



# **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA  
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

## **ESTUDIO DE NANOESTRUCTURAS Y PROPIEDADES CATALÍTICAS DE CATALIZADORES MESOPOROSOS TIPO Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/ SBA-15**

**TESIS QUE PRESENTA**

**I.Q. NATALI DE LA FUENTE MALDONADO**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAestrÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**DIRECTORES DE TESIS**

**DR. JIN AN WANG**

**DRA. LIFANG CHEN**



**Ciudad de México**

**Enero 2016**



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 10:00 horas del día 13 del mes de Diciembre del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

**"Estudio de nanoestructuras y propiedades catalíticas de catalizadores mesoporosos tipo Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15"**

Presentada por el alumno:

DE LA FUENTE  
Apellido paterno

MALDONADO  
Apellido materno

NATALI  
Nombre(s)

Con registro: 

B	1	4	1	0	6	5
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JIN AN WANG

DRA. LIFANG CHEN

DR. SERGIO ODIN FLORES VALLE

DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

DR. IVÁN ALEJANDRO CORDOVA REYES

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. ELIAS RANGEL SALINAS



ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, el día 9 del mes de Enero del año 2017, la que suscribe **Natali de la Fuente Maldonado** alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro **B141065**, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Jin An Wang** y la **Dra. Lifang Chen** y cede los derechos del trabajo titulado **Estudio de nanoestructuras y propiedades catalíticas de catalizadores mesoporosos tipo Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **[delafuente.n@hotmail.com](mailto:delafuente.n@hotmail.com)**, **[jwang@ipn.mx](mailto:jwang@ipn.mx)** y **[chenlf2001@yahoo.com](mailto:chenlf2001@yahoo.com)** . Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

**I.Q. Natali de la Fuente Maldonado**

Nombre y firma del alumno(a)

# *Agradecimientos*

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, en especial a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, por brindarme la oportunidad y el privilegio de poder realizar mis estudios de posgrado en este Instituto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por proporcionarme la beca por la cual este trabajo fue realizado, además a Becas IPN y BEIFI que por medio de los proyectos 20161182 y 20161343, me otorgaron soporte financiero.

A mis asesores de tesis, al Dr. Jin An Wang y a la Dra. Lifang Chen, por proporcionarme las facilidades de desarrollo de este proyecto.

Agradezco: Al Dr. Sergio Odín Flores por permitirme el uso de los equipos dentro del Laboratorio de Química Verde; al Dr. Miguel A, Valenzuela por permitirme realizar la síntesis de los catalizadores en el Laboratorio de Catálisis y Materiales; al Dr. Juan Navarrete y C. Armando Vázquez, del IMP, por su apoyo en el análisis de caracterización de acidez y fisisorción de N<sub>2</sub> de los materiales; al Dr. José Luis Contreras Larios, de la UAM-A, por permitirme realizar la evaluación de los catalizadores y la facilidad de proporcionarme el uso de equipos y también al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, del IPN.

A la comisión revisora por el tiempo dedicado para la revisión de la tesis, así como sus sugerencias y recomendaciones para mejorar este trabajo. Al Dr. Sergio Odín Flores, Dr. Juan Ramón Avendaño, Dr. Roberto Limas y Dr. Iván Córdova.

A todas aquellas personas, amigos y compañeros del: laboratorio de catálisis y materiales ESQIE, posgrado en ingeniería química del IPN-ESQIE y laboratorio de catálisis UAM-A, les agradezco a los que me ayudaron en mis actividades a la hora de elaborarlas y me dieron consejos u opiniones.

A mis amigos que hoy día aún se encuentran cerca de mí, gracias por todos los momentos que hemos pasado juntos

## ***Dedicatorias***

### ***A mis padres***

***Odilón de la Fuente Muñoz y Maura Maldonado León***

*Les dedico esta tesis por brindarme su apoyo en el logro de mis metas personales y profesionales, cuidando cada uno de mis pasos. Estoy muy agradecida de ser su hija, los amo papi y mami..*

### ***A mis hermanos***

***Ana Line, Luis Enrique, Benjamín y David***

*Tan diferentes y únicos, son muy importantes en mi vida por confiar en mis sueños y apoyarme a lograrlos, los quiero, ¡siguen ustedes!.*

### ***A mis sobrinos***

***Santiago y Sebastián***

*La alegría de la casa, el motor que impulsa a seguir adelante, son nuestro más preciado tesoro pequeño*

# Resumen

El sólido mesoporoso SBA-15 fue sintetizado mediante un proceso de hidrolisis-condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de silicio y el copolímero P123 [(PEO)<sub>70</sub>(PPO)<sub>20</sub>(PEO)<sub>70</sub>] como agente director de estructura. Los catalizadores bifuncionales Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 fueron sintetizados por el método de impregnación húmeda incipiente usando heteropoliácido (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) como promotor ácido, variando su contenido en 5, 10, 20, 30 y 40 % en peso, y el ácido cloroplátinico (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) como precursor de platino.

La estructura y las características superficiales del SBA-15 y los catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15, fueron caracterizadas usando análisis termogravimétrico (ATG) y difracción de rayos x (DRX), con los resultados se confirma la estructura cristalina hexagonal. La morfología superficial y la distribución de Pt, fueron determinadas por microscopia electrónica de transmisión (MET). Las características texturales se llevaron a cabo por fisisorción de N<sub>2</sub>, donde se presentan isothermas de tipo IV y curvas de histéresis tipo I pertenecientes a materiales mesoporosos. Las áreas superficiales en el intervalo de 715- 459 m<sup>2</sup>/g y volúmenes de poro del orden de 1.15 - 0.75 cm<sup>3</sup>/g. En la acidez superficial se empleó la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) usando piridina como molécula prueba. Los resultados adquiridos mostraron que en los catalizadores están presentes tanto los sitios ácidos de Brønsted como Lewis.

Estos catalizadores con fuerte acidez y estructura mesoporosa ordenada y alta área superficial serán usados para la isomerización de n-heptano. Se alcanzaron cuatro isómeros como producto de reacción: 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilhexano y 2,2-dimetilpentano los cuales son isómeros mono y di ramificados con un número de octano alto (52, 91, 42 y 93), siendo el 2,2-dimetilpentano el principal producto. Las mejores actividades catalíticas en los catalizadores se presenciaron a una temperatura de 320 °C, siendo los mejores catalizadores aquellos con 20 y 30 % peso de heteropoliácido.

# Abstract

The mesoporous solid SBA-15 was synthesized by a process of hydrolysis-condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon precursor and the copolymer P123 [(PEO)<sub>70</sub>(PPO)<sub>20</sub>(PEO)<sub>70</sub>] as structural template. The bifunctional catalysts Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 were prepared by incipient wetness impregnation method, using heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> as acid promoter varying from 5 wt% to 10, 20, 30 and 40 wt%, and platinum chloroplatinic acid (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) as 1 wt% Pt precursor.

The structure and surface characteristics of SBA-15 and Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 catalysts were characterized using thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), with the results the hexagonal crystal structure is confirmed. The surface morphology and Pt particles distribution were determined by transmission electron microscopy (TEM). Textural characteristics were analyzed by N<sub>2</sub> physisorption, which showed isotherms type IV and hysteresis curves type I, characteristics of the mesoporous materials. The surface areas of the catalysts were in the range of 715- 459 m<sup>2</sup>/g and pore volumes about 1.15 - 0.75 cm<sup>3</sup>/g. The surface acidity was analyzed by *in situ* Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic technique using pyridine as molecular probe. Results show that both Brønsted and Lewis acid sites are present in all the catalysts.

These catalysts with strong acidity and ordered mesoporous structure and large surface area will be used for the n-heptane isomerization. In the isomer products, 3-methyl hexane, 2,3-methyl-hexane and 2,2-dimethyl pentane were formed but the 2,2-dimethyl pentane was the major product. Strong surface acidity of the catalysts seem benefit the isomerization. The Pt/30wt%HPW/SBA-15 showed the best activity and the catalyst Pt/20wt%HPW/SBA-15 showed better selectivity.

# Contenido

## Capítulo 1

Introducción.....	1
-------------------	---

## Capítulo 2

Generalidades.....	6
2.1 Materiales mesoporosos ordenados: SBA-15 .....	7
2.2. Heteropoliácidos .....	15
2.3 Metales para isomerización de n-alcanos: Platino.....	18
2.4 Catalizadores para la isomerización de alcanos .....	19
2.5 Mecanismo de reacción de isomerización de alcanos en catalizadores bifuncionales.....	23

## Capítulo 3

Metodología Experimental .....	26
3.1 Síntesis del soporte SBA-15 .....	27
3.2 Síntesis de Catalizadores.....	28
3.3 Caracterización de los materiales.....	29
3.4 Evaluación Catalítica.....	33

## Capítulo 4

Análisis y Discusión De Resultados.....	36
4.1 Caracterización del soporte SBA-15 .....	37
4.2 Caracterización del soporte SBA-15 .....	46
4.3. Evaluación catalítica .....	54
4.3.1 <i>Determinación del tiempo de retención de los isómeros de n-Heptano.....</i>	54
4.3.2 <i>Conversión de n-Heptano .....</i>	55

4.3.2.1. <i>Materiales HPW/SBA-15</i> .....	55
4.3.2.1. <i>Materiales Pt/HPW/SBA-15</i> .....	56
4.3.3 <i>Influencia de la acidez en la reacción de isomerización</i> .....	57
4.3.4 <i>Isómeros obtenidos en la evaluación catalítica de n-Heptano</i> .....	58
4.3.5 <i>Selectividad de la reacción de isomerización de n-Heptano</i> .....	58
Conclusiones .....	60
Bibliografía .....	62

# Lista de figuras

Figura 1.1 Índice de octano (RON) de acuerdo al N° Átomos de Carbono. ....	3
Figura 1.2 . Índice de octano [RON] por número de átomos de carbono de isómeros. ...	4
Figura 2.1 Estructura de TEOS.....	10
Figura 2.2. Imagen esquemática de un tensoactivo.....	11
Figura 2.3 Fórmula química y las propiedades del surfactante P123 .....	11
Figura 2.4. Mecanismo de formación para materiales SBA-15. ....	13
Figura 2.5. Tipos de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice.....	14
Figura 2.6 Estructura primaria Keggin.....	17
Figura 2.7 Heteropolianión Keggin hidratado, enlace $H_5O_2^+$ e.....	17
Figura 2.8 Mecanismo de Weisz para n-heptano .....	24
Figura 2.9 Mecanismo simplificado para la reacción de hidroisomerización .....	25
Figura 3.1 Diagrama de flujo que representa el procedimiento de síntesis de SB. ....	27
Figura 3.2 Diagrama de flujo que representa el procedimiento de síntesis de los ca...	28
Figura 3.3. Representación esquemática del sistema de evaluación catalítica.....	34
Figura 4.1. TGA/DTA del material SBA-15.....	37
Figura 4.2. Espectros IR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a 550°C .....	38
Figura 4.3.Difractogramas de SBA-15 muestra fresca y calcinada.....	39
Figura 4.4. Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado 550 °C:.....	40
Figura 4.5. Isotherma de N <sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de SBA-15. ....	41
Figura 4.6. Micrografías de la silica mesoporosa SBA-15. ....	43
Figura 4.7. Espectro FTIR de adsorción de piridina de SBA-15.....	44
Figura 4.8. Difractograma de heteropoliácido soportado en SBA-15.....	46
Figura 4.9. Isothermas de N <sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de catalizadores.....	47
Figura 4.10. Micrografías de catalizadores Pt/H3PW12O40.....	49
Figura 4.11. Espectro FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores. ....	51
Figura 4.12. Espectro IR de catalizadores Pt/H3PW12O40/SBA-15. ....	53
Figura 4.13. Conversión de n-Heptano con catalizadores H3PW12O40/SBA-15 en función de la temperatura .....	55

Figura 4.14. Conversión de n-Heptano con catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 en función de la temperatura..... 56

Figura 4.15. Isómeros de obtenidos en la reacción de isomerización de n-Heptano... 58

Figura 4.16. selectividad de la formación de isomeros en funcion de la temperatura . 59

## Lista de figuras

Tabla 2.1. . Grupos funcionales en la superficie de sílice.[20] ..... 15

Tabla 2.2. Trabajos reportados sobre la isomerización de alcanos normales utilizando heteropoliácidos..... 22

Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores. .... 29

Tabla 4.1. Parámetros obtenidos mediante DRX para el sólido SBA-15 calcinado. .... 40

Tabla 4.2. Propiedades texturales del material mesoporoso. .... 42

Tabla 4.3. Acidez superficial de SBA-15 ..... 45

Tabla 4.4. Valores texturales de sólidos sintetizados. .... 48

Tabla 4.5. Cuantificación de sitios ácidos Brønsted, Lewis y Totales. .... 52

Tabla 4.6. Tiempos de retención promedio..... 54

Tabla 4.7. Relación entre la acidez en la reacción de isomerización con los catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 ..... 57

# Capítulo 1

## Introducción

Los procesos en la refinería petrolera están siendo modificados por diversos requerimientos que imponen el mercado y la normativa medioambiental. En el primero cabe destacar: el elevado crecimiento de la demanda energética mundial y la evolución de los requerimientos de calidad de algunos de los productos derivados del petróleo, tales como las gasolinas, en función del desarrollo tecnológico de los vehículos y de la normativa en materia de emisiones resultantes de la combustión en los motores. En cuanto a la calidad de las gasolinas, su demanda se va orientando hacia las de alto octanaje. Por lo que es inevitable mencionar que la mayor preocupación por el medio ambiente, creciente en el tiempo, ha llevado a prohibir la comercialización de gasolinas con plomo en territorio nacional y que se reduzca el contenido de compuestos aromáticos, entre otros, lo que incide negativamente en el índice octano que ha de ser compensado con otros componentes menos nocivos.

El índice de octano de una gasolina es una medida de su capacidad antidetonante [1]. Las gasolinas que tienen un elevado índice de octano producen una combustión más suave y efectiva. Este índice se obtiene por comparación del poder detonante de la misma con el de una mezcla de *iso*-octano (2,2,4-trimetilpentano) y heptano. Al *iso*-octano se le asigna un poder antidetonante de 100 y al heptano de 0, es decir una gasolina de 97 octanos se comporta, en cuanto a su capacidad antidetonante, como una mezcla que contiene el 97 % de *iso*-octano y 3 % de heptano.

Al ser un índice experimental y adimensional, su valor depende del método de medida utilizado. Los más comunes son dos [2]: el RON (Research Octane Number) y el MON (Motor Octane Number). Cada uno de ellos mide la aparición de la detonación en

condiciones distintas. Por lo tanto, dan índices diferentes aunque el motor de prueba sea el mismo en ambos casos.

Por ello, se decidió incorporar un aditivo antidetonante a la gasolina, permitiendo así una mayor compresión y evitando que la mezcla detonase sola. Inicialmente se usó el tetraetilo de plomo (Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) pero, con el paso del tiempo se descubrió que esta solución no era la más adecuada. Dado que el plomo contamina el ambiente, y también “envenenaba” e inutilizaba a los catalizadores, cuando estos comenzaron a usarse. Para resolver esta situación (eliminar la emisión de plomo, y poder seguir aplicando catalizadores para reducir el impacto de las otras sustancias expulsadas) fue necesario desarrollar nuevos tipos de combustibles, usando otros tipos de aditivos antidetonantes sin plomo, como el metil tert-butil eter (MTBE). Este fue el origen de la gasolina sin plomo.

Los actuales requerimientos medioambientales han limitado en gran medida la emisión de compuestos aromáticos y oxigenados a la atmosfera. En cuanto a los compuestos aromáticos, investigaciones realizadas han indicado que el benceno es una sustancia peligrosa y cancerígena. En orden de peligrosidad le siguen el tolueno y el xileno. En cuanto a los compuestos oxigenados estos pueden ser añadidos a la gasolina sin plomo con el fin de mejorar su índice de octano. Así encontramos aditivos tales como alcoholes (metanol y etanol) y éteres (MTBE y ETBE). En proceso de combustión estas sustancias pueden producir formaldehído, el cual es irritante y cancerígeno.

Mediante el reformado catalítico se obtienen naftas de alto octanaje, obteniéndose también otros productos como aromáticos, en general, y benceno, tolueno y xilenos, en particular. Estos compuestos aromáticos como se observa en la *Figura 1.1*, aportan un alto valor al índice de octano en las mezclas, para poder suplantar estas pérdidas de octanaje es necesario que los productos tengan un alto grado de ramificación.

La isomerización de alcanos ha sido utilizada industrialmente desde décadas para aumentar el índice de octano de las gasolinas. Este proceso convierte los componentes parafínicos normales de bajo octano, obtenidos por destilación directa de la nafta ligera,

en isómeros de cadena ramificada y de alto octanaje por la reorganización de los enlaces entre átomos.

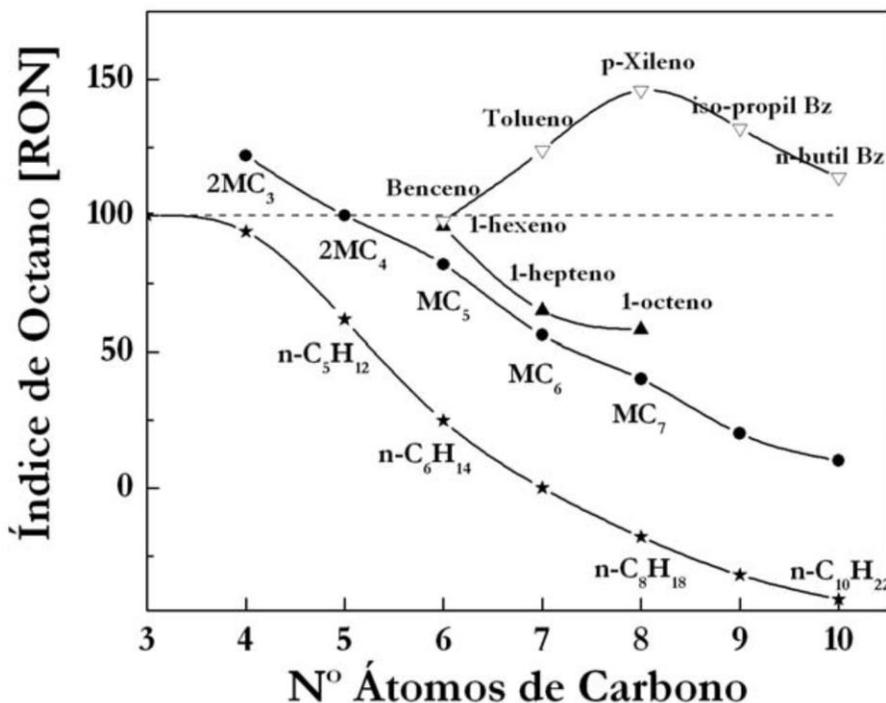


Figura 1.1 Índice de octano (RON) de acuerdo al N° Átomos de Carbono.

Los procesos de isomerización industriales emplean exclusivamente fracciones de 4 y 6 átomos de carbono, quedando fracciones de n-C<sub>7</sub>/n-C<sub>8</sub> como alimento al proceso de reformado catalítico. Las severas restricciones en el contenido en aromáticos impuestas actualmente obligan que el proceso de reformado catalítico no constituya una alternativa final aceptable para estas fracciones. En este sentido el proceso de isomerización de fracciones n-C<sub>7</sub>/n-C<sub>8</sub> como vía de obtención de compuestos ramificados con mayor índice de octano, resulta una alternativa muy interesante. Sin embargo, debido que en la isomerización de estos alcanos la formación de productos de craqueo llega a ser demasiado alta a medida que aumenta la conversión [3].

En la Figura 1.2, se observa como aumenta el índice con el grado de ramificación de las parafinas. También hay que tener en cuenta que a medida que aumenta el número de carbono los valores de RON disminuyen. Es por ello, que para alimentaciones

parafínicas con un alto peso molecular es necesario, isomerizar y craquear las moléculas para obtener compuestos adecuados para las gasolinas.

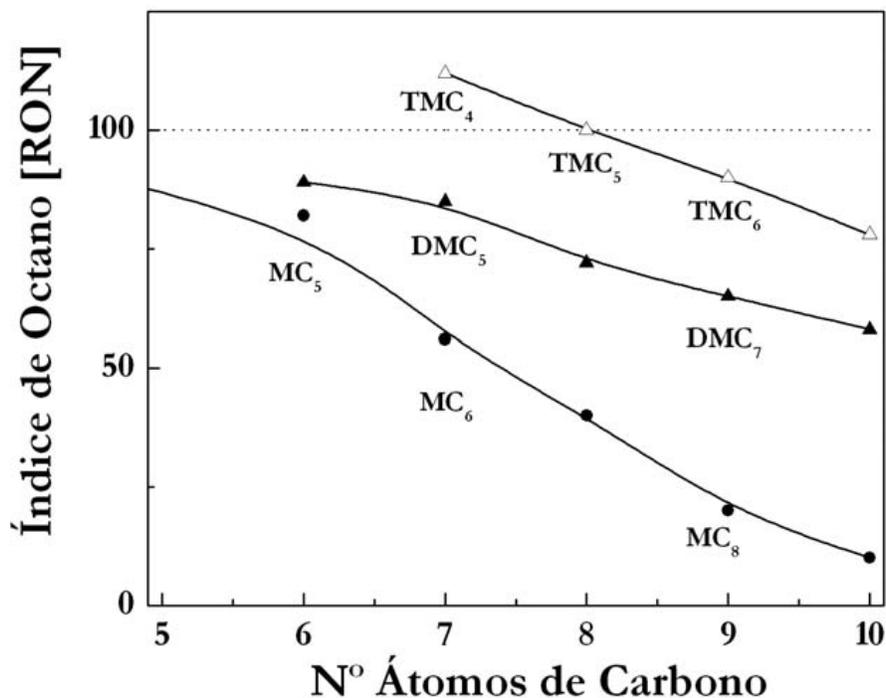


Figura 1.2 . Índice de octano [RON] por número de átomos de carbono de isómeros.

Han sido varios los catalizadores empleados en la isomerización. Entre todos cabe destacar los catalizadores bifuncionales constituidos por: i) una función ácida, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización y/o craqueo; y ii) una función metálica hidrogenante- deshidrogenantes que origina, por deshidrogenación de alcanos, alquenos precursores de los iones carbenio, y promueve la hidrogenación de los restos insaturados formados.

Los catalizadores comerciales para isomerización de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> son: platino soportado en alúmina clorada y platino soportado en zeolitas. Los preparados con alúmina requieren la adición de ácido clorhídrico para mantener la actividad del catalizador. Por lo que la alimentación del proceso debe estar libre de agua y de otros compuestos azufrados.

Por otro lado, los catalizadores preparados con zeolitas son efectivos para la isomerización n-C<sub>5</sub>/n-C<sub>6</sub> sin cloración prolongada y son mejores para resistir el azufre y agua. Sin embargo, trabajan a mayor temperatura, debido a que la fuerza del ácido es inferior. Estos catalizadores no son adecuados para la isomerización de hidrocarburos con número de carbono mayor a seis, porque han mostrado baja selectividad de isomerización de n-C<sub>7</sub>, debido al acceso limitado de las grandes moléculas de reactivo dentro de las regiones interiores de los canales. Lo anterior conduce el interés en el desarrollo de catalizadores sólidos ácidos que presenten una solución a los problemas anteriores.

En base a lo anterior se tiene como objetivo:

Aumentar la selectividad en la isomerización del n-heptano empleando catalizadores superácidos del tipo heteropoliácidos soportados sobre SBA-15

- Obtener una serie de catalizadores de Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 y con 5, 10, 20, 30, 40 % en peso de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> por el método de impregnación.
- Caracterizar los catalizadores con las técnicas FIRT, TEM, XRD, BET
- Optimizar las condiciones de reacción para la isomerización de n-heptano.
- Establecer la relación dentro de la acidez y la actividad catalítica.

# Capítulo 2

## Generalidades

Este capítulo tiene por objetivo presentar una serie de conceptos relacionados con el sólido mesoporoso SBA-15, factores a tomar en cuenta en la síntesis del material mesoporoso, también se abordará la naturaleza química de este material. Por otra parte, se describen los aspectos fundamentales sobre los catalizadores para isomerización de n-heptano, así como la funcionalidad de cada una de las fases activas en los catalizadores bifuncionales.

## 2.1 Materiales mesoporosos ordenados: SBA-15

Los materiales mesoporosos son materiales con poros en el intervalo de 2-50 nm, de acuerdo a la clasificación IUPAC en la que:

- Microporos tienen un diámetro < 2 nm
- Mesoporos tienen un diámetro entre 2 y 50 nm
- Macroporos tienen un diámetro > 50 nm [4]

El concepto de sólidos porosos se origina a partir del descubrimiento de las propiedades de los minerales zeolíticos durante el siglo XVIII [5]. Muchas especies naturales de zeolitas fueron descubiertas en el siglo pasado, pero la importancia de esta familia aumentó cuando los químicos fueron capaces de sintetizarlas en los laboratorios. El primer éxito de la síntesis de zeolita fue hecho en 1862 [6] y para la síntesis requerían moléculas orgánicas como plantillas.

En el último siglo, se han sintetizado nuevos tipos de zeolitas con canales porosos ordenados y estructuras cristalinas. Estos materiales porosos han encontrado mayor aplicación en diversas áreas industriales. Han sido empleadas con éxito en procesos catalíticos, particularmente en la industria petroquímica. El éxito de estos materiales radica en la posibilidad de controlar su diámetro de poro en el rango típico de (0.5-1.2 nm) permitiéndoles aportar selectividad en reacciones. Sin embargo, su tamaño o la geometría del poro no permiten la difusión de moléculas voluminosas involucradas en procesos de interés como el procesamiento hidrocarburos de alto peso molecular. Por lo que la demanda de materiales con mayor tamaño de poro en la catálisis ha desencadenado gran importancia en la síntesis tanto en laboratorios académicos como industriales.

En 1992 se reportó la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos ordenados de sílice [7,8] y esto se convirtió en el punto de partida de un nuevo campo de investigación. Estos materiales se denominan MCM-X (Mobil Crystalline of Materials) y fueron sintetizados por los laboratorios de Mobile Corporation. Se sintetizaron sílices mesoporosas con diferentes estructuras de poros, MCM-41 con poros cilíndricos ordenados hexagonalmente y MCM-48 con una estructura de poro

cúbico y el MCM-50 laminar [7]. Estos materiales se sintetizan con tensoactivos catiónicos del tipo alquiltrimetil amonio, por ejemplo el Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estructurante en condiciones básicas, el cual presenta problemas de toxicidad.

Modificando el tipo de tensoactivo, las condiciones de pH, el tiempo y la temperatura se han desarrollado otros materiales mesoporosos, con características diferentes como la familia de materiales SBA-n, , acrónimo de Santa Bárbara, la Universidad del grupo que los desarrolló por primera vez. Usando copolímeros comerciales de tres bloques no iónicos (EO<sub>n</sub>PO<sub>n</sub>EO<sub>n</sub>) como tensoactivos, se han logrado desarrollar materiales de óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) con un arreglo ordenado de mesoporos en un intervalo de 4.5-30 nm y paredes con espesores de 3 a 7 nm [9].

Zhao et al. [10] En 1998 reportaron un nuevo material mesoporoso ordenado (MMO), denominado SBA-15, que fue sintetizado a partir del copolímero tribloque Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) como agente director de estructura y tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice, en condiciones ácidas.

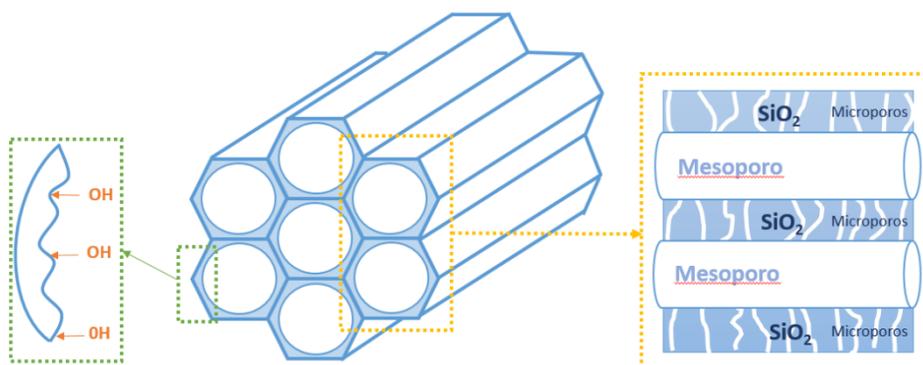


Figura 2.1. Arreglo hexagonal de poros cilíndricos en materiales SBA-15. La interconexión entre los mesoporos es realizada por los microporos; presencia de grupos silanol sobre la superficie porosa. Las paredes de los poros presentan rugosidad (recuadro superior izquierdo).

El sólido mesoporoso SBA-15 se caracteriza por presentar: i) ordenamiento hexagonal de mesoporos cilíndricos, ii) presencia de microporos (tamaño de poro < 2 nm) que conectan los canales mesoporosos entre sí [11, 12], y iii) superficie con actividad química, que depende de la concentración y la distribución sobre la superficie sólida de los diferentes tipos de grupos silanoles y siloxano. (*Figura 2.1*).

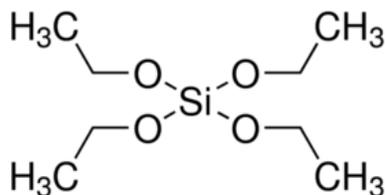
Además de presentar un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal, este material también exhibe un tamaño de poro muy homogéneo, cuyo valor promedio es del orden de los 8 nm. Sin embargo este valor puede modificarse dentro del intervalo de 5-30 nm dependiendo de las condiciones de síntesis. También tiene un elevado volumen de poro, del orden de magnitud de 2.5 cm<sup>3</sup>/g; una superficie específica superior a 400 m<sup>2</sup>/g y paredes cuyo grosor son del orden de magnitud de 6nm. Tanto el SBA-15 como el MCM-41 tienen un arreglo de simetría hexagonal, sin embargo el SBA-15 posee un mayor diámetro promedio de poro, al igual que un mayor espesor de pared, confiriéndole una mayor estabilidad térmica respecto de MCM-41.

La síntesis de estos nuevos materiales abrió las puertas a la preparación de nuevos catalizadores de porosidad controlada dentro del rango de mesoporos, activos en aquellos procesos en los que materiales microporosos eran inactivos debido a su reducido diámetro de poro. Esta es la razón por la que un elevado número de grupos de investigación han desarrollado una enorme actividad científica en el estudio de las propiedades, mecanismos de formación y rutas de síntesis de estos nuevos materiales, así como en la incorporación de especies activas a estos sólidos.

### ***2.1.2 Sustancias que intervienen en la síntesis de SBA-15***

La síntesis de sílices mesoporosas requiere la presencia de 4 reactivos: agua, tensoactivo, fuente de sílice y un catalizador. Con respecto a la fuente de sílice utilizada, se encontró que si se utilizan fuente de sílice no molecular (*fumed silica* o *water glass*) es necesario trabajar en condiciones hidrotérmicas a temperaturas entre 75 y 180°C durante varias horas y utilizando concentraciones de surfactante al 15 y 30% en peso.

Por otra parte si se utilizan fuentes de sílice molecular tales como el tetraetilortosilicato (TEOS), se encontró que la formación del precipitado ocurría en un menor tiempo y bajo condiciones de temperatura ambiente a concentraciones de surfactante tan bajas como 0.5% en peso [13].



*Figura 2.1 Estructura de TEOS*

Un agente tensoactivo es una sustancia que disminuye la tensión superficial el medio en el que se disuelve y/o la tensión interfacial en otras fases, y en consecuencia se adsorbe positivamente en interfaces líquido-vapor. El término “tensoactivo” se aplica también a sustancias poco solubles, que disminuyen la tensión superficial de un líquido mediante la difusión espontánea sobre su superficie. Son moléculas lipófilas, es decir, cada una contiene un grupo hidrófilo y un grupo hidrófobo. Los tensoactivos en solución, son a menudo coloidales existentes en equilibrio con moléculas o iones de la solución de la que se forman [14]. Cuando las moléculas de los tensoactivos se ponen en contacto con agua, su región polar (parte hidrofílica) interactúa favorablemente con el agua, sin embargo su región no polar (parte hidrofóbica) evitará el contacto con ésta. Este comportamiento es el responsable de las configuraciones que adoptan los materiales mesoporosos. Cada una de estas configuraciones depende de la concentración de las moléculas surfactantes en agua [15].

Se ha reportado la síntesis del mesoporo SBA-15 de sílice [15], de estructura hexagonal bien ordenados con un tamaño de poro aproximadamente 3 nm, que se obtiene por el uso de un copolímero tribloque anfifílico, denotado como Pluronic P123 (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>) con EO= poli (óxido de etileno) y PO = poli (óxido de polipropileno), el

cual es buen candidato, debido a sus propiedades de ordenamiento estructural, carácter anfifílico, bajo costo comercial y su biodegradabilidad. El uso de la concentración de copolímero mayor que el 6% en peso produce solamente del de sílice o el gel de sílice no precipita. La concentración del copolímero por debajo de 0.5 % peso da como resultado sílice amorfa.

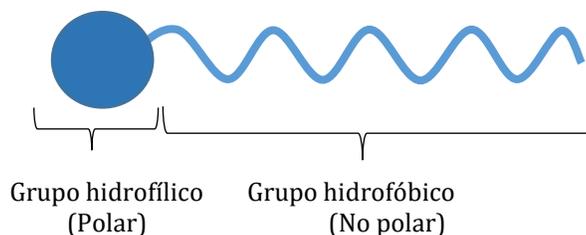


Figura 2.2. Imagen esquemática de un tensoactivo.

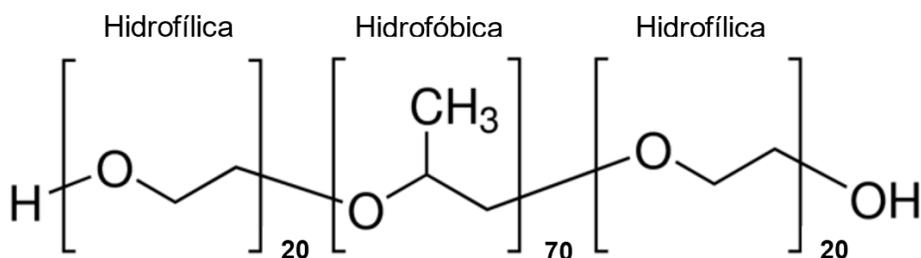


Figura 2.3 Fórmula química y las propiedades del surfactante P123

De acuerdo a las propiedades de los componentes que constituyen al sistema silicatos/agua/tensoactivo, se han reportado 6 posibles mecanismos de interacción entre silicatos y tensoactivos, para poder obtener materiales mesoporosos por el método de ahormado de estas posibilidades, solo una de ellas ha sido utilizada para síntesis de materiales tipo SBA-15. Se trata del mecanismo S<sup>o</sup>I<sup>o</sup>, en el cual, S se refiere al surfactante no iónico e I a las especies inorgánicas de sílice. Aquí la reacción se realiza a pH ácidos, muy cerca del punto isoelectrico de la sílice. En este mecanismo la interacción entre especies neutras se realiza por puentes de hidrógeno.

### 2.1.3 Mecanismo de formación de SBA-15

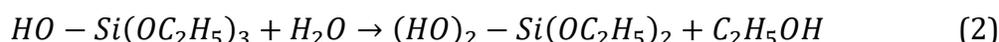
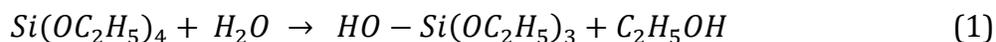
Los materiales mesoporosos SBA-15 se preparan a partir de copolímeros en tribloques anfífilos de fórmula general EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>. Éstos son los responsables de ahormar y organizar la polimerización de las especies de sílice, dando como resultado estructuras de SiO<sub>2</sub> con poros cilíndricos uniformes, empaquetados de manera hexagonal y con tamaños dentro del intervalo de los mesoporos. Estos substratos porosos se sintetizan en medios ácidos, con el fin de asegurar una interacción por puente de hidrógeno tipo S°I°. Se ha reportado que mediante el aumento de la temperatura de reacción se logra una disminución de la presencia de microporos en las muestras (hasta casi su completa desaparición a 130°C) y el aumento de tamaño de los mesoporos. La disminución en la cantidad de microporos está asociada con la concentración de las cadenas EO del copolímero y el aumento de su hidrofobicidad a altas temperaturas.

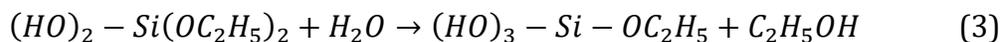
Particularmente para el material tipo SBA-15 (*Figura 2.4*), la síntesis consta de las etapas siguientes:

- 1) Formación del arreglo supramolecular de micelas cilíndricas en disolución acuosa a partir del tensoactivo P123 y ordenamiento hexagonal de estructura micelar.
- 2) Hidrólisis-condensación de la fuente de silicio (alcóxido-tetraetilortosilicato-TEOS).

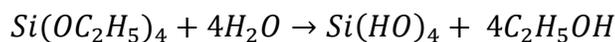
El proceso de hidrólisis – condensación implicado en la formación del óxido de silicio es complejo por cuanto el número de especies mono y poliméricas implicadas. De forma simplificada, este proceso puede describirse de la siguiente manera:

- i. En primer lugar ocurre la hidrólisis, en la que el agua actúa como un nucleófilo y sustituye uno de los cuatro grupos alcóxi (-OR), produciendo los respectivos hidróxidos, generando un alcohol de uno de los cuatro grupos silanol (Si-OH), sobre un mismo núcleo de silicio:





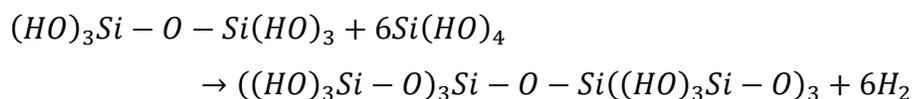
Reacción global:



- ii. Mediante la reacción de condensación, dos grupos silanol dan lugar a la formación de grupos siloxano (Si-O-Si):



- iii. Dependiendo de las condiciones de síntesis, tiene lugar la policondensación que produce una matriz porosa y amorfa de polisiloxano, donde el agua y alcohol permanecen atrapados en el interior.



- 3) Interacción entre las especies de silicatos con los arreglos supramoleculares, mediante una interacción tipo S<sup>0</sup>I<sup>0</sup>.
- 4) Eliminación del tensoactivo mediante calcinación o extracción con disolventes.

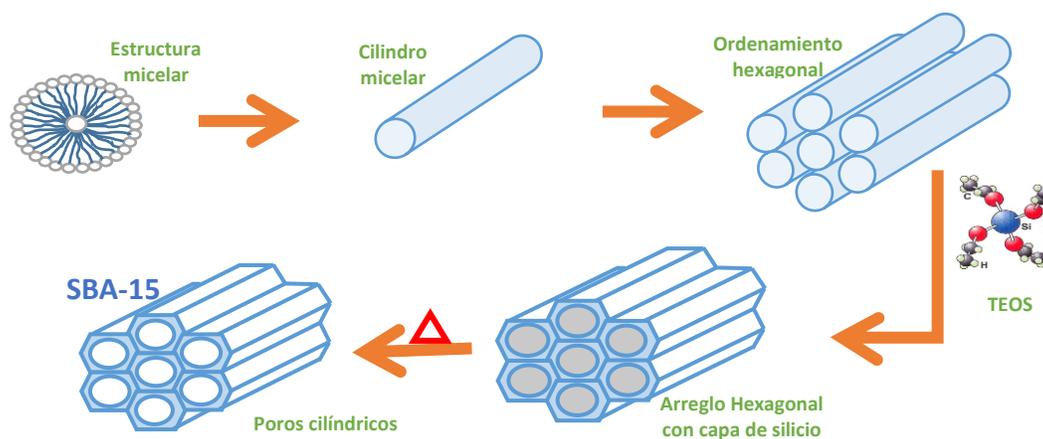


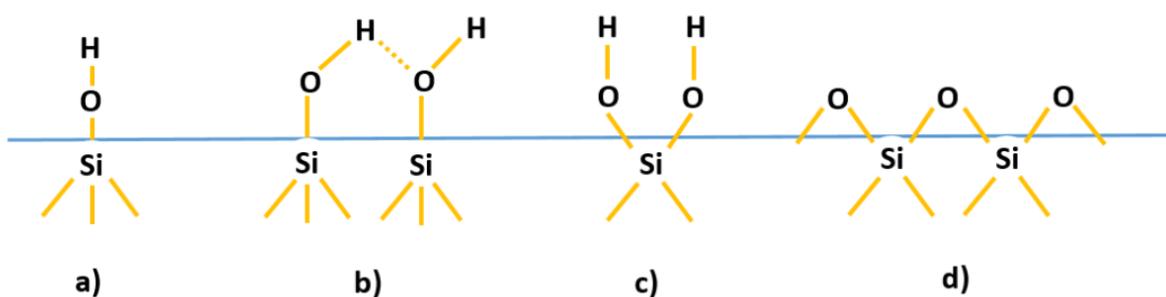
Figura 2.4. Mecanismo de formación para materiales SBA-15 por método de ahormado.

### 2.1.4 Superficie química de los sólidos SBA-15

Actividad química de la superficie del sólido mesoporoso SBA-15, depende de la concentración y la distribución de los diferentes tipos de grupos silanoles y de la presencia de grupos siloxano [16,17]. Particularmente los grupos silanoles posibilitan el “anclaje” químico de diversos compuestos y con ello es posible modificar la superficie del sólido para aplicaciones específicas [18].

Existen dos tipos de grupos químicos en la superficie de las sílices amorfas (*Figura 2.5*):

- Silanol
  - Libres
  - Vecinales
  - Geminales
- Siloxano



*Figura 2.5. Tipos de grupos funcionales sobre la superficie de la sílice. a) Silanoles libres; b) Silanoles vecinales; c) Silanoles geminales; d) Siloxanos.*

#### 2.1.4.1. Grupos silanol ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ )

Los grupos silanol son hidrófilos y son particionados en tres grupos silanoles. Silanoles libres (un grupo OH unido a un átomo de silicio); silanoles vecinales (grupos OH libres interaccionando por puentes de hidrógeno) y; finalmente, silanoles geminales (dos grupos OH unidos a un átomo de silicio). La estructura de la superficie de las sílices amorfas es altamente desordenada, por lo que no se puede esperar una disposición

regular de grupos silanol. Por lo tanto, la superficie de sílices amorfas puede estar cubierta por silanoles libres y vecinales. Independientemente de si una superficie contiene ambos tipos o solo silanoles libres (como en la sílice cristalina), es posible obtener una superficie completamente hidroxilada (grupos silanol)[19].

#### 2.1.4.2 Grupos siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ )

Los grupos siloxano (Figura 2.7) son hidrófobos, con un átomo de oxígeno sobre la superficie. La principal ruta de obtención de un grupo funcional siloxano es por condensación de silanoles:



El origen de los grupos funcionales químicos que están presentes en la superficie de la sílice, se reportan en la *Tabla 2.1*

*Tabla 2.1. . Grupos funcionales en la superficie de sílice.[20]*

<b>Grupo funcional</b>	<b>Origen</b>
<b>Silanoles libres (-Si-OH)</b>	Deshidratación de la superficie
<b>Silanoles geminales (-Si-(OH)<sub>2</sub>)</b>	Hidratación de la superficie
<b>Silanoles vecinales</b>	Hidratación de la superficie
<b>Siloxano regulares (Si-O-Si)</b>	Eliminación de agua de silanoles adyacentes por tratamientos térmicos.

## 2.2. Heteropoliácidos

En los últimos años, los heteropoliácidos han atraído la atención de distintos grupos de investigación para su aplicación como catalizadores en reacciones químicas que requieren de sólidos superácidos. Sin embargo, su aplicación ha sido limitada en cierta medida debido a una estabilidad térmica relativamente baja de los HPAs (350 °C), por

lo tanto, dificulta la regeneración del catalizador [21]. Un superácido es un ácido que posee fuerza ácida mayor que la correspondiente al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 100%, [22].

Los heteropoliácidos forman parte de una gran familia de compuestos llamados polioxometalatos. En la bibliografía los términos polioxometalatos y polioxoanión se usan indistintamente. En base a su composición los polioxometalatos se pueden dividir en dos categorías, isopolioxometalatos y heteropolioxometalatos.

Los isopolianiones contienen sólo metales de transición. Si aparecen elementos de los grupos principales se consideran ligandos, no formando parte de la estructura. Los isopolianiones pueden tener múltiples estructuras, donde los metales varían de 2 hasta 150, incluyendo V, Nb, Ta, Mo, W.

Los heteropolianiones están formados por un conjunto de octaedros MO<sub>6</sub>, situados alrededor de un tetraedro que contiene un elemento del grupo principal o un metal de transición. En 1934, Keggin determinó por difracción de rayos X la estructura del anión [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>, por esta causa se le denomina estructura Keggin, en honor a su descubridor.

Un anión Keggin tiene un diámetro aproximado de 12 nm y se representa mediante la fórmula general XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>x-8</sup>, donde X es el átomo central (Si<sup>4+</sup>, P<sup>5+</sup>, etc), x es el estado de oxidación y M es el ión metálico (Mo<sub>6</sub><sup>+</sup>, W<sub>6</sub><sup>+</sup>, V<sub>5</sub><sup>+</sup>, etc). La estructura primaria Keggin consta de octaedros metal-oxígeno como la unidad base estructural [23].

Dicha estructura consiste de un tetraedro central XO<sub>4</sub> rodeado por cuatro grupos M<sub>3</sub>O<sub>13</sub>. Cada grupo está formado por tres octaedros MO<sub>6</sub> que comparten aristas. Los grupos de triadas M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> están unidos a los vértices del tetraedro a través de átomos de oxígeno, los que están clasificados en cuatro clases, con simetría equivalente: O<sub>c</sub> (internos que se unen al tetraedro central con las cuatro triadas de octaedros de MO<sub>6</sub>, O<sub>b1</sub> (que unen dichos octaedros a través de las aristas para formar las triadas), O<sub>b2</sub> (que unen los grupos M<sub>3</sub>O<sub>13</sub> a través de los vértices) y O<sub>t</sub> (terminales). Este arreglo compacto constituye lo que se conoce como estructura primaria del polioxometalato. En la *Figura 2.8* se muestra un esquema del polianión del ácido tungstofosfórico de estructura Keggin.

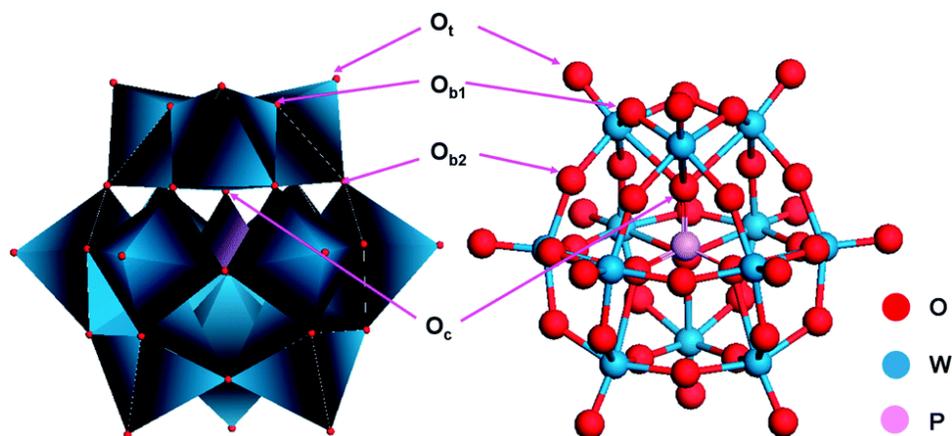


Figura 2.6 Estructura primaria Keggin

Los heteropoliácidos forman cristales iónicos compuestos por heteropolianiones, contracationes y agua de hidratación. La estructura secundaria, conforma un arreglo tridimensional como resultado de la coordinación del heteropolianión (estructura primaria), con protones, cationes y/o moléculas de agua de hidratación. El agua desempeña un papel importante en la estructura secundaria del heteropoliácido, dependiendo del número de moléculas de agua de hidratación, se pueden agrupar en distintos grupos cristalográficos, así por ejemplo, el ácido tungstofosfórico hexahidratado presenta una estructura cristalina centrada en el cuerpo [24]. (Figura 2.9)

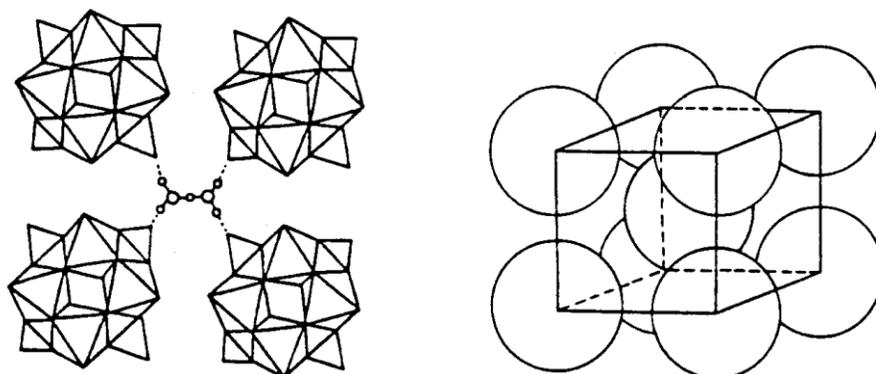


Figura 2.7 Heteropolianión Keggin hidratado, enlace H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> en la estructura secundaria.

### 2.2.1 Heteropoliácidos soportados

Los heteropoliácidos presentan propiedades atractivas para ser usados como catalizadores en reacciones químicas heterogéneas, sin embargo poseen áreas superficiales bajas, (1–10 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) y por lo tanto sólo una parte de los protones pueden ser utilizados en la reacción catalítica. Con el objeto de mejorar la disponibilidad de los sitios catalíticos activos, se han utilizado diferentes materiales sólidos ácidos o neutros. Uno de los soportes más utilizado es la sílice [25], debido a que interactúa débilmente con el heteropoliácido preservando su estructura. La actividad catalítica no sólo se ve afectada por el tipo de soporte sino también por la forma y condiciones de preparación del catalizador. Factores tales como carga de especie activa, tipo de solvente y metodología de preparación afectan los niveles de conversión final alcanzados así como la pérdida de material activo por lixiviación en reacciones en fase líquida.

Se ha estudiado el comportamiento catalítico de heteropoliácidos de estructura Keggin soportados sobre sílice mesoporosa [26]. Se ha encontrado que, para determinadas cargas, los heteropoliácidos conservan la estructura Keggin, aunque la misma puede modificarse para ciertos soportes modificados que aumentan su acidez y por lo tanto su afinidad e interacción con el polianión. Para altos valores de carga, no se ha observado la fase cristalina del ácido, estos resultados se han asociado a la modificación de la estructura del anión Keggin ocasionada por el método de preparación (mezclas sin metanol en el método de humedad incipiente y temperaturas altas de calcinación).

## 2.3 Metales para isomerización de n-alcenos: Platino

En los catalizadores bifuncionales, la función metálica actúa como función hidrogenante, deshidrogenante, activado los enlaces C-H, a fin de hidrogenar los alcanos e hidrogenar los alquenos y otros compuestos insaturados presentes en los productos.

Los elementos químicos que sirven de base para elaborar especies activas de hidrogenación pertenecen al grupo de metales de transición con orbitales *d* o *f* incompletos. Estos componentes pueden actuar en estado metálico, utilizándose entonces los metales de grupo 10 (Pt, Pd, Ni) o bien mezclas de óxidos o sulfuros de los

elementos del grupo 6 (Mo, W) con los del grupo 8, 9 o 10 (Fe, Co, Ni), actuando estos últimos como promotores.

Los elementos del grupos 6 son más resistentes al envenenamiento por compuestos sulfurados y oxigenados pero bastante menos activos, por lo que no son habitualmente empleados. Los elementos más utilizados son el Pt, Pd y Ni en estado metálico. El paladio ha mostrado un buen comportamiento en la hidroisomerización de *n*-butano [27]. Sin embargo, utilizando platino como función hidrogenante, se han obtenido altas actividades y selectividades a isómeros procedentes de alcanos con mayor número de átomos de carbonos como *n*-heptano y *n*-octano.

La técnica de incorporación del metal y el precursor usado influyen decisivamente en la actividad y selectividad del catalizador final. Ello se debe a que para un mismo metal e iguales contenidos del mismo, la técnica y precursores determinan en gran medida la dispersión del metal obtenida sobre el soporte, lo que condiciona fuertemente el comportamiento del catalizador [28].

## 2.4 Catalizadores para la isomerización de alcanos

Los primeros catalizadores que se utilizaron para isomerización de alcanos estaban constituidos por catalizadores del tipo Friedel-Crafts. Estos catalizadores presentaban una actividad elevada a bajas temperaturas 80- 100°C, aunque eran sensibles a las impurezas y muy corrosivos.

Los catalizadores de la llamada *segunda generación*, eran bifuncionales (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como los empleados en reformado catalítico. No eran corrosivos y además, eran menos sensibles al envenenamiento y poseían mayor tiempo de vida a pesar de operar a altas temperaturas 350-500 °C, lo que conlleva a su limitación termodinámica de la conversión.

La *tercera generación* de catalizadores la formaban los catalizadores bifuncionales del tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clorada. Mostraron una gran actividad en la isomerización de alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Sin embargo, necesitaban del aporte continuo de cloro para mantener la acidez del soporte.

Se consideran por último los de *cuarta generación* los catalizadores zeolíticos bifuncionales constituidos por: i) una función ácida aportada por un soporte de naturaleza zeolítica, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización y/o craqueo por activación de los enlaces C-C y C-H; ii) una función metálica hidrogenante - deshidrogenante que origina, la deshidrogenación de alcanos, alquenos precursores de los iones carbenio, y promueve la hidrogenación de restos insaturados formados. La hidrogenación por su parte, contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, ya que la hidrogenación de los precursores del coque mantiene limpios y activos los centros ácidos del catalizador. En estos últimos años, la mayor parte de la investigación realizada sobre la isomerización de alcanos se ha centrado en el uso de catalizadores bifuncionales.

#### 2.4.1 Catalizadores bifuncionales

Este tipo de catalizadores se les conoce como catalizadores bifuncionales debido a que por un lado tienen un componente ácido y por otro un metal de transición los cuales favorecen el desarrollo de la reacción y fue rápidamente reconocido que, este tipo de catalizadores son muy activos y selectivos en la reacción de isomerización de alcanos normales [29,30].

De acuerdo con el mecanismo bifuncional clásico, las moléculas experimentan una deshidrogenación en los sitios metálicos del catalizador, formándose el alqueno correspondiente, el cual es isomerizado por los sitios ácidos a un alqueno ramificado [31-33]. En este mecanismo los sitios ácidos no participan en el paso de la activación del alcano.

Dentro de este tipo de catalizadores se puede encontrar a las zeolitas y a la alúmina soportando metales de transición [34]. A pesar de las temperaturas elevadas que se requieren, comparadas con los catalizadores Friedel-Crafts, el desempeño de estos catalizadores es mejor con respecto a la selectividad y a la vida del catalizador.

Aunque la idea de la catálisis bifuncional normalmente es aceptada, el mecanismo de la isomerización utilizando catalizadores bifuncionales, no lo es. Especialmente el rol del metal y del hidrógeno. En materiales que poseen por si mismos actividad en la reacción

de isomerización de alcanos normales (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> clorada, zeolitas, heteropoliácidos, zirconio sulfatada, MoO<sub>3</sub>) se cree que la función del componente metálico es la de reducir la concentración de alquenos.

- *Sulfato de zirconia (Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)*

El óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>) cuando se modifica con aniones tales como el sulfato da un catalizador con una muy elevada fuerza ácida. El interés de este catalizador reaparece en 1979 cuando Hino y Arata [35] reportaron que la zirconia sulfatada era activa para la isomerización de n-butano a 100 °C. Se le atribuyó la alta actividad de las propiedades superácidas[36].

Hsu et. al. encontraron que el n-butano puede isomerizarse a temperaturas tan bajas como a 35 °C sobre el sulfato de zirconio promovido por Fe y Mn (FMSZ) [37]. Estos últimos incrementaron la actividad de la isomerización por casi tres órdenes de magnitud, lo que se atribuye a un incremento de la fuerza ácida de los catalizadores.

- *Óxido de tungsteno soportado sobre zirconia.*

Otra modificación de óxido de zirconio que ha obtenido un gran interés como un catalizador de isomerización de alcanos, es el óxido de tungsteno soportado sobre zirconia, abreviado como WO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub> o WZ. Hino y Arata encontraron que para ser activa la isomerización del n – butano debe estar a 50 °C [38]. Se ha encontrado que la selectividad y estabilidad de isómeros ramificados, pero no la actividad, de PtWZ es mejor que para PtSZ [39]. El uso de óxido de tungsteno modificado con sulfato de zirconia tiene ventaja a comparación del sulfato de zirconio, debido a que el catalizador no contiene iones de sulfato que puede ser venenoso para los sitios metálicos [40].

La presencia de Pt en WO<sub>x</sub> promovido por hidróxido de zirconio es necesario para obtener una buena actividad y estabilidad durante la isomerización de n – hexano [41]. Se ha encontrado que mediante el impulso del catalizador WZ con metales nobles como el platino, la actividad y la selectividad para la isomerización de n-pentano ha mejorado drásticamente [42].

- *Catalizadores con heteropoliácidos*

Uno de los compuestos más interesantes para las reacciones ácidas es el H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y sus sales de cesio [43]. Estos materiales son capaces de catalizar la isomerización de alcanos a temperaturas moderadas. Na et. al. encontró que la actividad y la selectividad de Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> era mucho más alto que los de SZ a 573 K, y se concluyó que el alto rendimiento catalítico de ese catalizador fue debido a la baja desactivación y a su fuerte acidez [44]. Ono et. al. reportaron que el H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado sobre Pd/carbono dio una selectividad del 96% a isómeros de hexano al 78% de conversión y la temperatura de reacción a 150 °C [45].

En la siguiente *Tabla 2.2* se resumen algunos de los trabajos que han sido reportados con respecto al uso de heteropoliácidos y a sus sales en la reacción de isomerización de alcanos normales.

*Tabla 2.2. Trabajos reportados sobre la isomerización de alcanos normales utilizando heteropoliácidos.*

Catalizador	Resultados	Autor
Pt – H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Zr O <sub>2</sub>	El rendimiento de isohexanos es cercano al 80% y la selectividad es de 96-98%. Catalizadores sin platino no presentaron activos.	Ivanov et. al. [46]
Pt – Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /SiO <sub>2</sub>	Alta selectividad para la isomerización de n – butano, baja para la isomerización de n – pentano. Para Pt – Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (2% peso Pt y 20% pero HPA), conversión 27.8% y selectividad 96% a una temperatura de reacción de 453K. para Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> conversión 22% y selectividad 86% a una temperatura de reacción de 423K	Okuhara et. al [47]
H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Si O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Si O <sub>2</sub> H <sub>5</sub> BW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> /Si O <sub>2</sub>	La conversión sigue el siguiente orden: H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> > H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> > H <sub>5</sub> BW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> Conversión 0.5 – 5% y selectividad 70% (10% para dimetil butano), con Ce – Ni (80% peso) Conversión 20% y selectividad 90% (15% dimetil butano)	Kuang et. al.[48]
Pt – Cs <sub>x</sub> H <sub>3-x5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	Conversión 6 -29% y selectividad 84% (13% paradimetil butano)	Travers et. al. [49]

$Pt - H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$	Conversión 16 - 75% y selectividad 90% (baja hacia compuestos dimetil butano 5%) en la reacción de isomerización de n-hexano	Essayem et. al. [50]
$Pt - Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}/Al_2O_3$	Conversión 34.8 % y selectividad 96% en la reacción de isomerización de n-pentano	Misono et. al [51]
$Pt$ y $Pd - Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	Conversión 20 - 30% y selectividad 70 - 90% en la reacción de isomerización de n-butano	Na et. al [52]

## 2.5 Mecanismo de reacción de isomerización de alcanos en catalizadores bifuncionales

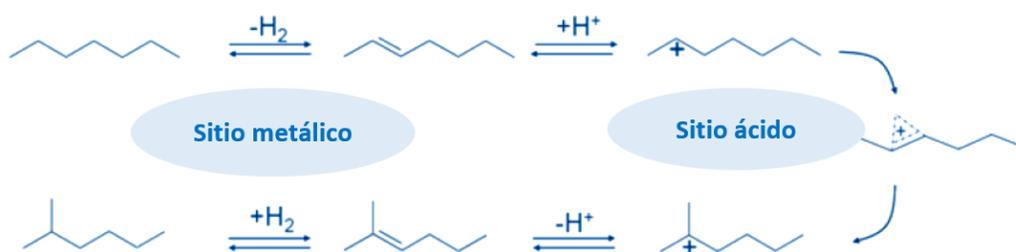
Como se ha mencionado con anterioridad el proceso industrial de hidroisomerización de n-parafinas requiere la presencia de catalizadores bifuncionales, lo que significa que dos tipos de sitios deben estar presentes en el catalizador. La función principal de los sitios metálicos, tales como Pt u otro metal noble, es para deshidrogenar los alcanos de la alimentación y para hidrogenar los alcanos isomerizados. En contraste la función de sitios ácidos (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) es para isomerizar o craquear. En los catalizadores bifuncionales, el equilibrio entre las funciones del metal y del ácido tiene un efecto sobre la selectividad del producto y ayuda a reducir las reacciones secundarias no deseadas [53,54].

En resumen, el proceso de hidroisomerización se divide en las siguientes reacciones:

1. Adsorción del reactivo sobre el soporte.
2. Deshidrogenación del reactivo sobre el clúster de metal noble del catalizador.
3. Isomerización en el sitio ácido.
4. Hidrogenación de los productos sobre el clúster de metal noble.
5. Desorción de los productos del soporte [55].

Un catalizador bifuncional consiste en un metal noble y una función ácida cuya función es catalizar la isomerización de n-alcanos [56]. El mecanismo clásico se procede a través de una olefina intermedia que se forma a través de una etapa de deshidrogenación en el sitio metálico. Como la concentración de la olefina bajo condiciones de hidroisomerización es

bastante baja, debido a que el equilibrio de la etapa de deshidrogenación es fuertemente endotérmico se tiene que asegurar que un número suficiente de olefinas se presente para formar un carbocatión sobre los sitios ácidos. El ion carbenio resultante pasa a través de una reorganización estructural. El ion carbenio isoparafínico producido se convierte posteriormente en una isoolefina por la pérdida de un protón al sitio de ácido. En el último paso intermedio, la isoolefina se hidrogena rápidamente hasta convertirse en el producto isoalcano. La *Figura 2.8* muestra el mecanismo de isomerización sobre un catalizador bifuncional propuesto por Weisz [57].



*Figura 2.8* Mecanismo de Weisz para *n*-heptano

La velocidad de reacción de isomerización depende fuertemente de la longitud de cadena de los alcanos involucrados. Cuanto más larga sea la longitud de la cadena, más estabilizado es el ion carbenio y más rápida es la reacción de isomerización. También pueden ocurrir dos posibles reacciones secundarias. Dado que el mecanismo de reacción procede a través de la formación de intermediarios carbocatiónicos las reacciones de hidrocraqueo consecutivas pueden competir con las reacciones de isomerización sobre los sitios ácidos (*Figura 2.9*). Además, las reacciones de hidrogenólisis sobre los sitios de metal pueden ocurrir y disminuir la selectividad de isomerización. El equilibrio entre la hidrogenación y la función ácida determinan en gran medida si las reacciones catalizadas por el ácido o el metal predominan y por lo tanto determinan la naturaleza de los productos formados [58].

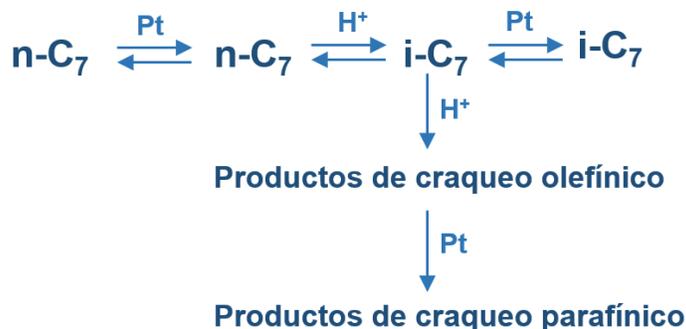
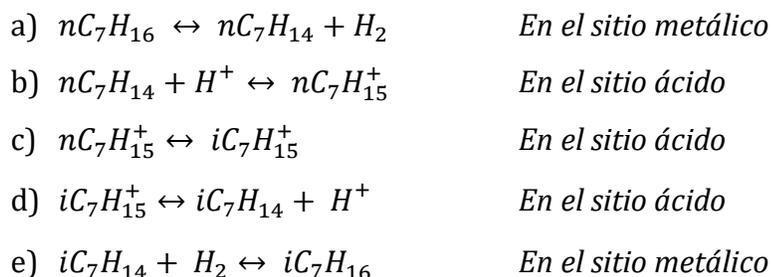


Figura 2.9 Mecanismo simplificado para la reacción de hidroisomerización sobre un catalizador bifuncional. Se presenta la formación de isómeros y cracking.

El objetivo de introducir un metal en los catalizadores ácidos es el de mejorar la resistencia a la desactivación.

A continuación se presenta el mecanismo propuesto para la isomerización por la catálisis bifuncional de n-heptano.



En este mecanismo los sitios ácidos no participan en el paso de la activación del alcano. Cuando la cantidad de metal excede un cierto nivel, los pasos de hidrogenación-deshidrogenación, reacciones a) y b), alcanzan un equilibrio en presencia de hidrogeno. Los metales más utilizados para generar la función hidrogenación-deshidrogenación en los catalizadores son el Pt, Pd, Co, Mo, W; sin embargo, los metales que dan mejores resultados son el Pt y el Pd.

El paso controlante es el arreglamiento de los iones carbenio, reacción c).

# Capítulo 3

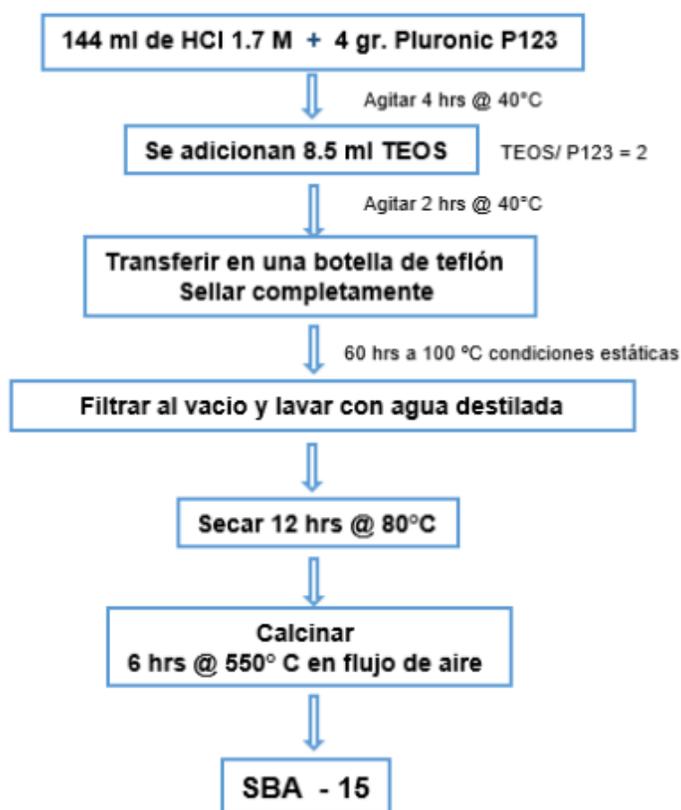
## Metodología Experimental

Este capítulo se divide en las siguientes secciones: En la primera parte, se presenta la metodología de síntesis del soporte SBA-15. En la segunda parte, se describe el depósito de las fases activas en el soporte, al igual que la descripción de la técnica empleada. En la Tercera parte se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis del soporte y de los catalizadores. Por último, se presenta la parte experimental que concierne a la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados.

### 3.1 Síntesis del soporte SBA-15

Para síntesis de SBA-15 (sílica mesoporosa) a partir de TEOS, 4 grs de Pluronic P123 se agregan a 144 ml de una solución acuosa 1.7 M de HCl y se agitaron por 4 hrs a 40°C. Después el TEOS fue agregado gota a gota, la relación másica de TEOS/P123 = 2 y la mezcla se agitó por 2 hrs. El gel sintetizado se transfiere a un contenedor de teflón sellado y se mantiene a 100 °C por 60 hr bajo condiciones estáticas producto final se filtra y se lava con agua destilada y se seca por 12 hr a 80°C. Las muestras sintetizadas son calcinadas a 550 °C durante 6 hrs en flujo de aire. La rampa de calcinación de 1°C/min.

A continuación se presenta un diagrama de flujo de la preparación del soporte  
*Figura 3.1:*



*Figura 3.1 Diagrama de flujo que representa el procedimiento de síntesis de SBA-15.*

### 3.2 Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación húmeda incipiente o seca, donde se usó ácido dodecatungstofosfórico hidratado (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.xH<sub>2</sub>O, Aldrich) como fuente ácida, ácido cloroplatínico hidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O, Aldrich) como precursor de Pt y fuente metálica del catalizador y como solvente metanol (CH<sub>4</sub>O, Sigma-Aldrich). La relación entre el solvente y el soporte fue de 10 ml por gramo de soporte. La masa de ácido requerida para obtener los distintos porcentajes (5, 10, 20, 30, 40 % p/p), mientras que para platino fue 1 % p/p.

Se pesaron 4g de soporte y, en un vaso de precipitado se agregó 40 ml de CH<sub>4</sub>O, luego se añadió al solvente la cantidad en gramos respectiva de heteropoliácido al catalizador a realizar y se mezcla hasta obtener la solución 1, la cual se cargó a un matraz de bola en el cual se añadieron los 4 g de SBA-15 y se disolvieron hasta homogeneidad rotapavor. El matraz se acopló a un rotavapor, empleando temperatura de 40 °C, por debajo de la temperatura de ebullición del solvente y a una revolución de 40 rpm por 3 h. El sólido obtenido fue secado por 12 h a 80 °C para luego ser calcinado a 300 °C por 2 h. De la misma manera fue impregnado el promotor metálico en una solución acuosa de ácido cloroplatínico hidratado (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.xH<sub>2</sub>O, Aldrich).

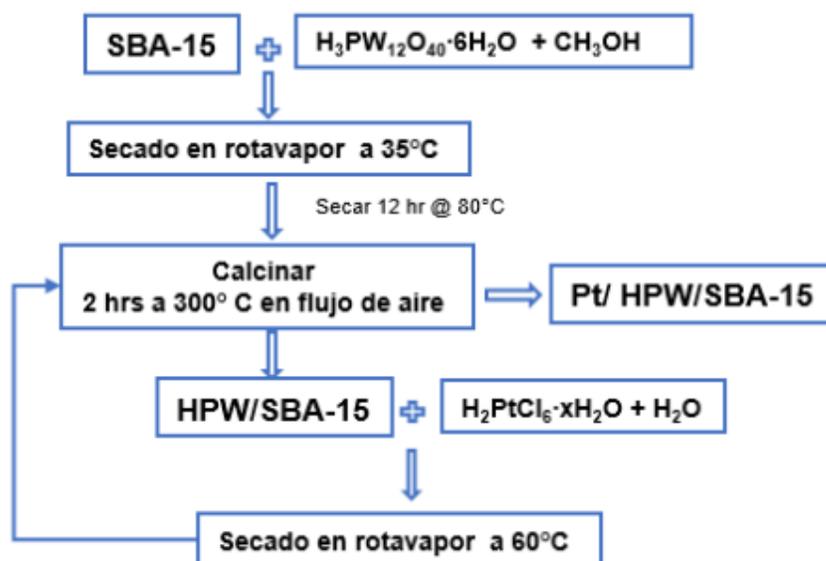


Figura 3.2 Diagrama de flujo que representa el procedimiento de síntesis de los catalizadores

En la *Tabla 3.1* y se muestran los catalizadores sintetizados de SBA-15, Además se establece una identificación abreviada para cada catalizador, la cual se empleará para simplificar su representación.

*Tabla 3.1. Nomenclatura de los catalizadores.*

<b>Catalizador</b>	<b>Identificación</b>
1% Pt/ 5% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SBA-15	<b>Pt/HPW/S5</b>
1%Pt/ 10% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SBA-15	<b>Pt/HPW/S10</b>
1% Pt/ 20% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SBA-15	<b>Pt/HPW/S20</b>
1% Pt/ 30% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SBA-15	<b>Pt/HPW/S30</b>
1% Pt/ 40% H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SBA-15	<b>Pt/HPW/S40</b>

### 3.3 Caracterización de los materiales

Se eligieron una serie de técnicas con el objetivo de encontrar información relacionada con la estructura, propiedades texturales, acidez. Entre las técnicas elegidas destacan la difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno (método BET), FTIR-adsorción de piridina.

#### 3.3.1 *Análisis térmico gravimétrico (ATG/ATD)*

El análisis térmico incluye un grupo de técnicas en las que se mide determinada propiedad física de un material y/o subproductos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada.

El análisis termogravimétrico ATG mide la variación porcentual en el peso de un material al ser sometido a un programa de calentamiento, variación que es producto de la pérdida o ganancia debida a cambios físicos y/o químicos que experimenta dicho material. En el análisis térmico diferencial (ADT) se mide la diferencia de la temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia mientras ambos son sometidos al mismo programa de temperaturas.

La muestra fresca de SBA-15 se calentó hasta 800 °C, usando una rampa de 10 °C/min. En una atmósfera de N<sub>2</sub>, para determinar la temperatura de calcinación que se deberá utilizar para el soporte SBA-15 sintetizado. Se utilizó un equipo Instrument Specialists Incorporated, modelo STAi 1000 con horno tubular y resolución en la microbalanza de 0.1 µg.

### *3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)*

Aunque esta técnica es ampliamente utilizada para la caracterización de catalizadores, el uso de esta técnica es indispensable para la caracterización de materiales SBA-15 debido a que a partir de los resultados obtenidos por esta se puede saber si se ha obtenido el arreglo hexagonal de mesoporos.

La difracción de rayos x es una técnica de gran utilidad en la caracterización de materiales mesoporos ya que permite detectar la presencia de un ordenamiento mesoscópico. Las señales de difracción se obtienen en forma de picos con una determinada posición, anchura y área. La técnica se basa en la ley de Bragg que permite calcular los espacios interplanares de las caras del material asociadas a los principales picos de difracción detectados.

Para el soporte SBA-15 el estudio se realizó en un difractómetro de rayos X marca Panalytical XPERT MRD para ángulo bajo con una velocidad de 0.15°/min de 0.5° a 10°. Mientras que para los catalizadores se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 realizando el barrido de 10 a 70° con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 1 grados/min.

### *3.3.3 Fisisorción de Nitrógeno*

El conocimiento de las propiedades texturales en catálisis heterogénea juega un papel muy importante para el desarrollo de procesos catalíticos. El método que es más ampliamente utilizado en el estudio de estas propiedades se basa en la fisisorción de gases. La relación entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas a una

temperatura constante es conocida como isoterma de adsorción. La mayoría de las isotermas resultantes de la adsorción física pueden ser agrupadas en cinco tipos, dicha clasificación es comúnmente conocida como la clasificación de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT).

El método rutinariamente utilizado en estudios catalíticos para la determinación del área superficial, es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (1938). Conocido comúnmente como el método BET. En esencia, las isotermas de adsorción de Langmuir son extendidas a adsorciones multicapas. Como en la aproximación de Langmuir, para la primera capa, la velocidad de evaporación es considerada igual a la velocidad de condensación. Para capas superiores la velocidad de adsorción es considerada proporcional a la fracción de sitios vacantes presentes en las capas inferiores. La velocidad de desorción es considerada proporcional a la cantidad adsorbida en dicha capa.

El área superficial, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro de las muestras se midieron en un equipo Micromeritics modelo ASAP 2405 usando baja temperatura para las isotermas adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Antes de la medición, se hizo un tratamiento a 300 °C por 14 h para la desgasificación de la muestra, la presión del sistema no debe pasar de 0.2 Torr. Después se analizó con N<sub>2</sub> a 77 K. El área superficial y el volumen del poro se calculan a partir de las isotermas mediante el uso del método de multipunto de Brunauer-Emmett-Teller (BET) basado en los datos de adsorción en el rango presión parcial (P/P<sub>0</sub>) de 0.01 a 1. El valor de 0.162 nm<sup>2</sup> se tomó de la sección transversal de la molécula de N<sub>2</sub> físicamente adsorbida. El diámetro de poro se determinó usando el método BJH.

### ***3.3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)***

Para poder analizar la muestra en el Microscopio Electrónico de Transmisión, se debe tener una preparación previa a su análisis. Se elabora ocupando una mínima cantidad (cogiendo la muestra con la punta de una espátula) y se agrega a un mortero que contenga 10 ml de alcohol isopropílico. La solución obtenida se debe triturar hasta la

homogeneidad, reduciendo el tamaño de partícula y obteniéndose una suspensión turbia. Con una pipeta Pasteur se extrae una mínima cantidad de la solución homogénea y turbia y se agrega a un vial de vidrio, para que haya una mejor dispersión de partículas de la solución de la muestra a analizar en el MET, se debe someter a un equipo de ultrasónico, el cual rompe los aglomerados de partículas, en este se mantiene durante 5 minutos. La solución obtenida se extrae con la pipeta y se agregan 1 o 2 gotas en una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro, ya estando en ésta se procede al secado de la solución de aproximadamente 5 minutos. Luego se procede a analizar la muestra en el Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL modelo JEM-2100 con un haz de corriente en el rango de 107-102  $\mu$ A y un voltaje de 200 kV, la resolución del equipo llega hasta 0.1 nm.

#### ***3.3.4 Espectroscopia FTIR - adsorción de piridina***

La termo-desorción de piridina y el uso de espectroscopia infrarroja, es un poderoso método para estudiar la acidez de la superficie de sólidos. Con esta técnica la cantidad de sitios ácidos de Brönsted y Lewis pueden ser distinguidos. La piridina al adsorberse en los sitios ácidos de Lewis muestra unas bandas a 1450 y unas bandas bien definidas a 1540  $\text{cm}^{-1}$  para los sitios en donde la piridina se ha adsorbido en los sitios ácidos de Brönsted. La fuerza de la acidez es estimada por la temperatura necesaria para la desorción. La espectroscopia infrarroja es una técnica que se basa en las vibraciones de los átomos de una molécula. Comúnmente un espectro de infrarrojo es obtenido por el paso de una radiación de infrarrojo a través de una muestra y determinando la fracción de la radiación incidente es adsorbida en un valor de energía particular. La energía en la cual un pico en un espectro aparece corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Para evaluar y analizar los tipos de sitios ácidos, se realizaron en las muestras la adsorción de piridina en un Espectrómetro de Transformada de Fourier Infrarrojo Nicolet Magna IR 560 en un intervalo de temperatura de 50 a 300 °C. Antes de la adsorción de piridina, las muestras en vacío se calentaron a 300 °C, con el fin de

eliminar el agua adsorbida o impurezas en la superficie y se enfriaron a la temperatura ambiente. Después, la pastilla sólida (15-30 mg) se expone a piridina (50  $\mu$ L de piridina líquida). La adsorción de piridina se realizó hasta llegar a la saturación y el exceso fue eliminado al vacío. Los espectros fueron obtenidos para la desorción de la piridina a 50, 100, 200 y 300 °C.

### 3.4 Evaluación Catalítica

La reacción de isomerización de n-heptano se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo con flujo descendente en presencia de H<sub>2</sub> a condiciones atmosféricas. Se cargaron 200 mg de catalizador al reactor. El n-heptano líquido se introdujo en un saturador, en el que, se pasó una corriente de hidrógeno (99.9 %) la cual burbujeaba al líquido y la corriente de gas obtenida (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> + H<sub>2</sub>) se paso al reactor con una velocidad de flujo de 30 ml/min.

La temperatura de reacción fue variada de 200 a 450 °C con un sistema de control de temperatura programada y con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La temperatura de la línea y bypass se fijó a 40 °C, temperatura a la cual se puede mantener en fase gaseosa los reactivos y productos.

Antes de la reacción, los catalizadores recibieron un pretratamiento a 350 °C durante 2 h utilizando hidrógeno, con flujo de 30 ml/min, con el fin de reducir el óxido de platino y activar el Pt metálico. El esquema del sistema del microreactor se ilustra en la *Figura 3.3*.

Los productos se analizaron utilizando un Cromatógrafo de Gases GC Varian 3800 equipado con un detector de ionización de flama (FID) empleando una temperatura de 150 °C, una columna capilar no polar Heliflex® AT™-1 No. 13638, 30 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m (longitud, diámetro interno, espesor de fase estacionaria 100% dimetilpolisiloxano, respectivamente) que se mantendrá a 40 °C, un inyector "Split-Splitless" cuya temperatura se estableció a 120 °C. Los flujos de la columna, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y aire, se fijaron a partir del manual de operación a 30, 30 y 350 ml/min, respectivamente

y la presión se ajustó a 6psi. Los reactivos empleados en la reacción fueron n-heptano (Sigma-Aldrich) 99.5 % e hidrogeno cromatográfico Praxair 99.9 %.

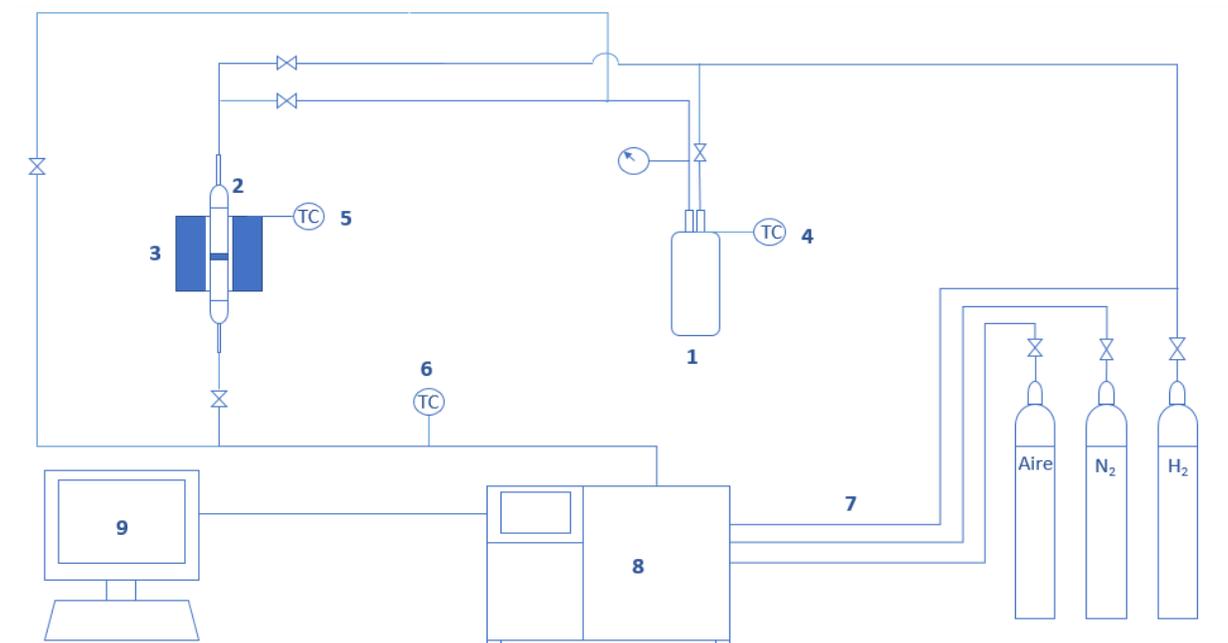


Figura 3.3. Representación esquemática del sistema de evaluación catalítica de n-heptano. El sistema está conformado por 1) Saturador , 2) Microreactor, 3) Horno, 4) Control de temperatura del saturador, 5) Control de temperatura del Horno, 6) Control de Temperatura de la línea de reacción, 7) Gases: N<sub>2</sub> como gas acarreador, Aire e H<sub>2</sub> como gases para el detector y este último gas como reactivo para la reacción, 8) Cromatógrafo de Gases y 9) Equipo Software.

### 3.4.1. Cálculo de conversiones y selectividad.

La conversión de n-heptano es determinada mediante la relación que existe entre el número de moles producidos y el número de moles alimentados la cual se define empleando la siguiente ecuación:

$$C_{n\text{-heptano}} = \frac{M_{n\text{-heptano entrada}} - M_{n\text{-heptano salida}}}{M_{n\text{-heptano entrada}}} * 100\%$$

Donde,  $M_{n\text{-heptano entrada}}$  es el número de moles de n-C<sub>7</sub> a la entrada y  $M_{n\text{-heptano salida}}$  es el número de moles de la corriente de salida de los productos del heptano.

La selectividad de la reacción hacia un producto i ( $S_i$ ) está dada por la relación de moles del producto obtenido entre el número de moles del reactivo limitante transformado, lo anterior se define con la ecuación:

$$S_i = \frac{M_i}{\sum(\text{sumatoria del numero de moles de los productos totales})} * 100\%$$

Donde  $M_i$  es el número de moles del producto i.

# Capítulo 4

## Análisis y Discusión De Resultados

Este capítulo se divide en las siguientes tres secciones: En la primera se presentan los resultados experimentales obtenidos a partir de las técnicas de adsorción de  $N_2$ , DRX, TGA y FTIR para el SBA-15, mediante la adsorción isotérmica de  $N_2$  se calcularon algunos parámetros estructurales del sólido SBA-15 tales como: área superficial, tamaño de poro, volumen de micro y mesoporos y dimensión fractal de la superficie. En la segunda parte, se muestran los resultados de la caracterización de los catalizadores. En la Tercera parte se describen las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis del soporte y de los catalizadores. Por último, se presenta la parte experimental que concierne a la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados.

## 4.1 Caracterización del soporte SBA-15

### 4.1.1 TGA/DTA de muestra no calcinada del soporte SBA-15

En la *Figura 4.1*, se presenta el análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencia (DTA) del material SBA-15, en un intervalo de 25 a 800 °C, con una rampa de 5 °C/min, en atmosfera de N<sub>2</sub>. Con el análisis termogravimétrico, en el intervalo de 25 a 150 °C tiene lugar la evaporación de agua fisisorbida presente en el sólido, y un segundo intervalo de 175 a 550 °C, atribuido a la eliminación del Pluronic P123, indicio que el surfactante ha sido extraído. Sin embargo, también ha ocurrido el proceso de condensación de grupos silanoles, para formar grupos siloxano. En cuanto al análisis térmico diferencial se presenta una señal endotérmica 175 °C correspondiente al cambio de peso debido a que a esa temperatura la materia orgánica (surfactante) contenida en el material empieza a eliminarse, este cambio finaliza hasta casi los 550 °C que es cuando la señal TGA regresa a la línea base. La pérdida total de peso en el material, oscila alrededor del 40%, correspondiente a la eliminación de agua fisisorbida (2 %) y al Pluronic P123 (38%).

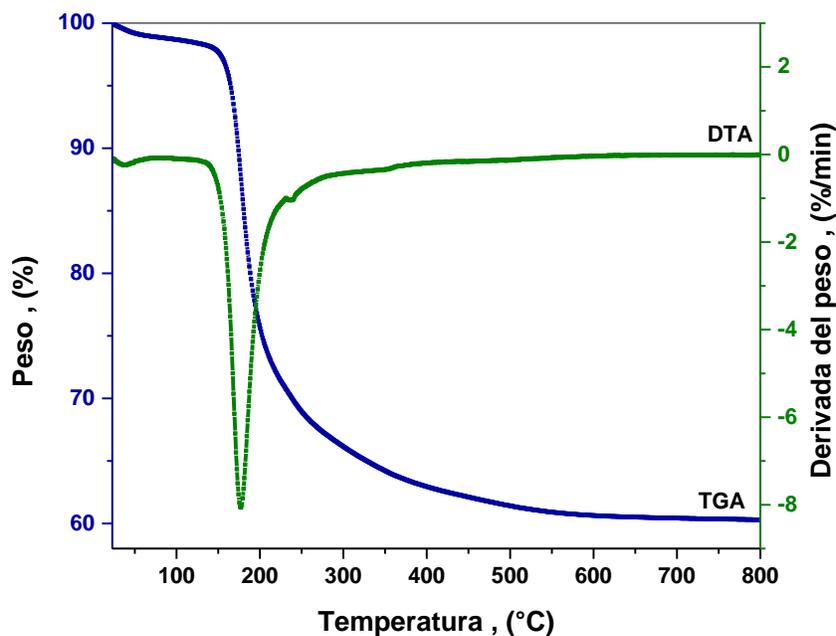


Figura 4.1. TGA/DTA del material SBA-15

#### 4.1.2 Espectroscopia infrarrojo

El análisis de espectroscopia infrarroja para material mesoporoso, muestra las bandas características de los enlaces Si-O-Si: las bandas alrededor de 1220, 1070 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a los modos de estiramiento asimétricos y en 794 cm<sup>-1</sup> la banda asignada al modo de estiramiento simétrico. En el estiramiento simétrico (symmetrical stretching, *ss*) el átomo de O a lo largo de la línea que divide al eje formado por los dos átomos de Si (~800 cm<sup>-1</sup>). La banda restante y su hombro con mayor intensidad se deben al movimiento asimétrico de estiramiento (asymmetrical stretch, *as*) en el que el átomo de O se mueve hacia atrás y hacia delante a lo largo de una línea paralela al eje que une los dos átomos de Si [59]. Mientras que la banda a 980 cm<sup>-1</sup> pertenece a los grupos silanol en la superficie. En la *Figura 4.2*, se pueden observar estas bandas correspondientes.

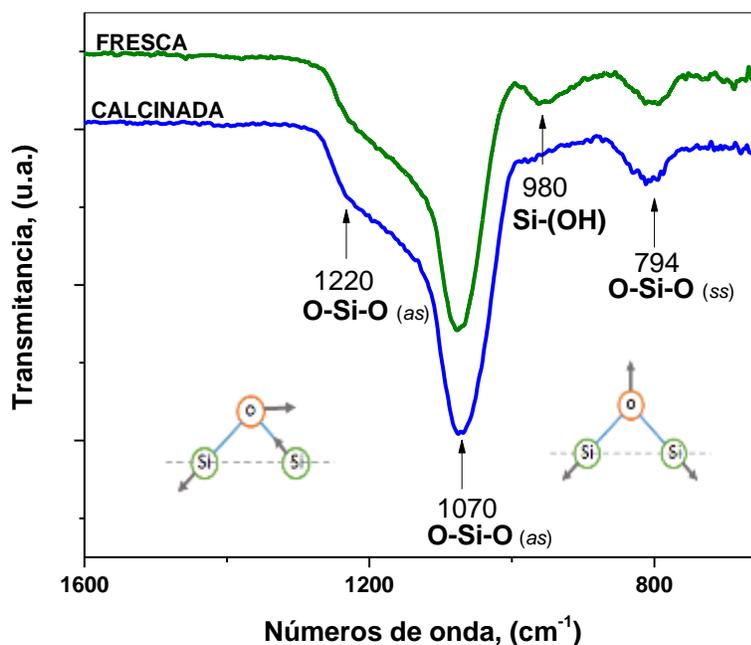
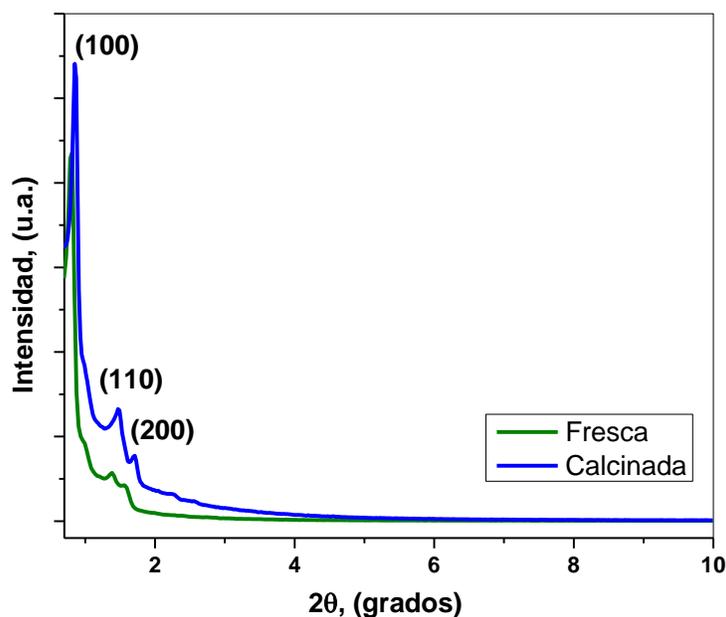


Figura 4.2. Espectros IR del sólido SBA-15 sin calcinar y calcinado a 550°C

### 4.1.3 XRD del soporte SBA-15

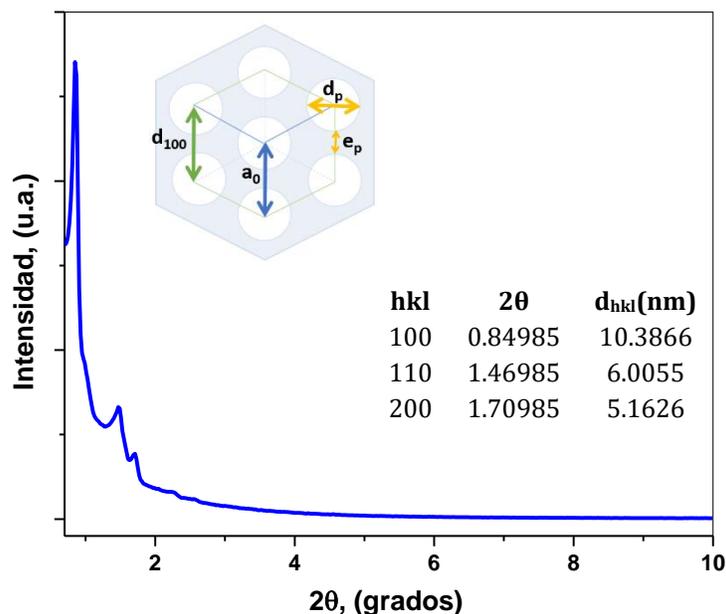
Para corroborar que el material presente la estructura mesoporosa hexagonal, característica de sólidos SBA-15, se realizó un estudio de difracción de rayos X. En este material, la disposición regular de los poros produce reflexiones que se manifiestan como señales a bajos ángulos de difracción. Los difractogramas de rayos X para el material tipo SBA-15, sin calcinar y calcinado a 550 °C (fresco y calcinado) se presentan en la *Figura 4.3*, donde los patrones de DRX son característicos de una estructura hexagonal en 2D con alto grado de ordenamiento, perteneciente al grupo espacial p6m.



*Figura 4.3. Difractogramas de SBA-15 muestra fresca y calcinada.*

En los difractogramas mostrados, en ambos materiales se aprecia un pico de elevada intensidad y otros dos picos de menor intensidad. Para el material calcinado a 550 °C, el pico más intenso aparece a un ángulo de 0.84°, mientras que los otros dos picos aparecen a 1.46 y 1.70°. Estas reflexiones están asociadas a las familias de los planos de refracción (100), (110) y (200) respectivamente. La presencia de estos picos indica la regularidad del arreglo hexagonal de poros cilíndricos.

En la *Figura 4.4*, se muestran los resultados de la distancia entre los planos de la red cristalina ( $d_{hkl}$ ) calculada a través de la ecuación de la ley de Bragg.



*Figura 4.4.* Difractogramas de DRX para el material SBA-15, calcinado 550 °C: plano (100), cálculos en los planos (100, 110 y 200).

En la *Tabla 4.1*, mediante la ley de Bragg, se realizó el cálculo de la distancia interplanar en la dirección cristalográfica (100), calculándose a partir de ella el valor de la celda unidad  $a_0$ , que representa la distancia entre los centros de dos poros contiguos en esa dirección, utilizando la ecuación  $a_0 = (2d_{100}/\sqrt{3})$ . El espesor de la pared entre poros contiguos, calculado con la ecuación:  $d_p = a_0 - e_p$ , donde  $d_p$  es obtenido a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno.

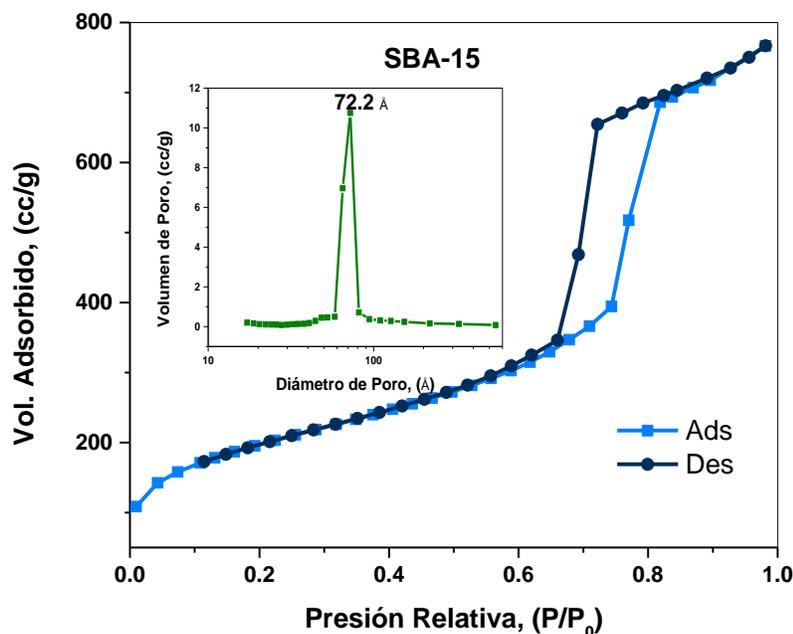
*Tabla 4.1.* Parámetros obtenidos mediante DRX para el sólido SBA-15 calcinado.

Muestra	$d_{100}$ (nm)	$a_0$ (nm)	$d_p$ (nm)	$e_p$ (nm)
SBA-15	10.3866	11.9934	6.5	5.49

#### 4.1.4 Fisisorción de N<sub>2</sub> del soporte SBA-15

Ya se ha estudiado la eficiente eliminación del tensoactivo y la identificación de grupos funcionales en materiales SBA-15, sin embargo, el área superficial específica y el diámetro de poros, también son parámetros importantes en este tipo de materiales y es el estudio que a continuación se presenta.

La isoterma de adsorción y desorción para el material mesoporoso se presenta en la *Figura 4.5*. Se observa que se trata de una isoterma del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, propia de los materiales mesoporos. Conforme incrementa la presión relativa las isotermas muestran una inflexión en el intervalo de  $p/p_0$  de 0.6 a 0.8, característica de la condensación capilar de los mesoporos uniformes.



*Figura 4.5. Isoterma de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de SBA-15.*

En cuanto a la distribución de tamaño de poro esta es homogénea y centrada en un valor de 72.2 Å de diámetro de poro. En la *Tabla 4.2*. Se presentan las propiedades texturales del material SBA-15. La posibilidad de impregnar este material viene dada por el elevado volumen de poro, que permite la introducción de moléculas de gran

tamaño en el interior del sólido mesoporoso. El elevado valor de área específica facilita el anclaje de moléculas en las paredes internas del SBA-15 mediante interacción física o química.

Tabla 4.2. Propiedades texturales del material mesoporoso.

Catalizador	ASE <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)*	D <sub>BJH</sub> (nm)**	V (cm <sup>3</sup> /g)*	Dist. tam. de poro (Å)
SBA-15	715	6.5	1.15	72.2

#### 4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión de SBA-15

La Figura 4.6 presenta una serie de micrografías pertenecen al soporte calcinado a 550°C con diferentes ampliaciones en el que se puede apreciar la presencia de la estructura hexagonal, característica de los materiales SBA-15

Los estudios TEM permitieron obtener los siguientes resultados: se observó el arreglo hexagonal de poros reportado para estos sólidos, con un diámetro entre 60 Å y 100 Å. La distancia entre dos centros consecutivos de los poros, equivalente a la distancia interplanar estimada de las imágenes de TEM, es de aproximadamente 100 Å. Este valor concuerda con el determinado por DRX para el mismo sólido.

Sin embargo, los análisis de TEM permitieron observar el arreglo hexagonal típico de los sólidos SBA-15 (Figura 4.6), así como la forma hexagonal de los poros, notándose el espesor de sus paredes. Se determinó un diámetro promedio de poro de 10 nm.

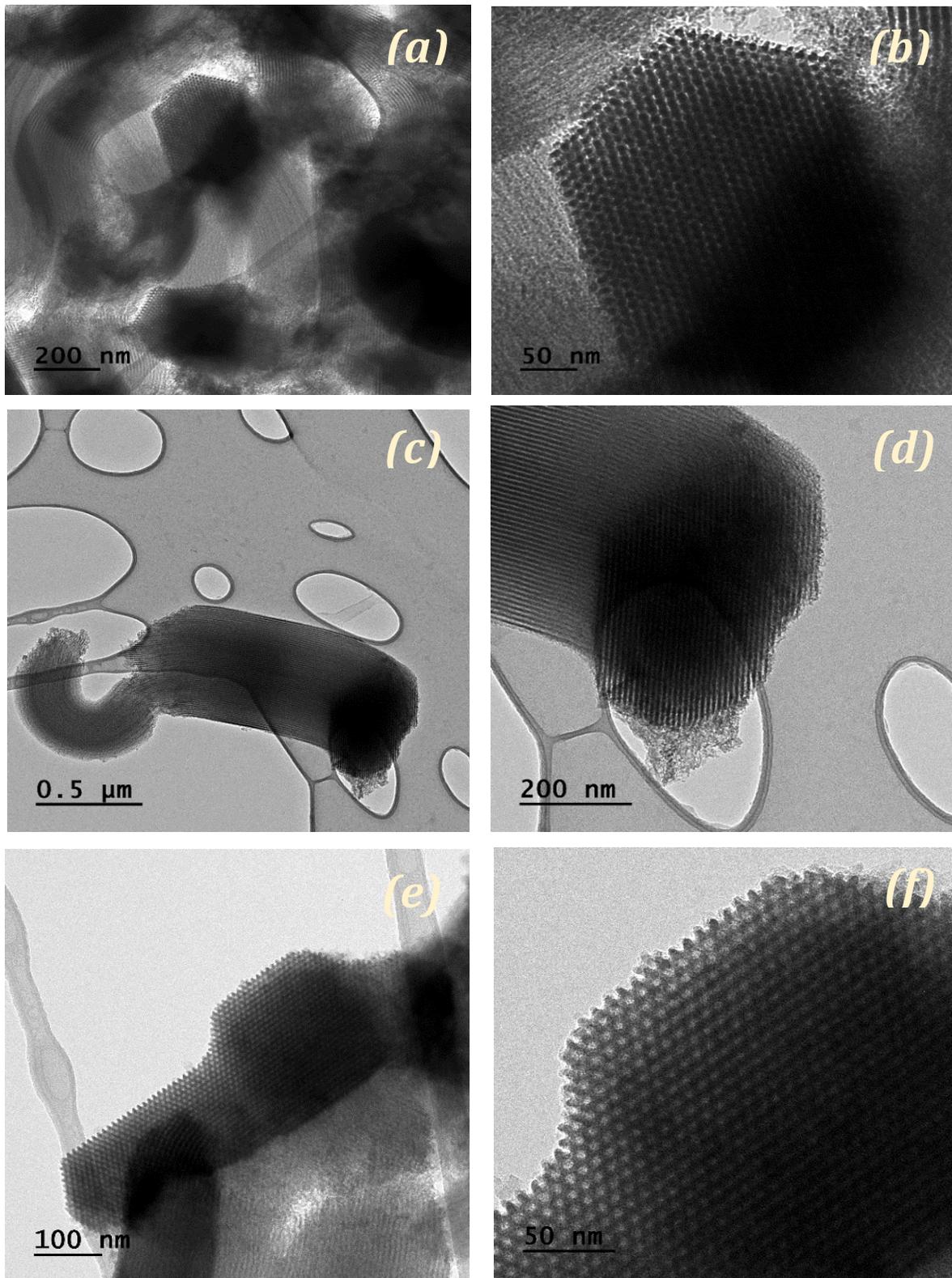
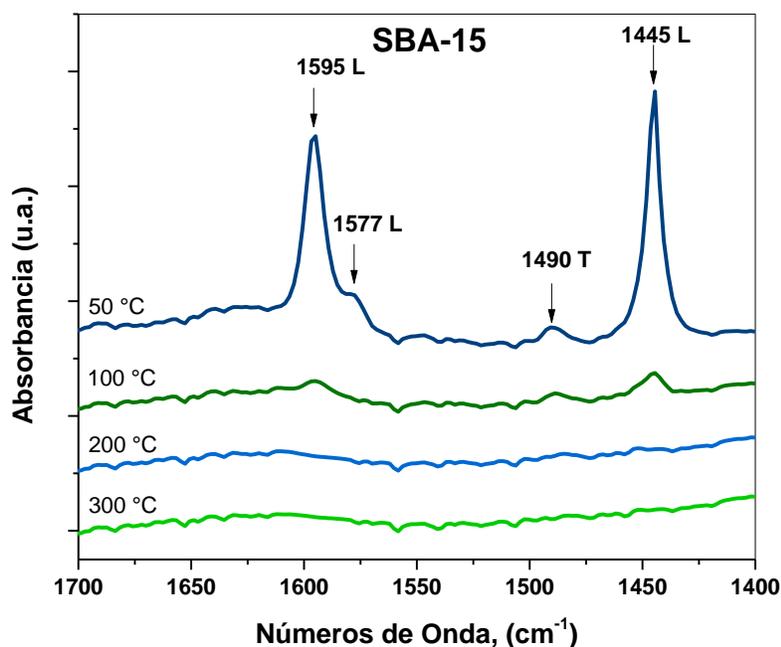


Figura 4.6. Micrografías de la silica mesoporosa SBA-15.

#### 4.1.5 Adsorción-desorción de piridina de SBA-15

La acidez superficial es muy importante en la reacción de isomerización ya que los sitios ácidos favorecen la formación de isómeros. Esta prueba se realizó primeramente al soporte SBA-15. En la *Figura 4.7*, se aprecian unos picos más intensos a 50 ° C y conforme aumenta la temperatura el pico va perdiendo intensidad. Los picos que se observan en el espectro representan sitios ácidos de Lewis (L) en 1145,1577 y 1595 cm<sup>-1</sup>. En la superficie de la SBA-15 únicamente existen sitios ácidos de Lewis ya que los picos para los sitios ácidos de Brönsted ya que los picos para este tipo de acidez se encuentran en 1540 y 1640 cm<sup>-1</sup>. El resultado indica que es necesario mejorar la acidez superficial de la SBA-15 para que este pueda ser usado de en la reacción de isomerización.



*Figura 4.7. Espectro FTIR de adsorción de piridina de SBA-15.*

En la siguiente tabla se muestra la acidez total del soporte, como se observa en la *Tabla 4.3*, la acidez de Brönsted está en ceros debido que esta no está presente, mientras que

la acidez de Lewis se presenta en mayor concentración a la temperatura de 50°C, lo que indica que estos sitios no se ven favorecidos a temperaturas altas.

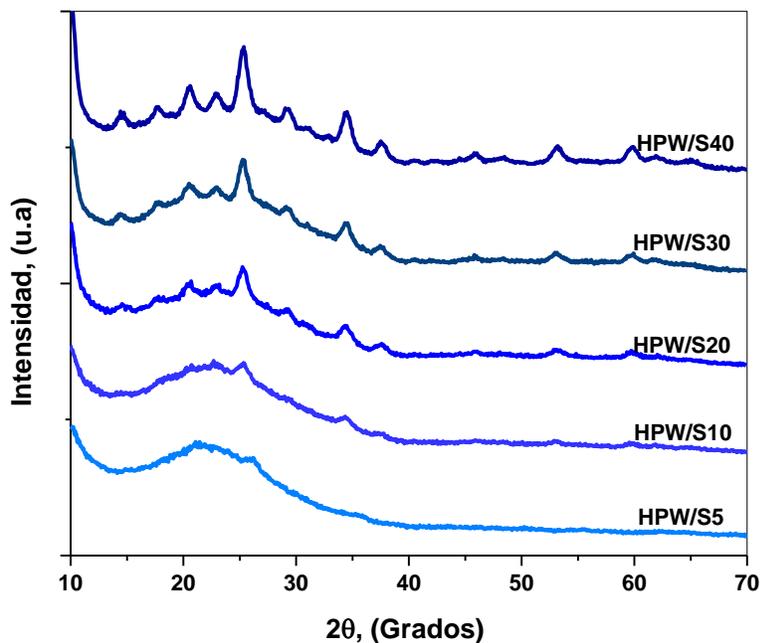
*Tabla 4.3. Acidez superficial de SBA-15*

<b>Temp</b>	<b>Bronsted (<math>\mu</math>moles/g)</b>	<b>Lewis (<math>\mu</math>moles/g)</b>	<b>ACIDEZ TOTAL (<math>\mu</math>moles/g)</b>
50	0	637	637
100	0	89	89
200	0	9	9
300	0	2	2

## 4.2 Caracterización del soporte SBA-15

### 4.2.1 DRX de catalizadores HPW/SBA-15

Al soporte calcinado se le impregno heteropoliácido de tungsteno en diferentes porcentajes en peso (10-40%), La *Figura 4.8* muestra los patrones de DRX del mesoporoso SBA-15 impregnado, claramente se observa como a medida que aumenta la cantidad del heteropoliácido soportado, se muestran más picos estrechos, siendo el patrón característico, siendo el patrón característico de la estructura cubica cristalina del heteropoliácido [60]. La presencia de estas sugiere que la fase soportada sobre el mesoporoso, pudieran estar formando aglomeraciones que puedan inducir la cristalización, lo que podría traer como consecuencia una baja dispersión de la fase activa.



*Figura 4.8. Diffractograma de heteropoliácido soportado en SBA-15.*

#### 4.2.2 Fisorción de N<sub>2</sub> de catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15

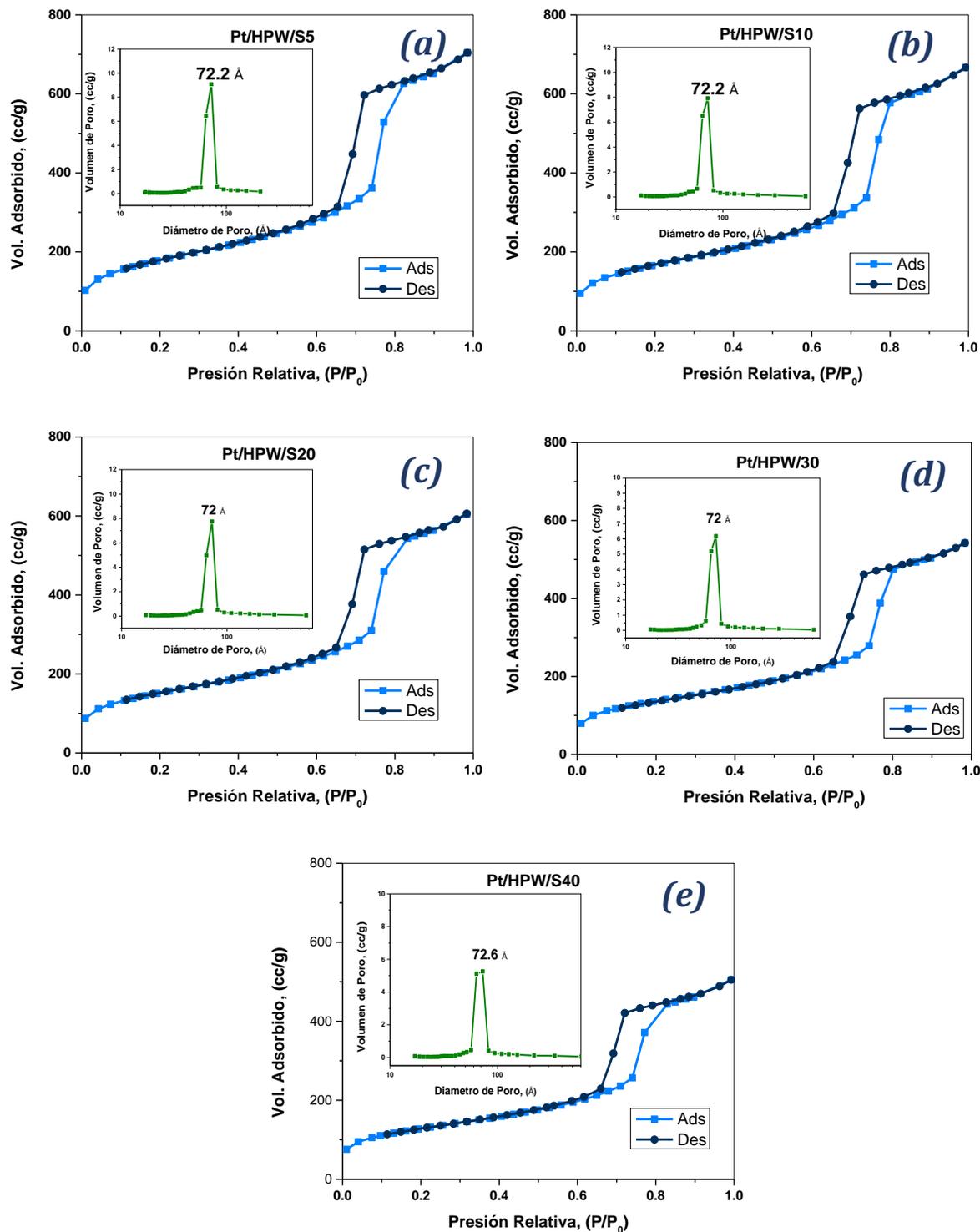


Figura 4.9. Isothermas de N<sub>2</sub> y distribución de tamaño de poro de catalizadores. (a)Pt/HPW/S5, (b)Pt/HPW/S10, (c)Pt/HPW/S20, (d)Pt/HPW/S30 y (e)Pt/HPW/S30.

En la *Figura 4.9*, se muestran las isotermas de adsorción y desorción N<sub>2</sub>, así como la distribución de tamaño de poro de los catalizadores. Se observa que desde el catalizador con menor al mayor porcentaje en peso de HPW impregnado muestran una isoterma tipo IV, Lo que indica que el proceso de impregnación no afectó o modificó la estructura del soporte. Además de que todas muestran un salto muy definido lo que indica un buen ordenamiento mesoporoso de los materiales

La *Tabla 4.4* resumen los datos más importantes de las isotermas y las distribuciones de tamaño de poro mostradas en la *Figura 4.9* Se observa que el área superficial específica va disminuyendo conforme aumenta el % peso del ácido dodecatungstosfosfórico, esto se atribuye, que el heteropoliácido se incorpora en los poros, tapándolos y haciendo que el área disminuya.

*Tabla 4.4. Valores texturales de sólidos sintetizados.*

<b>Catalizador</b>	<b>ASE<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)*</b>	<b>D<sub>BJH</sub> (nm)**</b>	<b>V (cm<sup>3</sup>/g)*</b>	<b>Dist. tam. de poro (Å)</b>
<b>Pt/HPW/S5</b>	645	6.5	1.05	71.6
<b>Pt/HPW/S10</b>	601	6.6	0.99	72.2
<b>Pt/HPW/S20</b>	547	6.6	0.91	72
<b>Pt/HPW/S30</b>	493	6.6	0.82	72.6
<b>Pt/HPW/S40</b>	459	6.5	0.75	72

\* El área superficial y el volumen del poro son calculados mediante la ec. de BET. \*\*La distribución de tamaño de poro se calcula mediante el método de BJH basada en la ec. de Kelvin.

4.2.3 TEM de catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15

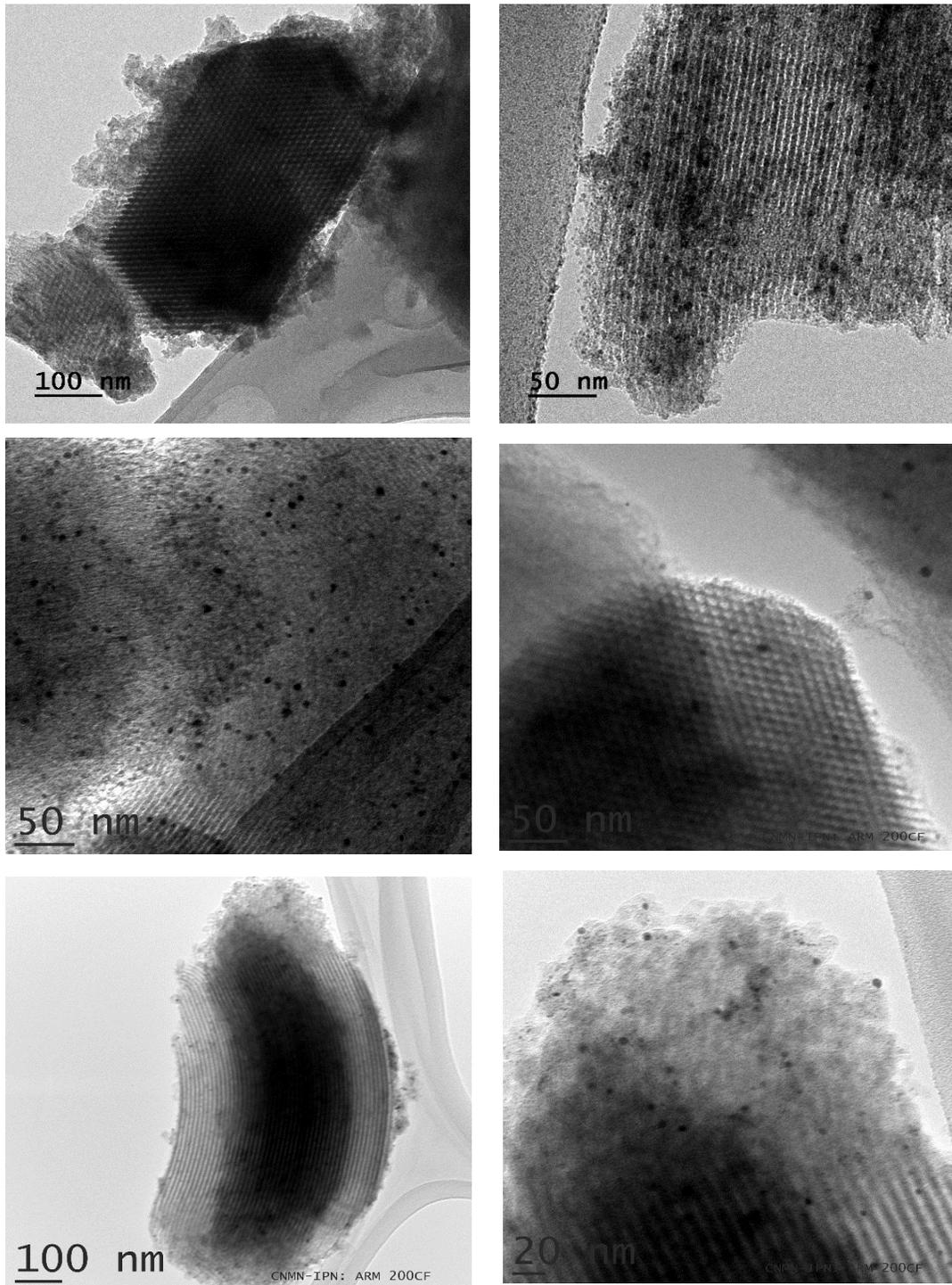


Figura 4.10. Micrografías de catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

La *Figura 4.10* presenta las micrografías que pertenecen a los catalizadores calcinados a 300 °C, en las cuales se pueden observar aún la presencia de la estructura hexagonal, característica de los materiales SBA-15, asimismo, en algunas micrografías, se observan algunos puntos oscuros, los cuales podrían pertenecer a partículas del óxido de platino formado por la sal precursora del mismo metal, las manchas oscuras más protuberantes se atribuye a la distribución del ácido dodecatungstofosfórico sobre la superficie del soporte.

#### **4.2.4 Adsorción-desorción de piridina de catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15**

La *Figura 4-11* muestra los espectros FTIR con desorción de piridina de los catalizadores a diferentes temperaturas. Se observan las bandas más prolongadas que las del soporte, además, se visualiza que los sitios ácidos de Brønsted se logran distinguir, pero no lo suficiente comparadas a los sitios de Lewis.

La presencia de los sitios ácidos de Brønsted en la *Figura 4.11* se debe a la incorporación del heteropoliácido, el cual es un ácido de protones complejos que cuenta con una acidez Brønsted relativamente alta. Así mismo, la densidad de los sitios ácidos de Lewis decrece significativamente cuando el contenido de hetepoliácido se aproxima a la saturación superficial, disminuyendo gradualmente.

La elevación de los sitios ácidos de Brønsted es necesaria para la reacción de interés, ya que ayuda a protonar y desprotonar los iones carbenio que se forman en el transcurso de la reacción, los cuales se transforman en alquenos que a su paso por el sitio metálico, se forman en el isoalcano correspondiente. En los espectros se visualiza que conforme va incrementando la temperatura, hasta 300 °C (temperatura límite debido a que es la temperatura de calcinación del catalizador), se van perdiendo los sitios ácidos, siendo más notoria la pérdida de los de Lewis. Se observa que a 300 °C las bandas pertenecientes a los sitios de Brønsted son más activas que los de Lewis, esto es una ventaja, debido a que los catalizadores se evalúan en el intervalo de temperatura de

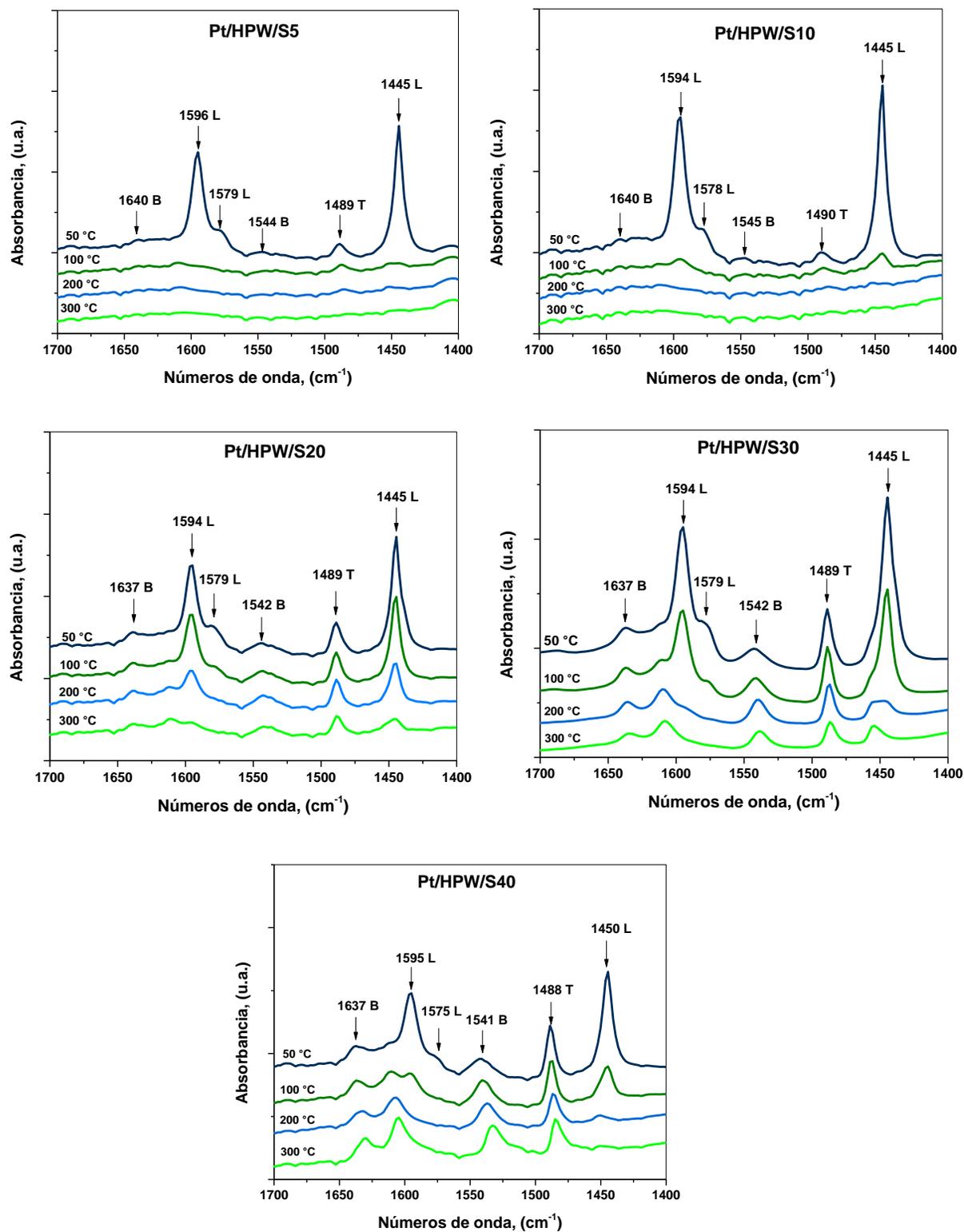


Figura 4.11. Espectro FTIR de adsorción de piridina de los catalizadores.

reacción de 200 a 350 °C, por lo que podrán seguir siendo activos. La *Tabla 4-6* muestra la cuantificación de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis.

*Tabla 4.5. Cuantificación de sitios ácidos Brönsted, Lewis y Totales.*

	<b>Temp</b>	<b>Brönsted (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>Lewis (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>	<b>ACIDEZ TOTAL (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>
<b>Pt/HPW/S5</b>	50	<b>38</b>	<b>1162</b>	<b>1200</b>
	100	<b>26</b>	<b>145</b>	<b>171</b>
	200	<b>22</b>	<b>25</b>	<b>47</b>
	300	<b>23</b>	<b>10</b>	<b>33</b>
<b>Pt/HPW/S10</b>	50	<b>37</b>	<b>1374</b>	<b>1370</b>
	100	<b>17</b>	<b>68</b>	<b>85</b>
	200	<b>17</b>	<b>21</b>	<b>38</b>
	300	<b>25</b>	<b>2</b>	<b>25</b>
<b>Pt/HPW/S20</b>	50	<b>196</b>	<b>1174</b>	<b>1411</b>
	100	<b>213</b>	<b>821</b>	<b>1034</b>
	200	<b>230</b>	<b>442</b>	<b>672</b>
	300	<b>181</b>	<b>158</b>	<b>339</b>
<b>Pt/HPW/S30</b>	50	<b>159</b>	<b>1398</b>	<b>1557</b>
	100	<b>198</b>	<b>829</b>	<b>1027</b>
	200	<b>187</b>	<b>201</b>	<b>388</b>
	300	<b>120</b>	<b>110</b>	<b>230</b>
<b>Pt/HPW/S40</b>	50	<b>183</b>	<b>637</b>	<b>820</b>
	100	<b>231</b>	<b>226</b>	<b>457</b>
	200	<b>200</b>	<b>17</b>	<b>217</b>
	300	<b>170</b>	<b>7</b>	<b>177</b>

#### 4.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo de catalizadores

La Figura 4-12 presenta los espectros de IR donde se pueden observar las cuatro bandas correspondientes a las vibraciones del heteropolianión, estos se obtuvieron a partir de una sustracción entre el espectro del soporte con cada uno de los espectros de los catalizadores obtenidos por dicha técnica y con esto se pudo obtener las bandas características de los enlaces de la estructura primaria del ion Keggin, la cual se encuentra presente en el catalizador. Dicha estructura se distingue por cuatro tipos de átomos de oxígeno, P - O<sub>a</sub> - W, W - O<sub>b</sub> - W, W - O<sub>c</sub> - W y W = O<sub>d</sub>.

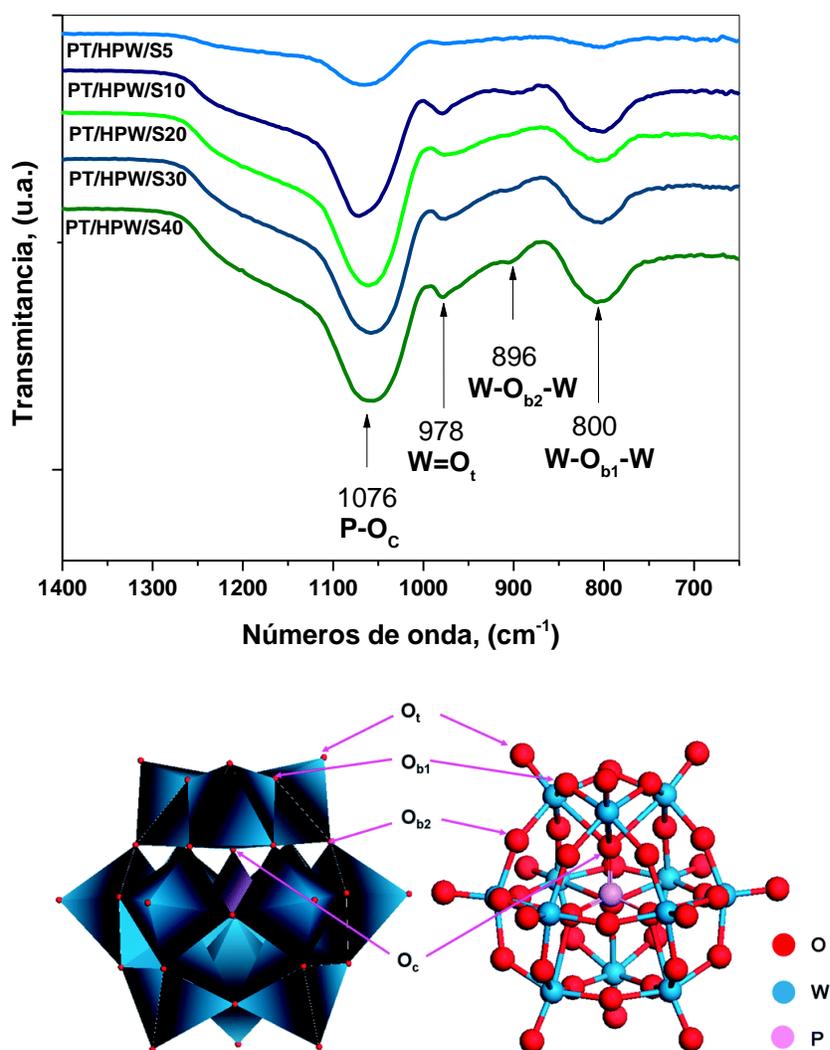


Figura 4.12. Espectro IR de catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15.

### 4.3. Evaluación catalítica

Para la evaluación de las propiedades catalíticas de los materiales mesoporosos mediante la reacción hidroisomerización de n-heptano, se emplearon 200 mg de catalizador con un tamaño de partícula malla 100. La reacción se llevó a cabo en un intervalo de 200-400°C con incrementos de 20°C. Todos los catalizadores fueron evaluados a las mismas condiciones de operación de equipo. Con la finalidad de obtener la función metálica los catalizadores fueron reducidos con H<sub>2</sub> antes de iniciar la reacción con un flujo de 30 ml/min de H<sub>2</sub> durante 2 hrs a 350°C.

#### 4.3.1 Determinación del tiempo de retención de los isómeros de n-Heptano

Para la identificación de los isómeros de n-heptano que se podrían esperar de la evaluación catalítica, se realizaron pruebas con estándares comerciales y se inyectaron volúmenes de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1µL de cada estándar. Las condiciones del manejo del cromatógrafo de gases se mencionan en la sección 3.4. Se realizó un promedio de estos tiempos de retención mismos que se muestran en la *Tabla 4.7*

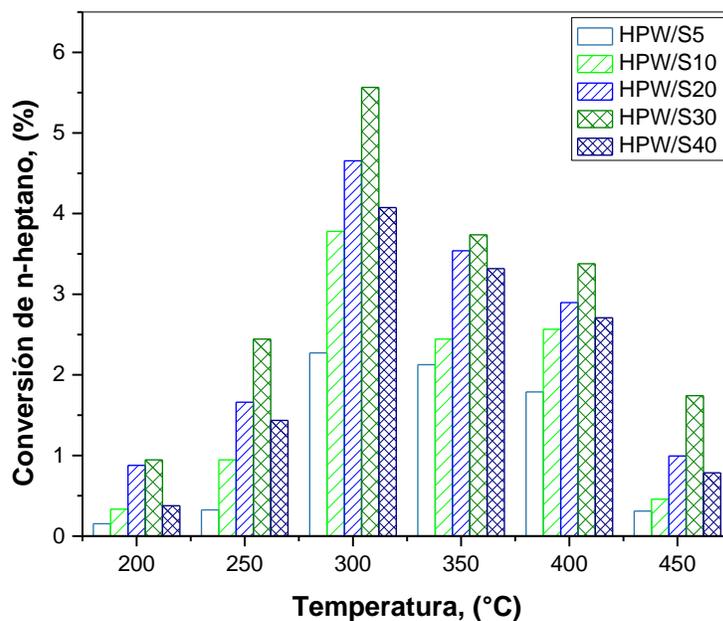
*Tabla 4.6. Tiempos de retención promedio.*

<b>Componentes</b>	<b>Identificación</b>	<b>Tiempo de retención promedio ( min)</b>
n-heptano	<b>n-C7</b>	3.89
3-metilhexano	<b>3MH</b>	3.79
2,3-dimetilpentano	<b>23DMP</b>	3.73
2-metilhexano	<b>2MH</b>	3.60
3,3-dimetilpentano	<b>33DMP</b>	3.44
2,2,3-trimetilbutano	<b>223TMB</b>	3.31
2,4-dimetilpentano	<b>24DMP</b>	3.21
2,2-dimetilpentano	<b>22DMP</b>	3.12

### 4.3.2 Conversión de n-Heptano

#### 4.3.2.1. Materiales HPW/SBA-15

Los materiales preparados por impregnación de HPW en el soporte fueron evaluados en la reacción de isomerización de n-heptano. Los resultados de la actividad catalítica se presentan en la *Figura 4.13*. Con respecto a la temperatura de reacción, se observa que la actividad aumenta al incrementar la temperatura de reacción. Estos resultados concuerdan con los reportados, con respecto a la temperatura de reacción, los cuales reportaron que la actividad catalítica de este tipo de sistemas disminuye al aumentar la temperatura de reacción.



*Figura 4.13. Conversión de n-Heptano con catalizadores H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 en función de la temperatura*

#### 4.3.2.1. Materiales Pt/HPW/SBA-15

La Figura 4.14, presenta la actividad catalítica de los catalizadores impregnados con Pt. La conversión es mayor a la observada en los materiales sin fase metálica. Los catalizadores que no contienen metal, presentan conversiones inferiores al 6% y al adicionar la fase metálica se puede notar que la conversión es mayor. La actividad de los materiales con platino es atribuida a las propiedades catalíticas de este metal para esta reacción.

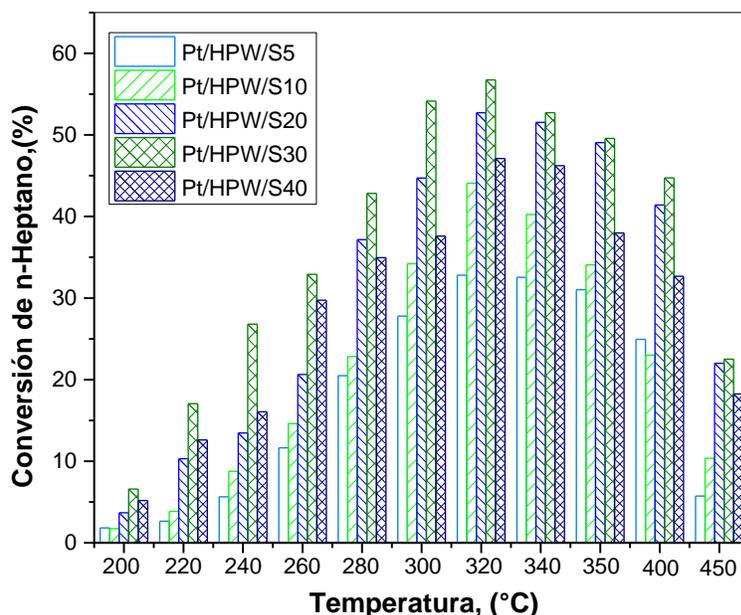


Figura 4.14. Conversión de n-Heptano con catalizadores H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 en función de la temperatura.

El aumento de la conversión se debe a que existe una buena actividad catalítica en los catalizadores debido a su área superficial específica, su alta acidez los cuales son muy activos a temperaturas de 300 °C y la presencia de metal sobre la superficie del soporte. No obstante, también se nota la disminución a temperaturas más altas (> 350 °C), siendo uno de los problemas más insidiosos la pérdida de la actividad catalítica. La

disminución de la conversión en esta serie se debe atribuir al aumento de la temperatura que a su vez afecta dos parámetros:

Al HPW que a través de temperaturas más altas va perdiendo acidez debido a que el heteropoliácido empleado (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) pierde la estructura primaria Keggin que es térmicamente estable abajo de 350 °C por lo que la fuerza ácida disminuye al igual que los moles.

#### 4.3.3 Influencia de la acidez en la reacción de isomerización

La tabla 4.7 ejemplifica la influencia de la acidez en la superficie de los materiales con su actividad catalítica. Ya que para el caso del catalizador Pt/HPW/S5 se observa una conversión de 32.8 % y para el caso de los catalizadores Pt/HPW/S10, Pt/HPW/S20, se observa que el incremento en la conversión, siendo que la mayor conversión se obtuvo para el catalizador Pt/HPW/S30 lo que indica una clara relación entre la acidez de los materiales y su actividad en la reacción de isomerización de n-heptano.

Tabla 4.7. Relación entre la acidez en la reacción de isomerización con los catalizadores Pt/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15

<b>Catalizador</b>	<b>Mayor conversión (%)</b>	<b>Acidez ()</b>
<b>Pt/HPW/S5</b>	32.80	1200
<b>Pt/HPW/S10</b>	44.8	1370
<b>Pt/HPW/S20</b>	52.72	1411
<b>Pt/HPW/S30</b>	56.74	1557
<b>Pt/HPW/S40</b>	47.11	820

#### 4.3.4 Isómeros obtenidos en la evaluación catalítica de n-Heptano

La Figura 4.15 Muestra la estructura desarrollada de los productos de reacción identificados: 2- metilhexano, 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2,2-dimetilpentano con números de octano 44, 53,89, 94 respectivamente.

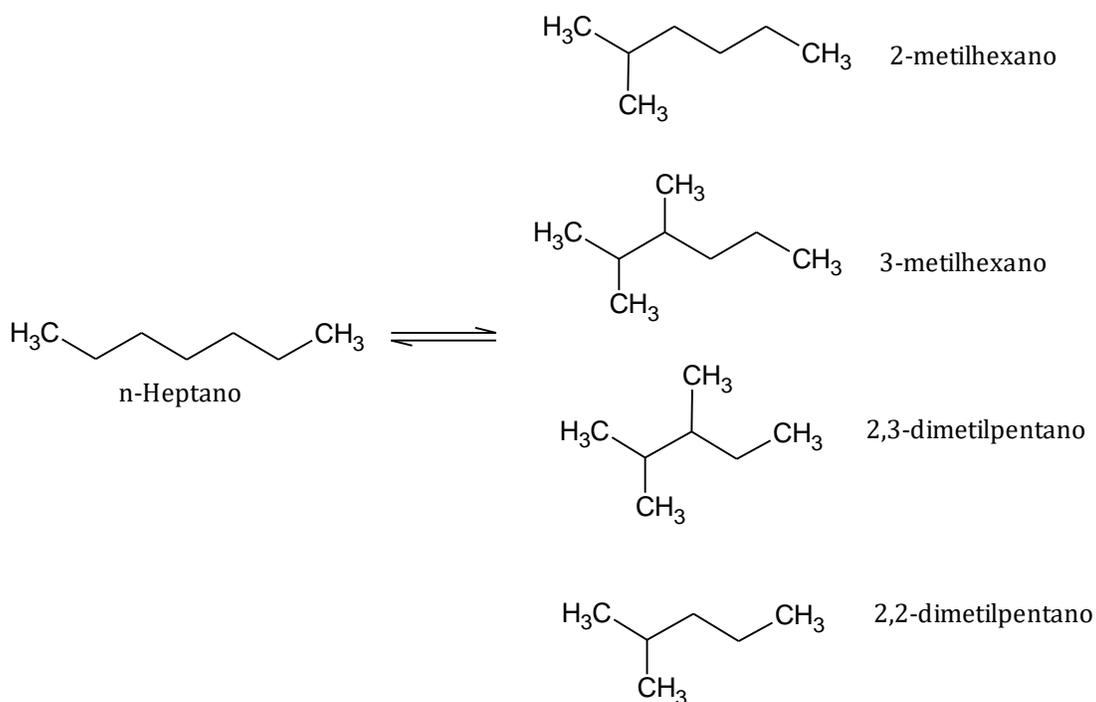


Figura 4.15. Isómeros de obtenidos en la reacción de isomerización de n-Heptano

#### 4.3.5 Selectividad de la reacción de isomerización de n-Heptano

Los catalizadores presentaron una selectividad del 100% en la formación de isómeros de n-Heptano. La selectividad de isomerización de los diferentes catalizadores se muestra en la Figura 4.15, donde se observa que a bajas conversiones y temperatura, la selectividad de isómeros mono-ramificados es mayor comparada con los bi-ramificados.

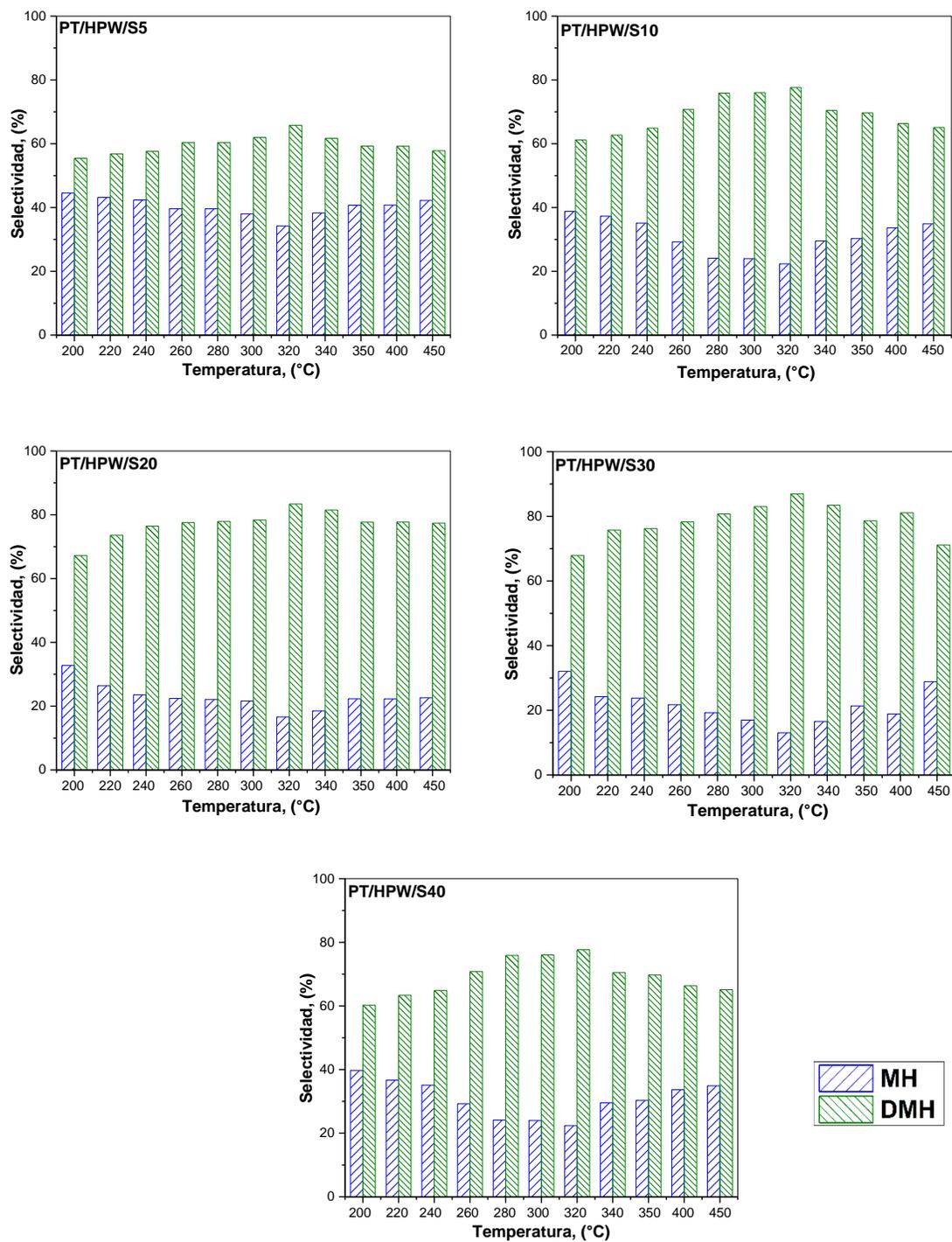


Figura 4.16. selectividad de la formación de isómeros en función de la temperatura

## Conclusiones

En la presente tesis, el trabajo experimental se llevó a cabo mediante la síntesis, caracterización y evaluación del comportamiento catalítico de los catalizadores. Con base en los resultados obtenidos, se pueden derivar las siguientes conclusiones:

- Los parámetros que se deben tomar más en cuenta en la preparación de los soportes y catalizadores son la temperatura de síntesis, presión, tiempo de reacción, concentración de precursores, valor del pH, tipos de solventes, condiciones de secado y temperatura de calcinación, teniendo un cuidado considerable, los materiales sintetizados podrán poseer las características esperadas.
- En la preparación de los sólidos mesoporos de SBA-15, empleando TEOS como precursor de Si y Pluronic P123 como fuente surfactante, se obtuvo un material que exhibía una alta estabilidad térmica y un buen arreglo en la estructura hexagonal tanto para la muestra sin calcinar como la calcinada.
- Mediante la incorporación del heteropoliácido en la estructura del SBA-15, el área superficial específica y el volumen de poro disminuyeron levemente comparado al área superficial específica de los material SBA-15 puro que es de 715 m<sup>2</sup>/g.
- En los catalizadores, las estructuras cristalinas permanecieron aún con haber impregnado grandes cantidades de heteropoliácido. También conservaron su sistema de mesoporos aún con la impregnación del heteropoliácido, esto se atribuye a que es un material muy estable.
- La acidez en los catalizadores incrementó en comparación a la del soporte y esto aunado a la impregnación del heteropoliácido. Se formaron grandes cantidades de sitios ácidos de Brönsted.
- Se alcanzó una selectividad del 100 % de productos isomerizados, obteniéndose como productos: 3-metilhexano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilhexano, 2,4-dimetilpentano, 2,2-dimetilpentano en la evaluación de los catalizadores.

- Las mejores propiedades catalíticas en ambas series de catalizadores se presenciaron a una temperatura de reacción 320 °C.
- Los mejores catalizadores fueron aquellos con 20 y 30% peso de heteropoliácido, lográndose una conversión de 52.72 y 56.74%.
- La ausencia de productos de craqueo y de hidrogenólisis se atribuyen a que los sitios ácidos y metálicos en los catalizadores están bien equilibrados.

## Bibliografía

- [1] “Chemical meaning of octane number analyzed by topological indices,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 75, no. 2, pp. 433–445, 2002.
- [2] A. T. Balaban, L. B. Kier, and N. Josh, *MATCH (Commun. Math. Chem.)* 28 (1992) 13–27.
- [3] L. O. Alemán-Vázquez, J. L. Cano-Domínguez, E. Torres-García y J. R. Villagómez-Ibarra, «Industrial aplicación de catalíticos para la isomerización de n-heptano», *Molecules*, vol. 16, nº 7, pp. 5916-5927, 2011.
- [4] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [5] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, “REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”. *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [6] Cronstedt, A.F. 1756. “Ron ochbeskritingom en obekantbärg an somkallas zeolites”. *Akad.Handl. Stockholm* 18: 120–30.
- [7] H. De Sainte-Claire Deville, *C. R. Acad. Science*, vol. 54, p. 324, 1862.
- [8] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli y J. S. Beck, «Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism», *Nature*, vol. 359, pp. 710-712, 1992.
- [9] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, C.T. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.
- [10] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka y G. D. Stucky. “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures”. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024–6036.
- [11] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, “Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”. *Science*. 1998, 279, 548–552.
- [12] M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo. “Characterization of the Porous Structure of SBA-15”. *Chem. Mater.* 2000, 12, 1961–1968.
- [13] R. Ryoo, C. H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk and M. Jaroniec. “Block-Copolymer Templated Ordered Mesoporous Silica: Array of Uniform Mesopores or Mesopore/Micropore Network?” *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 11465–11471.
- [14] N. K. Raman, M. T. Anderson and C. J. Brinker. “Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas”. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1682–1701.
- [15] D. H. Everett and L. K. Koopal. “Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. Denitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I”. *International Union of Pure and Applied Chemistry*. 1971.

- [16] M. Esparza-Schulz. "Estudio experimental y numérico de procesos de sorción de N<sub>2</sub> en Sólidos Porosos Modelo". Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.
- [17] M. Zaborski, A. Vidal, G. Ligner, H. Balard, E. Papirer and A. Burneuf. "Comparative Study of the Surface Hydroxyl Groups of Fumed and Precipitated Silicas. 1. Grafting and Chemical Characterization". *Langmuir*. 1989, 5, 447–451.
- [18] O. Sneh and S. M. George. "Thermal Stability of Hydroxyl Groups on a WellDefined Silica Surface". *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 4639–4647.
- [19] W. Xiao-Liang, A. Mei, M. Li, Y. Lin and N. Ce-Wen. "Effect of silane-functionalized mesoporous silica SBA-15 on performance of PEO-based composite polymer electrolytes". *Solid State Ionics*. 2006, 177, 1287–1291.
- [20] E. F. Vansant, P. Van Der Voort and K. C. Vrancken. "Characterization and chemical modification of the silica surface". *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier. 1995.
- [21] A. P. Legrand. "The surface properties of silicas". Laboratoire de Physique Quantique , ESPCI, Paris, France.
- [22] J. B. Moffat, Metal-oxygen clusters. The surface and catalytic properties of heteropoly oxometalates, New York: Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2001.
- [23] Izumi Y, Ono M, Kitagawa M, Yoshida M, Urabe K (1995) Silica-included heteropoly compounds as solid acid catalysts. *Microporous Mater.* 5:255–262. 21.
- [24] I. V. Kozhevnicov. "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions". *Chem. Rev.*, 1998, 98 (1), pp 171–198
- [25] M.J. Janik, K.A. Campbell, B.B. Bardin, R.J. Davis, and M. Neurock, "A Computational and Experimental Study of Anhydrous Phosphotungstic Acid and its Interaction with Water Molecules," *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 51-68.
- [26] V. Costa, K. da Silva Rocha, I. Kozhevnicov, E. Gusevskaya. "Isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde over supported phosphotungstic heteropoly acid". *Appl. Catal. A: Gen.* 383 (2010) 217-220.
- [27] G. Karthikeyan, A. Pandurangan. "Heteropolyacid (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) supported MCM-41: An efficient solid acid catalyst for the green synthesis of xanthenedione derivatives" *J. Mol. Catal. A: Chem.* 311 (2009) 36-45.
- [28] Pablo Cañizares,\* Antonio De Lucas, José L. Valverde, and Fernando Dorado. "n-Butane Hydroisomerization over Pd/HZSM-5 Catalysts. 1. Palladium Loaded by Impregnation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37 (7), pp 2592–2600

- [29] Can˜ izares, P.; De Lucas, A.; Valverde, J. L.; Dorado, F. n-Butane Hydroisomerization over Pt/HZSM-5 Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 4797
- [30] L. J. Alemany, M. A. Larrubia, M. C. Jiménez, F. Delgado y J. M. Blasco, «WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts: Morphological and structural properties,» *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 60, n<sup>o</sup> 1, pp. 41-47, 1997.
- [31] J. Engweiler, J. Harfy A. Baiker, «WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts prepared by grafting of tungsten alkoxides: Morphological properties and catalytic behavior in the selective reduction of NO by NH<sub>3</sub>,» *J. Catal.*, vol. 159, pp. 259-269, 1996.
- [32] K. Arata y M. Hino, «Proceeding of the 9th International Congress on Catalysis, Calgary, The Chemical Institute of Canada,» M. J. Philips and M. Ternan, Eds., Ottawa, 1998.
- [33] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes y E. Iglesias, «Structural and catalytic characterization of solid acids based on zirconia modified by tungsten oxide,» *J. Catal.*, vol. 181, pp. 57-72, 1999.
- [34] F. Pinna, «Supported metal catalysts preparation,» *Catalysis Today*, vol. 41, pp. 129-137, 1998.
- [35] T. Kimura, «Development of Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> catalyst for isomerization of light naphtha,» *Catalysis Today*, vol. 81, pp. 57-63, 2003.
- [36] K. Arata, «Solid Superacides,» *Adv. Catal.*, vol. 37, pp. 165-211, 1990.
- [37] A. Corma, "Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions" *Chem. Rev.*, 1995, 95 (3), pp 559-614
- [38] A. S. Zarkalis, C. -Y. Hsu y B. C. Gates, «Solid superacid catalysis: kinetics of butane isomerization catalyzed by a sulfated oxide containing iron, manganese, and zirconium,» *Catalysis Letters*, vol. 29, pp. 235-239, 1994.
- [39] M. Hino y K. Arata, «Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane,» *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, vol. 18, pp. 1259-1260, 1988.
- [40] S. Kuba, P. Lukinskas, R. K. Grasselli, B. C. Gates y H. Knözinger, «Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion,» *J. Catal.*, vol. 216, pp. 353-361, 2003.
- [41] Y. Ono, «A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes,» *Catalysis Today*, vol. 81, pp. 3-16, 2003.

- [42] S. R. Vaudagna, R. A. Comelli y N. S. Figoli, «Influence of the tungsten oxide precursor on WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> and Pt/WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> properties,» *Appl. Catal. A: Gen.*, vol. 164, pp. 265-280, 1997.
- [43] S. Kuba, P. Lukinskas, R. K. Grasselli, B. C. Gates y H. Knözinger, «Structure and properties of tungstated zirconia catalysts for alkane conversion,» *J. Catal.*, vol. 216, pp. 353-361, 2003.
- [44] M. Guisnet, P. Bichon, N. S. Gnep y N. Essayem, «Transformation of propane, n-butane and n-hexane over H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> and cesium salts. Comparison to sulfated zirconia and mordenite catalysts,» *Topics in Catalysis*, vol. 11/12, pp. 247-254, 2000.
- [45] K. Na, T. Okuhara y M. Misono, «Skeletal isomerization of n-butane over caesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid,» *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 91, pp. 367-373, 1995.
- [46] Y. Ono, «A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes,» *Catalysis Today*, vol. 81, pp. 3-16, 2003.
- [47] A. V. Ivanov, T. V. Vasina, V. D. Nissenbaum, L. M. Kustov, M. N. Timofeeva y J. I. Houzvicka, «Isomerization of n-hexane on the Pt-promoted Keggin and Dawson tungstophosphoric heteropoly acids supported on zirconia,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 259, pp. 65-72, 2004.
- [48] A. Miyaji, T. Echizen, L. Li, T. Suzuki, Y. Yoshinaga y O. T., «Selectivity and mechanism for skeletal isomerization of alkanes over typical solid acids and their Pt-promoted catalysts,» *Catalysis Today*, vol. 74, pp. 291-297, 2002.
- [49] W. Kuang, A. Rivers, B. O. Ben Tayeb, M. Fournier y R. Hubaut, «Isomerization of n-hexane over silica-supported heteropoly acids promoted by the reduced Ce-Ni oxides,» *J. Colloid and Interface Science*, vol. 248, pp. 123-129, 2002.
- [50] C. Travers, E. N., M. Delage y S. Quelen, «Heteropolyanions based catalysts for paraffins isomerization,» *Catalysis Today*, vol. 65, pp. 355-361, 2001.
- [51] N. Essayem, Y. Ben Taârit, P. Y. Gayraud, G. Sapaly y C. Naccache, «Heteropolyacid Catalysts for Hydroisomerization of n-Hexane: Effects of Alkali Salt Modification,» *J. Catalysis*, vol. 204, pp. 157-162, 2001.
- [52] Y. Liu, K. Na y M. Misono, «Skeletal isomerization of n-pentane over Pt-promoted cesium hydrogen salts of 12-tungstophosphoric acid». *J. Mol. Catal.*, vol. 141, p. 145, 1999.

- [53] K. Na, T. Okuhara, M. Misono, "Isomerization of n-butane over bifunctional platinum-heteropoly compounds in the presence of hydrogen" J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1993 1422.
- [54] A. Fúnez, J. W. Thybaut, G. B. Marin, P. Sánchez, A. De Lucas y J. L. Valverde, «Assessment of dominant factors affecting liquid phase hydroisomerization on bifunctional zeolites,» Applied Catalysis A: General, vol. 349, pp. 29-39, 2008.
- [55] J. F. Denayer, G. V. Baron, G. Vanbutsele, P. A. Jacobs y J. A. Martens, «Evidence for Alkylcarbenium Ion Reaction Intermediates from Intrinsic Reaction Kinetics of C<sub>6</sub>- C<sub>9</sub> n-Alkane Hydroisomerization and Hydrocracking on Pt/H-Y and Pt/USY Zeolites,» J. Catal., vol. 190, pp. 469-473, 2000.
- [56] A. van de Runstratt, «Adsorption effects in acid catalysis by zeolites. Thesis,» Eindhoven University of Technology, Eindhoven, North Brabant, Netherlands, 1997
- [57] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken y A. G. Oblad, «(Houdriforming Reactions) Catalytic Mechanism,» Ind. Eng. Chem., vol. 45, nº 1, pp. 134-137, 1953.
- [58] P. B. Weisz, «Advances in catalysis and related subjects,» de Polyfunctional heterogeneous catalysis, New York, D. D. Eley, P. W. Selwood, and P. B. Weisz, eds., 1962, pp. 137-190.
- [59] G. G. Martens y G. B. Marin, «Kinetics for hydrocracking based on structural classes: Model development and application,» AIChE Journal, vol. 47, pp. 1607-1622, 2001
- [60] C.T. Kirk, "Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica". Phys. Rev. B 38, 1255(1988).
- [61] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, Zeolite, Clay and Heteropoly Acid in Organic Reactions, Kodansha/VCH, Tokyo, 1992, pp. 99-161.