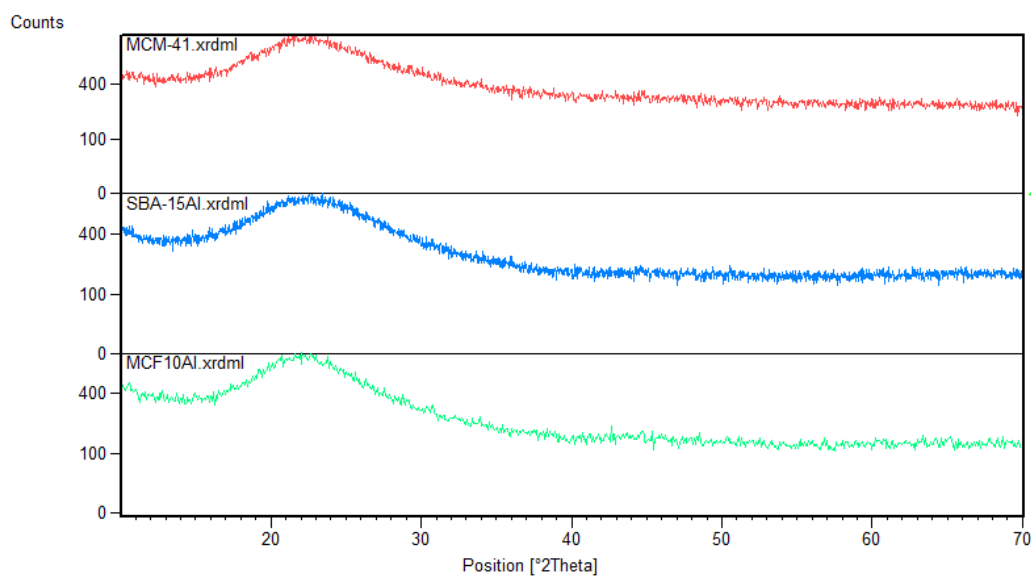


Figura 7.7 Difractogramas DRX de soportes mesoporosos con 2θ de 10-70: MCM-41Al, SBA15Al y MCF10Al

7.1.4 Tipos de acidez (TPD)

Desorción a Temperatura Programada de MCM-41Al

La técnica de Desorción a Temperatura Programada TPD de amoníaco aplicada a soportes de silicoalúmina, vista en la sección 4.8.3, nos sirve para identificar los tipos de acidez de los materiales. Así, la deconvulación del análisis TPD para el soporte MCM-41Al que se muestra en la Figura 7.8 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 217°C se observa un pico agudo (señal 1) que es el de mayor intensidad, esta señal puede deberse a la presencia de sitios ácidos débiles de Lewis con bajas cargas localizadas (35), estos sitios débiles de Lewis podrían haber sido generados por la dehidroxilación de grupos OH^- de los

puentes Si-OH-Al de acuerdo a trabajos similares reportados en bibliografía (23). A 285°C se observa un pico de ancho medio (señal 2) con intensidad media, esta señal puede deberse a la presencia de ácidos débiles y medios de Brønsted con cargas intermedias (35), que podrían haber sido generadas por grupos OH⁻ ligadas a aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato, y/o a silanoles Si-OH con una fuerza ácida que depende del número de sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, de acuerdo a trabajos similares reportados en bibliografía (23). A 365°C se observa un pico de banda ancha (señal 3) e intensidad media, que puede ser asignado a sitios ácidos fuertes de Brønsted, con altas cargas localizadas (35), los cuales podrían ser generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35). Finalmente, a 600°C se observa un pico de banda ancha (señal 5) e intensidad media que podría corresponder a ácidos fuertes de Lewis (35), con altas cargas localizadas, este tipo de ácido pudo haber sido generado por complejos extra-estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el (AlO)⁺ o el Al(OH)⁺ de acuerdo a trabajos similares reportados en bibliografía (22) (23). Cabe notar que la señal 4 con un máximo a 440°C no se encuentra identificado en bibliografía, sin embargo, esta desorción podría ser el efecto del amoniaco re-adsorbido a mayores temperaturas de los ácidos débiles y medios de Lewis y Brønsted desorbidos (35). Del mismo modo se observa la banda ancha (pico 6) a 767°C que podría ser asignado a la re-adsorción del amoniaco desorbido de los ácidos fuertes de Lewis.

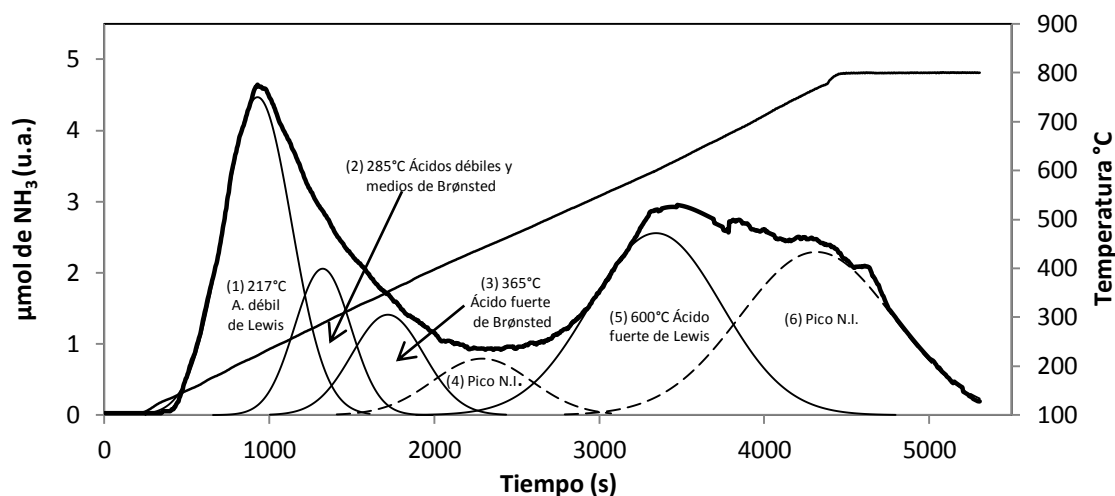


Figura 7.8 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCM-41Al

Desorción a Temperatura Programada de SBA-15Al

En la deconvulación del análisis TPD del soportes mesoporoso SBA-15Al que se observa en la Figura 7.9 se observan las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 255°C se observa un pico ancho (señal 1) de baja intensidad, esta señal puede deberse a sitios ácidos débiles, con bajas cargas localizadas (36), las cuales podrían deberse a ácidos débiles de Brønsted y Lewis, los cuales podrían deberse por un lado a la dehidroxilación de grupos OH de los puentes Si-OH-Al para dar una densidad de carga positiva al Si y por lo tanto un aceptor de un par de electrones o ácido de Lewis, y por otro lado a grupos OH ligadas a Aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato y a silanoles Si-OH con una interacción baja con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, que representan a los ácidos débiles de Brønsted (23). A 425°C se observa una banda ancha (señal 2) con baja intensidad, que puede ser asignado a sitios ácidos medios, con cargas medias localizadas (36), las cuales podrían deberse a silanoles Si-OH con una interacción alta con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, esto como sitios medios de Brønsted, y a complejos de aluminio que se encuentran parcialmente fuera de la estructura del soporte, estas especies son el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y el $\text{AlO}(\text{OH})$, estos complejos actúan como ácidos medios de Lewis (22) (23). A 750°C se observa un pico de banda ancha (señal 3) e intensidad alta, esta señal no tiene asignación de tipo de ácido en bibliografía, pero aquí asumimos que esta señal puede deberse a sitios ácidos fuertes, con cargas altas localizadas, las cuales podrían deberse a ácidos fuertes de Brønsted generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35), y por ácidos de Lewis fuertes formados por complejos extra-estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el $(\text{AlO})^+$ (22) (23). Cabe notar que la señal 4 con un máximo a 800°C no se encuentra identificado en bibliografía, sin embargo, esta desorción podría ser el efecto del amoniaco re-adsorbido a mayores temperaturas de los ácidos fuertes de Lewis y Brønsted desorbidos (36).

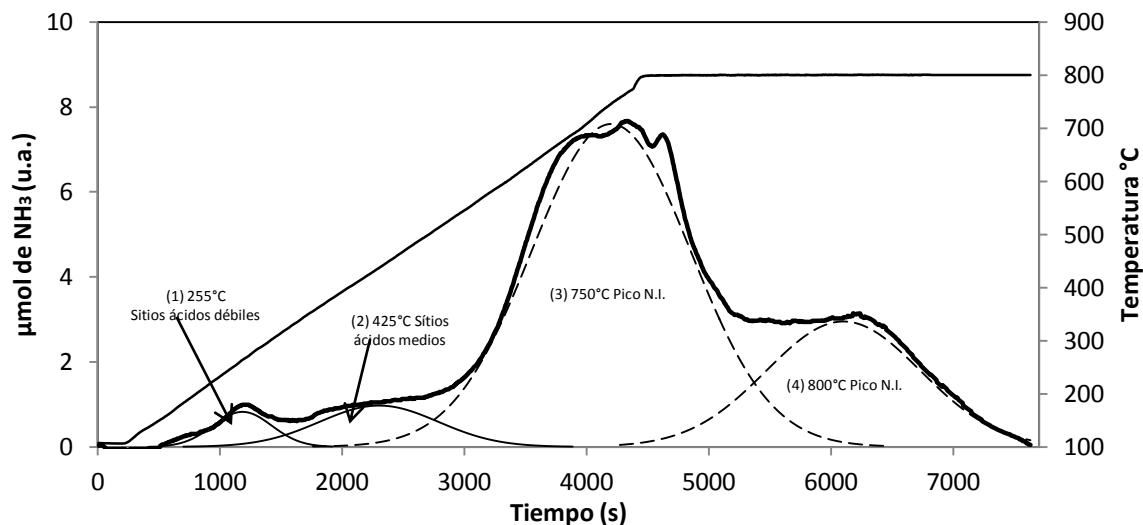


Figura 7.9 Deconvolución de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso SBA-15AI

Desorción a Temperatura Programada de MCF10AI

La deconvolución del análisis TPD del soporte mesoporoso MCF10AI que se observa en la Figura 7.10 muestra las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 215°C se observa un pico de ancho medio (señal 1) y baja intensidad, que puede pertenecer a sitios ácidos débiles, con bajas cargas localizadas (36), las cuales pueden deberse a ácidos débiles de Brønsted y Lewis, los cuales podrían deberse por un lado a la dehidroxilación de grupos OH de los puentes Si-OH-Al para dar una densidad de carga positiva al Si y por lo tanto un aceptor de un par de electrones o ácido débil de Lewis, y por otro lado a grupos OH ligadas a Aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato y a silanoles Si-OH con una interacción baja con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, que representan a los ácidos débiles de Brønsted (23). A 450°C se observa el máximo de un pico de banda ancha (señal 2) y baja intensidad, que puede ser asignado a sitios ácidos medios, con cargas medias localizadas (36), las cuales podrían deberse a silanoles Si-OH con una interacción alta con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, esto como sitios medios de Brønsted, y a complejos de aluminio que se encuentran parcialmente fuera de la estructura del soporte, estas especies son el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y el $\text{Al O}(\text{OH})$, estos complejos actúan como ácidos medios de Lewis (22) (23). A 795°C se observa una banda ancha (señal 3) y alta intensidad, esta señal no tiene asignación de tipo de ácido en bibliografía, pero aquí asumimos que esta señal puede deberse a sitios ácidos fuertes, con cargas altas localizadas, las cuales podrían deberse a ácidos fuertes de Brønsted generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35), y por ácidos de Lewis fuertes

formados por complejos extra-estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el $(AlO)^+$ (22) (23). Cabe notar que la señal 4 con un máximo a 800°C no se encuentra identificado en bibliografía, sin embargo, esta desorción podría ser el efecto del amoniaco re-adsorbido a mayores temperaturas de los ácidos fuertes de Lewis y Brønsted desorbidos (36) (37).

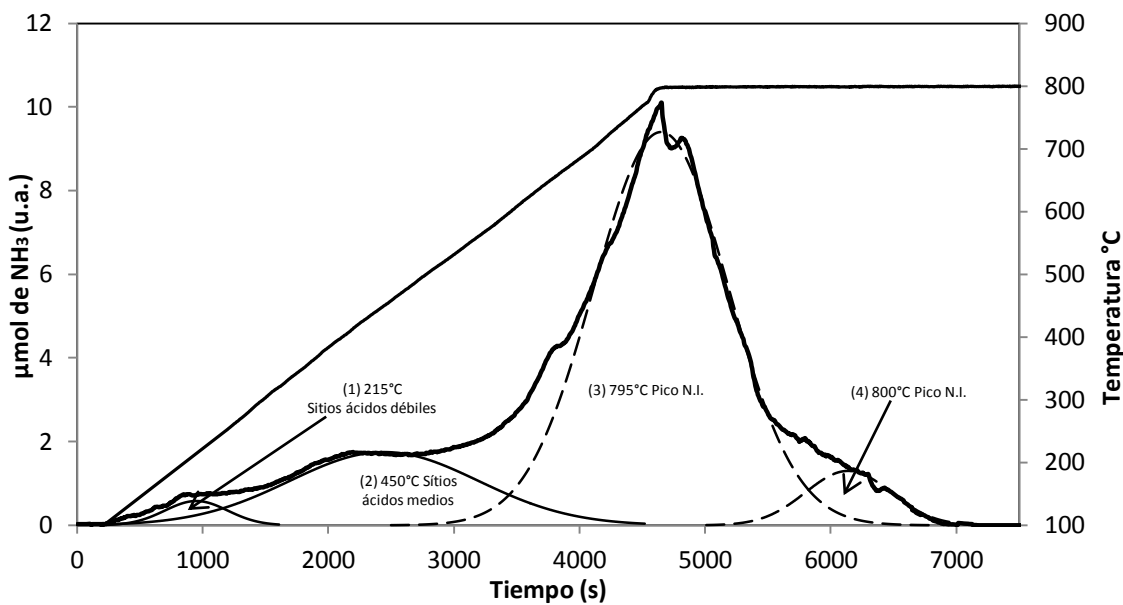


Figura 7.10 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF10Al

Comparación de los resultados TPD de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al

En la Figura 7.11 se observa las señales de Desorción a Temperatura Programada de amoniaco, de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al, donde se observa una comparación de desorción de amoniaco, de acuerdo a la rampa de calentamiento de 10°C/min. El soporte MCM-41Al tiene una mayor cantidad de ácidos débiles, pero una menor proporción de ácidos medios y fuertes que los soportes SBA-15Al y MCF10Al. Además, el soporte MCM-41Al tiene la menor cantidad total de amoniaco desorbido. El soporte mesoporoso SBA-15Al tiene una cantidad similar de ácidos débiles y medios totales con el soporte MCF10Al, pero el soporte MCF10Al tiene una mayor proporción de ácidos fuertes.

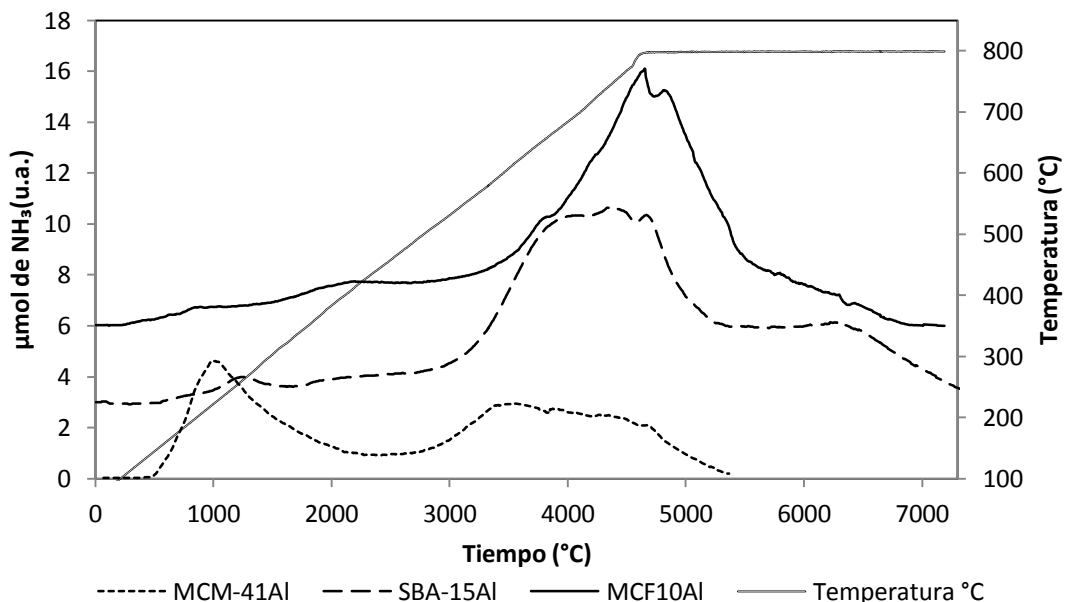


Figura 7.11 Comparación de los resultados TPD para los soportes MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al.

En la Tabla 7.2 se observa la base de datos del estudio de la deconvulación de los análisis TPD de los soportes mesoporosos según el tipo de mesoporo (MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al). Donde la proporción silicio/aluminio se mantuvo constante a 7,6. El soporte MCM-41Al tiene una mayor proporción de ácidos débiles que los soportes SBA-15Al y MCF10Al. Los soportes tienen mayor cantidad de amoníaco adsorbido por gramo de acuerdo a la siguiente orden MCF10Al>SBA-15Al>MCM10Al. De igual manera la dispersión de sitios ácidos por metro cuadrado de área de soporte mesoporoso ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) tiene el siguiente orden MCF10Al>SBA-15Al>MCM-41Al. El porcentaje de accesibilidad de los sitios ácidos ($(\mu\text{mol NH}_3 \text{ desorbido}/\mu\text{mol de Al en la muestra}) \cdot 100$) tiene la siguiente secuencia de mayor a menor MCF10Al>SBA-15Al>MCM-41Al.

Tabla 7.2 Capacidad de adsorción de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al.

Material	Adsorción de NH_3 por masa de soporte umol/g según tipo de acidez			Adsorción total umol/g	Dispersión $\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$	% de accesibilidad
	Ácido débil	Ácido medio	Ácido fuerte			
MCM-41Al	46,1	17,5	66,2	129,8	0,12	6,6
SBA-15Al	9,8	23,6	247,5	280,9	0,29	14,3
MCF10Al	7,2	65,5	252	324,8	0,80	16,6

7.2 Silicoaluminatos mesoporosos tipo MCF con variación del contenido de aluminio: MCF5AI, MCF10AI Y MCF15AI

7.2.1 Área superficial y distribución de tamaño (BET-BJH)

Isoterma de adsorción/desorción de MCF5AI

En la isoterma de adsorción de nitrógeno del soporte mesoporoso MCF5AI que se muestra en la Figura 7.12 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro estrecha. La forma de las isothermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es baja, por lo que se espera obtener una menor área superficial que los soportes de la anterior serie. La tercera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,95, el tipo de bucle de histéresis es del tipo H1, esta isoterma tiende ligeramente al tipo H3, generando una deformación de la isoterma que podría deberse a la presencia de Aluminio. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,95 y 1, En esta región se puede observar un empinamiento en la pendiente, lo cual podría deberse a la adsorción de N_2 en la formación de placas entre partículas (6), la terminación de esta isoterma es similar a la del bucle tipo H3.

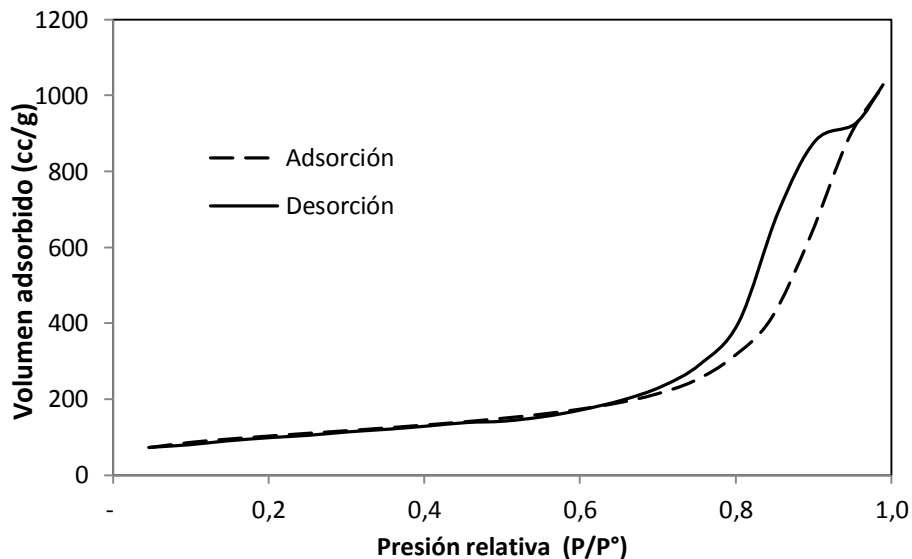


Figura 7.12 Isothermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF5AI

Isoterma de adsorción/desorción de MCF10Al

En la isoterma de adsorción de nitrógeno del soporte mesoporoso MCF10Al que se muestra en la Figura 7.3Figura 7.1 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro estrecha. La forma de las isothermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es tiene una pendiente baja, sin embargo, es mayor al soporte MCF5Al por lo que se espera tener un área superficial mayor a este soporte. La tercera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,94, el tipo de bucle de histéresis es del tipo H1, esta isoterma tiende ligeramente al tipo H3, generando una deformación de la isoterma comparada a la isoterma del soporte MCF que podría deberse a la presencia de Aluminio. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,94 y 1, esta terminación es similar a las terminaciones de los bucles tipo H1. (6)

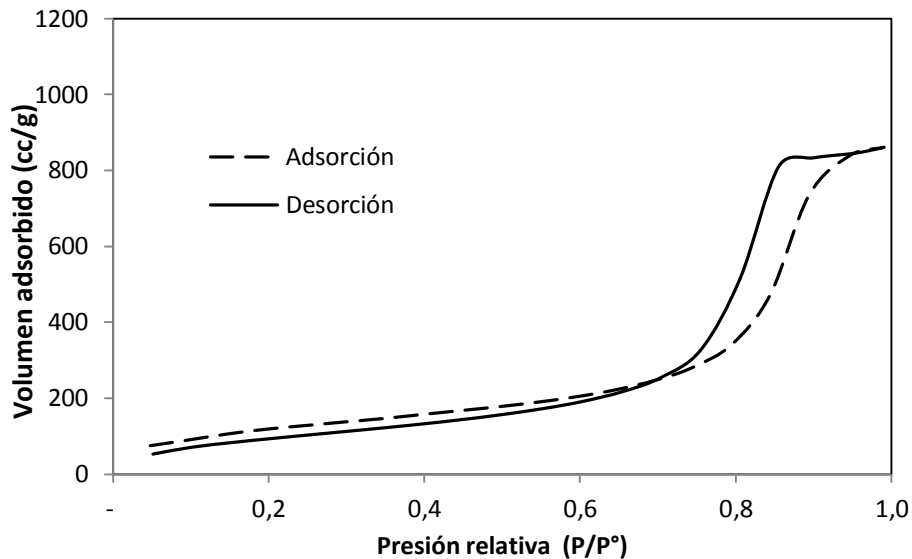


Figura 7.13 Isotermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF10Al

Isoterma de adsorción/desorción de MCF15Al

En la isoterma de adsorción de nitrógeno del soporte mesoporoso MCF15Al que se muestra en la Figura 7.14Figura 7.1 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta

el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro media a estrecha. La forma de las isothermas están divididas en cuatro partes: La primera parte se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte que sigue a la primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,6, la pendiente de esta región es mayor comparada a los soportes MCF5Al y MCF10Al, por lo que se espera tener un área superficial mayor a estos dos soportes. La tercera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,6 y 0,95, el tipo de bucle de histéresis es del tipo H1, esta isoterma tiende al tipo H2, generando una deformación de la isoterma que podría deberse a la presencia de Aluminio. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,95 y 1, esta terminación es similar a las terminaciones de los bucles tipo H1 y H2. (6)

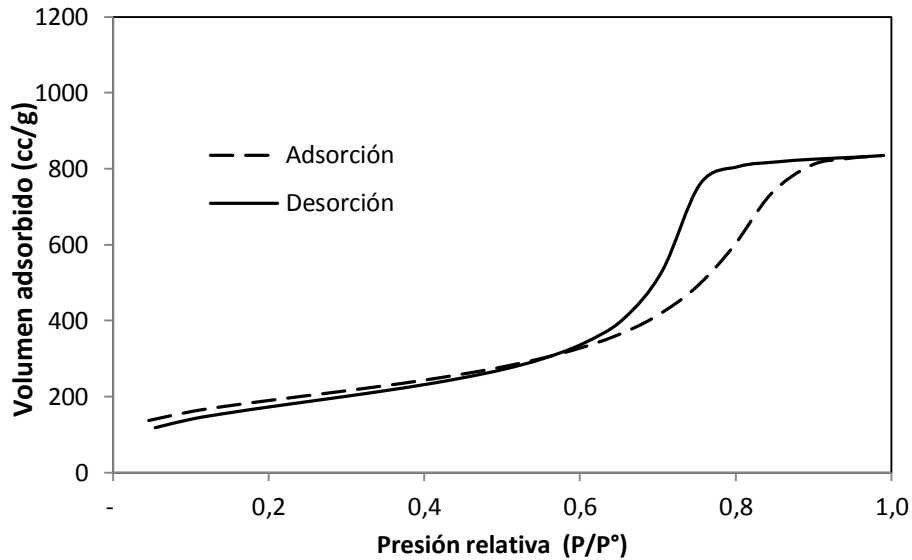


Figura 7.14 Isothermas de adsorción y desorción del soporte mesoporoso MCF15Al

Comparación de los resultados de Fisorción con N_2 de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al

En la Figura 7.15 se puede observar las isothermas de adsorción y desorción de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al. Donde se observa las 4 partes de las isothermas de cada uno de los soportes mesoporosos. Para la etapa 2 de las isothermas el soporte mesoporoso MCF15Al tiene una mayor pendiente que el MCF10Al, el soporte MCF5Al es el de menor pendiente en esta serie, por esto se espera un orden de área superficial específica de mayor a menor de la siguiente manera: $MCF15Al > MCF10Al > MCF5Al$. Para la etapa 3 de

las isothermas se observa los desplazamientos de los bucles de las isothermas, y de acuerdo a esto se tiene un orden de distribución de tamaño de poro con un orden de mayor a menor de: MCF5Al > MCF10Al > MCF15Al. Para la etapa 4 se observa una terminación de la isoterma tipo H1 para los soportes MCF10Al y tipo H1 a H2 para el soporte MCF15Al. Sin embargo, para el MCF5Al se tiene una terminación en 0,9 y 1 con una pendiente pronunciada, esto podría deberse a la adsorción de N₂ donde existen espacios vacíos entre partículas.

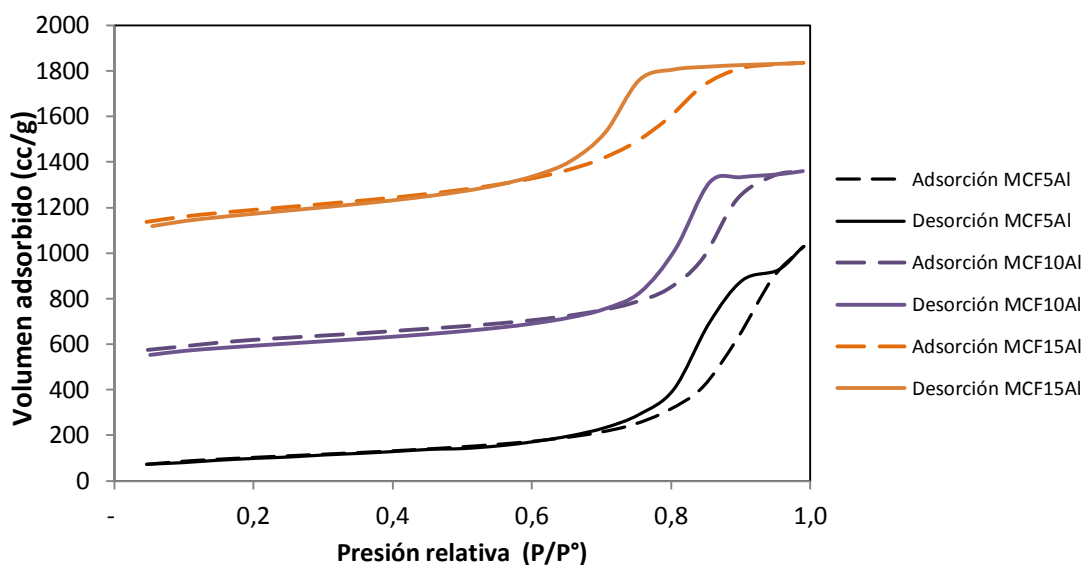


Figura 7.15 Isothermas de Adsorción de soportes MCF (5%, 10%, 15% de Al)

En la Tabla 7.3 y de acuerdo a la Figura 7.15, se puede observar un resumen de los resultados del análisis de adsorción de nitrógeno BET de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al. Donde se muestra el área superficial específica, el volumen de poro, la distribución de tamaño de ventana de poro y la distribución de tamaño de poro interno. La relación Si/Al es de 16,2; 7,6 y 4,8 para el MCF5Al; MCF10Al y MCF15Al respectivamente. Los tamaños promedio de ventana de poro van disminuyendo según la cantidad de aluminio para MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al son 12,6nm; 13,1nm y 8,2 nm respectivamente. De igual manera, los tamaños promedio de poro interno van disminuyendo según la cantidad de aluminio, para MCF5Al, MCF10Al MCF15Al en 16,8nm; 15,9nm y 12,5 nm respectivamente. El área superficial incrementa con la adición de aluminio, para MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al en 349,4; 408,5 y 643,4 m²/g respectivamente. Estos resultados de área superficial específica y distribución de tamaño de poro se encuentran en concordancia con la pendiente en la etapa 2 y los bucles de las histéresis en la etapa 3 de cada una de las isothermas de los soportes mesoporosos.

Tabla 7.3 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, en función a la cantidad de Al

Material	Área superficial (g/m ²)	Volumen de poro (cc/g)	Distribución de tamaño de poro (ventana) (nm)	Distribución de tamaño de poro (interno) (nm)
MCF5Al	349,4	1,59	12,6	16,8
MCF10Al	408,5	1,60	12,1	15,9
MCF15Al	643,4	1,20	8,2	12,5

Comparación de los resultados de distribución de tamaño de poro de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al

En la Figura 7.16 y según la Figura 7.15 y la Tabla 7.3 se puede observar la distribución de tamaño de poro interno y de ventana de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al. La distribución de tamaño de poro de ventana incrementa según MCF15Al > MCF10Al > MCF5Al de 8,2nm > 12,1nm > 12,7nm respectivamente. La distribución de tamaño de poro interno incrementa según MCF15Al > MCF10Al > MCF5Al de 12,1nm > 16,6nm > 16,8nm respectivamente. Sin embargo, el área superficial va disminuyendo MCF15Al > MCF10Al > MCF5Al de 643,4m²/g < 408,5m²/g < 349,4 m²/g respectivamente. El soporte MCF15Al tiene el menor promedio en la distribución de tamaño de poro, esto puede ser debido a que es el soporte con mayor cantidad de aluminio en la estructura, estos átomos de aluminio podrían deformar la estructuración mesoporosa del MCF. Por otro lado el soporte MCF5Al tiene la menor cantidad de Aluminio en la estructura, este soporte sufriría menor deformación, es por esta razón que el soporte MCM5Al es el material con el mayor tamaño de poro.

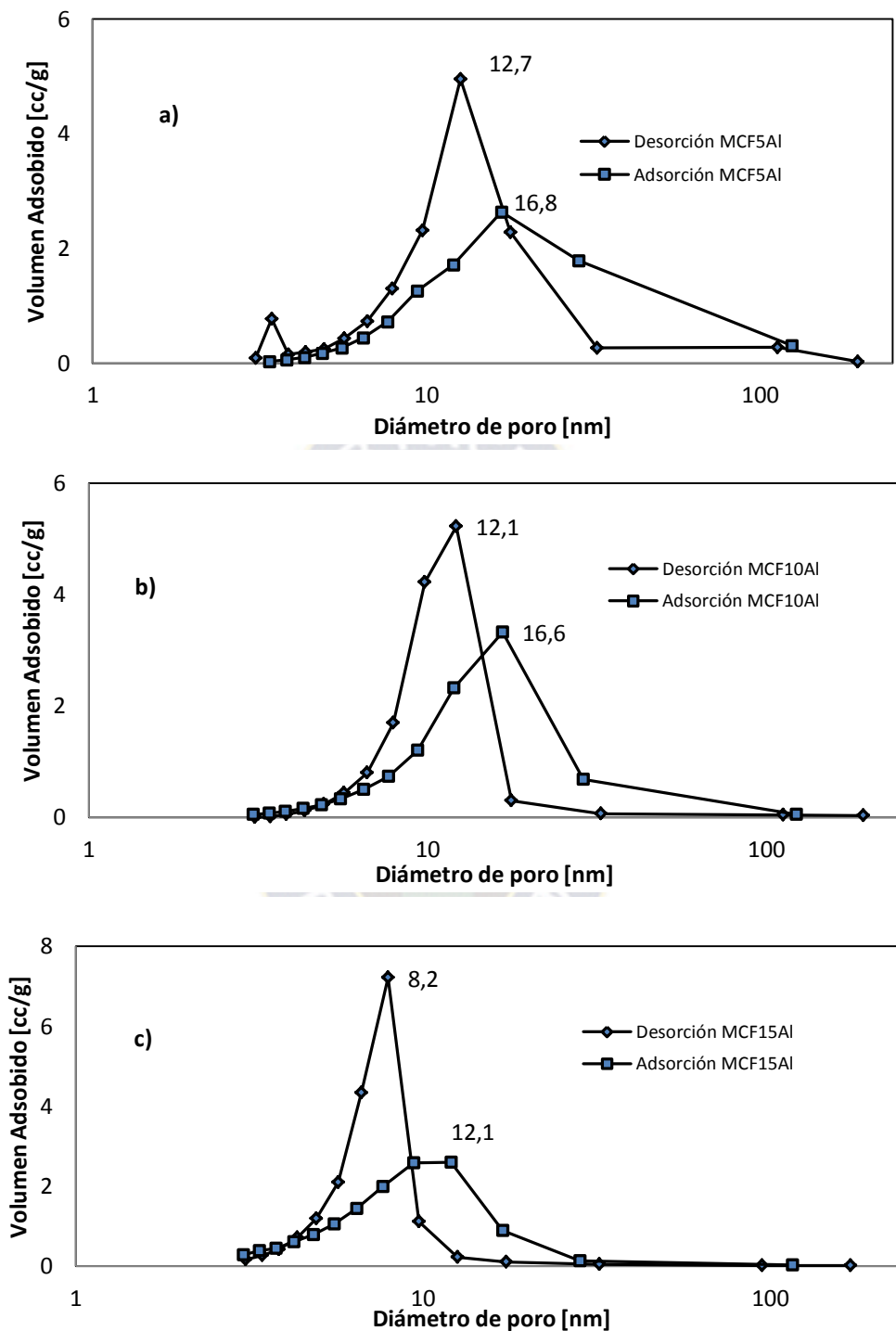


Figura 7.16 Distribución de tamaño de poro de soportes mesoporosos: a) MCF5Al, b) MCF10Al y c) MCF15Al

7.2.2 Morfología superficial (SEM)

Las imágenes en el Microscopio Electrónico de Barrido SEM (Figura 7.17) muestran las partículas amorfas, estas partículas varían en tamaño de 5 a 11 μm . En estas micrografías se observa una regularidad en ciertas regiones donde se observan cristales bien definidos.

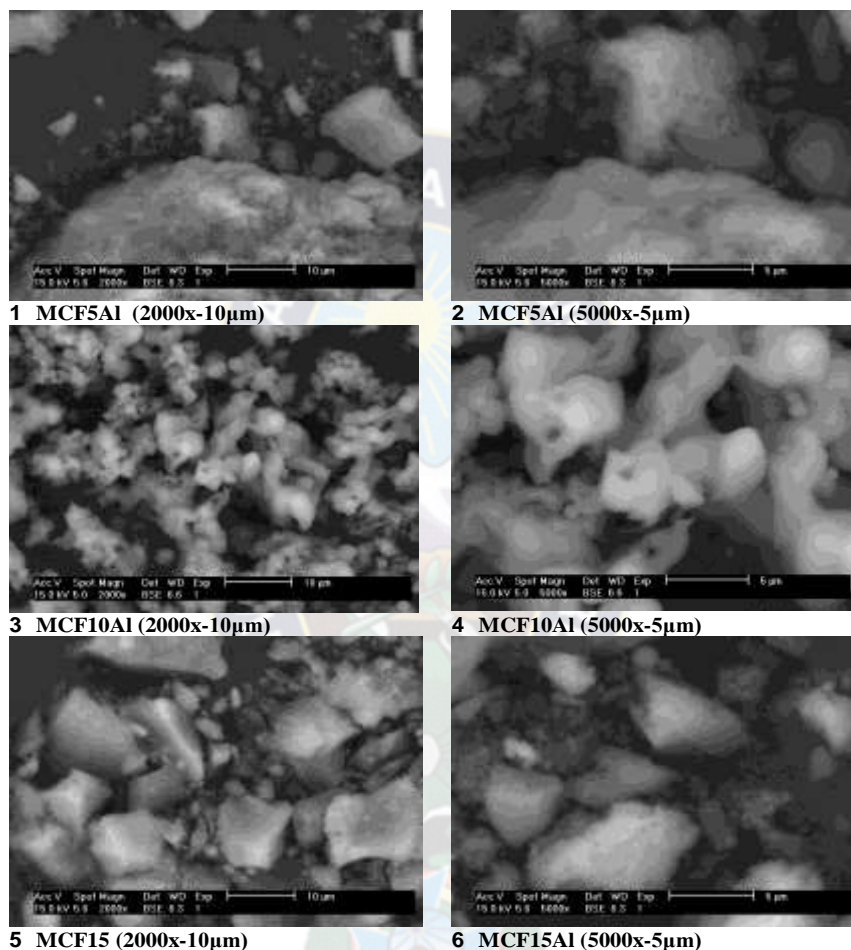


Figura 7.17 Imágenes SEM de soportes mesoporosos de silicoalúmina tipo MCF con distintas proporciones de aluminio: 1) y 2) MCF5Al; 3) y 4) MCF10Al y 5) y 6) MCF15Al

El soporte mesoporoso MCF5Al tiene un tamaño de partícula promedio es de 8 μm , aproximadamente. Estos soportes tienen una estructura irregular amorfa.

El soporte mesoporoso MCF10Al tienen una estructura amorfa, pero con mayor definición en los bordes de las partículas que los soportes MCF5Al y MCF15Al. Además, tiene una morfología esférica, el tamaño promedio de partícula es de 6 μm .

El soporte MCF15Al, tiene una estructura amorfa, con una distribución de tamaño de partícula de $10\mu\text{m}$.

7.2.3 Cristalinidad y amorficidad (DRX)

En la Figura 7.7 se observa los difractogramas a ángulos altos (DRX) de los soportes de silicoalúmina MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al. Al igual que en la anterior serie, estos difractogramas corresponden a materiales de tipo amorfo y muestran solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. Esta protuberancia difusa en el gráfico, evidencia el ordenamiento de corto alcance de las estructuras amorfas de estos soportes. En estos gráficos tampoco se observa algún o algunas señales de fases cristalinas de aluminio.

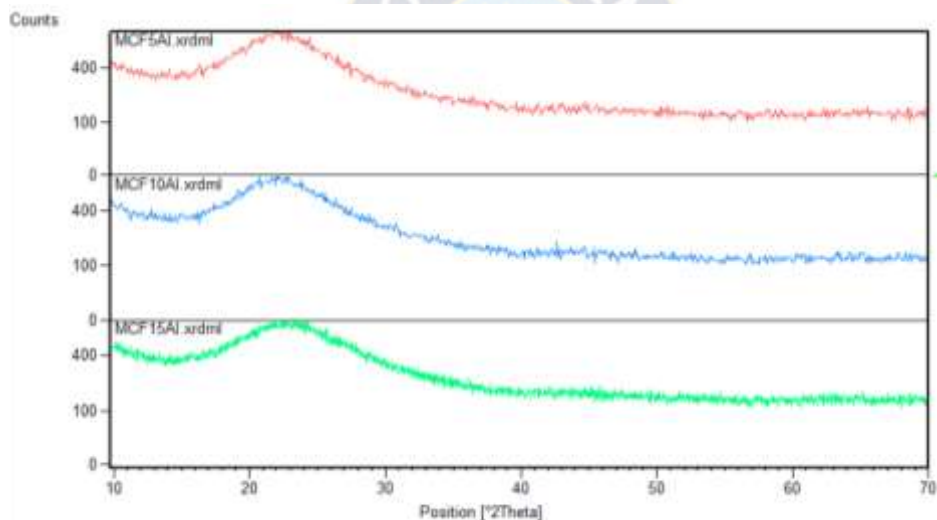


Figura 7.18 Difractogramas DRX de soportes mesoporosos tipo MCF con distintas proporciones de Aluminio con 2θ de 10-70: MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al

7.2.4 Tipos de acidez (TPD)

Desorción a Temperatura Programada de MCF5Al

Para la serie de soportes mesoporosos de silicoalúmina tipo MCF, con la variación de aluminio en la estructura, se realizó también el análisis de Desorción a Temperatura Programada TPD de amoníaco. La deconvulación del análisis TPD del soporte mesoporoso MCF5Al que se observa en la Figura 7.19 muestra las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 222°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) y baja intensidad, que puede pertenecer a sitios ácidos débiles, con bajas cargas localizadas (36), las cuales podrían deberse a ácidos débiles de Brønsted y Lewis, los cuales podrían deberse por un lado a la

dehidroxilación de grupos OH de los puentes Si-OH-Al para dar una densidad de carga positiva al Si y por lo tanto a un aceptor de un par de electrones o ácido de Lewis, y por otro lado esta acidez débil podría ser dado también por grupos OH ligadas a Aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato y a silanoles Si-OH con una interacción baja con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, que representan a los ácidos débiles de Brønsted (23). A 412°C se observa el máximo de un pico de banda ancha (señal 2) e intensidad media que puede ser asignado a sitios ácidos medios, con cargas medias localizadas (36), las cuales podrían deberse a silanoles Si-OH con una interacción alta con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, esto como sitios medios de Brønsted, y a complejos de aluminio que se encuentran parcialmente fuera de la estructura del soporte, estas especies son el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y el $\text{AlO}(\text{OH})$, estos complejos actúan como ácidos medios de Lewis (22) (23). A 753°C se observa una banda ancha (señal 3) con alta intensidad, esta señal no tiene asignación de tipo de ácido en bibliografía, pero aquí asumimos que esta señal puede deberse a sitios ácidos fuertes, con cargas altas localizadas (36) (37), las cuales podrían deberse a ácidos fuertes de Brønsted generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35), y por ácidos de Lewis fuertes formados por complejos extra-estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el $(\text{AlO})^+$ (22) (23).

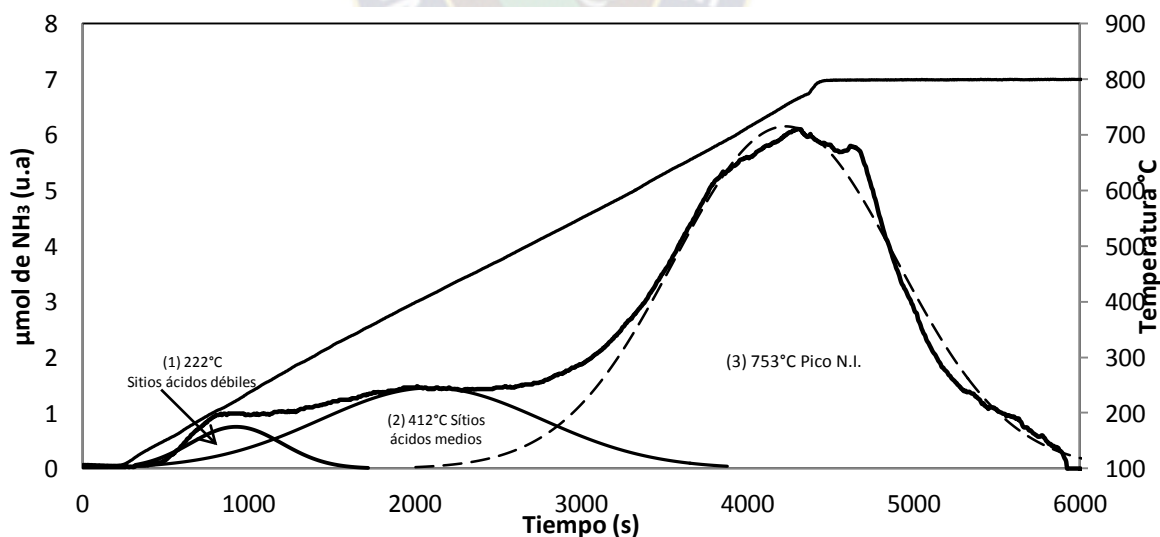


Figura 7.19 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF5Al.

Desorción a Temperatura Programada de MCF-10Al

La deconvulación del análisis TPD del soporte mesoporoso MCF10Al que se observa en la Figura 7.10 muestra las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 215°C se observa un pico de ancho medio (señal 1) y baja intensidad, que puede pertenecer a sitios ácidos débiles, con bajas cargas localizadas (36), las cuales pueden deberse a ácidos débiles de Brønsted y Lewis, los cuales podrían deberse por un lado a la dehidroxilación de grupos OH de los puentes Si-OH-Al para dar una densidad de carga positiva al Si y por lo tanto un aceptor de un par de electrones o ácido débil de Lewis, y por otro lado a grupos OH ligadas a Aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato y a silanoles Si-OH con una interacción baja con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, que representan a los ácidos débiles de Brønsted (23). A 450°C se observa el máximo de un pico de banda ancha (señal 2) y baja intensidad, que puede ser asignado a sitios ácidos medios, con cargas medias localizadas (36), las cuales podrían deberse a silanoles Si-OH con una interacción alta con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, esto como sitios medios de Brønsted, y a complejos de aluminio que se encuentran parcialmente fuera de la estructura del soporte, estas especies son el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y el $\text{Al O}(\text{OH})$, estos complejos actúan como ácidos medios de Lewis (22) (23). A 795°C se observa una banda ancha (señal 3) y alta intensidad, esta señal no tiene asignación de tipo de ácido en bibliografía, pero aquí asumimos que esta señal puede deberse a sitios ácidos fuertes, con cargas altas localizadas, las cuales podrían deberse a ácidos fuertes de Brønsted generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35), y por ácidos de Lewis fuertes formados por complejos extra-estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el $(\text{AlO})^+$ (22) (23). Cabe notar que la señal 4 con un máximo a 800°C no se encuentra identificado en bibliografía, sin embargo, esta desorción podría ser el efecto del amoniaco re-adsorbido a mayores temperaturas de los ácidos fuertes de Lewis y Brønsted desorbidos (36) (37).

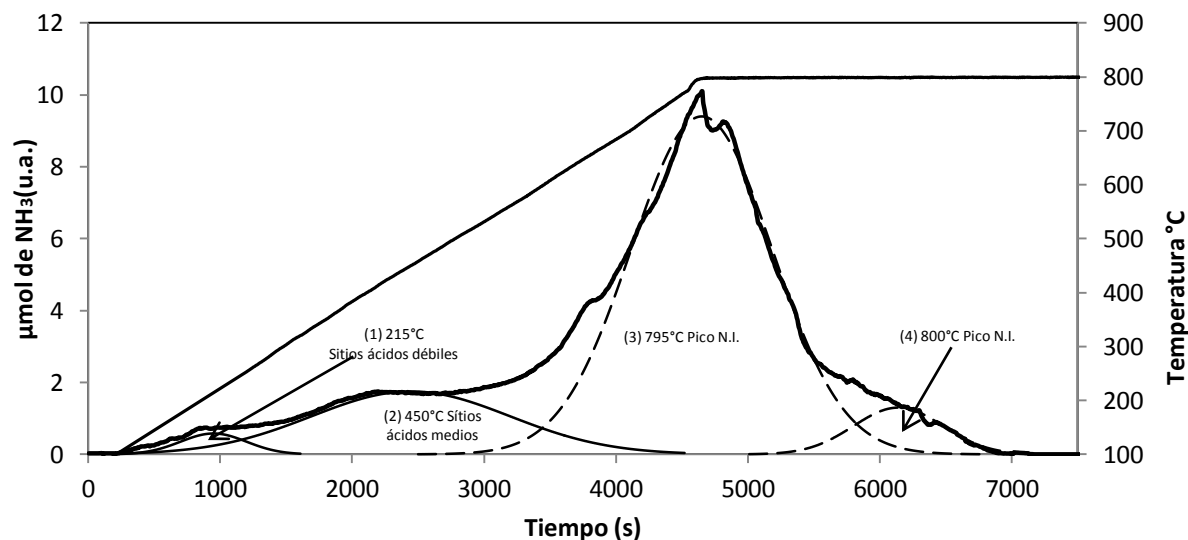


Figura 7.20 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF10Al.

Desorción a Temperatura Programada de MCF15Al

La deconvulación del análisis TPD del soporte mesoporoso MCF15Al que se observa en la Figura 7.21 muestra los siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 242°C se observa un pico de banda media (señal 1) y baja intensidad, que puede deberse a sitios ácidos débiles, con bajas cargas localizadas (36), los cuales podrían deberse por un lado a la dehidroxilación de grupos OH de los puentes Si-OH-Al para dar una densidad de carga positiva al Si y por lo tanto un aceptor de un par de electrones o ácido débil de Lewis, y por otro lado a grupos OH ligadas a Aluminios superficiales que se encuentran en la estructura del silicoaluminato y a silanoles Si-OH con una interacción baja con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, que representan a los ácidos débiles de Brønsted (23). A 380°C se observa un pico de banda ancha (señal 2) e intensidad media que podría ser asignado a sitios ácidos medios, con cargas medias localizadas (36), las cuales pueden deberse a silanoles Si-OH con una interacción alta con sitios ácidos de Lewis que se encuentra en su vecindad, esto como sitios medios de Brønsted, y a complejos de aluminio que se encuentran parcialmente fuera de la estructura del soporte, estas especies son el $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ y el $\text{Al O}(\text{OH})$, estos complejos actúan como ácidos medios de Lewis (22) (23). A 720°C se observa una señal de banda ancha (señal 3) y con una alta intensidad, esta señal no tiene asignación de tipo de ácido en bibliografía, pero aquí asumimos que esta señal puede deberse a sitios ácidos fuertes, con cargas altas localizadas (36) (37), las cuales podrían deberse a ácidos fuertes de Brønsted generados por protones que se encuentra en la superficie del soporte que pertenecen a hidroxilos enlazados con un silicio y un aluminio de la estructura del soporte (Si-OH-Al) (23) (35), y por ácidos de Lewis fuertes formados por complejos extra-

estructurales de aluminio que se forman en la superficie del soporte como ser el $(\text{AlO})^+$ (22) (23).

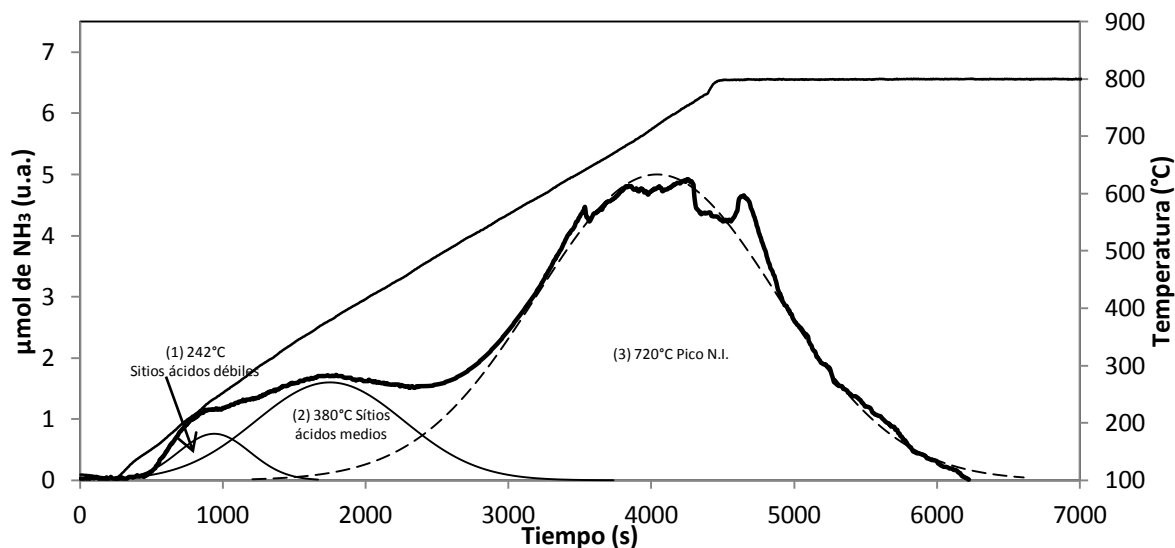


Figura 7.21 Deconvulación de las curvas obtenidas en TPD para el soporte mesoporoso MCF15Al

Comparación de los resultados TPD de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al.

En la Figura 7.22 se observa las señales de Desorción a Temperatura Programada de amoniaco, de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al MCF15Al, donde se observa una comparación de desorción de amoniaco, de acuerdo a la rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El soporte MCF15Al tiene la menor cantidad de ácidos totales similar al soporte MCF5Al, sin embargo, el soporte MCF15Al tiene una menor cantidad de sitios ácidos medios que el soporte MCF5Al, El soporte MCF10Al tiene una mayor proporción de ácidos totales que los soportes MCF5Al y MCF15Al. Además, la señal de ácidos fuertes en la deconvulación del soporte MCF10Al es más aguda que el de los otros soportes.

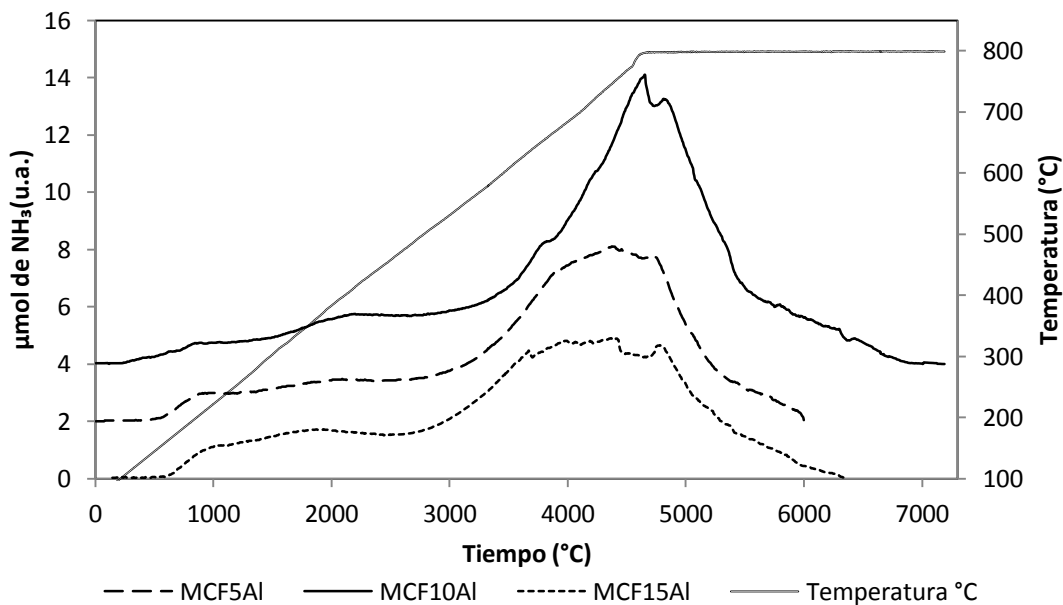


Figura 7.22 Comparación de los resultados TPD para los soportes MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al.

En la Tabla 7.4 se observa la base de datos de estudio de la deconvulación de los análisis TPD de los soportes mesoporosos según la cantidad de aluminio en el mesoporo tipo MCF (MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al). Donde la proporción silicio/aluminio fue de 16,2; 7,6 y 4,8 para MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al respectivamente. Los soportes tienen mayor cantidad de amoniaco desorbido por gramo de acuerdo al siguiente orden MCF10Al>MCF5Al>MCF15Al. La dispersión de sitios ácidos por metro cuadrado de área de soporte mesoporoso ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) tiene el siguiente orden MCF10Al>MCF5Al>MCF15Al. El porcentaje de accesibilidad de los sitios ácidos ($(\mu\text{mol NH}_3 \text{ desorbido}/\mu\text{mol de Al en la muestra}) \cdot 100$) tiene la siguiente secuencia de mayor a menor MCF5Al>MCF10Al>MCF15Al.

Tabla 7.4 Capacidad de adsorción de los soportes mesoporosos MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al.

Material	Adsorción de NH ₃ por masa de soporte μmol/g según tipo de acidez			Adsorción total μmol/g	Dispersión μmol NH ₃ /m ²	% de accesibilidad
	Ácido débil	Ácido medio	Ácido fuerte			
MCF5Al	10,2	48,1	206,6	264,9	0,76	27
MCF10Al	7,2	65,5	252	324,8	0,8	16,6
MCF15Al	9,4	41,3	209,8	260,5	0,40	8,9

7.3 Catalizadores de Cobalto soportados en silicoaluminatos meosporosos: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

7.3.1 Área superficial y distribución de tamaño de poro (BET-BJH)

Isoterma de adsorción/desorción de Co/MCM-41Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador de cobalto Co/MCM-41Al que se muestra en la Figura 7.23 se observa una isoterma tipo IV, que sugiere una distribución de tamaño de poro media a estrecha. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma es la formación de la monocapa de N₂ en la superficie del material que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,05. La segunda parte, se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,05 a 0,15, que corresponde a la formación de las multicapas en los poros y a la condensación de N₂ sin tomar en cuenta el ordenamiento de los poros. La tercera parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,15 y 0,35, corresponde al empinamiento de la adsorción, relacionado con la condensación del N₂ en los mesoporos (6). En esta parte de la isoterma se observa una menor pendiente comparada a la isoterma de desorción del soporte mesoporoso MCM-41Al. La cuarta región que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,4 y 0,9, está bien definida indicando la formación uniforme y el espesor multicapa-volumen sobre la superficie externa del material. Al igual que en la isoterma de desorción del soporte mesoporoso MCM-41Al se observa la formación Pseudo-macroporos en la región (P°/P) 0,9 y 1.

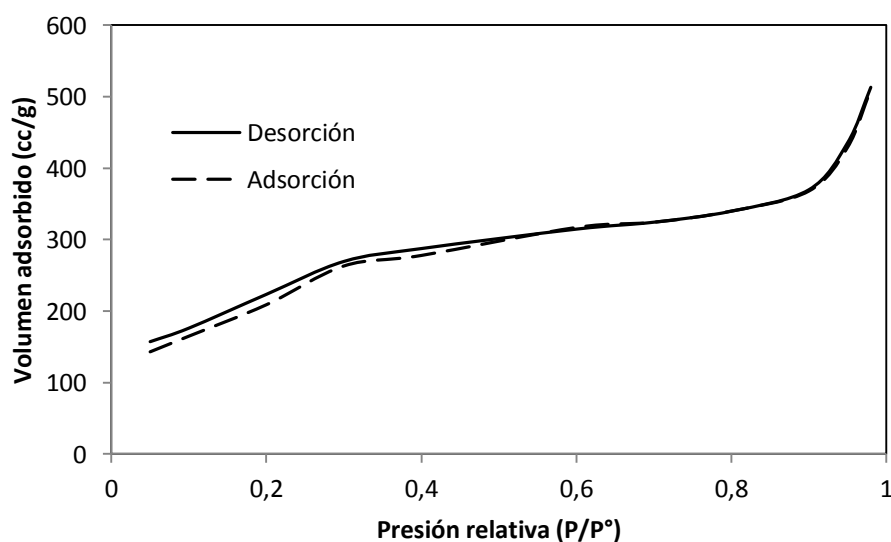


Figura 7.23 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCM-41Al

Isoterma de adsorción y desorción de Co/SBA-15Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador de cobalto Co/SBA-15Al que se muestra en la Figura 7.24 se observa una isoterma tipo IV. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma de este material se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,2. La segunda parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,2 a 0,4, debido a la pendiente se espera obtener una menor área superficial, comparada a el soporte mesoporoso de silicoalumina SBA-15Al. La tercera parte de la isoterma se encuentra el bucle de la histéresis a una presión relativa (P°/P) entre 0,4 y 0,9, donde se observa una menor pendiente que el soporte SBA-15Al, por lo tanto se espera obtener una distribución de tamaño de poro más ancha en este catalizador. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa entre 0,9 y 1, esta terminación es similar a las terminaciones de los bucles tipo H1 y H2. (6)

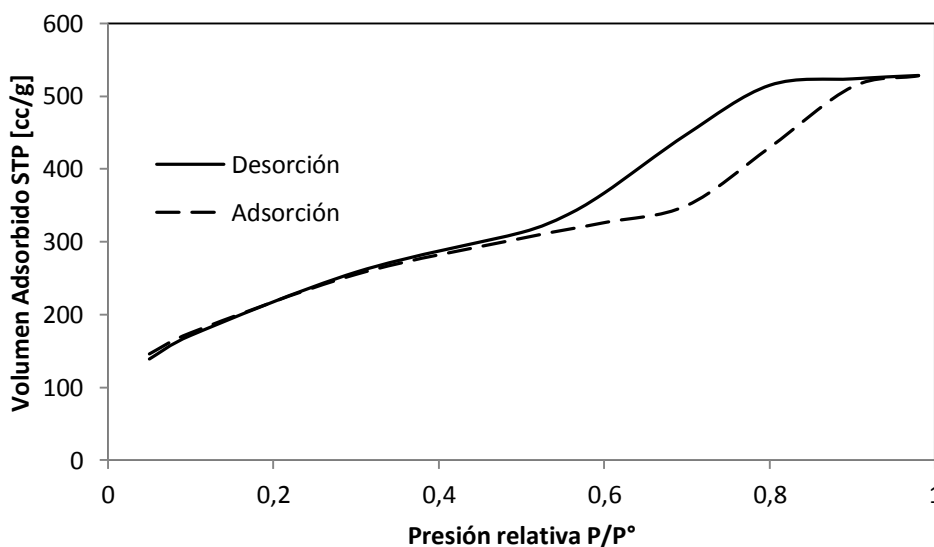


Figura 7.24 Isotermas de desorción del catalizador Co/SBA-15Al

Isoterma de adsorción/desorción de Co/MCF10Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador Co/MCF10Al que se muestra en la Figura 7.25 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro media a estrecha. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la

isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es baja y similar a la del soporte MCF10Al, por lo cual se espera una área superficial similar a la de este soporte. La tercera parte de la isoterma donde se encuentra el bucle de la histéresis se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,94, la pendiente es menor y se encuentra ligeramente desplazada a la izquierda, comparada a la isoterma de desorción del soporte MCF10Al, lo cual indicaría una distribución de tamaño de poro más ancho y con menor tamaño. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,94 y 1, esta terminación es similar a la del soporte MCF10Al y a las terminaciones de los bucles tipo H1. (6)

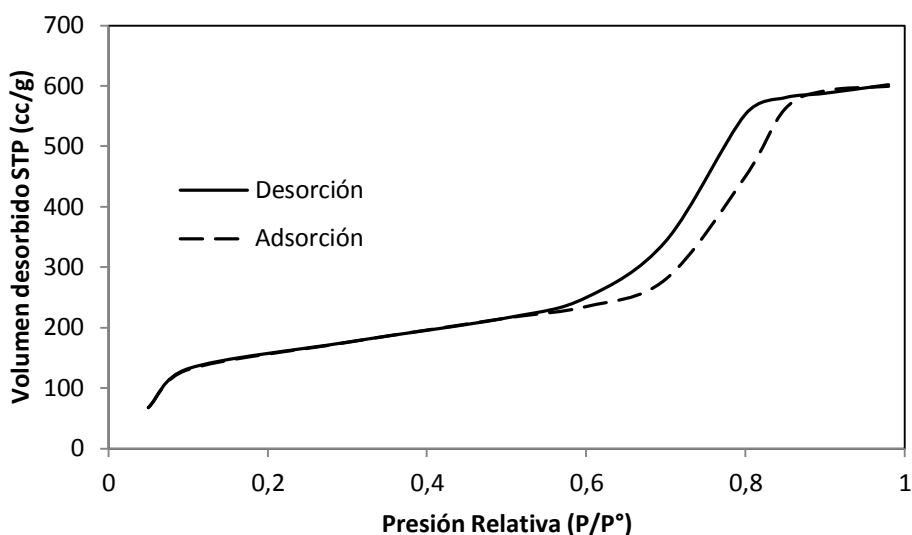


Figura 7.25 Isotermas de desorción del catalizador Co/MCF10Al

Comparación de los resultados de Fisisorción con N_2 de los catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Figura 7.26 se observa las isotermas de desorción de los catalizadores de cobalto CoMCM-41-Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. Donde se observa las 4 partes de las isotermas de cada uno de los soportes mesoporosos. Para la etapa 2 de las isotermas el catalizador Co/MCM-41Al tiene una mayor pendiente que el catalizador Co/SBA-15Al, el catalizador MCF10Al es el de menor pendiente en esta serie, por esto se espera un orden de área superficial específica de mayor a menor de la siguiente manera: Co/MCM-41Al > Co/SBA-15Al > Co/MCF10Al. Para la etapa 3 de las isotermas se observa los desplazamientos de las pendientes de los bucles de las histéresis de las isotermas, y de acuerdo a esto se tiene un

orden de distribución de tamaño de poro de ventana e interno con un orden de mayor a menor de: Co/MCF10Al > Co/SBA-15Al > Co/MCM-41Al. Para la etapa 4 se observa una terminación de la isoterma tipo H1 para los soportes Co/MCF10Al y tipo H1 a H2 para el soporte Co/SBA-15Al como se observa en las curvas de desorción de sus respectivos soportes. Y para el Co/MCM-41Al, al igual que el soporte MCM-41Al, se tiene una terminación en 0,9 y 1 con una pendiente pronunciada, esto podría deberse a la adsorción de N₂ para la formación de Pseudo-macroporos formados entre las partículas del mesoporo.

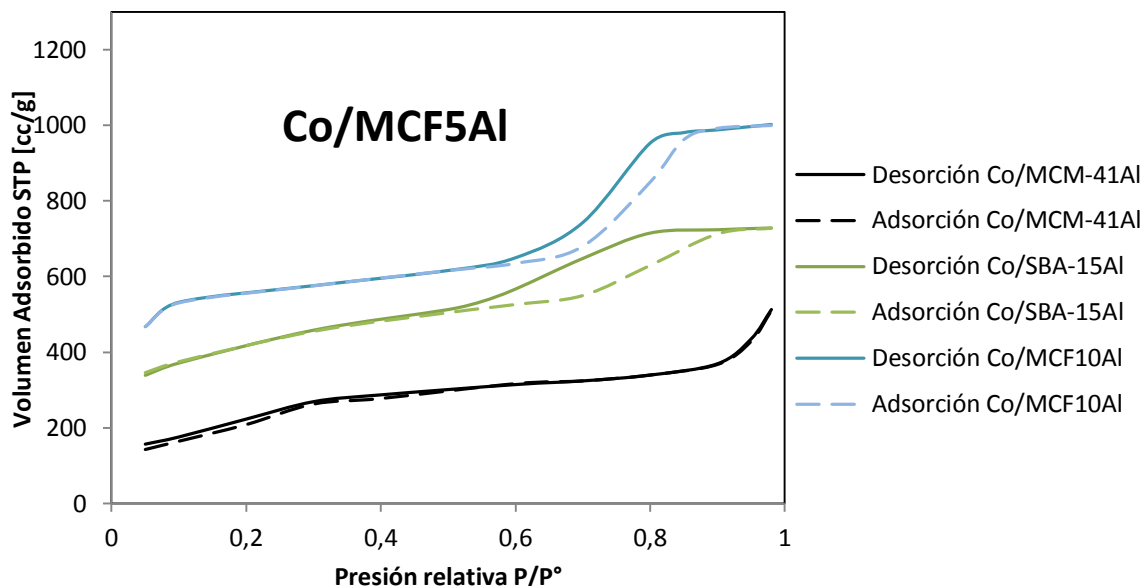


Figura 7.26 Comparación de isoterma de adsorción y desorción de catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Tabla 7.5 y de acuerdo a la Figura 7.26, se puede observar un resumen de los resultados del análisis de desorción de nitrógeno (Fisisorción) de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. Donde se muestra el área superficial, el volumen de poro, la distribución de tamaño de poro interno. Los tamaños promedio de poro de ventana son de Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al son 2,2; 5,4 y 7,7 respectivamente. Y los tamaños promedio de poro interno son de Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al son 2,6; 8,9 y 9,8 respectivamente. El área superficial calculada por el método BET, para Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al es 664,6; 647,5 y 422,1 m²/g respectivamente. Estos resultados de área superficial se encuentran en concordancia con la pendiente en la etapa 2 de cada una de las isoterma de los catalizadores.

Tabla 7.5 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, de los catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

Material	Área superficial (g/m ²)	Volumen de poro (cc/g)	Distribución de tamaño de poro (ventana) (nm)	Distribución de tamaño de poro (interno) (nm)
CoMCM-41Al	664,6	0,69	2,2	2,6
CoSBA-15Al	646,5	0,99	5,4	8,9
CoMCF10Al	422,1	0,91	7,7	9,8

Comparación de los resultados de distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Figura 7.27 y según la Figura 7.26 y la Tabla 7.5 se puede observar la distribución de tamaño de poro de ventana e interno de los catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. La distribución de tamaño de poro de ventana incrementa según MCM-41Al < SBA-15Al < MCF10Al de 2,2nm; 5,4nm y 7,7nm respectivamente. Y la distribución de tamaño de poro interno incrementa según MCM-41Al < SBA-15Al < MCF10Al de 2,6nm; 8,9nm y 9,8nm respectivamente. Estos datos obtenidos mantienen la secuencia encontrada para los soportes mesoporosos de silicoaluminato sin dopantes. El catalizador Co/MCM-41Al es el material con distribución de tamaño de poro más estrecho y de menor tamaño. El catalizador Co/SBA-15Al muestra una distribución de tamaño de poro más ancha y de menor intensidad comparado al soporte SBA-15Al libre de dopante, además, que tiene un mayor tamaño de poro promedio. El catalizador Co/MCF10Al tiene una distribución de tamaño de poro más ancha y con menor intensidad comparado al soporte MCF10Al, además que este catalizador tiene menor tamaño de poro que su respectivo soporte.

El catalizador Co/MCM-41Al tiene como resultado una disminución de área superficial específica, volumen de poro y de distribución de tamaño de poro comparado a su respectivo soporte (MCM-41Al), esto podría ser debido a que los “clusters” de óxido de cobalto doble (Co₃O₄), cubrieron una gran parte de los poros que se encuentran en la superficie de las partículas del soporte, y otra fracción de poros tendrían “clusters” en el interior de los poros y/o cubiertos parcialmente por las partículas de Co₃O₄, por esta razón el volumen de poro, el área superficial específica y la distribución de tamaño de poro disminuyen. La señal de distribución de tamaño de poro se agudiza, debido a que solo se encuentran poros que se encuentran parcialmente cubiertos por el óxido de metal (Co₃O₄). Para el catalizador Co/SBA-15Al ocurre un efecto similar, sin embargo, podría ser que por tener los poros con mayor tamaño, los “clusters” de Co₃O₄ cubrirían los poros de menor tamaño, además que otra fracción de “clusters” entrarían al interior de los poros que se encuentran en la superficie de las partículas, y otra fracción de óxido de metal cubriría la superficie de las partículas de

cobalto, esto da como resultado un menor volumen de poro y área superficial. Sin embargo, la distribución de tamaño de poro incrementa y se hace más ancha y con menor intensidad que el soporte mesoporoso SBA-15Al, debido a que la mayoría de los poros con menor tamaño serían cubiertos y por esta razón habría una menor cantidad de poros. Para el catalizador Co/MCF10Al con un tamaño de poro mayor, los “clusters” de Co_3O_4 no llegarían a cubrir la totalidad de la mayoría de los poros, sino que solamente cubriría los poros de forma parcial, estos “clusters” se encontrarían en la superficie de las partículas de soporte, en la boca de los poros que se encuentran en la superficie de las partículas del soporte, y otra fracción en el interior de los poros esféricos del soporte MCF10Al. Por esta razón la distribución de tamaño de poro disminuye. Sin embargo, ya que los clusters no cubren los poros, sino que se encuentran como “Earring-Like” incrementa de alguna manera el área superficial, por esta misma razón el volumen de poro también disminuye.



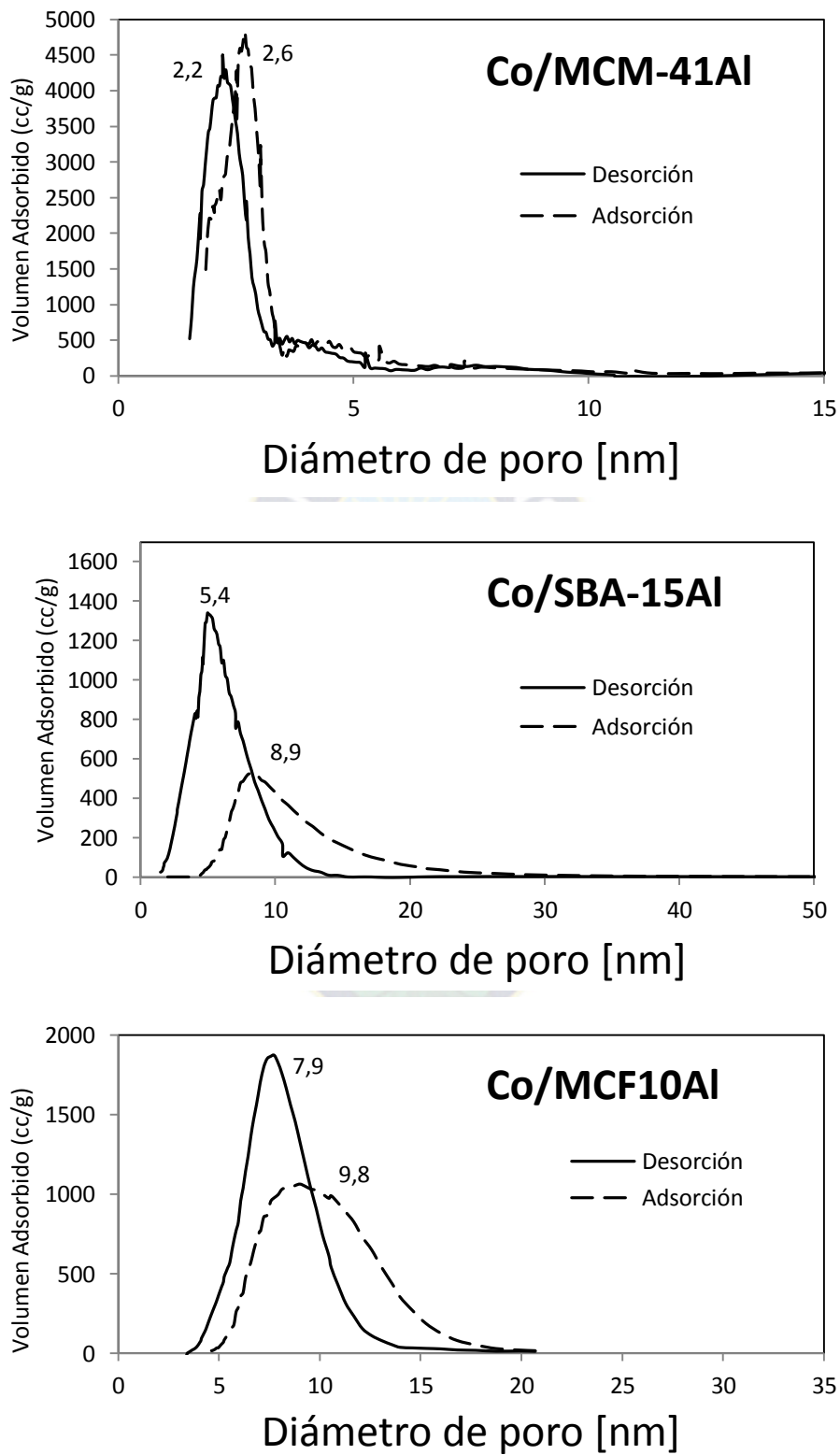


Figura 7.27 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto: a) Co/MCM-41Al, b) Co/SBA-15Al y c) Co/MCF10Al

7.3.2 Cristalinidad y amorficidad (DRX)

En la Figura 7.28 se observa los difractogramas de Difracción de Rayos X a ángulos altos (DRX) de los catalizadores de cobalto soportados en mesoporosos de silicoalúminato, los cuales son Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al, Co/MCF10Al. En cada uno de estos materiales se observa la presencia de óxido de cobalto doble Co_3O_4 como única fase cristalina de cobalto, con señales en ángulos $2\theta \approx 31,1^\circ$; $36,9^\circ$, $45,0^\circ$; $59,4^\circ$ y $65,4^\circ$, donde estas señales de reflexión están asociados a los planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) y (4 4 0) respectivamente, y estos corresponden al sistema cúbico centrado en la cara de la espinela Co_3O_4 (28) (38). El catalizador de cobalto Co/MCF10Al tiene las señales características de óxido de cobalto Co_3O_4 más intensos y agudos, comparados con el catalizador Co/SBA-15Al. A su vez, el catalizador Co/SBA-15Al tiene las señales características de óxido de cobalto Co_3O_4 más intensos y agudos que el catalizador Co/MCM-41Al. Esto podría indicar que los catalizadores tienen un tamaño de dominio cristalino de partículas de cobalto de acuerdo a la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/MCF10Al > Co/SBA-15Al > Co/MCM-41Al. Siendo la señal más intensa para estos materiales el que se encuentra a $2\theta \approx 36,9^\circ$, este pico está asociado al plano (3 1 1). (28)

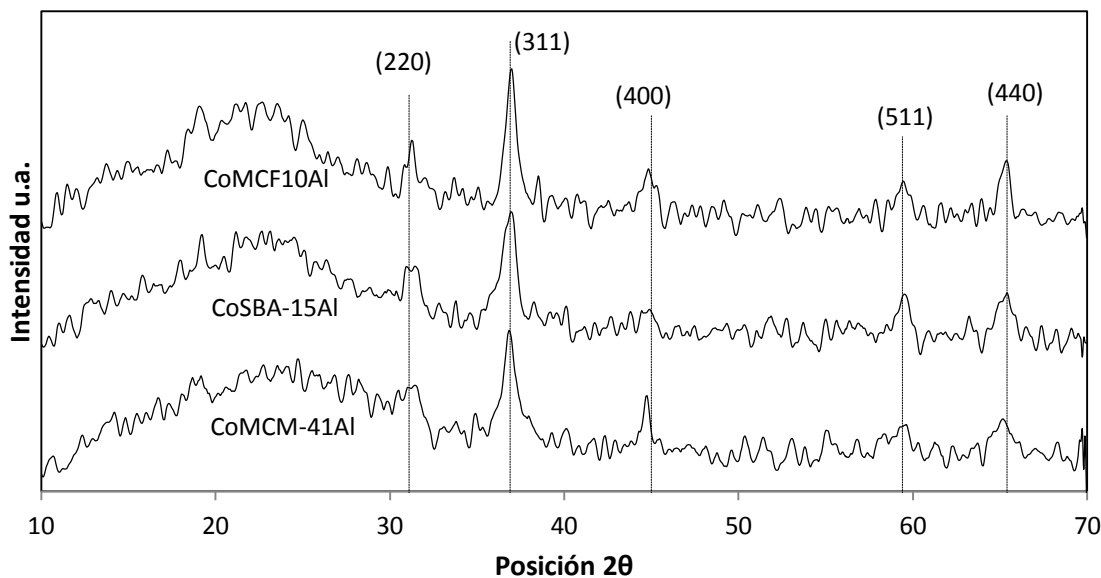


Figura 7.28 Difractogramas DRX de catalizadores de cobalto con 2θ de 10-70: Co/MCM-41Al, CoSBA15Al y Co/MCF10Al

Microdominio cristalino de las partículas de Cobalto de los catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Tabla 7.6 y según a la Figura 7.28 se observa el tamaño de microdominio cristalino de las partículas de cobalto que se encuentran en los soportes mesoporosos de silicoalúmina. Este parámetro fue calculado con la ecuación de Scherrer (32), los cuales están representados como el diámetro de los cristales de cobalto en nanómetros (nm). Donde se observa los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. Donde la secuencia de incremento de tamaño de microdominio cristalino es directamente proporcional con el incremento de la distribución de tamaño de poro de los soportes mesoporosos (ver sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), la secuencia de tamaño de microdominio cristalino es la siguiente: Co/MCF10Al > Co/SBA-15Al > Co/MCM-41Al; 13,3nm > 11,8nm > 10,0nm respectivamente.

Tabla 7.6 Microdominio cristalino de partículas de Cobalto de los catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.

Catalizador de cobalto	microdominio cristalino (nm)
Co/MCM-41Al	10,0
Co/SBA-15Al	11,8
Co/MCF10Al	13,3

7.3.3 Reducibilidad de los sitios activos de cobalto (TPR)

Reducción a Temperatura Programada de Co/MCM-41Al

La técnica de Reducción a Temperatura Programada TPR aplicada a catalizadores de cobalto soportados en silicoalúmina mesoporosa, vista en la sección 4.8.5, nos sirve para identificar la temperatura de reducción de los sitios activos de metal de los catalizadores de cobalto y la reducibilidad de estos sitios metálicos. Así, la deconvolución del análisis TPR para el catalizador Co/MCM-41Al que se muestra en la Figura 7.29 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 395°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 430°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto

metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 478°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 695°C se observa un pico de banda media (señal 4) y alta intensidad, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14). A 760°C se observa un pico de banda media (señal 5) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas; el cobalto reducido en esta señal podría deberse a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y/o a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

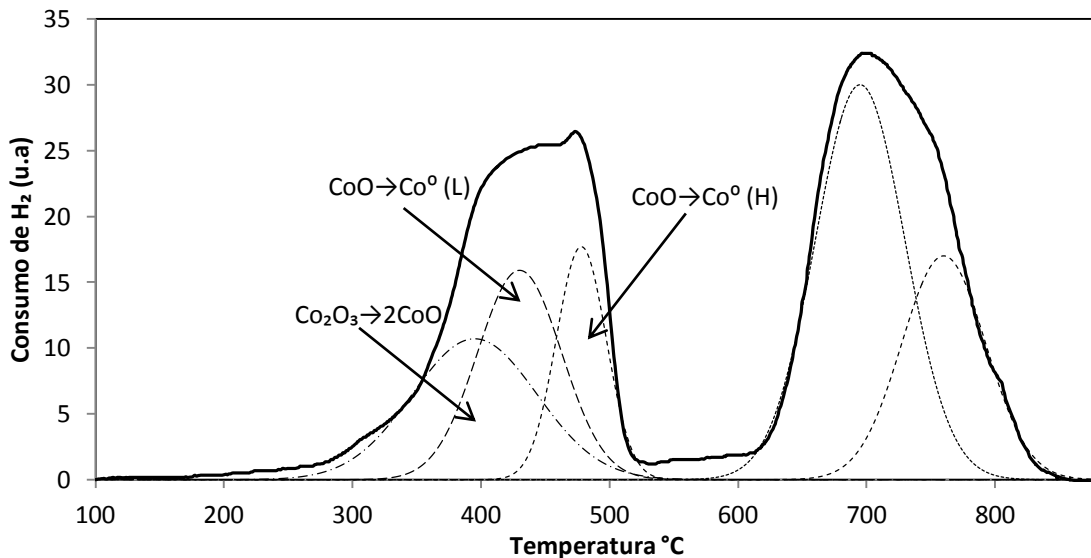


Figura 7.29 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCM-41Al

Reducción a Temperatura Programada de Co/SBA-15Al

La deconvulación del análisis TPR para el catalizador Co/MCM-41Al que se muestra en la Figura 7.30 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 340°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 390°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 435°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 720°C se observa un pico de banda ancha (señal 4) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14), y a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

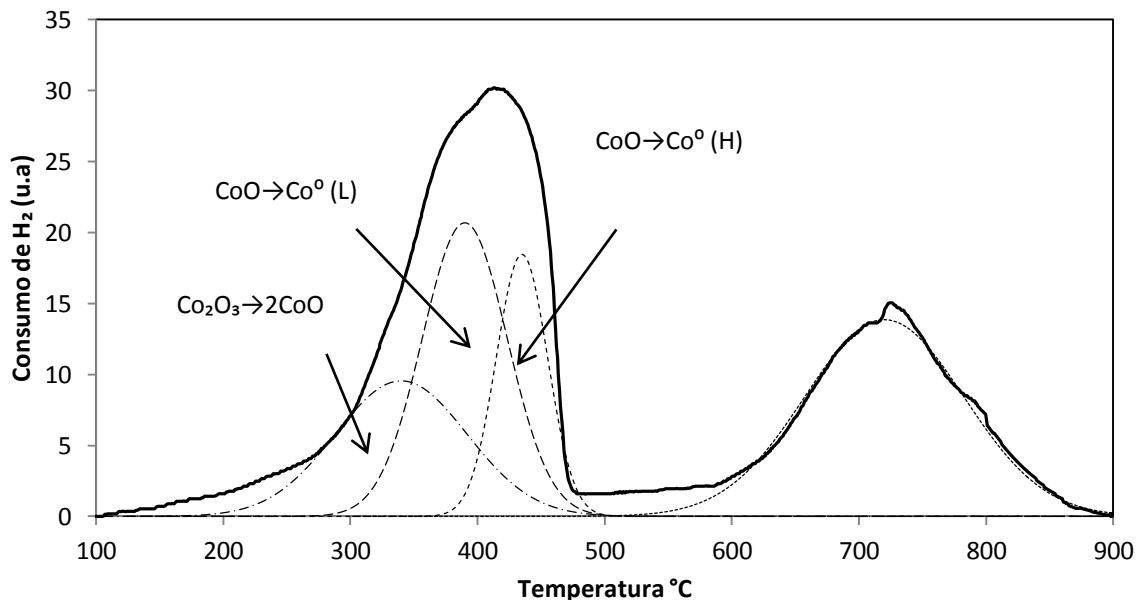


Figura 7.30 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/SBA-15Al

Reducción a Temperatura Programada de Co/MCF10Al

La deconvulación del análisis TPR para el catalizador Co/MCF10Al que se muestra en la Figura 7.31 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 410°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 460°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 527°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 713°C se observa un pico agudo (señal 4) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones

con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14). A 783°C se observa un pico de banda ancha (señal 5) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas; el cobalto reducido en esta señal podría deberse a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y/o a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

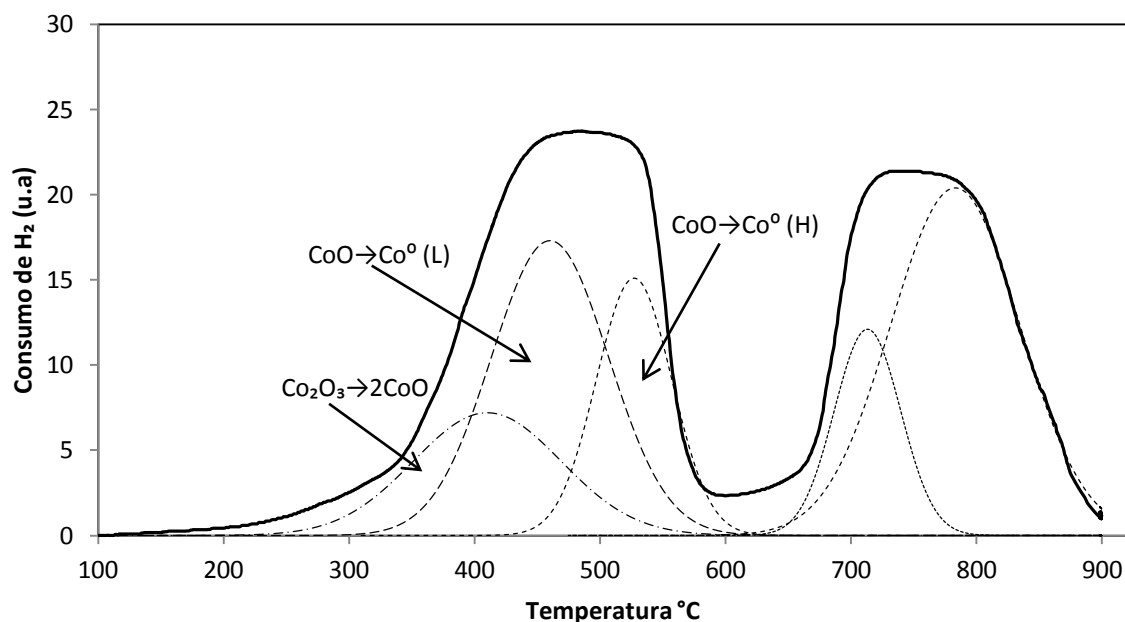


Figura 7.31 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF10Al

Comparación de los resultados TPR de los soportes mesoporosos Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Figura 7.32 se observa las señales de Reducción a Temperatura Programada de hidrógeno, de los soportes catalizadores Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al, donde se observa una comparación de reducción de las fases de Cobalto de los catalizadores, de acuerdo a la rampa de calentamiento de 10°C/min. Las señales de reducción de los tres catalizadores se encuentran divididas en dos regiones bien marcadas, la primera a bajas temperaturas entre

280°C y 580°C y la segunda se encuentra entre 610°C y 900°C. Donde las señales a bajas temperaturas representan las reacciones de reducción de Co_3O_4 a CoO y de CoO a Co^0 y las señales a altas temperaturas representan al óxido de cobalto doble y fases minoritarias como silicatos y silicoaluminatos de cobalto que tienen alta interacción con el soporte. Para el consumo de H_2 en la región de baja temperatura, se tiene una comparación de mayor a menor de los catalizadores: $\text{Co/MCF10Al} > \text{Co/SBA-15Al} > \text{Co/MCM-41Al}$. Donde la señal del catalizador Co/SBA-15Al se encuentra desplazado a menores temperaturas que los otros dos catalizadores. La señal a bajas temperaturas del catalizador MCF10Al es la señal con mayor consumo de H_2 , además es la señal más ancha y con desplazamiento a mayores temperaturas. Para el consumo de H_2 en la región a alta temperatura, se tiene una comparación de mayor a menor de los catalizadores: $\text{Co/MCM-41Al} > \text{Co/MCF10Al} > \text{Co/SBA-15Al}$. Donde la señal del catalizador Co/SBA-15Al es la de menor intensidad. Y la señal del catalizador Co/MCF10Al , es la de consumo medio de H_2 , con mayor ancho y con mayor desplazamiento a temperaturas mayores.

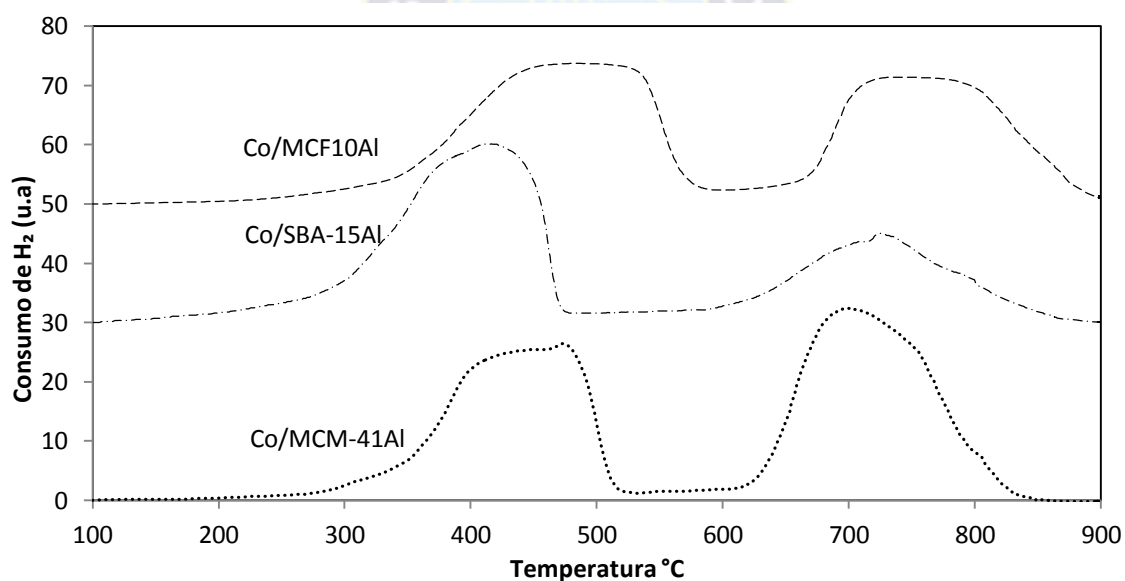


Figura 7.32 Comparación de los resultados TPR de los catalizadores Co/MCM-41 , Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Figura 7.12 se observa el resumen de los datos del consumo de H_2 de las integrales de deconvulación de los resultados TPR de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al , Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al . Para la reducción de $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoO}$, no existe una diferencia marcada entre los tres catalizadores. Para la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ a bajas temperaturas (L) se tiene un orden de consumo de H_2 de los catalizadores de la siguiente manera: $\text{Co/MCF10Al} > \text{Co/SBA-15Al} > \text{Co/MCM-41Al}$. Para la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ a altas temperaturas (H) se tiene un orden de consumo de H_2 de los catalizadores de la siguiente manera: $\text{Co/MCF10Al} > \text{Co/SBA-15Al} >$

Co/MCM-41Al. Para la zona de los silicoaluminatos de cobalto, no tiene una secuencia marcada la cual es la siguiente: Co/MCM-41Al > Co/MCF10Al > Co/SBA-15Al. El catalizador de cobalto Co/MCF10Al tiene el mayor grado de reducibilidad con un 44,1%, seguido del catalizador Co/SBA-15Al con un 39% y el catalizador Co/MCM-41Al tiene menor porcentaje de reducibilidad con un 31%.

Tabla 7.7 Consumo de Hidrogeno de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

Material	Consumo de H2 por masa de catalizador $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ según tipo de reacción				% Reducibilidad
	$\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoO}$	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0(\text{L})$	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0(\text{H})$	Silicoaluminatos de Co^*	
Co/MCM-41Al	0,75	0,70	0,60	2,69	31,5
Co/SBA-15Al	0,79	1,13	0,62	1,34	39,0
Co/MCF10Al	0,71	1,38	0,77	2,09	44,1

7.3.4 Tipos de acidez (TPD)

Desorción a Temperatura Programada de Co/MCM-41Al

En la Figura 7.33 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/MCM-41Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte MCM-41Al (ver Figura 7.8) se mantiene las intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa dos señales de intensidad media a 265°C y 800°C, los cuales podrían ser a las desorciones de ácidos débiles y fuertes de Lewis respectivamente de los sitios metálicos de cobalto. Así también, la intensidad de toda la curva incremento.

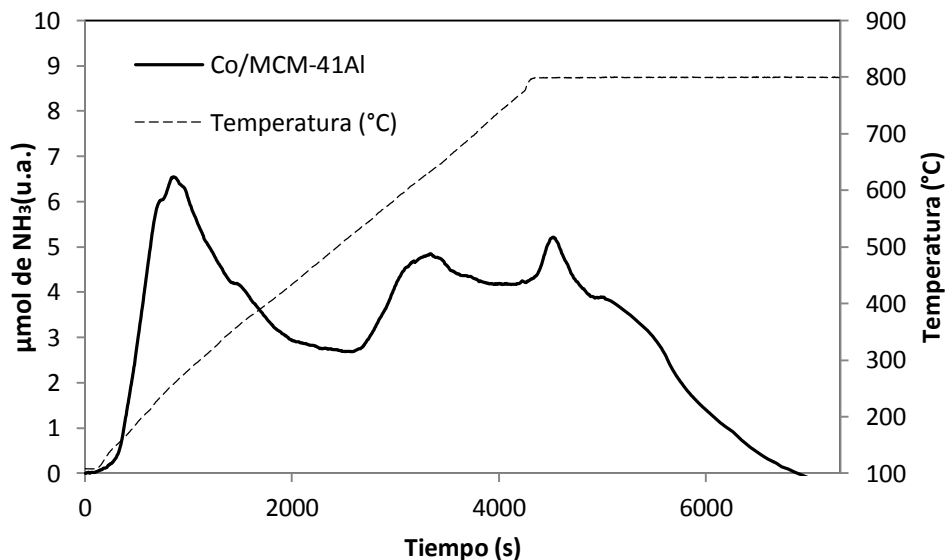


Figura 7.33 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCM-41Al

Desorción a Temperatura Programada de Co/SBA-15Al

En la Figura 7.34 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/SBA-15Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte SBA-15Al (ver Figura 7.8) se mantiene las intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa dos señales de intensidad media a 231°C, 300°C y 695°C, los cuales podrían ser a las desorciones de ácidos de Lewis débiles, medios y fuertes respectivamente de los sitios metálicos de cobalto (Co⁰). Así también, la intensidad de toda la curva incremento.

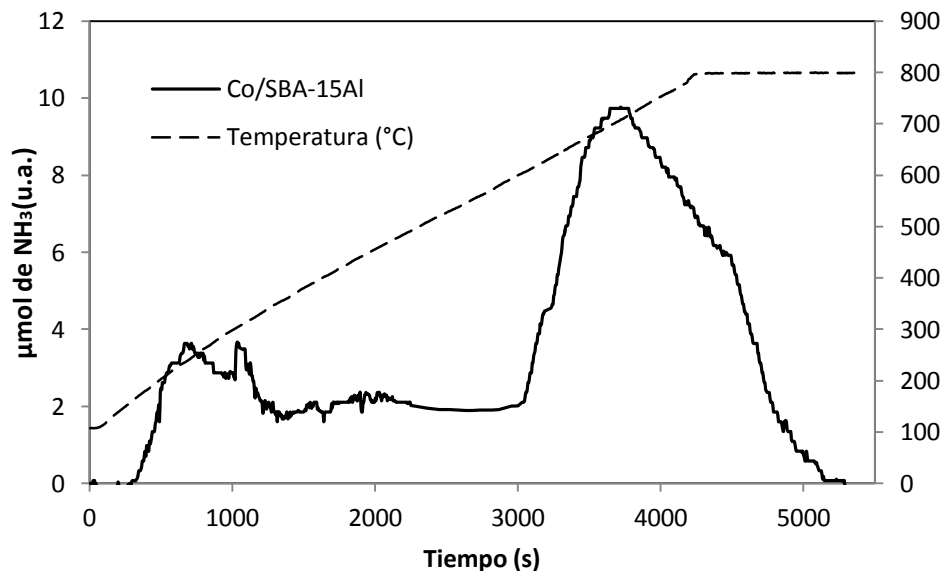


Figura 7.34 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/SBA-15Al

Desorción a Temperatura Programada de Co/MCF10Al

En la Figura 7.35 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/MCF10Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte MCF10Al (ver Figura 7.10) se mantiene las intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa tres señales de intensidad media a 237°C, 338 y 800°C, los cuales podrían ser debidos a las desorciones de ácidos de Lewis débiles, medios y fuertes respectivamente de los sitios metálicos de cobalto. Estas señales son similares a las del catalizador Co/SBA-15Al, sin embargo tienen una mayor intensidad en los que podrían ser ácidos débiles y medios de Lewis.

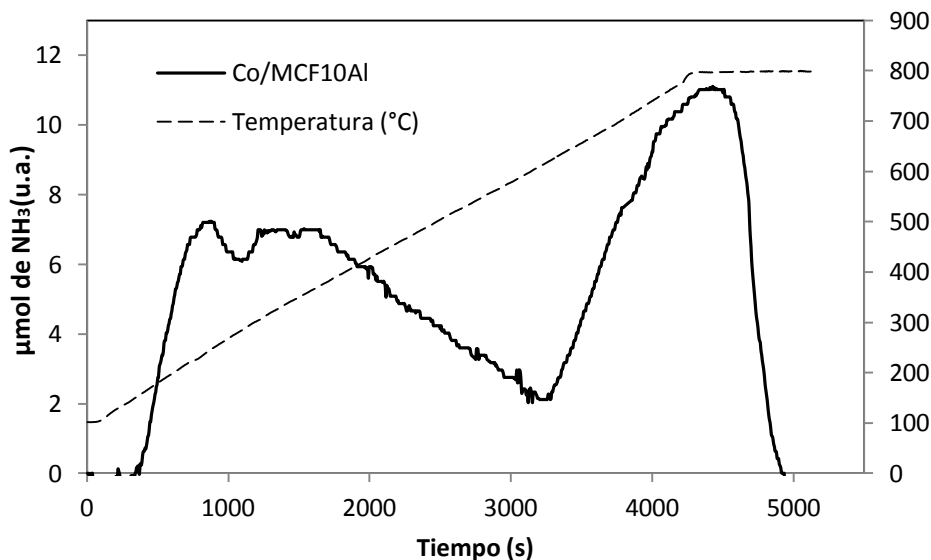


Figura 7.35 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCF10Al

Comparación de los resultados TPD de los soportes mesoporosos MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al

En la Figura 7.36 se observa las señales de Desorción a Temperatura Programada de amoníaco, de los catalizadores de cobalto Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al, donde se observa una comparación de desorción de amoníaco, de acuerdo a la rampa de calentamiento de 10°C/min. El catalizador Co/MCM-41Al al igual que en el caso de los soportes, mantiene una mayor cantidad de ácidos débiles, pero una menor proporción de ácidos medios y fuertes que los catalizadores Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. Por otro lado, el catalizador Co/SBA-15Al tiene la menor cantidad total de amoníaco desorbido. El catalizador MCF10Al tiene la mayor cantidad de amoníaco total desorbido, además que tiene una mayor cantidad de posibles ácidos de Lewis débiles y medios de cobalto metálico que los otros dos catalizadores.

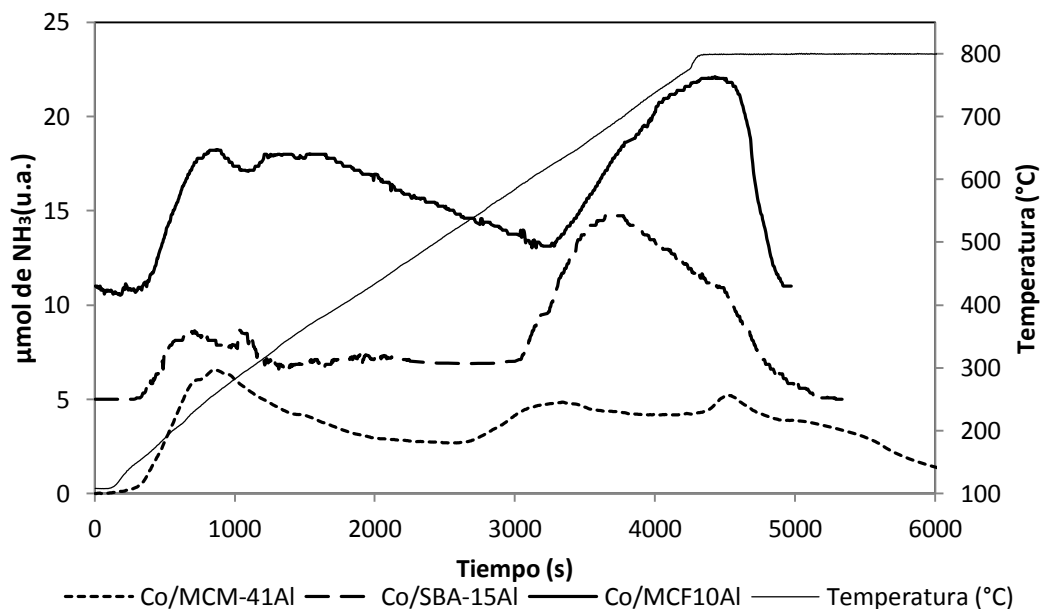


Figura 7.36 Perfiles de desorción de amoníaco (TPD) de los catalizadores: Co/MCM-41Al; Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Tabla 7.8 se observa los datos del estudio de los análisis TPD de los catalizadores según el tipo de mesoporo (Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al). Los soportes tienen mayor cantidad de amoníaco adsorbido por gramo de acuerdo a la siguiente orden Co/MCF10Al > Co/MCM-41Al > Co/SBA-15Al. El aporte de acidez por la presencia de sitios activos de cobalto (Co^o) tiene el siguiente orden: Co/MCM-41Al > Co/MCF10Al > Co/SBA-15Al. De igual manera la dispersión de sitios ácidos por metro cuadrado de área de catalizador ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) tiene el siguiente orden: Co/MCF10Al > Co/MCM-41Al > Co/SBA-15Al.

Tabla 7.8 Capacidad de adsorción de los catalizadores de cobalto: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.

	Adsorción total ($\mu\text{mol/g}$)	Adsorción del metal ($\mu\text{mol/g}$)	Dispersión ($\mu\text{mol/m}^2$)
Co/MCM-41Al	448,4	318,5	0,67
Co/SBA-15Al	362,3	81,4	0,56
Co/MCF10Al	530,3	205,5	1,26

7.4 Catalizadores de cobalto soportados en silicoalúminas tipo MCF con variación de aluminio: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

7.4.1 Área superficial y distribución de poro (BET-BJH)

Isoterma de adsorción/desorción de Co/MCF5Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador Co/MCF5Al que se muestra en la Figura 7.38 se observa una isoterma tipo IV. La forma de las isotermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es mayor comparado con el soporte mesoporoso MCF5Al, por lo que se espera obtener mayor área superficial que este soporte. La tercera parte de la isoterma donde se encuentra el bucle de la histéresis se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,95, la pendiente en esta región es menor y se encuentra desplazado ligeramente a la izquierda, con lo cual se podría esperar una distribución de tamaño de poro más ancha y con menor tamaño de poro que el soporte meoporoso MCF5Al. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,95 y 1, en esta región se puede observar un empinamiento en la pendiente al igual que se observa en el soporte MCF5Al, lo cual podría deberse a la adsorción de N_2 en la formación de placas entre partículas (6), la terminación de esta isoterma es similar a la del bucle tipo H3.

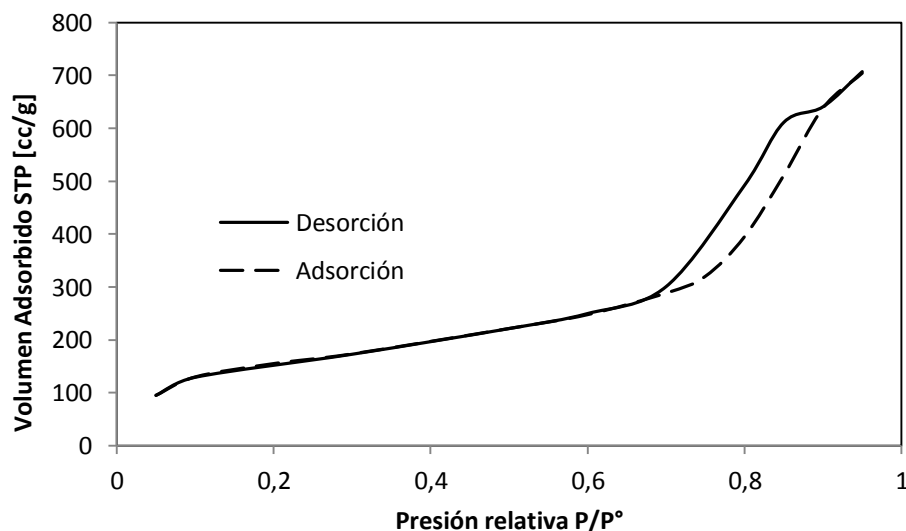


Figura 7.37 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF5Al

Isoterma de adsorción/desorción de Co/MCF10Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador Co/MCF10Al que se muestra en la Figura 7.38 se observa una isoterma tipo IV, que por la pendiente que presenta el bucle de adsorción-desorción se espera una distribución de tamaño de poro media a estrecha. La forma de las isothermas están divididas en cuatro partes: La primera parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,7, la pendiente de esta región es baja y similar a la del soporte MCF10Al, por lo cual se espera una área superficial similar a la de este soporte. La tercera parte de la isoterma donde se encuentra el bucle de la histéresis está a una presión relativa (P°/P) entre 0,7 y 0,94, la pendiente es menor y se encuentra ligeramente desplazada a la izquierda, comparada a la isoterma de desorción del soporte MCF10Al, lo cual indicaría una distribución de tamaño de poro más ancho y con menor tamaño que este soporte. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,94 y 1, esta terminación es similar a la del soporte MCF10Al y a las terminaciones de los bucles tipo H1. (6)

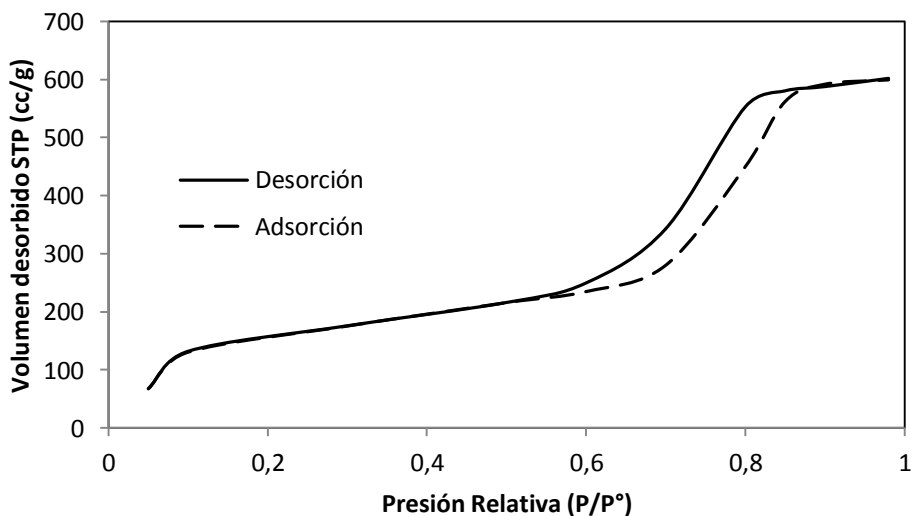


Figura 7.38 Isothermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF10Al

Isoterma de adsorción/desorción de Co/MCF15Al

En la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno del catalizador Co/MCF15Al que se muestra en la Figura 7.39 se observa una isoterma tipo IV. La forma de las isothermas están divididas en cuatro partes: La primera parte se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0 y 0,15. La segunda parte de la isoterma se encuentra a una presión relativa (P°/P) de 0,15 a 0,6, la pendiente de esta región es mayor comparada al soporte MCF15Al, por lo que se

espera tener un área superficial mayor a este soporte. La tercera parte de la isoterma donde se encuentra el bucle de la histéresis está a una presión relativa (P°/P) entre 0,6 y 0,95 la pendiente en esta región es menor y se encuentra desplazado ligeramente a la derecha, con lo cual se podría esperar una distribución de tamaño de poro más ancha y con mayor tamaño de poros que el soporte mesoporoso MCF15Al. Finalmente se tiene la cuarta parte de la isoterma, que se encuentra a una presión relativa (P°/P) entre 0,95 y 1, esta terminación es similar a la del soporte MCF15Al y a las terminaciones de los bucles tipo H1 y H2. (6)

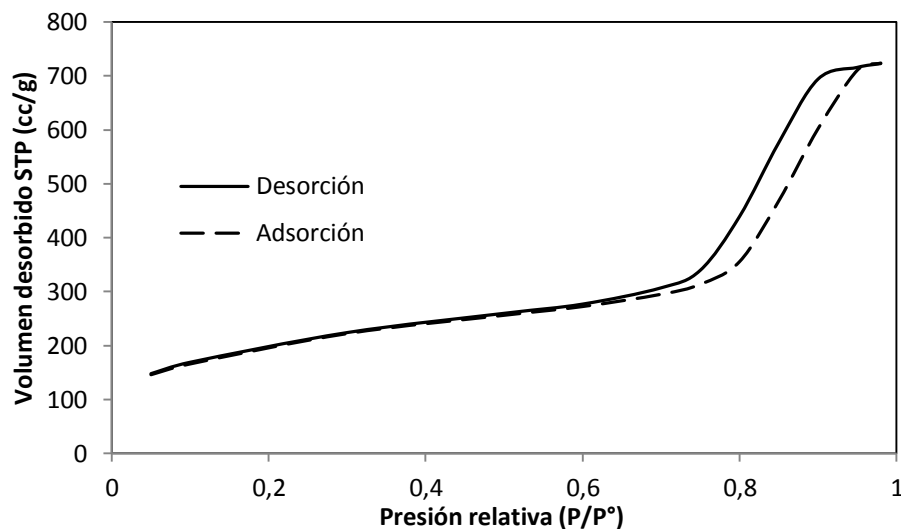


Figura 7.39 Isotermas de adsorción y desorción del catalizador Co/MCF15Al

Comparación de los resultados de Fisorción con N_2 de los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Figura 7.40 se puede observar las isotermas de desorción de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al. Donde se observa las 4 partes de las isotermas de cada uno de los soportes mesoporosos. Para la etapa 2 de las isotermas, el catalizador Co/MCF15Al tiene mayor pendiente que el catalizador Co/MCF10Al, el soporte Co/MCF5Al es el de menor pendiente en esta serie, por esto se espera un orden de área superficial específica de mayor a menor es de la siguiente manera: Co/MCF15Al > Co/MCF10Al > Co/MCF5Al. Para la etapa 3 de las isotermas, se observa la región donde se encuentran los bucles de las isotermas, y de acuerdo a esto se tiene un orden de distribución de tamaño de poro interno y de ventana, con un orden de mayor a menor de: Co/MCF5Al > Co/MCF15Al > Co/MCF10Al. Para la etapa 4 se observa una terminación de la isoterma tipo H1 para los soportes Co/MCF10Al y tipo H1 a H2 para el catalizador Co/MCF15Al. Y para el

catalizador Co/MCF5Al se tiene una terminación en 0,9 y 1 con una pendiente pronunciada, manteniéndose así las terminaciones de sus respectivos soportes de silicoaluminato.

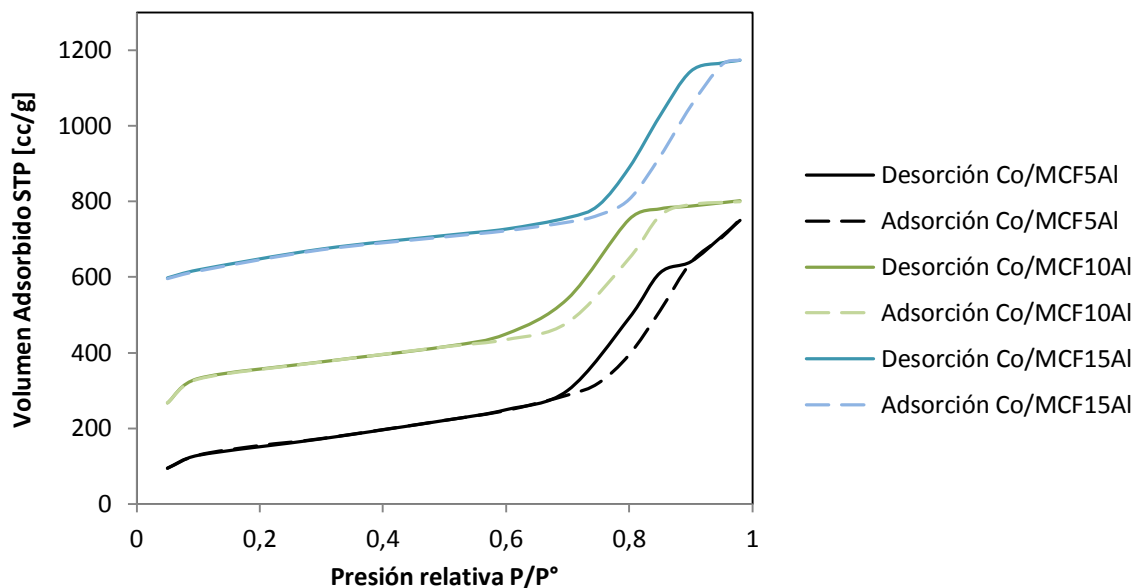


Figura 7.40 Comparación de isoterma de adsorción y desorción de catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Tabla 7.9 y de acuerdo a la Figura 7.40, se observa un resumen de los resultados del análisis de adsorción de nitrógeno (Fisorción) de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al. Donde se muestra el área superficial específica, el volumen de poro, la distribución de tamaño de poro interno. Los tamaños promedio de poro de ventana incrementan según el siguiente orden: MCF10Al < Co/MCF15Al < Co/MCF5Al con 7,9 nm; 9,5 nm y 9,8 nm respectivamente. Y los tamaños promedio de poro interno incrementan según el siguiente orden: MCF10Al < Co/MCF5Al < Co/MCF15Al con 9,8 nm; 11,3 nm y 12,8 nm respectivamente. El área superficial incrementa de la siguiente manera: MCF5Al < MCF10Al < MCF15Al con 414,7; 422,1 y 538,9 m²/g respectivamente. Estos resultados de área superficial específica y distribución de tamaño de poro se encuentran en concordancia con las pendientes en la etapa 2 y los bucles de las histéresis en la etapa 3 de cada una de las isoterma de los catalizadores de cobalto.

Tabla 7.9 Área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, de los catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

Material	Área superficial (g/m ²)	Volumen de poro (cc/g)	Distribución de tamaño de poro (ventana) (nm)	Distribución de tamaño de poro (interno) (nm)
Co/MCF5Al	414,7	1,09	9,8	11,3
Co/MCF10Al	422,1	0,91	7,9	9,8
Co/MCF15Al	538,9	1,11	9,5	12,8

Comparación de los resultados de distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Figura 7.41 y según la Figura 7.40 y la Tabla 7.9 se puede observar la distribución de tamaño de poro interno y de ventana de los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al. La distribución de tamaño de poro de ventana incrementa según Co/MCF10Al < Co/MCF15Al < Co/MCF5Al de 7,7nm > 9,5 nm > 9,8nm respectivamente. Y la distribución de tamaño de poro interno incrementa según Co/MCF10Al < Co/MCF5Al < Co/MCF15Al de 9,8 nm, 11,3 nm y 12,8 nm respectivamente. Los tres catalizadores muestran una distribución de tamaño de poro más ancha y de menor intensidad que las distribuciones de tamaño de poro de sus respectivos soportes de silicoaluminato.

La adición de “clusters” de óxido de cobalto sobre el catalizador Co/MCF5Al, tiene como resultado una disminución de la distribución de tamaño de poro y volumen de poro y un incremento en el área superficial específica, debido a que los clusters del óxido de metal se encuentran en la superficie de las partículas del soporte, otra fracción se encuentra cubriendo parcialmente los poros esféricos del soporte que se encuentran en la superficie del soporte, y otra fracción se encuentran en el interior de los poros. Por esta razón la distribución de tamaño de poro disminuye, sin embargo, ya que los “clusters” no cubren los poros en su totalidad, sino que se encuentran como “Earring-Like” incrementa de alguna manera el área superficial, por esta misma razón el volumen de poro también disminuye. Para el catalizador Co/MCF10Al ocurre un efecto similar, con una distribución de tamaño de poro menor que el soporte MCF5Al, los “clusters” de Co₃O₄ no llegarían a cubrir la totalidad de la mayoría de los poros, sino que solamente cubriría los poros de forma parcial, estos “clusters” se encontrarían en la superficie de las partículas de soporte, en la boca de los poros que se encuentran en la superficie de las partículas del soporte, y otra fracción en el interior de los poros esféricos del soporte MCF10Al. Por esta razón la distribución de tamaño de poro disminuye, sin embargo, ya que los clusters no cubren los poros, sino que se encuentran como “Earring-Like” incrementa de alguna manera el área superficial, por esta

misma razón el volumen de poro también disminuye. Para el soporte el catalizador MCF15Al, tendría un efecto similar al del catalizador Co/SBA-15Al, ya que la distribución de tamaño de poro de ventana es de 8,2nm, los “clusters” de cobalto cubrirían los poros con menor tamaño, así la distribución de tamaño de poro incrementa, y el área superficial y volumen de poro disminuyen.



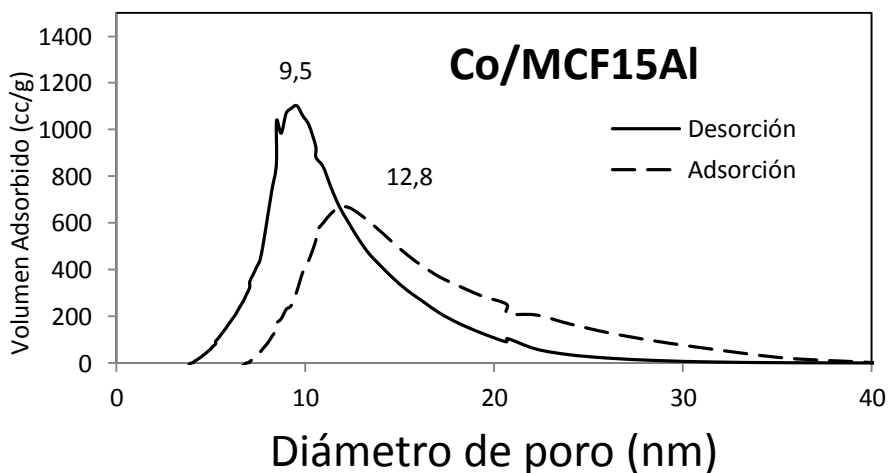
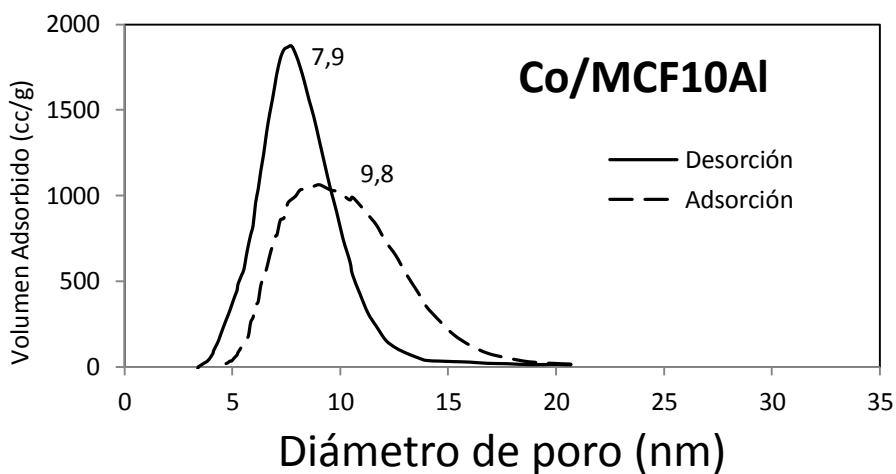
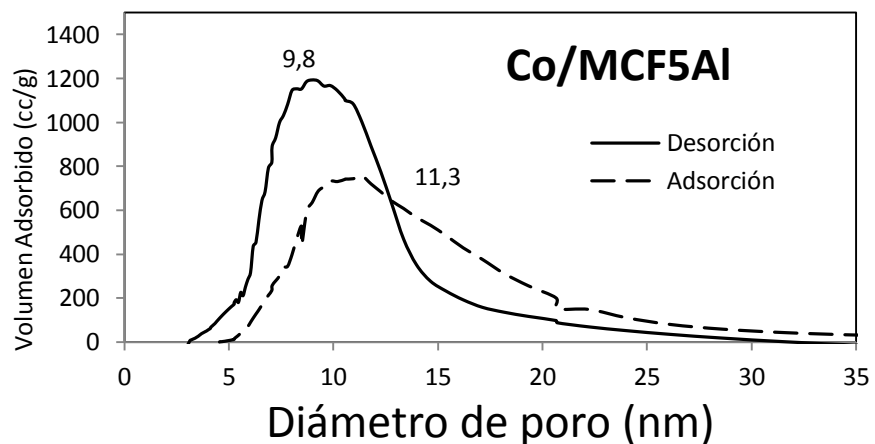


Figura 7.41 Distribución de tamaño de poro de los catalizadores de cobalto: a) Co/MCF5Al, b) Co/MCF10Al y c) Co/MCF15Al

7.4.2 Cristalinidad y amorficidad (DRX)

En la Figura 7.42 se observa los difractogramas de Difracción de Rayos X a ángulos altos (DRX) de los catalizadores de cobalto soportados en mesoporosos de silicoalúminato, los cuales son Co/MCF5Al, Co/MCF10Al, Co/MCF15Al. De forma similar que en los soportes mcm-41, sba, mcf se identifica la formación de Co_3O_4 como única fase presente (28) (38). El catalizador de cobalto Co/MCF5Al tiene las señales características de óxido de cobalto Co_3O_4 más intensos y agudos, comparados con el catalizador Co/MCF10Al. A su vez, el catalizador Co/MCF10Al tiene las señales características de óxido de cobalto Co_3O_4 más intensos y agudos que el catalizador Co/MCF15Al. Esto podría indicar que los catalizadores tienen un tamaño de dominio cristalino de partículas de cobalto de acuerdo a la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al. Siendo el pico más intenso para estos materiales el que se encuentra a $2\theta \approx 36,9^\circ$, y este pico está asociado al plano (3 1 1) (28). Además, el catalizador Co/MCF5Al es el material que tiene esta señal más intensa y aguda que los demás catalizadores en las dos series.

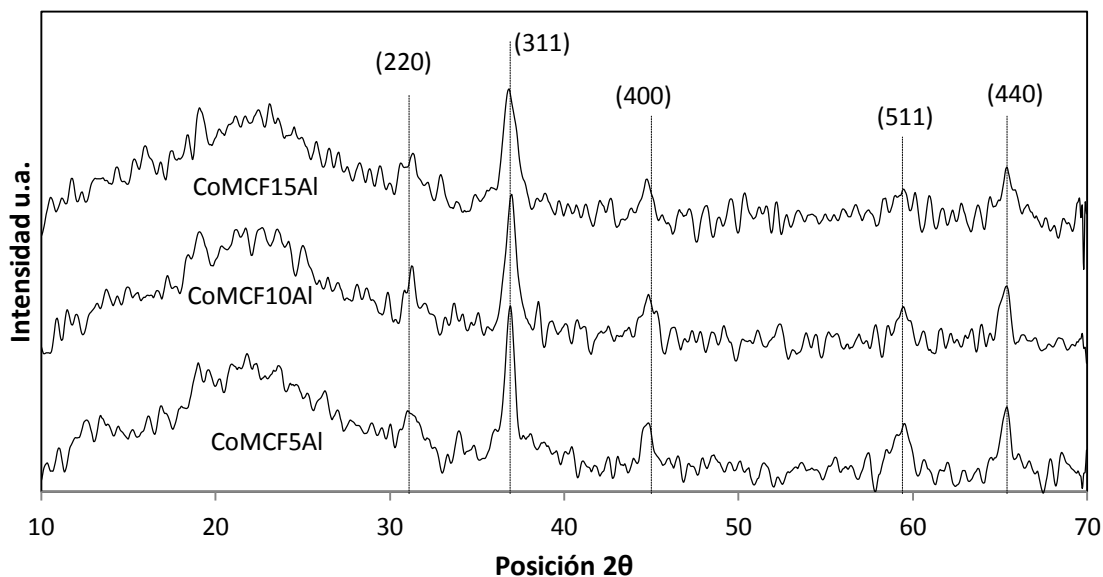


Figura 7.42 Difractogramas DRX de catalizadores de cobalto con 2θ de 3-70: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

Microdominio cristalino de las partículas de Cobalto de los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Tabla 7.10 y según a la Figura 7.42 se observa el tamaño de microdominio cristalino de las partículas de cobalto que se encuentran en los soportes mesoporosos de silicoalúmina.

Este parámetro fue calculado con la ecuación de Scherrer (32), los cuales están representados como el diámetro de los cristales de cobalto en nanómetros (nm). En esta serie se observa los catalizadores de cobalto Co/MCM5Al, Co/MCM10Al y Co/MCM15Al. Donde la secuencia de incremento de tamaño de microdominio cristalino es directamente proporcional con el incremento de la distribución de tamaño de poro de los materiales (ver sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), la secuencia de tamaño de microdominio cristalino es la siguiente: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al, de 17,7nm; 13,3nm y 13,1nm respectivamente.

Tabla 7.10 Microdominio Cristalino de las partículas de cobalto en los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.

Catalizador de cobalto	microdominio cristalino (nm)
Co/MCF5Al	17,7
Co/MCF10Al	13,3
Co/MCF15Al	13,1

Como se observa en la Tabla 7.10 el tamaño de microdominio cristalino de las partículas de Co_3O_4 soportadas aumenta con la distribución de tamaño de poro del soporte, esto podría atribuirse a que la distribución de tamaño de partículas de óxido de cobalto Co_3O_4 también incrementa con la distribución de tamaño de poro del soporte. Además, la dispersión de las partículas de cobalto disminuiría al aumentar el diámetro de los poros del soporte, lo que sugiere un efecto de confinamiento de las partículas en el interior de los canales de los poros (28) (29). Sin embargo, existiría un tamaño medio de partículas de Co_3O_4 mayor al tamaño de poro debido a que parte de los clusters se encontrarían sobre la superficie externa del soporte (como se observa en SEM) (28). Esto quiere decir que la distribución de tamaño de partícula de cobalto está dominada en primera instancia por el confinamiento de partículas en los canales de los poros del soporte y otra gran parte de estas partículas (con mayor tamaño) se encontrarían en la superficie de las partículas del soporte. Es por esta razón que el microdominio de tamaño cristalino tiene tamaños mayores al de los correspondientes poros de cada soporte.

7.4.3 Reducibilidad de los sitios activos de cobalto (TPR)

Reducción a Temperatura Programada de Co/MCF5Al

La deconvulación del análisis TPR para el catalizador Co/MCF5Al que se muestra en la Figura 7.43 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 400°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 440°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 496°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 696°C se observa un pico de banda media (señal 4) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14). A 770°C se observa un pico de banda ancha (señal 5) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas; el cobalto reducido en esta señal podría deberse a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y/o a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

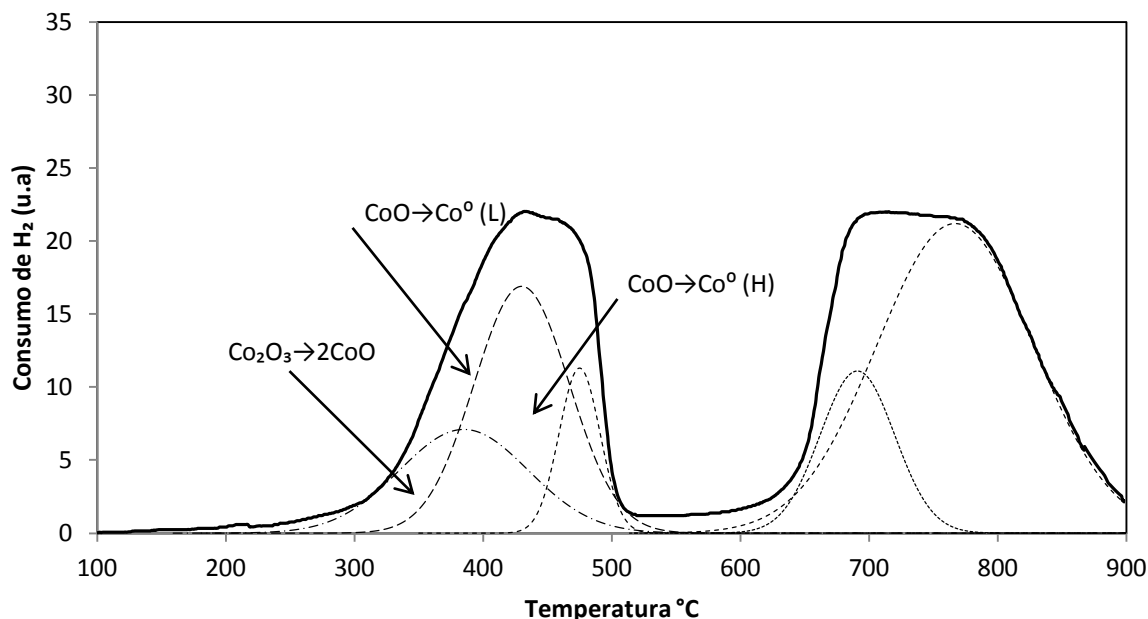


Figura 7.43 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF5AI

Reducción a Temperatura Programada de Co/MCF10AI

La deconvolución del análisis TPR para el catalizador Co/MCF10AI que se muestra en la Figura 7.31 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 410°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 460°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 527°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 713°C se observa un pico agudo (señal 4) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones

con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14). A 783°C se observa un pico de banda ancha (señal 5) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas; el cobalto reducido en esta señal podría deberse a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y/o a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

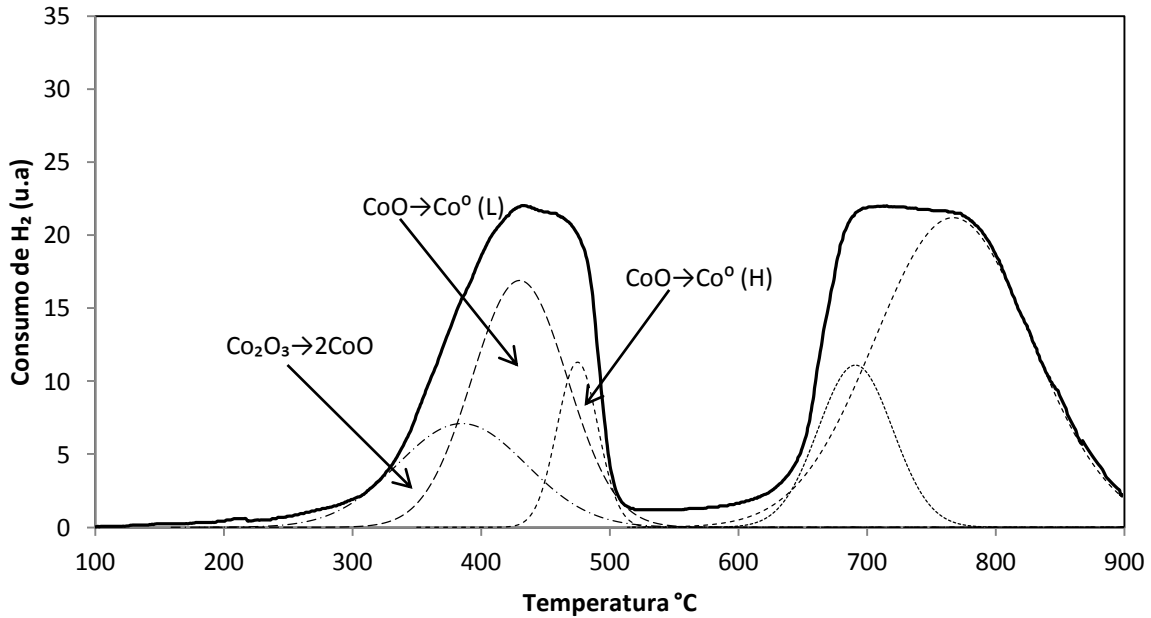


Figura 7.44 Reducción a Temperatura Programada (TPR) del catalizador Co/MCF10Al

Reducción a Temperatura Programada de Co/MCF15Al

La deconvolución del análisis TPR para el catalizador Co/MCF15Al que se muestra en la Figura 7.45 se observa las siguientes señales con sus respectivas asignaciones: a 385°C se observa un pico de banda ancha (señal 1) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto doble a óxido de cobalto (II) ($\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (32); estos óxido de cobalto se podrían encontrar en la

superficie de las partículas del catalizador, en las ventanas de poro cercanas a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran también cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto (29). A 430°C se observa un pico de banda media (señal 2) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a bajas temperaturas (L) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (38) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la superficie de las partículas de catalizador (29). A 475°C se observa un pico agudo (señal 3) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reacción de reducción de óxido de cobalto (II) a cobalto metálico a altas temperaturas (H) ($\text{CoO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Co}^0 + \text{H}_2\text{O}$) (28) (39); el cobalto reducido en esta señal se podría encontrar en la ventana de los poros cercanos a la superficie de las partículas del catalizador y en menor proporción en el interior de los poros que se encuentran cercanas a la superficie de las partículas de catalizador de cobalto. A 691°C se observa un pico de banda media (señal 4) e intensidad media, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas (28) (29); el cobalto reducido en esta señal podría deberse a los óxidos de cobalto que se encuentran en las ventanas de poro y el interior de los poros que interactúan con el soporte en zonas que se encuentran cercanas al interior de la partícula de catalizador (14). A 767°C se observa un pico de banda ancha (señal 5) e intensidad alta, esta señal puede deberse a la reducción de especies de óxido de cobalto (Co^{2+} , Co^{3+}) con fuertes interacciones con el soporte, por esta razón la reducción es dificultosa y se presenta a altas temperaturas; el cobalto reducido en esta señal podría deberse a partículas pequeñas de óxido de cobalto que se encuentran en el interior de los poros cercanas al centro de las partículas de los catalizadores y/o a partículas pequeñas de cobalto que forman pseudo-especies de silicatos y silicoaluminato de cobalto confinadas en el interior de los canales del soporte MCM-41Al (28) (29). La proporción de estas pseudo-especies son mínimas, es por esta razón que no se observa en los difractogramas de DRX (14).

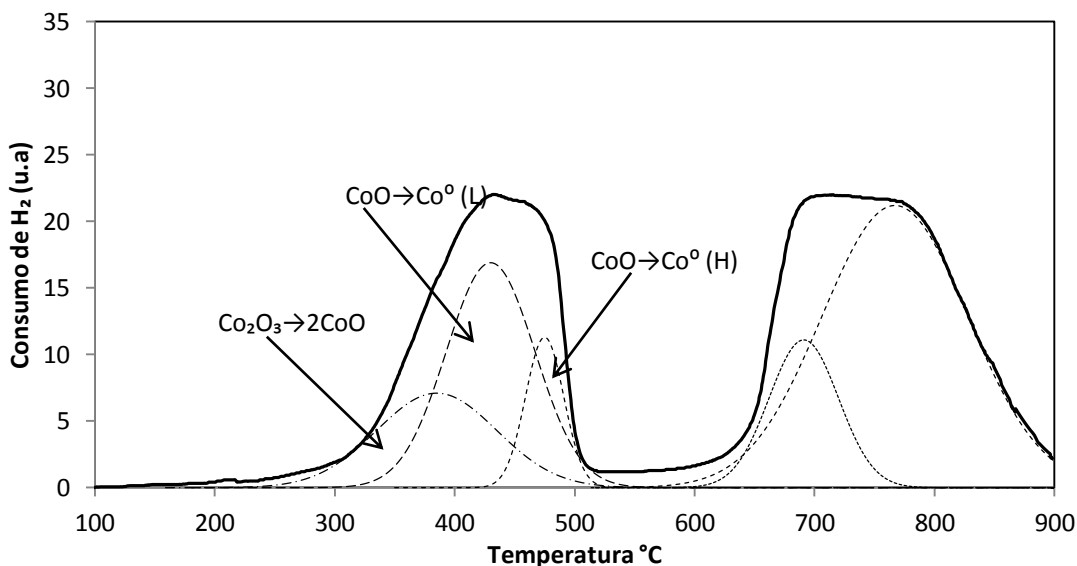


Figura 7.45 Reducción a Temperatura Programada del catalizador Co/MCF15Al

Comparación de los resultados TPR de los catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Figura 7.46 se observa las señales de Reducción a Temperatura Programada de hidrógeno, de los soportes catalizadores Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al donde se observa una comparación de reducción de las fases de Cobalto de los catalizadores, de acuerdo a la rampa de calentamiento de 10°C/min. Como en la anterior serie, las señales de reducción de los tres catalizadores se encuentran divididas en dos regiones bien marcadas, la primera a bajas temperaturas entre 280°C y 580°C y la segunda se encuentra entre 620°C y 900°C. Donde las señales a bajas temperaturas representan las reacciones de reducción de Co_3O_4 a CoO y de CoO a Co^0 y las señales a altas temperaturas representan al óxido de cobalto doble y fases minoritarias como silicatos y silicoaluminatos de cobalto que tienen alta interacción con el soporte. Para el consumo de H_2 en la región de baja temperatura, se tiene una comparación de mayor a menor de los catalizadores: $\text{Co/MCF5Al} > \text{Co/MCF10Al} > \text{Co/MCF15Al}$. Donde la señal del catalizador Co/MCF15Al se encuentra desplazado a menores temperaturas que los otros dos catalizadores, pero es el soporte con menor consumo de hidrógeno. La señal a bajas temperaturas del catalizador MCF10Al es la señal con mayor consumo de H_2 , además es la señal más ancha y con desplazamiento a mayores temperaturas. Para el consumo de H_2 en la región a alta temperatura, se tiene una comparación de mayor a menor de los catalizadores: $\text{Co/MCF5Al} > \text{Co/MCF15Al} > \text{Co/MCF10Al}$. Donde la señal del catalizador Co/MCF10Al es la de menor intensidad. Y la

señal del catalizador Co/MCF15Al, es la de consumo medio de H₂. En la región a altas temperaturas los desplazamientos de las señales de los tres catalizadores son similares.

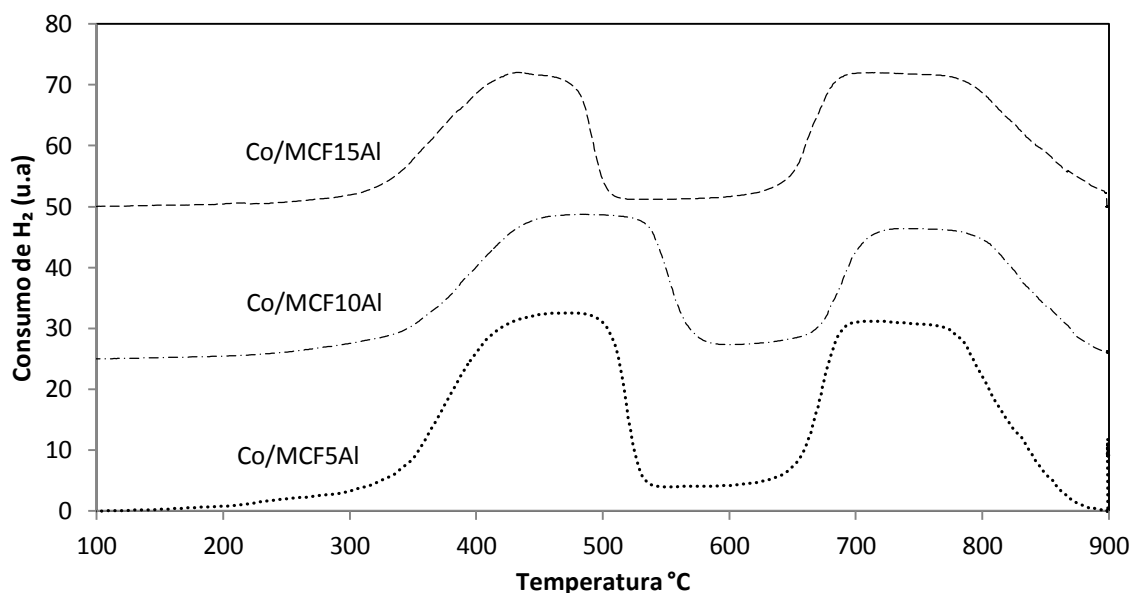


Figura 7.46 Comparación de los resultados TPR de los catalizadores CoMCM-41, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Tabla 7.11 se observa el resumen de los datos del consumo de H₂ de las integrales de deconvulación de los resultados TPR de los catalizadores de cobalto Co/MCF15Al, Co/MCF10Al y Co/MCF5Al. Para la reducción de $\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoO}$, se tiene un orden de consumo de H₂ de los catalizadores de mayor a menor como se observa de la siguiente manera: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al. Para la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ a bajas temperaturas (L) se tiene un orden de consumo de H₂ de los catalizadores de la siguiente manera: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al. Para la reducción $\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ a altas temperaturas (H) se tiene un orden de consumo de H₂ de los catalizadores de la siguiente manera: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al. Para la zona de los silicoaluminatos de cobalto, no tiene una secuencia marcada la cual es la siguiente: Co/MCF5Al > Co/MCF15Al > Co/MCF10Al. El catalizador de cobalto Co/MCF5Al tiene el mayor grado de reducibilidad con un 54,1%, seguido del catalizador Co/MCF10Al con un 44% y el catalizador Co/MCF15Al tiene menor porcentaje de reducibilidad con un 29,8%.

Tabla 7.11 Consumo de Hidrogeno de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

Material	Consumo de H ₂ por masa de catalizador $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ según tipo de reacción				% Reducibilidad relativa
	$\text{Co}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CoO}$	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0(\text{L})$	$\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0(\text{H})$	Silicoaluminatos de Co*	
Co/MCF5Al	1,11	1,59	0,82	2,98	54,1
Co/MCF10Al	0,71	1,38	0,77	2,09	44,1
Co/MCF15Al	0,59	1,04	0,30	2,47	29,8

7.4.4 Tipos de acidez (TPD)

Desorción a Temperatura Programada de Co/MCF5Al

En la Figura 7.47 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/MCF5Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte MCF5Al (ver Figura 7.19) se mantiene las intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa tres señales de intensidad media a 260°C, 440 y 800°C, los cuales podrían ser debidos a las desorciones de ácidos de Lewis débiles, medios y fuertes respectivamente, de los sitios metálicos de cobalto (Co^0).

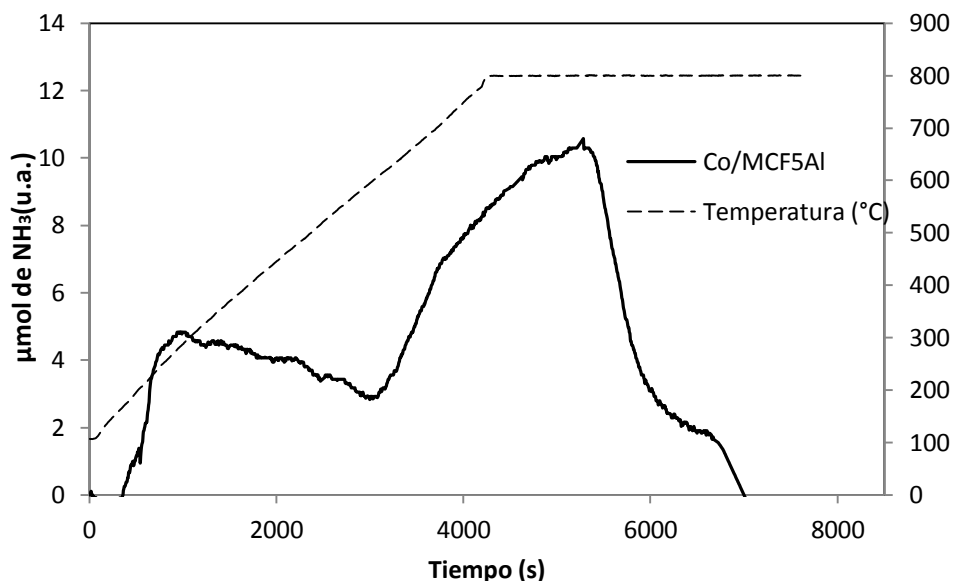


Figura 7.47 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCF5Al

Desorción a Temperatura Programada de Co/MCF10Al

En la Figura 7.48 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/MCF10Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte MCF10Al (ver Figura 7.20) se mantiene las

intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa tres señales de intensidad media a 237°C, 338 y 800°C, los cuales podrían ser debidos a las desorciones de ácidos de Lewis débiles, medios y fuertes respectivamente, de los sitios metálicos de cobalto (Co°). Estas señales son similares a las del catalizador Co/MCF5Al, sin embargo con una menor intensidad en las señales que podrían ser ácidos débiles y medios de Lewis.

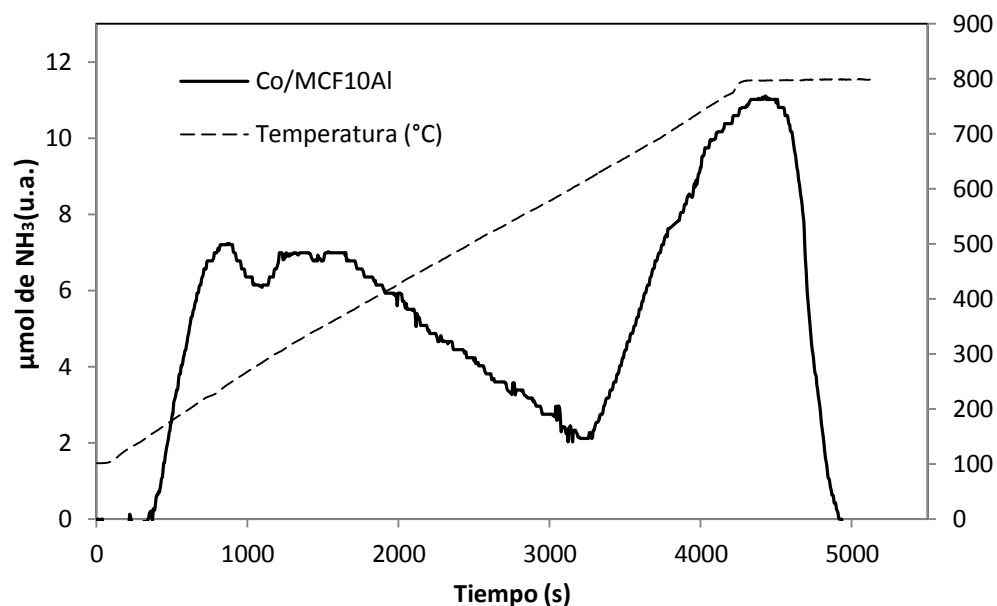


Figura 7.48 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCF10Al

Desorción a Temperatura Programada de Co/MCF15Al

En la Figura 7.49 se observa el perfil de desorción del catalizador Co/MCF15Al. Donde comparado con el perfil de desorción del soporte MCF15Al (ver Figura 7.21) se mantiene las intensidades de desorción de los ácidos débiles, medios y fuertes. Adicionalmente, se observa tres señales de intensidad media a 250°C, 340 y 800°C, los cuales podrían ser debidos a las desorciones de ácidos de Lewis débiles, medios y fuertes respectivamente, de los sitios metálicos de cobalto (Co°). Estas señales son similares a los catalizadores Co/MCM-41Al y Co/SBA-15Al, sin embargo tienen una mayor.

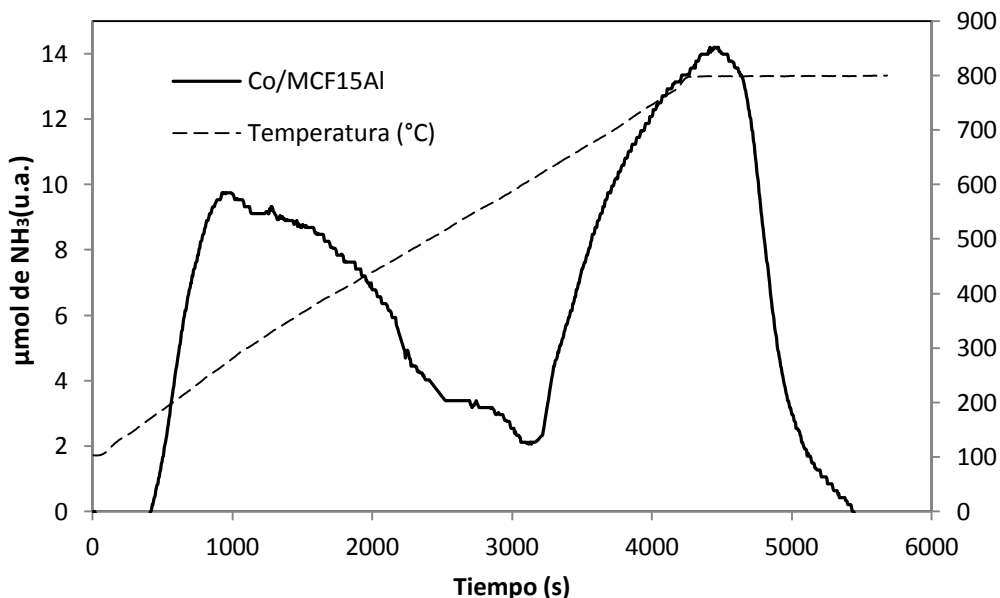


Figura 7.49 Perfil de desorción de amoníaco (TPD) del catalizador Co/MCF15Al

Comparación de los resultados TPD de los catalizadores: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Figura 7.50 se observa las señales de Desorción a Temperatura Programada de amoníaco, de los catalizadores de cobalto Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al, donde se observa una comparación de desorción de amoníaco, de acuerdo a la rampa de calentamiento de 10°C/min. El catalizador Co/MCF15Al tiene la mayor adsorción de amoníaco total, sin embargo, tiene una menor proporción de ácidos medios y débiles. Por otro lado, el catalizador Co/MCF10Al tiene la menor cantidad total de amoníaco desorbido. El catalizador MCF5Al tiene la mayor proporción de ácidos débiles y medios. Las zonas de desorción de ácidos débiles, medios y fuertes de Lewis de los sitios activos de Cobalto, se encuentran en un rango de desplazamiento de temperatura similar para los tres catalizadores tipo MCF.

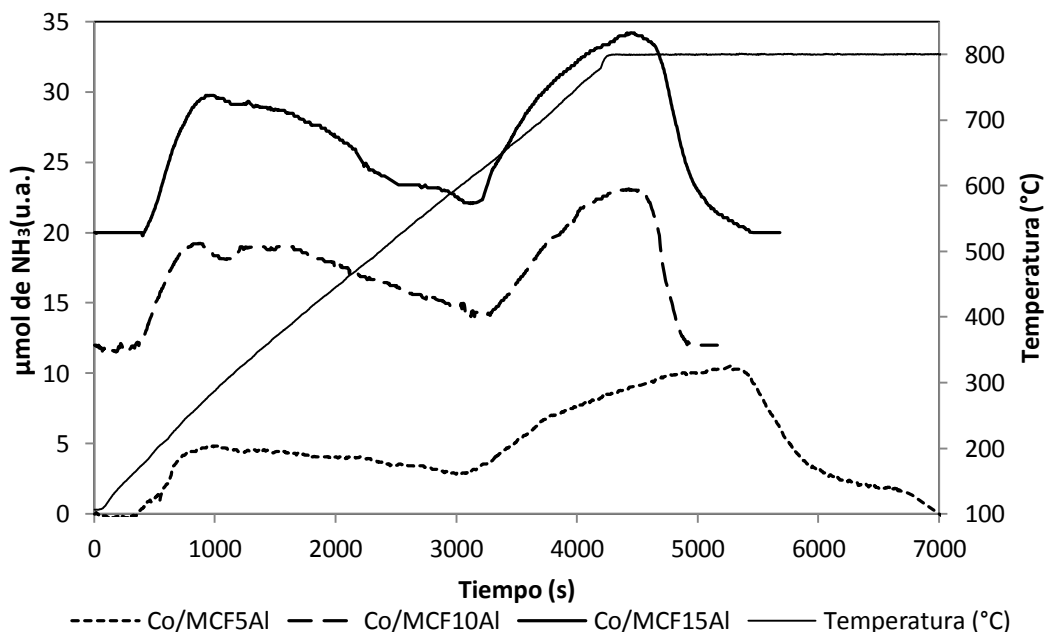


Figura 7.50 Perfiles de desorción de amoníaco (TPD) de los catalizadores: Co/MCF5Al; Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Tabla 7.12 se observa los datos del estudio de los análisis TPD de los catalizadores según el la cantidad de aluminio en los soportes tipo MCF (Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al). Los catalizadores tienen mayor cantidad de amoníaco adsorbido por gramo de acuerdo a la siguiente orden: Co/MCF15Al > Co/MCF5Al > Co/MCF10Al. El aporte de acidez por la presencia de sitios activos de cobalto (Co°) tiene el siguiente orden: Co/MCF15Al > Co/MCF5Al > Co/MCF10Al. De igual manera la dispersión de sitios ácidos por metro cuadrado de área de catalizador ($\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$) tiene el siguiente orden: Co/MCF15Al > Co/MCF5Al > Co/MCF10Al.

Tabla 7.12 Capacidad de adsorción de los catalizadores de cobalto: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al.

	Adsorción total ($\mu\text{mol/g}$)	Adsorción del metal ($\mu\text{mol/g}$)	Dispersión ($\mu\text{mol/m}^2$)
Co/MCF5Al	669,4	404,5	1,61
Co/MCF10Al	530,3	205,5	1,26
Co/MCF15Al	704,2	443,7	1,31

7.5 Evaluación preliminar de los catalizadores en la reacción de Fisher-Tropsch

Fisorción de N₂

Por el método de Fisorción y porosidad BET, se observó que para la serie de soportes MCM-41Al, SBA-15Al y MCF10Al sintetizados por la ruta de los atranos, cuenta con una alta área superficial de mayor a menor respectivamente, y que además, estos materiales cuentan con una distribución de tamaño de poro estrecha, por lo cual supone un material adecuado como soporte de catalizadores de Fisher Tropsch, Craqueo Catalítico entre otros. De igual manera la serie de los soportes tipo MCF-Al con variación de aluminio, cuentan altas área superficial y la distribución de tamaño de poro.

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

Se observa que para las dos series de soportes mesoporosos y catalizadores de cobalto se cuenta con una distribución de tamaño de partícula homogénea y estrecha. Esta propiedad es adecuada para su uso como soportes y catalizadores en procesos catalíticos.

Difracción de rayos X (DRX)

De acuerdo a los resultados obtenidos de DRX de los soportes mesoporosos y catalizadores de cobalto, se observa que las partículas de Cobalto se insertaron de manera homogénea en los soportes, ya que se tiene una sola fase de cobalto en la superficie de la matriz.

Desorción a Temperatura Programada (TPD)

Los soportes mesoporosos y catalizadores sintetizados por la ruta de los atranos muestran distintas especies ácidas débiles, medias y fuertes de Lewis y Brønsted, dependiendo al tipo de mesoestructura (MCM-41Al, SBA-15Al o MCF), o a la cantidad de aluminio inserto en la estructura. Esta propiedad podría afectar los rendimientos catalíticos.

Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La incorporación de 12% de Cobalto en los soportes mesoporosos realizada en este trabajo muestra perfiles de reducción con una marcada región de reducción a bajas temperaturas, la cantidad total de reducción depende al tipo de soporte y a la cantidad de aluminio inserta en

la estructura. Además, se obtuvo altos grados de reducibilidad, lo cual es bueno para su uso como catalizadores.

7.5.1 Catalizadores de cobalto soportados en silicoalúminas mesoporosos: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al

En la Tabla 7.13 se observa los resultados de la reacción de Fisher Tropsch de los catalizadores de cobalto soportados en silicoaluminatos mesoporosos Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al. Donde para una conversión similar entre los tres catalizadores (conversión de CO entre 22,5 a 30,0 %) se tiene una mayor selectividad a metano CH₄ con la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/SBA-15Al > Co/MCM-41Al > Co/MCF10Al. También, se puede observar la selectividad a compuestos con cadenas de carbono entre C₂-C₄ con la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/SBA-15Al > Co/MCM-41Al > Co/MCF10Al. Finalmente, la selectividad a compuestos con cadenas de carbono mayores a 5 (C₅₊) se tiene la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/MCF10Al > Co/MCM-41Al > Co/SBA-15Al. Según estos resultados se puede observar que el catalizador Co/MCF10Al tiene el mejor desempeño hacia productos pesados en las reacciones de Fisher-Tropsch.

Tabla 7.13 Actividad y Selectividad en FT de catalizadores: Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y Co/MCF10Al.

Material	Conversión CO (%)	Selectividad (%)		
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Co/MCM-41Al	30,0	20,0	9,1	70,9
Co/SBA-15Al	25,3	21,7	18,4	59,9
Co/MCF10Al	22,5	12,8	6,4	80,8

7.5.2 Catalizadores de cobalto soportados en silicoaluminatos mesoporosos tipo MCF con variación de aluminio: Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al

En la Tabla 7.14 se observa los resultados de la reacción de Fisher Tropsch de los catalizadores de Cobalto soportados en silicoaluminatos mesoporosos Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y Co/MCF15Al. Donde para una conversión similar entre los tres catalizadores (conversión de CO entre 22,5 a 30,9 %), se tiene una mayor selectividad a metano CH₄ con la siguiente secuencia de mayor a menor: Co/MCF15Al > Co/MCF10Al > Co/MCF5Al. También, se puede observar la selectividad a compuestos con cadenas de carbono entre C₂-C₄ con la secuencia de mayor a menor de: Co/MCF15Al > Co/MCF10Al > Co/MCF5Al. La selectividad a

compuestos con cadenas de carbono mayores a 5 (C_{5+}) se tiene la siguiente secuencia de mayor a menor: $Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al$. Según estos resultados se puede observar que el catalizador $Co/MCF5Al$ tiene el mejor desempeño catalítico para las reacciones de Fisher Tropsch.

Tabla 7.14 Actividad y Selectividad en FT de catalizadores: $Co/MCF5Al$, $Co/MCF10Al$ y $Co/MCF15Al$.

Material	Conversión CO (%)	Selectividad (%)		
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊
$Co/MCF5Al$	30,9	12,4	5,0	82,6
$Co/MCF10Al$	22,5	12,8	6,4	80,8
$Co/MCF15Al$	27,1	15,6	12,4	72,0

7.1 Correlación entre las propiedades de los catalizadores y su actividad catalítica

Catalizadores en diferentes tipos de soportes mesoporosos: $Co/MCM-41Al$, $Co/SBA-15Al$ y $Co/MCF10Al$

Para la serie de catalizadores por tipo de mesoporo ($Co/MCM-41Al$, $Co/SBA-15Al$ y $Co/MCF10Al$), el catalizador $Co/MCF10Al$ tiene la mayor selectividad a productos de C_{5+} en la reacción de Fisher Tropsch, esto podría ser debido a que el catalizador $Co/MCF10Al$ tiene una mayor proporción del grado de reducibilidad llegando hasta 44,1%. Asimismo, el catalizador $Co/MCM-41Al$ tiene mayor selectividad a C_{5+} comparado al catalizador $Co/SBA-15Al$, esto también puede ser debido a que el catalizador $Co/MCM-41Al$ tiene una mayor proporción de cobalto reducido (en la reacción $CoO \rightarrow Co^0$, a baja temperatura L).

A su vez, el catalizador $Co/MCF10Al$ tiene una mayor proporción de ácidos débiles y medios de Lewis. El catalizador $Co/MCM-41$ tiene una mayor proporción ácidos medios y débiles de Lewis que el catalizador $Co/SBA-15Al$. Esto indica una correlación entre los ácidos medios y débiles de los catalizadores con la selectividad a C_{5+} en las reacciones de Fisher Tropsch: a mayor cantidad de ácidos débiles y medios de Lewis, mayor selectividad a C_{5+} .

La formación de los ácidos débiles y medios de Lewis pueden estar relacionados con el tamaño promedio de poro y al tipo de síntesis de los soportes mesoporos, ya que el catalizador $Co/MCF10Al$ tiene el mayor tamaño de poro y resultó con la mayor proporción de

ácidos totales. De acuerdo con ello, el catalizador Co/MCM-41Al tiene el menor tamaño de poro y resultó con menor proporción de ácidos débiles y medios de Lewis.

El tamaño de mesoporo es definido por el tipo de surfactante y cosurfactante. La cantidad y el tipo de acidez puede estar relacionada directamente con las condiciones y el grado de hidrólisis y condensación y la interacción entre el surfactante y los precursores de silicio y aluminio, donde las velocidades de hidrólisis y condensación del silicio y aluminio fueron similares gracias al precursor atrano de ambos metales, esto sirvió para depositar ambos metales en forma homogénea sobre los cosurfactantes.

En el caso del MCM-41Al el medio básico de síntesis puede originar conexiones del tipo CTA⁺-O-Si y CTA⁺-O-Al estos enlaces generan una fuertes interacciones entre el oxígeno del metal y el cosurfactante, generando una posible dehidroxilación de este oxígeno en forma de HO⁻, obtenido finalmente un sitio débil o medio de Lewis. En el caso de los soporte SBA-15Al y MCF10Al estas interacciones son menores, ya que los sitios negativos de este surfactante P-123 no-iónico son menores. En este caso dependerá de la proporción del aluminio y el tamaño y ángulo de las micelas.

Catalizadores en soporte tipo MCF y diferente contenido de Al: MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al

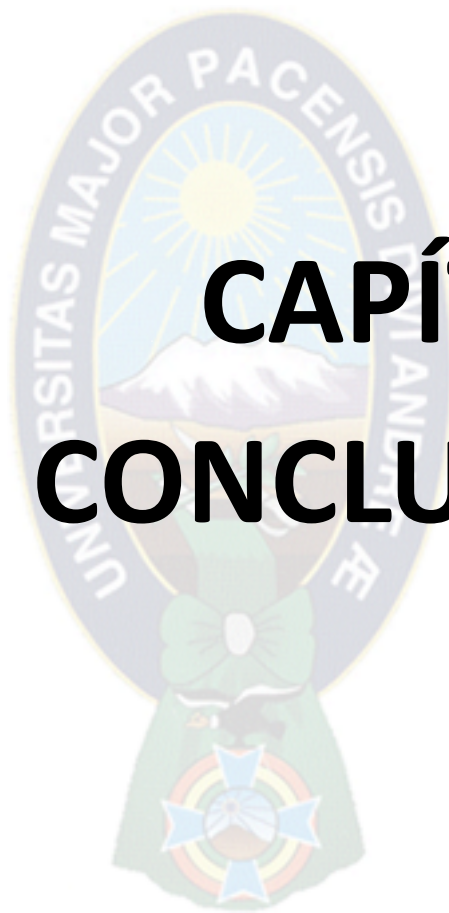
El catalizador Co/MCF5Al tiene la mayor selectividad a productos de C₅₊ en la reacción de Fisher Tropsch, en la serie de catalizadores tipo MCF con variación en el contenido de aluminio (Co/MCF5Al, Co/MCF10Al y MCF15Al), esto podría ser por debido a que el catalizador Co/MCF5Al tiene una mayor proporción de grado de reducibilidad en comparación con los catalizadores Co/MCF10Al y Co/MCF15Al: 54,1%, 44.1% y 29.8%, respectivamente. Esto se evidencia en la reducción de cobalto en la fracción de reacción a bajas temperaturas de óxido de cobalto a CoO→Co⁰(L) de acuerdo al análisis de TPR.

Así también, de acuerdo a los perfiles TPD de los catalizadores se observa una variación de la proporción de ácidos débiles y medios de cobalto con el siguiente orden: Co/MCF5Al > Co/MCF10Al > Co/MCF15Al, por lo cual podríamos decir que la cantidad de sitios ácidos débiles y medios de los catalizadores se encuentran relacionados con la selectividad a C₅₊ en la reacción de Fisher Tropsch.

El tamaño de mesoporo fue adquirido por el tipo de surfactante y el uso de cosurfactante. La cantidad y el tipo de acidez es determinada por la cantidad de aluminio, al igual que el área

superficial y la distribución de tamaño de poro, ya que a mayor cantidad de aluminio en la estructura, existirá deformaciones en la mesoestructura y los poros incrementaran la amorficidad y algunos poros colapsarían. Así, el tamaño de poro, el área superficial, la cantidad y el tipo de acidez dependerá de la cantidad del aluminio interactuando con el Surfactante (P123).





CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos soportes mesoporosos de silicoalúminatos por la ruta de los atranos, tipo MCM-41Al, SBA-15Al Y MCF10Al con alta área superficial específica entre 1045,1 y 408,5m²/g y distribución de tamaño de poro estrecha, donde la distribución de tamaño de poro promedio de ventana se encuentran entre de 3,0 y 12,1 nm respectivamente y la distribución de tamaño de poro interno promedio entre de 3,0 y 15,9 nm. Se encuentra una distribución de tamaño de partícula homogénea y ubicado entre 6 y 10 μm. Por otro lado, se obtuvieron soportes mesoporosos de silicoalúminatos tipo MCF-Al sintetizados por la ruta de los atranos variando la cantidad de aluminio (MCF5Al, MCF10Al y MCF15Al). Los cuales presentan áreas superficiales altas entre 349,5 y 643,4m²/g y distribuciones de tamaño de poro uniformes, donde la distribución de tamaño de poro promedio de ventana esta entre 12,6 y 8,2nm y la distribución de tamaño de poro promedio interno esta entre 16,8 y 12,5.

Se obtuvieron catalizadores de cobalto, por el método de impregnación húmeda incipiente, sobre los soportes mesoporosos de silicoalúminatos, donde de acuerdo a sus propiedades físicas y superficiales, por el análisis de difracción de rayos X (DRX) se identificó una sola fase de óxido de cobalto (Co₂O₃) y se calculó por la ecuación de Scherrer el tamaño de microdominio cristalino de los catalizadores de cobalto con un rango entre 10 y 17,7nm. Se realizó también el análisis de reducción a temperatura programada TPR de hidrógeno donde para la serie de catalizadores por tipo de mesoporo el catalizador Co/MCF10Al obtuvo el mayor grado de reducibilidad llegando hasta 44,1%. En el caso de la serie de catalizadores tipo MCF con variación de aluminio el catalizador Co/MCF5Al obtuvo la mayor proporción de grado de reducibilidad llegando hasta 54,1%.

Por medio de la técnica TPD, se pudo calcular la acidez total de los soportes mesoporosos, el tipo y cantidad de cada uno de los ácidos presentes en los soportes mesoporosos, la dispersión de la acidez y la accesibilidad de estos mismos. Además se realizó el análisis TPD de los catalizadores de cobalto donde se encontró un incremento en los ácidos débiles, medios y fuertes de Lewis.

En la reacción de Fisher Tropsch, se observa una mayor selectividad a C₅₊ con el catalizador Co/MCF10Al en la primera serie de los catalizadores (Co/MCM-41Al, Co/SBA-15Al y MCF10Al) con un 80,8%. En la serie de soportes de silicoalúminatos con la variación de aluminio, se encontró que el catalizador Co/MCF5Al tiene la mayor selectividad hacia C₅₊ con un 82,6%. Estos resultados catalíticos se relacionan con las propiedades ácido/base y redox de los catalizadores, ya que a mayor proporción de ácidos débiles y medios de Lewis en los catalizadores se obtuvieron mayor selectividad a C₅₊. Del mismo modo, a mayor grado de reducibilidad mayor la selectividad a C₅₊. Finalmente, existe una combinación y sinergia entre

el tamaño de poro promedio, la acidez y el grado de reducibilidad al momento de la evaluación catalítica en la reacción de Fisher Tropsch. La comprensión de este tipo de correlaciones así como su control a través del método de síntesis es de vital importancia para obtener nuevos catalizadores con mejores desempeños.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cabrera Saúl, *Tesis Doctoral presentada en la UNIVERSITAT DE VALÈNCIA. "Química en medios organizados para la obtención de nuevas alúminas, aluminosilicatos y ALPO's mesoporosos con tamaño de poro modulable"*, 1999.
2. J. N. Israelachvili, D.J. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.*, 1976, 72,1525.
3. Orlando Omar Prieto Mahaney. *Tesis de presentada a la UMSA. Estudio teórico-experimental de la reacción de hidrólisis del $Si(OCH_2CH_2)_n$ (silatrano), como precursor ideal de procesos sol-gel.* 2002.
4. Antonia Georgieva Denkova. *Tesis doctoral, Technische Universiteit Delft "Fundamentals of tri-block copolymer self-assembly in solutions and its relation to nano-templating"* 2009.
5. J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, 1988, 18, 259.
6. Dongyuan Zhao, Ying Wan, and Wuzong Zhou. *Ordered Mesoporous Materials*, 2013. pp138-144.
7. Saul Cabrera, Jamal El Haskouri, M. Dolores Marcos, Pedro Amorós. *Solid State Sciences 2 (2000) 405–420.*
8. J. El Haskouri, S. Cabrerab, A. Beltrán-Porter, M.D. Marcos. *International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 1157–1163.*
9. F. Hein and P. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1952, 269, 67.
10. M. Lacey, C. McDonald, *Aust. J. Chem.* 1976, 29, 119.
11. J. Pinkas and J. Verkade, *Inorg. Chem.* 1993, 32, 2711.
12. C. Frye, G. Vogel, J. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 996.
13. J. Turley and F. Boer, *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 4026.
14. Liang Wei, Yanxi Zhao, Yuhua Zhang, Chengchao Liu, Jingping Hong, Haifeng Xiong, Jinlin Li. *Journal of Catalysis 340 (2016) 205–218.*
15. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
16. A. Firouzi, F. Atef, A. G. Oertli, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 3596.
17. S. Ruthstein, M. Landau, D. Golfarb. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107 (8), pp 1739–1748.
18. k. Flodström, H. Wennerström, V. Alfredsson. *Langmuir*, (2004 Feb 3); 20(3).680-8.
19. Khodakov AYVL Zholobenko, M Impéror-Clerc, D Durand. *J Phys Chem B*. 2005 Dec 8;109(48):22780-90.
20. L. Cheng, Y. Che, M. Qian. *J. Biol Regul Homeost Agents*. (2017); 31(1):157-162.
21. M. Anderson, J. Martin, J. Odinek, and P. Newcomer, *Chem. Mater.* 1998, 10,311.
22. Hellmut G. Karge, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, G. Ertl, H. Knözinger, F. Shüth, J. Weitkamp, 2008. pp. 1096–1122. .
23. Jens Weitkamp and Michael Hunger. *Acid and base catalysis on zeolites. Institute of Chemical Technology, University of Stuttgart, Stuttgart, Germany.* pp. 787-834.
24. M. Falco, E. Morgado, N. Amadeo, U. Sedran. *Applied Catalysis A: General* 315 (2006) 29-34.
25. N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bazyari, A.A. Khodadadi. *Fuel processing technology* 90 (2009) 171–179.
26. M. Muñoz, M. Espitia, S. Moreno, R. Molina. *Síntesis y empleo de catalizadores de cobalto para la producción. Rev. Invest. Univ. Quindío.(Col.)*, 24(1): 118-128; 2013.
27. Gonzalo Prieto Gonzales. *Tesis Doctoral presentada a la Universidad Politécnica de Valencia. "Requerimientos Físico-Químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis". Valencia 2010.*
28. Martínez, C. López. *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 5, No.3 (2006) 167-177.*
29. O. González, H. Pérez, P. Navarro, L.C. Almeida, M. Montes. *Catalysis Today* 148 (2009) 140–147.

30. Wenping Ma, Gary Jacobs, Dennis E. Sparks, Burtron H. Davis. *Fuel* 90 (2011) 756–765.
31. Calvin H. Bartholomew, Robert J. Farrauto. *FUNDAMENTALS OF INDUSTRIAL CATALYTIC PROCESSES (second Edition)*. Pag (145-148) 2005.
32. Dechen Song, Jinlin Li. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 206–212.
33. P. Amorós, D. Beltrán-Porter. *International Journal of Inorganic Materials* 3 (2001) 1157–1163.
34. Orlando Prieto, Jamal El Haskouri, Pedro Cespo, Saúl Cabrera. *Revista Boliviana de Química*, volumen 19, No 1-2002.
35. H. Kosslick, G. Lischke, B. Parlitz, W. Storek, R. Fricke. *Applied Catalysis A: General* 184 (1999) 49-60.
36. Ying Li, Wenhua Zhang, Lei Zhang, Zhaobin Wei, Zhaochi Feng, and Can Li. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 9739-9744.
37. Cynthia J. Van Oers, Kinga Góra-Marek, Jerzy Datka, Vera Meynen, and Pegie Cool. *Langmuir* 2014, 30, 880–1887. .
38. Gustavo A. Santosa, Camila M.B. Santos, Ernesto A. Urquieta-González, Patrícia P. Confessori Sartoratto. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 395 (2012) 217– 224.
39. Yanyong Liu, Toshiaki Hanaoka, Kiyomi Okabe, Kinya Sakanishi. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 901–908.
40. Prieto Orlando, Amorós Pedro, Crespo Pedro, Cabrera Saúl. *Revista Boliviana de Química*, voumen 19, No. 1- 2002.
41. Ivana Sabaj Abumohor. *Tesis presentada a la Universidad de Chile "Efecto del soporte sobre la actividad y selectividad de catalizadores soportados de cobalto en reacciones de reformado de vapor"* 2010.
42. A. Schleppnik and D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 25, 1370.
43. M. G. Voronkov, *Pure Appl. Chem.* 1966, 13,35.
44. M. Muñoz, Maurici Espitia¹, Sonia Moreno¹, Rafael Molina¹.